



HAL
open science

Sélection et optimisation d'anodes silicium pour batteries tout-solide

Martine Grandjean

► **To cite this version:**

Martine Grandjean. Sélection et optimisation d'anodes silicium pour batteries tout-solide. Autre. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT: 2023GRALV095 . tel-04556164

HAL Id: tel-04556164

<https://theses.hal.science/tel-04556164v1>

Submitted on 23 Apr 2024

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : CSV- Chimie et Sciences du Vivant

Spécialité : Chimie Physique Moléculaire et Structurale

Unité de recherche : CEA Grenoble / LITEN

Sélection et optimisation d'anodes silicium pour batteries tout-solide

Selection and optimisation of silicon anodes for all-solid-state batteries

Présentée par :

Martine GRANDJEAN

Direction de thèse :

Pascale CHENEVIER

DIRECTRICE DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

Cédric HAON

INGENIEUR DOCTEUR, CEA-Grenoble

Directrice de thèse

Co-encadrant de thèse CEA

Rapporteurs :

Sylvain FRANGER

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Paris Saclay

Joël GAUBICHER

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Bretagne et Pays de la Loire

Thèse soutenue publiquement le **22 novembre 2023**, devant le jury composé de :

Jean-Claude LEPRETRE

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Sylvain FRANGER

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Paris Saclay

Joël GAUBICHER

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Bretagne et Pays de la Loire

Céline BARCHASZ

INGENIEURE HDR, Verkor

Nathalie DELPUECH

INGENIEURE DOCTEURE, RENAULT TECHNOSSERVICE Guyancourt

Claire VILLEVIEILLE

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examinatrice

Examinatrice

Invités :

Pascale CHENEVIER

DIRECTRICE DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

Cédric HAON

INGENIEUR DOCTEUR, CEA-Grenoble

Directrice de thèse

Co-encadrant de thèse CEA



Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les membres de mon jury pour leur lecture approfondie de mon manuscrit ainsi que pour leurs remarques et questions constructives posées lors de la discussion. Merci à Sylvain FRANGET et Joël GAUBICHER pour leur contribution en tant que rapporteurs, à Céline BARCHASZ, Nathalie DELPUECH et Claire VILLEVIEILLE pour avoir accepté d'examiner mon travail, ainsi qu'à Jean-Claude LEPRETRE pour avoir présider le jury.

Merci également à vous Pascale et Cédric pour votre aide et votre accompagnement durant ces trois ans. Merci de m'avoir fait découvrir le monde des batteries tout-solide et du silicium, j'ai beaucoup appris grâce à vous. J'ai énormément apprécié notre travail ensemble sur les différentes parties de ma thèse et je souhaite vous remercier en particulier pour votre disponibilité et votre confiance, qui m'ont permis de progresser sur des aspects aussi bien scientifiques que transverses. Enfin, merci d'avoir pris en compte mon projet professionnel dans les choix d'orientation de la fin de thèse, je vous en suis très reconnaissante.

Je souhaite ensuite remercier tout le LM, permanents et non permanents, pour m'avoir accueillie pendant ces trois ans de thèse et pour tous les moments passés ensemble. Merci également à tous les doctorants du programme FOCUS pour tous nos échanges, scientifiques ou non, j'ai beaucoup apprécié discuter avec vous.

Je tiens aussi à remercier grandement toutes les personnes qui ont pu de près ou de loin m'apporter leur aide pendant ces trois ans. En particulier, merci à vous Yohan et Ove pour m'avoir aidée à essayer d'y voir plus clair dans mes données d'impédance. Thomas, je te remercie pour tous nos échanges autour des analyses XPS et pour tout le temps que tu y as consacré, je ne suis pas sûre que j'aurai pu avoir ces données sans toi. Merci à toi également Patrice, tout ton travail sur les électrolytes solide à base de soufre m'a permis de mieux comprendre mes matériaux. J'ai toujours apprécié nos échanges. Je te remercie aussi Caroline pour ton aide sur la synthèse des nanofils de silicium, tu as toujours pris le temps de bien m'expliquer chaque étape. Merci également à toi Jade pour ton travail pendant ton stage. Tu m'as permis de progresser sur des compétences autres que scientifiques, et je t'en remercie. J'espère avoir aussi pu te transmettre 2-3 choses qui te seront utiles par la suite. Enfin, un grand merci à toi Marian. Je suis très fière du travail que nous avons accompli ensemble sur ces cellules Li-ion, d'y avoir cru et d'avoir persévéré ensemble. Ce fut un véritable plaisir de travailler avec toi, tu as su égayer et bien occuper mes derniers mois de manips. Je souhaite également remercier de manière plus large toute la team soufre du L2PC, tous nos échanges resteront de très bons souvenirs, et je compte sur vous pour le 1 Ah !

Alex, Clem, Max et Nono, les plus grelous de mes amis, ces 3 ans au CEA et en dehors n'auraient pas été les mêmes sans vous, merci pour tout ce temps passé ensemble. Je garderai précieusement en mémoire toutes nos sorties montagnes, nos sorties champignons (quel est le classement déjà Alex ?), la découverte de l'escalade et de la via ferrata à vos côtés, nos soirées TTO (la Lacrima De Oro sera toujours dans mon cœur), nos repas au H2 (où on planifiait nos prochaines sorties en montagne), ... et la liste de tout ce qu'on a vécu ensemble est encore longue ! Merci également à vous, Quentin et Marine, pour tous les moments passés ensemble, que ce soit en montagne (avec les pique-niques améliorés), autour d'un bon dîner

(principalement à base de raclette), ou à tester un nouveau jeu de société (même si vous êtes bien meilleurs que Tri et moi...). Merci également à vous Philippine et Carine, notre amitié et nos repas ensemble ont été des moments précieux pendant les premiers mois du Covid en stage ainsi que pendant ces années de thèse.

En dehors de la thèse mais toujours présents depuis de nombreuses années, le tour est maintenant venu de vous remercier, les copains de Montpellier : Baptiste, Dim, Margaux, Mathilde, Pierre. Que dire, je pourrais presque écrire de nouveau un manuscrit pour vous. Merci pour tous ces week-ends passés ensemble pendant ces années de thèse, placés sous le thème de la nourriture saine et légère (c'est bien ça non qu'ils servent au Grand Slam ?). Toutes nos discussions (avons-nous suffisamment parlé des conditions de vie des pigeons en Suisse ?), nos critiques (amicalement bien sûr), nos rires, nos jeux et nos brunchs (en restant toujours raisonnables sur les pancakes) lors de ces trois dernières années resteront d'excellents souvenirs.

Je souhaite maintenant terminer par adresser un grand merci à ma famille. Merci tout d'abord à Lucie, Seb et Oggy pour nous avoir toujours bien accueillis à Grenoble ou à l'Albenc. Merci également à mon frère et ma sœur pour avoir supporté toutes ces soirées à parler travaux de thèse et matériaux. Un merci tout particulier à mes parents, vous avez su me donner le goût des sciences dès mon plus jeune âge, particulièrement de la chimie, et toujours me soutenir et me conseiller. Vous vous êtes toujours intéressés à ce que je faisais, et je vous remercie pour cela. Enfin, le meilleur pour la fin, merci à toi Tritri, pour tout ce que tu m'apportes au quotidien. La liste serait bien trop longue à faire, alors je me restreindrai à seulement quelques éléments : merci pour ta présence, ton écoute, de toujours me faire rire et pour tes bons petits plats.

Table des matières

Introduction générale	11
-----------------------------	----

Chapitre 1 : état de l'art

I. Accumulateur Li-ion.....	15
I. 1. Historique de la technologie lithium-ion	15
I.2. Principe de fonctionnement	15
I.3. Grandeurs électrochimiques.....	16
I.4. Matériaux actifs aux électrodes positives et négatives	17
I.4.a. Matériaux d'électrode positive	17
I.4.b. Matériaux d'électrode négative	18
I.4.c. Le silicium comme matériau d'électrode négative	19
II. Les batteries tout-solide (ASSBs)	22
II.1. Contexte général.....	22
II.1.a. Avantages des batteries tout-solide par rapport aux batteries à électrolytes liquides	23
II.1.b. Principe de fonctionnement des batteries tout-solide	24
II.1.c. Les différentes familles d'électrolyte solide.....	25
II.2. Électrolytes solides à base de soufre (SSEs).....	27
II.2.a. Stabilité thermique des SSEs.....	28
II.2.b. Compatibilité entre les SSEs et les solvants.....	29
II.2.c. Stabilité à l'air des SSEs	31
II.2.d. Stabilité électrochimique des SSEs	31
II.2.e. Propriétés mécaniques des SSEs.....	32
II.2.f. Conclusions sur les électrolytes solides à base de soufre.....	34
III. Le silicium comme matériau d'électrode négative dans les batteries tout-solide avec électrolyte à base de soufre.....	34
III.1. Choix d'un matériau à haute densité d'énergie pour l'électrode négative	34
III.2. Influence de la pression	36
III.2.a. Effet du changement volumique du silicium en ASSB.....	36
III.2.b. Influence des propriétés du SSE et du silicium	37
III.2.c. Recherche d'une pression optimale.....	38
III.3. Structuration de l'électrode à base de silicium.....	39
III.3.a. Design des électrodes à base de silicium	39

III.3.b. Influence de la taille des particules de silicium.....	46
III.3.c. Structuration du silicium	47
III.4. Interfaces et réactivité entre le SSE et les autres éléments de l'électrode composite.....	49
III.4.a. Réactivité entre l'additif carboné et l'électrolyte solide.....	49
III.4.b. Réactivité entre le matériau actif et l'électrolyte solide à base de soufre	52
III.5. Vers une utilisation à plus grande échelle	55
III.5.a. Les exemples Si-NMC	56
III.5.b. L'enjeu de l'électrolyte solide – vers un procédé utilisable à plus grande échelle	56
III.5.c. Fabrication des cellules	59
Conclusions et objectifs de la thèse.....	61

Chapitre 2 : optimisation de système silicium - électrolyte solide à base de soufre

Introduction.....	65
I. Méthodes de fabrication et de caractérisations électrochimiques des cellules.....	65
I.1. Système par densification de poudres.....	66
Préparation de l'électrode composite	66
Mise en forme.....	66
Choix des cellules pour le cyclage.....	67
I.2. Système par enduction des électrodes composites	67
Préparation de l'électrode composite	68
Mise en forme.....	68
Choix des cellules pour le cyclage.....	69
I.3. Caractérisations électrochimiques – cyclage galvanostatique	69
II. Optimisation de l'électrode composite préparée par densification.....	69
II.1. Optimisation de la composition de l'électrode composite.....	70
Réduction de la quantité de VGCF – conductivité ionique limitante	71
Réduction de la quantité de LPSCI – conductivité électronique limitante.....	71
Conclusion – choix de la composition.....	72
II.2. Influence de la nature de l'additif conducteur	73
II.2.a. Caractérisation des matériaux	73
II.2.b. Caractérisations électrochimiques.....	75
Conclusion – choix de l'additif conducteur.....	77
II.3. Influence de l'épaisseur de l'électrode composite	77
Conclusions sur l'optimisation de l'électrode composite préparée par densification.....	79

III.	Optimisation de l'électrode composite préparée par enduction	79
III.1.	Ajustement de certains paramètres avec des électrodes composites en poudre	80
III.1.a.	Manipulation en salle anhydre (atmosphère à humidité contrôlée)	80
III.1.b.	Choix du collecteur de courant	81
III.2.	Enduction des électrodes composites	84
III.2.a.	Choix du solvant et de la quantité de liant	84
III.2.b.	Étude plus approfondie de l'enduction sélectionnée	89
	Conclusions sur l'électrode enduite avec du VGCF	92
III.2.c.	Voie d'amélioration : remplacement du VGCF par des nanotubes de carbone	92
	Conclusions sur les premiers essais d'utilisation des CNTs dans les enductions	96
	Conclusion du chapitre	97

Chapitre 3 : sélection de matériaux performants

	Introduction	101
I.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	101
II.	Sélection de l'électrolyte solide à base de soufre.....	104
II.1.	Caractérisation des matériaux	104
II.2.	Caractérisations électrochimiques.....	105
II.2.a.	Conductivité ionique des électrolytes solides.....	105
II.2.b.	Etude des performances électrochimiques avec des particules de silicium microniques	106
III.	Sélection du matériau actif à base de silicium.....	108
III.1.	Matériaux testés	108
III.2.	Étude détaillée de trois matériaux silicium : μSi , SiNWs et SiNPsC	110
III.2.a.	Caractérisation des matériaux et des poudres composites	110
III.2.b.	Caractérisations électrochimiques.....	112
III.2.c.	Conclusions sur la comparaison des μSi , SiNWs et SiNPsC	128
III.3.	Focus sur quelques matériaux composites	130
III.3.a.	Caractérisation des matériaux	130
III.3.b.	Caractérisations électrochimiques.....	131
	Conclusion sur les matériaux composites SiNWs/VGCF et SiNWs/Gr	134
	Conclusion du chapitre	135

Chapitre 4 : étude de la réactivité entre le silicium et le $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

Introduction	139
I. Étude de la réactivité spontanée	139
I.1. Protocole utilisé	139
I.2. Caractérisations électrochimiques.....	140
I.2.a. Cyclage galvanostatique à C/20	140
I.2.b. Spectroscopie d'impédance électrochimique en cyclage (EIS)	142
I.2.c. Conclusions sur les caractérisations électrochimiques	147
I.3. Analyse des poudres composites par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X.	147
I.3.a. Etude des spectres Si 2p et S 2p avec les μSi	148
I.3.b. Etude des spectres Si 2p et S 2p avec les SiNWs	151
I.3.c. Conclusions sur les analyses XPS	153
II. Développement d'une méthode de modification de la surface des μSi	154
II.1. Protocole mis en place.....	154
II.2. Caractérisations électrochimiques.....	157
II.3. Conclusions sur la modification de la surface des μSi	159
Conclusion du chapitre	159

Chapitre 5 : étude de cellules Li-ion tout-solide

Introduction	165
I. Cellules Li-ion « tout-densifié »	166
I.1. Protocole.....	166
I.2. Caractérisations électrochimiques.....	167
Conclusions sur les cellules Li-ion « tout-densifié ».....	168
II. Cellules Li-ion électrodes enduites – séparateur densifié	168
II.1. Protocole.....	168
II.2. Caractérisations électrochimiques.....	170
II.2.a. Influence du ratio n/p	171
II.2.b. Influence du protocole de fabrication des électrodes NMC	174
II.2.c. Influence de la vitesse de cyclage	175
II.3. Comparaison avec le système « tout-densifié »	177
Conclusions cellules Li-ion électrodes enduites – séparateur densifié.....	178
III. Cellules Li-ion « tout-enduit ».....	178
III.1. Protocole de fabrication des cellules Li-ion « tout-enduit »	178

III.1.a. Enduction de la SEL	179
III.1.b. Ajustement du protocole de fabrication des cellules Li-ion « tout-enduit »	180
III.1.c. Principales caractéristiques des électrodes étudiées.....	182
III.2. Visualisation de la structure d'une cellule Li-ion « tout-enduite »	182
III.3. Caractérisations électrochimiques en cellules souples.....	183
III.3.a. Portoir acier	184
III.3.b. Portoir 10 bars	185
III.3.c. Comparaison avec le système avec les électrodes enduites et le séparateur densifié....	186
Conclusions cellules Li-ion « tout-enduit »	188
IV. Voies d'améliorations	188
IV.1. Limitations du procédé	188
IV.2. Détermination d'une pression de cyclage limite	191
IV.3. Étude des mécanismes mis en jeu lors du cyclage des cellules Li-ion « tout-enduit » sous une pression de 1 MPa par EIS	192
Conclusions perspectives et voies d'amélioration	194
Conclusion du chapitre	194
Conclusion générale	199
Références	203
Annexe 1	221
Annexe 2	224
Abstract	227
Résumé	228

Introduction générale

Introduction générale

Le dérèglement climatique est actuellement l'un des enjeux majeurs auxquels l'humanité est confrontée. Les émissions massives de gaz à effet de serre (GES), dont le dioxyde de carbone résultant principalement de l'utilisation généralisée des combustibles fossiles sont reconnues comme l'une des principales causes de l'augmentation des températures et des phénomènes météorologiques extrêmes. Face à cette réalité alarmante, l'urgence est de réduire nos émissions de GES et d'effectuer une transition vers une société plus durable et respectueuse de l'environnement. Dans ce contexte, des initiatives mondiales ont été lancées pour limiter nos émissions, telles que l'Accord de Paris en 2015¹, qui vise à contenir l'augmentation de la température mondiale de préférence en dessous de 1.5 °C par rapport aux niveaux préindustriels. L'Union européenne s'est également engagée à atteindre la neutralité carbone d'ici 2050 et à réduire ses émissions nettes d'au moins 55% en 2030 par rapport à 1990^{2,3}.

En France, le transport routier est la principale source d'émissions de GES (Figure 1). Les données tracées dans cette figure sont issues de l'INSEE⁴.

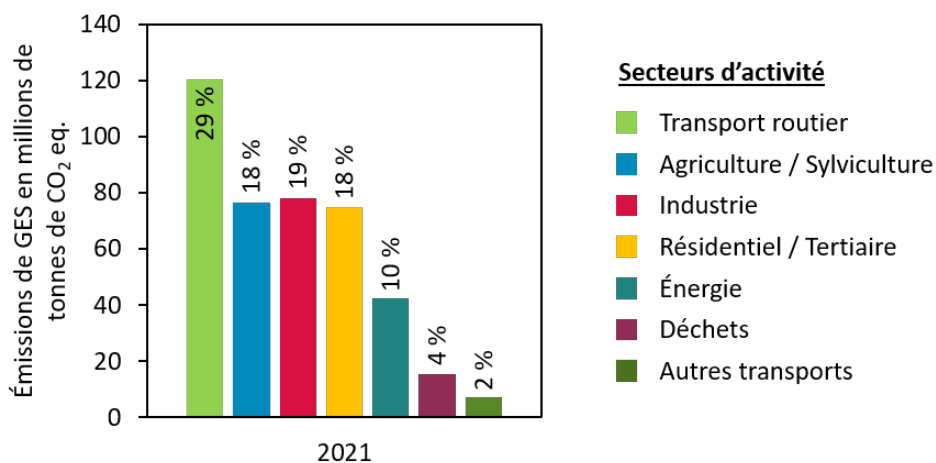


Figure 1 : Emissions de gaz à effet de serre par activité en France en 2021. Données issues de l'INSEE⁴.

Un des leviers pour réduire les émissions françaises de GES est donc d'agir sur le secteur du transport routier. Cette démarche commence par un changement des habitudes des français, en privilégiant l'utilisation des transports en commun, du vélo et du train à la place des véhicules personnels, ou si ce n'est pas possible en développant le covoiturage. Ces initiatives ont pour objectif de diminuer la dépendance aux véhicules personnels et d'inciter à adopter des modes de transport plus respectueux de l'environnement. En parallèle, une deuxième stratégie essentielle et complémentaire consiste à trouver des alternatives aux véhicules thermiques. En effet, l'Union Européenne a voté en 2022 l'interdiction de vente de voitures neuves à essence et diesel à partir de 2035⁵. Dans ce contexte, le développement des véhicules électriques, alimentés par des batteries, va jouer un rôle majeur sur le secteur de la mobilité.

Les batteries lithium-ion (Li-ion) sont actuellement la solution choisie pour équiper les prochains véhicules électriques. La production de ces batteries est maîtrisée grâce à son utilisation massive dans la vie quotidienne par sa présence dans l'électronique portable comme les téléphones ou les ordinateurs. Cependant, dans une volonté de produire des véhicules électriques avec une plus grande autonomie, une charge plus rapide et une plus longue durée de vie, les batteries Li-ion actuelles

atteignent leurs limites. De nouvelles générations de batteries répondant à ses problématiques doivent être développées, comme par exemple la technologie tout-solide.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ma thèse, portant sur la sélection et l'optimisation d'anodes silicium pour batteries tout-solide (ASSB) avec électrolyte à base de soufre (SSE). Mes travaux combinent l'utilisation de silicium en tant que matériau actif avec la technologie des batteries tout-solide, offrant ainsi la perspective d'augmenter la densité d'énergie des batteries et, par conséquent, l'autonomie des véhicules électriques. Cependant, il subsiste plusieurs défis majeurs à surmonter pour garantir la fiabilité de ce système. Ces batteries avec un SSE nécessitent une pression élevée pour fonctionner correctement, ce qui impose des contraintes significatives sur le format des cellules. De plus, la grande réactivité des sulfures constitue un frein à leur développement. Par rapport au lithium métal, le silicium comme matériau actif à l'électrode négative apporte un bon compromis en termes de prix, de compatibilité et de densité d'énergie⁶. Son utilisation est actuellement limitée en raison de la forte expansion volumique qu'il subit pendant sa lithiation, mais cela peut être minimisé en structurant à la fois l'électrode composite et le matériau actif.

Le premier chapitre de ce manuscrit dresse un état de l'art couvrant les différents aspects liés à mon sujet de thèse, à savoir les batteries tout-solide, en mettant particulièrement l'accent sur celles utilisant des électrolytes à base de soufre et intégrant le silicium comme matériau actif. Le deuxième chapitre se focalise sur l'optimisation du système étudié, ainsi que sur l'identification des paramètres clés qui le caractérisent. Le troisième chapitre est dédié à l'étude de la compatibilité entre différents matériaux silicium et les SSEs. J'ai comparé différentes tailles et morphologies du silicium, avec à la fois des matériaux commerciaux et synthétisés au laboratoire. Grâce à des techniques de caractérisations électrochimiques, telles que le cyclage galvanostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), j'ai pu identifier et mettre en évidence les mécanismes de dégradation des électrodes composites en fonction du matériau silicium utilisé. Le quatrième chapitre se consacre à l'étude de l'influence de l'état de surface du silicium sur la décomposition de l'électrolyte solide. Pour cela, des techniques de caractérisation électrochimiques ont été combinées avec des analyses par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Un protocole de modification de la surface des particules de silicium a également été développé. Enfin, le cinquième chapitre porte sur la mise en œuvre des batteries tout solide à électrolyte soufre dans un format « pouch cell ». En collaboration avec le laboratoire prototypage et procédés composants (L2PC) du CEA Grenoble, un procédé d'enduction des électrodes composites et de la couche d'électrolyte solide, compatible avec les techniques industrielles d'assemblage des batteries Li-ion a été développé. Ces travaux ont abouti à la fabrication de cellules Li-ion tout enduites de 10 cm², cyclant sous seulement 1 MPa.

Chapitre 1

État de l'art

I. Accumulateur Li-ion

I. 1. Historique de la technologie lithium-ion

Les batteries lithium-ion (Li-ion) sont aujourd'hui l'un des types de batteries rechargeables les plus populaires et les plus utilisées dans une grande variété d'applications, allant des téléphones portables aux voitures électriques en passant par des systèmes de stockage d'énergie stationnaires.

L'histoire des batteries lithium-ion remonte aux années 1960, mais ce n'est qu'au cours des années 1970 que les scientifiques ont commencé à développer des matériaux pour les électrodes des batteries. En 1974, l'équipe de M. Stanley Whittingham utilise pour la première fois du disulfure de titane (TiS_2) comme matériau d'électrode positive⁷. Exxon a tenté de commercialiser cette technologie mais sans succès. En effet, la production de TiS_2 s'est révélée coûteuse et complexe à cause de la sensibilité du matériau à l'humidité avec notamment la production de H_2S au contact de l'eau et de la formation de dendrites due à l'utilisation de lithium métallique. En réponse à ces problèmes, les scientifiques ont commencé à explorer d'autres matériaux comme l'oxyde de cobalt et de lithium $LiCoO_2$ (LCO) qui offre une tension plus élevée et une meilleure stabilité à l'air. Ce matériau a été développé par deux groupes de chercheurs dans les années 1980 dont celui de John B. Goodenough, mais sans résoudre le problème de l'utilisation de lithium métallique⁸. Dans le même temps, l'équipe de Rachid Yazami démontrait l'intercalation électrochimique réversible du lithium dans le graphite⁹. Ainsi, pour éviter l'utilisation de lithium métallique, les recherches se sont concentrées sur l'utilisation d'anodes d'intercalation avec des processus similaires à ceux mis en place avec les matériaux de cathode. C'est en 1987 que l'équipe d'Akira Yoshino a breveté ce qui allait devenir la première batterie lithium-ion commerciale en utilisant une anode à base de carbone avec une cathode LCO et un électrolyte à base d'ester de carbonate. En 1991, Sony a commencé à produire et vendre les premières batteries Li-ion dans des appareils électroniques grand public tels que les caméscopes et les ordinateurs portables. Des améliorations significatives de la densité d'énergie ont été réalisées dans les années 1990 avec notamment l'utilisation de graphite comme matériau d'électrode négative. En 2019, le prix Nobel de chimie a été décerné à trois scientifiques - John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham et Akira Yoshino - pour leur contribution au développement des batteries lithium-ion.

I.2. Principe de fonctionnement

Une batterie est un dispositif de stockage d'énergie, constituée d'un assemblage de plusieurs accumulateurs reliés entre eux qui convertissent l'énergie électrique par le biais d'une réaction d'oxydoréduction réversible : la batterie est donc rechargeable. Ce dispositif permet de stocker de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique. Les accumulateurs sont constitués d'une électrode positive et d'une négative où ont lieu les réactions électrochimiques, d'un séparateur qui empêche le contact entre les électrodes tout en permettant le passage des ions, et d'un électrolyte dans lequel baigne les électrodes et qui assure le transfert des charges ioniques entre les électrodes tout en participant à la réaction électrochimique. Une représentation schématique simplifiée d'un accumulateur Li-ion est présentée à la Figure 2.

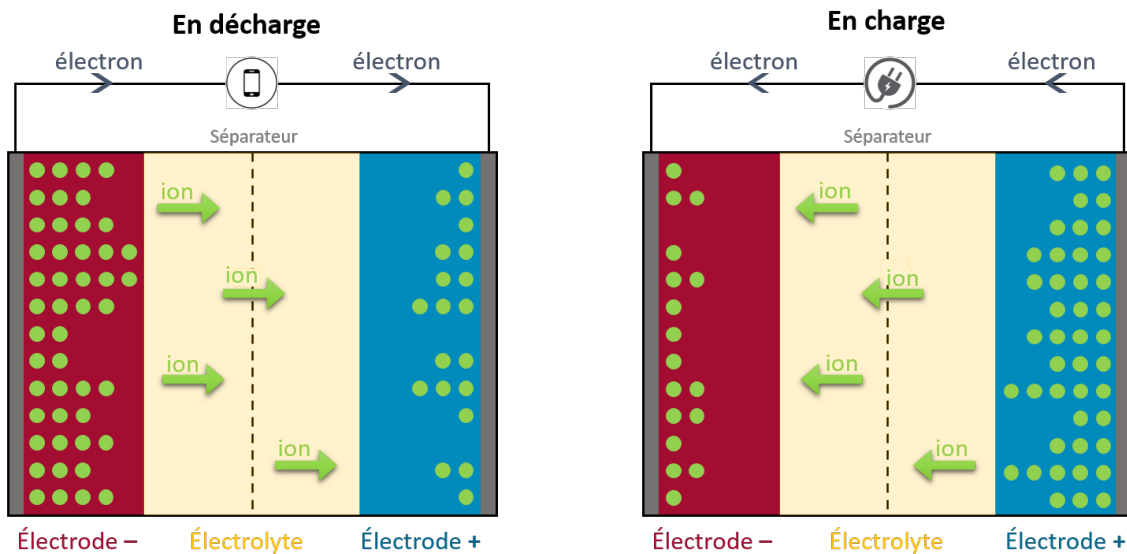


Figure 2 : Représentation schématique simplifiée du principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion.

Lors de la décharge, les ions lithium vont diffuser de l'électrode négative à l'électrode positive en circulant dans l'électrolyte, et les électrons vont compenser ce mouvement d'ions en circulant dans le circuit extérieur. Une réaction d'oxydation avec libération d'électrons a lieu au niveau de l'électrode négative, qui est donc l'anode. L'électrode positive joue alors le rôle de la cathode car il s'y produit une réaction de réduction avec consommation d'électrons. Pour la charge, le processus inverse va se produire. Les ions lithium quittent l'électrode positive pour aller dans l'électrode négative. Une alimentation électrique permet d'entraîner ce mouvement et ainsi de recharger la batterie.

Pour suivre les notations largement utilisées dans la littérature, les électrodes sont nommées dans ces travaux comme si la batterie fonctionnait en décharge. On désignera indifféremment l'électrode négative « anode » et l'électrode positive « cathode », même si c'est en réalité un abus de langage.

1.3. Grandeurs électrochimiques

Pour pouvoir évaluer les performances des batteries lithium-ion, il est nécessaire d'introduire certaines grandeurs.

La **tension de cellule** correspond à la différence de potentiel entre les deux électrodes et s'exprime en Volt. Ce sont les potentiels rédox des réactions électrochimiques se produisant à chaque électrode qui définissent cette différence de potentiel. Quand la batterie est au repos, on parle de tension en circuit ouvert, ce qui correspond à la tension d'équilibre. Elle est notée OCV pour Open-Circuit Voltage.

La **capacité de stockage** d'une batterie correspond à la quantité d'énergie qu'elle est capable de stocker, c'est-à-dire à la quantité maximale de charge électrique disponible pour la décharger complètement. Plus la capacité est élevée, plus la batterie peut fournir de l'énergie. Cette grandeur est souvent exprimée en Ah/g, on parle alors de **capacité spécifique** massique.

Lors de son utilisation, les électrodes peuvent subir des dégradations, ce qui cause une diminution de la capacité de la batterie. Pour caractériser cette perte de capacité, la notion de **rétenion de capacité**

est souvent utilisée. Elle correspond au rapport entre la capacité au $n^{\text{ième}}$ cycle et celle au premier ou deuxième cycle en fonction des cas.

La **densité d'énergie massique** d'une batterie est la quantité d'énergie stockée par unité de masse. Elle s'exprime en Wh/kg et c'est le produit de la capacité spécifique massique et de la différence de potentiel entre les deux électrodes. Il faut donc maximiser les deux paramètres pour obtenir une batterie performante.

On mesure la réversibilité des réactions électrochimiques par l'**efficacité coulombique**, qui correspond au rapport entre la capacité en charge et la capacité en décharge. Une efficacité coulombique de 100% signifie qu'il n'y a aucune perte de capacité entre la charge et la décharge.

Le **régime de cyclage** correspond à la vitesse à laquelle est effectuée une charge ou une décharge. Le courant de charge est le rapport entre la capacité et le temps de charge. Ainsi une charge à C/20 signifie qu'il faut 20 h pour charger toute la batterie. Autrement dit, pour une batterie de capacité 1 mAh, le courant de charge pour cycler à C/20 sera de 50 μ A à appliquer pendant 20 h.

Le Tableau I-1 résume ces différentes grandeurs et leurs relations.

Tableau I-1 : Grandeurs utiles pour évaluer les performances des batteries Li-ion

Grandeurs utiles	Expression	Unité
Tension de cellule : ΔU	$\Delta U = U_{\text{électrode +}} - U_{\text{électrode -}}$	V
Capacité spécifique massique : Q	$Q = \text{Capacité (Ah)} / m \text{ (g)}$	Ah/g
Rétention de capacité au cycle n : R	$R = Q_n / Q_1$	%
Densité d'énergie massique : E	$E = Q \times \Delta U$	Wh/kg
Efficacité coulombique : EC	$EC = Q_{\text{décharge}} / Q_{\text{charge}}$	%
Régime de cyclage	C/20 \rightarrow 20h pour réaliser une charge	-

I.4. Matériaux actifs aux électrodes positives et négatives

I.4.a. Matériaux d'électrode positive

Un élément clé des batteries est le matériau actif de l'électrode positive. Il est en effet souvent limitant à la fois par son prix et par ses performances électrochimiques. Depuis les années 1980, d'importants efforts sont consacrés à l'étude de composés dont la structure permet l'insertion réversible des ions Li^+ . Les matériaux d'électrode positive peuvent ainsi être classifiés en trois grandes familles en fonction de leur structure^{10,11} :

- Les spinelles comme le LiMn_2O_4 (LMO) ou le $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)
- Les oxydes lamellaires comme le LiCoO_2 (LCO) ou le $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)
- Les olivines comme le LiFePO_4 (LFP)

Les oxydes lamellaires sont généralement utilisés pour les systèmes à haute densité d'énergie, tandis que les spinelles ou les olivines sont plutôt considérées pour les batteries Li-ion à haute puissance¹⁰. Grâce à leur structure, les oxydes lamellaires permettent la diffusion du lithium en deux dimensions dans l'espace inter-feuillet. Le plus connu est le LCO étudié pour la première fois en 1981

par John B. Goodenough⁸. Pour réduire la toxicité et le coût du matériau, les NMC ont commencé à être développées dans les années 2000 car elles permettent de substituer une partie du cobalt¹². Ces matériaux sont constitués d'un mélange de nickel, de manganèse et de cobalt en différentes proportions : la NMC 111 pour $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, la NMC 622 pour $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ et la NMC 811 pour $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$. L'augmentation de la teneur en nickel permet aussi d'augmenter la capacité spécifique du matériau car il est possible d'insérer et de désinsérer une plus grande quantité de lithium.

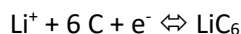
I.4.b. Matériaux d'électrode négative

Un matériau d'électrode négative doit avoir son potentiel électrochimique le plus proche possible de celui du couple Li^+/Li et une capacité spécifique la plus élevée possible pour stocker la plus grande quantité d'énergie. Le lithium métal remplit parfaitement ces deux conditions, mais sa grande réactivité reste un frein à son utilisation^{13,14}. Dans les batteries Li-ion commerciales, le graphite est actuellement le matériau d'électrode négative de référence. Néanmoins, bien que son potentiel de travail soit très favorable à 0.1 V vs. Li^+/Li , la capacité spécifique du graphite reste faible pour une utilisation dans des systèmes nécessitant une forte densité d'énergie. Des alternatives à ces deux matériaux doivent donc être trouvées.

Les matériaux d'électrode négative peuvent être classés en différentes familles en fonction de leur mécanisme de stockage du lithium : les matériaux d'intercalation, de conversion et les matériaux formant un alliage avec le lithium.

Matériaux d'insertion

Ces matériaux permettent l'insertion (ou l'intercalation dans le cas du graphite) des ions lithium dans leur structure cristalline. Le matériau d'insertion le plus utilisé est le graphite, pouvant stocker un atome de lithium pour six atomes de carbone :



Le graphite présente de nombreux avantages : il est abondant, peu coûteux, relativement stable et sa capacité spécifique théorique est de 372 mAh/g¹¹. L'insertion des ions Li^+ dans sa structure crée une expansion volumique d'environ 10%, une valeur faible qui assure une bonne stabilité mécanique à la batterie en cyclage.

Le $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) est un autre matériau d'insertion qui est considéré comme une alternative au graphite, car malgré sa capacité spécifique plus faible (175 mAh/g), son potentiel plus faible (1.55V vs Li^+/Li) et son coût plus élevé, il reste stable à des vitesses de cyclage élevées. En effet, il possède une structure de type spinelle qui permet une diffusion rapide des ions lithium. C'est un matériau qui permet une bonne stabilité du cyclage car il subit une expansion volumique de seulement 0.2% lors de la lithiation¹¹.

Matériaux de conversion

Ces matériaux réagissent avec le lithium selon un mécanisme de conversion. Ils se présentent sous la forme d'oxydes métalliques avec du fer, du cobalt ou du chrome comme métal de transition.

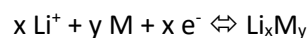
Lors de la lithiation, le centre métallique est réduit et un oxyde est formé de manière réversible selon la réaction suivante (avec M un métal de transition, X un anion et n l'état d'oxydation de X) :



Ce type de mécanisme de stockage du lithium a été découvert dans les années 2000 par le groupe de Tarascon avec des particules de CoO^{15} . Par rapport aux matériaux d'intercalation, la capacité spécifique des matériaux de conversion est généralement plus élevée, entre 400 et 1000 mAh/g¹⁶. Ces matériaux sont néanmoins limités par plusieurs défis : l'hystérésis importante en potentiel, la faible conductivité des matériaux actifs et la chute de capacité assez rapide au cours du cyclage^{16,17}.

Matériaux d'alliage

Lors de la lithiation, ces matériaux forment un alliage avec le lithium selon la réaction suivante (avec M = Si, Sn, Ge, Al, ...) :



Ces matériaux stockent plus d'ions lithium que les autres types de matériaux d'électrode négative et permettent donc d'obtenir des capacités spécifiques plus élevées. Le silicium a une capacité spécifique de 3579 mAh/g par exemple, soit environ 10 fois plus que celle du graphite. Néanmoins ces capacités élevées sont obtenues au détriment de la stabilité du cyclage. En effet, ces matériaux subissent de fortes transformations structurales lors de la lithiation avec notamment une expansion volumique importante. Ces modifications structurales sont à l'origine de dégradations du matériau au cours du cyclage ce qui limite leur utilisation¹⁷.

1.4.c. Le silicium comme matériau d'électrode négative

Le silicium est un matériau d'alliage largement étudié ces dernières années comme matériau actif dans les batteries Li-ion. Abondant sur terre, il a l'avantage d'être relativement peu coûteux et non toxique¹⁸. L'intérêt du silicium est sa capacité presque 10 fois supérieure à celle du graphite, de l'ordre de 3579 mAh/g dans le cas d'une lithiation complète jusqu'à la phase $Li_{15}Si_4$. Un autre intérêt du silicium est son faible potentiel de travail de 0.4 V vs Li^+/Li .

Mécanismes de lithiation et délithiation du silicium

Lors de la formation de l'alliage avec les ions lithium, la structure du silicium est modifiée. Ses mécanismes de lithiation et délithiation sont illustrés par le suivi par électrochimie à la Figure 3. Chaque plateau de potentiel correspond à une réaction biphasique, et chaque pseudo-plateau à une réaction de solutions solides.

La première lithiation du silicium apparaît comme un long pseudo-plateau autour de 0.1 V (I, Figure 3), caractéristique d'un système biphasique où le silicium cristallin et l'alliage Li_xSi amorphe en cours de formation coexistent. Selon plusieurs études, la composition de cet alliage peut varier pour une valeur de x allant de 2.2 à 3.5¹⁹⁻²¹. Lorsque que x atteint 3.5, la fin de la première lithiation se poursuit avec une augmentation progressive de la concentration jusqu'à obtenir la phase amorphe a- $Li_{15}Si_4$, qui peut devenir cristalline c- $Li_{15}Si_4$ si le potentiel est inférieur à 50 mV (II, Figure 3). La première délithiation se traduit dans ce cas par un unique plateau à 0.45 V (III, Figure 3). Si la phase c- $Li_{15}Si_4$ n'est pas atteinte, deux pseudos-plateaux sont observés entre 0.3 V et 0.45 V (V, Figure 3). Dans le premier cas, l'unique plateau correspond à un équilibre entre c- $Li_{15}Si_4$ et une phase amorphe de Li_2Si_5 . Le lithium est ensuite

totalemment extrait de manière à obtenir du silicium amorphe. Dans le second cas, les deux plateaux correspondent à deux alliages intermédiaires : $\text{Li}_{2,3}\text{Si}$ et $\text{Li}_{1,7}\text{Si}$. Quel que soit le mécanisme de la première délithiation, les lithiations suivantes seront caractérisées par un mécanisme de type solution solide avec deux pseudos-plateaux à 0.3 V et 0.1 V (IV, Figure 3) correspondant aux phases $\text{Li}_{2,3}\text{Si}$ et $\text{Li}_{3,2}\text{Si}$. Comme pour la première délithiation, le mécanisme des délithiations suivantes dépendront de la phase formée à la fin de lithiation précédente (V ou VII, Figure 3)²².

Pour visualiser ces mécanismes plus facilement, on dérive la capacité en fonction du potentiel et on trace dQ/dV en fonction du potentiel. Avec cette représentation, les plateaux apparaissent comme des pics, ce qui facilite leur étude.

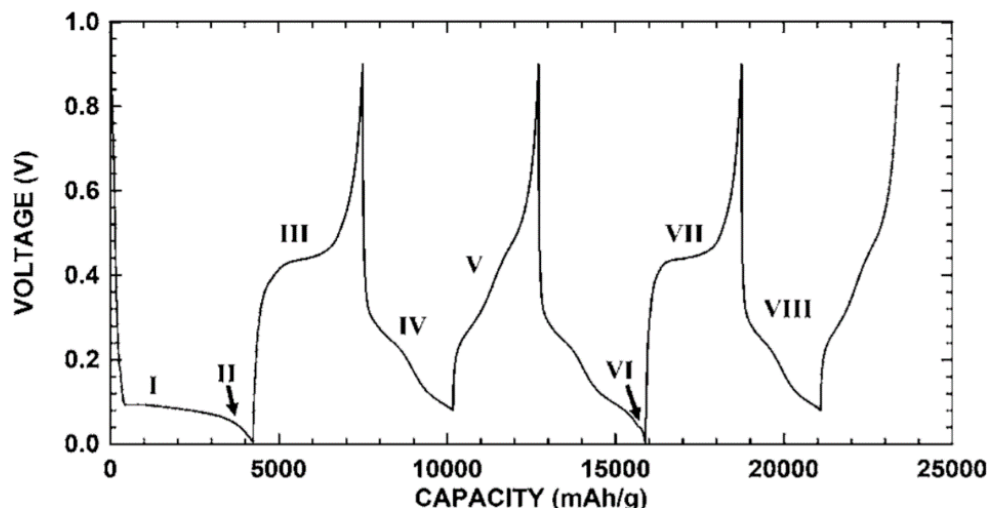


Figure 3 : Mécanismes de lithiation et délithiation du silicium illustrés par électrochimie²².

Problématiques liées à l'utilisation du silicium

La formation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ est à l'origine de la capacité spécifique élevée du silicium, car pour un atome de silicium, presque quatre atomes de lithium peuvent être stockés. Néanmoins, la création de cette phase est à l'origine d'une expansion volumique très importante des particules, allant presque jusqu'à 300% du volume initial de la particule de silicium. Avec un électrolyte liquide, les conséquences de cette expansion volumique sont bien connues et sont illustrées à la Figure 4²³⁻²⁶.

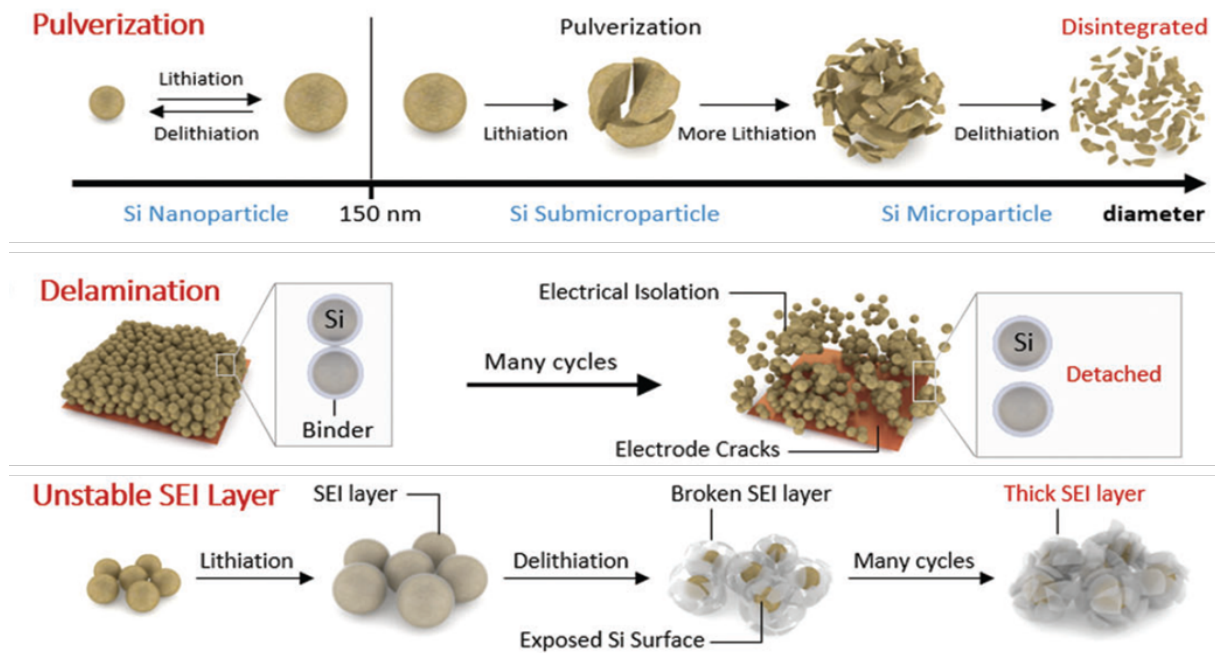


Figure 4 : Représentation schématique des conséquences de la variation volumique des particules de silicium lors du cyclage²³.

Pulvérisation des particules de silicium

L'expansion volumique lors de la lithiation engendre des contraintes mécaniques importantes sur les particules de silicium. Des fissures peuvent ainsi s'initier au sein des particules et s'étendre jusqu'à entraîner leur fragmentation. Ce phénomène entraîne une isolation des morceaux pulvérisés, ce qui conduit à une chute importante de la capacité de l'électrode.

Pour limiter ce mécanisme de dégradation, une des stratégies mise en place est l'utilisation de nanoparticules de silicium (SiNPs) qui accommodent mieux les déformations que les particules de silicium micrométriques (μSi)²⁷. Il a en effet été établi que pour qu'une fissure se propage dans un matériau et entraîne sa fracturation, il faut qu'elle ait une taille minimale, dépendante des caractéristiques mécaniques du matériau, appelée taille de défaut critique qui marque le passage d'un comportement ductile à un comportement fragile. Si la taille des particules est inférieure à celle du défaut critique, le comportement fragile du silicium disparaît et ainsi les particules se déforment sans se pulvériser lors des cycles répétés. Expérimentalement, il a été montré que les particules doivent être de taille inférieure à 800 nm pour du silicium amorphe et 150 nm pour du silicium cristallin²⁸. Toutefois les SiNPs possèdent une surface spécifique plus importante que les μSi , ce qui exacerbe la problématique de la SEI (Solid Electrolyte Interphase), qui est une couche de passivation qui se forme à la surface des particules lors de la première lithiation.

Délamination de l'électrode

Cette conséquence découle de la première, où la pulvérisation des particules peut être suivie par la décohésion voire la délamination de l'électrode du collecteur de courant. De plus, le liant n'arrivant pas à accommoder des déformations trop importantes, l'expansion volumique du silicium peut entraîner la déconnexion d'une partie des particules. Ces dernières ne participant plus à l'activité électrochimique, la capacité de l'électrode chute.

Une voie d'amélioration est la réduction des contraintes au sein de l'électrode en utilisant par exemple du silicium poreux, où les pores permettent de réduire une partie de l'impact de l'expansion volumique²⁹. Il est aussi possible de former un composite soit avec un matériau inactif dont le rôle est uniquement d'amortir les contraintes mécaniques³⁰, soit avec un autre matériau actif comme le germanium pour former un alliage avec une plus faible expansion volumique³¹.

Instabilité de la SEI

La formation de la SEI résulte de l'instabilité de l'électrolyte liquide au potentiel de lithiation du matériau actif. Lors de la première charge, il se décompose et forme une couche de passivation à la surface des particules de matériau actif. Dans le cas d'un matériau avec une faible expansion volumique, cette couche se forme et reste stable pendant toute la durée du cyclage. Une partie du lithium est consommée dans cette couche, mais elle passive efficacement la surface. Dans le cas du silicium, à cause des changements volumiques, la SEI se fracture et se détache des particules à chaque cycle. De nouvelles surfaces de silicium en contact avec l'électrolyte sont donc créées tout au long du cyclage. Ce phénomène est exacerbé par la pulvérisation des particules. La formation de la SEI a donc lieu tout au long du cyclage, avec une épaisseur de plus en plus importante pouvant aller jusqu'à l'isolation électrochimique des particules de silicium.

Une des voies d'amélioration explorée est l'enrobage du silicium par un autre matériau pour empêcher à la fois la pulvérisation des particules de silicium, et à la fois le contact direct entre l'électrolyte et le silicium³².

II. Les batteries tout-solide (ASSBs)

II.1. Contexte général

Les batteries Li-ion font l'objet d'une attention accrue depuis les années 2000 avec une nette augmentation du nombre de publications par an (Figure 5.a). Depuis 2016, un nouveau domaine de recherche a émergé, et il s'agit des batteries tout-solide avec seulement 26 publications dans le monde en 2012 contre 539 en 2022. De plus, un intérêt croissant est également porté aux batteries tout-solide utilisant du silicium ces dernières années (Figure 5.b).

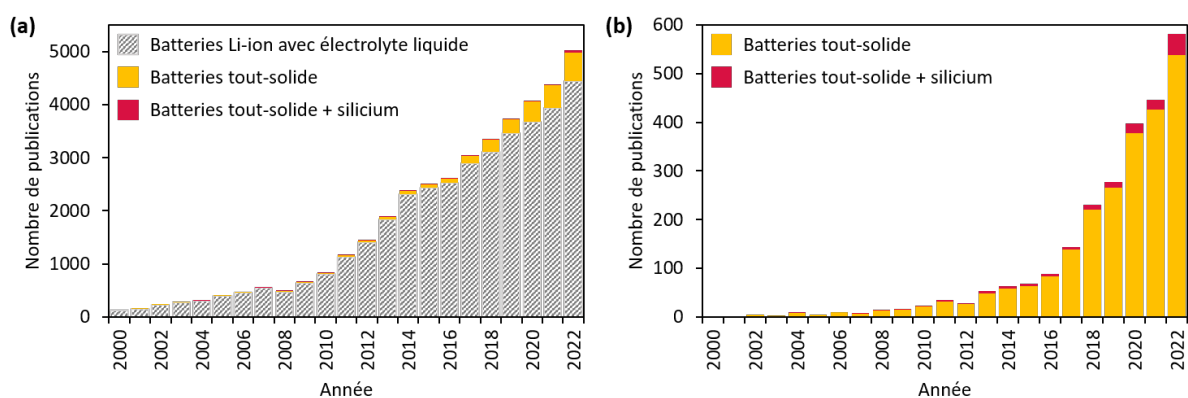


Figure 5 : Nombres de publications par an depuis 2000 contenant dans le titre, les mots clés ou le résumé (a) « Li-ion batter* » en gris, « all-solid-state batter* » en jaune et « all-solid-state batter* AND silicon » en rouge et (b) seulement « all-solid-state batter* » en jaune et « all-solid-state batter* AND silicon » en rouge. Données issues d'une recherche avec Scopus.

II.1.a. Avantages des batteries tout-solide par rapport aux batteries à électrolytes liquides

Par rapport aux batteries Li-ion avec électrolyte liquide, les batteries tout-solide présentent plusieurs avantages³³⁻³⁶.

Amélioration de la sécurité

Un premier avantage souvent mis en avant concerne l'amélioration de la sécurité. Les batteries à électrolyte solide sont en effet moins inflammables que les batteries Li-ion traditionnelles³⁷. Sous des conditions extrêmes comme des abus mécaniques, thermiques ou électriques, une série de réactions en chaînes exothermiques peuvent facilement se produire dans les batteries à électrolyte liquide entraînant une forte augmentation incontrôlable de la température³⁸⁻⁴⁰. Les conséquences de cet emballement thermique peuvent être désastreuses⁴¹. Ce fut le cas notamment en 2016 avec le Galaxy Note 7 de Samsung qui a connu une série d'explosions, obligeant la marque à rappeler les téléphones déjà vendus et à arrêter la production⁴². De nombreux cas de feu de véhicules électriques sont aussi rapportés dans le monde entier⁴³. Le remplacement de cet électrolyte liquide organique par un électrolyte solide non inflammable fait donc de cette technologie une alternative intéressante aux batteries actuelles³⁷.

Amélioration de la densité d'énergie

Les batteries à électrolyte solide permettraient aussi d'obtenir une plus grande densité d'énergie par rapport aux batteries à électrolyte liquide, ce qui conduirait donc à une plus grande autonomie des dispositifs alimentés. Au début des travaux sur les ASSBs, les chercheurs pensaient que l'électrolyte solide empêcherait la croissance des dendrites de lithium, ce qui aurait permis l'utilisation du lithium métal à l'anode. Néanmoins des travaux récents ont montré la pénétration du lithium métallique dans l'électrolyte solide⁴⁴⁻⁴⁶.

Tian *et al.* ont modélisé le gain de densité d'énergie grâce aux électrolytes solides selon le chargement de la cathode et l'épaisseur du séparateur (Figure 6)³³. Le modèle utilise de la NMC622 à la cathode, du lithium métal en excès de 20% à l'anode et du LSP comme électrolyte solide. Avec plus de 80 % en masse de matériau actif dans la cathode et une épaisseur de séparateur de maximum 100 μm , la densité d'énergie est plus importante pour les électrolytes solides par rapport aux électrolytes liquides, avec une augmentation de presque 200% pour un chargement à 90% et un séparateur de 25 μm .

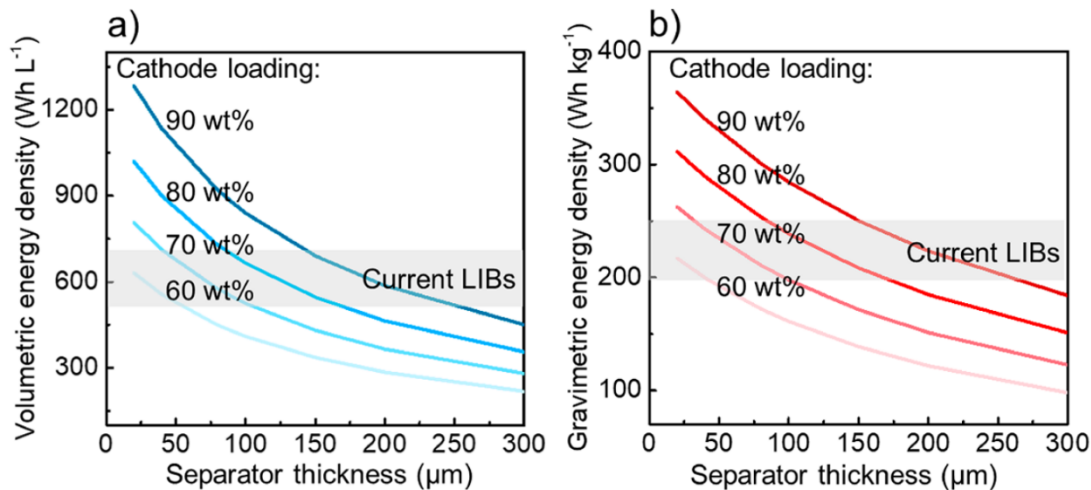


Figure 6 : Densités d'énergie (a) volumique et (b) gravimétrique estimées pour des batteries tout-solide utilisant du lithium métal à l'anode en fonction du chargement de la cathode et de l'épaisseur du séparateur, comparées à celles des batteries Li-ion à électrolyte liquide³³.

L'amélioration de la densité d'énergie des batteries tout-solide vient aussi de la possibilité de les utiliser avec un empilement en série ou avec des structures bipolaires, ce qui permet de réduire l'espace inutilisé entre les cellules individuelles des batteries lithium-ion à électrolyte liquide^{33,37,47}, comme illustré à la Figure 7. La structure bipolaire est possible uniquement lorsque le collecteur de courant est le même pour chaque électrode.

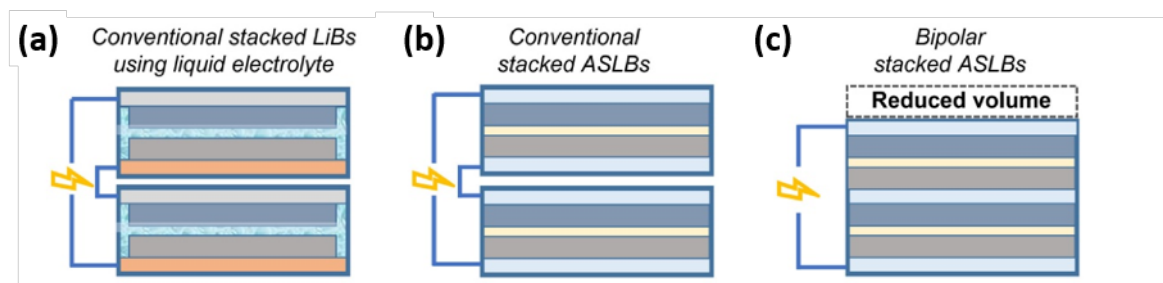
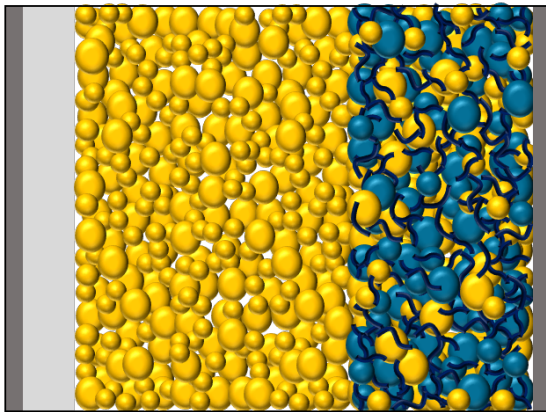


Figure 7 : Représentations schématiques de deux cellules en série en (a) électrolyte liquide et (b,c) en électrolyte solide avec (c) une configuration bipolaire⁴⁷.

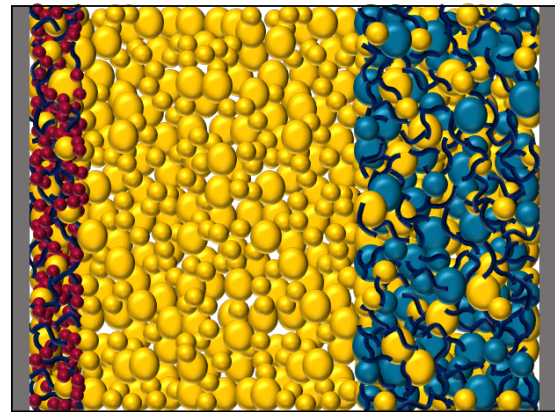
II.1.b. Principe de fonctionnement des batteries tout-solide

Le principe de fonctionnement des batteries tout-solide est le même que pour les batteries Li-ion traditionnelles, avec une électrode négative et une électrode positive, séparées par une couche d'électrolyte densifié qui joue aussi le rôle de séparateur. Deux principaux types de batteries tout-solide se distinguent : celles avec une anode en lithium métal et celles avec une anode composite, constituée de particules d'électrolyte, de matériau actif et d'additif conducteur. Une représentation schématique de ces batteries est présentée Figure 8.

Batterie tout-solide avec anode en lithium métal



Batterie tout-solide avec anode composite



- Collecteur de courant en acier inoxydable
- Lithium métal
- Électrolyte solide

- Matériau actif électrode positive
- Matériau actif électrode négative
- ~ Additif conducteur

Figure 8 : Représentation schématique de batterie tout-solide avec (a) une anode en lithium métal et (b) une anode composite.

II.1.c. Les différentes familles d'électrolyte solide

Il existe différentes familles d'électrolyte solide : les électrolytes solides organiques, aussi appelés électrolytes solides polymères (SPE pour solid polymer electrolytes), les électrolytes solides inorganiques (ISE pour inorganic solid electrolyte) et les électrolytes polymères composites (CPEs pour composite polymer electrolytes). Pour pouvoir être utilisé comme électrolyte solide dans les batteries, le matériau doit répondre à de nombreuses exigences⁴⁸ :

- Être conducteur ionique et isolant électronique
- Être stable thermodynamiquement sur une grande fenêtre de température
- Être stable électrochimiquement sur une grande fenêtre de potentiel
- Être chimiquement compatible avec les électrodes
- Avoir une bonne stabilité mécanique pour limiter la croissance des dendrites de lithium

Il est difficile de remplir tous ces critères en même temps, et c'est pourquoi chacune des familles d'électrolytes solides possèdent ses propres avantages et inconvénients.

Les électrolytes solides polymères (SPE)

Les SPEs sont composés d'une matrice polymère et de sel⁴⁹. La première utilisation d'un SPE a été rapportée en 1975 par le groupe de Wright qui utilisait comme matrice polymère du polyoxyéthylène (PEO)⁵⁰. Depuis, différents systèmes PEO – sel de lithium ont été étudiés en modifiant à la fois le ratio polymère / sel ou en changeant le sel. Le PEO et ses copolymères restent encore aujourd'hui les SPEs amorphes les plus connus en raison de leur grande stabilité et leur grande capacité de solvation^{49,51-53}. Les SPEs ont une grande flexibilité, une faible résistance d'interface et peuvent facilement être mis en forme⁵⁴. Néanmoins en raison du mouvement plutôt lent des ions Li dans la matrice polymère, les SPEs présentent de faibles conductivités ioniques⁵⁴, inférieures à 10^{-4} S.cm⁻¹. L'ajout d'une plus grande quantité de sel permet de diminuer le taux de cristallinité du polymère, et ainsi d'augmenter la flexibilité des chaînes et donc la conductivité du SPE⁵¹⁻⁵³. Cependant cela diminue

dans le même temps sa résistance mécanique^{49,51,52}. Un compromis entre la conductivité et la résistance mécanique doit donc être trouvé. Les SPEs restent aussi vulnérables à la croissance des dendrites de lithium, et la stabilité chimique de la matrice polymère doit également être prise en compte^{55,56}.

Les électrolytes polymères composites (CPE)

Pour améliorer la conductivité ionique des SPEs, il est possible d'ajouter des particules inorganiques comme charges dans la matrice polymère. Le SPE devient alors un CPE. Ces charges peuvent être inertes comme la magnésie MgO⁵⁷, le dioxyde de titane TiO₂⁵⁸, l'oxyde de zirconium ZrO₂⁵⁸, l'alumine Al₂O₃⁵⁹ ou la silice SiO₂⁶⁰ ou peuvent conduire les ions Li⁺ comme l'oxyde de lithium lanthane zirconium Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO)⁶¹⁻⁶³. Elles jouent le rôle de plastifiant qui diminue le taux de cristallinité de la matrice polymère, et ainsi augmente la conductivité ionique de l'électrolyte. Les CPEs permettent d'associer les avantages des SPEs et des ISEs, à savoir une conductivité ionique⁵⁴ supérieure à 10⁻⁴ S.cm⁻¹, une bonne flexibilité et un bon contact avec les électrodes, néanmoins des progrès doivent encore être faits pour pouvoir utiliser ce type d'électrolyte^{54,64,65}.

Les électrolytes solides inorganiques (ISE)

Les ISEs sont formés d'un matériau inorganique cristallin ou vitreux qui conduit les ions Li⁺ par diffusion. L'avantage de ce type d'électrolyte est qu'il permet d'obtenir une conductivité ionique⁵⁴ entre 10⁻³ et 10⁻² S.cm⁻¹ bien supérieure à celle des SPEs ou CPEs à température ambiante. Les ISEs sont en général séparés en deux catégories : les électrolytes solides à base de soufre (SSE) et ceux à base d'oxyde (OSE). Pour obtenir une bonne conductivité ionique, la structure cristalline des ISEs doit remplir plusieurs conditions^{66,67} :

- Elle doit contenir suffisamment d'ions mobiles à conduire et de sites disponibles de migration.
- Les sites occupés et vides doivent être énergétiquement similaires afin que les ions mobiles n'aient pas à surmonter une grande barrière énergétique pour migrer.
- Elle doit présenter une taille de canaux adaptée à la taille de l'ion mobile pour servir de voie de conduction.

L'électronégativité du soufre étant plus faible que celle de l'oxygène, les SSEs permettent d'atteindre des conductivités ioniques plus élevées que les OSEs. En effet, comme la liaison entre le soufre et le lithium est plus faible, les ions lithium se déplacent plus facilement dans la structure cristallographique. De plus, le soufre a un rayon atomique plus important que l'oxygène, ce qui résulte en de plus larges canaux de circulation pour la conduction des ions lithium^{48,66,68,69}. Un autre avantage des SSEs concerne leur mise en forme. Les OSEs nécessitent un frittage à haute température, alors que les SSEs peuvent être fabriqués par simple pressage à froid grâce à leur faible ductilité^{70,71}. Les SSEs présentent donc de nombreux avantages par rapport aux OSEs, mais ils sont aussi plus réactifs car peuvent produire du sulfure d'hydrogène (H₂S), un gaz très toxique, au contact de l'humidité de l'air⁷²⁻⁷⁵.

Chaque famille d'électrolyte a donc ses propres avantages et inconvénients. Jonderian *et al.* ont regroupé les principales caractéristiques pour chacune (Figure 9)⁷⁶.

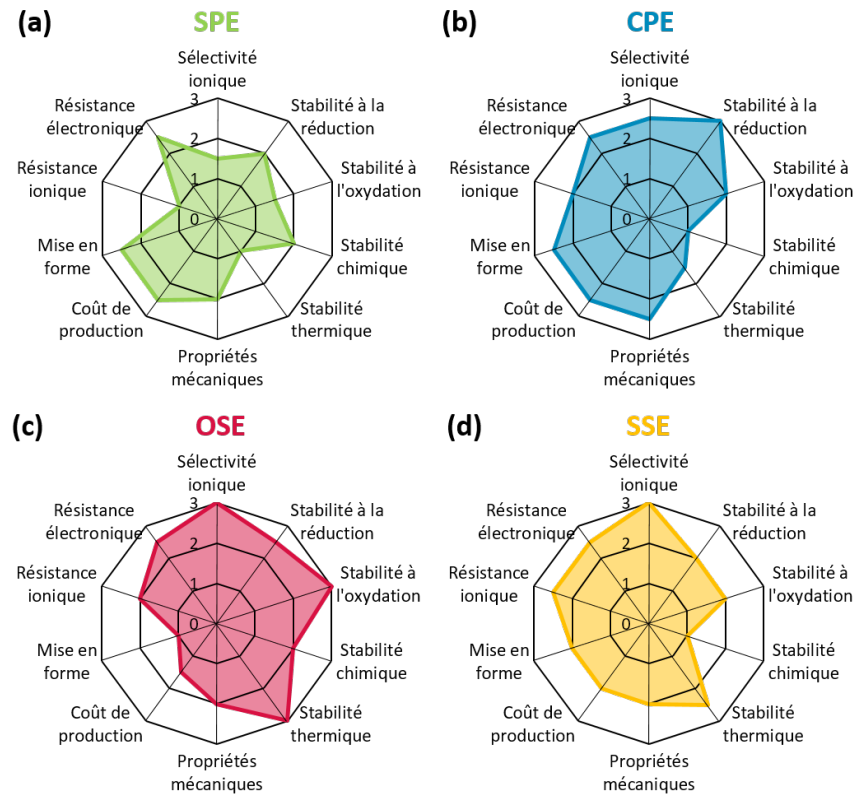


Figure 9 : Graphique radar des performances des électrolytes solides (a) polymère, (b) hybrides, (c) inorganiques à base d'oxyde et (d) inorganiques à base de soufre⁷⁶.

Dans cette thèse nous avons choisi de travailler avec les électrolytes solides inorganiques à base de soufre, et leurs différentes propriétés sont détaillées dans la partie suivante.

II.2. Électrolytes solides à base de soufre (SSEs)

Les SSEs peuvent être divisés en trois catégories en fonction de leur structure⁷⁰ : les thio-LISICON, les argyrodites $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) et les $\text{Li}_{11-x}\text{M}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{S}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}, \dots$). La Figure 10 présente ces différentes structures cristallines⁷⁵.

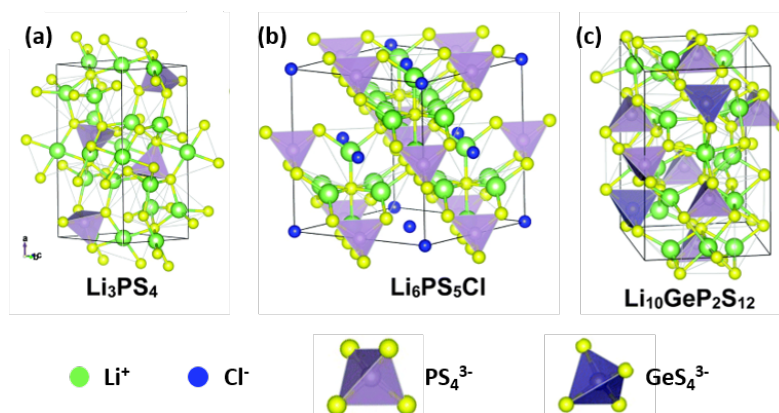


Figure 10 : Structures cristallines de (a) les thio-LISICON, (b) les argyrodites et (c) les $\text{Li}_{11-x}\text{M}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{S}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}, \dots$)⁷⁵.

Les **thio-LISICON**, pour « lithium superionic conductor », comme $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$ et $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ avec x compris entre 0 et 1 ont une structure orthorhombique indexée dans le groupe d'espace Pnma. Cette catégorie de SSE a été la première à être découverte avec l'étude des matériaux vitreux comme $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ et Li_3PS_4 dans les années 1980⁷⁷. Au début des années 2000, le groupe de Tatsumisago s'intéresse aux conductivités des systèmes $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ et plus particulièrement aux conditions de traitement thermique. Ils découvrent que les SSEs vitrocéramiques conduisent mieux que les vitreux ou ceux de type cristallin⁷⁸. En 2005, ils arrivent à obtenir une conductivité ionique de 3.2 mS.cm^{-1} avec la phase $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ dans le système $0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{P}_2\text{S}_5$.

Les **argyrodites** $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) possèdent la même structure cristallographique que le minéral argyrodite Ag_8GeS_6 ^{79,80}. Ces matériaux sont découverts par le groupe de Deiseroth en 2008⁸¹. Depuis, en améliorant les paramètres de synthèse et la stoechiométrie des différents éléments, la conductivité ionique du $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCI) est passée de 1.3 mS.cm^{-1} en 2012⁸² à 10.2 mS.cm^{-1} en 2020⁸³.

Les **$\text{Li}_{11-x}\text{M}_2\text{-xP}_{1+x}\text{S}_{12}$** ($\text{M} = \text{Ge, Si, Sn, ...}$) sont des matériaux dérivés du $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ découvert par le groupe de Kanno⁶⁷. La découverte de cet électrolyte en 2011 est marquante car pour la première fois, la conductivité ionique d'un électrolyte solide, de 12 mS.cm^{-1} , dépasse celle des électrolytes liquides conventionnels⁷⁰.

Il est essentiel de connaître et comprendre les caractéristiques des SSEs afin de tirer le meilleur parti de leurs propriétés. La première considération concerne leur stabilité thermique et leur compatibilité avec les solvants pour pouvoir les synthétiser avec la bonne composition et structure. De plus, il est important de comprendre leur sensibilité à l'humidité de l'air pour les manipuler en toute sécurité. Enfin, pour utiliser ces SSEs dans des batteries et évaluer leurs performances, il est crucial de connaître leur plage de stabilité électrochimique ainsi que leurs propriétés mécaniques lors du cyclage.

II.2.a. Stabilité thermique des SSEs

Lors de la synthèse des SSEs ou en cas de frittage à haute température, l'instabilité thermique des SSEs peut devenir problématique, avec la formation de nouvelles phases plus ou moins conductrices. La méthode la plus utilisée pour synthétiser les SSEs est par voie solide et surtout par broyage⁷⁰. Pour augmenter la cinétique de la réaction de synthèse, il est parfois nécessaire de chauffer à haute température. Même lors d'une synthèse à température ambiante, l'énergie libérée par les collisions des billes au cours du broyage engendre une augmentation de la température⁸⁴.

Réactions secondaires parasites

L'augmentation de la température peut tout d'abord créer des réactions secondaires parasites. Weber *et al.* ont en effet mis en évidence par diffraction des rayons X (DRX) l'apparition d'une phase secondaire $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ lorsque le $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ est chauffé au-delà de 300°C ⁸⁵. Cette phase présente une conductivité ionique de $2.3 \times 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 100°C ⁸⁶ alors que celle du $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, est de 5 mS.cm^{-1} à température ambiante^{85,87}. La formation de la phase $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ diminue donc la conductivité ionique finale du composé obtenu. De plus, la création de cette phase peu conductrice se fait principalement au niveau des joints de grains, ce qui peut bloquer le transfert ionique à ce niveau-là⁸⁵. Seino *et al.* ont aussi observé par DRX la formation de la phase $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ au-delà de 300°C avec le $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ comme composé de départ⁸⁸. Après 240h à 300°C , la conductivité ionique du $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ passe d'environ 1 mS.cm^{-1} à seulement $10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$.

Création d'une phase plus conductrice

L'augmentation de la température peut aussi avoir un effet bénéfique en permettant d'obtenir une meilleure conductivité ionique grâce à des changements de la structure cristalline. C'est le cas par exemple du composé Li_3PS_4 qui existe en trois phases qui se forment à différentes températures : $\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$, $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ et $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ ^{89,90}. La phase $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ est celle qui existe à température ambiante, et possède une conductivité ionique de $3 \cdot 10^{-4} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Entre 250 et 300°C, la phase $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ laisse place à la phase $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ qui est beaucoup plus conductrice, avec une conductivité ionique pouvant aller jusqu'à $10^{-1} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette phase disparaît entre 450°C et 475°C pour donner la phase $\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$, dont la conductivité n'a pas pu être déterminée expérimentalement. La phase $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ permet donc d'améliorer d'un facteur 1000 la conductivité ionique du $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$. L'enjeu est de réussir à stabiliser la phase $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ à température ambiante⁸⁹.

II.2.b. Compatibilité entre les SSEs et les solvants

Que ce soit pour la synthèse par voie liquide ou pour préparer des ASSBs par les procédés classiquement utilisés pour les batteries à électrolyte liquide (enduction), il est parfois nécessaire de mélanger les SSEs avec des solvants. Or les SSEs sont très instables avec de nombreux solvants. L'enjeu est donc de trouver des solvants qui permettent de dissoudre ou de disperser les SSEs, selon le procédé de mise en forme, sans dégrader leur structure cristalline ou leur conductivité ionique⁷⁵.

Tan *et al.* ont étudié la dissolution du $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ dans différents solvants et ils ont pu mettre en évidence les solvants à éviter et ceux à privilégier⁹¹. Pour cela, ils ont tout d'abord mélangé du $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ dans les solvants choisis et observé les changements de couleur (Figure 11). Les solutions avec de la N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) ou de la N-N-diméthylformamide (DMF) sont respectivement vertes et bleues foncées, et celles avec de la butanone (MEK), du tétrahydrofurane (THF) et de l'acétonitrile (ACN) ont pris une teinte légèrement jaune. Les solutions avec du carbonate de diméthyle (DMC), du toluène (TOL) ou du p-xylène (XYL) restent au contraire incolores. Des analyses complémentaires par DRX, spectroscopie Raman et spectrométrie photoélectronique X (XPS) ont permis de montrer que ce changement de couleur était une indication de la dégradation du $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$. Néanmoins cette dégradation n'est pas due à une réaction chimique avec les groupements oxygène ou azote des solvants, mais plutôt à la dégradation du $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ lui-même, formant les produits de décomposition comme $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ et PS_4^{3-} lors de sa dissolution. Pour mieux comprendre pourquoi le $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ se décompose uniquement dans certains solvants, Tan *et al.* se sont aussi intéressés aux propriétés des solvants, notamment leur polarité et leur constante diélectrique. Ils ont ainsi pu conclure que le $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ se décompose quand il est dispersé dans des solvants polaires avec une constante diélectrique élevée alors que sa structure chimique et sa conductivité ionique sont conservées après dispersion dans des solvants non-polaires avec une constante diélectrique faible.

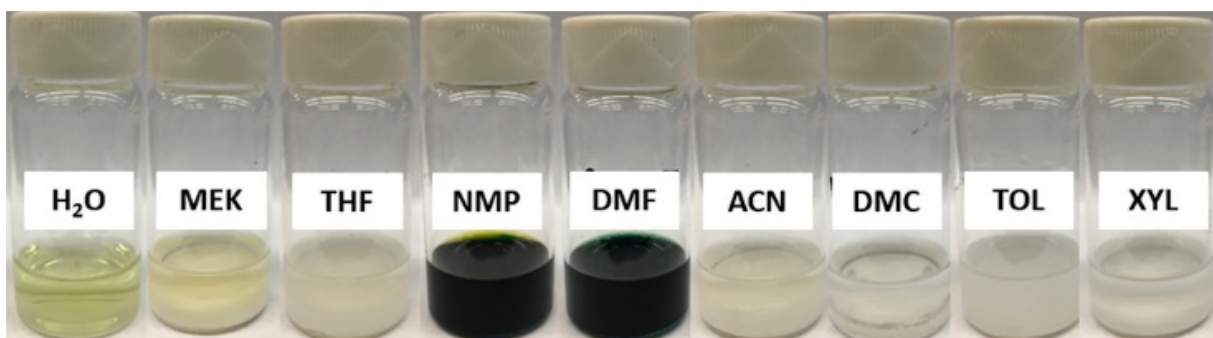


Figure 11 : Changement de couleurs de différents solvants après ajout de $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ⁹¹.

Cette étude de Tan *et al.* fait partie des études les plus complètes sur la compatibilité entre les SSEs et des solvants avec celles de Lee *et al.*⁹², Ruhl *et al.*⁹³ et Wang *et al.*⁹⁴. La même démarche est suivie dans chaque étude, avec d'abord le mélange du SSE avec les solvants et l'observation des changements de couleur, puis des analyses plus poussées sont faites comme de la DRX, du Raman, de la microscopie électronique à balayage (MEB) ou de l'XPS. La différence principale entre ces quatre études concerne le SSE étudié : le Li_3PS_4 pour Lee *et al.*, le $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ pour Ruhl *et al.* et le $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ pour Wang *et al.*. D'autres études sont aussi présentes dans la littérature⁹⁵⁻¹⁰², et j'ai résumé tous les résultats dans un tableau (Annexe 1). La Figure 12 regroupe certains de ces résultats pour cinq SSEs classés en fonction de leur structure cristalline : Li_3PS_4 ^{92,95,97,98} et $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ⁹¹ pour les thio-LISICON, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ¹⁰³ pour les $\text{Li}_{11-x}\text{M}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{S}_{12}$, et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ^{93,99,101,102} et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ ⁹⁶ pour les argyrodites. Le moment dipolaire de chaque solvant testé est tracé en fonction de sa polarité, car ce sont les paramètres limitants qui sont ressortis de certaines études. Quand le solvant a été défini comme incompatible avec le SSE étudié, le point est rouge, vert s'il est compatible et jaune si des études se contredisent.

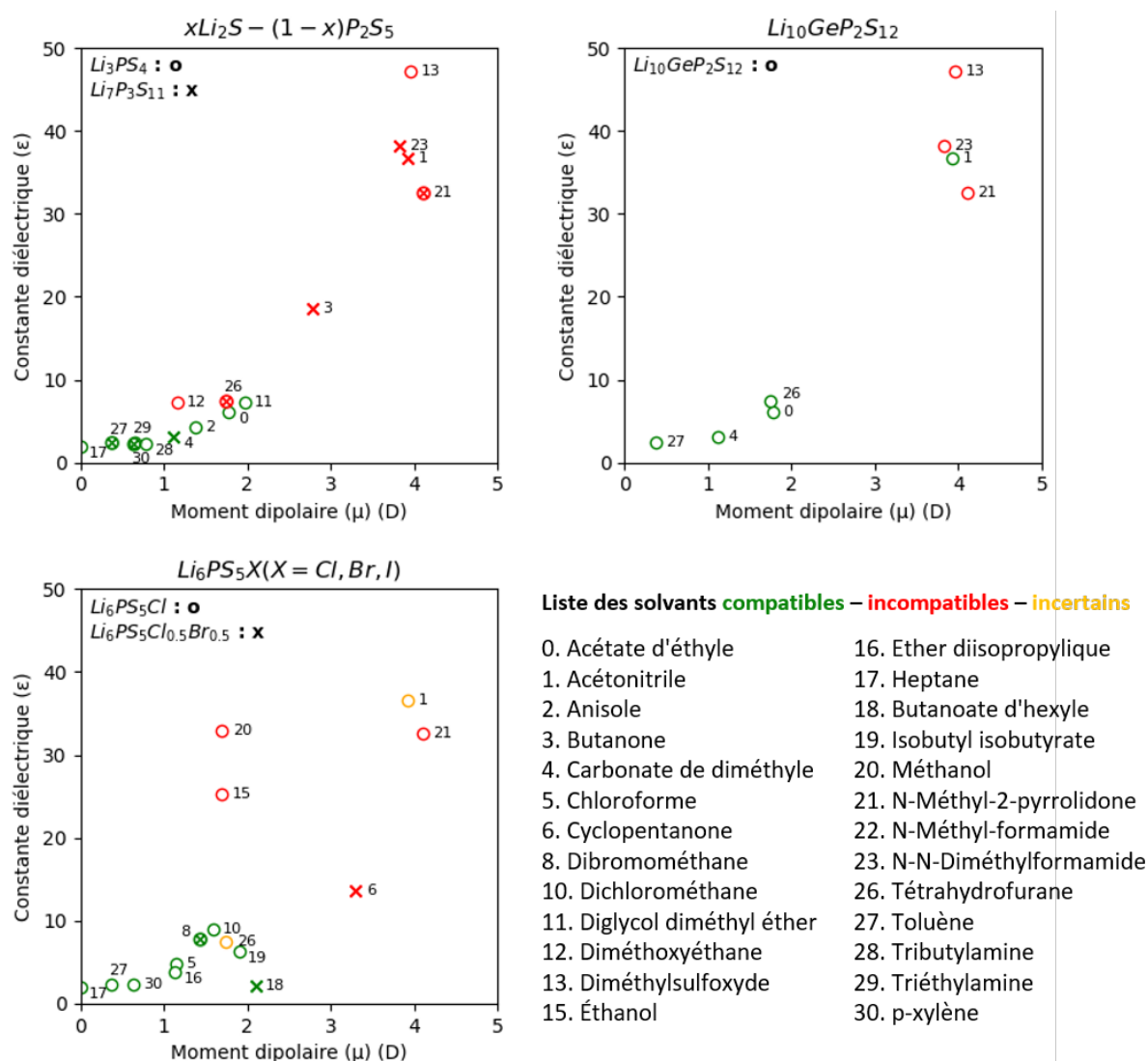


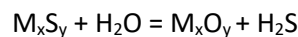
Figure 12 : Compatibilité de différents solvants en fonction de leur constante diélectrique et de leur moment dipolaire avec des SSEs selon les données de la littérature. Le point 22 correspondant au N-Méthyl-formamide n'est pas visible sur ces graphiques en raison de sa constante diélectrique très élevée par rapport aux autres solvants.

Ainsi, quelle que soit la structure cristalline du SSE étudié, les solvants compatibles sont ceux avec un moment dipolaire et une constante diélectrique faible. Cette étude sera utilisée pour choisir un solvant adapté à une technique d'enduction des ASSBs. Néanmoins, la compatibilité entre le liant et le solvant devra aussi être vérifiée.

II.2.c. Stabilité à l'air des SSEs

Un problème bien connu des SSEs est leur instabilité à l'air. À cause de l'humidité présente dans l'air, les SSEs réagissent pour produire du sulfure d'hydrogène (H₂S), un gaz inflammable, incolore et très toxique. En plus d'être problématique pour une utilisation à l'échelle industrielle, cette réaction réduit aussi considérablement la conductivité ionique des SSEs^{69,70,75,104}.

Cette instabilité s'explique grâce à la structure cristalline des SSEs. En général, ils sont constitués d'unités tétraédriques MS₄ où M correspond au phosphore ou à un métal du groupe 14 ou 15 (Sn, Ge, Sb, As, ...) et S correspond au soufre¹⁰⁴. Or la liaison M-S, très réactive, est remplacée par une liaison M-O au contact de l'humidité de l'air. Cette réaction est très rapide car l'énergie de liaison entre M et O est bien plus élevée que celle de la liaison M-S. À l'issue de cette réaction, le gaz H₂S est produit selon la réaction suivante :



En mesurant la quantité de H₂S créée lorsqu'il est exposé à l'air, il est donc possible de quantifier la stabilité à l'air d'un SSE⁷⁴. Cette mesure permet de valider les techniques développées pour améliorer la stabilité des SSEs à l'air. Différentes approches existent dans la littérature, comme par exemple la substitution du M dans la liaison M-S afin d'augmenter son énergie de liaison¹⁰⁵ ou encore l'ajout d'une couche hydrophobe qui conduit les ions lithium à la surface des SSEs¹⁰⁶.

L'instabilité à l'air des SSEs impose une attention particulière lors de leur manipulation. C'est pour cette raison qu'ils sont utilisés en atmosphère inerte ou avec un taux d'humidité contrôlé pour les préserver de l'humidité de l'air. Chen *et al.* ont en effet montré récemment que l'exposition du LPSCI en salle anhydre avec un point de rosée de -45°C affecte peu sa structure et sa conductivité ionique¹⁰⁷.

II.2.d. Stabilité électrochimique des SSEs

La stabilité électrochimique de l'électrolyte est un paramètre très important pour assurer le bon fonctionnement de la batterie. La fenêtre de stabilité d'un électrolyte peut être déterminée par l'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus basse en énergie non occupée par un électron (LUMO) et la plus haute en énergie occupée par au moins un électron (HOMO). L'électrolyte est stable quand le potentiel chimique des matériaux actifs se situe entre ces valeurs d'énergie. Si le potentiel chimique de l'anode est supérieur à la LUMO de l'électrolyte, ou celui de la cathode inférieur à la HOMO, une SEI se formera à la surface des particules (Figure 13.a)⁵⁵.

Dans les batteries Li-ion conventionnelles, l'électrolyte liquide est instable au potentiel de lithiation de l'électrode en graphite. Lors de la première charge, il se décompose et forme une SEI à la surface du graphite. En modifiant les composants de l'électrolyte liquide, il a été possible d'optimiser les propriétés de la SEI pour qu'elle puisse passiver la surface du matériau actif, évitant ainsi toute décomposition ultérieure de l'électrolyte tout en laissant passer les ions lithium. Ce phénomène n'est donc pas préjudiciable au bon fonctionnement de la batterie¹⁰⁸.

De même, les électrolytes solides à base de soufre sont stables dans une certaine fenêtre de potentiel. Néanmoins leur composition n'est pas forcément optimisée pour permettre la formation d'une couche de passivation conductrice ionique, et la décomposition de l'électrolyte à haut ou bas

potentiel engendre une chute constante des performances de la batterie lors de son utilisation⁷⁰. Zhu *et al.* ont calculé les fenêtres de stabilité de différents électrolytes solides inorganiques, à base d'oxyde

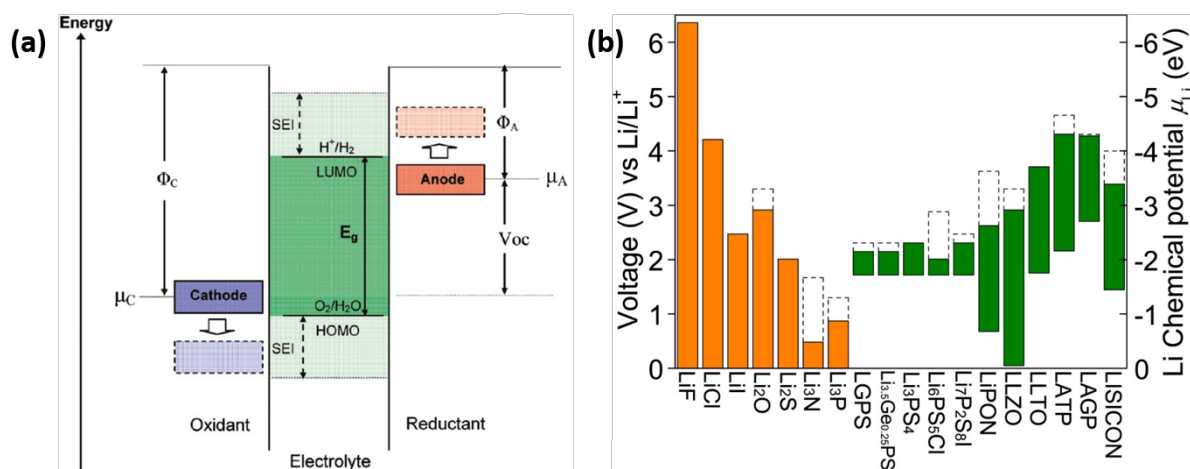


Figure 13 : (a) Représentation du calcul de la fenêtre de stabilité d'un électrolyte en fonction du potentiel chimique de la cathode μ_C et de l'anode μ_A ⁴⁹ et (b) Fenêtres de stabilité électrochimique de plusieurs électrolytes en vert et de produits de décomposition en orange¹⁰⁹.

et à base de soufre, en utilisant une méthode de calcul par DFT (Density Functional Theory)¹⁰⁹. Leurs résultats sont présentés à la Figure 13.b.

Ces fenêtres de stabilité peuvent également être déterminées expérimentalement en réalisant des voltammétries cycliques sur des cellules $Li/SSE/(SEE + \text{carbone})$ ¹¹⁰⁻¹¹². En couplant ces caractérisations électrochimiques avec des analyses complémentaires comme de la DRX, de la RMN du solide ou de l'XPS, il est possible de connaître précisément les produits de dégradations du SSE. Cela permet aussi de connaître la contribution de l'électrolyte à la capacité totale de la cellule¹¹¹.

De manière générale, les fenêtres de stabilité électrochimiques des SSEs sont assez étroites. Cependant, après une première réactivité, certains SSEs se décomposent en produits avec une fenêtre de stabilité plus large. Par exemple, le LPSCI se décompose en LiCl, Li₂S, Li₃P, Li₃PS₄ et P₂S₅ qui présentent une fenêtre de stabilité électrochimique élargie¹¹⁰. Néanmoins, de nombreuses équipes cherchent à élargir cette fenêtre en réalisant des modifications sur la composition, la morphologie ou l'interface des SSEs⁷⁰.

II.2.e. Propriétés mécaniques des SSEs

Les propriétés mécaniques d'un SSE sont un critère très important pour évaluer sa viabilité dans un système tout-solide.

Procédé de densification à froid

Le SSE doit tout d'abord présenter des propriétés mécaniques compatibles avec un procédé de densification si possible à froid. Contrairement aux électrolytes solides inorganiques à base d'oxygène, les SSEs possèdent une faible ductilité, leur permettant de former une pastille dense uniquement par densification à température ambiante. Ce paramètre est primordial pour obtenir une bonne conductivité ionique ainsi qu'une faible résistance de joints de grain^{70,113,114}. La ductilité des SSEs peut être attribuée à l'absence d'ordre périodique à longue portée et à la présence de liaisons de volume libre⁷⁰. En plus des propriétés intrinsèques du SSE, il est aussi possible de jouer sur la pression appliquée lors de la densification à froid pour améliorer la densité de la couche d'électrolyte. Sakuda

et al. ont ainsi montré qu'entre une pression de densification de 74 MPa ou de 360 MPa, la conductivité ionique du 75 Li₂S-25 P₂S₅ augmente d'un ordre de grandeur¹¹⁵.

Variations volumiques des matériaux actifs

Lors de leur lithiation et délithiation, les matériaux actifs présents dans les électrodes subissent des variations de volume pouvant atteindre jusqu'à 300% pour le silicium. Dans le cas de batteries conventionnelles à électrolyte liquide, la structure poreuse de l'électrode permet de limiter les contraintes subies lors des changements volumiques. En revanche, il n'y a quasiment pas de porosité dans les batteries tout solide, que ce soit dans la couche d'électrolyte ou dans les électrodes. Les changements volumiques ne peuvent donc pas être correctement compensés, ce qui entraîne la propagation de fissures dans la batterie, comme l'ont montré plusieurs études^{114,116-119}. De plus, en raison de la pression uniaxiale couramment utilisée lors du cyclage des ASSBs, ces fissures se forment préférentiellement dans une direction perpendiculaire au flux des ions lithium, ce qui augmente la tortuosité de chaque couche et par conséquent la résistance globale de la cellule. Enfin, les contraintes sont plus marquées au niveau des particules de matériau actif subissant des variations de volume importantes. Des vides peuvent se créer autour de ces particules, ce qui conduit à la perte de matériau actif. Ces phénomènes ont été directement visualisés par caractérisation *operando* d'une électrode Sn-LPS par Wu *et al.*, comme illustré à la Figure 14¹¹⁴.

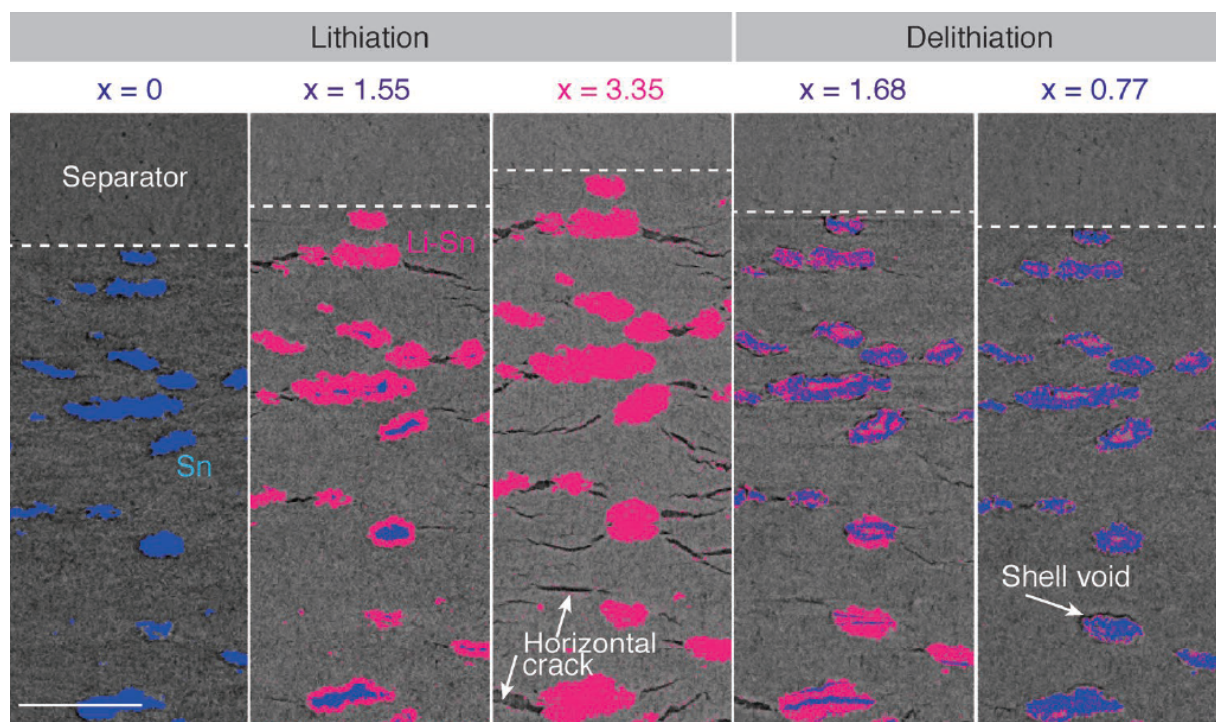


Figure 14 : Visualisation *operando* d'une électrode composite à différents états de charge. Les phases Sn et Li-Sn sont coloriées respectivement en bleu et en rose¹¹⁴.

Pour limiter ces problématiques liées aux contraintes mécaniques dans les ASSBs, différentes stratégies peuvent être utilisées. Il est possible par exemple de jouer sur la limite élastique du SSE, en modifiant sa composition par exemple, pour pouvoir refermer les fractures créées pendant la lithiation lorsque le matériau actif retrouve sa forme initiale^{114,116}. L'utilisation d'électrolytes solides hybrides SSE-polymère permet aussi de diminuer de manière plus importante le module d'Young du SSE, lui permettant ainsi de mieux supporter les changements volumiques¹¹³.

II.2.f. Conclusions sur les électrolytes solides à base de soufre

Les SSEs offrent donc des propriétés intéressantes pour une utilisation dans des ASSBs. Cette famille d'électrolyte peut être divisée en trois catégories d'électrolytes en fonction de leur structure, qui a un impact sur leur conductivité ionique. Deux paramètres clés doivent être pris en compte lors de leur synthèse : la stabilité thermique de l'électrolyte et sa compatibilité avec les solvants. En effet, lorsque le SSE est chauffé au-dessus d'une certaine température ou dispersé dans un solvant polaire, il a tendance à se décomposer en de nouvelles phases plus ou moins conductrices. Ces paramètres sont également importants lors de la mise en forme de l'électrolyte par des procédés tels que l'enduction. De plus, la réactivité des SSEs à l'humidité de l'air impose des contraintes lors de leur manipulation. Ils ne peuvent être utilisés que dans une atmosphère inerte ou à humidité contrôlée. Enfin, pour évaluer leurs performances électrochimiques avec des matériaux actifs, il est nécessaire de connaître la fenêtre de stabilité électrochimique du SSE utilisé, ainsi que ses propriétés mécaniques. Ce dernier point est d'autant plus critique lors de l'utilisation de matériaux subissant d'importantes variations volumiques lors du cyclage, tels que le silicium, par exemple. L'électrolyte solide doit donc être soigneusement choisi en fonction du système étudié.

III. Le silicium comme matériau d'électrode négative dans les batteries tout-solide avec électrolyte à base de soufre

III.1. Choix d'un matériau à haute densité d'énergie pour l'électrode négative

Une des promesses de la technologie tout-solide par rapport aux batteries à électrolyte liquide est l'augmentation de la densité d'énergie. Le graphite est actuellement le matériau le plus utilisé en batterie à électrolyte liquide, mais en raison de sa faible capacité spécifique de 372 mAh.g^{-1} , des alternatives doivent être trouvées dans les ASSBs^{6,70}.

Pour une utilisation à l'échelle du laboratoire, l'alliage Lithium–Indium est un matériau d'électrode négative intéressant avec les SSEs. En effet, cet alliage est très stable avec les sulfures et son potentiel électrochimique reste constant à condition de choisir le bon ratio molaire Li/In¹²⁰. Cependant la haute densité (7.31 g.cm^{-3}) et le coût très élevé ($440 \text{ k}\$.\text{ton}^{-1}$ début 2023) de l'indium empêchent son utilisation à une échelle industrielle^{6,70}.

Le matériau idéal pour atteindre la plus haute densité d'énergie possible est le lithium métal. Il possède une capacité spécifique très élevée de 3860 mAh.g^{-1} et le potentiel de travail le plus bas (- 3.04 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène). Les ASSBs ont suscité un grand espoir quant à l'utilisation du lithium métal, car pendant longtemps, l'utilisation d'un électrolyte solide était sensée empêcher la croissance des dendrites de lithium, contrairement aux électrolytes liquides. Toutefois, plusieurs études ont révélé l'apparition de dépôts de lithium le long des joints de grains de l'électrolyte, phénomène connu sous le nom de "lithium plating" susceptible de provoquer des court-circuits^{44,46,121–123}. Par ailleurs, l'interface entre le lithium métal et les SSEs est instable chimiquement, mécaniquement et électrochimiquement. Bien que de nombreuses études tentent d'améliorer cette interface en utilisant des techniques telles que l'application d'une couche de protection à l'interface ou l'optimisation des SSEs, plusieurs obstacles limitent encore son utilisation^{6,71,124,125}.

Le silicium est aussi un matériau intéressant pour augmenter la densité d'énergie. Il possède en effet une capacité spécifique théorique élevée, de près de 3579 mAh.g^{-1} . Cao *et al.* ont comparé le

lithium métal et le silicium selon quatre critères : le coût, la compatibilité aux interfaces, les densités d'énergie et la mise en œuvre (Figure 15)⁶.

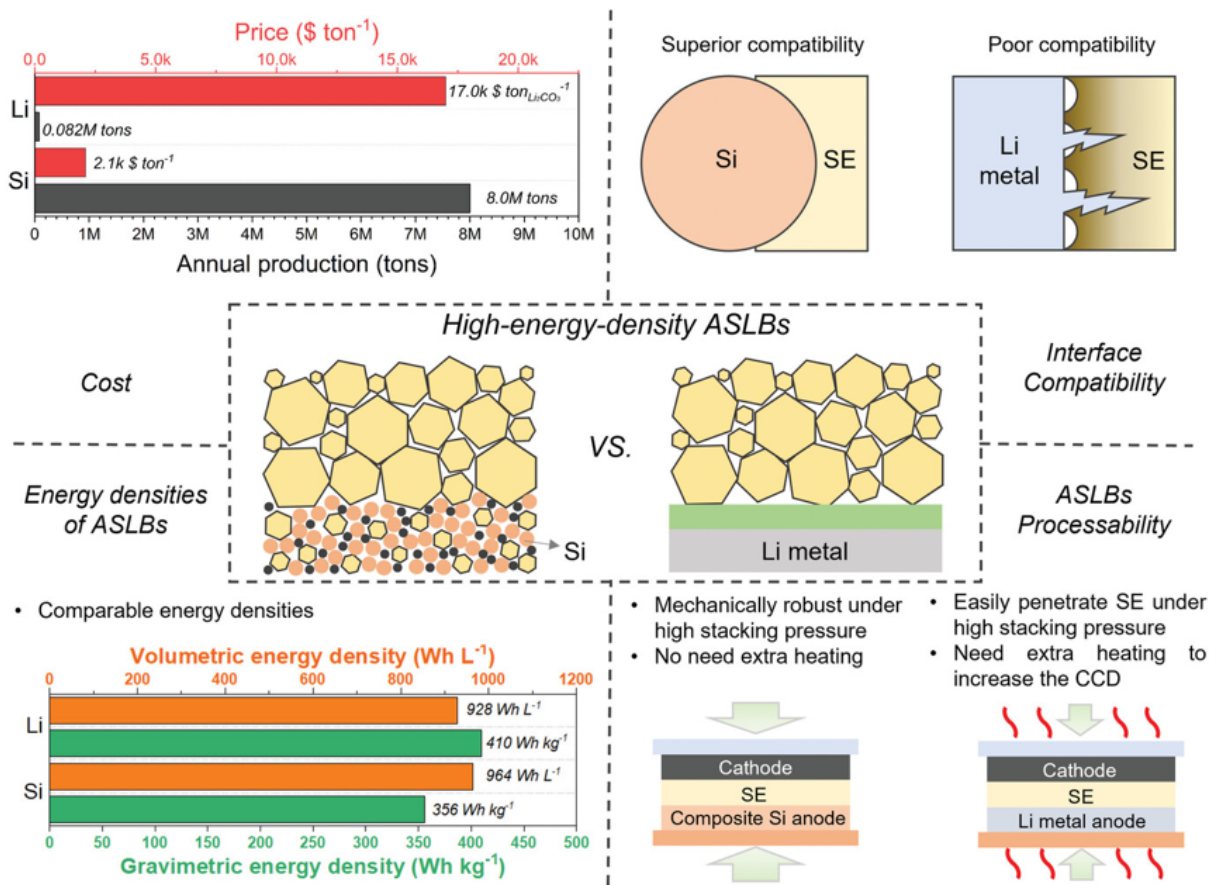


Figure 15 : Comparaison de l'utilisation de lithium métal et de silicium comme matériau d'électrode négative dans les ASSBs avec un électrolyte à base de soufre⁶.

Le critère de coût revêt une grande importance pour la commercialisation des batteries. En plus d'être abondant, le silicium est huit fois moins cher que le lithium, avec un coût de seulement 2,1 k\$ par tonne pour du silicium métallurgique micronique contre 17 k\$ par tonne pour le lithium en 2018. En ce qui concerne la compatibilité entre le matériau actif et le SSE, le silicium se révèle plus stable que le lithium métal. En effet, il est thermodynamiquement stable avec les SSEs et ne nécessite pas de couche de protection à l'interface. De plus, son potentiel de travail élevé réduit le risque de formation de dendrites. Un autre critère évalué est la facilité de mise en œuvre. En général, les ASSBs requièrent une pression élevée pour assurer un contact étroit entre tous les composants. Grâce à son module de Young élevé, le silicium reste stable sous pression, tandis que le lithium a tendance à se propager au niveau des joints de grains, provoquant des court-circuits. Cette propriété permet d'utiliser à la fois des pressions de densification et de cyclage importantes. De plus, ces deux matériaux présentent des densités d'énergie comparables, ce qui fait du silicium un candidat très prometteur pour une utilisation dans les ASSBs⁶. Toutefois, comme mentionné précédemment, l'utilisation du silicium pose un défi majeur en raison de son expansion volumique d'environ 300 % lors de sa lithiation.

III.2. Influence de la pression

III.2.a. Effet du changement volumique du silicium en ASSB

Pour réussir l'intégration du silicium dans les ASSBs avec un SSE, il est important de comprendre les effets du changement volumique des particules de silicium lors du cyclage. Les mécanismes impliqués sont bien connus dans les électrolytes liquides, comme détaillé dans la partie I.3.c. Dans les ASSBs, l'interface solide-solide entre l'électrolyte et le silicium peut être incomplète en raison des changements volumiques du silicium pendant le cyclage. Bien que l'électrolyte solide exerce une certaine pression sur les particules de silicium, cette pression n'est pas suffisante pour empêcher l'expansion volumique, ce qui peut provoquer la rupture des particules de silicium et la délamination des interfaces entre le silicium et le SSE¹²⁶. Afin de minimiser ces problèmes, les ASSBs sont généralement cyclées sous pression pour maintenir une interface solide-solide stable, même lors des variations volumiques du silicium. Cependant, la manière dont le SSE interagit avec les particules de silicium diffère considérablement de celle des électrolytes liquides conventionnels, comme illustré à la Figure 16¹²⁷. Les électrolytes liquides recouvrent toujours la surface des particules de silicium et pénètrent facilement dans les fractures qui se forment du cyclage. À chaque pulvérisation de particules et tout au long du cyclage, une couche SEI se forme en permanence sur les nouvelles surfaces de silicium. En revanche, le SSE ne pénètre pas dans les nouvelles surfaces exposées des particules de Si, empêchant ainsi la formation d'une SEI supplémentaire. Cela permet de maintenir une capacité de rétention plus élevée¹²⁷.

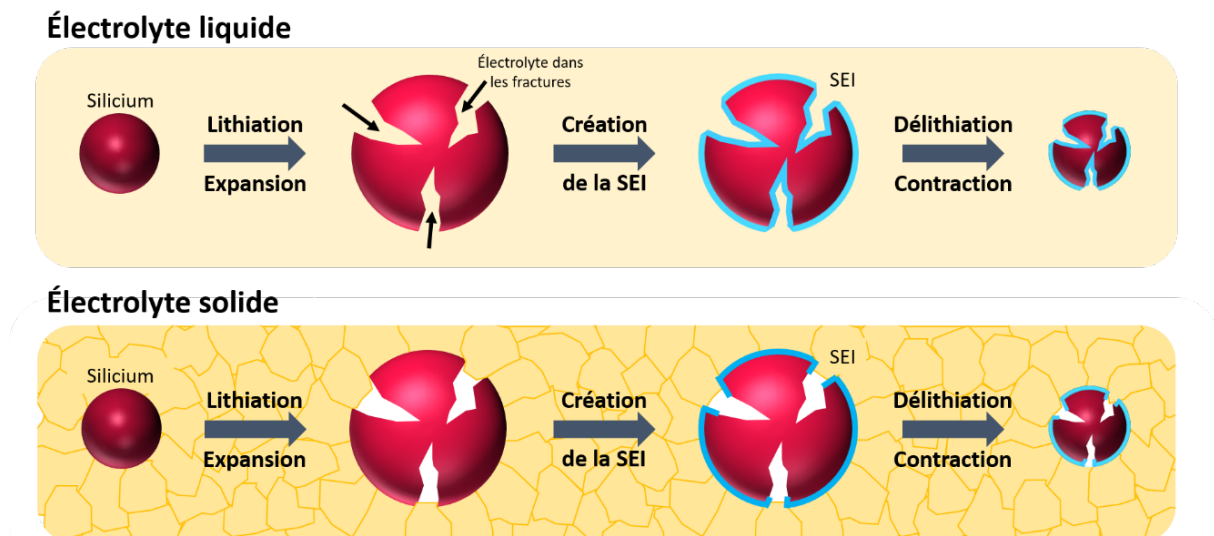


Figure 16 : Comparaison des mécanismes de formation de la SEI en électrolyte liquide et en électrolyte solide lors de la pulvérisation des particules de silicium. Inspiré de la référence 127.

III.2.b. Influence des propriétés du SSE et du silicium

La pression externe a une influence significative sur les performances des ASSBs. Lorsque le système est soumis à une pression suffisante, le confinement mécanique permet aux différents éléments de l'électrode composite de maintenir une conductivité ionique et électronique optimale, tout en limitant les fractures du silicium et la délamination de l'électrode pendant le cyclage^{127,128}.

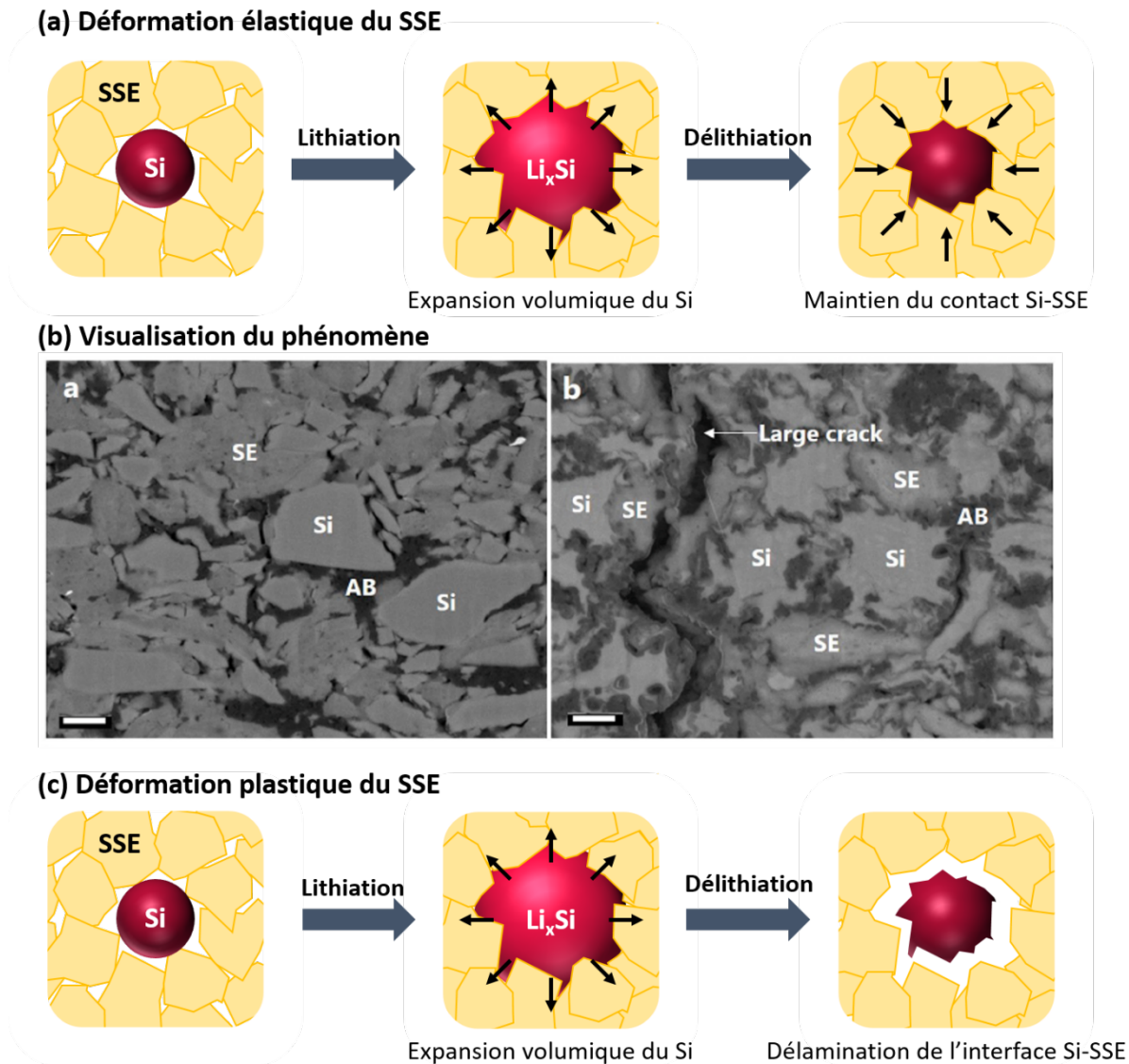


Figure 17 : Représentation schématique des déformations (a) élastique avec (b) visualisation du phénomène par Yamamoto et al.¹²⁸, et (c) plastique de l'électrolyte solide en cours de cyclage.

Grâce aux propriétés mécaniques du SSE et en ajustant la pression de cyclage, il est même possible de tirer des bénéfices de l'expansion volumique du silicium lors de sa lithiation. Elle peut être bénéfique en raison des propriétés mécaniques du siliciure de lithium (Li_xSi), qui a un module d'Young inférieur à celui du silicium^{128,129}. Sous une pression de cyclage adéquate, le Li_xSi peut donc être facilement déformé. De plus, le SSE est peu rigide, ce qui lui permet de se déformer tout en restant dans son domaine élastique jusqu'à une certaine contrainte. Ainsi comme illustré à la Figure 17, lors de la première charge, le Li_xSi peut pénétrer dans les vides laissés entre les particules de silicium et de SSE, créant ainsi d'excellentes interfaces entre les deux matériaux. Les propriétés mécaniques du SSE lui

permettent ensuite de maintenir ces interfaces en cyclage tant que la déformation reste dans son domaine élastique (Figure 17.a, b). Toutefois, si les changements volumiques sont trop importants, la limite élastique sera dépassée et des pertes de contact pourront se produire aux interfaces (Figure 17.c). Il est possible de rester dans le domaine de déformation élastique de l'électrolyte en jouant sur le choix de l'électrolyte solide, la pression de cyclage, la quantité et la dispersion du silicium dans l'électrode composite^{29,127,128}.

III.2.c. Recherche d'une pression optimale

La pression appliquée lors du cyclage permet donc de limiter les dégradations dues à l'expansion volumique du silicium. Cependant, une pression trop élevée limite la lithiation complète du silicium, ce qui donne une capacité spécifique plus faible. Une pression trop faible au contraire engendre des pertes de contact entre le silicium et le SSE.

Piper *et al.* ont mis en évidence ce phénomène en testant trois pressions de cyclage différentes : 3 MPa, 150 MPa et 230 MPa sur des systèmes utilisant des nanoparticules de silicium et du 77.5Li₂S–22.5P₂S₅ (Figure 18)¹³⁰.

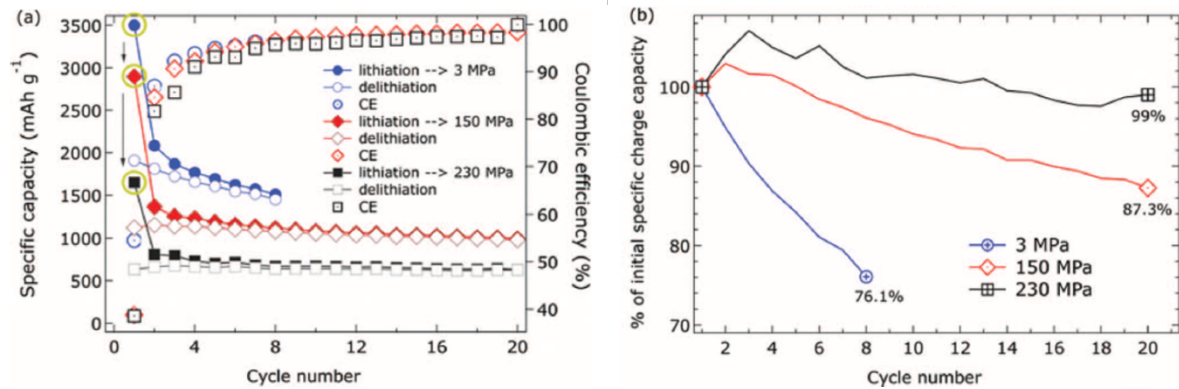
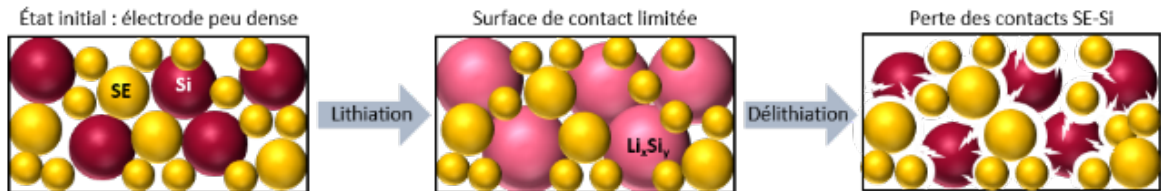


Figure 18 : (a) Capacité spécifique et efficacité coulombique d'anodes silicium cyclées à C/20 sous des pressions de 3 MPa en bleu, 150 MPa en rouge et 230 MPa en noir et (b) Capacité de rétention en délithiation en pourcentage de la capacité initiale¹³⁰.

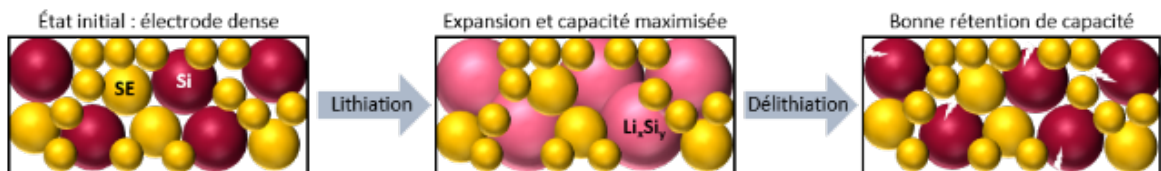
Les cellules à 3 MPa sont celles qui présentent la capacité spécifique et l'efficacité coulombique initiale (ECi) les plus élevées. Tout comme avec les électrolytes liquides, la valeur de l'ECi est principalement dépendante de la quantité de SEI formée lors du premier cycle et de la perte de contact lors de la délithiation. Lorsque la pression appliquée augmente, le nombre de contacts entre le silicium et le SSE augmente également, créant plus de SEI et diminuant donc l'efficacité coulombique initiale. La capacité spécifique est aussi plus élevée pour les cellules à 3MPa car aucune contrainte mécanique n'empêche le silicium d'atteindre son niveau de lithiation le plus élevé. Cependant, ces performances initiales supérieures s'accompagnent d'une diminution plus rapide de la capacité, avec seulement 76,1 % de la capacité du 2^{ème} cycle au 8^{ème} cycle, contre 87,3% et 99% au 20^{ème} cycle respectivement pour les cellules fonctionnant à 150 MPa et 230 MPa. Cette perte de capacité s'explique par la perte de contact entre le silicium et l'électrolyte solide au fur et à mesure du cyclage dues aux expansions volumiques plus importantes entraînant la pulvérisation du silicium¹³⁰.

Un compromis doit donc être trouvé entre une pression trop importante qui limite la lithiation du silicium et une pression trop faible qui ne maintient pas tous les éléments de l'électrode entre eux pendant le cyclage, comme illustré à la Figure 19¹²⁷. Cette valeur de pression optimale dépend de nombreux paramètres, notamment de la quantité de silicium dans l'électrode composite, son épaisseur et les propriétés mécaniques de l'électrolyte utilisé.

1. Pression insuffisante



2. Pression modérée



3. Pression trop élevée

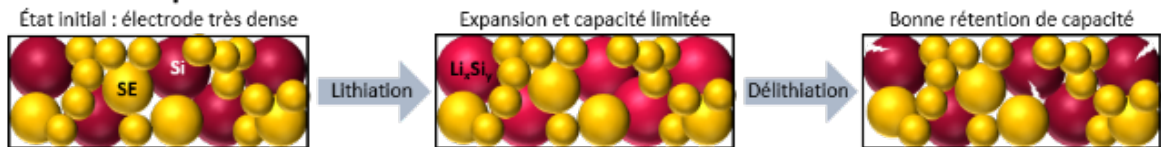


Figure 19 : Représentation schématique de l'effet de la pression sur la structure de l'électrode composite. Inspiré de la référence 127.

III.3. Structuration de l'électrode à base de silicium

III.3.a. Design des électrodes à base de silicium

Pour réaliser des ASSBs performantes, il est nécessaire de développer un design efficace des électrodes. Deux types de design sont développés dans la littérature. Généralement l'électrode est de type « électrode composite », c'est-à-dire que le silicium est mélangé avec le SSE et l'additif conducteur pour former l'électrode. Une autre stratégie consiste à utiliser une électrode composée uniquement de silicium, où le lithium se déplace uniquement par diffusion.

Électrode composite

Ce design est celui qui est le plus couramment utilisé. L'électrode composite est constituée d'un mélange de matériau actif, le silicium dans ce cas, de l'électrolyte solide, qui assure la conductivité ionique, et de l'additif conducteur qui assure la conductivité électronique. La quantité de chaque élément doit être choisie précisément pour garantir une bonne diffusion des ions lithium jusqu'aux particules de silicium et des électrons jusqu'au collecteur de courant. Une représentation schématique de ce type d'électrode est présentée à la Figure 20.

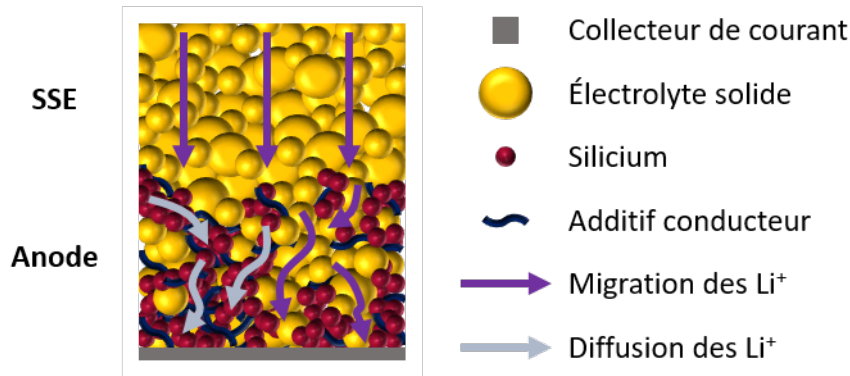


Figure 20 : Représentation schématique d'une électrode composite silicium.

Influence de la morphologie de l'additif conducteur

Pour fabriquer une électrode composite performante, l'additif conducteur doit être choisi judicieusement pour permettre d'obtenir un réseau conducteur robuste et une distribution du courant homogène. Quelques études récentes comparant différents additifs conducteurs existents avec des matériaux d'électrode positive¹³¹⁻¹³³. Il faut noter que les matériaux actifs d'électrode positive comme la NMC sont souvent de meilleurs conducteurs électroniques que le silicium. Par conséquent, la quantité d'additif conducteur requise dans une électrode composite contenant du silicium et sa morphologie diffèrent de celles nécessaires dans une électrode à base de NMC.

En 2012, Trevey *et al.* ont comparé deux additifs conducteurs, les nanotubes de carbone à multi parois (MWCNT) et le noir d'acétylène (AB) dans une électrode composite avec des nanoparticules de silicium¹³⁴. L'utilisation de MWCNT à la place de l'AB dans les mêmes proportions a montré une augmentation significative de la capacité spécifique initiale et de la stabilité du cyclage (Figure 21.a)¹³⁴. Ils ont attribué cette différence à la capacité des MWCNTs à maintenir un bon contact électronique avec les SiNPs même lors des changements volumiques ayant lieu lors du cyclage (Figure 21.b).

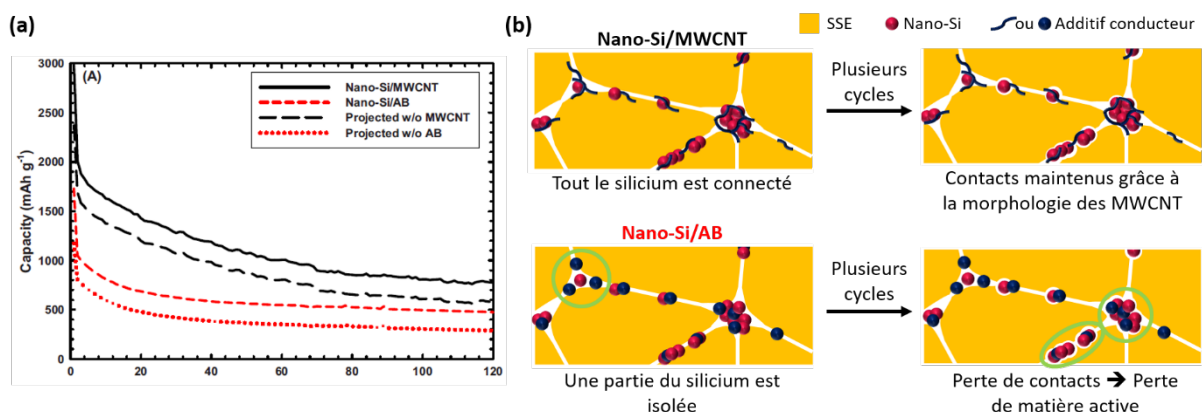


Figure 21 : (a) Capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour des électrodes composites à base de silicium avec des MWCNT en noir et du noir d'acétylène en rouge¹³⁴ et (b) représentation schématique des mécanismes de maintien du contact entre les MWCNT et AB.

Dans cette partie, uniquement l'influence de la morphologie de cet additif a été étudié. Or, un autre aspect à bien prendre en compte dans le choix de l'additif conducteur est aussi sa réactivité par rapport aux SSEs. Ce point sera développé dans la partie III.4.a.

Différentes méthodes de préparation de l'électrode composite

L'électrode composite peut être préparée de plusieurs manières. La plus répandue consiste à mélanger sans ajout de solvant tous les éléments de l'électrode composite. La poudre obtenue est ensuite ajoutée au-dessus de la couche d'électrolyte préalablement densifiée. Cette technique était déjà utilisée en 2009 par Trevey *et al.*¹³⁵ et l'est encore par Cao *et al.* en 2022 par exemple⁶. Ce mélange peut être fait au mortier ou au broyeur à billes, et il a été montré que ce choix a des conséquences sur l'homogénéité de l'électrode composite et aussi sur ses performances^{29,136}. Okuno *et al.* ont ainsi comparé deux électrodes composites avec des SiNPs poreuses préparées soit au mortier, soit au ball-milling (Figure 22).

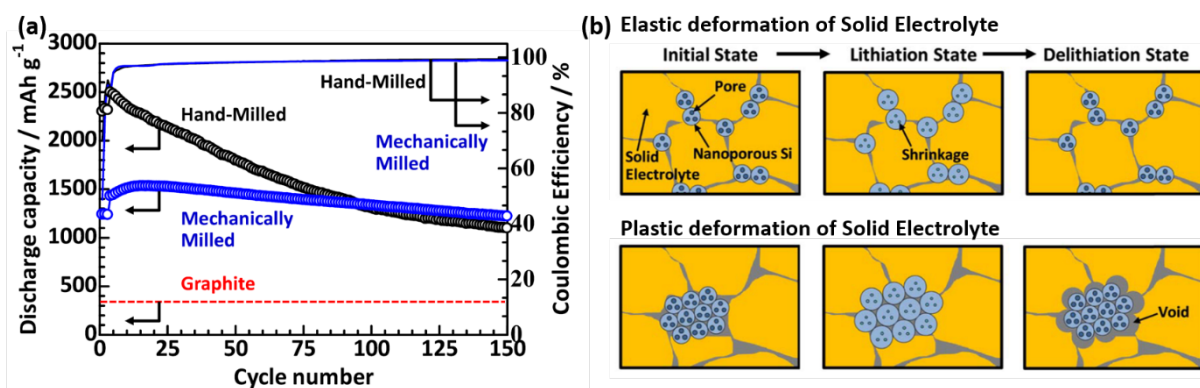


Figure 22 : (a) Capacité en décharge et efficacité coulombienne en fonction du nombre de cycles d'une électrode composite préparée au mortier (en noir) et par ball-milling (en bleu) et (b) Représentation schématique de la déformation de l'électrolyte solide en fonction de la dispersion des SiNPs¹³⁵.

L'électrode préparée par ball-milling présente une très bonne stabilité de cyclage, avec une rétention de capacité de 80% au 150^{ème} cycle contre 44% pour l'électrode préparée au mortier. Cette meilleure stabilité est attribuée au maintien du contact entre le silicium et l'électrolyte. En effet, même si l'expansion volumique est limitée grâce aux pores des SiNPs, le volume des particules augmente lors de leur lithiation. Lorsque les particules de silicium sont bien dispersées, comme c'est le cas pour l'électrode préparée par ball-milling, la contrainte exercée par les SiNPs isolées déforme l'électrolyte mais sans dépasser sa limite élastique, ce qui lui permet de revenir à sa forme initiale à l'état délithié, maintenant ainsi le contact avec le silicium. En revanche, dans le cas d'agrégats de silicium de grande taille, dont la présence est favorisée par la préparation au mortier, l'expansion volumique est plus importante et l'électrolyte est déformé de manière plastique. Il ne peut donc pas retrouver sa forme initiale à l'état délithié. Une partie du silicium est ainsi déconnectée du reste de l'électrode composite, ce qui explique la plus faible rétention de capacité.

L'électrode composite peut aussi être préparée par un procédé d'enduction grâce à l'ajout de solvant et de liant. Yamamoto *et al.* ont par exemple fabriqué des électrodes composites avec du silicium, du LPS, du noir de carbone et du carbonate de polypropylène (PPC) comme liant dans de l'anisole⁹⁷. L'avantage de ce liant est qu'il peut être éliminé après traitement thermique. Kim *et al.* ont quant à eux réalisé l'infiltration d'électrodes silicium conventionnelles par du LPSCI dissous dans l'éthanol¹³⁷. Dans ces deux études, la méthode de préparation par enduction permet d'améliorer la surface de contact entre le silicium et le SSE, assurant ainsi une bonne conductivité ionique au sein de

l'électrode, et donc de bonnes performances électrochimiques. Cao *et al.* soulignent néanmoins le fait que l'ajout d'un liant non conducteur ionique peut aussi diminuer la capacité spécifique obtenue en isolant certaines particules⁴⁷.

Quelle que soit la méthode de préparation de l'électrode composite, il est important de prendre aussi en compte l'ordre d'introduction des différents éléments lors du mélange. Noh *et al.* ont en effet montré que la capacité mais aussi la vitesse de cyclage maximale varient de manière significative en fonction de ce paramètre¹³⁸. Ils ont observé que les protocoles qui concentrent l'additif carboné à la surface des particules d'électrolyte solide réduisent la résistance d'interface, ce qui améliore la capacité obtenue (Figure 23.d). De plus, le protocole où les particules actives sont d'abord mélangées avec l'électrolyte solide pour assurer la conductivité ionique, puis l'additif carboné est ajouté permet de cycliser à un régime plus rapide (Figure 23.b). Ils concluent donc sur un protocole optimal, où la moitié de l'additif carboné est mélangé avec l'électrolyte solide, puis successivement le matériau actif et l'autre moitié de l'additif carboné sont ajoutés pour obtenir à la fois une capacité élevée et pour pouvoir cycliser à des régimes élevés (Figure 23.e).

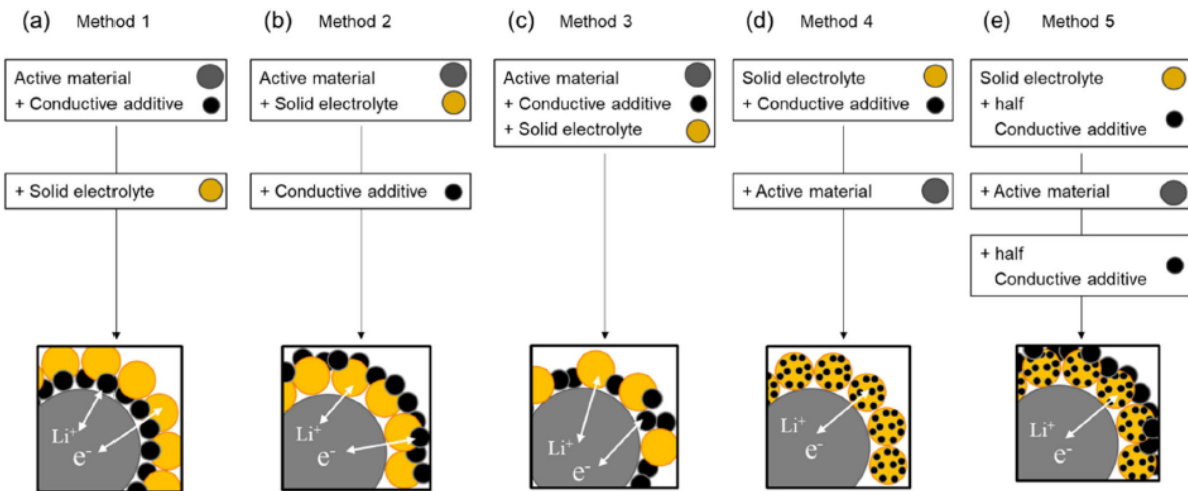


Figure 23 : Protocoles de mélange des éléments de l'électrode composite avec représentation schématique des microstructures attendues¹³⁸.

Les principaux avantages des électrodes composites résident dans leur capacité à assurer une conduction ionique et électronique efficace tout au long du cyclage, améliorant ainsi la vitesse de cyclage tout en maintenant la stabilité de la structure⁶. Cependant, dans une volonté d'augmenter la densité d'énergie des ASSBs, ce design n'est plus optimal car le SSE et l'additif ne participent pas au stockage du lithium¹²⁷. De plus, plusieurs études montrent que l'additif conducteur à base de carbone pourrait dégrader le SSE^{131,132,139}. Cet aspect sera développé dans la partie III-4-a. C'est pour ces raisons que les électrodes de type « diffusion » ont été développées.

Électrode de type « diffusion »

Contrairement aux électrodes composites, les électrodes de type diffusion sont composées uniquement de silicium. Le lithium se déplace alors seulement par diffusion au sein de l'électrode au niveau des contacts entre les particules de silicium maintenues ensemble grâce à la pression appliquée¹²⁷. Une représentation schématique de ce type d'électrode est présentée à la Figure 24.

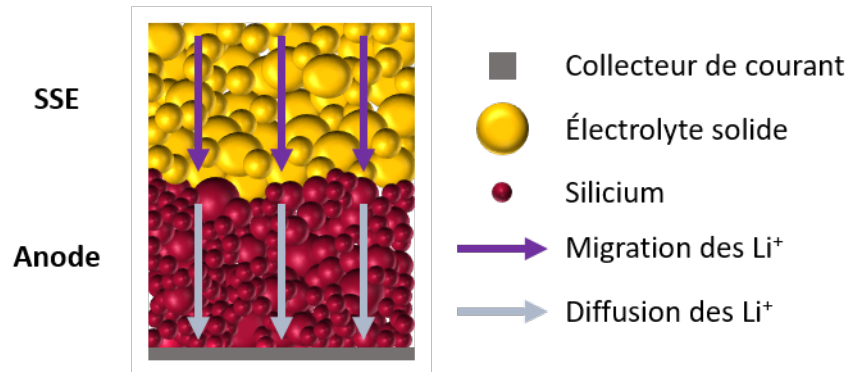


Figure 24 : Représentation schématique d'une électrode de type "diffusion"

Dans ce design d'électrode, l'épaisseur de l'électrode devient un paramètre crucial. En effet, plus l'électrode est épaisse, plus la distance de diffusion devient importante, ce qui restreint son utilisation à des vitesses de charge très lentes. De plus, l'effet de l'expansion volumique peut poser des problèmes significatifs dans le cas d'électrodes trop épaisses. C'est pourquoi ce type d'électrode a d'abord été développée pour des anodes en couches minces.

Électrode silicium en couches minces

Les électrodes en couches minces sont utilisées principalement dans le domaine des micro-batteries, qui sont des dispositifs de stockage d'énergie de petite taille conçus pour alimenter des dispositifs électroniques miniaturisés tels que des capteurs, des implants médicaux et des appareils portables^{127,140}. Ces micro-batteries utilisent généralement comme électrolyte le LIPON. Néanmoins, Miyazaki *et al.* ont aussi développé un procédé avec le $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ comme SSE en utilisant du silicium¹⁴¹, atteignant une capacité spécifique de $2400 \text{ mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$ pour un film de 50 nm à une vitesse de courant de 10 mA.cm^{-2} . La faible épaisseur de ces dispositifs réduit la distance de diffusion pour les ions lithium, ce qui favorise des vitesses de cyclage rapides. Cependant ce type d'électrode présente aussi des limitations. En effet, le procédé couramment utilisé pour fabriquer ces électrodes est le dépôt physique en phase vapeur (PVD), qui s'avère coûteux et peu adapté à une production à grande échelle. De plus la capacité surfacique de ces dispositifs est limitée en raison de leur faible épaisseur.

Électrodes silicium de diffusion « épaisses »

Pour une utilisation à plus grande échelle, l'épaisseur de l'électrode doit être suffisante pour maximiser la quantité d'énergie fournie et le procédé de fabrication ne doit pas être trop coûteux. Récemment Tan *et al.* ont développé ces électrodes avec un système complet utilisant 99.9 wt% de silicium micronique et 0.1 wt% de PVDF à l'électrode négative (Figure 25)¹⁴². Avant cyclage, l'épaisseur de cette électrode est de $27 \mu\text{m}$ avec un grammage de 3.8 mg.cm^{-2} . Leurs performances en cyclage avec une électrode avec un grammage de 1.67 mg.cm^{-2} sont très prometteuses, avec une capacité initiale d'environ 2 mAh.cm^{-2} , une efficacité coulombique initiale de 96% et une rétention de capacité au 500^{ème} cycle de 80%.

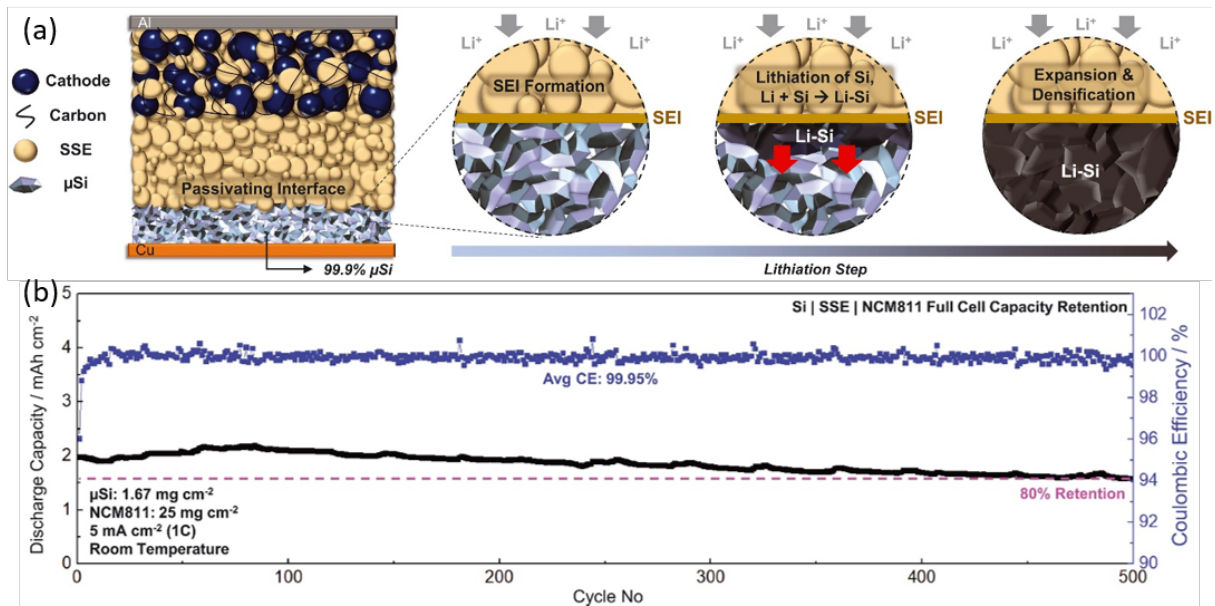


Figure 25 : (a) Représentation schématique du système complet Si | SE | NCM811 puis du procédé de lithiation de l'électrode négative et (b) Performances en cyclage de ce système à température ambiante entre 2.0 et 4.3 V¹⁴².

Une autre manière d'utiliser ces électrodes de diffusion est en jouant sur la structure de l'électrode de silicium, bien que le défi du coût lié au processus de fabrication persiste dans ce scénario. Un des exemples les plus marquants est décrit par Cangaz *et al.*¹⁴³. Ils ont développé un procédé de synthèse par PVD de silicium en colonne, d'une épaisseur comprise entre 6 et 8 μm (Figure 26 a). La structure particulière de leur électrode permet de limiter les effets du changement de volume lors de la lithiation, tout en maintenant un bon contact avec le collecteur de courant. Cette électrode est particulièrement intéressante en ASSB car elle limite la formation de la SEI à seulement l'interface 2D avec l'électrolyte solide. En effet, ce matériau a été testé à la fois avec un électrolyte solide et un électrolyte liquide en cellule Li-ion et la capacité de rétention au 50^{ème} cycle est de 92.8% en solide contre seulement 50.6% en liquide (Figure 26 b).

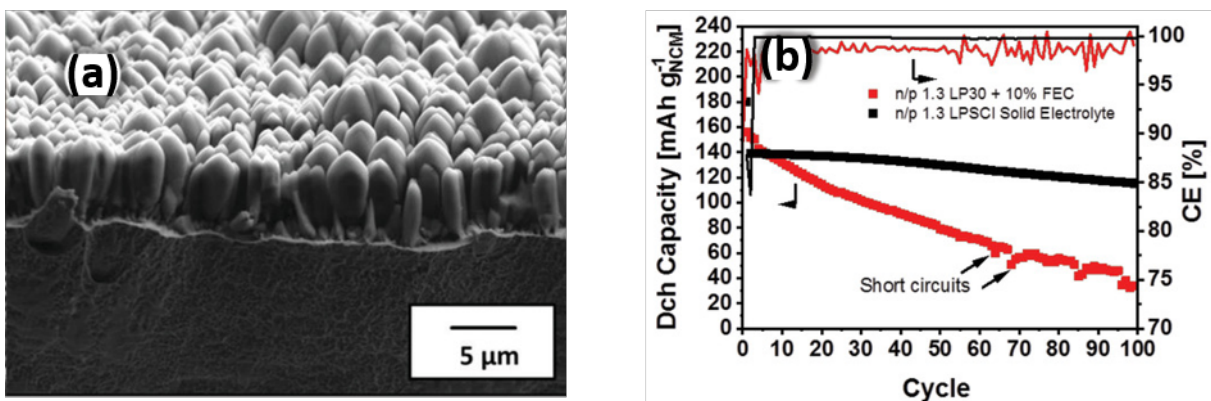


Figure 26 : (a) Images MEB de l'électrode en colonnes de silicium et (b) comparaison des performances en cyclage en cellule Li-ion avec un électrolyte liquide en rouge et un électrolyte solide en noir¹⁴³.

Les principaux avantages de ce design sont qu'il permet d'améliorer la capacité surfacique et d'améliorer l'irréversible initiale en limitant le contact entre la matière active et le SSE. Son épaisseur est cependant limitée car plus l'électrode est épaisse, plus la diffusion des ions lithium est compliquée.

Comment choisir le design le plus adapté ?

Chacune des deux méthodes de préparation de l'électrode silicium a ses avantages et ses inconvénients. L'électrode de diffusion permet de s'affranchir de l'utilisation d'additif carboné et de SSE, ce qui limite la réactivité au premier cycle. Mais elle est limitée par son épaisseur car sa conductivité ionique et électronique ne sont pas aussi élevées que dans les électrodes composites.

Pour allier les points positifs des deux systèmes, Kim *et al.* ont développé un nouveau système hybride schématisé à la Figure 27 en utilisant du graphite comme matériau actif¹⁴⁴. L'électrode consiste en une structure en deux couches, avec proche de l'électrolyte une structure composite et au niveau du collecteur de courant une structure de diffusion. Les performances électrochimiques montrent que leur système hybride est un bon compromis entre l'électrode de diffusion et l'électrode composite. Ce système pourrait aussi être utilisé avec du silicium comme matériau actif.

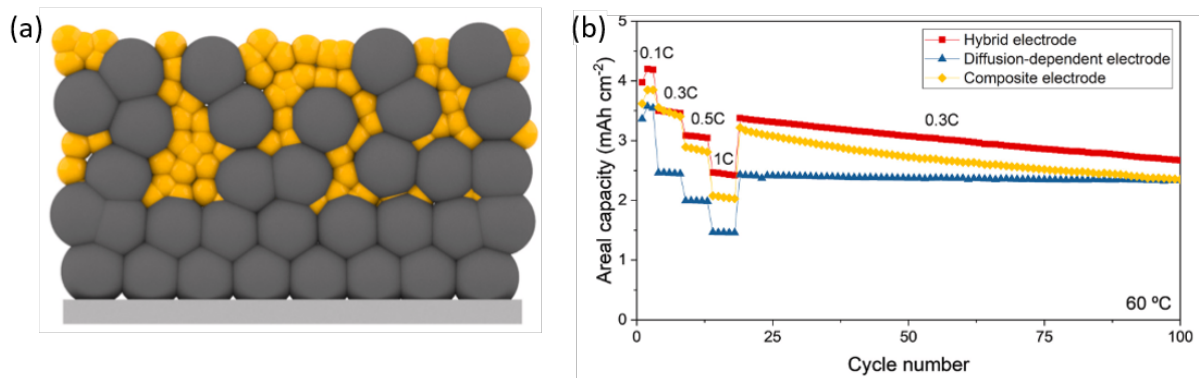


Figure 27 : (a) Représentation schématique du système hybride avec en gris les particules de graphite et en jaune les particules d'électrolyte solide et (b) Comparaison des performances en cyclage entre le système hybride en rouge, le système uniquement par diffusion en bleu et le système composite en jaune¹⁴⁴.

Très récemment Cao *et al.* ont comparé en même temps les deux structures de l'électrodes composites¹⁴⁵. Pour vérifier aussi l'hypothèse que l'additif carboné est à l'origine d'une dégradation plus rapide des performances avec les SSEs, ils ont ajouté à leur comparaison une électrode composite sans additif carboné notée Si-SE. L'évolution de la contrainte mécanique (Figure 28.b) en cours du cyclage a été étudiée en plus des performances électrochimiques des trois systèmes (Figure 28.a). Leurs conclusions sont illustrées à la Figure 28.c. Tout d'abord, l'électrolyte se décompose électrochimiquement lors du cyclage dans l'anode silicium composite, et l'ajout d'additif carboné accélère cette décomposition. L'ajout d'électrolyte solide et d'additif carboné permet néanmoins d'améliorer la stabilité structurale et les propriétés mécaniques de l'électrode au cours du cyclage par rapport à une électrode constituée uniquement de silicium. Enfin l'ajout d'additif carboné permet d'assurer une bonne conductivité électronique. Cao *et al.* concluent donc qu'avec des nanoparticules de silicium, le design le plus adapté est celui d'une électrode composite avec additif carboné. En effet, malgré une légère décomposition de l'électrolyte solide, c'est ce design qui permet d'obtenir les meilleures performances électrochimiques et la meilleure stabilité structurale.

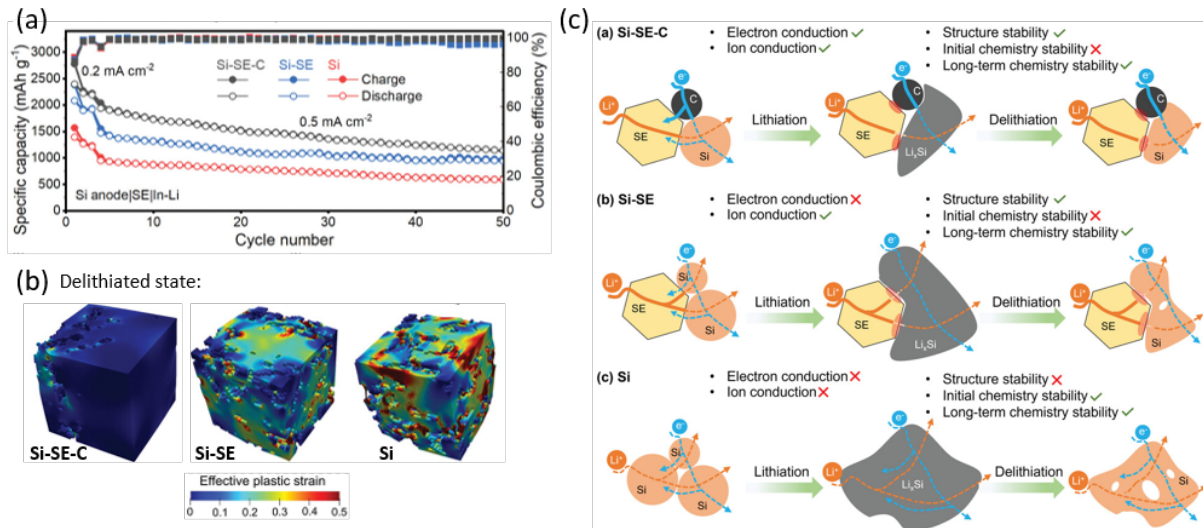


Figure 28 : (a) Capacité spécifique et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycle pour les électrodes composite avec carbone Si-SE-C en noir, sans carbone Si-SE en bleu et l'électrode de diffusion Si en rouge, (b) Contrainte plastique à l'état délithié déterminée par un modèle élasto-plastique et (c) Représentation schématique des trois structures d'électrode¹⁴⁵.

Le design de l'électrode de silicium est donc un paramètre très important pour atteindre une densité d'énergie élevée tout en maintenant une bonne stabilité du cyclage. Dans cette thèse, nous nous concentrerons uniquement sur des électrodes composites.

III.3.b. Influence de la taille des particules de silicium

La taille des particules est un autre paramètre crucial à prendre en compte dans le cas des électrodes à base de silicium. Indépendamment du type d'électrolyte utilisé, le silicium cristallin résiste à la fracturation due à son expansion volumique lors de la lithiation en dessous d'une taille critique d'environ 150 nm²⁸. C'est pourquoi l'utilisation de μ Si, le matériau silicium le moins coûteux, est très complexe lorsqu'un électrolyte liquide est utilisé, car les pulvérisations répétées de ces particules entraînent une rapide dégradation des performances électrochimiques. La situation en électrolyte solide est plus favorable à l'utilisation de μ Si car la pression appliquée lors du cyclage permettrait de maintenir une cohérence structurelle de l'électrode¹²⁸.

Les premiers à avoir étudié l'influence de la taille des particules de silicium en électrolyte solide sont Trevey *et al.* en 2010¹³⁴. Le but de leurs travaux était de maximiser les performances des batteries tout solide en utilisant trois axes pour surmonter les effets de l'expansion volumique des particules de silicium. Le premier était l'utilisation d'un additif conducteur adapté permettant de maintenir un contact entre tous les éléments de l'électrode composite. Cette problématique est détaillée dans la partie III.4. Le deuxième était de cycliser sur une plus petite fenêtre de potentiel pour empêcher l'obtention de la phase la plus lithiée du silicium, responsable de l'expansion volumique la plus importante. Et enfin, le dernier axe était la réduction de la taille des particules de silicium pour réduire les contraintes mécaniques et les dégradations lors du cyclage. Ils ont ainsi montré que l'utilisation de SiNPs permet d'améliorer la capacité spécifique et la stabilité de cyclage du système par rapport à l'utilisation de μ Si. En effet, après seulement 10 cycles, leurs cellules contenant des μ Si cyclent uniquement sur la capacité de l'additif carboné tandis que la rétention de capacité au 50^{ème} cycle est de 64% pour les cellules utilisant des SiNPs.

Okuno *et al.* ont aussi comparé les performances électrochimiques de SiNPs poreuses et de μ Si non poreuses^{29,146,147}. Pour une préparation de l'électrode composite au mortier, les SiNPs poreuses ont une capacité spécifique initiale de 2300 mAh.g⁻¹ avec une rétention de capacité de 52% au 100^{ème} cycle tandis que les μ Si non poreuses présentent une capacité spécifique initiale de 1964 mAh.g⁻¹ mais avec une rétention de capacité de seulement 13% (Figure 29).

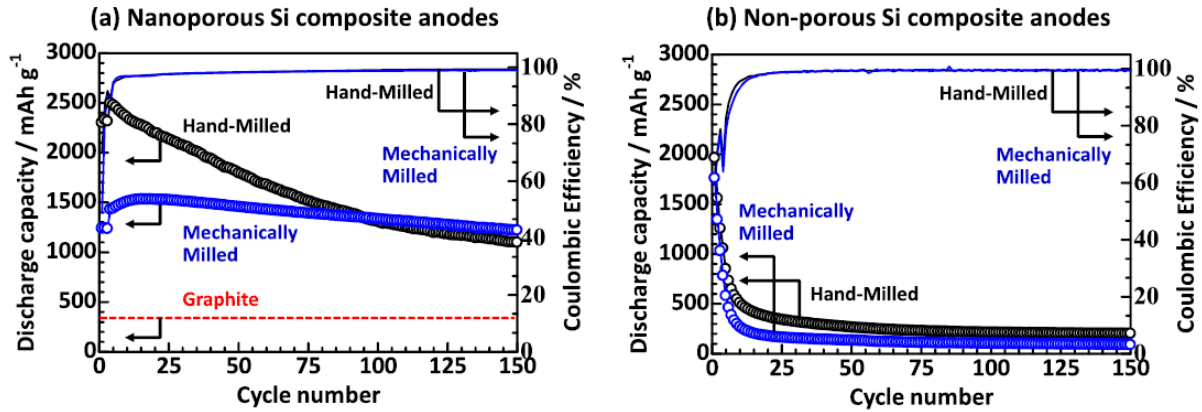


Figure 29 : Capacité spécifique et efficacité coulombienne en fonction du nombre de cycles pour des électrodes composites contenant (a) des SiNPs poreuses et (b) des μ Si non-poreuses²⁹.

Des travaux similaires ont été faits pour des matériaux composites silicium-carbone. Que ce soit pour des électrodes composites¹⁴⁸ ou des électrodes de type diffusion¹⁴⁹, l'utilisation de SiNPs permet d'améliorer les performances en cyclage.

La taille des particules de silicium a donc une influence très nette sur les performances électrochimiques des ASSBs. L'utilisation de SiNPs limite les dégradations dues aux changements volumiques lors du cyclage, permettant ainsi d'obtenir une meilleure durée de vie du système. D'autres solutions sont aussi étudiées pour limiter l'expansion volumique des particules de silicium lors du cyclage, comme la structuration du silicium.

III.3.c. Structuration du silicium

Le silicium est un matériau de batteries qui est très largement étudié en électrolyte liquide, et ses mécanismes de dégradation au cours du cyclage sont bien connus. De nombreux travaux ont été publiés sur la structuration du silicium et l'utilisation de composites Si/C pour limiter son expansion volumique et empêcher la formation constante de SEI¹⁵⁰⁻¹⁵². En électrolyte solide, la même approche est utilisée pour limiter les mécanismes de dégradation en cours de cyclage.

Kim *et al.* ont mis au point une électrode de type diffusion constituée de silicium et de graphite (Figure 30.a)¹⁴⁹. Le graphite permet de compenser les changements volumiques du silicium tout en assurant une bonne conductivité électronique dans l'électrode. En intégrant du silicium, la capacité spécifique du système est améliorée par rapport à une électrode composée exclusivement de graphite. De plus, l'utilisation de nanoparticules de silicium améliore la structure de l'électrode et son homogénéité. Cela réduit la longueur de diffusion dans les agrégats de silicium et augmente la surface de contact entre le graphite et le silicium, facilitant ainsi la diffusion des ions lithium. Grâce à cette électrode combinant silicium et graphite, Kim et al ont obtenu une capacité surfacique initiale de 2.94 mAh.cm⁻² avec une bonne rétention de capacité (Figure 30.b).

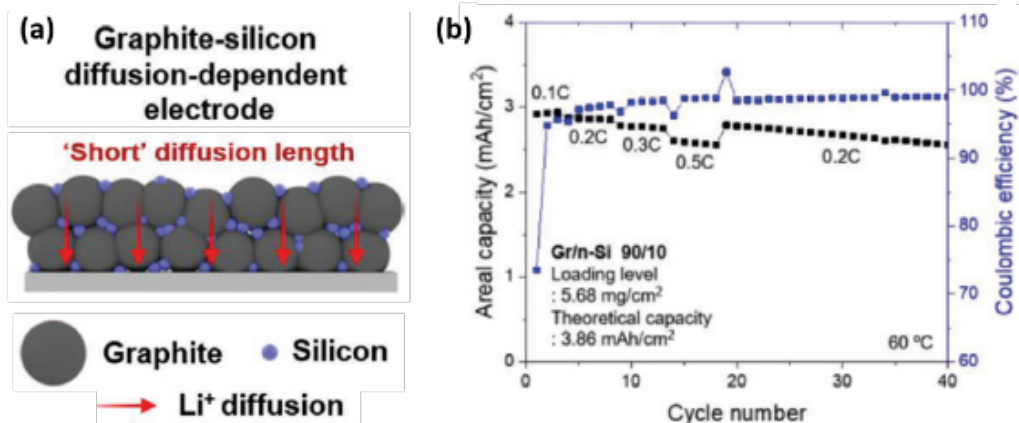


Figure 30 : (a) Représentation schématique de l'électrode Si-Gr de type diffusion et (b) Capacité surfacique et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles¹⁴⁹.

Un autre matériau composite développé dans la littérature est composé de nanoparticules de silicium incorporées à des nanofibres de carbone, le tout revêtu d'électrolyte. Ce matériau noté Si/CNF@LPSCI a récemment été créé par Kim *et al.*¹⁵³. L'incorporation de silicium aux fibres de carbone permet de mieux gérer les contraintes mécaniques lors du cyclage, tout en créant un réseau de conduction électronique robuste. De plus, le revêtement homogène de l'électrolyte solide garantit une interface stable entre le matériau actif et l'électrolyte tout au long du cyclage, ce qui améliore les propriétés électrochimiques en évitant les pertes de contact. Le composite Si/CNF est préparé par électrospinning, et le revêtement de LPSCI est réalisé par une méthode en phase liquide. Ce nouveau matériau composite est caractérisé par MEB, EDX, TEM (Figure 31 a,b,c et d) et par DRX. L'ensemble fait environ 500 nm et présente la bonne structure cristalline, à la fois pour l'électrolyte et pour le silicium. Les performances électrochimiques de ce matériau sont comparées à celle du composite Si/CNF sans revêtement de LPSCI. Kim *et al.* obtiennent une capacité spécifique initiale supérieure à 700 mA \cdot h.g $^{-1}$ avec une rétention de capacité de 84.3% au 50 $^{\text{ème}}$ cycle contre 550 mA \cdot h.g $^{-1}$ pour le matériau sans LPSCI.

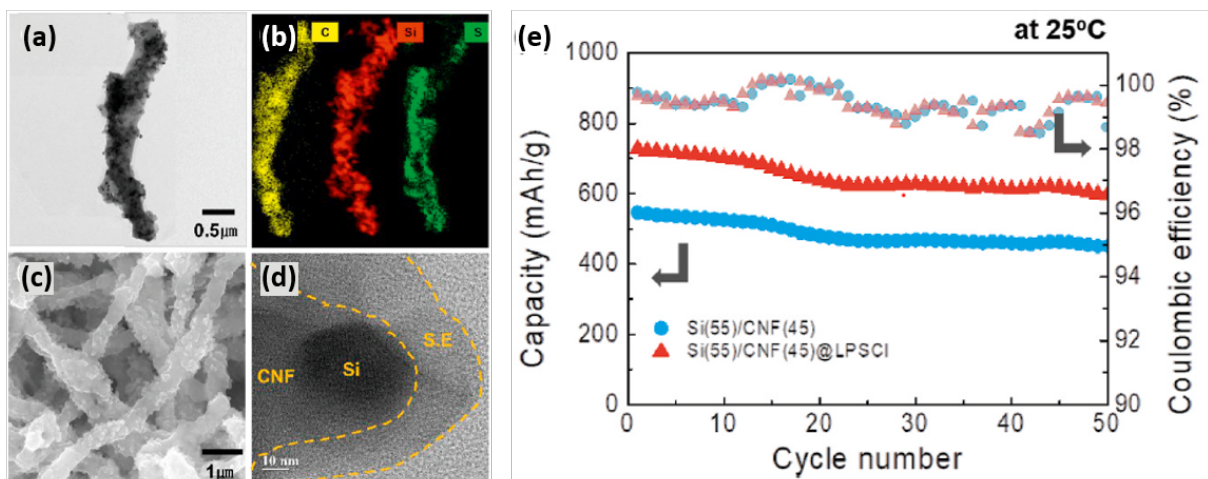


Figure 31 : Images (a) TEM, (b) EDX, (c) MEB et (d) HR-TEM du composite Si(55)/CNF(45)@LPSCI et (e) capacité spécifique et efficacité coulombique des matériaux composites Si(55)/CNF(45) en bleu et Si(55)/CNF(45)@LPSCI en rouge en fonction du nombre de cycle à 0.5C¹⁵³.

Dunlap *et al.* ont synthétisé des composites silicium-carbone avec du carbone issu de déchets industriels¹⁴⁸. Par un procédé de revêtement en solution, ils ont pu encapsuler des particules de silicium de différentes tailles dans une matrice de carbone amorphe. Cette solution a permis d'obtenir une bonne stabilité de cyclage pour les SiNPs, mais la matrice carbonée n'était pas suffisante pour maintenir l'expansion volumique des μSi tout au long du cyclage. Yersak *et al.* ont choisi une approche différente, qui n'utilise pas du carbone pour contenir l'expansion volumique du silicium. Leur but était d'utiliser la polymérisation de l'acétonitrile dans des particules de silicium mésoporeuses pour limiter leur pulvérisation¹⁵⁴. La polymérisation in-situ de l'acétonitrile a bien fonctionné, mais cela n'a pas été suffisant pour empêcher la pulvérisation des particules de silicium mésoporeuses.

Différentes stratégies de structuration de l'électrode silicium sont donc proposées dans la littérature autour de deux axes principaux : la structuration de l'électrode elle-même, ou la structuration du matériau silicium, que ce soit en jouant sur sa taille ou en utilisant des matériaux composites. Dans cette thèse, nous utiliserons uniquement des électrodes de type composite préparées selon deux techniques : le mélange de poudre au mortier et l'enduction. En ce qui concerne la structuration du silicium, nous évaluerons différentes tailles et morphologies de silicium pur, ainsi que des composites de nanofils de silicium sur VGCF et sur graphite.

III.4. Interfaces et réactivité entre le SSE et les autres éléments de l'électrode composite

III.4.a. Réactivité entre l'additif carboné et l'électrolyte solide

Comme développé précédemment, il est crucial de choisir avec soin l'additif conducteur afin de garantir une conductivité électronique optimale dans l'électrode composite. Dans le cas de la cathode, les matériaux actifs comme la NMC peuvent fournir une conductivité électronique suffisante, et les électrons peuvent se déplacer au niveau des points de contact entre particules de matériau actif. Néanmoins, plus le grammage de l'électrode composite augmente, plus il devient difficile de construire des réseaux de conductivité ionique et électronique robustes. Il devient alors nécessaire d'ajouter des additifs conducteurs. Cet élément est aussi indispensable dans les électrodes composites avec un matériau actif possédant une faible conductivité ionique, comme c'est le cas pour le silicium. Cependant, la faible stabilité électrochimique entre l'électrolyte solide et l'additif conducteur entraîne parfois des réactions parasites indésirables^{49,131,133,139}.

L'effet de l'additif carboné a surtout été étudié avec les matériaux de cathode, avec différents électrolytes solides à base de soufre. Néanmoins comme la réactivité spontanée de l'additif carboné avec l'électrolyte solide est indépendante du matériau actif, les conclusions dans les études présentées dans cette partie peuvent être utiles aussi pour les électrodes composites à base de silicium. La réactivité dépend aussi du potentiel, donc de l'électrode positive ou négative. Pour mieux connaître la réactivité de l'additif carboné sur l'électrolyte, des mesures par XPS sont souvent combinées à des caractérisations électrochimiques.

C'est le cas par exemple dès 2017 par Zhang *et al.* dans un système utilisant comme matériau d'électrode positive du LCO protégé ($\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ -coated LiCoO_2) et du $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ comme électrolyte solide¹³³. Ils ont testé la compatibilité de ce système avec 5.7 wt% de différentes particules de carbone : du ketjenblack, du denkablack, du graphite, du carbone C65 et du Super P Li. Ils ont observé une augmentation de la résistance interfaciale et une chute plus rapide de la capacité pour les électrodes composites avec additif conducteur par rapport à celle sans additif. Leurs analyses XPS ont aussi mis en évidence la décomposition électrochimique plus rapide du LGPS dans les électrodes avec additif conducteur.

Ates *et al.* ont comparé l'utilisation de VGCF et de Super C65 dans des électrodes composites enduites constituées de 28.8 wt% de Li_3PS_4 , 67.2 wt% de NMC622, 2 wt% d'additif conducteur et 2 wt% de liant¹³⁹. Leurs résultats montrent que l'utilisation de VGCF conduit à une plus grande dégradation de l'électrolyte par rapport au Super C65. Cependant, Tron *et al.* n'observent pas ce phénomène avec du LPSCI et de la NMC811¹³². Ils montrent en effet que l'addition de 2 à 3 wt% de Super C65 mais aussi de VGCF permet d'améliorer les performances électrochimiques. Dans leur étude, Tan *et al.* concluent même que le VGCF permet de limiter la décomposition de l'électrolyte par rapport au noir de carbone dans un système avec du LPSCI et de la NMC811¹¹⁰.

Face à ces contradictions, Shen *et al.* ont mené récemment une étude systématique pour examiner les effets de trois additifs conducteurs (Super P, VGCF et nanotubes de carbone) sur les performances d'un système LPSCI:NMC811, en utilisant différents grammages d'électrodes composites¹³¹. À faible grammage, l'utilisation d'additifs conducteurs a un impact négatif sur les performances électrochimiques, surtout lorsque des nanotubes de carbone sont utilisés (Figure 32.a). En revanche, avec un grammage plus élevé, l'ajout d'additif conducteur et plus particulièrement de VGCF permet une nette amélioration de la capacité spécifique obtenue, sans dégrader la stabilité du cyclage (Figure 32.b). L'analyse XPS révèle une formation plus importante de sous-produits de dégradation dans les cellules contenant des additifs conducteurs par rapport à celle contenant uniquement du LPSCI. Ce résultat suggère une dégradation à l'interface entre le LPSCI et l'additif conducteur. La cellule contenant du VGCF présente la plus faible proportion de sous-produits de décomposition, ce que les auteurs attribuent à sa plus petite surface spécifique.

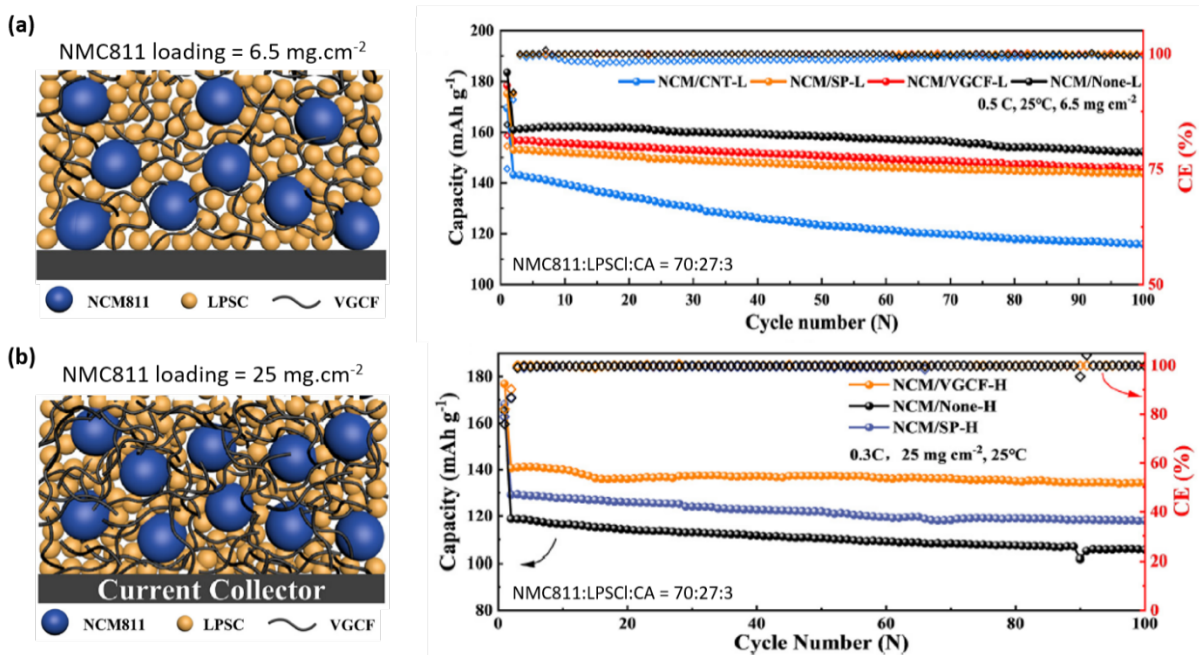


Figure 32 : Représentation schématique et capacité en fonction du cycle pour une électrode composite grammée à (a) 6.5 mg.cm^{-2} et à (b) 25 mg.cm^{-2} .¹³¹

L'interface entre l'électrolyte solide et l'additif carboné a aussi été étudiée dans des systèmes utilisant de la NMC 622 et du LPSCI. Strauss *et al.*¹⁵⁵ ont comparé l'effet de quatre additifs conducteurs différents sur les performances électrochimiques (Figure 33.a). Leurs analyses XPS montrent que quel que soit l'additif carboné utilisé, il accélère la formation de produits de décomposition oxygénés. Ils concluent néanmoins sur le fait que 1 wt% de noir de carbone C65 permet d'améliorer la capacité et la vitesse de cyclage, tandis que tous les autres additifs carbonés testés, en particulier le ketjenblack (KB) ont un effet négatif sur les performances. En utilisant un système similaire, Quemin *et al.*¹⁵⁶ ont mesuré les résistances ioniques et électroniques d'électrodes composites avec trois additifs conducteurs en différentes quantités (Figure 33.b). Ils ont mis en évidence le fait que l'ajout d'une

quantité élevée d'additif conducteur s'accompagne d'une augmentation de la résistance ionique de l'électrode composite, annulant ainsi l'effet positif de l'amélioration des voies de conduction électronique.

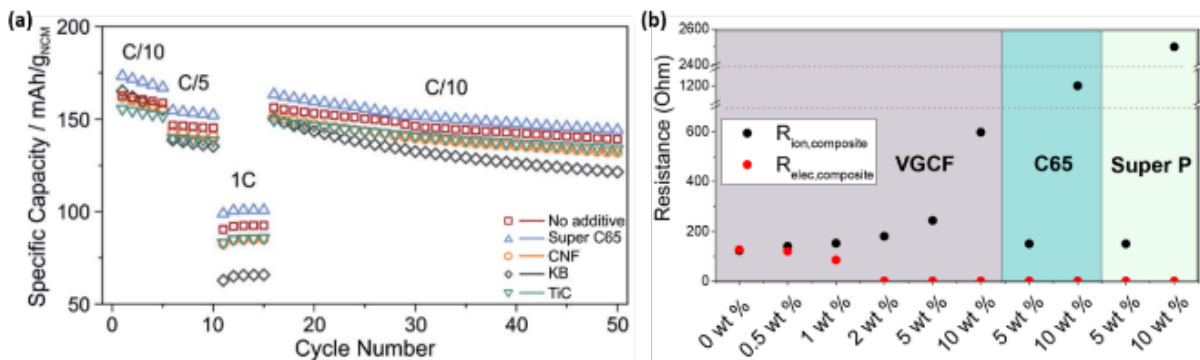


Figure 33 : (a) Capacité spécifique en fonction du nombre de cycle pour des cellules avec une électrode composite NMC 622 : LPSCI 7 : 3 avec ou sans 1 wt% d'additif conducteur¹⁵⁵ et (b) Résistances ioniques et électroniques d'électrodes composite NMC 622 : LPSCI 7 : 3 avec différents additifs conducteurs¹⁵⁶.

Ces différentes études montrent bien que l'interface entre l'électrolyte solide et les additifs conducteurs et sa réactivité est un sujet d'étude important, et dépend du système utilisé. Quelques conclusions peuvent cependant être tirées :

- L'utilisation d'un additif conducteur est nécessaire pour l'utilisation d'une électrode composite avec un fort grammage
- La quantité de l'additif conducteur est un compromis entre amélioration de la conductivité électronique et réduction de la conductivité ionique
- Le choix de l'additif conducteur dépend du système utilisé, en particulier de l'électrolyte solide

Il faut néanmoins garder à l'esprit que ces études ont été réalisées dans des électrodes composites avec des matériaux de cathode, souvent conducteurs électroniques. De plus, les domaines de tension utilisés pour le cyclage des matériaux de cathode sont différents de ceux utilisés pour cycliser du silicium en configuration demi-pile. Les conclusions sur le choix et les quantités optimales de l'additif carboné peuvent donc être différentes dans le cas d'une électrode composite utilisant du silicium comme matériau actif.

En lien avec les études sur la structuration de l'électrode composite et de la morphologie de l'additif conducteur, l'utilisation de VGCF semble être un bon compromis car il permet à la fois d'assurer le lien entre les différents éléments de l'électrode composite, tout en limitant la décomposition de l'électrode composite grâce à sa faible surface spécifique par rapport aux autres additifs conducteurs.

III.4.b. Réactivité entre le matériau actif et l'électrolyte solide à base de soufre

Une autre réactivité souvent rapportée au sein de l'électrode composite est celle entre le matériau actif et l'électrolyte solide.

Matériau actif d'électrode positive – électrolyte solide

Il existe plusieurs études sur la réactivité entre le matériau actif d'électrode positive et l'électrolyte solide, dont celle d'Auvergniot *et al.* publiée en 2017 qui traite de la stabilité entre le LPSCI et différents matériaux de cathode : le LiCoO_2 (LCO), la NMC111 et le LiMn_2O_4 (LMO)¹⁵⁷.

Étude de la réactivité spontanée

La réactivité à l'état initial a d'abord été étudiée. Pour cela, les matériaux actifs sont mis en contact avec l'électrolyte solide dans l'électrode composite pendant deux semaines pour LMO et LCO et trois semaines pour la NMC avant de réaliser une mesure par XPS. Les résultats sont présentés à la Figure 34.b.

La réactivité spontanée varie en fonction du matériau utilisé pour l'électrode positive. Les spectres obtenus avec le LCO et la NMC sont pratiquement identiques à celui du LPSCI seul. Les pics caractéristiques du Li_2S en gris et des sulfites en vert foncé présents sur le spectre S 2p correspondent respectivement à une trace de précurseur de la synthèse du LPSCI et à une éventuelle oxydation de la surface due à un contact avec de faibles traces d'oxygène. La présence du P_2S_x sur le spectre P 2p indique une légère décomposition du LPSCI lors du contact avec la NMC. Ainsi, il n'y a pas ou peu de réactivité spontanée entre le LPSCI et le LCO ou la NMC. En revanche, le contact entre le LMO et le LPSCI, même avant le cyclage, provoque une décomposition importante de l'électrolyte. Les analyses XPS révèlent en effet la présence de produits caractéristiques de dégradation, tels que des polysulfures sur le spectre S 2p et de P_2S_x sur le spectre P 2p. Par conséquent, l'interface entre le LMO et le LPSCI n'est pas stable.

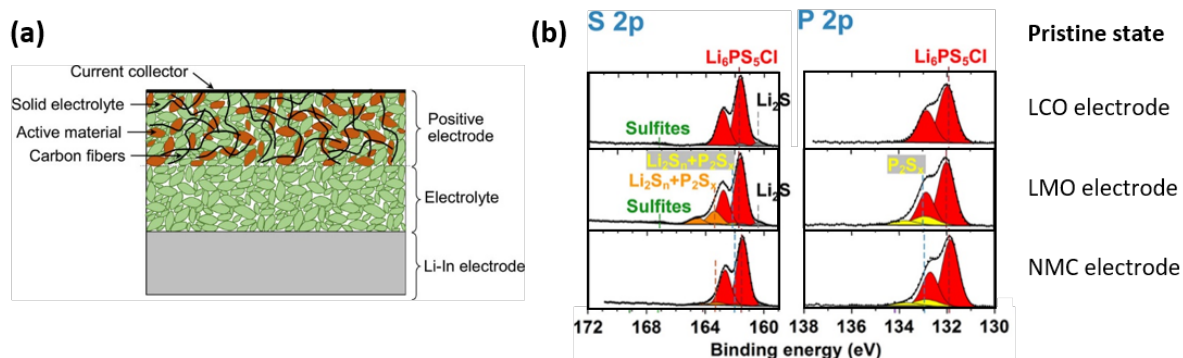


Figure 34 : (a) Représentation schématique du système utilisé et (b) analyses par XPS des spectres S 2p et P 2p des électrodes LCO, LMO et NMC à l'état initial¹⁵⁷.

Étude de la réactivité en cyclage

La réactivité de ces mêmes matériaux actifs a aussi été étudiée après cyclage galvanostatique. Pour le LCO, la capacité spécifique initiale en décharge est de 150 mAh.g^{-1} et la rétention de capacité au 25^{ème} cycle est de 60%, avec un cyclage entre 2.6 et 4.3 V. Pour le LMO, la capacité initiale est de 73 mAh.g^{-1} avec 55% de la capacité initiale au 22^{ème} cycle, entre 2.4 et 4.0 V. La fenêtre de cyclage de la NMC est réduite à 2.8 - 3.4 V pour pouvoir étudier l'effet d'un cyclage long. Sa capacité initiale en décharge est donc seulement de 80 mAh.g^{-1} mais avec une rétention de capacité de 75% au 300^{ème} cycle. Les électrodes composites sont récupérées après cyclage et analysées par XPS à différentes profondeurs par rapport au collecteur de courant (Figure 35).

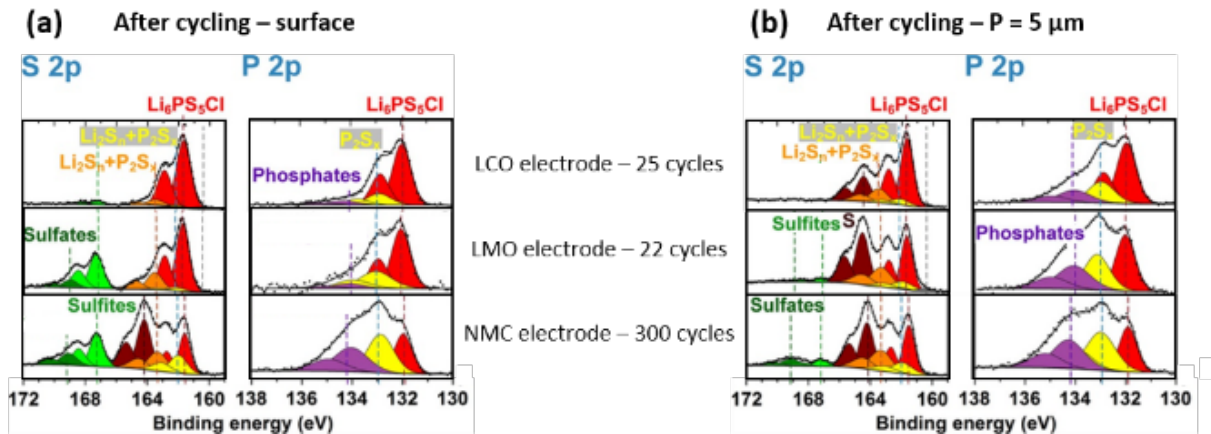


Figure 35 : Spectres XPS S 2p et P 2p des électrodes composites à base de LCO, LMO et NMC après cyclage au niveau (a) de la surface du collecteur de courant et (b) à $5 \mu\text{m}$ de profondeur¹⁵⁷.

Les analyses XPS révèlent des espèces différentes dans l'électrode composite en fonction de son épaisseur. Ce résultat suggère que les mécanismes électrochimiques ne sont pas uniformes en profondeur dans l'électrode. En effet, les spectres S 2p montrent la présence de sulfites et de sulfates à la surface de l'électrode, mais ces pics disparaissent à une profondeur de $5 \mu\text{m}$. Ces pics sont attribués par Auvergniot *et al.* à une oxydation de l'électrode à l'air pendant les manipulations, car ces produits disparaissent à $5 \mu\text{m}$. D'autre part, l'intensité des pics associés aux phosphates dans les spectres P 2p et aux pics de soufre dans les spectres S 2p est plus élevée dans la profondeur de l'électrode. La présence de ces espèces résulte d'une réaction à l'interface entre le matériau actif et le LPSCl. L'intensité de ces pics caractéristiques diminue ensuite en profondeur de l'électrode, à $15 \mu\text{m}$ pour l'électrode LCO et à $10 \mu\text{m}$ pour l'électrode LMO. Ces résultats indiquent une hétérogénéité de la lithiation à l'intérieur des électrodes composites. Si la lithiation se produit plus rapidement près du collecteur de courant, cela suggère que la conduction électronique est un facteur limitant¹⁵⁸. Ainsi, la diminution plus rapide de la capacité dans le cas de l'électrode composite LMO peut s'expliquer par une perte de percolation électronique en plus d'une dégradation plus importante de l'électrolyte solide.

Le LMO engendre donc une dégradation nettement plus importante du LPSCl que la NMC, qui est elle-même légèrement plus réactive que le LCO.

Matériau actif d'électrode négative (silicium) – électrolyte solide

Par rapport à la réactivité entre les matériaux actifs de cathode et le SSE, celle entre le silicium et le SSE reste encore peu étudiée.

Étude de la réactivité spontanée

Récemment, Nagata *et al.* ont étudié la réactivité d'électrodes composites à base de silicium en fonction de la vitesse de broyage utilisée lors du ball-milling¹³⁶. Les électrodes composites utilisées sont constituées de nanoparticules de silicium, de $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-LiI}$ et de carbone activé comme additif conducteur à un ratio 50 : 40 : 10. L'analyse par XPS a révélé des différences significatives dans les spectres Si 2p en fonction de la vitesse de rotation du ball-milling. Tout d'abord, pour les composites sans additif carboné (Figure 36.a), le pic entre 100.5 et 104 eV augmente significativement pour l'électrode composite préparée à une vitesse de broyage élevée ((Si-SE)-H) par rapport au pic du silicium pur, avec une intensité de 1.5 contre 0.78. Pour le composite à basse vitesse de broyage ((Si-SE)-L), un faible pic autour de 99 eV apparaît. Ces résultats indiquent que la réaction entre les particules de Si et l'électrolyte est influencée par la vitesse de rotation, avec une réaction entre le Li_xSi et le SiS_y à basse vitesse de rotation, suivie d'une réaction supplémentaire à mesure que la vitesse de rotation augmente. Des résultats similaires mais encore plus prononcés sont obtenus pour les électrodes composites contenant de l'additif carboné (Figure 36.a) ce qui suggère que le carbone activé accélère la réaction entre le silicium et l'électrolyte solide. Les performances électrochimiques (Figure 36.b) montrent que les électrodes composites préparées à haute vitesse de broyage présentent des capacités de charge-décharge plus élevées en raison d'une meilleure conductivité ionique et de meilleures propriétés de contact entre les particules malgré la réactivité accrue mise en évidence par XPS. Cependant, des tests à densités de courant plus élevées ont aussi montré que la formation de composés à haute résistance par vitesse de broyage élevée conduit à une diminution des performances.

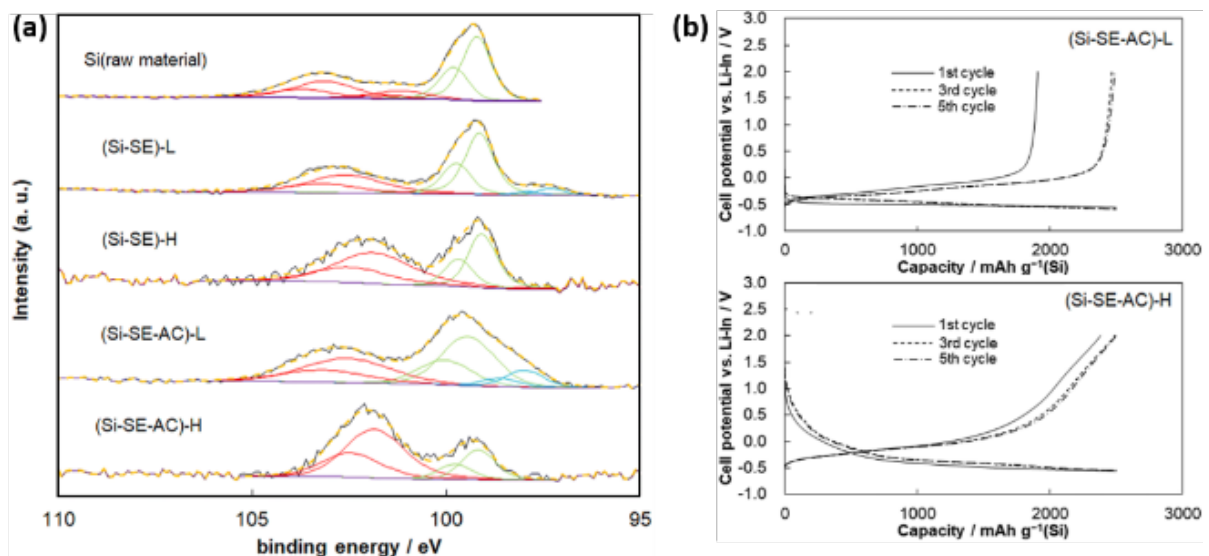


Figure 36 : (a) Spectres XPS Si 2p du silicium pur et d'électrodes composites Si-SE et Si-SE-AC avec différentes vitesses de broyage (H pour haute et L pour lente) et (b) courbes galvanostatiques des électrodes Si-SE-AC face au Li-In ¹³⁶.

Cette étude met en évidence la réactivité entre le silicium et l'électrolyte solide, qui est accentuée par la présence d'additif conducteur et la vitesse de broyage lors de la préparation de l'électrode composite. En comparant deux électrodes composites, une composée uniquement de nanoparticules de silicium et de LPSCl et l'autre avec du carbone en plus, Cao *et al.* sont arrivés aux mêmes conclusions grâce à une étude par XANES (X-ray absorption near-edge structure), à savoir qu'il existe une réactivité entre le silicium et le SSE et qui est accentuée par la présence d'additif carboné¹⁴⁵.

Étude de la réactivité en cyclage

La réactivité en cyclage du silicium avec le LPSCI a été étudié après un cycle grâce à des analyses XPS par Cao *et al.* (Figure 37)⁶. Au niveau du silicium, à l'état initial, le pic correspondant à Si-O est observé à la surface des particules de silicium, indiquant la présence d'une couche oxydée en surface. Après un cycle, un nouveau pic associé à SiO₂ apparaît, mais les auteurs l'attribuent à un problème de transfert de l'échantillon lors de l'analyse. Les spectres S 2p et Cl 2p permettent de mettre en évidence une légère décomposition de l'électrolyte après le premier cycle, avec notamment la présence du pic caractéristique de Li₂S. Néanmoins après calcul des aires des pics, cela représente une décomposition de seulement 2.83% de l'électrolyte, ce qui est bien plus faible que ce qui peut être observé avec le lithium métal⁶.

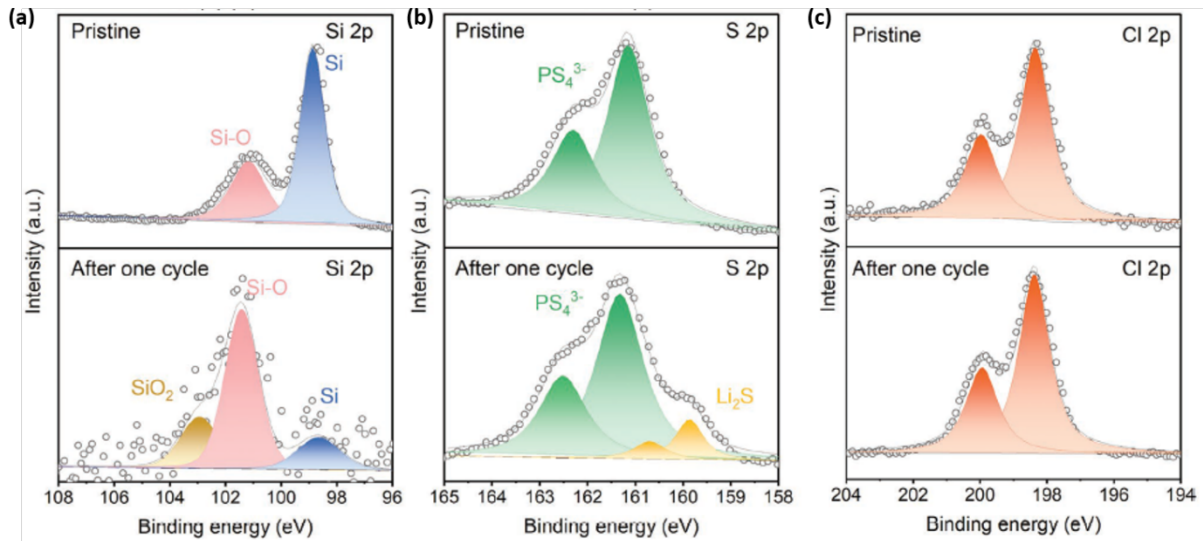


Figure 37 : Spectres XPS de (a) Si 2p, (b) S 2p et (c) Cl 2p sur une électrode composite silicium avant cyclage en haut et après un cycle en bas⁶.

La réactivité de l'électrolyte solide avec les matériaux actifs et l'additif conducteur est un paramètre à prendre en compte lors de l'interprétation des résultats électrochimiques. En effet, la réactivité spontanée entre le SSE et les matériaux actifs peut avoir un impact sur les performances car des produits de dégradation du SSE peuvent exister dès l'état initial. Des précautions sont donc à prendre pour limiter ce type de réactivité, notamment en évitant la mise en contact de l'électrolyte avec le matériau actif longtemps avant d'effectuer le cyclage et des mélanges trop énergétiques. La réactivité en cyclage dépend du type de matériau actif et peut être diminuée en utilisant des techniques de protection par exemple¹⁵⁷.

III.5. Vers une utilisation à plus grande échelle

L'utilisation à plus grande échelle du silicium comme matériau d'électrode négative dans un système tout solide avec un électrolyte à base de soufre se heurte à plusieurs problématiques. Le premier concerne le choix de l'électrode positive. La plupart des travaux étudiant le silicium utilise une contre électrode en lithium-indium, sans nécessairement s'interroger sur la compatibilité du silicium avec les matériaux de cathode existants. De plus, la méthode de préparation par densification successive de chaque couche de la batterie n'est pas viable pour une production à grande échelle de batteries tout-solide. De nouveaux procédés doivent être développés, que ce soit pour la production des électrodes, mais aussi et surtout pour la production de la couche d'électrolyte. Ces procédés

permettraient aussi la fabrication de cellules de plus grande taille, permettant ainsi d'étudier la viabilité du système à des échelles de plus en plus proches de l'échelle industrielle.

Le système utilisant une contre électrode en Li-In présente un environnement différent de celui des batteries Li-ion utilisées commercialement, et ne tient pas compte des problématiques liées à l'épuisement du lithium lors du cyclage. Par conséquent, il est essentiel d'évaluer l'électrode dans un système de cellule complet afin de mesurer les performances électrochimiques dans des conditions plus proches de la réalité en veillant à bien prendre en compte le rapport n/p afin d'éviter de surestimer les performances des matériaux d'électrode.

III.5.a. Les exemples Si-NMC

Kim *et al.* ont recensé en 2023 tous les travaux qui ont étudié des systèmes tout-solide Li-ion utilisant une anode à base de silicium sur les quatre dernières années¹²⁷. Ils ont pu en identifier seulement 29 issus de 23 publications différentes. Nous avons extrait de ce tableau les systèmes avec électrolyte solide à base de soufre et électrode positive avec de la NMC. Seulement sept articles^{6,47,128,142,143,159,160} ont été identifiés et sont résumés au Tableau III-1.

Tableau III-1 : Cellules Li-ion tout-solide avec une anode à base de silicium

Anode	SSE	Cathode	Densité de courant		Cycles	Capacité finale (mAh/g)	Capacité finale (mAh/cm ²)	Rétention de capacité	Réf
Si	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₂ SiO _x @S-NMC811	C/3	-	30	81	-	75.7	47
Si	Li ₆ PS ₅ Cl	NMC811	C	5 mA/cm ²	500	-	1.65	80	142
Si	Li ₆ PS ₅ Cl	NMC811	C/10	0.5 mA/cm ²	100	-	1.75	58	142
Si	Li ₆ PS ₅ Cl	NMC811	C/3	1.6 mA/cm ²	400	-	2.25	72	142
Co-Si	Li ₆ PS ₅ Cl	NMC811	-	1 mA/cm ²	350	50	-	35	143
Si-PAN	Li ₆ PS ₅ Cl	NMC811	C/10	-	100	100	-	68.5	159
Si	Li ₃ PS ₄	NMC111	-	1.5 mA.cm ⁻²	5	140	1.72	88	128
SINPs	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₂ SiO _x @S-NMC811	C/3	-	1000	91.2	-	62.9	6
SINPs	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₂ SiO _x @S-NMC811	C/3	-	650	90	-	71.5	6
Si@C	Li ₆ PS ₅ Cl	NMC	-	1 mA/cm ²	52	70	-	86.8	160

Les systèmes tout-solide Li-ion avec une électrode négative à base de silicium sont donc encore peu étudiés dans la littérature, avec des performances variables en fonction des articles. Dans quatre de ces travaux, les électrodes silicium sont préparées par des procédés compatibles avec une production à plus grande échelle comme par exemple par enduction^{47,128,142,159}.

III.5.b. L'enjeu de l'électrolyte solide – vers un procédé utilisable à plus grande échelle

La couche séparatrice d'électrolyte (SEL) dans les cellules tout-solide avec un électrolyte à base de soufre est généralement assez épaisse, entre 0.5 et 1.0 mm. Cette épaisseur accrue réduit considérablement la densité d'énergie au niveau de la cellule et augmente la résistance interne. Bien que certains électrolytes solides aient une conductivité ionique élevée à température ambiante, la résistance surfacique de la SEL reste élevée. Pour atteindre une densité d'énergie élevée, il est donc nécessaire de diminuer son épaisseur, mais cette opération rend celle-ci fragile. La réalisation d'une

SEL avec une bonne résistance mécanique et une faible épaisseur reste donc un défi majeur¹⁶¹. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de remplacer le processus de densification de la poudre d'électrolyte. En s'inspirant des techniques existantes en électrolyte liquide, l'ajout de liant ou de matrices aux électrolytes à base de soufre apparaît comme une technique prometteuse pour préparer de fines SEL avec une bonne résistance mécanique. L'utilisation de liant permettrait de rendre la production de SEL compatible avec les procédés de roll-to-roll¹²⁴. Cela ouvrirait ainsi la voie à une production à grande échelle de batteries tout-solide, se rapprochant des procédés utilisés actuellement pour les batteries à électrolyte liquide⁴⁷.

Enduction de la SEL

Le procédé le plus couramment utilisé pour produire une fine SEL reste l'enduction^{91,98,139,162-164}. Cette méthode présente l'avantage d'être compatible avec les techniques déjà mises en place pour la production de batteries avec électrolyte liquide. Comme schématisé à la Figure 38¹²⁴, les particules d'électrolyte solide sont mélangées au liant dans un solvant. L'encre est ensuite enduite sur un collecteur de courant grâce à une table d'enduction. Après évaporation des solvants, une couche uniforme est obtenue et peut ensuite être densifiée.

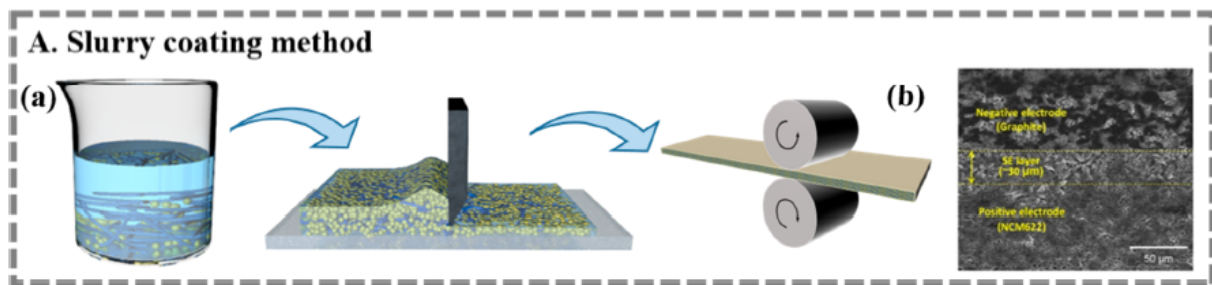


Figure 38 : Représentation schématique du procédé d'enduction de la SEL¹²⁴.

Cette technique est simple à mettre en œuvre mais présente certaines limitations. Tout d'abord, elle nécessite l'utilisation d'un solvant. Or comme détaillé dans la partie II.2.c, les SSEs sont incompatibles avec l'utilisation de solvants polaires. Pour préparer des encres de SEL qui ne dégradent pas l'électrolyte, il est donc nécessaire de choisir un solvant non polaire. Or les liants les plus efficaces utilisés en électrolyte liquide doivent être dissous dans des solvants polaires. Par conséquent, il est difficile de trouver un liant qui allie à la fois une bonne solubilité dans un solvant non polaire, une compatibilité avec les SSEs et de bonnes propriétés de liage sans trop affecter la conductivité ionique de l'électrolyte^{91,92,98}. En plus du choix du liant, sa quantité doit aussi être ajustée : une quantité trop importante de liant diminue drastiquement la conductivité ionique de la SEL en isolant les particules de SEL tandis qu'une trop faible quantité ne permet pas de produire une SEL avec les propriétés mécaniques requises^{124,161}. Riphaut *et al.* ont ainsi mené une étude sur l'enduction du $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ avec cinq liants (le polyisobutylène (PIB), le styrène-butadiène (SBR), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyéthylène vinyle acétate (PEVA) et le butadiène-acrylonitrile hydrogénés (HNBR)) en différentes quantités¹⁶². Les meilleures performances en terme de quantité de liant, de porosité de la SEL et de conductivité ionique ont été obtenues avec le HNBR suivi par le PIB et le PEVA.

Récemment Cao *et al.* ont développé un procédé de fabrication de SEL dans un système solvant-liant mais par évaporation sous vide plutôt que par enduction, ce qui leur a permis d'obtenir une membrane autoportante¹⁶¹. Ce sont les premiers à avoir utilisé de l'éthylcellulose, un polymère biosourcé, comme liant. L'éthylcellulose se dissout dans le toluène, un solvant compatible avec les électrolytes solides à

base de soufre. Ce système présente l'avantage de fournir une SEL autoportante, mais ne s'affranchit pas de la compatibilité nécessaire entre le liant, le solvant et l'électrolyte solide à base de soufre.

Incorporation de l'électrolyte dans une matrice

Cette méthode de fabrication permet de s'affranchir de l'utilisation de liant, et donc de ne pas être limitée par la compatibilité entre le liant et le solvant. Pour préparer ce type de SEL, l'électrolyte est d'abord dissous dans un solvant. Cette solution peut ensuite soit être infiltrée dans une électrode composite ou entre deux électrodes (Figure 39.a), ou enduite sur un collecteur de courant où une matrice rigide est ensuite ajoutée (Figure 39.b)^{98,124,137,165-167}. Dans ce cas-là, la résistance mécanique de la SEL est assurée par la matrice utilisée. Les propriétés de la matrice, comme sa tortuosité, sa stabilité chimique et thermique et ses propriétés mécaniques sont déterminantes pour les performances électrochimiques de la SEL¹²⁴. Cette méthode se heurte aussi à l'isolation ionique de la matrice et à des problèmes d'infiltration de l'électrolyte solide dans la matrice. Ainsi, comme pour la méthode par enduction avec les liants, la conductivité ionique de la SEL est réduite par rapport à l'électrolyte solide seul^{124,161}.

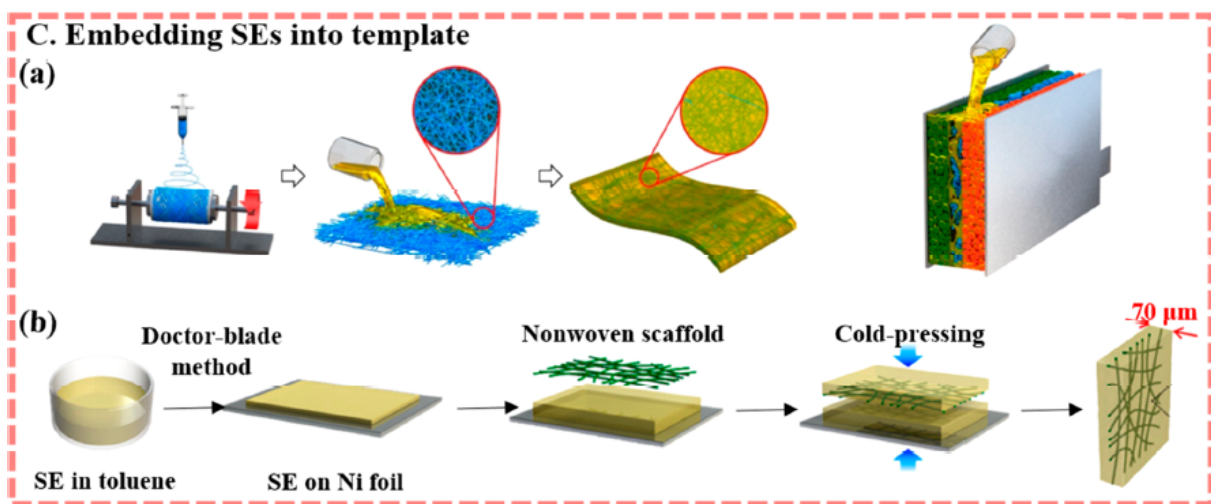


Figure 39 : Représentation schématique de la préparation de la SEL par incorporation de l'électrolyte dans une matrice¹²⁴.

Fabrication de la SEL par voie sèche avec ajout de liant

Pour éliminer les limitations liées au solvant, il est possible de fabriquer la SEL par voie sèche. Ce procédé consiste à mélanger l'électrolyte solide directement avec le liant, pour obtenir une pâte qui est ensuite densifiée (Figure 40)^{124,168}. Par rapport à une densification de l'électrolyte seul, l'avantage est que le liant choisi peut être un polymère conducteur et remplir la porosité de l'électrolyte solide inorganique. La structure et les propriétés mécaniques de la SEL peuvent ainsi être améliorées, ce qui permet de diminuer son épaisseur.

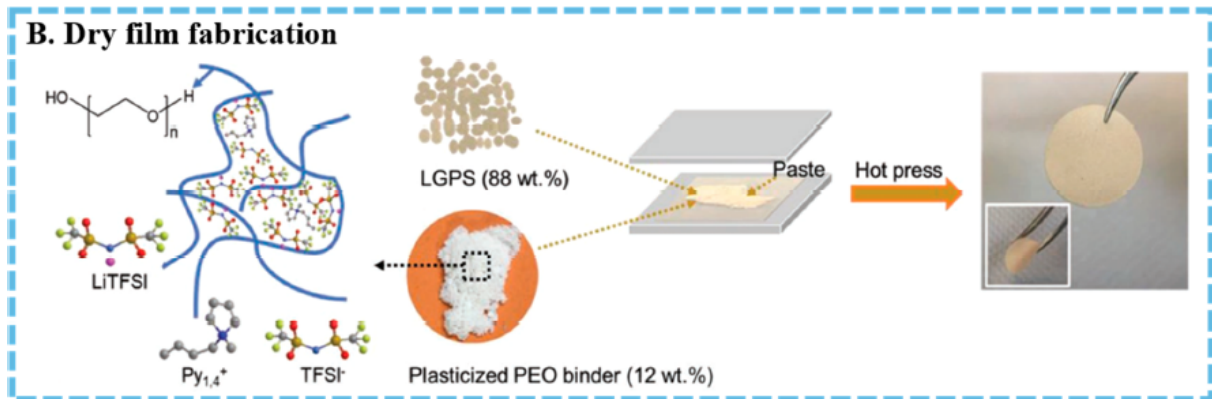


Figure 40 : Représentation schématique de la fabrication de la SEL par voie sèche avec ajout de liant¹²⁴.

Parmi ces trois méthodes de production de la SEL, celle qui est la plus compatible avec les procédés déjà existants pour les batteries Li-ion conventionnelles est l'enduction. Elle est aussi le moyen le plus sûr pour fabriquer des cellules de grandes tailles. Malgré les limitations de cette méthode dues à l'utilisation de solvant et de liant, nous l'utiliserons dans nos travaux.

III.5.c. Fabrication des cellules

Design des cellules

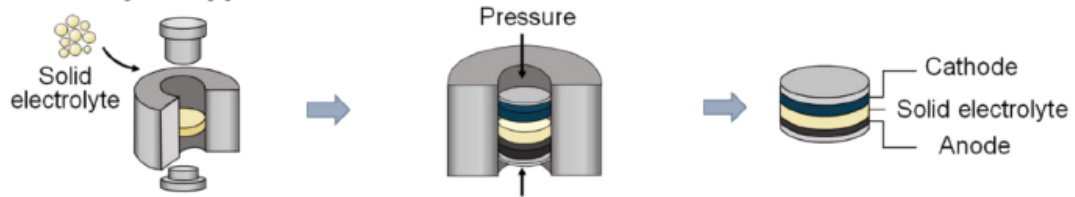
En plus de l'optimisation de chacune des couches des ASSBs, le design des cellules doit être réfléchi pour permettre une optimisation de la densité d'énergie^{124,169}. Les designs utilisés en électrolyte liquide ne peuvent pas tous être réutilisés à cause des propriétés mécaniques de l'électrolyte solide.

À l'échelle des électrodes

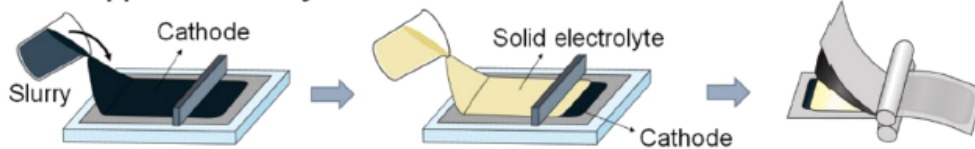
La cellule est l'élément central qui compose une batterie. Pour pouvoir envisager l'industrialisation des ASSBs, il est donc tout d'abord nécessaire de développer des procédés de fabrication d'une cellule compatibles avec les contraintes d'une production à grande échelle. De nombreux aspects ont déjà été évoqués précédemment, notamment au niveau de la production de chaque électrode et du séparateur. L'enjeu est maintenant d'assembler chaque élément de la cellule. La Figure 41 résume les différentes techniques de production d'une cellule tout-solide développées dans la littérature¹⁰⁴.

La première technique, par densification progressive de chaque poudre, est celle utilisée au laboratoire pour étudier par exemple de nouveaux matériaux dans des cellules avec un petit diamètre (Figure 41.a). Les méthodes b et c de la Figure 41 sont compatibles avec une production à plus grande échelle et sont de plus en plus développées dans la littérature. De plus, elles permettraient de faire des cellules bobinées ou « stack », à condition de réaliser des électrodes double-faces.

a Solid electrolyte-supported cell



b Cathode-supported two-layer cell



c Individual three-layer cell

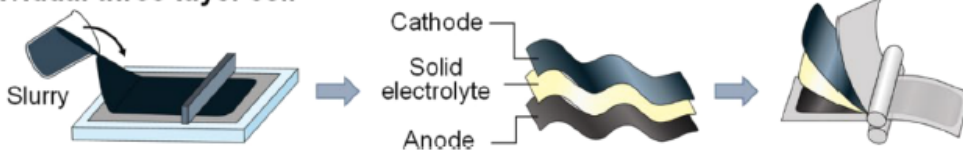


Figure 41 : Représentation schématique des différentes manières de préparer une cellule tout-solide¹⁰⁴.

À l'échelle de la cellule (stack – configuration bipolaire)

À l'échelle de la cellule, le design principalement développé pour les batteries tout-solide avec un SSE est le « stack » en configuration bipolaire, dans laquelle les cellules sont connectées en série^{47,165,170,171}. En électrolyte liquide, ce design impose une séparation entre chaque cellule (Figure 42.a)⁴⁷. L'avantage de cette configuration en ASSB est qu'il est possible d'éliminer cette séparation (Figure 42.b), permettant ainsi de réduire la quantité de matériaux ne servant pas à la production d'énergie et donc d'augmenter la densité d'énergie (Figure 42.c).

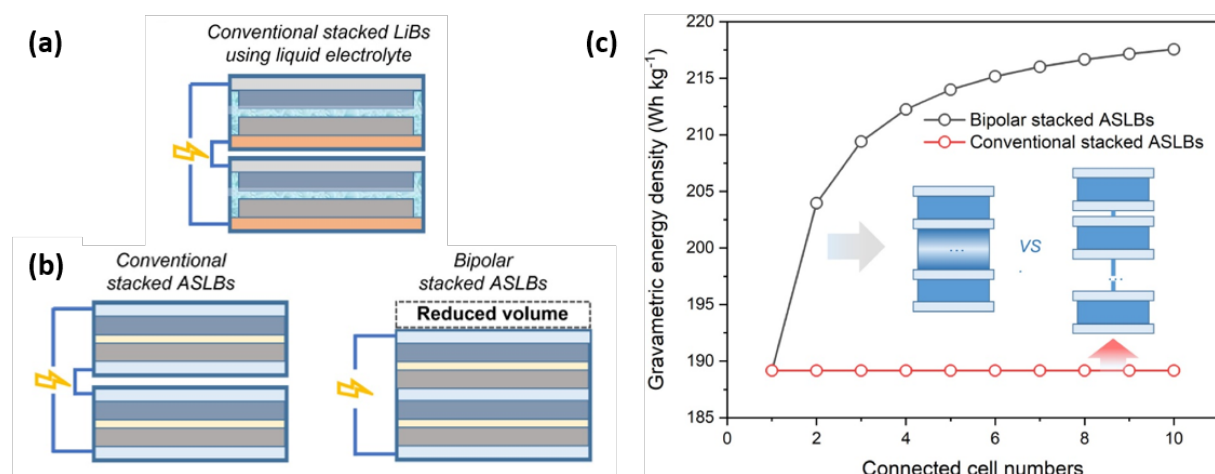


Figure 42 : Représentation schématique d'un pack de cellules connectées en série avec un électrolyte (a) liquide et (b) solide et (c) Évolution de la densité d'énergie en fonction du nombre de cellules connectées pour des cellules tout-solide en configuration bipolaire ou non⁴⁷.

Récemment Cao *et al.* ont utilisé cette configuration avec une électrode négative à base de nanoparticules de silicium, une électrode positive à base de NMC811 et avec du LPSCI comme électrolyte solide. Chaque couche autoportante est préparée par un procédé de filtration sous vide puis assemblée en configuration bipolaire⁴⁷. Ils ont ainsi réussi à obtenir une densité d'énergie de 204 Wh.kg⁻¹ avec une capacité spécifique initiale de 107 mAh.g⁻¹ et une rétention de capacité de 76 % au 30^{ème} cycle après cyclage à C/3.

Fabrication des cellules tout-solides à l'échelle industrielle

Plusieurs études s'interrogent sur la faisabilité et les exigences de l'industrialisation de batteries tout-solide avec un électrolyte à base de soufre^{169,172-174}. La fabrication de cellules tout-solide avec un SSE sur les lignes de production utilisées pour les batteries à électrolyte liquide semble pour l'instant peu probable en raison des exigences liées de la densification de la SEL et à l'instabilité du SSE avec l'humidité de l'air^{169,173}. Singer *et al.* ont cependant défini un procédé de mélange, enduction, calandrage et découpe qui serait compatible avec les attentes des industriels¹⁷⁴. En dehors du procédé en lui-même, la réactivité du SSE avec l'air semble être le point le plus limitant car impose la manipulation en boîte à gants ou en salle anhydre. Dans un autre article, Singer *et al.* ont examiné les contraintes relatives aux installations et aux atmosphères de production dans une usine¹⁷³. Ils ont montré que la fabrication en salle anhydre est plus rentable que la fabrication en boîte à gants, même si des précautions particulières à l'aide de capteurs d'humidité et de H₂S doivent être prises. Des efforts doivent aussi être fournis au niveau des matériaux utilisés pour diminuer leur réactivité, sans passer par des procédés augmentant le coût de production¹⁶⁹.

Conclusions et objectifs de la thèse

L'utilisation de silicium dans les batteries tout-solide avec un électrolyte à base de soufre semble être un bon compromis en terme de prix, de compatibilité et de densité d'énergie par rapport à l'utilisation de lithium métal. Cependant, de nombreux verrous doivent être levés avant de pouvoir commercialiser cette technologie.

Au niveau de l'électrolyte solide, plusieurs facteurs doivent être pris en considération, en particulier sa réactivité. Les électrolytes solides à base de soufre ont tendance à se décomposer à des températures élevées, lorsqu'ils entrent en contact avec des solvants polaires ou lorsqu'ils sortent de leur plage de stabilité électrochimique. Différentes stratégies ont été développées pour surmonter ces difficultés, telles que l'utilisation de solvants non polaires ou de SSE dont les produits de décomposition sont stables et conducteurs ioniques, comme le Li₆PS₅Cl, par exemple. Cependant, la principale problématique liée à la manipulation des SSE réside dans leur réactivité avec l'humidité de l'air ambiant, ce qui génère du H₂S, un gaz toxique. Néanmoins, en prenant certaines précautions, notamment en manipulant les SSE dans une atmosphère inerte ou à humidité contrôlée, ils se révèlent être de bons candidats pour une utilisation dans les batteries tout-solide. En effet, leur conductivité ionique élevée et leurs propriétés mécaniques les rendent compétitifs par rapport aux électrolytes liquides actuels et compatibles avec les procédés de mise en forme industriels déjà établis.

Le silicium est considéré comme un candidat idéal pour une utilisation en ASSBs, mais son utilisation est encore limitée en raison de son expansion volumique d'environ 300% lors de sa lithiation. Pour atténuer les problèmes liés à cette expansion, tels que la fragmentation et l'isolation des particules de silicium, différentes stratégies sont adoptées. Tout d'abord la structuration de l'électrode est primordiale et peut être optimisée en jouant sur des paramètres précis comme la

composition de l'électrode, son épaisseur, le choix de l'additif conducteur mais aussi sur les propriétés mécaniques du SSE et la pression appliquée pendant le cyclage. Le choix de la méthode de préparation de l'électrode a également un impact significatif. En effet, l'utilisation d'électrodes enduites améliore son homogénéité et ses performances à long terme. Le choix de la préparation de l'électrode a aussi un impact. Une autre stratégie consiste à structurer directement le matériau de silicium lui-même, en modifiant par exemple sa taille et sa morphologie, ainsi qu'en utilisant des composites Si/C.

Cette thèse porte sur la sélection et l'optimisation d'anodes silicium pour batterie tout-solide utilisant un électrolyte à base de soufre. Dans un premier temps, je détaille les limitations du système ainsi que ses optimisations. Le chapitre suivant porte sur la recherche de couples de matériaux silicium – électrolyte solide compatibles, avec l'étude de deux SSEs puis en testant le plus performant avec plusieurs types de matériaux silicium, différant par leurs tailles et leurs morphologies. Ensuite, j'analyse la réactivité spontanée entre le silicium et le SSE. Enfin, j'utilise le couple matériau silicium – SSE le plus performant et le plus stable dans des cellules Li-ion face à une électrode composite à base de NMC 622, à la fois dans un système tout-densifié et dans un système tout-enduit.

Chapitre 2

Optimisation du système silicium – électrolyte solide à base de soufre

Introduction

La structuration de l'électrode composite est essentielle pour réaliser des batteries tout-solide performantes. Elle est composée d'un mélange de silicium, qui permet le stockage du lithium, d'un électrolyte solide à base de soufre, qui assure la conductivité ionique et d'un additif conducteur qui garantit la conductivité électronique. La quantité et la nature de chaque élément doivent être soigneusement choisies afin d'assurer une bonne diffusion des ions lithium jusqu'aux particules de silicium et des électrons jusqu'au collecteur de courant.

Ainsi dans un premier temps, nous avons optimisé l'électrode composite, en sélectionnant la composition la plus appropriée, l'additif conducteur optimal et l'épaisseur idéale afin d'améliorer les performances électrochimiques. Ces travaux ont été réalisés sur des électrodes composites préparées par mélange de poudres, puis densification. Néanmoins, cette méthode de préparation rapide n'est pas viable pour une production à grande échelle de batteries tout-solide. C'est pourquoi, dans un deuxième temps, nous avons développé un procédé d'enduction de l'électrode composite. Pour ce faire, nous avons d'abord validé la possibilité de manipuler en salle anhydre et choisi des solvants et collecteurs de courant compatibles avec les matériaux utilisés dans l'électrode composite. Nous avons ensuite étudié plus en détail ces enductions en utilisant différents additifs conducteurs.

Ce chapitre se concentre donc sur l'optimisation de l'électrode composite préparée par mélange de poudres et par enduction.

I. Méthodes de fabrication et de caractérisations électrochimiques des cellules

Le protocole de fabrication des cellules tout-solide diffère de celui utilisé pour les batteries Li-ion conventionnelles à électrolyte liquide. En effet, dans un système tout-solide, l'électrolyte remplit à la fois le rôle de séparateur et de conducteur ionique. De plus, il doit être incorporé lors de la préparation de l'électrode composite car étant solide, il ne peut pas imprégner les pores de l'électrode après assemblage comme c'est le cas en électrolyte liquide.

Dans le cadre de cette thèse, deux méthodes de fabrication de cellules ont été développées en lien avec celles utilisées dans la littérature. La première consiste en une densification successive de chaque couche de la cellule. L'électrode composite est donc sous forme de poudre. La deuxième méthode développée est l'enduction de l'électrode composite, qui est compatible avec les procédés industriels existants¹²⁴.

Afin d'évaluer spécifiquement les propriétés électrochimiques du silicium, les cellules testées sont en configuration demi-pile face à un alliage de lithium-indium. Contrairement au lithium métal, cet alliage est relativement stable face à l'électrolyte solide à base de soufre. De plus son potentiel électrochimique est constant dans une large composition Li-In, ce qui en fait une référence idéale^{6,70}. Dans cette configuration, le silicium agit en tant qu'électrode positive, ce qui signifie que sa lithiation correspond à la décharge de la cellule, tandis que sa délithiation correspond à la charge.

I.1. Système par densification de poudres

Pour la méthode par densification de poudres, tout le processus est fait en boîte à gants. Une représentation schématique du procédé est présentée à la Figure 43.

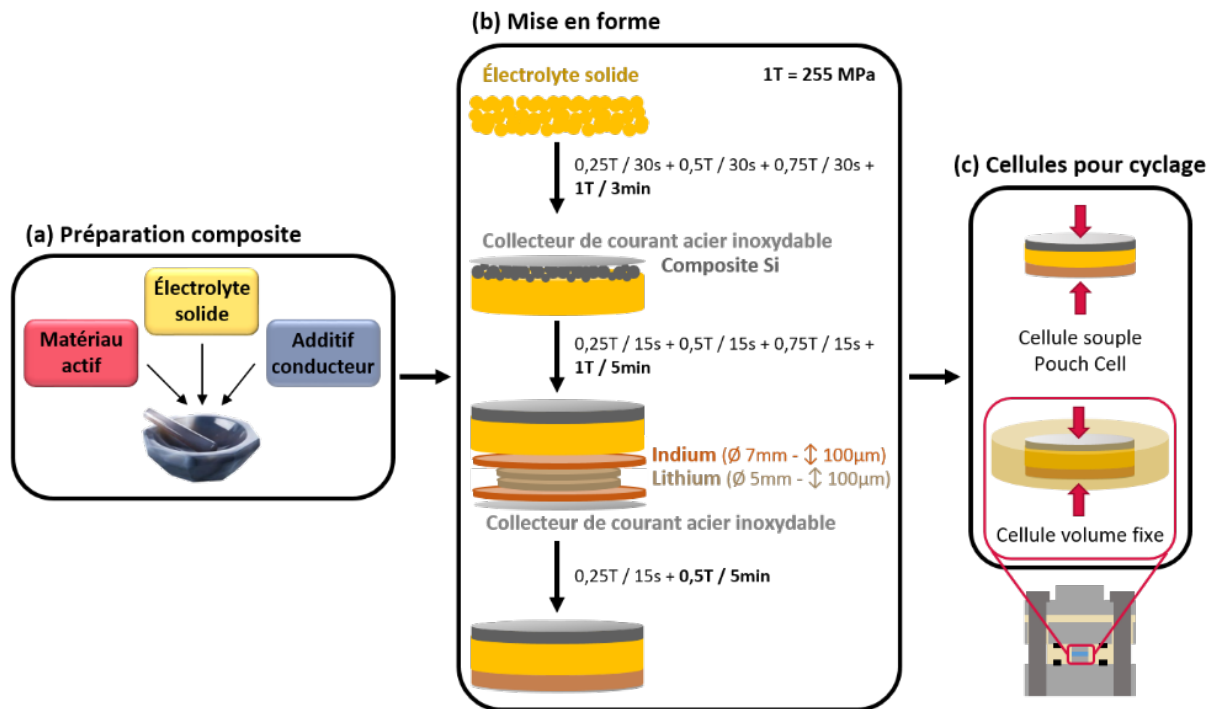


Figure 43 : Représentation schématique de la méthode de fabrication des cellules par densification de poudres.

Préparation de l'électrode composite

La première étape est la préparation de l'électrode composite (Figure 43.a). Pour cela, le matériau actif (le silicium), l'additif conducteur et l'électrolyte solide sont mélangés à un ratio défini au mortier pendant 15 min. Pour assurer un mélange le plus homogène possible, la quantité de poudre composite préparée doit être adaptée à la taille du mortier utilisé.

Mise en forme

La cellule tout-solide est ensuite fabriquée par densification progressive de chaque couche (Figure 43.b). Tout d'abord, 35 mg d'électrolyte solide sont densifiés à une pression de 255 MPa pendant 3 min. Cela permet d'obtenir une pastille d'électrolyte d'environ 620 µm avec une porosité proche de 10 %. La poudre composite est ensuite pressée à 255 MPa pendant 5 min sur la pastille d'électrolyte avec un collecteur de courant en acier inoxydable de 30 µm. Il est possible de combiner ces deux étapes en une seule en ajoutant directement au-dessus de l'électrolyte la poudre composite, puis en densifiant l'ensemble. Cette technique pourrait permettre d'améliorer l'interface entre le séparateur et l'électrode, mais elle est plus complexe à mettre en œuvre et augmente le risque de court-circuit après assemblage.

De l'autre côté de la pastille d'électrolyte, deux pastilles d'indium de 7 mm et deux pastilles de lithium de 5 mm avec un collecteur de courant en acier inoxydable sont ajoutées puis l'ensemble est pressé à 127 MPa pendant 5 min. Les feuilles de lithium et d'indium font chacune 100 µm d'épaisseur. Par cette technique, l'alliage Li-In se forme in-situ. Le ratio choisi de Li-In est de 38 mol% de lithium et 62 mol%

d'indium afin de rester dans la plage de stabilité de l'alliage pendant le cyclage¹²⁰. Contrairement à la couche d'électrolyte ou de l'électrode composite, la pression appliquée est seulement de 127 MPa pour éviter la pénétration du Li-In dans la porosité au niveau des joints de grains du séparateur ou des bords de la pastille. En effet, il a été montré dans la littérature qu'une pression excessive peut entraîner des court-circuits avec le lithium métal^{13,46,122,123,175}.

Choix des cellules pour le cyclage

L'évaluation des performances électrochimiques de la pastille fabriquée se fait soit dans des cellules souples dites pouch-cell, soit dans des cellules à volume fixe (Figure 43.c).

Dans le premier dispositif, la pastille fabriquée est détachée du moule de 13 mm de diamètre et placée dans un sachet souple thermoscellable. Cette étape se fait en salle anhydre. Le sachet est ensuite placé entre deux plaques en métal mises sous pression grâce à des ressorts.

Dans le deuxième cas, la fabrication et le cyclage se font dans la même cellule, de diamètre 7 mm. La pression est assurée par des vis serrées sous presse. Ces cellules à volume fixe présentent plusieurs avantages. Le premier est surtout pratique : il n'est plus nécessaire de détacher la pastille du moule, ce qui évite de la casser lors de la dernière étape de fabrication. Un deuxième avantage est que ce design permet de faire tout le montage en atmosphère inerte. Enfin, la pastille est maintenue dans un moule lors du cyclage ce qui évite la déformation de la pastille sous l'effet de la pression (Figure 44). C'est pour ces raisons que tous les résultats présentés dans ce chapitre sont fait dans ce type de cellule.

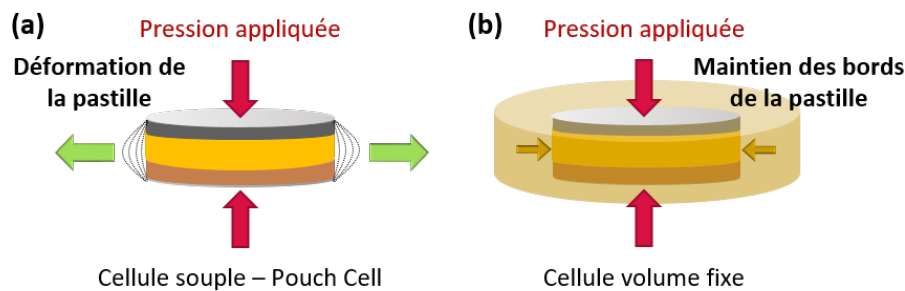


Figure 44 : Représentation schématique de l'effet de la pression sur la pastille dans (a) une cellule souple et (b) une cellule à volume fixe.

Une des contraintes du système tout-solide est le cyclage sous pression. La pression initiale de fermeture des cellules à volume fixe est de 127 MPa. Cette pression est suffisante pour maintenir le contact entre tous les éléments de l'électrode composite mais sans être trop élevée pour ne pas limiter la lithiation du silicium¹²⁷.

1.2. Système par enduction des électrodes composites

La deuxième méthode de fabrication permet de produire une plus grande quantité d'électrode composite, avec une meilleure homogénéité. Pour cela, un procédé d'enduction a été développé. Dans ce cas, tout le processus est réalisé en boîte à gants, sauf l'enduction qui est faite en salle anhydre. Une représentation schématique du protocole de fabrication est présentée à la Figure 45.

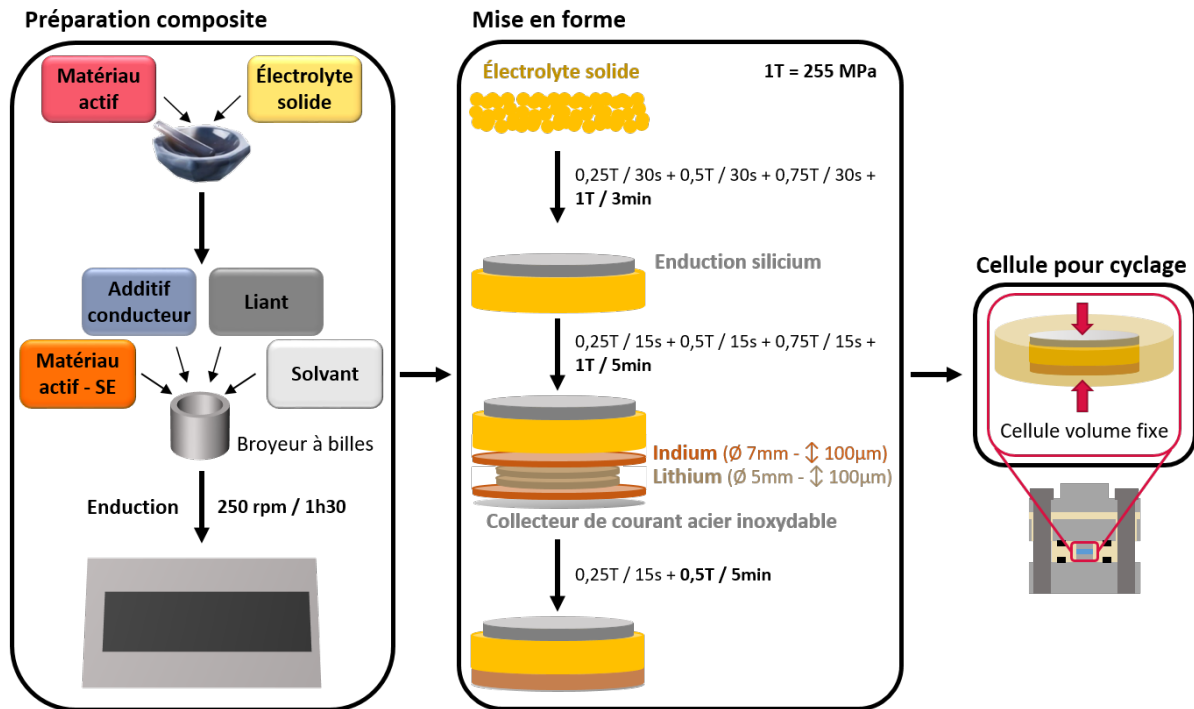


Figure 45 : Représentation schématique de la méthode de fabrication des cellules avec enduction de l'électrode composite.

Préparation de l'électrode composite

C'est principalement cette étape qui est modifiée par rapport au système par densification de poudres. Dans un premier temps, le matériau actif est mélangé au mortier avec l'électrolyte solide. Cette étape est importante lorsque des nanoparticules de silicium (SiNPs) sont utilisées, car cela permet de recouvrir les particules micrométriques d'électrolyte par le silicium, ce qui assure un bon contact entre le matériau actif et le SSE¹³⁸.

Dans un deuxième temps, le mélange matériau actif – SSE est placé dans un bol de broyage avec l'additif conducteur et le liant à un ratio défini. Pour ajuster la teneur en extrait sec de l'encre, il est aussi possible de rajouter du solvant. L'ensemble est mélangé à 250 rpm pendant 1h30. La vitesse de broyage choisie n'est pas trop élevée pour éviter toute réactivité entre le matériau actif et le SSE¹³⁶, mais n'a pas été optimisée ici.

L'encre est ensuite enduite en salle anhydre sur un collecteur de courant. La température de la table d'enduction est fixée à 20°C pendant tout le processus. Après le séchage de l'enduction, caractérisé par un changement de couleur, elle est placée en étuve sous vide à 80°C pendant une nuit pour éliminer toutes traces de solvant.

Mise en forme

Le procédé de mise en forme est le même que pour le système densifié. La seule modification concerne l'ajout d'une électrode enduite de 6 mm de diamètre obtenue à la place de la poudre composite. À cette étape, aucun collecteur de courant supplémentaire est ajouté.

Choix des cellules pour le cyclage

Grâce aux tests effectués avec le système densifié, des cellules à volume fixe ont été utilisées pour tous les tests de performances électrochimiques des électrodes. La pression de cyclage est maintenue à 127 MPa.

Le changement principal entre ces deux systèmes est au niveau de l'électrode composite. Pour chacun des deux protocoles, elle a été optimisée sur différents paramètres : sa composition, le choix de l'additif conducteur et son épaisseur pour l'électrode composite en poudre, et le choix du collecteur de courant, du solvant, du liant, et de l'additif conducteur pour l'électrode composite enduite.

I.3. Caractérisations électrochimiques – cyclage galvanostatique

Quel que soit le système utilisé, le programme pour effectuer les caractérisations électrochimiques est le même.

Après assemblage, les cellules sont testées sur un banc de test Biologic. Le programme de cyclage électrochimique utilisé est un « CC-CV ». Un courant constant est d'abord imposé à la cellule, et le potentiel est enregistré. Arrivé à une certaine limite en potentiel définie par l'utilisateur, ce potentiel est fixé et le courant est mesuré. C'est ce qu'on appelle aussi le « floating ». Cette étape permet de laisser le temps au système d'aller vers son état thermodynamiquement le plus stable, et donc d'assurer une lithiation plus profonde.

Dans notre cas, les cellules sont cyclées entre -0.6 V et 1 V vs Li^+/LiIn à une vitesse de C/20, c'est-à-dire que la charge ou la décharge se fait en 20 h. La contre-électrode utilisée étant un alliage de lithium-indium, tous les potentiels exprimés dans ce chapitre le seront vs. Li^+/LiIn . Ainsi les valeurs associées aux mécanismes de lithiation ou de délithiation du silicium sont toutes décalées de 0.6 V par rapport aux valeurs obtenues face à une électrode de lithium.

Toutes les valeurs de capacité spécifique données dans ce chapitre sont exprimées en mAh par gramme de silicium ($\text{mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$), et au moins deux cellules sont testées pour chaque paramètre.

II. Optimisation de l'électrode composite préparée par densification

De nombreux paramètres entrent en compte dans la fabrication de l'électrode composite, et peuvent influencer les performances électrochimiques. Dans cette partie, je me suis concentrée sur l'optimisation de la composition de l'électrode et sur le choix de l'additif conducteur le plus adapté. Ces deux études ont été réalisées dans le cadre du stage de master 1 de Jade LAURIER que j'ai encadré. Dans un second temps, l'influence de l'épaisseur de l'électrode composite a été étudiée.

II.1. Optimisation de la composition de l'électrode composite

La composition de l'électrode composite est un paramètre primordial. En effet, chaque composant joue un rôle essentiel : l'électrolyte assure la conductivité ionique, l'additif conducteur la conductivité électronique, et le silicium permet le stockage du lithium et définit donc la capacité du système. Pour améliorer la densité énergétique, la quantité de silicium doit être maximisée, mais sans que ce soit au détriment des conductivités ioniques ou électroniques. Un compromis doit donc être trouvé.

Le système choisi pour cette étude est constitué de nanoparticules de silicium avec revêtement carbone (SiNPsC) de Nanomakers, de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCI) de NEI Corporation et de VGCF (Vapor Grown Carbon Fibers) de Showa Denko. Cet additif conducteur est choisi car il limite la décomposition du LPSCI, ce qui en fait le plus adapté d'après la littérature^{110,131,156}.

Quatre ratios SiNPsC : LPSCI : VGCF sont testés dans cette étude, dont le but est d'augmenter la proportion de SiNPsC. Pour chaque nouvelle composition, au moins un paramètre reste constant par rapport à la référence, constituée de 30 wt% de SiNPsC, 50 wt% de LPSCI et 20 wt% de VGCF. Pour cela, deux approches sont utilisées. La première part du principe que la conductivité ionique est limitante dans l'électrode. La quantité de LPSCI est maintenue à 50 wt%, et la quantité de VGCF est réduite (Figure 46.a). La deuxième approche suppose que c'est la conductivité électronique qui est limitante, et donc maintient la part de VGCF en diminuant celle d'électrolyte (Figure 46.b).

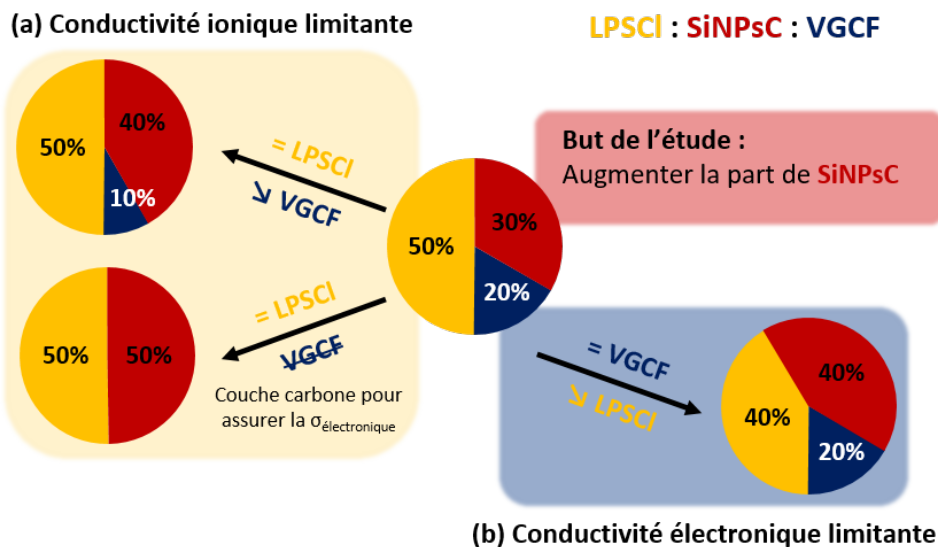


Figure 46 : Représentation schématique du protocole d'étude de l'optimisation de la composition de l'électrode composite.

Pour chaque composition, au moins deux cellules sont préparées selon le protocole décrit dans la partie I.1, sauf pour la référence. Les résultats électrochimiques après cyclage galvanostatique à C/20 sont présentés à la Figure 47.

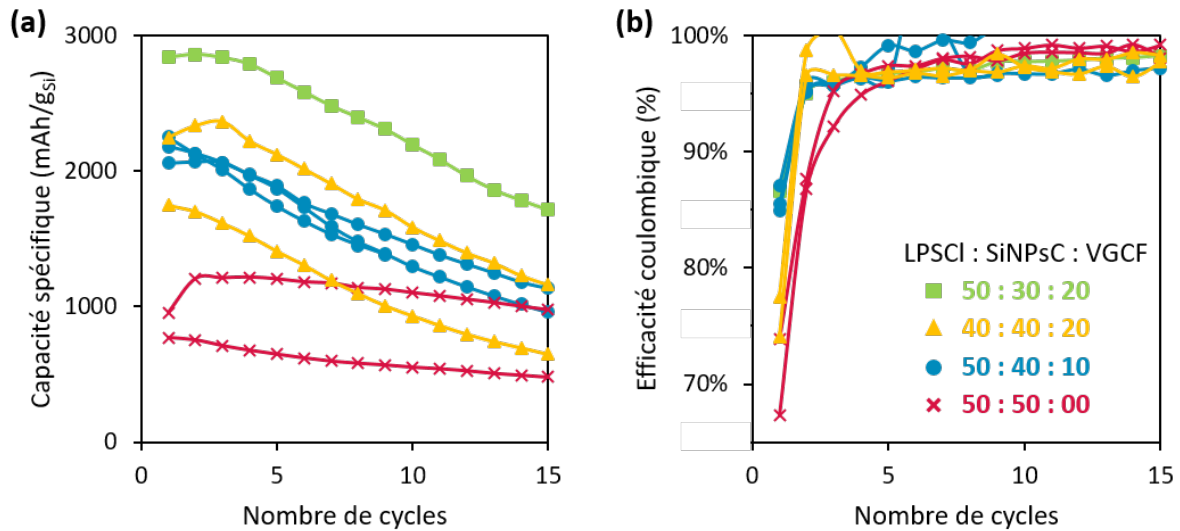


Figure 47 : (a) Capacité spécifique en délithiation et (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour les quatre compositions de l'électrode composite avec une seule cellule pour la référence 30 : 50 : 20 (carré vert), 3 cellules pour 50 : 40 : 10 (rond bleu), 3 cellules pour 40 : 40 : 20 (triangle jaune) et 2 cellules pour 50 : 50 : 00 (croix rose).

Réduction de la quantité de VGCF – conductivité ionique limitante

Les deux compositions dans lesquelles la quantité de VGCF est réduite sont la 50 : 40 : 10 en bleu et la 50 : 50 en rose.

Pour la composition 50 : 50, cinq cellules sont préparées, mais seulement deux donnent des résultats électrochimiques à peu près cohérents. Les performances de ces cellules ne seront donc pas commentées par manque de reproductibilité. Il est néanmoins possible de conclure que le revêtement carboné à la surface des nanoparticules de silicium n'est pas suffisant pour assurer un réseau conducteur électronique robuste au sein de l'électrode composite.

La capacité spécifique initiale en délithiation de la composition 50 : 40 : 10 est plus faible que la référence, avec 2160 mAh.g⁻¹ en moyenne contre plus de 2800 mAh.g⁻¹. Diminuer la quantité de VGCF de 20 à 10 wt% empêche donc la création d'un réseau conducteur électronique suffisant dans l'électrode. Les performances en cyclage sont aussi plus stables pour la référence, avec une rétention de capacité au 15^{ème} cycle de 60 % par rapport à 49 % pour la composition 50 : 40 : 10. Ce phénomène peut s'expliquer par une augmentation des contraintes mécaniques subies par l'électrode pendant le cyclage. En effet, la quantité de silicium est plus importante pour une épaisseur similaire d'électrode. Les phénomènes de dégradation associés aux changements volumiques du silicium lors de sa lithiation sont donc exacerbés. Ainsi, du silicium est potentiellement isolé du reste de l'électrode composite plus rapidement dans le composite en contenant 40 wt% par rapport à celui en contenant seulement 30 wt%. L'efficacité coulombique initiale (ECi) est par contre maintenue entre les deux compositions.

Réduction de la quantité de LPSCI – conductivité électronique limitante

De même, réduire la quantité de LPSCI engendre une chute de la capacité spécifique initiale (2000 mAh.g⁻¹ en moyenne) et de la rétention de capacité au 15^{ème} cycle (45 %). L'efficacité coulombique initiale est aussi plus faible, de seulement 76 % contre 86 % pour la référence. Queminn *et al.* ont montré dans des électrodes à base de NMC qu'entre 2 et 10 wt% de VGCF, la résistance ionique de l'électrode est multipliée par 3¹⁵⁶. Or, dans cette composition 40 : 40 : 20, la quantité élevée de VGCF est maintenue alors que la quantité de LPSCI est réduite. Les performances plus faibles

peuvent donc certainement s’expliquer par une nette augmentation de la résistance ionique au sein de l’électrode composite.

Les deux approches choisies, à savoir soit la diminution de la quantité de VGCF, soit de celle de LPSCI, sont défavorables au bon fonctionnement des cellules. En étudiant plus en détail l’allure des courbes galvanostatiques lors de la première lithiation (Figure 48), il apparaît que diminuer la quantité de LPSCI soit l’approche la plus défavorable. En effet, la polarisation est plus importante : une surtension de 0.05 V est nécessaire pour atteindre les mêmes mécanismes de lithiation que la référence. De plus, il semble qu’il y ait moins de SEI pour la composition 40 : 40 : 20, donc la diminution de l’ECi pourrait également être liée à de la perte de percolation ionique lors de cyclage à cause des changements volumiques du silicium.

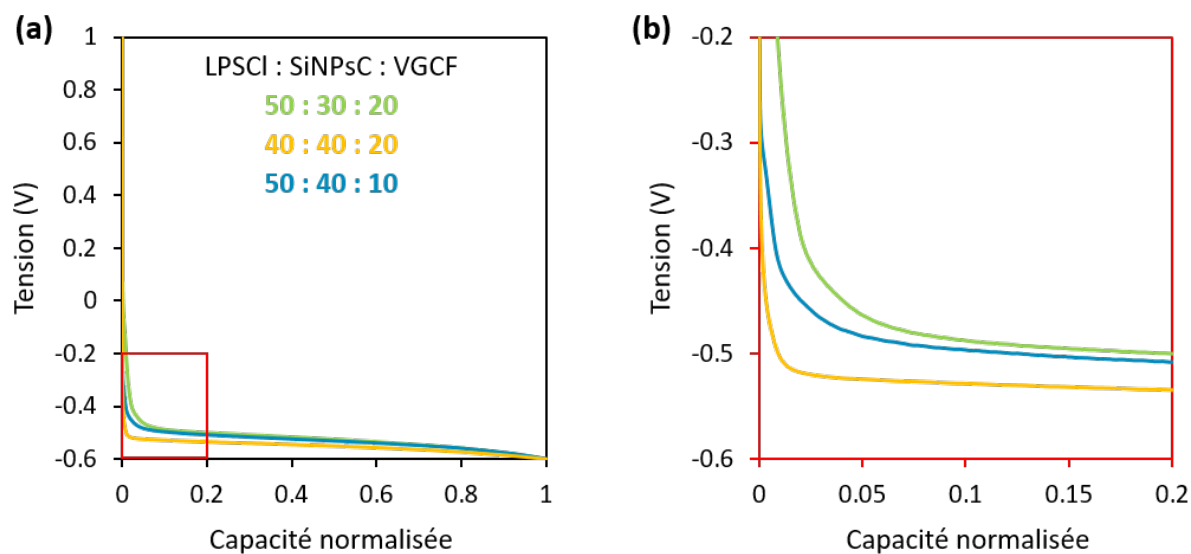


Figure 48 : (a) Courbe galvanostatique normalisée lors de la première décharge pour trois ratios différents et (b) zoom sur le début de la décharge.

Conclusion – choix de la composition

Ainsi la composition finale retenue est celle de référence, à savoir 30 wt% de SiNPsC, 50 wt% de LPSCI et 20 wt% de VGCF car c’est la seule qui permet de garantir de bonnes conductivités ionique et électronique (Figure 49). Pour pouvoir augmenter la quantité de silicium dans l’électrode composite, il faudrait plutôt essayer de garder le rapport LPSCI – VGCF constant pour pouvoir garder un bon équilibre entre conductivité ionique et conductivité électrique.



Figure 49 : Représentation schématique de la structure de l’électrode composite selon sa composition.

II.2. Influence de la nature de l'additif conducteur

Pour obtenir un réseau conducteur robuste et une distribution de courant homogène, l'additif conducteur doit aussi être choisi judicieusement. Comme développé dans le chapitre 1, la morphologie et la réactivité de cet additif ont un impact sur les performances électrochimiques^{131,133,134,139,155,156}.

II.2.a. Caractérisation des matériaux

Dans cette partie, trois additifs conducteurs sont testés :

- Du VGCF : fibres de carbone d'environ 10 μm de long et 150 nm de diamètre, avec une surface spécifique de $12 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Figure 50.a)
- Du Super P : nanoparticules de carbone d'environ 50 nm de diamètre, avec une surface spécifique de $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Figure 50.c)
- Des MWCTs : nanotubes de carbone à multi-parois d'un diamètre d'une dizaine de nanomètres pour une longueur d'une centaine de nanomètres, avec une surface spécifique pouvant aller de 100 à $1315 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ en fonction du nombre de parois^{176,177} (Figure 50.e)

Ces additifs conducteurs sont testés électrochimiquement en utilisant la composition optimisée avec le VGCF, à savoir 30 wt% de SiNPsC, 50 wt% de LPSCI et 20 wt% d'additif conducteur. Il est néanmoins important de noter que cette composition a été optimisée pour le VGCF, mais ce n'est probablement pas la meilleure composition pour les autres additifs. En effet, la morphologie et la surface spécifique de ces matériaux sont complètement différentes. Typiquement, l'utilisation de MWCTs pourrait permettre de diminuer la quantité d'additif conducteur dans l'électrode composite sans diminuer la conductivité ionique.

Quel que soit l'additif utilisé, l'électrode composite sous forme de poudre semble être bien homogène, avec un bon contact entre le silicium et l'électrolyte (Figure 50.b,d,f). L'analyse est cependant plus complexe sur les images MEB avec le Super P car sa morphologie est très similaire à celle des SiNPsC (Figure 50.d).

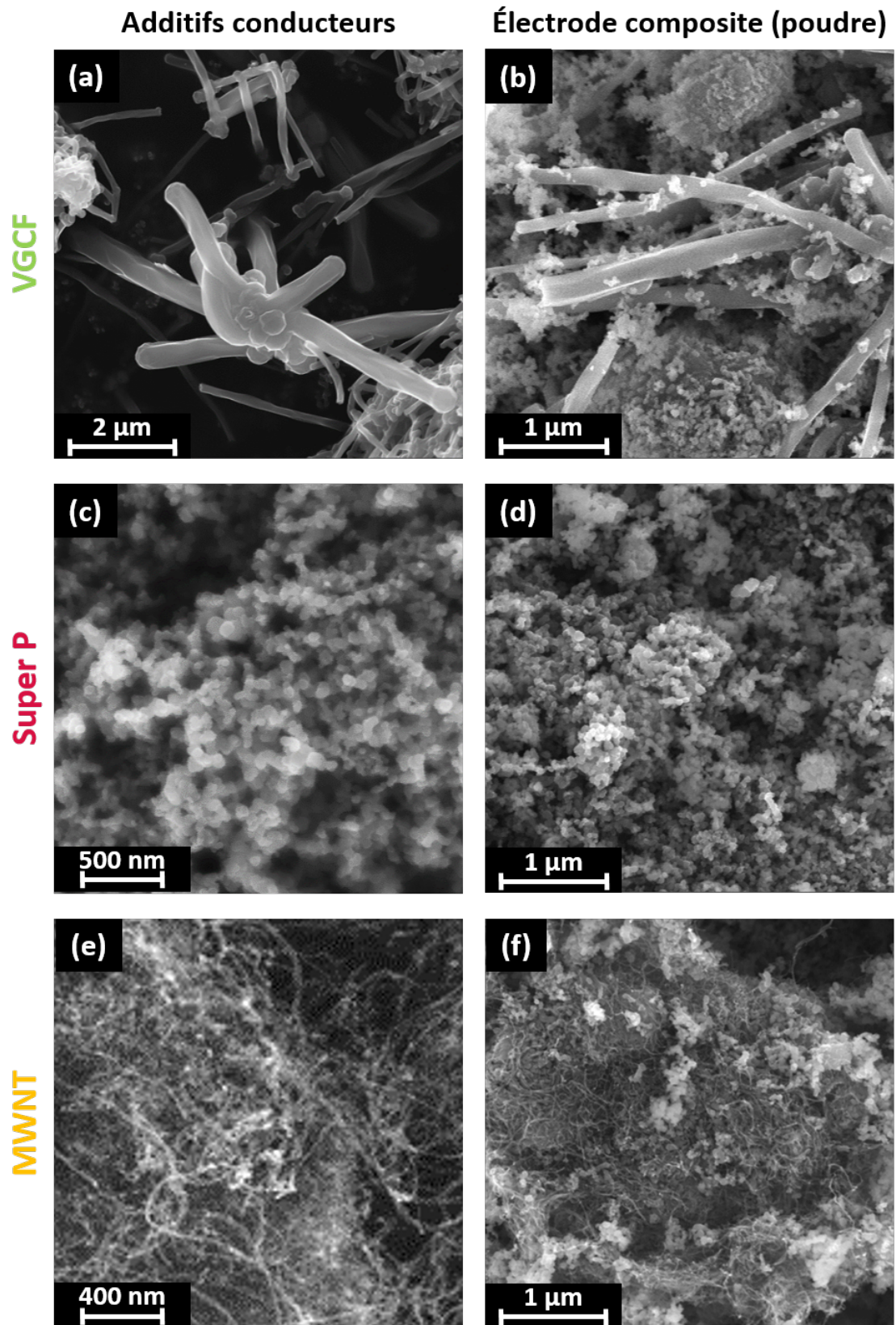


Figure 50 : Images MEB des (a, c, e) additifs conducteurs seuls et (b, d, f) des poudres composites avec (a, b) du VGCF, (c, d) du Super P et (e, f) des MWNTs.

II.2.b. Caractérisations électrochimiques

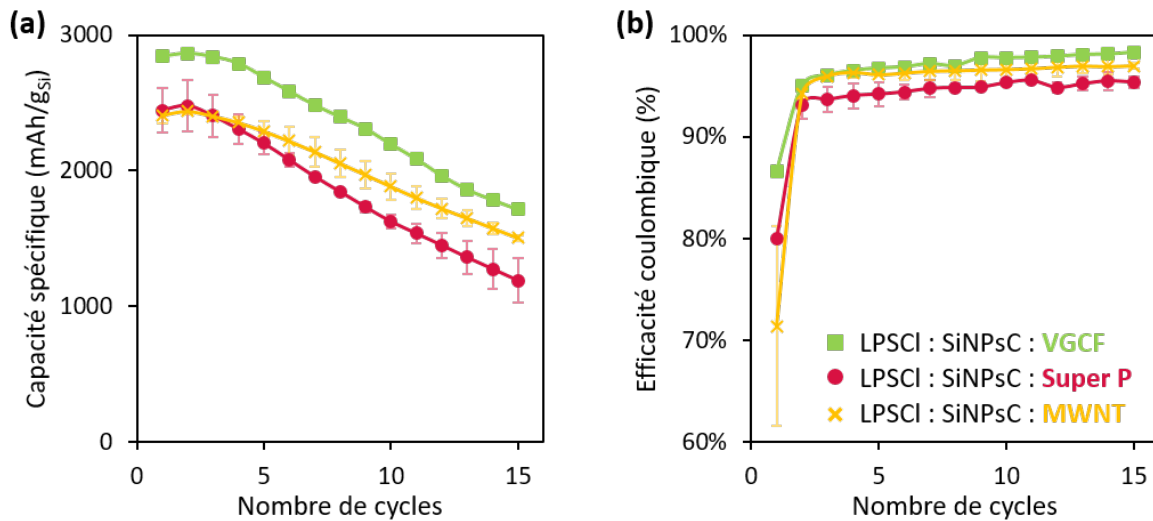


Figure 51 : (a) Capacité spécifique en délithiation et (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour les trois additifs conducteurs testés dans une électrode LPSCI : SiNPsC : AC à ratio de 50 : 30 : 20 avec les carrés verts pour le VGCF, les ronds roses pour le Super P et les croix jaunes les MWCT. Moyennes sur 2 cellules.

La capacité spécifique initiale en délithiation (Figure 51.a) est légèrement supérieure pour l'électrode avec du VGCF, avec 2800 mAh.g^{-1} contre 2400 mAh.g^{-1} pour celles avec le Super P et les MWCTs. Après 15 cycles, la capacité chute à 1700 , 1200 et 1500 mAh.g^{-1} pour les électrodes avec respectivement du VGCF, du Super P et des MWCTs. Les meilleures rétentions de capacité sont ainsi obtenues avec les MWCTs (62 %) et le VGCF (60 %) par rapport aux 49 % obtenus avec le Super P. Au niveau de l'efficacité coulombique initiale (Figure 51.b), elle est plus faible pour le système avec des MWCTs (71 %), et augmente avec le Super P (80 %) et le VGCF (87 %). Les additifs conducteurs avec la plus grande surface spécifique sont les MWCTs suivi du Super P et enfin du VGCF. La plus faible ECI est obtenue avec l'additif conducteur avec la plus grande surface spécifique, ce qui est cohérent avec la formation d'une plus grande quantité de SEI.

Les moins bonnes performances obtenues avec le Super P peuvent être expliquées en s'appuyant sur des études de la littérature. Il a été constaté que le Super P est à l'origine d'une décomposition plus rapide de l'électrolyte solide à base de soufre en cours de cyclage, et sa surface spécifique élevée accélère ce phénomène^{110,131,156}. De plus, la morphologie du Super P ne permet pas forcément d'avoir un réseau conducteur robuste dans l'électrode. En effet, Trevey *et al.* ont comparé du noir d'acétylène et des MWNTs dans une électrode composite à base de SiNPs¹³⁴. L'utilisation de MWNTs a permis une augmentation significative de la capacité spécifique et de la stabilité du cyclage, ce qui a été attribué à leur morphologie permettant de maintenir un bon contact électronique avec les SiNPs pendant le cyclage. De plus, malgré leur grande surface spécifique, les MWNTs ne semblent pas réagir avec le SSE après le 1^{er} cycle, et permettent la formation d'un réseau conducteur robuste qui est maintenu pendant au moins 15 cycles¹³⁴.

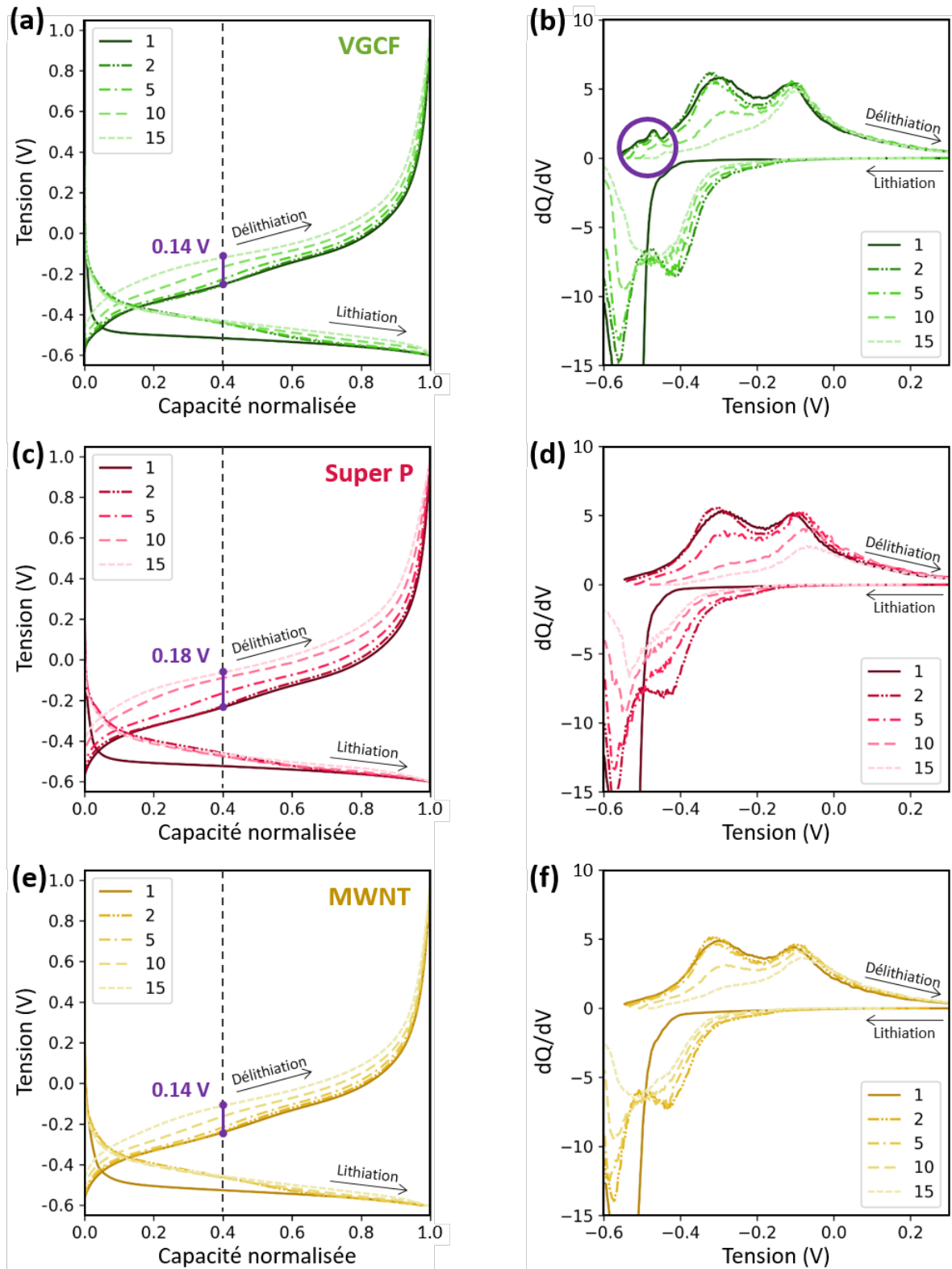


Figure 52 : (a, c, e) Courbes galvanostatiques normalisées et (b, d, f) courbes dQ/dV des électrodes composites contenant (a, b) du VGCF, (c, d) du Super P et (e, f) des MWNTs.

L'analyse des courbes galvanostatiques normalisées (Figure 52.a,c,e) confirme la plus grande réactivité du Super P dans le système utilisé. C'est en effet avec cet additif que l'augmentation de la polarisation au cours du cyclage est la plus importante. La surtension nécessaire pour atteindre 40 % de la capacité augmente de 0.18 V entre le 2^{ème} et le 15^{ème} cycle pour les cellules contenant du Super P

contre 0.14 V pour celles avec de VGCF et des MWNTs. Ce phénomène est caractéristique de l'apparition d'une résistance interne supplémentaire en cours de cyclage. Les courbes dQ/dV (Figure 52.b,d,f) mettent en évidence les pics attendus pour la lithiation et la délithiation de nanoparticules de silicium. Pour l'électrode avec du VGCF (Figure 52.b), des pics supplémentaires entourés en violet sont observés, et correspondent à la délithiation du VGCF.

Conclusion – choix de l'additif conducteur

Les moins bonnes performances obtenues avec le Super P ne peuvent pas uniquement être liées à sa surface développée puisque celle des MWNTs est plus élevée, ce qui s'est traduit par une ECI plus faible. Ainsi, il accélère probablement la décomposition de l'électrolyte tout au long du cyclage et n'est donc pas adapté à notre système. Des analyses complémentaires, comme de la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Le VGCF et les MWNTs sont des additifs conducteurs intéressants dans notre système. Le VGCF permet d'obtenir un réseau conducteur large dans l'électrode, tandis que les MWNTs vont plutôt donner un réseau conducteur fin (Figure 53). De plus, étant donné que la composition a été optimisée pour les VGCF, les performances pourraient être encore améliorées avec les MWNTs. En effet, en raison de leur taille, morphologie et surface spécifique, il serait possible de construire un bon réseau conducteur dans l'électrode en utilisant moins de 20 % en masse. On pourrait également envisager d'utiliser un mélange de VGCF et de MWNTs pour bénéficier à la fois du réseau conducteur global des VGCF et du réseau plus local des MWNTs.

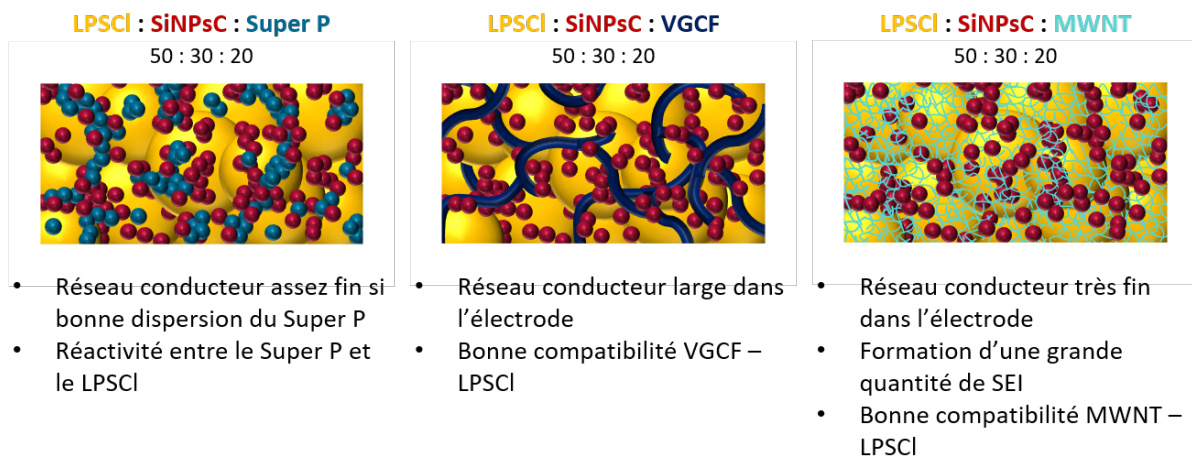


Figure 53 : Représentation schématique de la structure de l'électrode composite en fonction de l'additif conducteur utilisé.

Par la suite, pour les électrodes composites en poudre, uniquement le VGCF sera utilisé car il est beaucoup plus facile à manipuler.

II.3. Influence de l'épaisseur de l'électrode composite

Le but de cette étude est de connaître les limitations en terme d'épaisseur de l'électrode composite. Cette étude a été réalisée avec une électrode composite constituée de nanofils de silicium (SiNWs), de LPSCI et de VGCF au ratio 30 : 50 : 20.

En premier lieu, des courbes d'étalonnage de l'épaisseur en fonction de la masse ont été faites pour chaque matériau. Les données obtenues pour les électrodes composites à base de SiNWs sont

présentées à la Figure 54. Grâce à ces données, il est possible de déduire l'épaisseur et la porosité de l'électrode composite grâce à la masse introduite lors de la fabrication des cellules à volume fixe. Les épaisseurs données dans cette partie sont donc des épaisseurs calculées et pas mesurées.

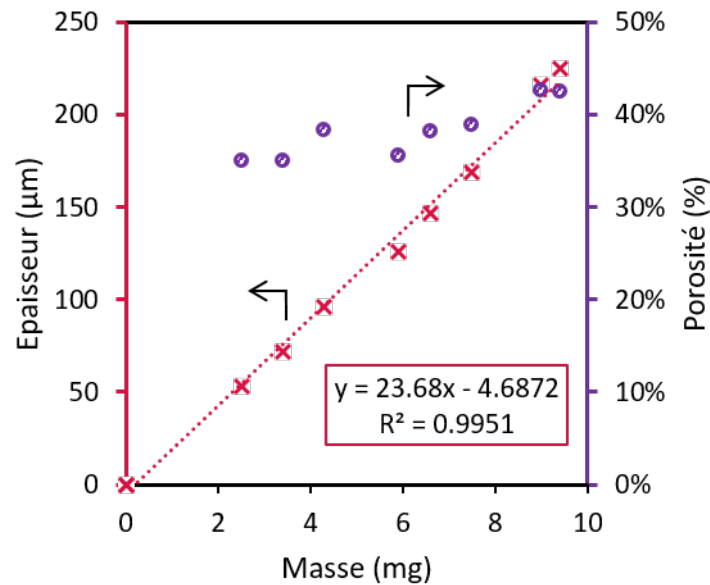


Figure 54 : Épaisseur et porosité de l'électrode composite à base de SiNWs après densification pendant 5 min à 255 MPa en fonction de la masse de poudre composite.

Quatre épaisseurs d'électrodes composites ont été testées (Figure 55) :

- 30 μm qui correspond à 1.5 mg d'électrode composite
- 65 μm qui correspond à 3 mg d'électrode composite
- 100 μm qui correspond à 4.5 mg d'électrode composite
- 135 μm qui correspond à 6 mg d'électrode composite

La porosité est similaire quelle que soit l'épaisseur de l'électrode composite, autour de 37 %.

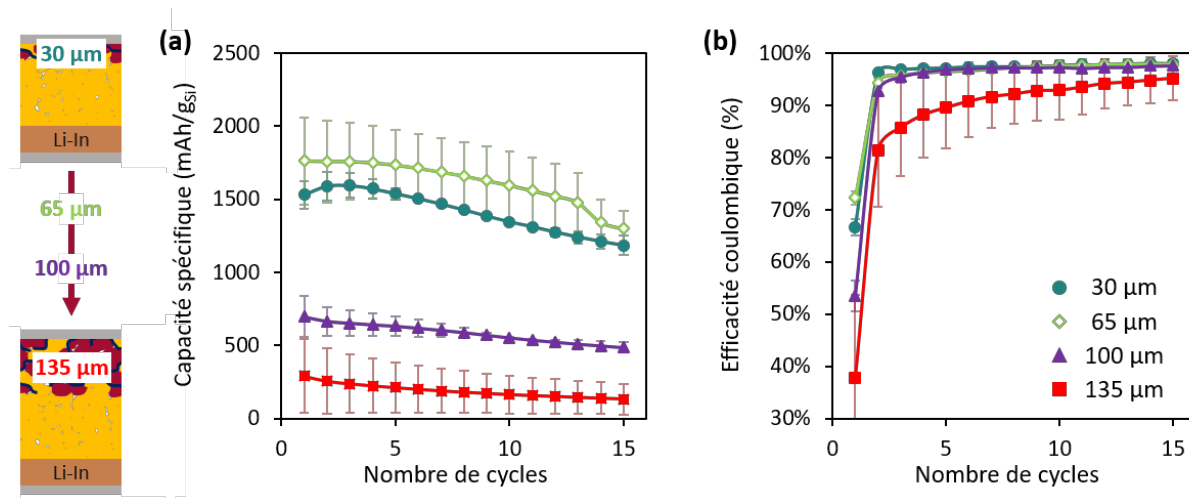


Figure 55 : (a) Capacité spécifique en délithiation et (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour différentes épaisseurs d'électrode composite : 30 μm en rouge, 65 μm en gris, 100 μm en vert foncé et 135 μm en vert clair. Moyenne sur 2 ou 3 cellules.

L'épaisseur de l'électrode composite a un impact significatif sur la capacité spécifique et l'efficacité coulombique. Pour des épaisseurs de 30 et 65 μm , la capacité spécifique initiale en délithiation dépasse 1500 mAh.g^{-1} , mais dès que l'épaisseur dépasse 100 μm , elle est inférieure à 700 mAh.g^{-1} . Les cellules avec 135 μm d'électrode composite présentent la capacité spécifique la plus faible, mais aussi une très faible rétention de capacité au 15^{ème} cycle de seulement 50 %, et une efficacité coulombique initiale inférieure à 40%. Les cellules avec 100 μm d'électrode composite ont également une faible capacité spécifique et une ECI très faible, mais une rétention de capacité de 72%, similaire à celles obtenues avec des épaisseurs plus faibles. Ces mauvaises performances s'expliquent à la fois par des problèmes de diffusion au sein de l'épaisseur de l'électrode composite, et par l'inaccessibilité du silicium dans certaines parties de l'électrode. Entre 30 et 65 μm d'épaisseur, les performances sont similaires en termes de capacité spécifique, de rétention de capacité et d'efficacité coulombique. Cependant, étant donné la difficulté de peser seulement 1,5 mg d'électrode composite, nous avons choisi de travailler avec 3 mg, ce qui correspond à une épaisseur d'environ 65 μm pour les électrodes composites contenant des SiNWs comme matériau actif.

Des études similaires ont été réalisées avec des SiNPsC et du μSi comme matériaux actifs dans l'électrode composite. Les conclusions sont les mêmes : au-delà d'une certaine épaisseur, les performances se détériorent.

Conclusions sur l'optimisation de l'électrode composite préparée par densification

- ✓ La composition optimale de l'électrode est de 30 : 50 : 20 pour Si : LPSCI : AC
- ✓ Le VGCF est choisi comme additif conducteur de référence, mais les MWCTs présentent aussi des résultats très prometteurs
- ✓ Le système utilisé est limité en épaisseur : 3 mg de composite, correspondant à environ 65 μm avec les SiNWs, est un paramètre qui permet d'obtenir de bonnes performances tout en étant relativement précis au niveau de la pesée

III. Optimisation de l'électrode composite préparée par enduction

Comme discuté dans le chapitre précédent, il est essentiel de développer des procédés de fabrication des électrodes compatibles avec ceux existants déjà dans l'industrie. Or les électrodes préparées par densification ne conviennent pas d'un point de vue industriel car elles ne permettent pas l'utilisation d'un procédé continu. La préparation des électrodes par enduction offre donc plusieurs avantages : elle permet de passer à des échelles plus grandes et offre un meilleur contrôle de la qualité de l'électrode composite. En utilisant une encre à la place du mélange de poudres, il est possible de mieux contrôler l'homogénéité du mélange, ainsi que l'épaisseur et la quantité de matériau actif dans l'électrode composite.

Cependant, plusieurs défis doivent être résolus. L'électrolyte solide à base de soufre se décompose en présence d'humidité et dans de nombreux solvants. Il réagit aussi avec le cuivre, qui est le collecteur de courant couramment utilisé pour l'enduction de l'électrode négative. Ainsi, dans cette partie, nous avons tout d'abord validé la manipulation du SSE en salle anhydre. Nous avons ensuite sélectionné le collecteur de courant adapté à notre système. Enfin, le solvant, la quantité de liant et la composition de l'électrode ont été optimisés pour obtenir une enduction de bonne qualité.

J'ai pu développer l'enduction des électrodes LPSCI – silicium grâce à l'aide de Marian PERREY, ingénieur en CCD au laboratoire L2PC, qui avait commencé des travaux sur l'enduction d'électrodes LPSCI – NMC. Le choix du liant a notamment été fait sur la base de ses travaux.

III.1. Ajustement de certains paramètres avec des électrodes composites en poudre

III.1.a. Manipulation en salle anhydre (atmosphère à humidité contrôlée)

L'étape d'enduction des électrodes composites peut se faire soit en boîte à gants, soit en salle anhydre, où le point de rosée est à -50°C (40 ppm H_2O). Cependant, l'enduction est nettement plus facile à réaliser en salle anhydre, même si la présence d'humidité peut entraîner une dégradation de l'électrolyte solide à base de soufre^{72-74,107}. Afin de vérifier que les performances électrochimiques ne sont pas affectées, j'ai comparé des cellules préparées en salle anhydre et en boîte à gants (Figure 56). Dans les deux cas, la poudre composite est préparée en boîte à gants, en utilisant des nanofils de silicium comme matériau actif.

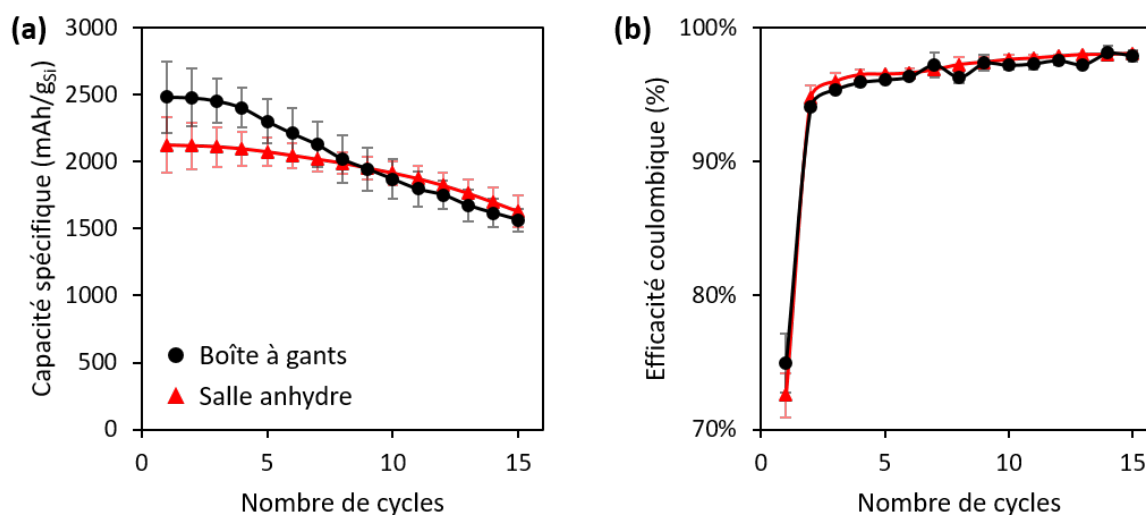


Figure 56 : (a) Capacité spécifique en délithiation et (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles selon si la préparation de la cellule est faite en boîte à gants (en noir) ou en salle anhydre (en rouge).

La capacité spécifique et l'efficacité coulombique ne semblent pas impactées par la manipulation en salle anhydre. En effet, même si la capacité spécifique initiale est légèrement plus faible pour les cellules préparées en salle anhydre, cette différence ne semble pas vraiment significative au vu des barres d'erreur. De plus, ces tests ont été fait avant rénovation de la salle anhydre, dans une zone où le point de rosée était à -40°C . Depuis, il est possible de manipuler dans une zone réservée aux électrolytes solides à base de soufre, où le point de rosée est de -50°C , passant ainsi d'environ 130 ppm d'eau à 40 ppm. Ce résultat est cohérent avec celui de Chen et Al., qui ont montré récemment que l'exposition du LPSCI en salle anhydre avec un point de rosée de -45°C affecte peu sa structure et sa conductivité ionique¹⁰⁷.

Pour l'instant, uniquement l'étape d'enduction est réalisée en salle anhydre. Des tests complémentaires sont nécessaires pour valider la préparation complète en salle anhydre.

III.1.b. Choix du collecteur de courant

Le collecteur de courant utilisé pour les électrodes composites en poudre est en acier inoxydable, avec une épaisseur de 30 μm . Cependant, il n'est pas possible de réaliser des enductions directement sur celui-ci pour deux raisons : tout d'abord, son épaisseur rend difficile son placement sous vide sur la table d'enduction, et ensuite, il n'est pas facilement découpable. Par conséquent, il est essentiel de trouver des alternatives à ce collecteur de courant. Parmi ceux qui sont classiquement utilisés au laboratoire, j'ai testé deux matériaux :

- De l'aluminium avec revêtement carboné (AluC) : ce collecteur de courant de 25 μm est utilisé pour l'enduction des électrodes NMC, il est donc compatible avec le procédé d'enduction. Néanmoins, l'aluminium est un matériau se lithie vers 0.8 V¹⁷⁸, et il n'est donc utilisable à l'électrode négative à base de silicium. Le revêtement carboné pourrait cependant limiter ce phénomène.
- Du nickel de 10 μm et 30 μm : ce collecteur de courant est utilisé dans la littérature pour l'enduction d'électrode silicium pour batterie tout-solide¹³⁷.

Chaque nouveau collecteur de courant est testé avec une référence en acier inoxydable de 30 μm . Les matériaux silicium utilisés pour cette étude sont des particules de silicium microniques (μSi) et des SiNPsC. Ces matériaux ont été choisis pour développer l'enduction des électrodes composites car ce sont des matériaux commerciaux, disponibles en grande quantité.

Collecteur de courant en aluminium avec revêtement carboné

Ce matériau est testé avec des électrodes composites en poudre à base de μSi et de SiNPsC (Figure 57).

Quel que soit le matériau silicium utilisé, l'AluC ne semble pas être un collecteur de courant adapté. Bien que la capacité spécifique en délithiation soit similaire entre l'acier et l'AluC pour le μSi tout au long du cyclage, l'efficacité coulombique initiale est beaucoup plus faible pour les cellules avec l'AluC (Figure 57.a). Les courbes galvanostatiques (Figure 57.c) mettent en évidence une capacité spécifique initiale en lithiation supérieure à la capacité théorique du silicium, ce qui indique une réactivité supplémentaire lors de l'utilisation de l'AluC. Ce phénomène est encore plus marqué avec les SiNPsC (Figure 57.f). En effet, l'efficacité coulombique initiale est inférieure à 40 % pour les cellules avec l'AluC, contre 83 % avec l'acier inoxydable. De plus, alors que la réactivité supplémentaire induite par l'utilisation d'AluC est présente uniquement lors du premier cycle avec les μSi , elle persiste sur les trois premiers cycles avec les SiNPsC. Même si cette réactivité supplémentaire vient du collecteur de courant, cette différence peut s'expliquer par la plus grande surface spécifique des SiNPsC, qui crée plus de points de contact entre le collecteur de courant et le silicium. Il est néanmoins intéressant de noter que malgré cette réactivité impressionnante au début du cyclage avec l'AluC, les performances en $\text{mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$ ne sont pas affectées. Ce résultat indique une forme de réactivité irréversible au niveau du collecteur de courant, mais sans influencer le cyclage de l'électrode composite.

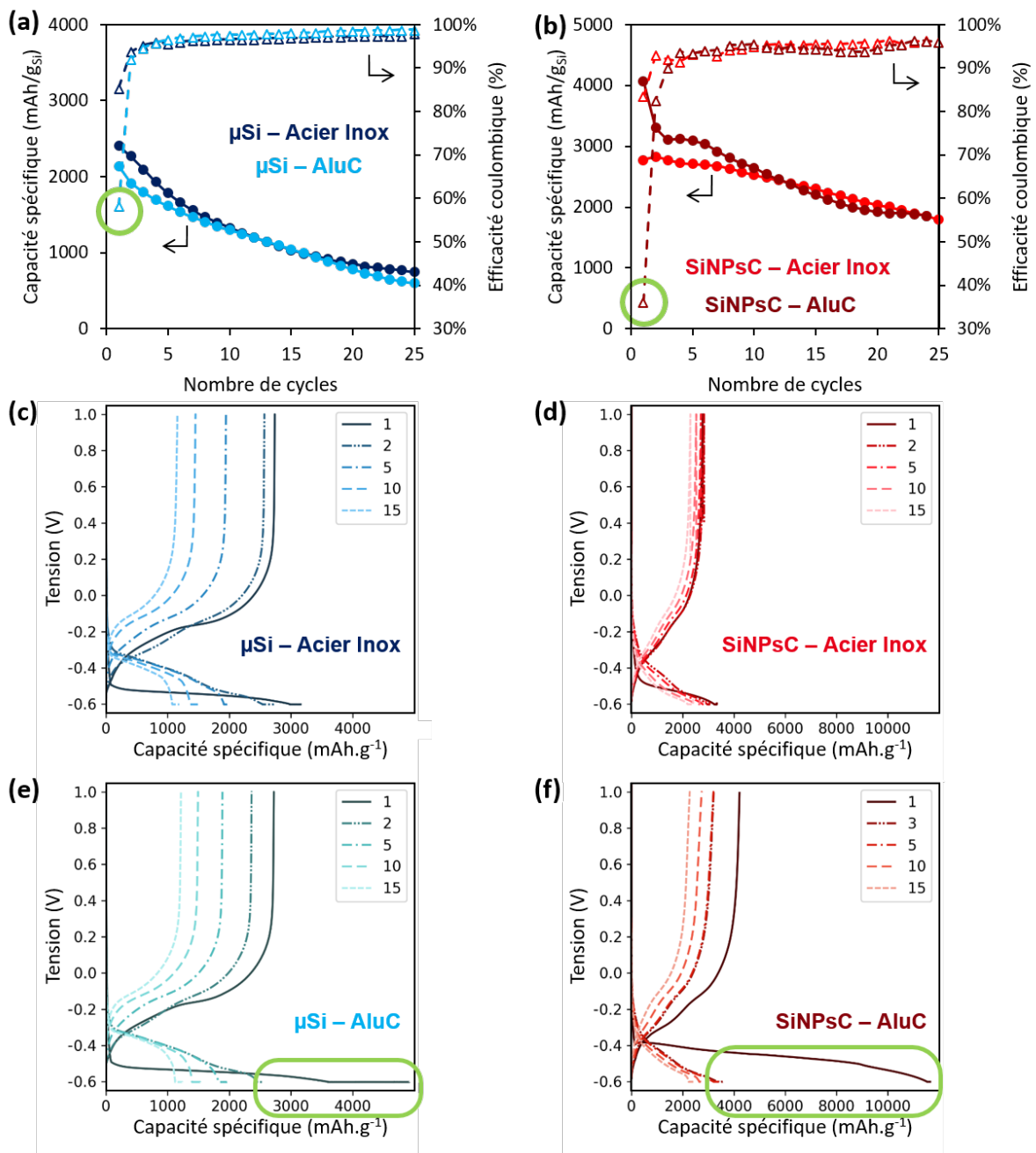


Figure 57 : (a, b) Capacité spécifique en délithiation et efficacité coulombique et (c-f) courbes galvanostatiques pour des cellules avec (a, c, e) du μSi en matériau actif et un collecteur de courant en acier inoxydable en bleu foncé et en aluminium avec revêtement carboné en bleu clair, et avec (b, d, f) du SiNPsC en matériau actif et un collecteur de courant en acier inoxydable en rouge et en aluminium avec revêtement carboné en bordeaux.

Collecteur de courant en nickel de 10 et 30 μm d'épaisseur

Contrairement à l'AluC, les performances obtenues avec le nickel sont pratiquement identiques à celles obtenues avec la référence en acier inoxydable, que ce soit au niveau de la capacité spécifique initiale en délithiation ou de l'efficacité coulombique (Figure 58). Cependant, pour le nickel 30 μm , la capacité spécifique et l'efficacité coulombique obtenues sont beaucoup plus faibles que prévu. C'est également le cas pour la référence fabriquée en même temps avec l'acier inoxydable. La

différence entre les deux lots sur collecteur de courant en acier inoxydable met en évidence l'importance de toujours inclure une référence lors de l'évaluation d'un nouveau matériau. Ces mauvaises performances peuvent s'expliquer par plusieurs facteurs, tels qu'un problème lors de la manipulation, comme par exemple au niveau de la valeur de la masse de l'électrode composite, ou un taux de H₂O trop élevé dans la boîte à gants. Les performances du nickel 30 µm n'ont cependant pas été réévaluées, car comme l'acier inoxydable de 30 µm, il est trop rigide pour être utilisé sur la table d'enduction et pour être facilement découpé.

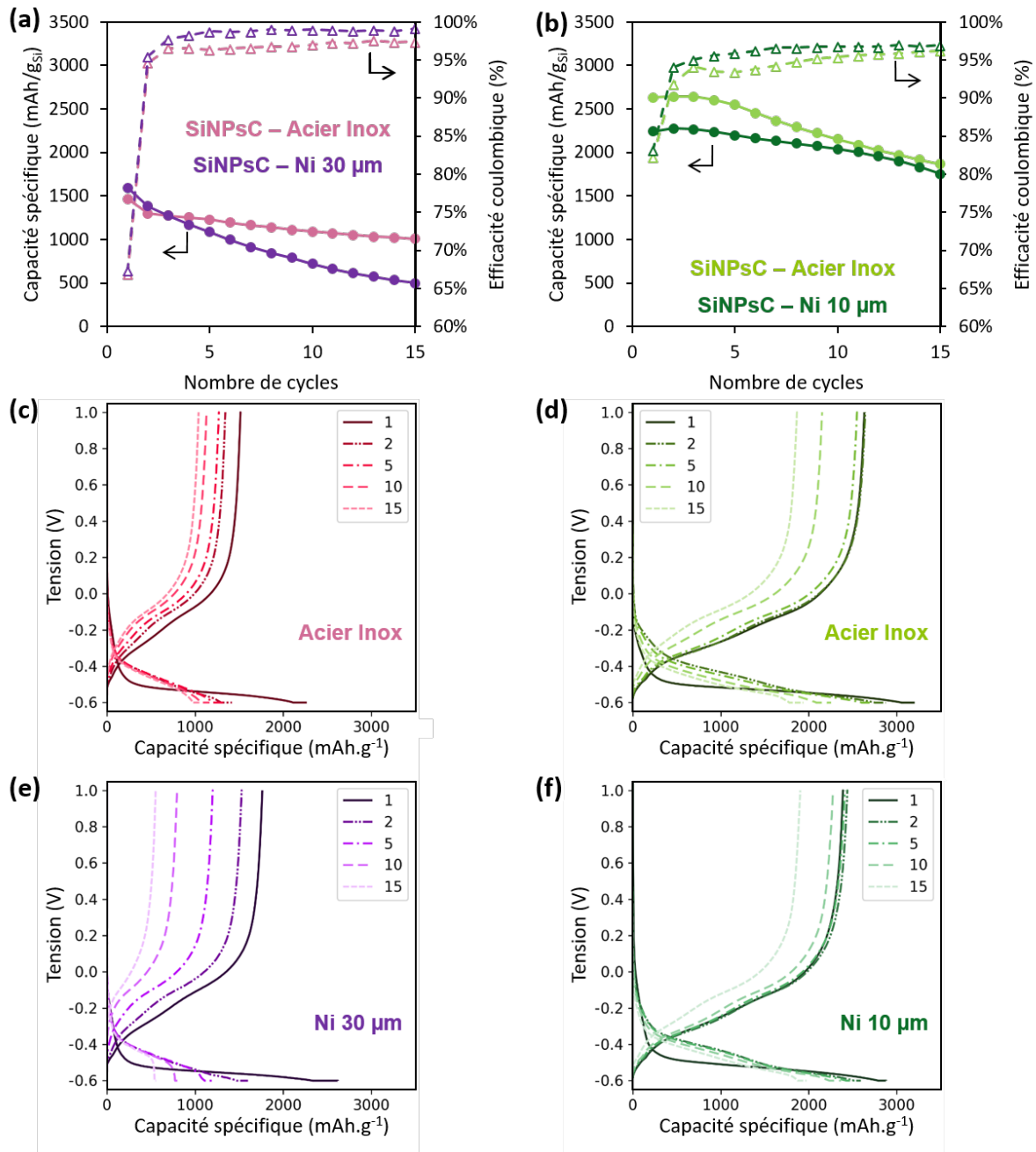


Figure 58 : (a, d) Capacité spécifique en délithiation et efficacité coulombique et (b, c, e, f) courbes galvanostatiques pour des cellules avec (a – c) un collecteur de courant en acier inoxydable en rose et en nickel 30 µm en violet, et avec (d-f) un collecteur de courant en acier inoxydable en vert clair et en nickel 10 µm en vert foncé.

Ainsi, le matériau approprié comme collecteur de courant dans notre système est le nickel de 10 μm . Il permet d'obtenir des performances électrochimiques identiques à celles avec l'acier inoxydable. Ses propriétés mécaniques sont également compatibles avec le procédé d'enduction sur une table d'enduction et permettent une découpe facile. Cependant, il est important de garder à l'esprit que l'utilisation de nickel comme collecteur de courant n'est pas viable sur le long terme. En effet, c'est un matériau classé comme « haute probabilité de risque accru de criticité » par le World Materials Forum¹⁷⁹. Les alternatives possibles sont l'utilisation du cuivre, un collecteur de courant couramment utilisé à l'électrode négative, avec un revêtement en carbone ou l'utilisation d'acier inoxydable plus fin. Cependant, le cuivre pose principalement des problèmes en raison de sa réactivité avec les électrolytes solides à base de soufre, et il n'est pas garanti qu'un revêtement carboné puisse prévenir la décomposition du cuivre par l'électrolyte soufré. De plus, il est également dans la liste des « critical raw materials » (CRM) de l'Europe avec le nickel, où il est mentionné «Copper and nickel do not meet the CRM thresholds but are included on the CRM list as strategic raw materials in line with the Critical Raw Materials Act». L'acier inoxydable plus fin semble rester le meilleur collecteur de courant possible même pour des procédés d'enduction.

III.2. Enduction des électrodes composites

Après validation de la possibilité de manipulation en salle anhydre et le choix du collecteur de courant, les électrodes composites sont enduites en suivant le protocole détaillé dans la partie I.2.

III.2.a. Choix du solvant et de la quantité de liant

La première étape pour le développement du procédé d'enduction est de choisir le solvant et la quantité de liant. Pour cela, certains paramètres ont été fixés. Dans un premier temps, le ratio silicium – LPSCI – additif conducteur est choisi grâce aux conclusions du stage de Jade LAURIER (II.1). La quantité de liant sera ajustée en gardant toujours le rapport entre les trois autres matériaux constant. De plus, dans cette sous-partie, l'additif conducteur utilisé sera uniquement du VGCF. Enfin, le liant choisi est le polyisobutylène (PIB). Ce choix a été possible grâce aux travaux de Marian PERREY et Xavier RANDREMA, qui ont comparé plusieurs liants et qui ont conclu sur la bonne compatibilité entre le LPSCI et le PIB. Ce point est détaillé dans le chapitre 5.

Dans cette partie, l'objectif est d'arriver le plus rapidement possible à une enduction de bonne qualité pour pouvoir ensuite avancer sur les travaux en cellules Li-ion qui seront développés au chapitre 5. C'est pour cette raison que plusieurs paramètres sont parfois modifiés en même temps. De plus, l'étude sur le choix des collecteurs de courant a été faite après les premières enductions, c'est pour cela que certaines encres ont été enduites sur de l'aluminium avec revêtement carboné.

Compatibilité du LPSCI avec différents solvants

Les solvants compatibles avec les électrolytes solides à base de soufre sont ceux avec un moment dipolaire et une constante diélectrique faible^{91–93,103}. Le solvant doit aussi permettre la dissolution du liant. Trois solvants ont été testés : du décane, du xylène, et un mélange décane : isobutyl isobutyrate (IBIB) 50 : 50.

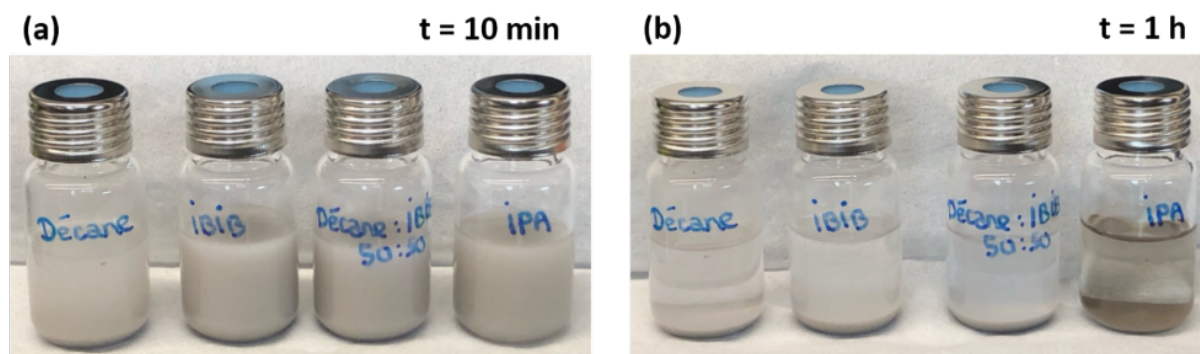


Figure 59 : Photos de LPSCI mélangé dans plusieurs solvants (de gauche à droite) : décane, IBIB, mélange décane:IBIB, isopropanol (a) 10 min après mélange et (b) 1h après mélange.

Pour vérifier rapidement la compatibilité entre le LPSCI et les solvants, environ 20 mg de LPSCI sont mélangés à 5 mL de solvant (Figure 59). La photo avec le xylène est manquante, mais l'expérience a déjà été faite avec du LPSCI par Tan *et al.* et aucun changement de couleur n'a été observé⁹¹. Ici, le test a aussi été fait avec de l'isopropanol, un solvant polaire, pour pouvoir conclure plus facilement. Après 10 min, les quatre mélanges semblent identiques. Par contre, après 1 h, l'argyrodite est devenue complètement marron dans le flacon avec l'isopropanol, indiquant une incompatibilité entre le LPSCI et ce solvant, ce qui était attendu. Pour le décane, l'IBIB et le mélange décane : IBIB, ni le LPSCI ni le solvant ne changent de couleur, ce qui est un bon indice sur leur potentielle compatibilité. Pour valider cette compatibilité, des analyses complémentaires seraient nécessaires, comme par exemple des analyses XPS ou DRX pour vérifier que la structure de l'argyrodite n'est pas altérée par le solvant.

En fonction du solvant, plusieurs électrodes sont préparées (Tableau 3).

Solvant	Quantité de liant	Grammage	Collecteur de courant
Décane	3 wt%	0.7 mg _{Si} .cm ⁻²	AluC
			Nickel 30 μm
Xylène	6 wt%	0.6 mg _{Si} .cm ⁻²	AluC
Décane:IBIB 50:50	6 wt%	1.0 mg _{Si} .cm ⁻²	Nickel 10 μm
	8 wt%		

Tableau 3 : Résumé des électrodes préparées en fonction du solvant, de la quantité de liant et du collecteur de courant utilisé.

Caractérisation de la structure de l'électrode

Pour chaque solvant, je vérifie visuellement la qualité de l'enduction (Figure 60.a-c). L'électrode préparée dans du décane avec 3 wt% de PIB (Figure 60.a) présente une très faible adhérence avec le collecteur de courant, qu'il s'agisse de l'AluC ou du nickel. Elle s'effrite très facilement et de nombreuses fissures sont visibles. Ce comportement est attribué à la quantité de liant trop faible. En effet, les premiers tests ont été fait avec 3 wt% car c'est la quantité de liant utilisée dans les électrodes NMC. Cependant, avec les SiNPsC, cette quantité n'est pas suffisante pour maintenir une bonne cohésion mécanique de l'électrode. Mis à part ces problèmes, l'enduction semble être relativement homogène à l'œil nu. En revanche, l'enduction dans le xylène avec 6 wt% de PIB est visuellement complètement hétérogène (Figure 60.b). Elle s'effrite aussi très facilement du collecteur

de courant. Étant donné la mauvaise qualité de l'enduction, le problème semble plutôt venir du solvant que de la quantité de liant car l'enduction avec 3 wt% de PIB dans le décane était homogène. Une électrode avec toujours 6 wt% de PIB préparée dans du décane : IBIB est ensuite enduite (Figure 60.c). Dans ce cas-là, l'enduction est de bonne qualité, avec seulement quelques petites fissures visibles. Pour améliorer la cohésion de l'électrode, j'ai augmenté la quantité de liant jusqu'à atteindre 8 wt%.

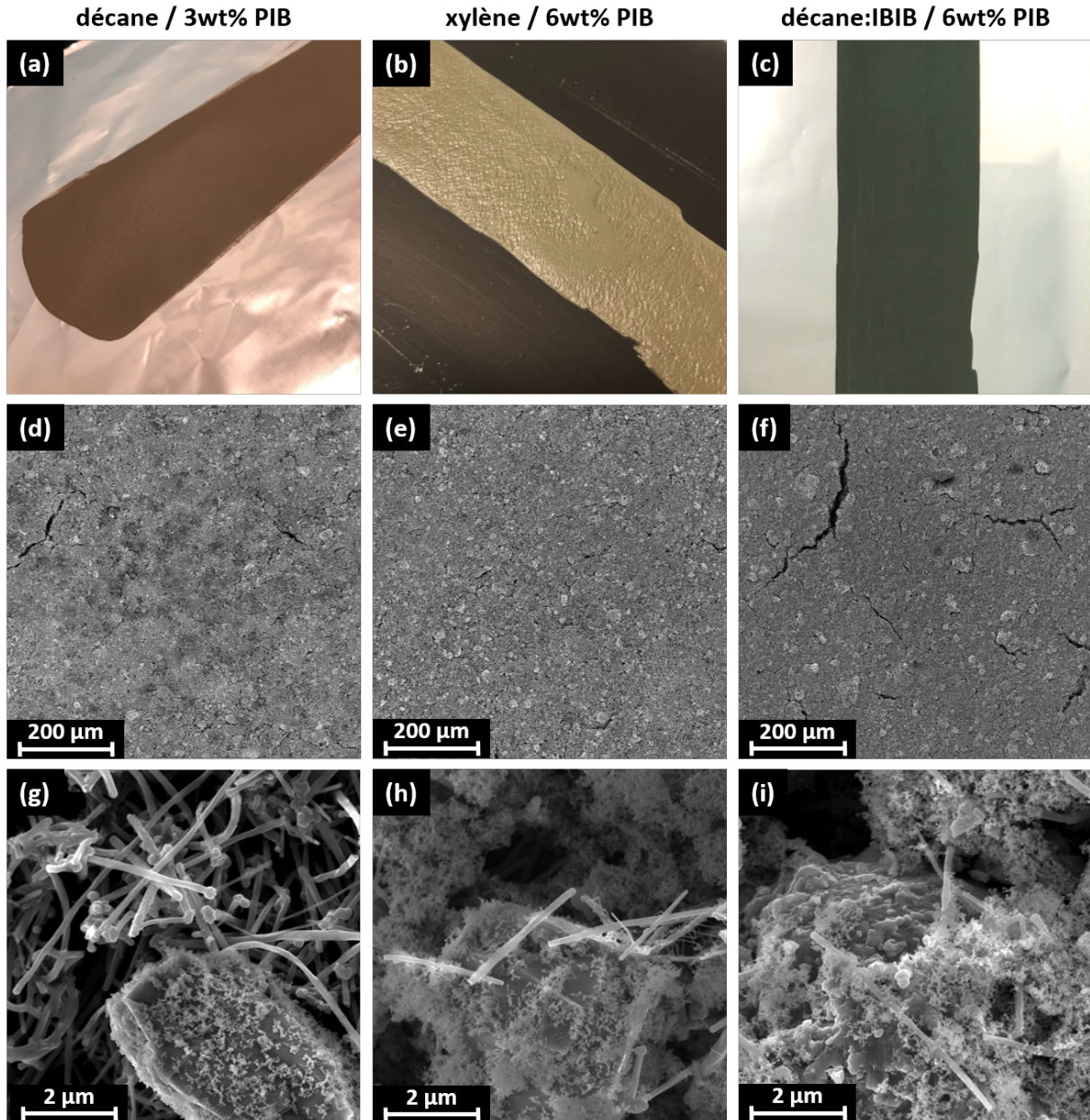


Figure 60 : (a-c) Photographies et (d-f) images MEB d'enductions préparées avec (a, d, g) du décane et 3 wt% de PIB, (b, e, h) du xylène et 6 wt% de PIB et (c, f, i) un mélange décane:IBIB et 6 wt% de PIB.

La structure de chaque électrode est ensuite analysée au MEB (Figure 60.d-i). Les images MEB à 200 μm (Figure 60.d-f) sont prises avant calandrage de l'électrode, ce qui explique la présence de fissures. Quel que soit le solvant utilisé, les SiNPsC sont bien dispersées sur le LPSCI (Figure 60.g-i). L'étape de broyage au mortier entre le silicium et l'électrolyte semble donc être bien efficace pour former de bons contacts entre ces deux matériaux.

La structure microscopique de chaque électrode enduite semble homogène pour chaque solvant utilisé. Cependant, en se plaçant à une échelle intermédiaire entre 2 et 200 μm, l'électrode

préparée dans du décane apparaît complètement hétérogène (Figure 61). En effet, les tâches plus sombres présentes sur la Figure 60.d sont en réalité des agrégats de VGCF, sous forme de pelotes. En dehors de ces zones, il n'y a pas de VGCF (Figure 61.a). Le décane seul n'est donc pas un solvant adapté pour notre système car ne permet pas un mélange homogène entre le matériau actif, l'électrolyte solide et l'additif conducteur. Dans les enductions préparées avec le mélange décane : IBIB ces pelotes de VGCF ne sont pas observées. L'IBIB aide donc à la dispersion du VGCF dans l'électrode.

Ces résultats mettent aussi en évidence la complémentarité entre l'analyse visuelle de la qualité de l'enduction, qui a permis d'exclure le xylène, et l'analyse au MEB qui a permis d'éliminer le décane seul.

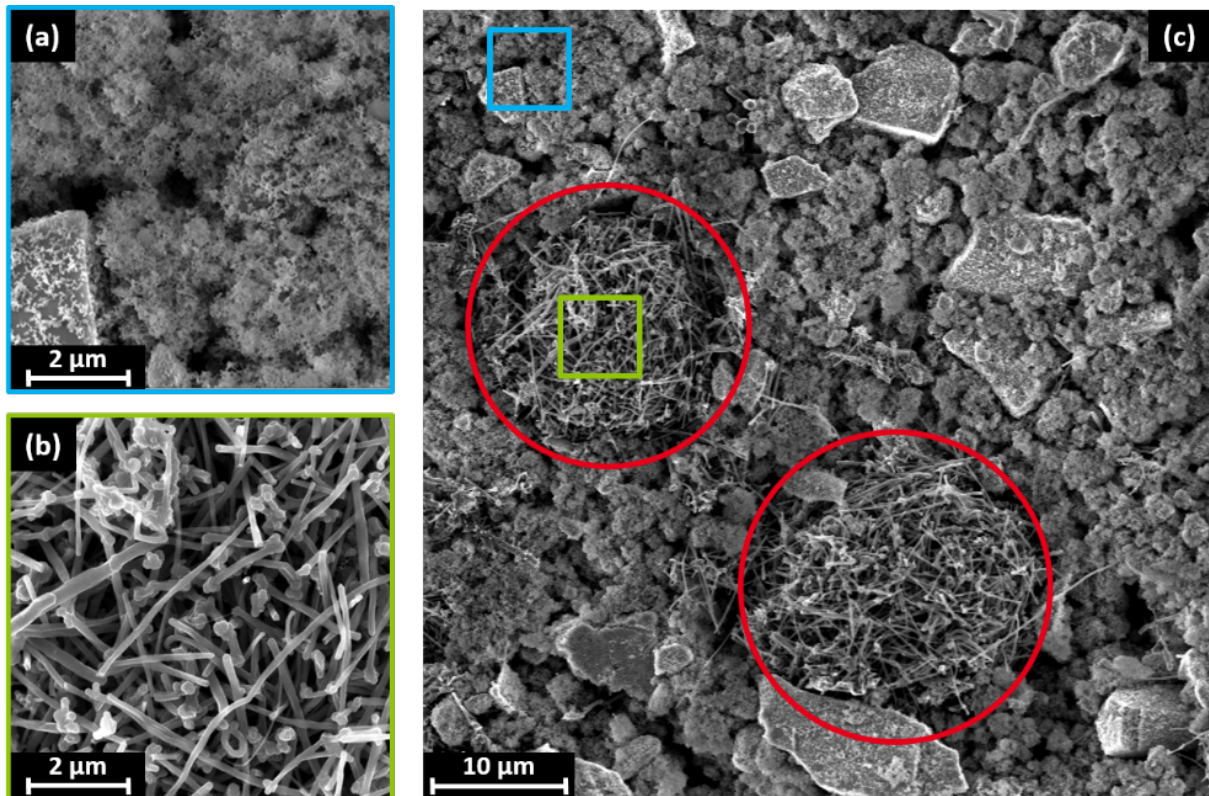


Figure 61 : Images MEB de l'enduction décane avec 3 wt% de PIB montrant la présence de pelotes de VGCF entourées en rouge avec un zoom sur la partie (a) SiNPsC-LPSCI et sur la partie (b) constituée uniquement de VGCF.

Caractérisations électrochimiques

Malgré les problèmes d'homogénéité et de qualité de certaines enductions, elles sont toutes caractérisées électrochimiquement en suivant le protocole de fabrication détaillé dans la partie I.2 (Figure 62). L'étude sur les collecteurs de courant présentée dans la partie III.1.b a été faite en parallèle des premières enductions, c'est pour cette raison que certaines sont faites sur de l'AluC. Comme ce matériau n'est pas compatible avec notre système, une référence en poudre est utilisée systématiquement pour comparer facilement les résultats.

La chute de capacité spécifique observée entre le 1^{er} et le 2^{ème} cycle pour les enductions avec l'AluC (Figure 62.a) et l'efficacité coulombique initiale inférieure à 40% (Figure 62.b) sont attribuées à l'incompatibilité entre notre système et le collecteur de courant. La capacité spécifique en délithiation obtenue avec l'enduction préparée avec du décane est nettement plus faible que la référence en poudre. Cette différence significative de 1000 mAh.g⁻¹ en moyenne sur les premiers cycles s'explique par la structure de l'électrode. En effet, les pelotes de VGCF empêchent d'obtenir une bonne

conductivité électronique au sein de l'électrode. Il est même surprenant d'arriver à obtenir une capacité spécifique supérieure à 2000 mAh.g⁻¹ au 2^{ème} cycle au vu de l'homogénéité de l'enduction. Pour les cellules faites avec des enductions préparées dans le xylène, les résultats sont très dispersés, avec une capacité spécifique en délithiation de 3500 mAh.g⁻¹ pour une cellule, et 2200 mAh.g⁻¹ pour l'autre. Cette dispersion s'explique par la pauvre qualité de l'enduction, qui s'effrite très facilement du collecteur de courant.

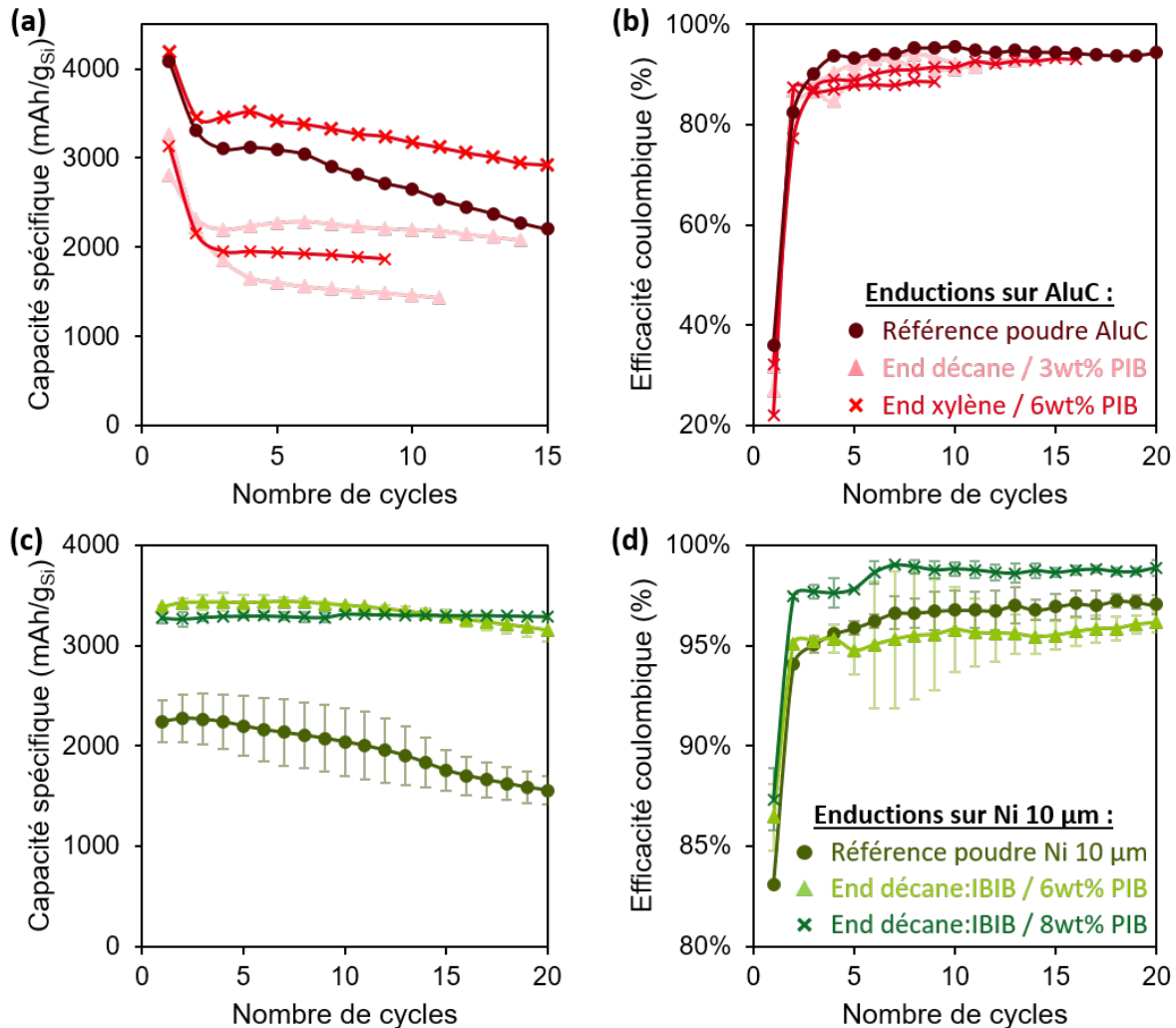


Figure 62 : (a, c) Capacité spécifique en délithiation et (b, d) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour des enductions sur (a, b) aluminium avec revêtement carbone avec une référence avec une composite poudre en bordeaux, et sur (c, d) nickel 10 µm avec une référence poudre en vert kaki. Moyennes sur 2 cellules pour les enductions sur nickel / 6 wt% PIB et 3 cellules pour le 8 wt%.

Les résultats des électrodes enduites sur du nickel de 10 µm sont nettement plus satisfaisants. Un premier point positif est que la capacité spécifique est identique sur 2 cellules pour le 6 wt% en PIB et sur 3 cellules pour le 8 wt% PIB (Figure 62.c), ce qui est cohérent avec la bonne qualité et homogénéité de ces enductions. De plus, entre 6 et 8 wt% de PIB, la capacité spécifique n'est pas impactée, ce qui indique que la diminution de la conductivité ionique de l'électrode composite par l'ajout supplémentaire de liant est négligeable. De plus, les performances obtenues sont également prometteuses. En effet, la capacité spécifique initiale en délithiation est en moyenne de 3300 mAh.g⁻¹ pour les enductions, contre 2250 mAh.g⁻¹ pour la référence en poudre. Cette différence significative provient probablement de la meilleure homogénéité de l'électrode enduite par rapport à l'électrode en poudre. Cela permet de créer de meilleurs réseaux conducteurs ioniques et électroniques et donc

de cycliser l'ensemble du silicium présent dans l'électrode. L'enduction permet également d'améliorer la rétention de capacité. Au 20^{ème} cycle, elle est de 93, 100 et 69 % respectivement pour les enductions avec 6 et 8 wt% de PIB et pour la référence. La meilleure homogénéité de l'électrode joue aussi un rôle dans ce résultat, en évitant d'avoir des zones qui se lithient et d'autres non¹⁴⁶. Les propriétés mécaniques du liant peuvent aussi avoir leur importance dans ce résultat^{124,137}. En effet entre 6 et 8 wt% de PIB, la rétention de capacité augmente légèrement. Le liant permet probablement de maintenir les éléments entre eux pendant le cyclage malgré les changements volumiques du silicium²⁶, évitant d'avoir des parties de l'électrode déconnectées après quelques cycles. L'efficacité coulombique initiale (Figure 62.d) est proche de 85 % que ce soit pour les enductions ou pour la référence en poudre. Pour l'enduction avec 8 wt% de PIB, l'efficacité coulombique est supérieure à 97 % dès le 2^{ème} cycle, ce qui est une amélioration par rapport à la référence en poudre.

Ainsi, l'électrode enduite qui nous servira de référence est composée de SiNPsC:LPSCI:VGCF:PIB à un ratio de 27.6:46:18.4:8 dans du décane : IBIB 50 : 50 enduite sur du nickel 10 μm .

III.2.b. Étude plus approfondie de l'enduction sélectionnée

L'électrode enduite sélectionnée est cyclée à C/20 pendant 80 cycles (Figure 63). La capacité spécifique en délithiation est très stable sur les 60 premiers cycles (Figure 63.a), avec 92 % de la capacité initiale au 60^{ème} cycle pour une capacité de 3100 mAh.g⁻¹. Cette valeur correspond à 86 % de la capacité théorique du silicium. Ainsi sur les 60 premiers cycles, quasiment toute la capacité disponible dans l'électrode est atteinte à chaque cycle. Cependant, une chute brutale des performances est observée à partir du 60^{ème} cycle, et seulement 65 % de la capacité initiale en délithiation est obtenue au 80^{ème} cycle. L'efficacité coulombique n'évolue pas entre le 5^{ème} et le 80^{ème} cycle et reste supérieure à 98 %. La réversibilité des réactions électrochimiques n'est donc pas affectée et n'explique pas la chute des performances. En traçant la différence entre la capacité au cycle n+1 et celle au cycle n (Figure 63.c), il est possible de voir une perte de capacité plus importante à chaque nouveau cycle à partir du 60^{ème} cycle, que ce soit en charge ou en décharge. Cette valeur atteint même 100 mAh.g⁻¹ de perdu entre le 75^{ème} et le 76^{ème} cycle. Au contraire, l'écart entre une décharge et une charge successive reste relativement constant. Le fait que ce phénomène apparaisse seulement au 60^{ème} cycle pourrait indiquer que le liant perd de son efficacité au cours du cyclage à cause des changements de volume répétés du silicium, et ne parvient plus à maintenir tous les éléments de l'électrode composite ensemble. Ce phénomène pourrait également être dû à la dégradation de la contre-électrode en lithium-indium qui ne fournirait plus suffisamment de lithium. Les courbes galvanostatiques normalisées (Figure 63.d) mettent en évidence une légère augmentation de la polarisation au 80^{ème} cycle : pour atteindre 40 % de la capacité totale, il faut une tension supplémentaire de 0.12 V par rapport au 2^{ème} cycle. Cela indique la présence d'une résistance interne plus importante. De plus, les mécanismes de lithiation sont modifiés au 80^{ème} cycle avec une diminution de l'intensité du pic à - 0.55 V vs. Li⁺/LiIn en lithiation (Figure 63.e). La phase Li_{3.2}Si est donc moins présente, ce qui indique une lithiation moins profonde du silicium²².

La chute de la capacité brutale à partir du 60^{ème} cycle pourrait s'expliquer à la fois par une perte de cohésion, entraînant une augmentation des résistances internes et donc une surtension dans la cellule, ce qui limite la lithiation du silicium, et par la dégradation de la contre-électrode qui ne peut plus fournir suffisamment de lithium. À cause de ces phénomènes, la capacité spécifique diminue, mais les mécanismes électrochimiques restent réversibles.

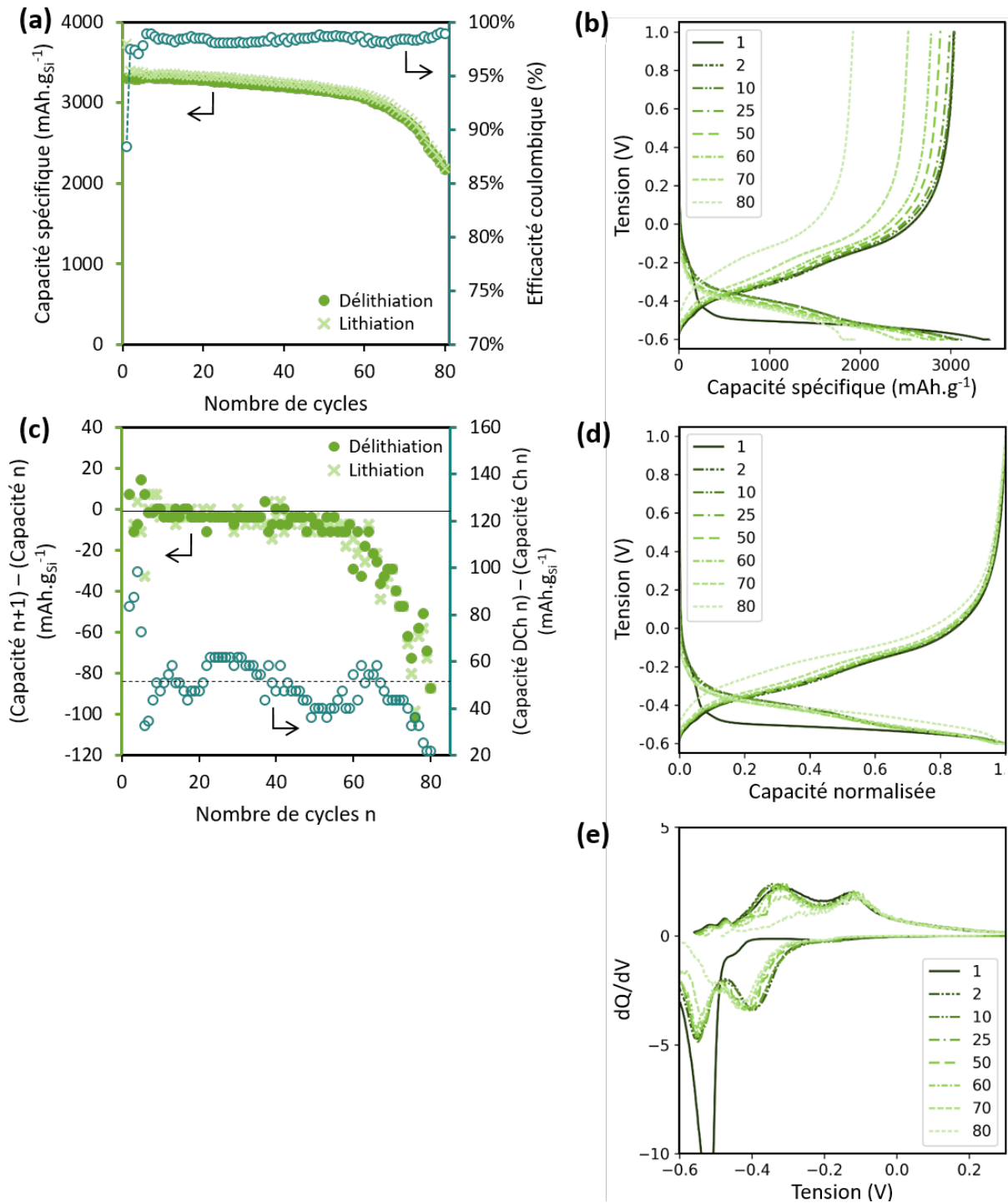


Figure 63 : (a) Capacité spécifique et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles avec une vitesse de cyclage à C/20, (b) évolution de la différence de capacité entre le cycle $n+1$ et le cycle n (axe à gauche) et entre la décharge et la charge (axe à droite) en fonction du nombre de cycles (c) Courbes galvanostatiques, (d) courbes galvanostatiques normalisées et (e) dQ/dV à certains cycles pour une cellule cyclée à C/20. Le grammage de l'électrode silicium est de $1.0 \text{ mg}_{\text{Si}} \cdot \text{cm}^{-2}$.

J'ai également étudié les performances de l'enduction sélectionnée à différentes vitesses de cyclage, avec cinq cycles à C/20, C/10, C/5, C/2 et C puis en revenant à C/20 (Figure 64).

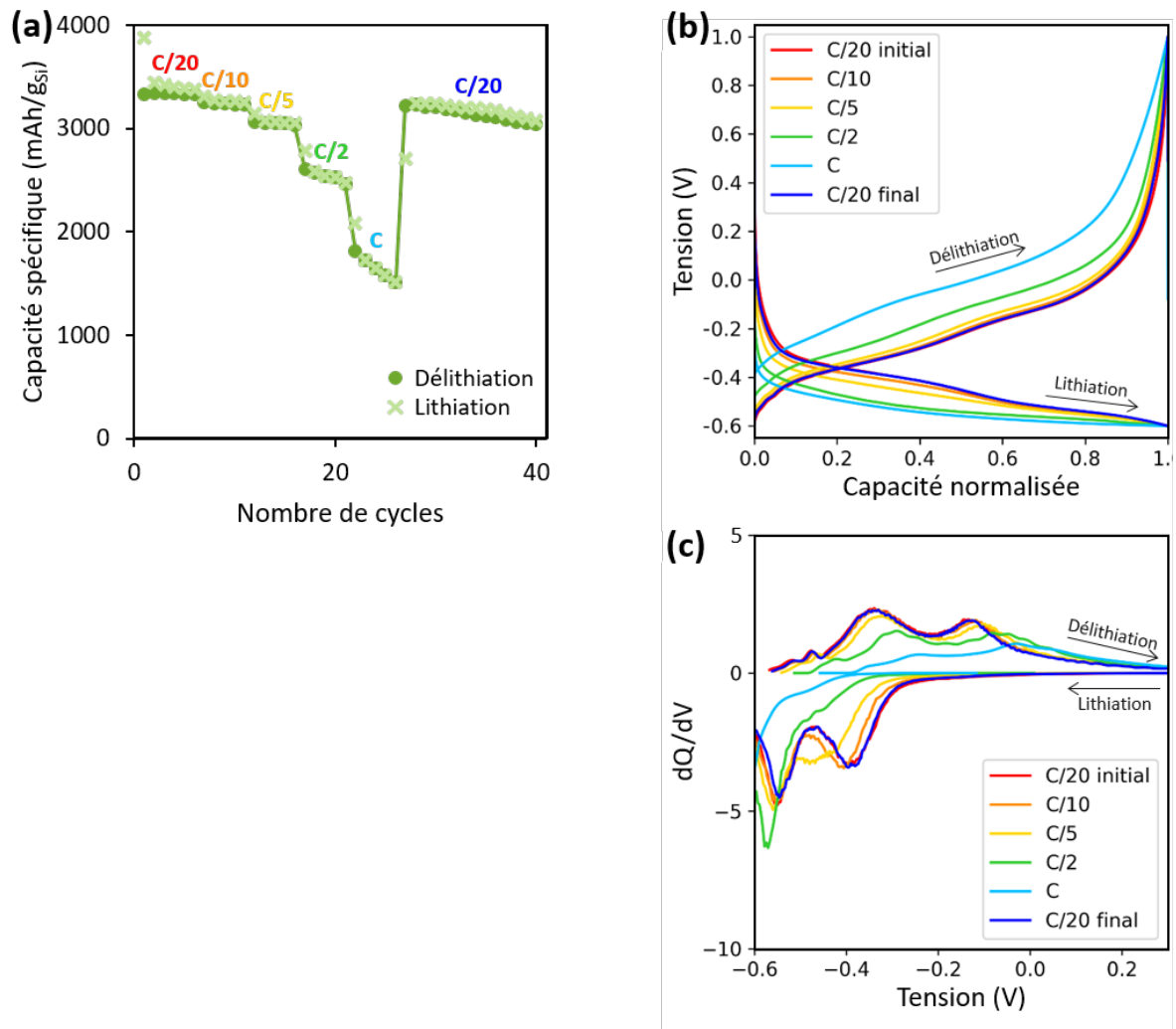


Figure 64 : (a) Capacité spécifique en fonction du nombre de cycles avec 5 cycles à C/20, 5 à C/10, 5 à C/5, 5 à C/2, 5 à C puis retour à C/20, (b) courbes galvanostatiques normalisées et (c) courbes dQ/dV au 3^{ème} cycle (à C/20), au 8^{ème} cycle (à C/10 en orange), au 13^{ème} cycle (à C/5 en jaune), au 18^{ème} cycle (à C/2 en vert), au 23^{ème} cycle (à C en bleu clair) et au 28^{ème} cycle (à C/20 en bleu foncé).

Jusqu'à une vitesse de cyclage de C/5, la capacité spécifique reste stable et assez élevée (Figure 64.a). En effet, la capacité initiale en délithiation est de 3400 mAh.g⁻¹ et atteint encore 3000 mAh.g⁻¹ après cinq cycles à C/20, cinq à C/10 et cinq à C/5. À partir de C/2, la capacité diminue fortement et n'est plus stable. Par exemple, lors du cyclage à C, elle est de 1700 mAh.g⁻¹ en délithiation et perd 200 mAh.g⁻¹ en cinq cycles. L'analyse plus approfondie des courbes galvanostatiques normalisées montre une forte augmentation de la polarisation à partir de C/2 (Figure 64.b). Il est cependant intéressant de noter sur les courbes dQ/dV (Figure 64.c) que la phase Li_{3.2}Si en lithiation est obtenue même à vitesse de cyclage rapide, attestée par la présence du pic à -0.35 V vs. Li⁺/LiIn. De plus, après retour à C/20 à partir du 27^{ème} cycle, les performances sont identiques à celles obtenues sur les premiers cycles. Ces résultats suggèrent que des vitesses de cyclage élevées sur cinq cycles ne dégradent pas l'électrode. Pour savoir quelle étape entre la lithiation ou la délithiation est la plus limitante, il serait pertinent de faire des tests en maintenant un régime de charge à C/20 en faisant varier le régime de décharge, et le contraire.

Conclusions sur l'électrode enduite avec du VGCF

- ✓ Les paramètres choisis pour l'enduction sont : SiNPsC : LPSCI : VGCF : PIB à un ratio de 27.6 : 46 : 18.4 : 8 dans du décane : IBIB 50 : 50 enduite sur du nickel 10 μm . Le grammage de l'électrode étudiée en détail est de $1.0 \text{ mg}_{\text{Si}} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- ✓ La capacité spécifique obtenue est bien plus élevée qu'avec une électrode composite en poudre.
- ✓ Le cyclage est remarquablement stable sur une soixantaine de cycle.
- ✓ La reproductibilité en cyclage est bien meilleure.

Ces améliorations sont attribuées à la meilleure homogénéité de l'électrode enduite, qui permet d'éviter une densité de courant non uniforme dans l'électrode, ainsi qu'une lithiation inégale avec les contraintes mécaniques qui en résultent entre les différentes parties de l'électrode. Le liant contribue également à maintenir une bonne cohésion au sein de l'électrode composite^{137,161}.

III.2.c. Voie d'amélioration : remplacement du VGCF par des nanotubes de carbone

Dans la partie II.2, les nanotubes de carbone (CNT) apparaissent comme un additif conducteur adapté à notre système. Cependant, en raison des difficultés de mise en œuvre par voie solide, notre choix de l'additif conducteur de référence s'est porté sur le VGCF. Le procédé d'enduction permettrait d'utiliser les CNTs en voie liquide.

J'ai réalisé des premiers tests avec trois types de nanotubes de carbone : des CNTs avec une seule paroi (SWNT), avec deux parois (DWNT) et avec plusieurs parois (MWNT). Le nombre de parois permet d'obtenir des CNTs avec différentes propriétés : les SWNTs ont un diamètre interne de 1 nm alors celui des MWNTs varie entre 5 et 20 nm¹⁸⁰. La dispersibilité des CNTs dans les solvants diffère également : les SWNTs sont insolubles dans l'eau et forment des agrégats, alors que les MWNTs peuvent être partiellement dispersés dans l'eau¹⁸⁰. Leurs surfaces spécifiques sont aussi différentes, avec $1300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les SWNTs, $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les DWNTs et selon le nombre de parois entre 100 et $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les MWNTs¹⁷⁷. En comparaison, la surface spécifique du VGCF¹⁸¹ est de $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. On attend donc des performances électrochimiques complètement différentes de ces trois matériaux. Le but de cette première étude est d'identifier le CNT le plus intéressant dans notre système.

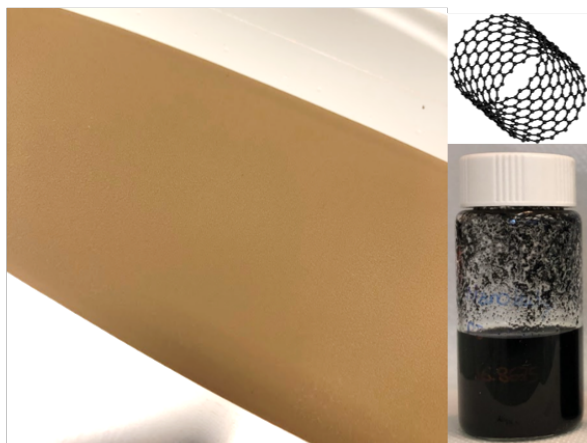
Préparation des enductions avec les CNTs

La première étape consiste à préparer les suspensions de CNT. Pour cela, entre 30 et 60 mg de CNT sont mélangés avec 1 mL d'une solution de décane : IBIB 50 : 50 avec 5 wt% de PIB en sac à gants. Les SWNT disponibles sous forme de feuille sont dispersés grâce à un mixer. Les dispersions sont ensuite diluées dans 10 mL de décane : IBIB, puis placées dans un bac à ultrasons pendant 30 min. Le mélange avec les DWNTs n'est pas stable car au bout de quelques minutes seulement, tous les CNTs sédimentent au fond du flacon (Figure 65). Ce phénomène n'est pas observé pour les SWNTs et les MWNTs.

L'enduction des électrodes composites est faite selon le protocole développé dans la partie I.2., mais avec seulement 0.9 wt % de SWNT et 0.5 wt% de DWNT et de MWNT. La quantité de liant reste identique, et la quantité de silicium et d'électrolyte est augmentée. Le rapport entre ces deux matériaux est maintenu, à savoir 1.7 fois plus de LPSCI que de silicium. Dans ce premier essai, la quantité de suspension de CNT ajoutée apporte une grande quantité de liquide dans l'encre enduite.

La teneur en extrait sec est donc considérablement réduite, ce qui a entraîné des enductions assez fines, fissurées et avec une mauvaise adhésion (Figure 65).

(a) SiNPsC-058 : LPSCI : SWNT : PIB
34.1 : 56.8 : 0.9 : 8.2



(b) SiNPsC-058 : LPSCI : DWNT : PIB
33.4 : 55.9 : 0.5 : 10.2



(c) SiNPsC-058 : LPSCI : MWNT : PIB
33.5 : 56 : 0.5 : 10



Figure 65 : Photographies des enductions, des mélanges CNT – solvant après dispersion et représentations schématiques des CNT pour (a) les SWNT, (b) les DWNT et (c) les MWNT.

Les grammages des électrodes sont respectivement de 1.0, 0.7 et 0.7 $\text{mg}_{\text{Si}} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour les enductions avec les SWNTs, les DWNTs et les MWNTs. Par comparaison, celui des enductions avec le VGCF est de 1.0 $\text{mg}_{\text{Si}} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Caractérisations électrochimiques

Les électrodes obtenues ont néanmoins été caractérisées électrochimiquement (Figure 66). Pour les SWNTs, il a été possible de réaliser une référence en évaporant le solvant présent avec les SWNTs pour obtenir une électrode composite en poudre. Les performances des enductions contenant des CNTs sont comparées avec une contenant du VGCF. Il est cependant important de noter que les systèmes sont différents, notamment en ce qui concerne la composition de l'électrode, la qualité de l'enduction et le grammage plus faible pour les enductions DWNT et MWNT.

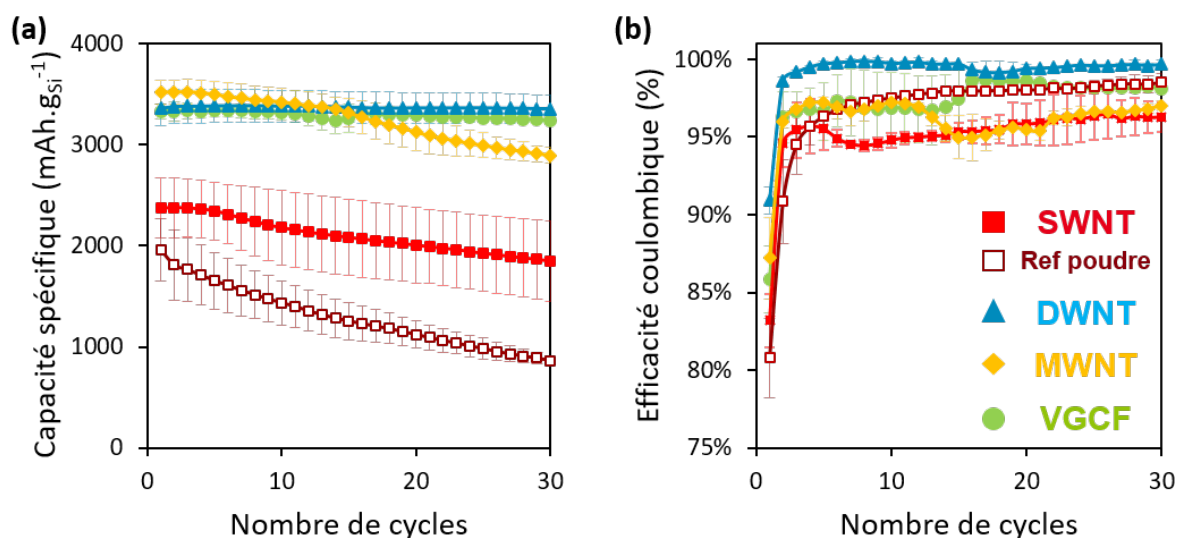


Figure 66 : (a) Capacité spécifique en délithiation et (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour des inductions contenant des SWNT en rouge (référence poudre en bordeaux), des DWNT en bleu, des MWNT en jaune et du VGCF en vert.

La capacité spécifique initiale en délithiation est quasiment identique pour les inductions avec des DWNTs, des MWNTs et du VGCF, avec respectivement 3350, 3500 et 3300 mAh.g⁻¹ (Figure 66.a). Seulement 0.5 wt% de CNT permet donc d'obtenir la même capacité spécifique que 18.3 wt% de VGCF. De même, la stabilité du cyclage n'est pas affectée par l'utilisation de DWNT, avec la même capacité spécifique aux 1^{er} et 30^{ème} cycles. Pour les MWNTs par contre, seulement 82% de la capacité initiale sont obtenus au 30^{ème} cycle. L'efficacité coulombique initiale n'est pas réduite par l'utilisation de MWNT et de DWNT par rapport au VGCF (Figure 66.b). Elle est même améliorée pour les DWNTs, avec 91 % contre 86 % pour le VGCF. Même si la surface spécifique des CNTs est 6 à 45 fois supérieure à celle du VGCF, le fait d'en mettre 36 fois moins dans l'enduction permet de limiter l'effet sur la formation initiale de la SEI. En revanche, avec les SWNTs, la capacité obtenue est plus faible qu'avec le VGCF, même s'il y a une amélioration avec l'électrode enduite par rapport à l'électrode en poudre. La stabilité du cyclage est correcte pour l'enduction avec les SWNTs, avec une rétention de capacité de 77 % au 30^{ème} cycle contre seulement 44 % pour l'électrode en poudre. L'efficacité coulombique initiale est aussi inférieure par rapport à l'utilisation de VGCF. Les SWNTs sont en effet les CNTs avec la plus grande surface spécifique et il y en a 0.9 wt% dans l'électrode, il y a donc une plus grande formation de SEI.

L'analyse des courbes galvanostatiques normalisées et des courbes dQ/dV donne une potentielle explication aux moins bonnes performances obtenues avec les SWNTs (Figure 67). En effet, des pics très fins (entourés en violet sur la Figure 67.d) apparaissent autour de -0.2 V vs. Li⁺/LiIn, indiquant une réaction parasite lors de la lithiation du silicium. Ces pics sont aussi observés sur l'électrode composite en poudre avec des SWNTs, mais ne sont pas visibles sur les inductions avec des DWNTs ou des MWNTs. Pour l'enduction avec du VGCF, des pics supplémentaires sont aussi observés (Figure 67.b) et sont attribués à la délithiation du VGCF.

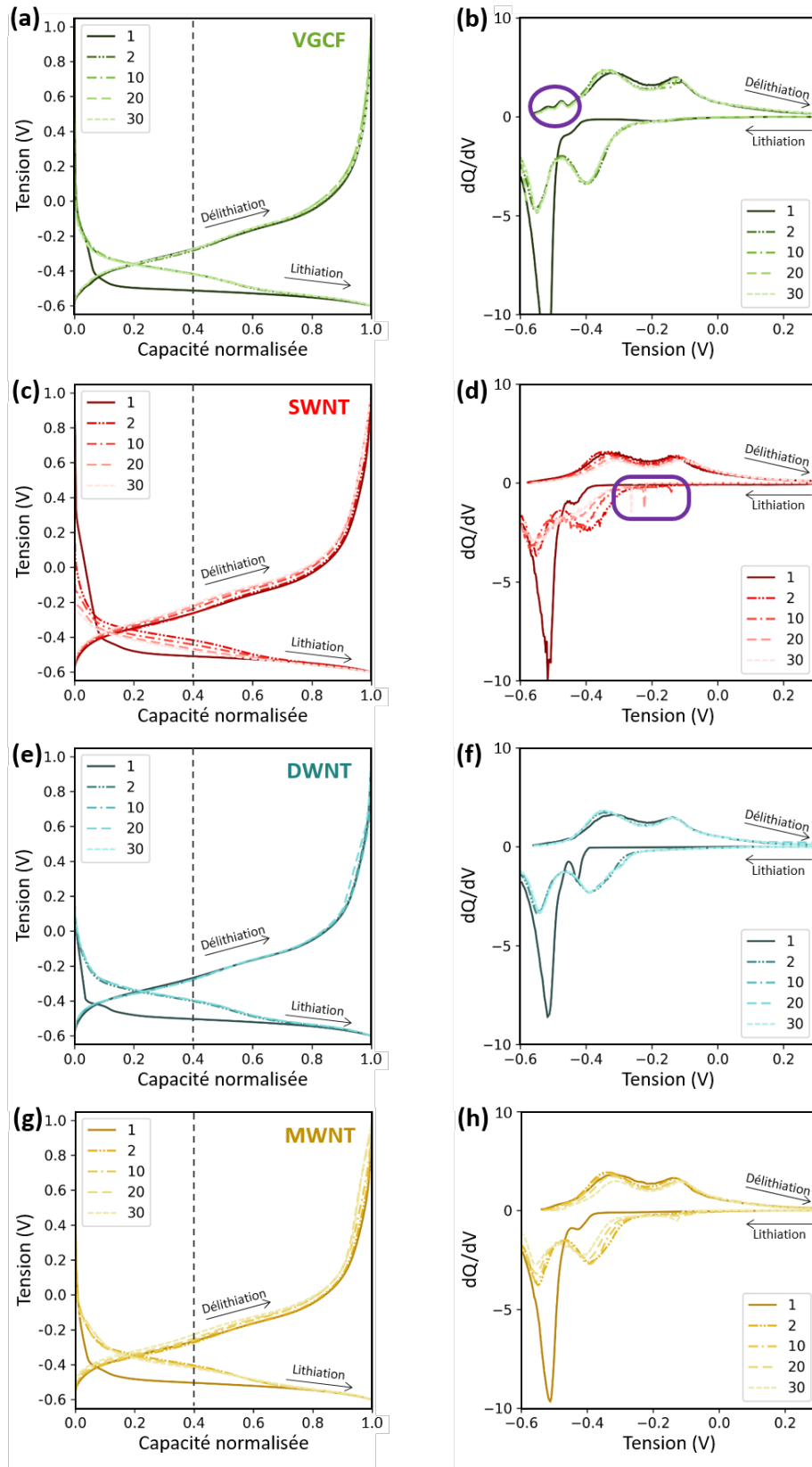


Figure 67 : (a-d) Courbes galvanostatiques normalisées et (e-h) courbes dQ/dV du 1^{er} au 30^{ème} cycle (du plus foncé au plus clair) pour des électrodes contenant (a, e) des SWNT, (b, f) des DWNT, (c, g) des MWNT et (d, h) du VGCF.

Conclusions sur les premiers essais d'utilisation des CNTs dans les enductions

Ces premiers travaux montrent que l'utilisation de CNT dans les enductions est très prometteuse, en particulier les DWNTs. Ils montrent d'excellents résultats en termes de capacité, de stabilité du cyclage et de l'efficacité coulombique initiale. De plus, ils permettent de réduire considérablement la quantité d'additif conducteur dans l'électrode, en passant de plus de 18 wt% pour le VGCF à seulement 0.5 wt% pour les DWNTs. Cependant, sur le plus long terme, une chute brutale de la capacité est également observée (Figure 68). Ce résultat confirme les conclusions faites sur les enductions VGCF, à savoir qu'à partir d'un certain nombre de cycle, les dégradations subies par le liant ou par la contre-électrode ne permettent plus d'assurer la lithiation complète de l'électrode à base de silicium. Ces phénomènes ont probablement lieu plus tard dans le cyclage pour les DWNTs car le grammage de l'enduction DWNT est plus faible que celui de l'enduction VGCF.

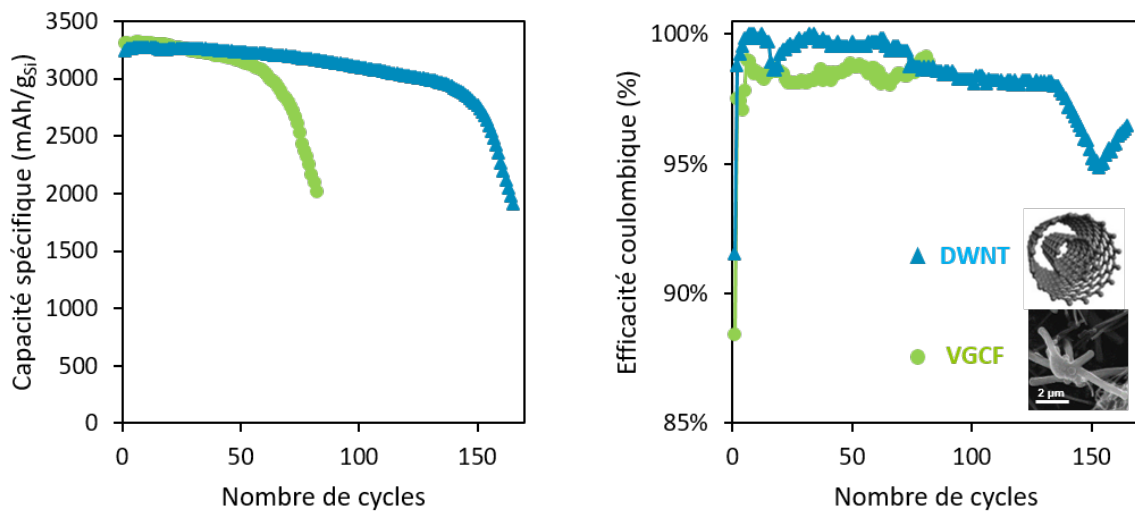


Figure 68 : (a) Capacité spécifique en délithiation et (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour une enduction à base de DWNT en bleu et de VGCF en vert.

De nombreux progrès sont encore nécessaires au niveau de la formulation de l'encre des CNTs pour obtenir une meilleure qualité d'enduction. Pour cela, différentes approches peuvent être envisagées. Tout d'abord, augmenter la quantité de liant dans l'électrode pourrait être envisagé. Cependant, déjà 8 wt% de liant sont nécessaires en raison de l'utilisation de SiNPsC, et augmenter davantage ce taux pourrait potentiellement réduire la conductivité ionique de l'électrode¹⁶¹. Une deuxième approche consisterait à préparer une pâte plutôt qu'une solution de DWNT. L'extrait sec de l'encre pourrait ainsi être augmenté, ce qui permettrait d'améliorer la qualité de l'enduction. Enfin, il est également possible de combiner le VGCF et les DWNTs pour bénéficier des avantages de chacun en termes de conductivité électronique.

Conclusion du chapitre

Les travaux d'optimisation de l'électrode composite ont permis d'identifier les paramètres clés : quantités d'électrolyte solide et d'additif conducteur, pour obtenir des réseaux conducteurs ionique et électronique robustes.

La nature de l'additif conducteur et sa morphologie ont aussi un impact sur les performances électrochimiques. L'utilisation de noir de carbone dans notre système semble accélérer la décomposition de l'électrolyte solide et sa morphologie ne permet pas de maintenir un bon contact électronique avec le silicium lors des changements volumiques lors du cyclage. L'épaisseur de l'électrode composite apparaît aussi comme un paramètre critique, avec une chute drastique des performances au-dessus d'une certaine épaisseur en raison de problèmes de diffusion au sein de l'électrode composite.

Ces travaux m'ont permis de sélectionner plusieurs paramètres qui seront utilisés dans les chapitres suivants :

- Les électrodes composites sont constituées de 30 wt% de silicium, 50 wt% d'électrolyte solide et 20 wt% de VGCF.
- La masse de l'électrode composite est fixée à 3 mg, ce qui correspond à une épaisseur comprise entre 65 et 80 μm selon le matériau silicium utilisé.

Pour répondre aux attentes des industriels sur le procédé de fabrication des électrodes, j'ai également développé un procédé d'enduction des électrodes composites à base de silicium en collaboration avec Marian PERREY. En me basant sur ses travaux réalisés sur l'électrode positive à base de NMC, j'ai sélectionné le solvant, la quantité de liant et le collecteur de courant le plus adapté pour les enductions utilisant des SiNPsC. Les conditions de manipulation en salle anhydre ont été au préalable validées. Par rapport aux électrodes à base de poudre, les électrodes enduites permettent une véritable amélioration des performances électrochimiques, notamment au niveau de la capacité spécifique et de la stabilité du cyclage. Ce procédé permet aussi l'utilisation de nanotubes de carbone, ce qui réduit la part d'additif conducteur dans l'électrode. Les premiers résultats obtenus avec des nanotubes de carbone à double paroi sont particulièrement encourageants, avec une capacité spécifique supérieure à $3000 \text{ mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$ sur 120 cycles, et une rétention de capacité de 93.7% au 120^{ème} cycle. Que ce soit avec le VGCF ou avec les DWNTs, la capacité spécifique chute brutalement à partir d'un certain nombre de cycle, ce qui n'était pas observé dans les cellules avec une électrode composite à base de poudre. Cette chute a été attribuée à des dégradations subies par le liant ou par la contre-électrode, et des analyses supplémentaires sont nécessaires pour valider ces hypothèses.

Le développement et l'optimisation du procédé d'enduction permettent d'ouvrir la voie à la fabrication de cellules Li-ion toute enduites. Cette étude est développée dans le chapitre 5.

Chapitre 3

Sélection de matériaux performants

Introduction

La compatibilité des matériaux constituant l'électrode composite est cruciale pour réaliser des batteries tout-solide performantes.

En effet, en plus de sa conductivité ionique qui doit être la plus élevée possible, l'électrolyte solide doit être choisi en fonction de sa réactivité avec les autres éléments de l'électrode composite⁷⁰. Les SSEs ont tendance à se décomposer en présence de certaines espèces^{110,157}, entraînant une chute des performances électrochimiques. L'électrolyte solide doit donc être soigneusement sélectionné pour assurer une bonne diffusion des ions lithium tout au long du cyclage. Le matériau actif joue également un rôle primordial dans les performances des ASSBs. En effet, la nature et l'épaisseur de la SEI diffèrent selon le matériau actif et l'électrolyte solide utilisés. Cette couche de passivation qui se forme à la surface des particules lors de la première lithiation peut avoir une faible conductivité ionique, ce qui limite les performances électrochimiques. C'est à cause de cette réactivité entre l'électrolyte solide et le matériau actif qu'il est nécessaire de sélectionner un couple SSE – matériau actif compatible.

Dans cette thèse, nous avons choisi de travailler avec du silicium. Comparé au lithium métal, il est moins coûteux, plus compatible avec les SSEs, plus facile à mettre en forme tout en possédant une capacité spécifique théorique élevée⁶. Néanmoins son utilisation est encore limitée en raison de son importante expansion volumique d'environ 300 % lors de sa lithiation. Différentes stratégies sont développées pour limiter les problèmes liés à cette expansion, notamment en jouant sur la structuration du silicium. Il est possible par exemple d'utiliser des particules de silicium nanométriques ou des composites Si/C.

Ainsi, nous avons d'abord sélectionné l'électrolyte solide le plus adapté dans notre système. À l'issue de cette étude, le SSE le plus performant est utilisé pour comparer plusieurs matériaux silicium, différents par leur taille et leur morphologie. L'étude détaillée de trois matériaux est d'abord développée, suivie d'une étude préliminaire de quatre matériaux composites SiNWs/C. L'additif conducteur qui est choisi dans ces études est le VGCF.

J'ai rédigé une publication nommée « Matching silicon-based anodes with sulfide-based solid-state electrolytes for Li-ion batteries » sur ces résultats avec Mélanie Pichardo, Yohan Biecher, Cédric Haon et Pascale Chenevier qui est récemment parue dans *Journal of Power Sources*¹⁸².

I. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Cette technique de caractérisation électrochimique est utilisée dans ce chapitre à la fois pour déterminer la conductivité ionique des électrolytes et pour étudier les différents matériaux silicium en cyclage.

Le principe de base de la spectroscopie d'impédance est d'appliquer un signal électrique sinusoïdal faible de fréquence variable au système étudié et de mesurer sa réponse. Cette dernière aura la même fréquence que le signal d'entrée, mais pourra présenter un déphasage ou un changement d'amplitude (Figure 69). Il est ainsi possible de remonter¹⁸³⁻¹⁸⁵ à l'impédance du système comprenant une partie réelle et une partie imaginaire, et qui peut s'écrire sous la forme :

$$Z = Z_0(\cos \Phi + j \sin \Phi)$$

En mesurant l'impédance à différentes fréquences, il est possible d'obtenir des informations sur des phénomènes ayant des temps caractéristiques différents, comme par exemple les processus de transfert de charge, la résistance des matériaux, ou la diffusion des ions. À haute fréquence, les phénomènes rapides sont observés, comme la migration des ions lithium. Au contraire, à basse fréquence, ce sont les phénomènes plus lents qui sont visibles, comme les phénomènes de diffusion. L'amplitude du signal alternatif doit être suffisamment faible pour ne pas provoquer de changement de l'état électrochimique de la cellule pendant la mesure.

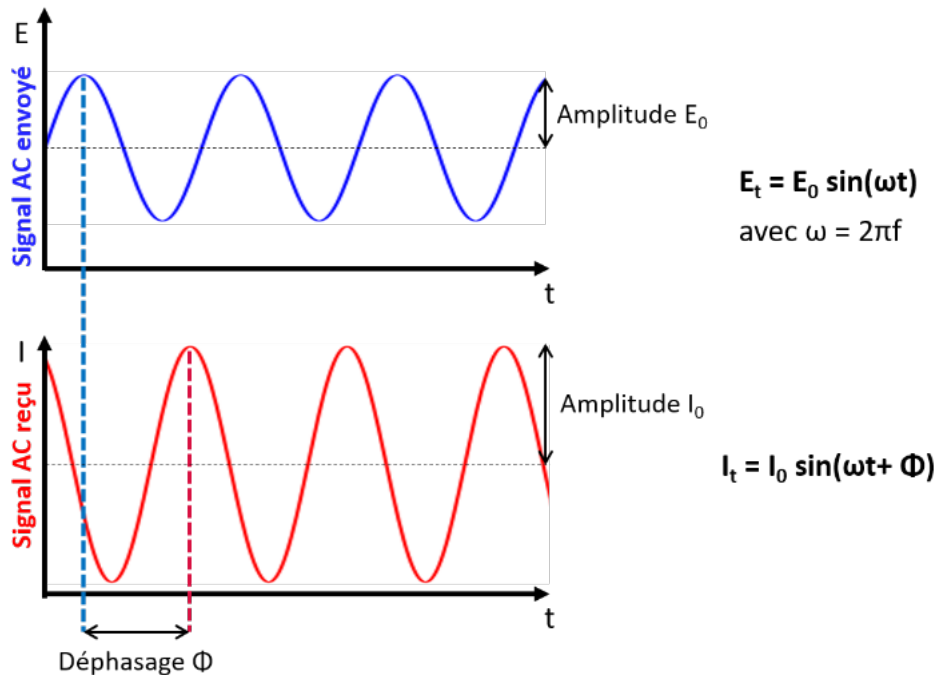


Figure 69 : Représentation de la réponse sinusoïdale en courant d'un système linéaire.

Différentes représentations sont utilisées pour tracer les données issues des mesures d'impédance :

- La plus couramment utilisée est celle de Nyquist, qui trace la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle. Cependant, cette méthode présente deux inconvénients majeurs. Tout d'abord, les grandes valeurs d'impédance obtenues à basse fréquence déterminent l'échelle des axes, ce qui rend difficile l'observation des phénomènes à haute fréquence. De plus, cette représentation ne permet pas une correspondance directe entre les valeurs des fréquences et de l'impédance mesurée¹⁸⁵.
- Le diagramme de Bode trace le $\log(|Z|)$ et la phase Φ en fonction du $\log(f)$, ce qui permet d'associer des phénomènes à des constantes de temps¹⁸³⁻¹⁸⁵. De plus, les données relatives à $|Z|$ et à la fréquence sont présentées sur une échelle logarithmique, ce qui permet de visualiser de la même manière les phénomènes à haute et basse fréquence.

Il est courant de modéliser les données d'impédance par des circuits électriques équivalents¹⁸⁴⁻¹⁸⁶. La Figure 70, issue du travail de Lazanas *et al.*¹⁸⁵, montre la correspondance entre la représentation de Nyquist et les diagrammes de Bode pour un circuit R-RC (Figure 70.a) et pour un circuit R-RC-RC constitué de deux circuits RC connectés en série (Figure 70.b).

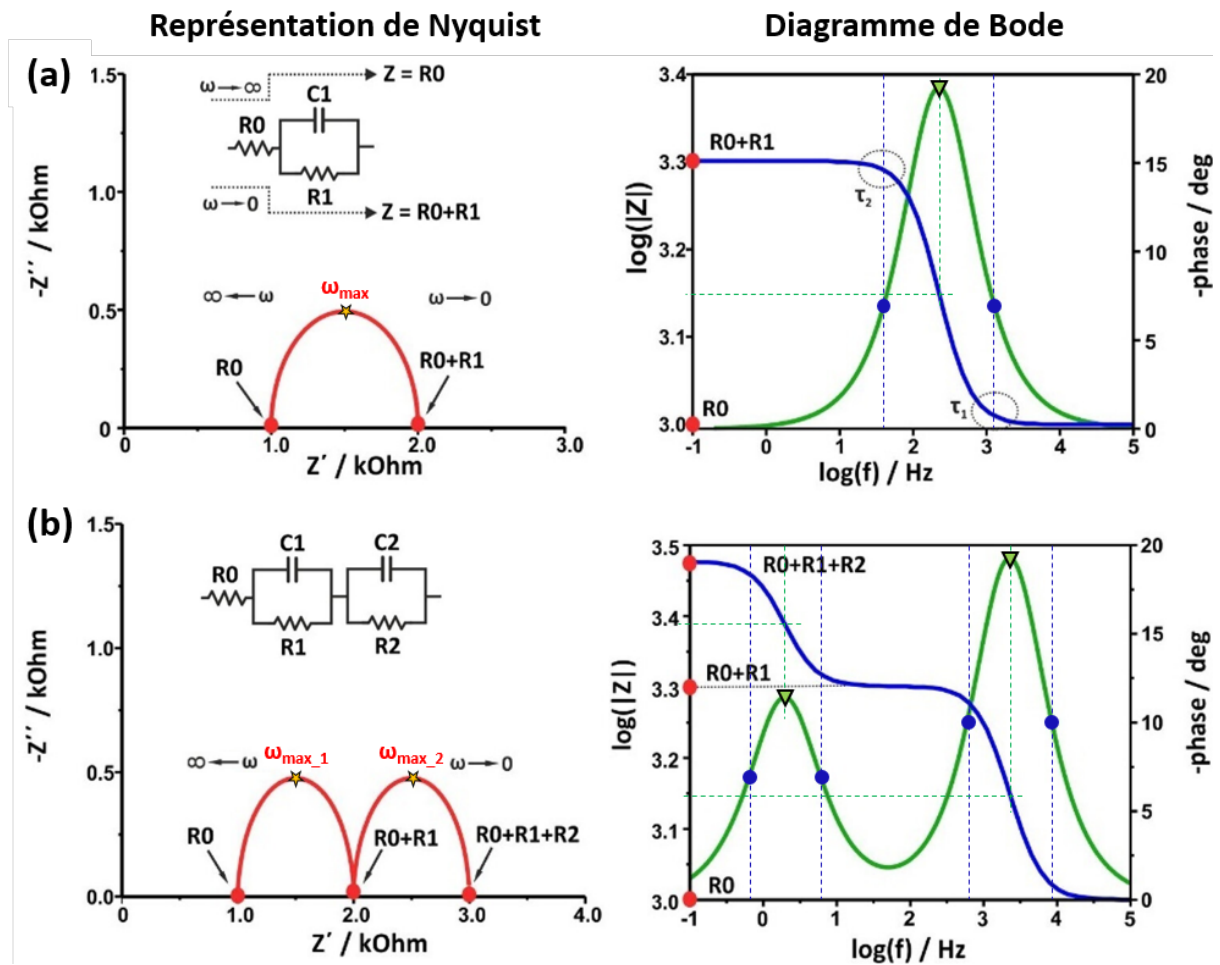


Figure 70 : Représentation de Nyquist et diagramme de Bode en magnitude et en phase de circuits électriques équivalents (a) R-RC et (b) R-RC-RC.¹⁸⁵

Dans le cas du circuit R-RC (Figure 73.a), la représentation de Nyquist apparaît comme un demi-cercle, le diagramme de Bode en phase (en vert) est une courbe en forme de cloche et celui en magnitude (en bleu) est une courbe en forme de S. Ce circuit a deux constantes de temps, indiquées par les deux points de rupture apparaissant sur le diagramme de Bode en magnitude. La première à haute fréquence est influencée par R_0 . La deuxième à plus basse fréquence est considérée comme la constante de temps caractéristique du système en tant que la plus lente, et correspond au sommet du demi-cercle ω_{\max} ¹⁸⁵. Ainsi, il est important de noter que le maximum de la phase apparaît dans ce cas-là à une fréquence plus élevée que celle associée au maximum de la partie imaginaire du demi-cercle ω_{\max} ¹⁸⁷.

Dans le cas du circuit R-RC-RC (Figure 73.b), la représentation de Nyquist apparaît comme deux demi-cercles, le diagramme de Bode en phase est constitué de deux courbes en forme de cloche et celui en magnitude (en bleu) est deux courbes en forme de S. Ce circuit a également deux constantes de temps τ_1 et τ_2 , correspondant aux sommets ω_{\max} de chaque demi-cercle. En fonction du rapport entre ces deux constantes de temps, la représentation de Nyquist peut présenter deux demi-cercles bien distincts si $\tau_1 \gg 100 \tau_2$ ou se chevauchant si $\tau_1 < 100 \tau_2$. Ce rapport conditionne également les

diagrammes de Bode. En effet, si $\tau_1 \gg 100 \tau_2$ le palier intermédiaire et la deuxième cloche seront bien visibles.

Dans ce chapitre, j'ai tracé tous mes résultats d'impédance en cyclage à la fois dans la représentation de Nyquist et dans le diagramme de Bode en phase. Les points pleins sur chaque graphique correspondent aux points d'inflexion de la phase Φ en fonction du $\log(f)$, et les triangles correspondent à ses minima (équivalents aux maxima de la Figure 70).

II. Sélection de l'électrolyte solide à base de soufre

Les électrolytes solides à base de soufre (SSE) sont sélectionnés grâce à leur bonne conductivité ionique et à leurs propriétés mécaniques adaptées pour la densification à froid^{110,188}. Selon leur structure, ces SSE peuvent être classés en trois catégories⁷⁰ : (i) les thio-LISICON comme $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ⁸⁴, (ii) les $\text{Li}_{11-x}\text{M}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{S}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}, \dots$)¹⁸⁹ et (iii) les argyrodites $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)⁸². Dans ces travaux, deux électrolytes solides à base de soufre de différentes catégories sont sélectionnés : le $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (LSnPS) et le $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCI).

II.1. Caractérisation des matériaux

Les deux électrolytes choisis sont des électrolytes commerciaux, fabriqués par NEI Corporation. La structure des particules est visualisée grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 71).

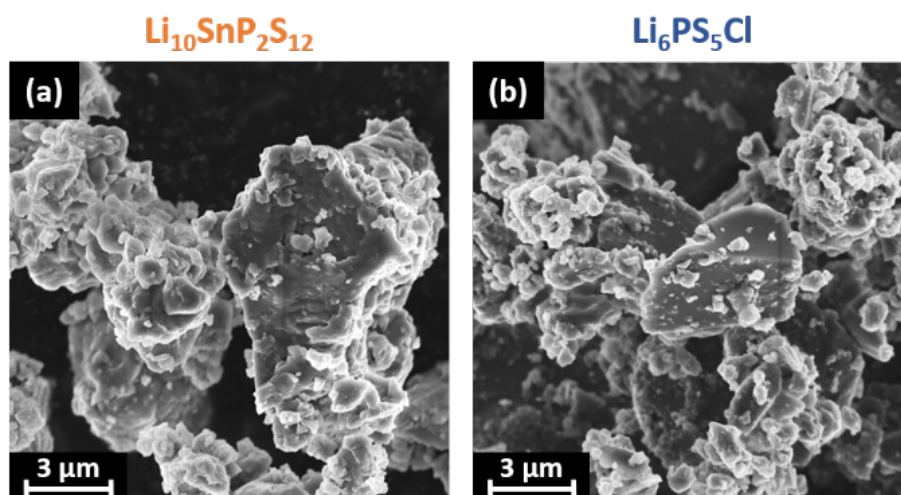


Figure 71 : Images MEB des électrolytes solides testés : (a) $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ et (b) $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$.

La morphologie des deux électrolytes est similaire. La taille moyenne des particules de LSnPS est comprise entre 7 et 8 μm d'après NEI Corporation. Pour le LPSCI, la taille des particules a été déterminée grâce à un granulomètre par diffraction laser et est comprise entre 0.5 et 30 μm , avec des populations autour de 0.7 μm , de 12 μm et de 30 μm . Cette distribution très large, alors que même que l'électrolyte est vendu comme du « LPSCI 10 μm » peut s'expliquer par agrégation des petites particules en de beaucoup plus larges lors du stockage.

Des informations complémentaires sur la caractérisation de ces matériaux peuvent être trouvées directement sur le site de NEI Corporation¹⁹⁰.

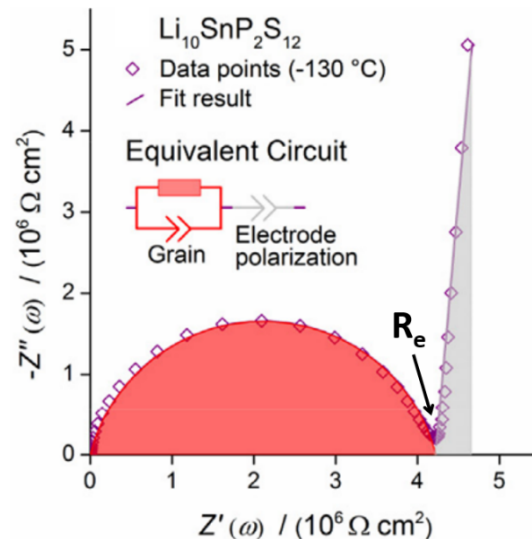
II.2. Caractérisations électrochimiques

II.2.a. Conductivité ionique des électrolytes solides

La conductivité ionique des électrolytes est mesurée grâce à la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour cela, j'utilise un montage électrode bloquante / électrolyte solide densifié / électrode bloquante (Figure 73.b). L'électrode bloquante est une pastille d'acier inoxydable de 30 μm , dont le rôle est de permettre la circulation des électrons tout en empêchant celle des ions lithium¹⁸³. Théoriquement¹⁸³, le spectre d'impédance d'un électrolyte solide présente un demi-cercle suivi d'une remontée capacitive à 90° (Figure 72¹⁹¹). La conductivité ionique σ_{ion} de l'électrolyte peut être déterminée en relevant la résistance de l'électrolyte R_e puis en utilisant la formule suivante :

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{\text{épaisseur de la pastille (cm)}}{R_e (\Omega) * \text{Surface de la pastille (cm}^2\text{)}}$$

Figure 72 : Représentation de Nyquist et circuit électrique équivalent de l'électrolyte $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ mesurée à -130° entre 1 MHz et 100 mHz.¹⁹¹



Chaque électrolyte est densifié sous une pression de 72 MPa. Les mesures d'impédance sont réalisées à température ambiante, entre 7 MHz et 10 mHz (Figure 73).

Après mesure de l'épaisseur au pied à coulisse, les conductivités ioniques de chaque électrolytes sont calculées (Figure 73.c) : $1.4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le LSnPS et de $1.7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le LPSCI. Ces valeurs sont cohérentes avec celles fournies par NEI Corporation qui sont de 0.93 et $1.0 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le LSnPS et le LPSCI respectivement. Les valeurs mesurées et les valeurs de NEI Corporation ne sont pas identiques car la valeur de la conductivité ionique mesurée sur une pastille d'électrolyte dépend de nombreux paramètres. En effet, Ohno *et al.* ont mené une étude où des échantillons identiques de plusieurs argyrodites ont été distribués à différents laboratoires¹⁹². Pour un même électrolyte, la valeur de sa conductivité ionique varie considérablement d'un laboratoire à l'autre, pouvant aller de 1.3 à $5.8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ par exemple pour le $\text{Li}_{6.6}\text{P}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{PS}_5\text{I}$. Ces variations s'expliquent par des différences entre

chaque atmosphère de boîte à gants (taux de O₂, de H₂O, présence de solvants...), les cellules utilisées et la densification des électrolytes^{192,193}.

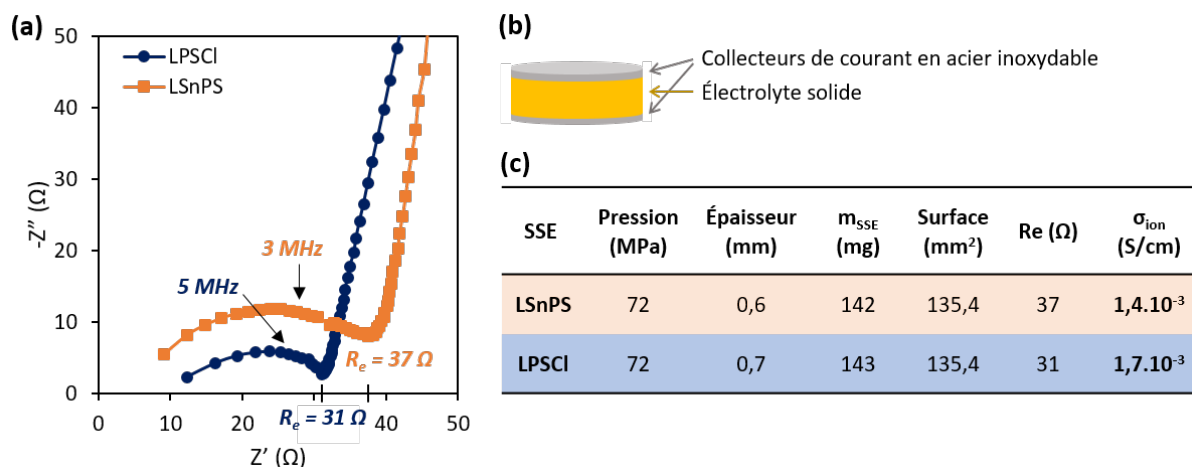


Figure 73 : Mesure de la conductivité ionique des deux électrolytes par spectroscopie d'impédance avec (a) les résultats dans la représentation de Nyquist, (b) représentation schématique du montage utilisé et (c) tableau des valeurs obtenues pour le calcul de la conductivité ionique.

II.2.b. Etude des performances électrochimiques avec des particules de silicium microniques

Ces deux électrolytes sont testés en configuration demi-pile avec des particules de silicium microniques (μSi) comme matériau actif et avec une contre-électrode en lithium-indium. Deux cellules sont fabriquées pour chacun des électrolytes selon le protocole décrit dans le chapitre précédent (Chapitre 2, I-1). Les performances électrochimiques sont évaluées par cyclage galvanostatique à une vitesse de C/20 (Figure 74).

Les deux électrolytes présentent des capacités spécifiques en délithiation complètement différentes (Figure 74.a). Les cellules avec le LPSCI présentent une capacité réversible supérieure à 2500 mAh.g_{Si}⁻¹ au 1^{er} cycle, tandis que la capacité des cellules LSnPS est inférieure à 1000 mAh.g_{Si}⁻¹, et est réduite de moitié après seulement cinq cycles pour atteindre 490 mAh.g_{Si}⁻¹. Par conséquent, l'efficacité coulombienne initiale est de 40 % pour les cellules avec le LSnPS contre 90 % pour celles avec le LPSCI. Au 2^{ème} cycle, l'efficacité coulombique atteint déjà 97 % avec le LPSCI. Ces résultats suggèrent une décomposition plus importante du LSnPS, ce qui est confirmé par l'analyse des courbes galvanostatiques normalisées. En effet, pendant la première décharge des cellules avec le LSnPS, un épaulement supplémentaire apparaît à -0,25 V (dans la zone grisée de la Figure 74.b) indiquant une réaction électrochimique irréversible, probablement liée à la formation de la SEI. Au 15^{ème} cycle, les cellules avec le LSnPS nécessitent une surtension de 0,15 V par rapport à celles avec le LPSCI pour atteindre 35 % de leur capacité finale de délithiation, ce qui révèle l'apparition d'une plus grande résistance interne pendant le cyclage. Ces résultats concordent avec les études utilisant du LSnPS avec des matériaux de cathode ou du lithium métal, montrant une forte réactivité de cet électrolyte, se traduisant par une faible stabilité en cyclage^{121,194}. Enfin, les courbes dQ/dV (Figure 74.c) révèlent la formation de la phase cristalline c-Li₁₅Si₄ pour les cellules avec le LPSCI. En effet, le pic marqué par une étoile jaune à -0,15 V vs Li⁺/LiIn est caractéristique de la délithiation biphasique de c-Li₁₅Si₄, la phase la plus lithiée du silicium, absente dans le profil dQ/dV des cellules avec le LSnPS. Cela suggère que la lithiation du silicium est plus profonde avec l'utilisation de LPSCI.

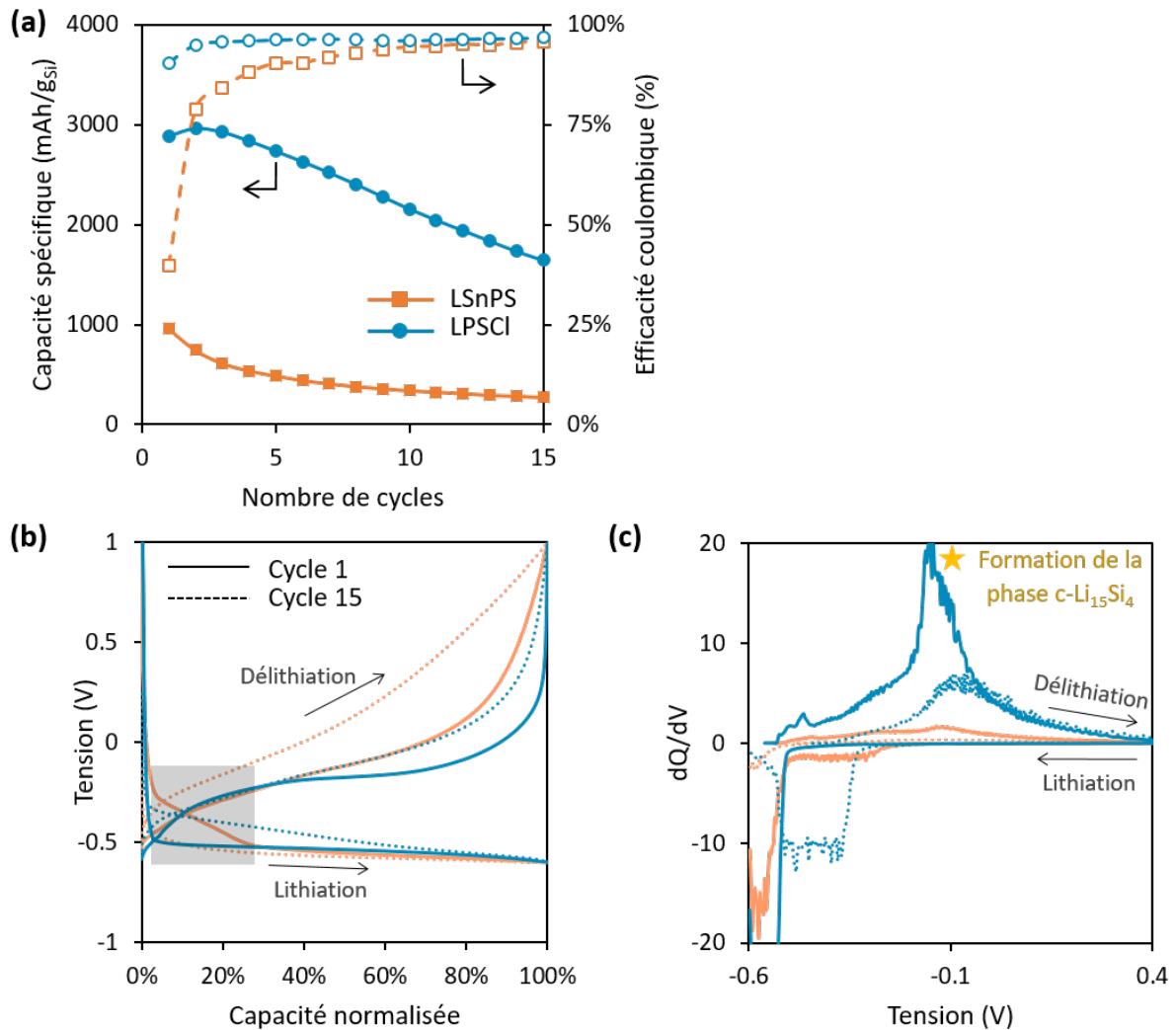


Figure 74 : (a) Capacité spécifique en délithiation en points pleins et efficacité coulombique en points vides, (b) courbes galvanostatiques normalisées au 1^{er} et 15^{ème} cycle et (c) courbes dQ/dV pour les cellules $\mu\text{Si}/\text{LPSCI}/\text{Li-In}$ en bleu et $\mu\text{Si}/\text{LSnPS}/\text{Li-In}$ en orange en fonction du nombre de cycles.

Ainsi, bien qu'ayant des conductivités ioniques très similaires, ces deux électrolytes présentent une stabilité différente lorsqu'ils sont associés à des électrodes négatives contenant du silicium micronique. L'électrolyte LSnPS subit une décomposition beaucoup plus importante que le LPSCI, entraînant une dégradation nettement plus rapide des performances. L'électrolyte LPSCI est donc sélectionné pour mes travaux de thèse.

III. Sélection du matériau actif à base de silicium

III.1. Matériaux testés

Différents matériaux silicium ont été étudiés, à la fois des matériaux commerciaux et des matériaux synthétisés au laboratoire. Ces matériaux diffèrent par leur taille, leur morphologie et leur état de surface. Le Tableau 4 liste ces matériaux et leurs caractéristiques.

Tableau 4 : Liste des différents matériaux silicium testés

	Matériaux	Abréviation	Diamètre	Surface spécifique	Morphologie
Matériaux commerciaux	Particules de silicium microniques	μSi	2 – 10 μm	1 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Grains
	Particules de silicium submicroniques	SiSubmicro	0.1 – 1 μm	-	Sphères
	Nanoparticules de silicium	SiNPs	50 nm	50 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Sphères
	Nanoparticules de silicium – Coating carbone	SiNPsC	50 nm	50 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Sphères
Matériaux synthétisés au laboratoire	Nanofils de silicium (cat. Au)	SiNWs Au	10 nm	230 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Fils
	Nanoparticules de silicium sans phényles	SiNPs Au w/o Ph	10 nm	-	Sphères
	Nanofils de silicium sur VGCF (cat. Au)	SiNWs Au / VGCF	10 nm	-	Composite
	Nanofils de silicium sur VGCF (cat. SnS)	SiNWs SnS / VGCF	10 – 50 nm	-	Composite
	Nanofils de silicium sur graphite (cat. Sn)	SiNWs Sn / Gr	10 – 50 nm	32 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Composite
	Nanofils de silicium sur graphite (cat. Au)	SiNWs Sn / Gr	10 – 50 nm	56 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Composite

Les nanofils de silicium SiNWs|Au sont synthétisés par une méthode de croissance brevetée en 2015 par Pascale Chenevier¹⁹⁵. La synthèse se fait sur une poudre sacrificielle de NaCl sur laquelle sont déposées des nanoparticules d'or (Figure 75). La croissance des SiNWs se fait grâce à un procédé Vapeur-Liquide-Solide, en présence de diphénylsilane comme source de silicium. Le diphénylsilane se décompose thermiquement pour former in-situ du silane SiH_4 qui réagit sur le catalyseur. Le silicium se dissout dans le métal liquide de la nanoparticule, libérant de l'hydrogène gazeux. Lorsque la goutte métallique est saturée en silicium, le silicium se cristallise sous forme de nanofil. La phase gazeuse riche en réactifs organiques avec résidus phényles dépose à la surface des nanofils une couche très fine de phényles, ce qui rend les nanofils hydrophobes et plus résistants à l'oxydation^{196,197}. Après la synthèse, le support est éliminé en rinçant la poudre à l'eau, ce qui dissout le sel. Le procédé de synthèse est présenté plus en détail dans la thèse de Caroline Keller¹⁹⁸.

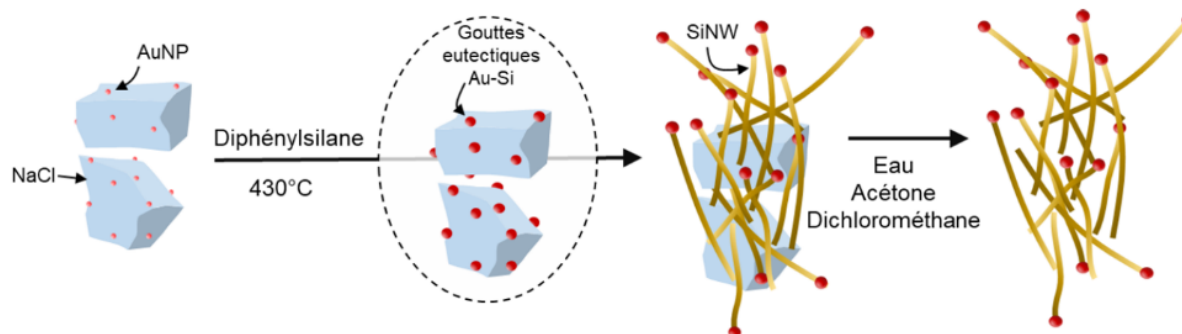


Figure 75 : Représentation schématique du procédé de synthèse des SiNWs à partir de nanoparticules d'or sur NaCl^{16} .

La synthèse des SiNWs sur du VGCF ou du graphite se fait de la même manière. Les nanoparticules d'or ou d'étain, selon le catalyseur choisi, sont déposées sur le VGCF ou sur le graphite plutôt que sur le NaCl. La croissance des SiNWs a donc lieu directement sur le support carboné, et l'étape de rinçage à l'eau n'est plus nécessaire.

J'ai caractérisé chaque matériau électrochimiquement par cyclage galvanostatique à C/20, d'au moins trois cellules identiques, avec une électrode composite constituée de 30 wt% de matériau actif, 50 wt% de LPSCI et 20 wt% de VGCF (sauf pour celles à base de SiNWs/VGCF, dont la composition est détaillée au II.3). Les capacités spécifiques en $\text{mAh.g}_{\text{Mat-actif}}^{-1}$ au 1^{er} et au 15^{ème} cycle, ainsi que la valeur de la rétention de capacité au 15^{ème} cycle des matériaux étudiés dans ce chapitre, sont présentées sur la Figure 76.

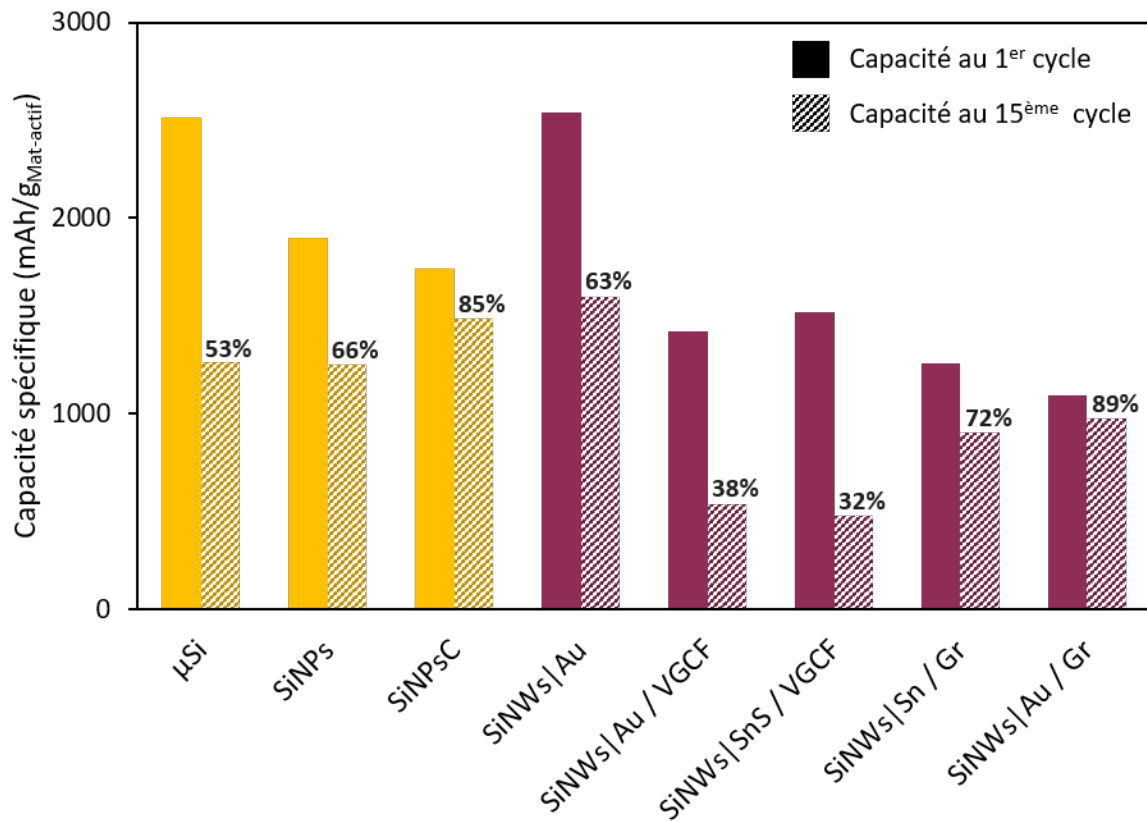


Figure 76 : Capacité spécifique en délithiation en $\text{mAh.g}_{\text{Mat-actif}}^{-1}$ au 1^{er} (plein) et au 15^{ème} cycle (hachuré) selon les matériaux silicium testés, avec en jaune les matériaux commerciaux et en violet les matériaux synthésés au laboratoire. Les pourcentages correspondent à la rétention de capacité au 15^{ème} cycle.

Le choix du matériau actif a un impact considérable sur les performances électrochimiques du système, à la fois en termes de capacité spécifique et de stabilité de cyclage. Par exemple, les cellules avec des μSi donnent une des capacités spécifiques initiales en délithiation les plus élevées, mais aussi une des rétentions de capacité les plus faibles. Au contraire, les cellules avec des SiNWs|Au/Gr présentent la capacité spécifique initiale la plus faible (2.3 fois moins que celle des cellules μSi) mais la meilleure rétention de capacité sur 15 cycles, avec 89 % de la capacité initiale.

Les raisons des différences observées dans les performances électrochimiques sont analysées dans les sections suivantes : d'abord, une étude détaillée de trois matériaux silicium purs (les μSi , les SiNPsC et les SiNWs), puis une étude des matériaux composites SiNWs/VGCF et SiNWs/Gr. Ces composites ont été choisis car ils sont encore peu étudiés en électrolyte solide, bien que les SiNWs/Gr aient déjà montré des performances très intéressantes en électrolyte liquide^{197,199}.

III.2. Étude détaillée de trois matériaux silicium : μSi , SiNWs et SiNPsc

Trois matériaux sont sélectionnés pour une étude détaillée de leur efficacité en tant que matériau actif pour une utilisation en batterie tout-solide. Ces matériaux sont les particules de silicium microniques (μSi), les nanoparticules de silicium avec un revêtement carbone (SiNPsc) et les nanofils de silicium (SiNWs) synthétisés avec un catalyseur à l'or.

Dans cette partie, je discute uniquement l'influence de la taille et de la morphologie du silicium. L'influence de l'état de surface des particules sera développée dans le chapitre suivant.

III.2.a. Caractérisation des matériaux et des poudres composites

Les matériaux silicium et les électrodes composites densifiées sont caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) pour visualiser la morphologie des matériaux et par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) pour vérifier la dispersion des différents éléments dans l'électrode composite (Figure 77).

L'analyse des images MEB des matériaux silicium purs met en évidence leurs différences en termes de taille et de morphologie. Le μSi est une poudre de silicium métallurgique (Elkem) broyée dont la taille typique des particules est située entre 2 et 10 μm avec une surface spécifique d'environ $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figure 77.a). Les SiNWs sont des nanofils d'un diamètre de 10 nm et de quelques μm de longueur (Figure 77.b). L'utilisation d'un support sacrificiel en NaCl est responsable de leur rassemblement en agglomérats de 1 à 10 μm ²⁰⁰. Leur composition élémentaire est Si/C/O/Au = 86/9/3/2 wt%, mesurée par EDX quantitative, et la surface spécifique mesurée par la méthode BET est de $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ¹⁹⁶. Les SiNPsc sont des nanoparticules sphériques commerciales (Nanomakers), d'un diamètre proche de 50 nm (Figure 77.c), avec un revêtement carbone de l'ordre de 1 wt% à leur surface. Leur surface spécifique est de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La distribution des éléments de l'électrode composite est étudiée grâce aux cartographies EDX avant cyclage. La distribution de l'électrolyte est suivie grâce à la cartographie du soufre (Figure 77.g-i) et celle du matériau actif au travers de la cartographie du silicium (Figure 77.j-l). Les particules de LPSCI de quelques micromètres sont clairement visibles dans les trois composites. L'électrode μSi -LPSCI-VGCF ne présente aucun recouvrement entre les particules de silicium et de LPSCI, comme prévu en raison du mélange de microparticules denses. En revanche, les électrodes composites SiNWs-LPSCI-VGCF et SiNPsc-LPSCI-VGCF sont mélangées beaucoup plus finement : le soufre et le silicium sont généralement localisés aux mêmes endroits dans l'électrode, en particulier dans celle avec les SiNPsc. Dans l'électrode composite SiNWs-LPSCI-VGCF, quelques agglomérats de SiNWs où l'électrolyte ne pénètre pas restent présents.

Ainsi, la taille et la morphologie du silicium utilisé ont une influence sur l'homogénéité de l'électrode composite, ce qui peut impacter les performances électrochimiques.

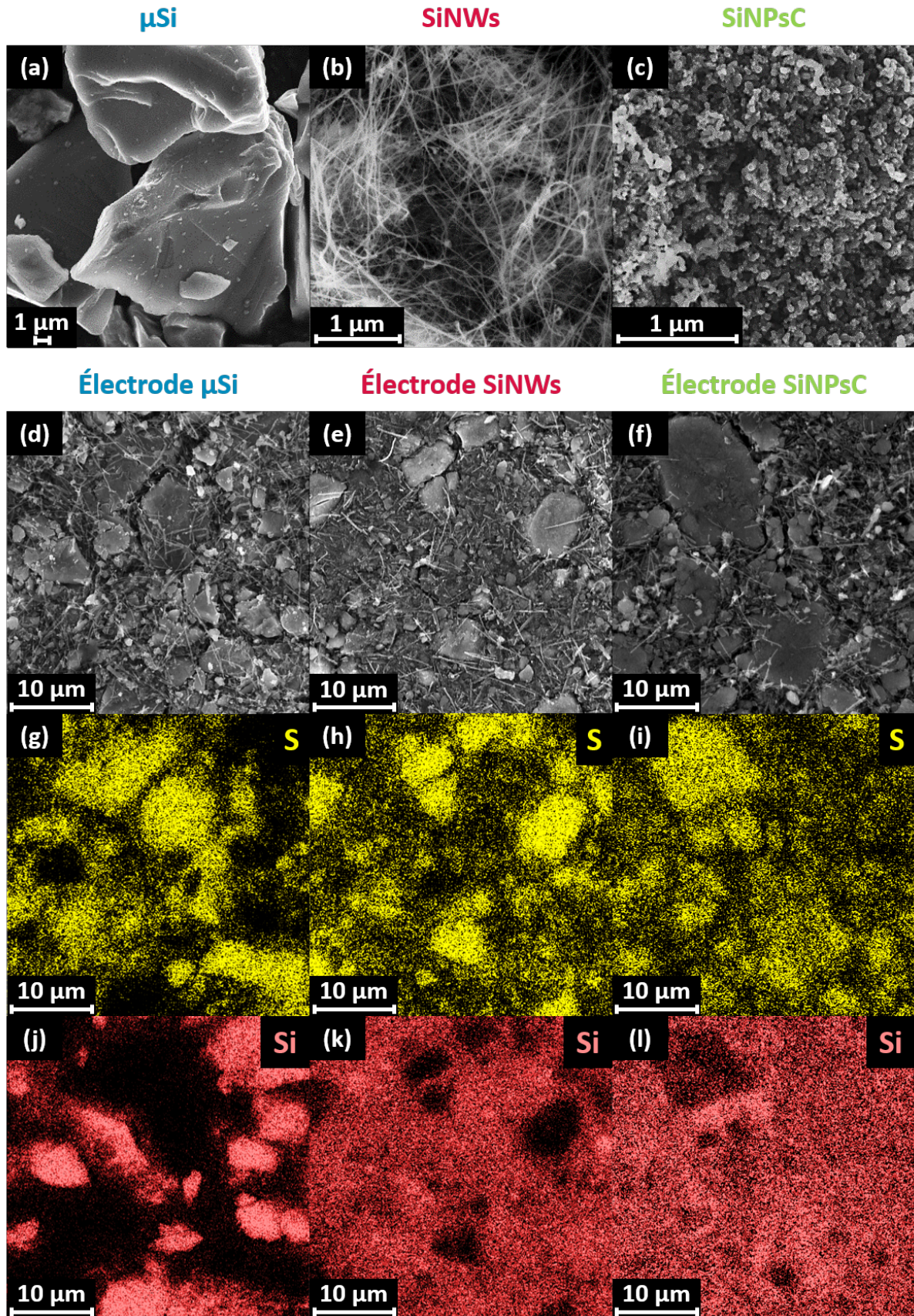


Figure 77 : Images MEB de (a) μSi , (b) SiNWs et (c) SiNPsC purs ; (d-f) images MEB et cartographies EDX des éléments (g-i) S et (j-l) Si pour des électrodes composites densifiées (d, g, j) μSi -LPSCI-VGCF, (e, h, k) SiNWs-LPSCI-VGCF et (f, i, l) SiNPsC-LPSCI-VGCF.

III.2.b. Caractérisations électrochimiques

Les électrodes composites sont caractérisées électrochimiquement en configuration demi-pile face à un alliage Li-In, uniquement par cyclage galvanostatique dans un premier temps, puis par spectroscopie d'impédance. Les cellules LPSCI : Si : VGCF / LPSCI / LiIn sont notées cellules μ Si, cellules SiNWs et cellules SiNPsC selon le matériau silicium utilisé. Pour chaque électrode, la même masse de poudre d'électrode composite est introduite dans la cellule, mais l'épaisseur de l'électrode composite après densification varie d'un matériau à l'autre. Elle est en moyenne de 75, 65 et 80 μm pour les électrodes à base de μ Si, SiNWs et SiNPsC respectivement, avec une porosité de 45, 38 et 49 %.

Cyclage galvanostatique

Cyclage galvanostatique à C/20

Trois cellules identiques sont fabriquées pour chaque matériau et testées en cyclage galvanostatique à une vitesse de C/20 (Figure 78).

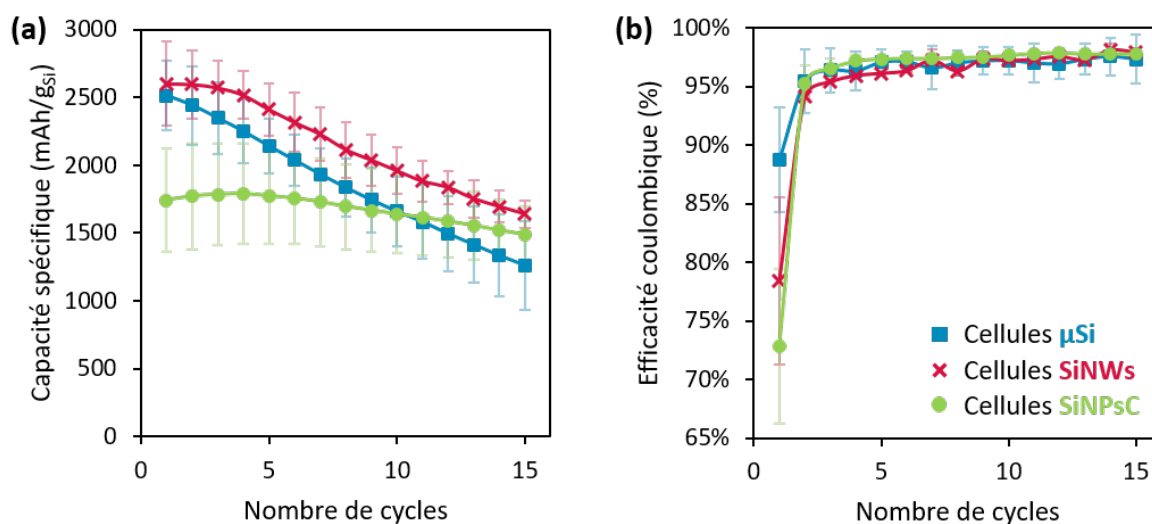


Figure 78 : (a) Capacité spécifique en délithiation et (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour des électrodes à base de μ Si (bleu), de SiNWs (rose) et SiNPsC (vert).

Malgré leurs morphologies très différentes, les cellules μ Si et les cellules SiNWs présentent des performances en cyclage proches. Ce résultat est inattendu par rapport à ce qui est rapporté pour le silicium avec des électrolytes liquides²⁰¹. Au premier cycle, la capacité spécifique des cellules μ Si est de 2500 $\text{mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$ contre 2600 $\text{mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$ pour les cellules SiNWs (Figure 78.a), ce qui représente environ 75 % de la capacité attendue pour le silicium. Pour les SiNPsC, cette capacité spécifique initiale est beaucoup plus faible, avec seulement 1740 $\text{mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$ en moyenne. Il est cependant important de noter la forte dispersion des valeurs de capacité avec ce matériau, comme en témoigne la taille des barres d'erreur. Une explication possible est que certaines cellules ont été construites avec une balance précise au mg, ce qui engendre de fortes incertitudes sur la pesée de 3 mg de poudre composite. La masse de silicium contenue dans l'électrode n'est donc pas déterminée de façon précise, ce qui crée des disparités dans la valeur de la capacité en $\text{mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$. Les mêmes incertitudes étaient observées pour les cellules μ Si et SiNWs préparées dans les mêmes conditions. Les résultats présentés ici avec ces deux matériaux sont issus de cellules construites avec une balance précise au dixième de mg. De plus, pour la même masse d'électrode composite, l'électrode composite est plus épaisse avec les SiNPsC comme matériau actif qu'avec les SiNWs et les μ Si, atteignant 80 μm en moyenne. Or, nous avons montré dans le chapitre précédent que l'épaisseur de l'électrode composite a un fort impact sur les valeurs de capacité spécifiques obtenues (Chapitre 2, II.3), et que la limite se situe entre 65 et

100 μm . Néanmoins, c'est avec ce matériau que la rétention de capacité au 15^{ème} cycle est la meilleure, avec 85 % de la capacité initiale contre 63 % et 53 % pour SiNWs et μSi respectivement. Cela représente une capacité spécifique de 1640 $\text{mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$ pour SiNWs, 1490 $\text{mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$ pour SiNPSC et 1260 $\text{mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$ pour μSi .

L'efficacité coulombique initiale (Figure 78.b) est beaucoup plus faible pour les cellules avec le silicium nanométrique (73 % et 78 % pour SiNPSC²⁰⁰ et SiNWs) que pour les cellules μSi (90 %). Ce résultat est attendu car les surfaces spécifiques du silicium nanométrique (50 et 230 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour SiNPSC et SiNWs) sont beaucoup plus élevées que celle des μSi (1 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). L'effet de la surface spécifique sur l'ECi est bien documenté dans les batteries Li-ion à électrolyte liquide^{150,200}. La perte de capacité après le premier cycle est en effet due à la formation irréversible de SEI, dont la quantité est proportionnelle à la surface de matériau actif exposée à l'électrolyte²⁰⁰. L'ECi obtenue avec les cellules μSi est cohérente avec celle obtenue en électrolyte liquide. Pour les SiNWs, celle obtenue en électrolyte liquide avec des nanofils de même diamètre est beaucoup plus faible, de seulement 65 %²⁰⁰. D'après les résultats obtenus dans la thèse de Caroline Keller^{198,200}, une ECi de 78 % en électrolyte liquide devrait être obtenue avec des SiNWs ayant une surface spécifique d'environ 100 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ainsi, même avec la bonne dispersion observée dans l'électrode composite à base de SiNWs (Figure 77.h), seule une partie de la surface des SiNWs est réellement en contact avec l'électrolyte solide puisqu'il ne pénètre pas à l'intérieur des agglomérats de SiNWs. Au contraire pour les SiNPSC, l'ECi obtenue en électrolyte liquide pour des nanoparticules de même diamètre est autour de 80 %, donc supérieure à celle obtenue ici, de 73 %^{198,200}. D'après les cartographies EDX du soufre et du silicium (Figure 77.k,l), les SiNPSC sont très bien dispersées dans l'électrode composite, avec de nombreux contacts avec l'électrolyte. On peut donc supposer que la réactivité initiale entre les SiNPSC et le SSE est plus importante en électrolyte solide qu'en liquide, ce qui engendre une plus grande production de SEI lors du premier cycle. Une autre explication possible est liée à l'épaisseur de l'électrode composite, qui peut induire une plus faible ECi (Chapitre 2.II.3.). La couche carbonée à la surface du silicium peut également avoir un impact sur l'ECi obtenue.

Pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors du cyclage, une étude plus détaillée des courbes galvanostatiques normalisées et de leurs dérivés dQ/dV est réalisée (Figure 79).

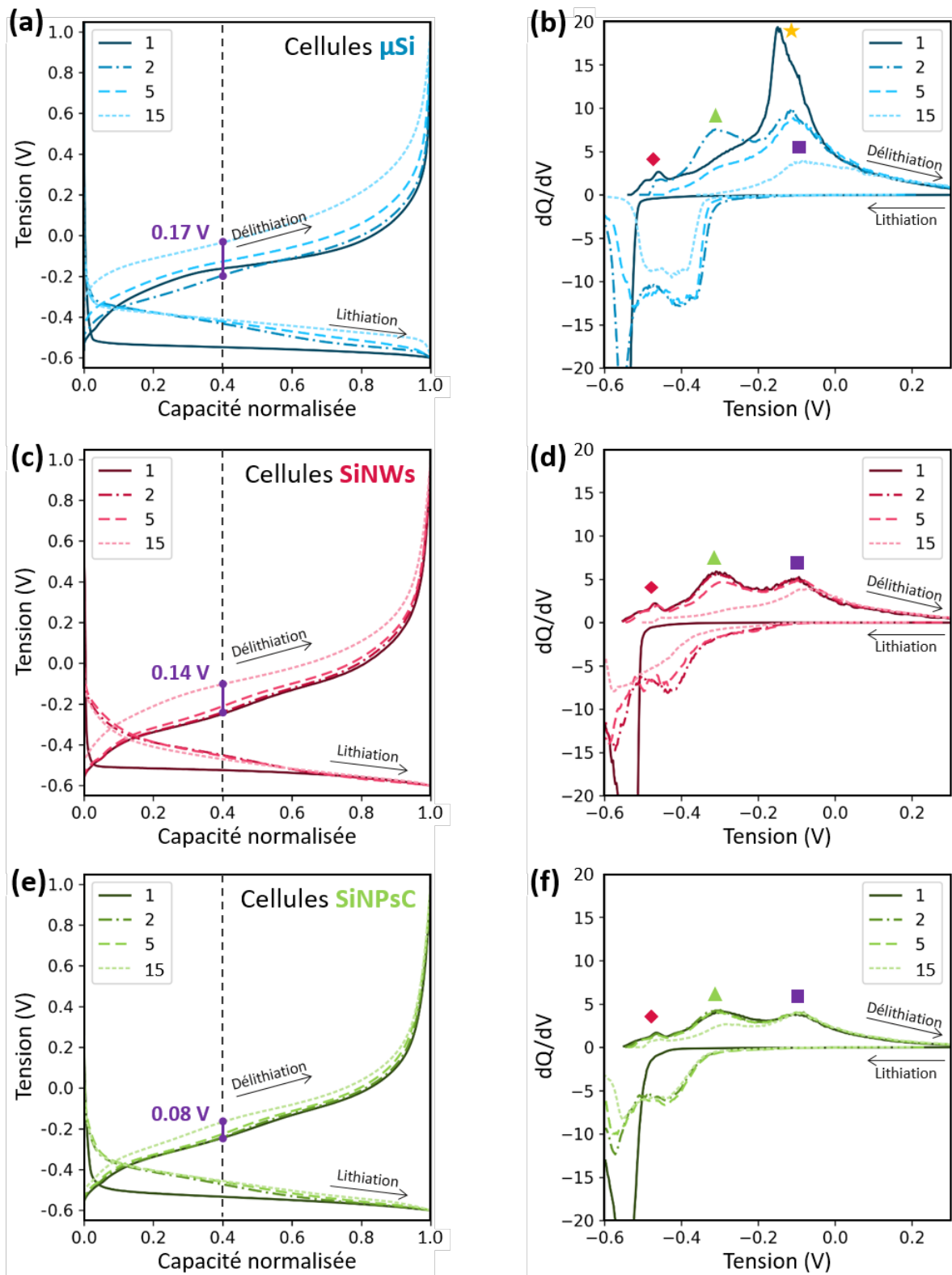


Figure 79 : (a, c, e) Courbes galvanostatiques normalisées et (b, d, f) courbes dQ/dV des cellules contenant (a, b) des μSi , (c, d) des SiNWs et (e, f) des SiNPsC au 1^{er}, 2^{ème}, 5^{ème} et 15^{ème} cycle. Les potentiels sont donnés vs. Li^+/LiIn .

Les courbes galvanostatiques normalisées (Figure 79.a,c,e) montrent une évolution de la polarisation plus importante pour les cellules μSi , suivies par celles avec les SiNWs. En effet, au 15^{ème} cycle, les cellules μSi présentent une surtension de 0,17 V par rapport au 2^{ème} cycle, contre 0.14 V et 0.08 V pour les cellules SiNWs et SiNPsC respectivement, pour atteindre 40 % de leur capacité finale de délithiation, ce qui révèle l'apparition d'une plus grande résistance interne pendant le cyclage.

Les courbes dQ/dV (Figure 79.b,d,f) révèlent des différences entre les matériaux dans les mécanismes de délithiation-lithiation. Comme prévu, pour les trois matériaux, la première lithiation donne lieu à un pic net autour de -0,52 V, caractéristique de la lithiation du Si cristallin. Les lithiations suivantes donnent lieu aux deux pics attendus à -0,35 et -0,5 V, caractéristiques de la lithiation du Si amorphe. Les principales différences apparaissent lors de la délithiation, où les pics caractéristiques attendus sont dus à la délithiation du VGCF à -0,48 V (indiqué par un losange), et à la délithiation du silicium à -0,3 V (triangle), -0,15 V (étoile) et -0,1 V (carré). La présence d'un ou deux pics dans la délithiation du silicium dépend de la phase obtenue à la fin de la lithiation, soit $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$, soit une phase amorphe Li_xSi . La présence de deux pics à -0,3 et -0,1 V correspond à la délithiation successive du silicium amorphe lithié en deux alliages intermédiaires $\text{Li}_{2,3}\text{Si}$ et $\text{Li}_{1,7}\text{Si}$. Alternativement, la présence d'un seul pic correspond à la délithiation de $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ dans la phase amorphe Li_2Si . Ce pic à -0,15 V est le plus net car il correspond à une réaction biphasique, tandis que les pics à -0,3 et -0,1 V correspondent à des mécanismes plus progressifs. Si la lithiation est partielle, seul le pic de -0,1 V est observé. La délithiation en Si amorphe est complète à 0,4 V²².

Pour les cellules SiNWs et SiNPsC, la première délithiation présente deux pics à -0,3 et -0,1 V, indiquant la présence de Li_xSi amorphe à la fin de la lithiation. Au contraire, pour les cellules μSi , un seul pic à -0,15 V est observé, indiquant la formation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$. Ainsi, pour une partie des particules de silicium, les cellules μSi atteignent une première lithiation plus profonde que les cellules SiNWs et SiNPsC. Ce résultat s'explique par le fait que la formation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ est défavorisée dans le silicium nanométrique²⁰⁰, même lorsque la capacité maximale est presque atteinte. Au 5^{ème} cycle, les pics de délithiation sont presque identiques à ceux du 1^{er} cycle pour les cellules SiNWs et SiNPsC, ce qui montre une bonne stabilité du mécanisme de lithiation. Au contraire, un changement brutal du mécanisme de lithiation apparaît dès le 2^{ème} cycle pour les cellules μSi , avec l'apparition du pic de -0,3 V, montrant que la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ n'est plus prédominante. Au 15^{ème} cycle, seulement les cellules SiNPsC conservent deux pics à -0,3 et -0,1 V, indiquant un niveau réduit de lithiation pour les cellules μSi et SiNWs, cohérent avec la perte de capacité plus importante pour ces deux matériaux par rapport aux SiNPsC.

Lors d'un cyclage galvanostatique à C/20, les SiNWs en tant que matériau actif atteignent donc une capacité élevée et limitent la polarisation pendant le cyclage, tout en maintenant un mécanisme de lithiation relativement stable sur 15 cycles. Au contraire, bien que présentant une capacité réversible élevée ainsi qu'une lithiation plus profonde, les μSi entraînent une dégradation plus importante de l'électrode. Quant aux SiNPsC, ils offrent la capacité spécifique initiale la plus faible, mais une plus grande stabilité de cyclage sur 15 cycles, se traduisant par une faible augmentation de la polarisation et un mécanisme de lithiation stable.

Cyclage galvanostatique à différentes vitesses de cyclage

Pour les μSi et les SiNWs, j'ai ensuite réalisé des tests en puissance (Figure 80), selon deux approches. La première consiste à maintenir la vitesse de lithiation (donc de décharge) à C/20 et faire varier la vitesse de délithiation (donc de charge) de C/20 à C tous les deux cycles, puis revenir à C/20. La deuxième consiste à maintenir la vitesse de délithiation et varier celle de lithiation. Par comparaison les données à cyclage constant à C/20 sont également tracées.

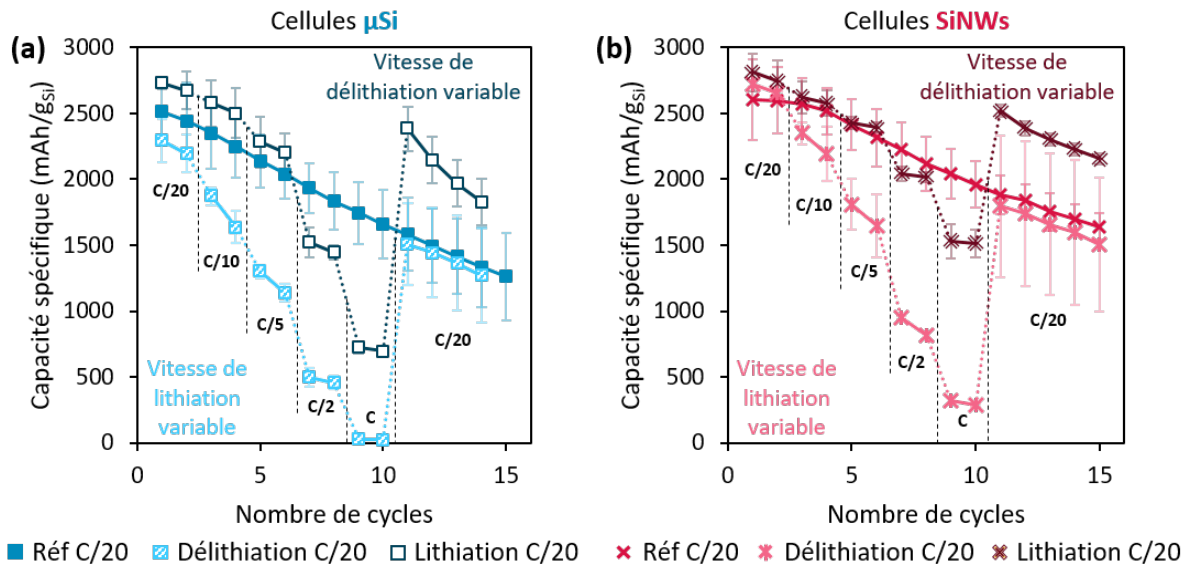


Figure 80 : Capacité spécifique en fonction du nombre de cycles en maintenant la vitesse de lithiation en foncé (ou délithiation en clair) à C/20 et en faisant varier tous les 2 cycles la vitesse de délithiation (ou de lithiation) pour des cellules (a) μSi et (b) SiNWs.

La chute de la capacité est plus importante avec l'augmentation de la vitesse de lithiation. En effet, seulement 57 % de la capacité initiale est récupérée lors du 1^{er} cycle avec une lithiation C/5 pour les cellules μSi , par rapport à 85 % pour la référence à C/20. Ce phénomène est légèrement moins prononcé avec les cellules SiNWs, avec 84 % de la capacité initiale à C/5 contre 93 % pour la référence. À une vitesse de lithiation à C, les cellules μSi ne fournissent plus aucune capacité, tandis que la capacité des cellules SiNWs est de 300 mAh.g_{Si}⁻¹. Après retour à C/20, les capacités atteignent celles de la référence avec les deux matériaux. La lithiation à C sur 2 cycles ne dégrade donc pas les cellules, même si quasiment aucune capacité n'est fournie.

L'augmentation de la vitesse de délithiation a un impact bien plus faible sur la capacité, avec des performances similaires aux références jusqu'à C/5 pour les cellules μSi et C/2 pour les cellules SiNWs. Il est intéressant de noter qu'après retour à C/20, les performances sont meilleures que pour la référence à C/20 avec les deux matériaux. Ce phénomène peut s'expliquer grâce à l'étude des courbes dQ/dV au 12^{ème} cycle, c'est-à-dire un cycle après le retour à C/20 (Figure 81). En effet, le pic à -0.3 V est nettement plus prononcé pour les cellules dont la vitesse de lithiation a été maintenue à C/20 avec modification de la vitesse de délithiation. Ce résultat suggère que la lithiation est plus profonde pour ces cellules que pour les références, ce qui explique la capacité plus élevée. En effet, en faisant varier la vitesse de délithiation, le système reste dans des états plus lithiés, ce qui semble engendrer moins de dégradations malgré les changements volumiques plus importants dans les cycles précédents le retour à C/20. Ce phénomène peut potentiellement être lié à un meilleur maintien des contacts grâce au gonflement du silicium.

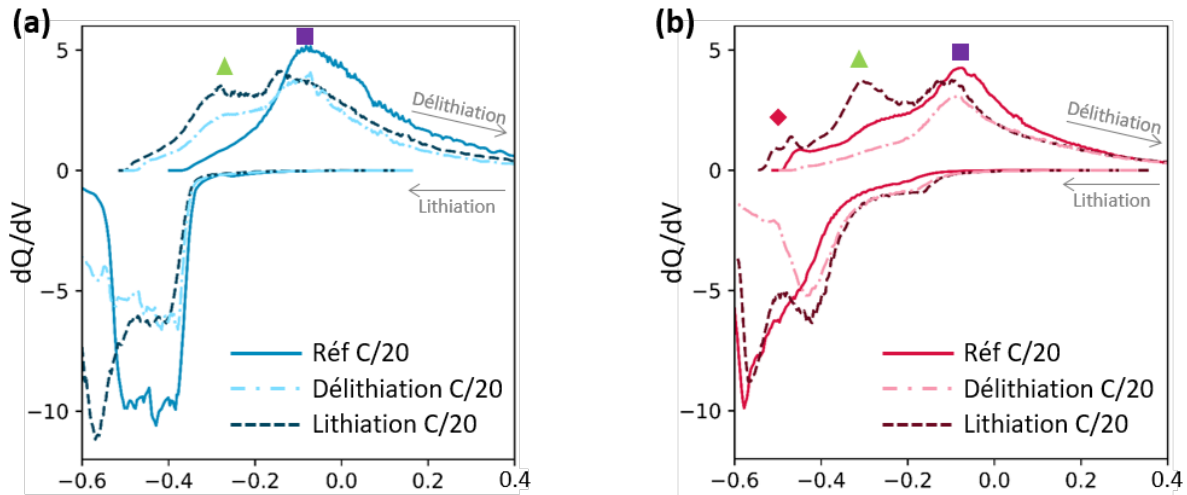


Figure 81 : Courbes dQ/dV au 12^{ème} cycle à C/20 après tests en puissance avec variation de la vitesse de lithiation et maintien de la délithiation à C/20 (clair) ou variation de la délithiation et maintien de la lithiation à C/20 (foncé) pour des cellules (a) μSi et (b) SiNWs.

Ainsi, l'amélioration de la puissance des ASSBs est limitée dans notre système par l'étape de lithiation du silicium. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la conductivité ionique est plus faible dans le silicium peu lithié. Wang *et al.* ont en effet montré que le coefficient de diffusion du lithium dans les particules de silicium augmente avec son taux de lithiation²⁰². Ainsi en accélérant la vitesse de lithiation, le système ne réagit pas suffisamment rapidement pour permettre de lithier complètement le silicium, ce qui se traduit par une diminution de la capacité. De plus, grâce au gonflement du silicium, il est possible de maintenir un bon contact entre les différents éléments de l'électrode composite, ce qui peut ne pas être le cas lorsque la vitesse de lithiation est trop rapide.

L'effet de la nanostructure joue également un rôle très important sur le gain en puissance, surtout en délithiation. En effet, les cellules μSi sont plus sensibles aux variations de vitesse de cyclage par rapport aux cellules SiNWs. Cela signifie que le μSi subit potentiellement plus de dégradations lors de l'augmentation des vitesses de lithiation et de délithiation. Dans une optique de fabrication d'ASSBs fonctionnant à des vitesses de charge élevées, il semble donc pertinent de privilégier l'utilisation de silicium nanométrique par rapport aux μSi .

Cyclage galvanostatique à C/10

La stabilité du silicium sur un temps de cyclage plus long est étudié grâce à un cyclage galvanostatique à C/10 sur 2 à 3 cellules pour chaque matériau (Figure 82). En comparaison, des cellules constituées uniquement de LPSCI et de VGCF sont fabriquées et cyclées.

Quels que soient les matériaux silicium utilisés, une chute brutale de la capacité (Figure 82.a) et une faible efficacité coulombique (Figure 82.b) sont observées au 2^{ème} cycle, ce qui s'explique par le changement de vitesse de cyclage. À C/10, la capacité spécifique diminue rapidement, en particulier pour les cellules μSi , avec une rétention de capacité inférieure à 20 % au 20^{ème} cycle. La diminution de la capacité la plus progressive est avec les cellules SiNWs et SiNPsC. Au 50^{ème} cycle, la capacité spécifique est de 140, 400 et 270 $\text{mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$ pour les cellules μSi , SiNWs et SiNPsC respectivement, ce qui correspond à une rétention de capacité de 6, 19 et 13 %. La capacité restante pour les cellules μSi et SiNPsC ne provient plus du silicium, mais est plutôt due au cyclage de l'additif conducteur, comme l'ont rapporté Trevey *et al.*¹³⁴. Cette hypothèse est confirmée par la comparaison avec les cellules utilisant 20 wt% de VGCF et 80 wt% de LPSCI comme électrode composite, cyclées dans les mêmes conditions (Figure 82.c). La capacité spécifique en délithiation obtenue avec ces cellules au 2^{ème} cycle

est en moyenne de $280 \text{ mAh.g}_{\text{VGCF}}^{-1}$. Ce résultat est légèrement inférieur aux valeurs obtenues en électrolyte liquide²⁰³⁻²⁰⁵, qui sont autour de $360 \text{ mAh.g}_{\text{VGCF}}^{-1}$. Les pics caractéristiques²⁰⁴ en délithiation sont obtenus dans nos cellules (Figure 82.d) sans pics supplémentaires qui auraient pu indiquer une réduction ou oxydation de l'électrolyte solide, comme cela a pu être observé¹¹⁰⁻¹¹². Les cellules VGCF présentent une capacité stable de 0.13 mAh sur 100 cycles, alors que les capacités des cellules μSi , SiNWs et SiNPsc sont respectivement de 0.1, 0.27 et 0.14 mAh au 100^{ème} cycle. La capacité est 2.1 fois plus élevée pour les cellules SiNWs que pour les cellules VGCF, ce qui montre qu'une certaine lithiation du silicium contribue encore à la capacité totale des cellules SiNWs, contrairement aux μSi et SiNPsc.

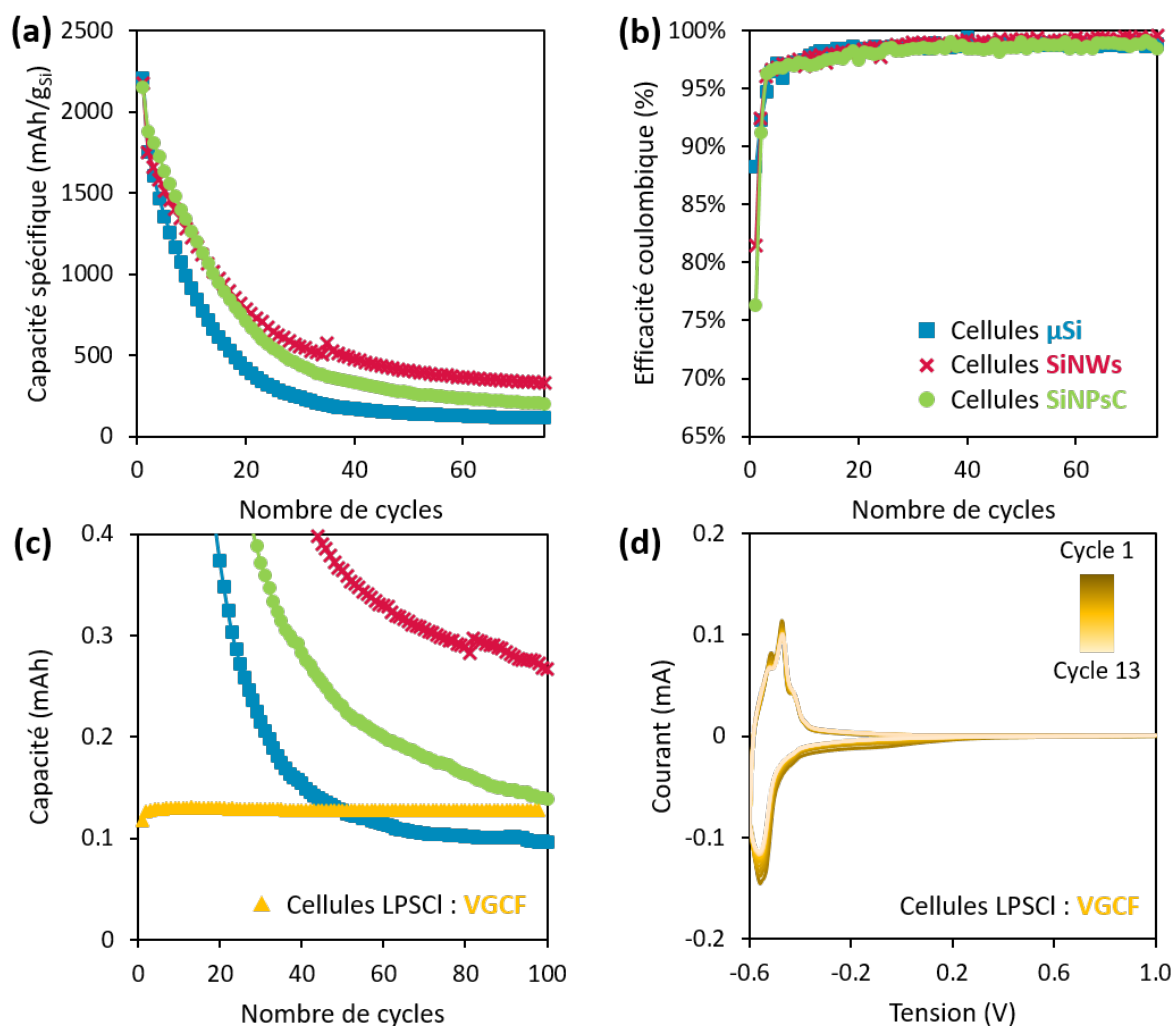


Figure 82 : (a) Capacité spécifique en délithiation et (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour des cellules μSi en bleu, SiNWs en rose, SiNPsc en vert, (c) Capacité en mAh pour ces mêmes cellules comparées à une avec uniquement du VGCF en jaune (80 wt% de LPSCI et 20 wt% de VGCF). Premier cycle à C/20 et cycles suivants à C/10. (d) Voltammétrie cyclique à 0.02 mV.s^{-1} d'une cellule Li-In / LPSCI / LPSCI-VGCF (80-20 wt%).

Conclusions sur le cyclage galvanostatique

- ✓ Environ 75 % de la capacité théorique du silicium est obtenue pour les cellules μSi et SiNWs à C/20. Les SiNPsC fournissent la capacité spécifique initiale la plus faible à C/20 mais avec une meilleure stabilité de cyclage sur 15 cycles.
- ✓ La vitesse de la lithiation est limitante, en particulier avec les cellules μSi .
- ✓ Après 75 cycles à C/10, une partie du silicium cycle encore seulement pour les cellules SiNWs.

Spectroscopie d'impédance en cyclage

Pour compléter cette étude, j'ai fait des analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique à l'état initial avant cyclage (Figure 84) et pendant le cyclage sur 15 cycles, à l'état lithié à -0.6 V vs. Li^+/LiIn (Figure 85) et à l'état délithié à 1 V vs. Li^+/LiIn (Figure 88). Les mesures sont représentées à la fois dans la représentation de Nyquist et dans le diagramme de Bode en phase.

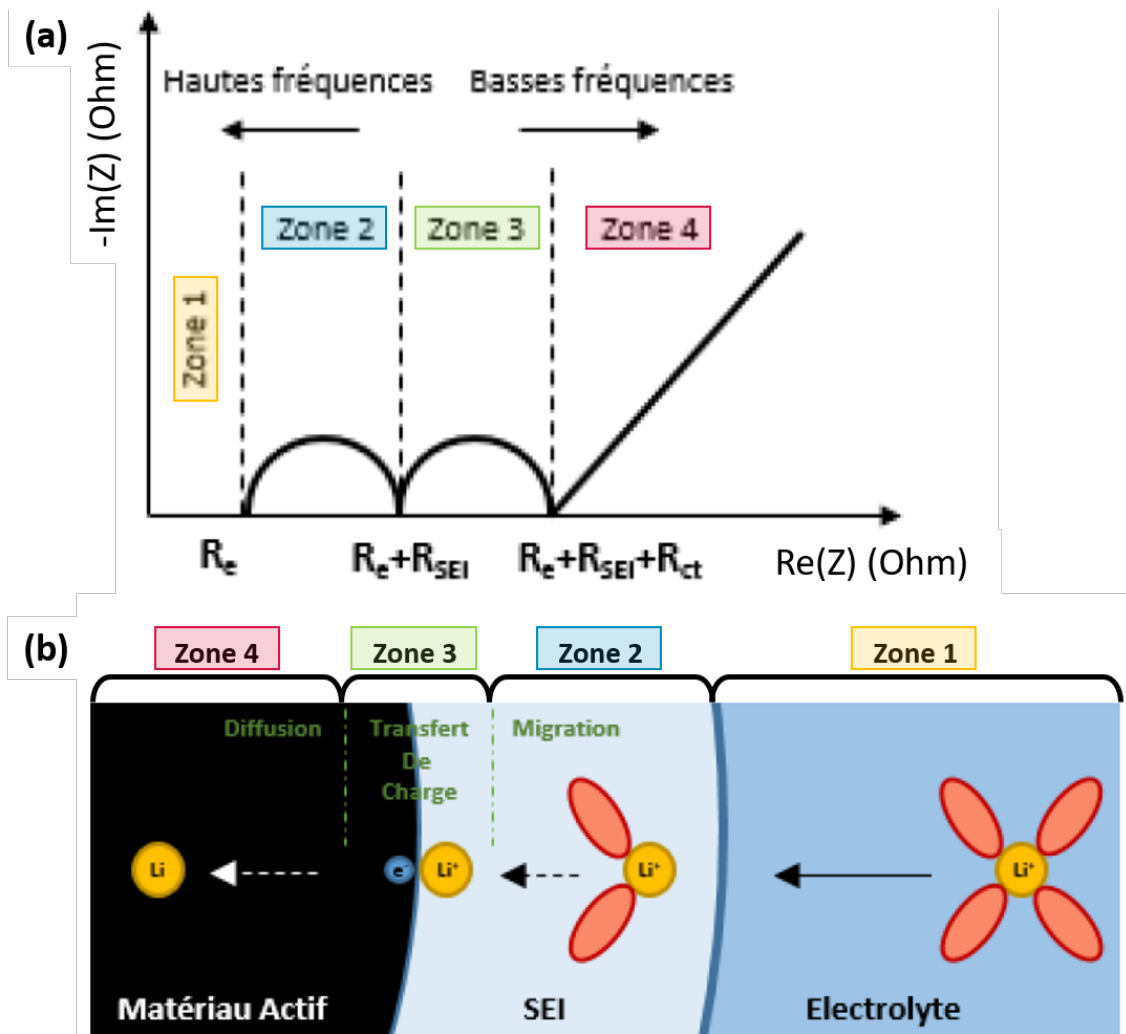


Figure 83 : (a) Représentation de Nyquist de l'impédance théorique entre une particule de matériau actif et l'électrolyte et (b) représentation schématique des phénomènes associés¹⁸⁴.

Pour interpréter nos résultats d'impédance, nous nous sommes principalement appuyés sur les résultats de thèse de David Gruet qui portaient sur la modélisation cinétique de la spectroscopie d'impédance électrochimique de cellules Li-ion^{184,206,207}. Ses travaux se sont concentrés sur des électrodes en graphite en électrolyte liquide. La Figure 83, issue de ses travaux¹⁸⁴, représente

l'impédance idéale entre une particule de matériau actif et l'électrolyte en prenant en compte la formation de la SEI à l'interface entre la particule active et l'électrolyte.

La première zone correspond à la résistance de l'électrolyte R_e ¹⁸⁶. La deuxième zone est associée à la diffusion du lithium au travers de la SEI²⁰⁸, la troisième au phénomène de transfert de charge à la surface de la particule de matériau actif, et la dernière à la diffusion dans le matériau actif. Dans notre cas, la zone 2 et la zone 3 sont souvent confondues en un seul pseudo demi-cercle.

Toutes les mesures d'impédance sont réalisées sur un banc de test Biologic, entre 1 MHz et 100 mHz avec une amplitude de 10 mV pour les tests en cyclage et entre 7 MHz et 100 mHz pour les tests à l'état initial.

Évolution de la résistance de l'électrolyte R_e

Quel que soit l'état de charge pendant la mesure d'impédance (Figure 84, Figure 85 et Figure 88), la résistance à très haute fréquence R_e est due à la résistance de l'électrolyte solide¹⁸⁶. Les cellules SiNWs et SiNPsC présentent une R_e autour de 20 et 25 $\Omega.m$, nettement plus faible que celle des cellules μSi (autour de 45 $\Omega.m$). Ces résistances ne changent pas de manière significative au cours du cyclage, ce qui montre que le SSE ne perd pas ses propriétés de conductivité ionique. Une R_e plus faible pour les cellules avec le silicium nanométrique peut sembler surprenante, car on pourrait s'attendre à ce que les SiNWs et les SiNPsC, finement dispersés dans l'électrode composite (comme observé dans les cartographies EDX à la Figure 77), perturbent le frittage de l'argyrodite, multipliant les joints de grains et réduisant ainsi sa conductivité ionique globale. Rana *et al.* ont en effet montré très récemment que l'utilisation de nanoparticules de silicium augmente la tortuosité et réduit la conductivité ionique effective par rapport aux particules de silicium micronique²⁰⁹. Cependant dans notre situation, ce n'est pas ce qui est observé. Au contraire, il semble même que les composites avec le silicium finement dispersés offre des chemins de conduction ionique plus larges ou plus courts dans l'électrode que le composite avec les μSi , dans lequel les particules de silicium microniques plus grandes et non poreuses réduisent le volume disponible pour la percolation de l'électrolyte.

Mesures EIS à l'état initial

La mesure d'impédance à l'état initial peut être prise soit sur une cellule en configuration demi-pile avant cyclage, soit sur une cellule symétrique électrode / électrolyte solide / électrode. Les résultats obtenus sont quasiment identiques dans les deux cas pour les électrodes composites à base de silicium. Cependant, pour pouvoir étudier également l'électrode LiIn, uniquement ceux en configuration symétriques sont présentés ici (Figure 84).

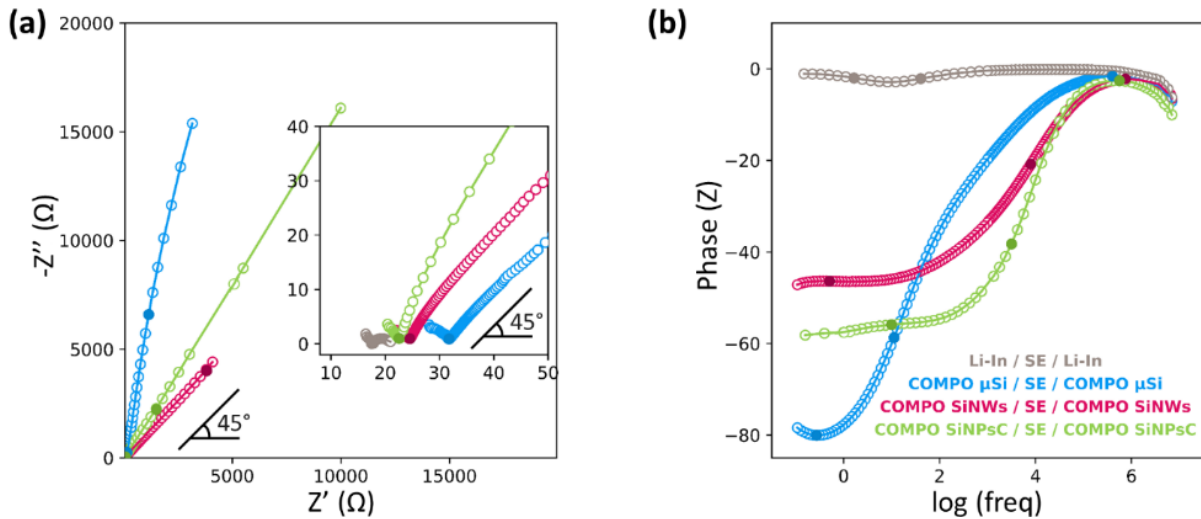


Figure 84 : Mesures EIS avant cyclage sur des cellules symétriques Li-In / SE / Li-In et avec des composites contenant les matériaux silicium (μSi , SiNWs et SiNPsC) : composite Si /SE / composite Si en (a) représentation de Nyquist et (b) diagramme de Bode en phase. Les points pleins correspondent aux points d'inflexion ou aux extrema de la phase en fonction du log de la fréquence.

La contribution de l'électrode de LiIn est négligeable par rapport aux électrodes composites à base de silicium, comme cela a été rapporté précédemment¹¹⁰. En effet, que ce soit sur la représentation de Nyquist ou le diagramme de Bode, les valeurs obtenues avec les cellules symétriques LiIn / SSE / LiIn sont inférieures à celles avec les électrodes composites à base de silicium. Bien que ce résultat puisse évoluer lors du cyclage, nous attribuerons par la suite tous les changements dans les mesures d'impédance à des phénomènes inhérents à l'électrode composite.

À l'état initial, les spectres d'impédance dans la représentation de Nyquist (Figure 84.a) ne présentent pas de demi-cercles caractéristiques d'un circuit RC associé au transfert de charge dans les particules de matériau actif après celui associé à la résistance de l'électrolyte. Lors de l'étude de cellules utilisant des nanoparticules de silicium et du LPSCI, Cao *et al.* ont obtenu des spectres d'impédance à l'état initial avec le même aspect¹⁴⁵. En effet, pour le silicium non lithié, la variation du potentiel chimique de Li^+ avec la concentration en lithium est très forte, comme le montrent les courbes galvanostatiques (Figure 79). Dans ce cas, un phénomène de transfert de charge n'apparaît pas comme un circuit RC¹⁸⁴, ce qui explique l'allure des spectres obtenus.

Néanmoins, une nette différence entre les matériaux silicium apparaît à l'état initial. Pour les cellules SiNWs, la diffusion est limitante comme le montre la pente à 45° sur la représentation de Nyquist. Pour les cellules μSi , la plage de fréquences où la diffusion est limitante est plus petite, seulement entre 1 et 100 Hz. À basse fréquence, une limitation capacitive est clairement observée, avec une pente proche de 90°. Ce phénomène n'est pas observé pour les cellules SiNWs car les nanofils de silicium offrent une surface d'interface beaucoup plus grande. La densité de courant à l'interface Si-SSE est donc beaucoup plus faible. Ainsi, pour les cellules SiNWs, la limitation capacitive n'est pas atteinte dans la gamme de fréquences dans laquelle nos mesures ont été effectuées. Pour les cellules SiNPsC, le profil observé est une droite avec une pente supérieure à 45°, proche de 60°.

Mesures EIS à l'état lithié

Les mesures à l'état lithié sont prises à la fin de la lithiation du silicium, donc à la fin de la décharge de la demi-pile, c'est-à-dire à -0.6 V vs. Li⁺/LiIn (Figure 85).

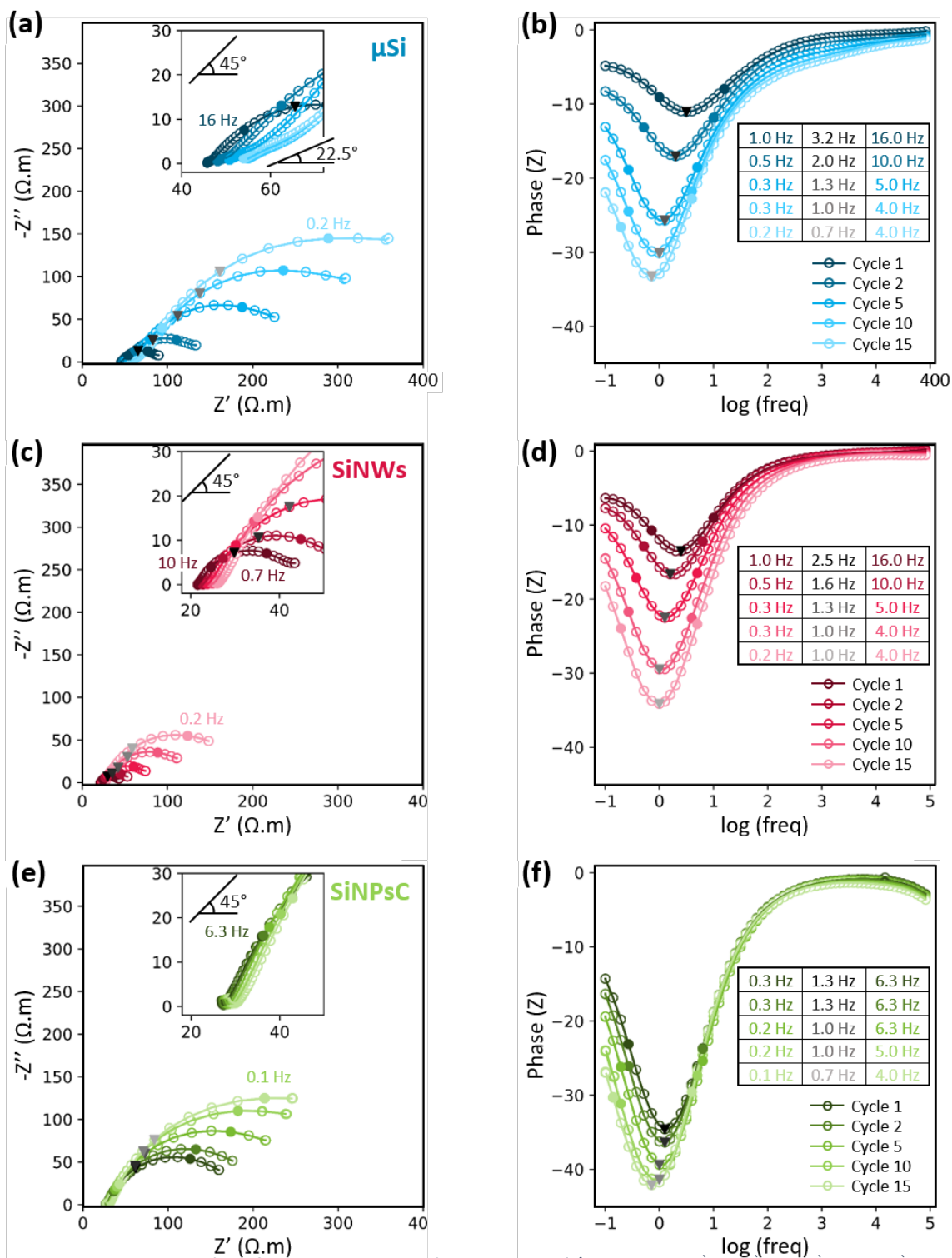


Figure 85 : Mesures EIS à la fin de la lithiation à -0.6 V vs. Li⁺/LiIn au 1^{er}, 2^{ème}, 5^{ème}, 10^{ème} et 15^{ème} cycle sur des cellules contenant (a, d) des μSi, (b, e) des SiNWs et (c, f) des SiNPsC en (a-c) représentation de Nyquist et (d-f) diagrammes de Bode. Les valeurs des fréquences dans les tableaux (d-f) correspondent aux valeurs des fréquences des points d'inflexion représentés en points plein.

À l'état lithié, un demi-cercle avec une pente à 45° à haute fréquence est observé avec les cellules μSi au premier cycle (Figure 85.a). Ce profil a été rapporté pour les batteries lithium-ion avec un électrolyte liquide, et est attribué à un transfert de charge couplé à un phénomène de diffusion dans la SEI²⁰⁶. La fréquence associée à la diffusion du lithium au travers de la SEI, extraite du diagramme de Bode (Figure 85.b), est de 16 Hz au 1^{er} cycle. Cette valeur est notablement basse par rapport aux fréquences supérieures à 1 kHz pour les SEI dans des batteries à électrolyte liquide^{183,210}. Cette fréquence caractéristique est directement liée à la conductivité de la SEI selon l'expression suivante²⁰⁶ : $f_{\text{SEI,Si}} = \sigma_{\text{SEI,Si}} / 2\pi\epsilon_0\epsilon_r$. La SEI construite entre les μSi et le LPSCl a donc une conductivité plus faible que celle obtenue entre le silicium et les électrolytes liquides actuels. Ce phénomène est encore plus prononcé avec les SiNWs et les SiNPsC dont les fréquences caractéristiques sont respectivement de 10 et 6.3 Hz au 1^{er} cycle.

Au cours du cyclage, les pentes à haute fréquence sont maintenues pour les cellules SiNWs et SiNPsC (Figure 85.c, e). En revanche, pour les cellules μSi , la pente à haute fréquence diminue de 45° à 22.5° à partir du 5^{ème} cycle. Cette valeur de pente à 22.5° est typique d'un phénomène de diffusion dans un matériau poreux^{206,211}. Ces résultats suggèrent qu'une porosité limitant la diffusion du Li^+ se développe pendant le cyclage, probablement due à la pulvérisation des particules de silicium micrométriques, phénomène bien connu dans la littérature^{28,212}. Pour vérifier cette hypothèse, des électrodes composites à base de μSi sont observées au MEB après 15 cycles (Figure 86.a,b).

L'analyse de ces images révèle l'apparition de fissures au sein d'une particule de silicium micronique (Figure 86.a). Les cartographies EDX du soufre et du silicium (Figure 86.c,d) confirment que ce phénomène se produit effectivement à l'intérieur d'une particule de silicium. Il est important de noter que contrairement aux systèmes avec un électrolyte liquide, les nouvelles surfaces de silicium créées par la fissuration des particules ne sont pas en contact avec le SSE. Ainsi, il n'y a pas de SEI nouvellement créée, mais la pulvérisation des particules entraîne la déconnexion de certaines particules de μSi du reste de l'électrode, créant une porosité qui n'était pas présente à l'origine. De plus, des espaces vides sont présents tout autour des particules de silicium, ce qui est cohérent avec l'importante polarisation obtenue avec les cellules μSi (Figure 79.a).

Par comparaison, dans une électrode composite à base de SiNWs (Figure 86.e-h), l'électrode apparaît lisse et homogène, sans fissures, ce qui est cohérent avec les analyses EIS. Lors du cyclage, l'électrode composite passe d'une morphologie granulaire à l'état initial (Figure 77.f) à une électrode dense et homogène (Figure 86.e, f). Ce phénomène a aussi été observé par Cao *et al.*⁶, et ils ont attribué cette évolution de la morphologie de l'électrode à l'amorphisation du silicium lors du cyclage.

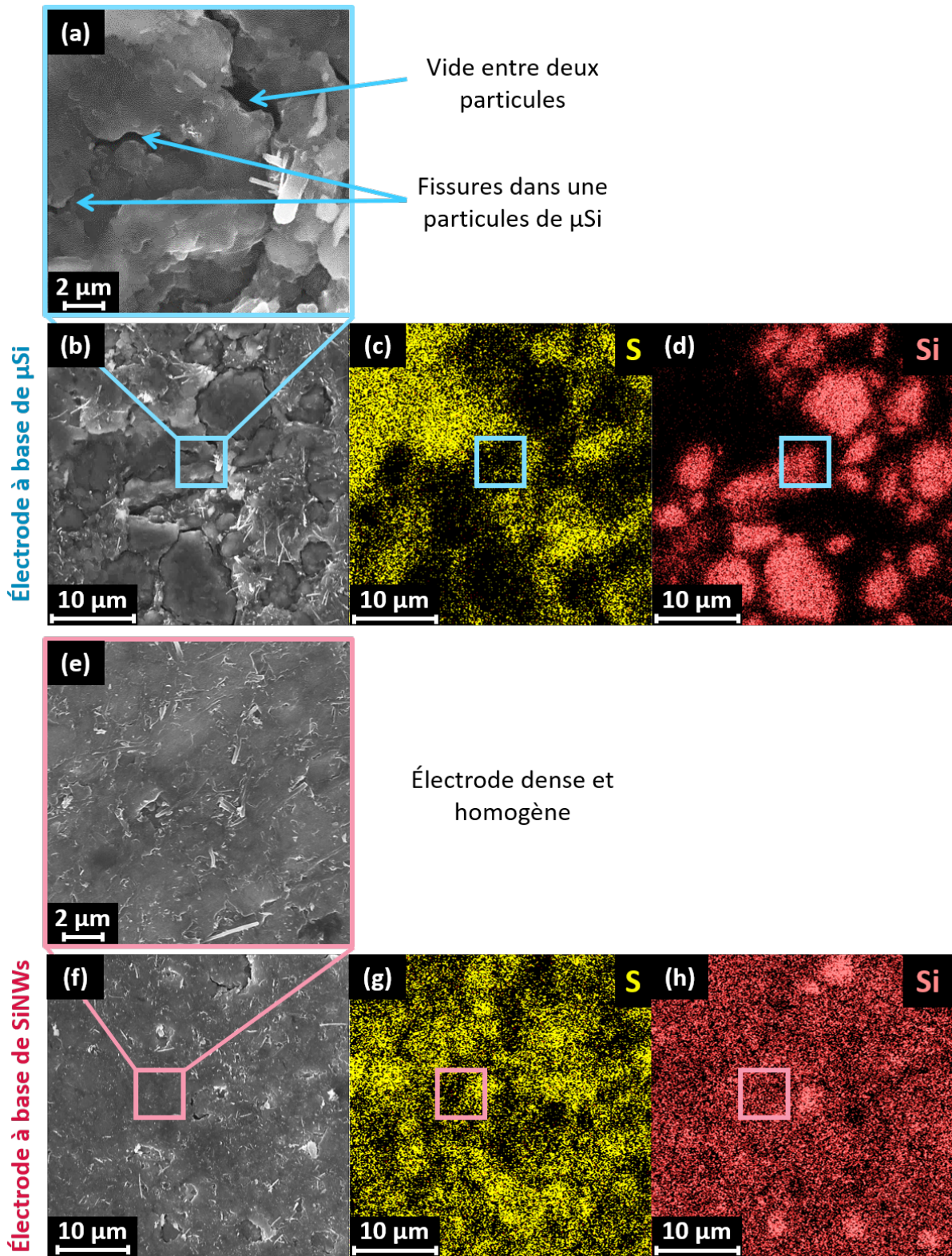


Figure 86 : (a, b, e, f) Images MEB et cartographies EDX des éléments (c, g) S et (d, h) Si pour des électrodes après 15 cycles à l'état délithié à base de (a – d) μSi et de (e – g) SiNWs.

Au cours du cyclage, le diamètre du demi-cercle présent sur les représentations de Nyquist augmente fortement quel que soit le matériau silicium étudié (Figure 85.a,c,e). L'évolution de la résistance totale R_{tot} (calculée comme sur la Figure 87.a) est tracée en fonction du nombre de cycle (Figure 87.b).

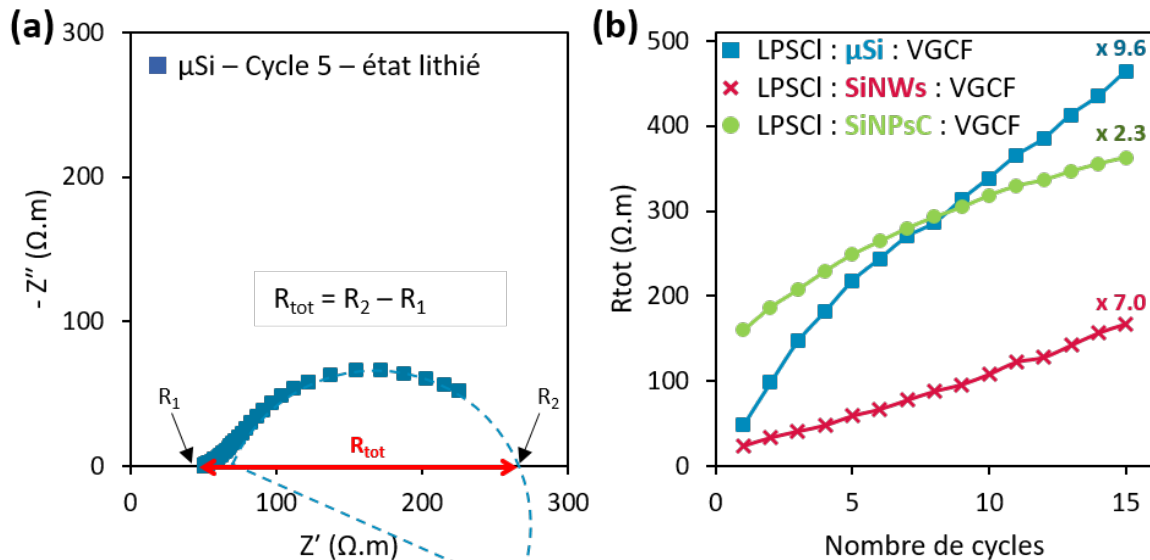


Figure 87 : (a) Exemple du calcul de la résistance totale (R_{tot}) au 5^{ème} cycle à l'état lithié d'une cellule avec μSi et (b) évolution de R_{tot} à l'état lithié pour des cellules avec des μSi , des SiNWs et SiNPSC en fonction du nombre de cycles.

Au 1^{er} cycle, R_{tot} est respectivement de 48, 24 et 160 $\Omega.m$ pour les cellules μSi , SiNWs et SiNPSC. R_{tot} contient à la fois la résistance attribuée à la SEI, R_{SEI} (aux hautes fréquences) et celle attribuée au transfert de charge, R_{ct} (aux plus basses fréquences).

La très faible résistance R_{tot} des cellules SiNWs semble indiquer que la SEI fait moins barrière. D'après la capacité irréversible obtenue lors du cyclage galvanostatique à C/20 (Figure 78.b) et en supposant que le même courant produit la même quantité de SEI, la masse de SEI formée dans les cellules SiNWs serait environ deux fois supérieure à celle des cellules μSi . Or, même si une partie des SiNWs ne sont pas en contact avec le SSE, la surface de contact entre le SSE et le silicium est de plusieurs ordres de grandeur plus élevée dans les cellules SiNWs que dans celles μSi . Ainsi, l'épaisseur de SEI serait probablement plus fine sur les SiNWs que sur les μSi , en cohérence avec la faible résistance mesurée par EIS.

Pour les cellules SiNPSC, R_{tot} est 6.7 fois supérieure aux cellules SiNWs, et les fréquences associées aux deux phénomènes sont également plus faibles. En suivant le même raisonnement que celui mené avec les SiNWs, la masse de SEI formée dans les cellules SiNPSC est légèrement plus élevée qu'avec les cellules SiNWs (ECi de 73 % pour les cellules SiNPSC et de 78 % pour les cellules SiNWs). Cependant, un autre paramètre à prendre en compte avec les SiNPSC est la couche de carbone à leur surface qui fait barrière à la diffusion du Li^+ en plus de la SEI. Comme il n'y a pas de contact direct entre le silicium et le SSE, la nature de la SEI est probablement différente qu'avec les SiNWs ou les μSi . Des analyses par XPS pourraient aider à valider cette hypothèse.

R_{tot} augmente de façon plus significative pour les cellules μSi , de 48 à 460 $\Omega.m$ (c'est-à-dire 9.6 fois plus) entre le 1^{er} et le 15^{ème} cycle, que pour les cellules SiNWs, de 24 à 170 $\Omega.m$ (c'est-à-dire 7 fois plus) et que pour les cellules SiNPSC, de 160 à 360 $\Omega.m$ (c'est-à-dire seulement 2.3 fois plus). Ces résultats sont cohérents avec les rétentions de capacité obtenues, qui sont respectivement de 53, 63 et 85 % pour les cellules μSi , SiNWs et SiNPSC.

Mesures EIS à l'état délithié

Les mesures à l'état délithié sont prises à la fin de la délithiation du silicium, donc à la fin de la charge de la demi-pile, c'est-à-dire à 1 V vs. Li⁺/LiIn (Figure 88).

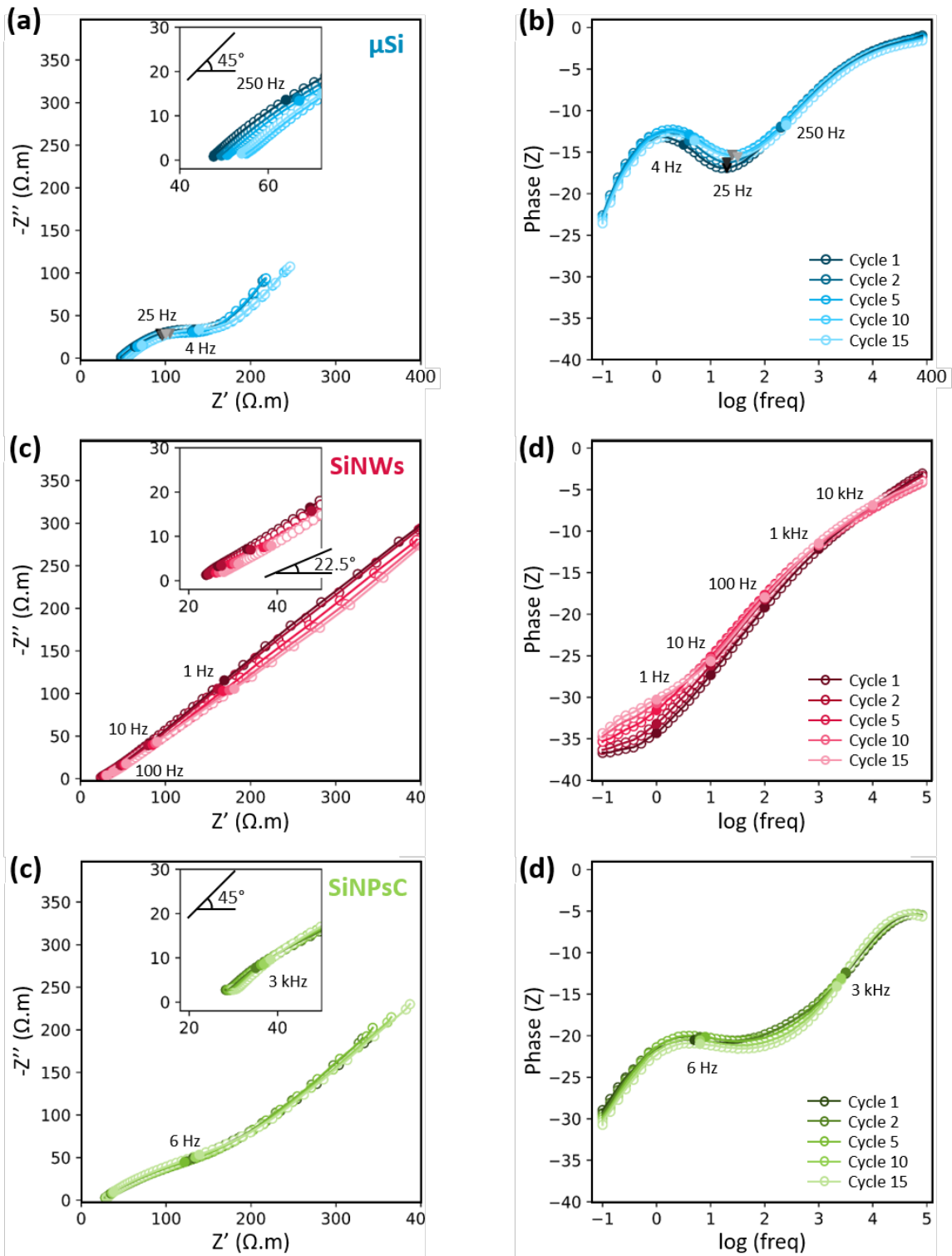


Figure 88 : Mesures EIS à la fin de la délithiation à 1 V vs. Li⁺/LiIn au 1^{er}, 2^{ème}, 5^{ème}, 10^{ème} et 15^{ème} cycle sur des cellules contenant (a, d) des μSi , (b, e) des SiNWs et (c, f) des SiNPcC en (a-c) représentation de Nyquist et (d-f) diagrammes de Bode. Pour les μSi et les SiNPcC, les fréquences notées correspondent aux valeurs des fréquences des points d'inflexion représentés en points pleins.

C'est à l'état délithié que les réponses en impédance diffèrent le plus entre les trois matériaux étudiés. Contrairement à l'état lithié, quel que soit le matériau, la réponse en impédance varie très peu lors du cyclage, que ce soit en termes de pente ou de fréquence.

Pour les cellules μSi , un demi-cercle avec une pente à 45° à haute fréquence suivi d'une ligne droite à 45° sont observés (Figure 88.a). Ce profil est caractéristique d'un transfert de charge avec diffusion dans la SEI suivie d'un phénomène de diffusion dans l'électrode¹⁸⁴. La partie transfert de charge n'était pas visible à l'état initial (Figure 84), comme attendu pour du silicium non lithié^{206,207}. Le profil observé est caractéristique d'un silicium faiblement lithié, ce qui pourrait correspondre à une délithiation incomplète. J'ai vérifié cette hypothèse en réalisant des mesures d'impédance à différents potentiels tout au long du cyclage, et c'est le profil présenté à la Figure 89.a qui est obtenu. Par conséquent, nous supposons que le μSi n'est pas complètement délithié avec le cyclage standard à C/20. En effet, en raison de la polarisation observée sur les courbes galvanostatiques (Figure 79.a), le potentiel nécessaire à la délithiation complète du μSi n'est jamais atteint. Ce phénomène peut être attribué au fait qu'un espace se forme autour des particules de μSi à la fin de la délithiation (Figure 86.a, b) ou à une SEI plus épaisse.

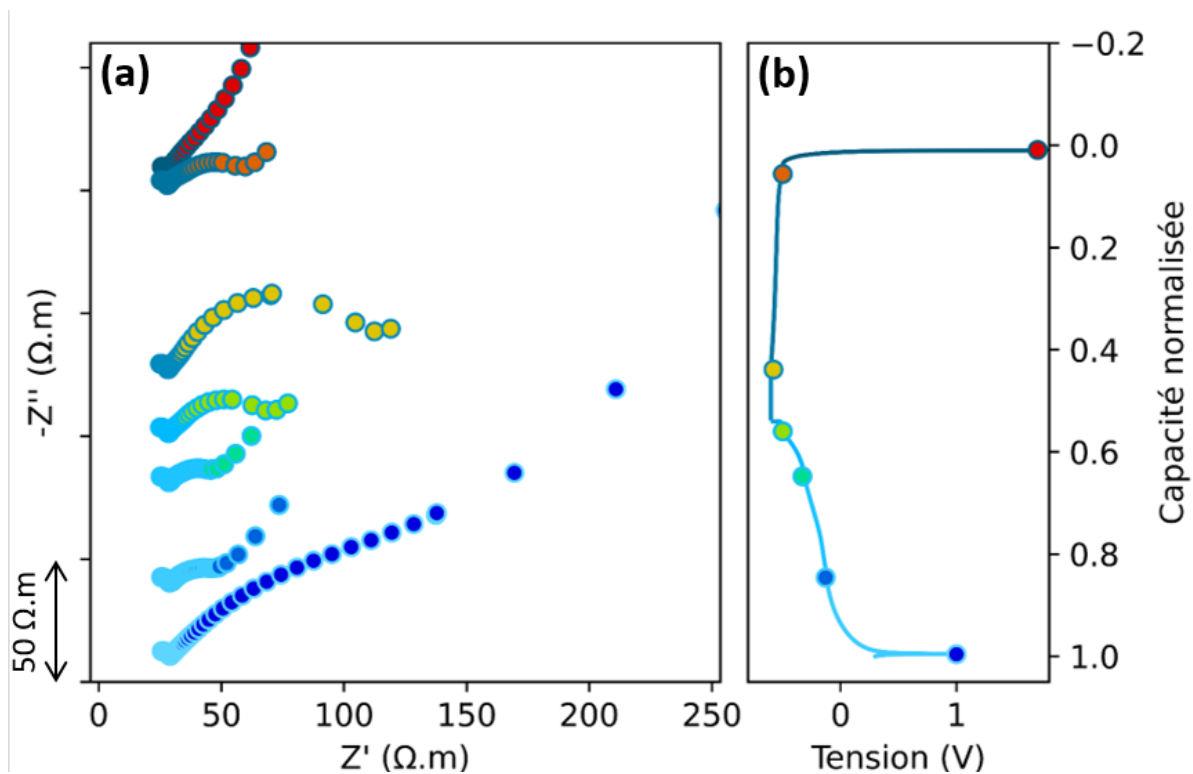


Figure 89 : (a) Représentation de Nyquist à différents potentiels lors de la lithiation et délithiation et (b) capacité normalisée avec les points correspondants au moment de la mesure d'impédance pour des cellules μSi .

Pour les cellules SiNWs, le profil obtenu est proche d'une droite à 45° à basse fréquence avec une section de pente plus faible approchant 22.5° aux hautes fréquences (Figure 88.c et Figure 90.a), ce qui est typique de la diffusion dans un matériau poreux²⁰⁶. Le profil en demi-cercle typique du silicium lithié ou partiellement délithié vu à la Figure 85.c n'apparaît plus, ce qui semble indiquer que la délithiation est complète ici. La diffusion en milieu poreux observée peut correspondre soit au mélange entre les SiNWs et le SSE, dont la tortuosité limite la diffusion du Li^+ dans le SSE, soit au réseau des SiNWs, dont les faibles diamètres limitent la diffusion du Li^+ dans la matière active ou dans la SEI.

Par rapport à l'état initial, la résistance obtenue à basse fréquence diminue fortement, jusqu'à presque un facteur 10, avec $Z' = 3700 \Omega.m$ avant cyclage à 0.1 Hz, contre $400 \Omega.m$ à la fin de chaque délithiation (Figure 90.b). L'électrode dense et homogène obtenue en cyclage (Figure 86.e,f) donne au silicium une bonne accessibilité électronique et ionique, ce qui est cohérent avec la diminution des résistances observée⁶. Lors du cyclage, la réponse en impédance ne varie presque plus, que ce soit en termes de pente ou de fréquences.

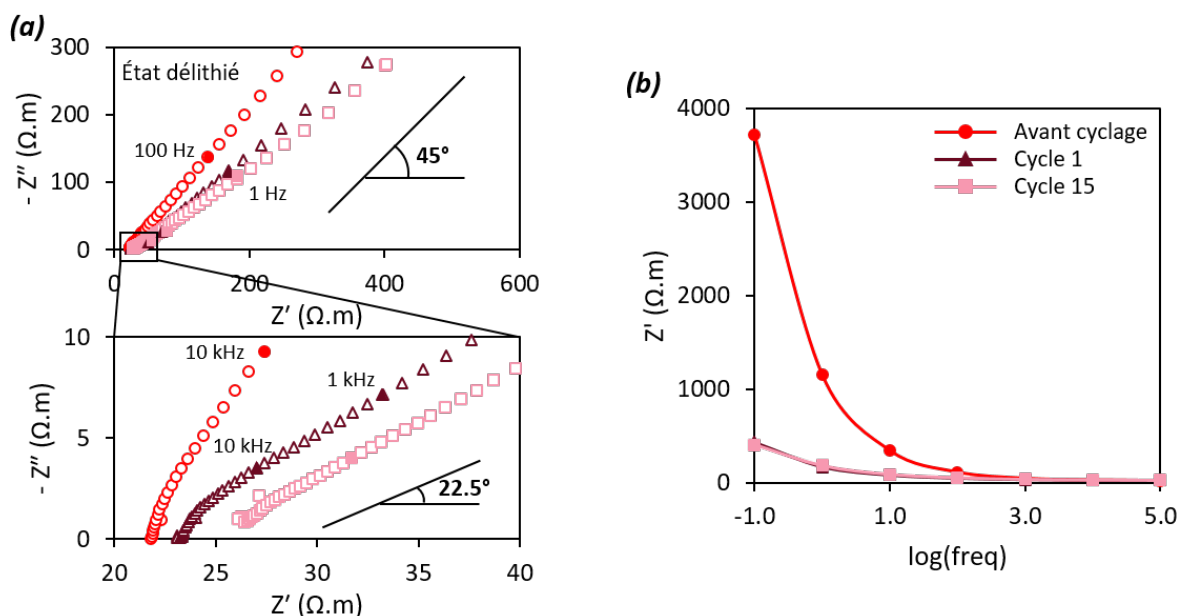


Figure 90 : (a) Représentation de Nyquist et (b) évolution de la valeur de Z' en fonction du \log de la fréquence à l'état initial et à l'état délithié au 1^{er} et au 15^{ème} cycle.

Pour les cellules SiNPsC (Figure 88.c,d), les phénomènes observés sont entre ceux obtenus avec les μSi et ceux avec les SiNWs. En effet, l'allure du profil dans la représentation de Nyquist ressemble à celle obtenue avec les cellules SiNWs. Néanmoins, l'analyse des diagrammes de Bode permet de mettre en évidence la présence d'un phénomène de transfert de charge autour de 6 Hz, comme pour les cellules μSi .

III.2.c. Conclusions sur la comparaison des μSi , SiNWs et SiNPsC

L'utilisation de particules de μSi permet d'atteindre une capacité spécifique élevée, correspondant à environ 75% de la capacité théorique du silicium. C'est le seul matériau qui permet d'atteindre la phase de lithiation $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$. Néanmoins, la rétention de capacité obtenue est seulement de 53 % après 15 cycles à C/20. Les analyses EIS et les observations MEB après cyclage ont révélé une augmentation importante de la résistance en cyclage à l'état lithié, ainsi que la fissuration des particules de silicium. De plus, une SEI épaisse se forme aux points de contacts entre le SSE et les particules de μSi .

Les SiNWs permettent également d'obtenir une bonne capacité spécifique, avec cette fois des mécanismes de lithiation stables sur 15 cycles. Ce sont les seules cellules qui cyclent encore après 75 cycles à C/10. Nos données indiquent la formation d'une SEI plutôt fine, et donc une faible résistance initiale. L'électrode est dense et homogène. Au cours du cyclage, une porosité limitant la diffusion du lithium apparaît progressivement.

L'utilisation de SiNPsC fournit une capacité spécifique plus faible que les autres matériaux silicium, mais avec une bien meilleure stabilité du cyclage qui s'illustre par une rétention de capacité élevée, une bonne stabilité des mécanismes de lithiation et une faible polarisation sur 15 cycles. La résistance R_{tot} à l'état lithié est nettement plus élevée qu'avec les autres matériaux silicium, mais évolue moins au cours du cyclage.

Les SiNWs sont donc le meilleur compromis entre capacité spécifique élevée et stabilité du cyclage. La résistance élevée observée avec les SiNPsC est certainement responsable de la faible capacité spécifique obtenue, mais n'entrave pas la très bonne stabilité du cyclage. La Figure 91 résume ces conclusions.

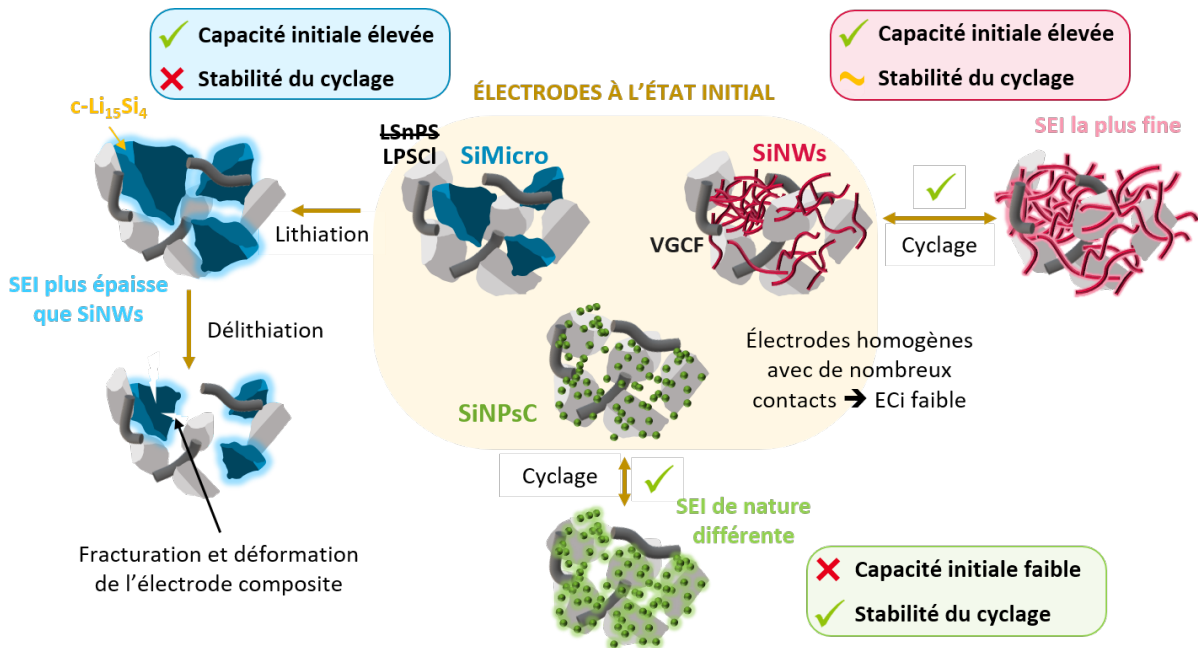


Figure 91 : Représentation schématique des conclusions de l'étude détaillée de l'utilisation de μSi , de SiNWs et de SiNPsC comme matériaux actifs dans une électrode composite avec du $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ comme électrolyte solide.

Ainsi, plusieurs paramètres sont à prendre en compte lors du choix d'un nouveau matériau silicium avec le LPSCI. Tout d'abord, la taille du matériau joue un rôle essentiel dans l'homogénéité de l'électrode composite. Pour un silicium de taille micronique, le contact entre le LPSCI et le silicium est moins intime, se limitant principalement à des contacts ponctuels entre l'électrolyte et le matériau actif. Plusieurs phénomènes en résultent, notamment une densité de courant hétérogène et une couche de passivation plus épaisse au niveau de ces points de contact. De plus, le silicium micronique présente une instabilité structurelle, se fissurant et déformant l'électrode composite au fil du cyclage, ce qui nuit à la stabilité du cyclage. Au contraire, l'utilisation de silicium nanométrique permet d'obtenir des électrodes denses et homogènes, même après plusieurs cycles, améliorant ainsi le maintien des performances électrochimiques. La morphologie du silicium semble également avoir une influence sur le cyclage des électrodes composites, mais la couche de carbone à la surface des SiNPsC ne nous permet pas de dresser des conclusions franches sur ce point-là. Par conséquent, il est crucial de prendre en compte l'état de surface du matériau actif lors de la sélection d'un couple SEE – silicium performant. Cet aspect sera plus amplement développé au chapitre suivant.

III.3. Focus sur quelques matériaux composites

Les matériaux composites Si/C sont largement étudiés en électrolyte liquide pour limiter les mécanismes de dégradation bien connus du silicium^{150-152,197}. Cette approche commence également à être utilisée en électrolyte solide avec le développement de quelques matériaux composites. J.-Y. Kim *et al.* ont développé une électrode de type diffusion constituée d'un mélange de graphite et de nanoparticules de silicium à un ratio 90-10¹⁴⁹. J. Kim *et al.* ont également développé un matériau composite (Si-CNF@LPSCI) qui consiste en des nanoparticules de silicium incorporées à des nanofibres de carbone, le tout revêtu d'électrolyte¹⁵³. Dunlap *et al.* ont encapsulé des particules de silicium de différentes tailles dans une matrice de carbone amorphe grâce à un procédé de revêtement en solution¹⁴⁸. Ces exemples sont cependant mis en œuvre dans différents systèmes, avec une électrode de diffusion pour les Si-Gr et une électrode composite pour les Si-CNF@LPSCI, donc difficile à comparer entre eux.

Dans cette partie, nous étudions des matériaux composites SiNWs/VGCF et SiNWs/Gr, synthétisés par la même méthode que les SiNWs, mais en remplaçant le support de NaCl par un support carboné. Les SiNWs sont apparus précédemment comme un bon compromis entre capacité élevée et stabilité de cyclage, et en utilisant des composites SiNWs/C, nous espérons améliorer la stabilité de l'électrode en atténuant les déformations induites par le silicium²¹³ et assurer une bonne conductivité électronique grâce à la liaison entre le support carboné et le silicium obtenue lors de la synthèse. De plus, l'intérêt du composite avec le graphite est que ce support carboné participe également aux réactions électrochimiques^{197,199}.

Saravanan Karuppiyah et Caroline Keller^{197,199} ont développé et étudié la synthèse et les performances des SiNWs/Gr en électrolyte liquide. Les SiNWs/C sont synthétisés en utilisant soit un catalyseur à base d'or, pour comparer avec les SiNWs déjà étudiés, soit à base d'étain pour réduire les coûts de fabrication¹⁹⁹. En électrolyte liquide, les deux matériaux SiNWs|Au/Gr et SiNWs|SnS/Gr ont montrés de très bonnes performances¹⁹⁸.

III.3.a. Caractérisation des matériaux

En fonction du support de croissance et du catalyseur utilisés lors de la synthèse, j'ai étudié quatre matériaux. Leurs compositions sont résumés dans le Tableau 5, avec les SiNWs étudiés dans la partie précédente comme référence.

Tableau 5 : Composition chimique des matériaux à base de nanofils de silicium testés.

Matériaux	Abréviation	wt% SiNWs	wt% Support
Nanofils de silicium (cat. Au)	SiNWs Au	100	0
Nanofils de silicium sur VGCF (cat. Au)	SiNWs Au / VGCF	66	34
Nanofils de silicium sur VGCF (cat. SnS)	SiNWs SnS / VGCF	53	47
Nanofils de silicium sur graphite (cat. Au)	SiNWs Au / Gr	40.2	59.8
Nanofils de silicium sur graphite (cat. SnS)	SiNWs SnS / Gr	26	74

Dans un premier temps, la morphologie des matériaux après la synthèse est analysée au MEB (Figure 92). Les images MEB des SiNWs/Gr sont issues des publications de Saravanan Karupiah *et al.* pour ceux catalysés à l'or¹⁹⁷ et de Caroline Keller *et al.* pour ceux catalysés à l'étain¹⁹⁹.

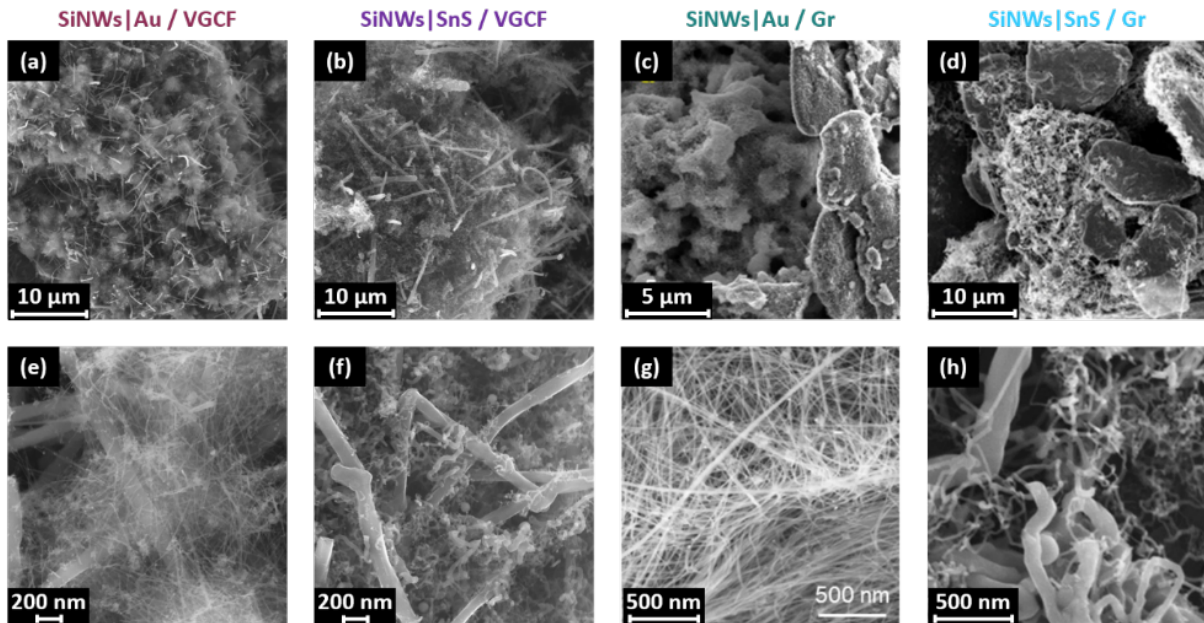


Figure 92 : Images MEB de (a, d) SiNWs sur VGCF catalysés à l'or, (b, e) SiNWs sur VGCF catalysés à l'étain, (c, g) SiNWs sur graphite catalysés à l'or¹⁹⁷ et (d, h) SiNWs sur graphite catalysés à l'étain¹⁹⁹.

Selon le catalyseur utilisé, l'allure des fils est complètement différente. Les SiNWs|Au sont tous des fils droits et de diamètre constant d'environ 10 nm sur toute leur longueur. La morphologie des SiNWs|SnS est au contraire très différente d'un nanofil à l'autre, avec des formes et des diamètres hétérogènes. Ce phénomène est dû au fait que l'utilisation de l'étain comme catalyseur ne permet pas une croissance stable des SiNWs, avec des changements fréquents de face cristalline, ainsi qu'à la tension de surface du catalyseur¹⁹⁸.

Ainsi, même sur un support de croissance identique, la morphologie du matériau composite est différente, et cela a un impact sur les performances électrochimiques. De plus, le graphite est aussi un matériau actif d'électrode négative, largement utilisé en électrolyte liquide, qui contribuera de manière significative à la capacité spécifique des cellules, contrairement au VGCF.

III.3.b. Caractérisations électrochimiques

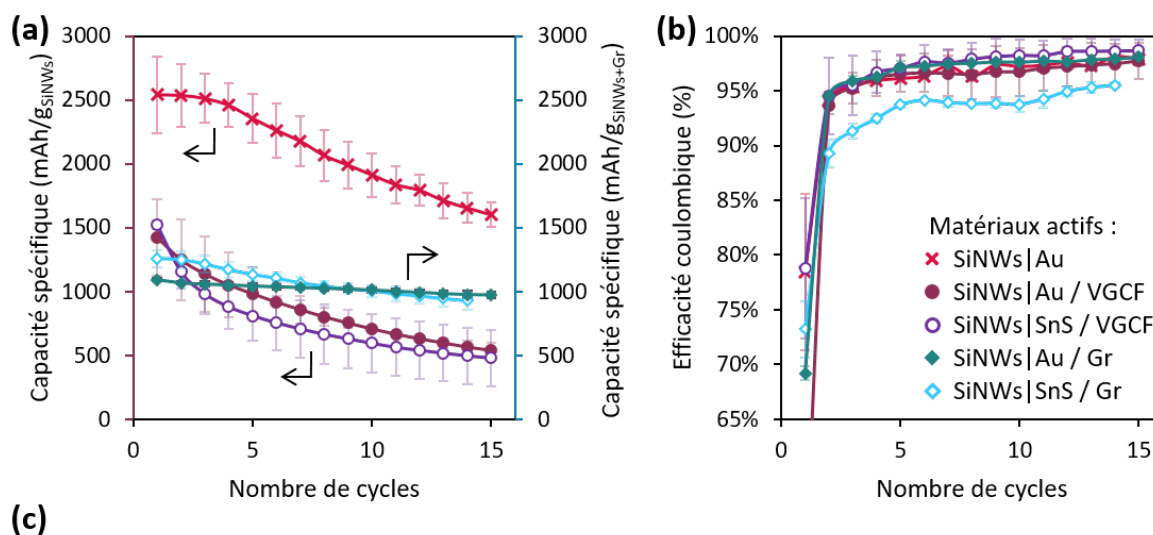
Des électrodes composites sont préparées avec chaque matériau. Les compositions de chaque électrode sont présentées dans le Tableau 6, avec les données des SiNWs purs comme référence.

Tableau 6 : Composition des électrodes composites préparées avec chaque matériau et teneur en SiNWs dans la dernière colonne

Matériau composite	wt% mat compo	wt% LPSCI	wt% VGCF	wt% SiNWs final
SiNWs Au	30	50	20	30
SiNWs Au / VGCF	46	54	-	30
SiNWs SnS / VGCF	58	42	-	30
SiNWs Au / Gr	30	50	20	12.1
SiNWs SnS / Gr	30	50	20	7.8

La teneur en silicium varie en fonction du matériau composite utilisé. En effet, deux approches sont prises selon le support de croissance. Dans le cas des SiNWs/VGCF, l'utilisation du matériau composite vise à améliorer la structure de l'électrode composite, en particulier au niveau de sa conductivité électronique. Pour cette raison, j'ai maintenu la teneur finale en SiNWs à 30 wt%, et la quantité de LPSCI est ajustée en conséquence. La quantité de VGCF est déterminée par la composition du matériau à l'issue de la synthèse, et aucun VGCF supplémentaire n'est ajouté lors la préparation de l'électrode composite. En ce qui concerne les SiNWs/Gr, le matériau est considéré comme un matériau actif à part entière étant donné que le graphite participe aux réactions électrochimiques. C'est pour cette raison que 20 wt% de VGCF sont ajoutés lors de la préparation de l'électrode composite. Par conséquent, la teneur finale en SiNWs est inférieure à 30 wt% et est imposée par la quantité de silicium présente dans le matériau composite à l'issue de la synthèse.

Chaque matériau est ensuite testé électrochimiquement par un cyclage galvanostatique à C/20 (Figure 93). Les données des SiNWs|Au purs sont tracées pour servir de comparaison.



Matériau composite	Capacité théorique (mAh.g ⁻¹)	Capacité spécifique initiale (mAh.g ⁻¹)	Rétention de capacité au 15 ^{ème} cycle	Efficacité coulombique initiale (%)
SiNWs Au	3090	2540	63 %	78 %
SiNWs Au / VGCF	3090	1420	39 %	51 %
SiNWs SnS / VGCF	3140	1520	32 %	79 %
SiNWs Au / Gr	1370	1130	89 %	69 %
SiNWs SnS / Gr	1130	1260	73 %	74 %

Figure 93 : (a) Capacité spécifique en délithiation, en mAh.g_{SiNWs}⁻¹ pour les SiNWs seuls et ceux sur VGCF et en mAh.g_{SiNWs+Gr}⁻¹ pour les SiNWs sur Gr, (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles et (c) tableau résumant les résultats du cyclage galvanostatique dans lequel les capacité théoriques et spécifiques initiales sont données en mAh.g_{SiNWs}⁻¹ pour les SiNWs seuls et ceux sur VGCF et en mAh.g_{SiNWs+Gr}⁻¹ pour les SiNWs sur Gr.

Les cellules SiNWs/VGCF présentent des capacités spécifiques nettement plus faibles que les SiNWs seuls, avec 1420 et 1520 mAh.g_{SiNWs}⁻¹ pour ceux catalysés à l'or et à l'étain respectivement, contre 2540 mAh.g_{SiNWs}⁻¹ pour les cellules SiNWs seuls (Figure 93.a). Ainsi la capacité des cellules SiNWs/VGCF est inférieure à 50% de la capacité théorique de ces matériaux, alors que l'utilisation de SiNWs permet d'atteindre 82 % de la capacité attendue. De plus, la rétention de capacité au 15^{ème} cycle est très faible, avec seulement 39 et 32 % pour ceux catalysés à l'or et à l'étain contre 63 % pour les SiNWs seuls. Ainsi, contrairement à ce qui était espéré, les composites SiNWs/VGCF n'améliorent pas les performances par rapport au mélange simple entre les SiNWs et le VGCF. Des caractérisations supplémentaires sont nécessaires pour en comprendre les raisons. En effet, le matériau seul ressemble à des pelotes d'environ 50 µm de diamètre (Figure 92.a), et si le broyage au mortier lors de la préparation de la poudre composite ne casse pas ces agrégats, l'électrode composite sera complètement hétérogène. De plus les SiNWs entourent complètement le VGCF (Figure 92.c) et je n'ai pas ajouté de VGCF supplémentaire lors de la préparation de la poudre composite, ce qui peut limiter la conductivité électronique. Pour vérifier ces hypothèses, il faudrait visualiser ces électrodes composites au MEB.

Au contraire, les matériaux composites SiNWs/Gr présentent des performances très intéressantes. En effet, leurs capacités spécifiques initiales de 1130 et 1260 mAh.g_{SiNWs+Gr}⁻¹ représentent respectivement 80 et 112 % de la capacité théorique des cellules SiNWs|Au/Gr et SiNWs|SnS/Gr. La capacité expérimentale supérieure à la capacité théorique pour les cellules SiNWs|SnS/Gr peut venir d'une incertitude sur la pesée de l'électrode composite, comme indiqué dans la partie III.2.b avec les SiNPsC. En termes de capacité surfacique, cela représente 2.45 et 2.85 mAh.cm⁻² pour les SiNWs|Au/Gr et SiNWs|SnS/Gr respectivement. L'utilisation de matériaux composites SiNWs/Gr permet également d'améliorer considérablement la rétention de capacité, atteignant même 89 % de la capacité initiale au 15^{ème} cycle avec les cellules SiNWs|Au/Gr. L'efficacité coulombique initiale est par contre légèrement plus faible pour ces matériaux que pour les cellules SiNWs seuls. En électrolyte liquide, le phénomène contraire est observé avec une augmentation de l'ECi d'environ 3 % pour les composites par rapport aux SiNWs seuls¹⁹⁸. L'efficacité coulombique initiale du composite à l'étain est plus élevée qu'avec l'or, ce qui est cohérent avec les résultats en électrolyte liquide¹⁹⁸.

Pour comprendre les phénomènes mis en jeu lors du cyclage des cellules SiNWs/Gr, une étude détaillée des courbes galvanostatiques normalisées et de leurs dérivés dQ/dV est réalisée (Figure 94).

Les courbes galvanostatiques normalisées (Figure 94.a,b) montrent très peu d'évolution de la polarisation pour les cellules SiNWs/Gr, en particulier celles avec le catalyseur à l'or, ce qui est cohérent avec la meilleure rétention de capacité obtenue avec ce matériau. Les courbes dQ/dV (Figure 94.c,d) mettent bien en évidence les mécanismes de délithiation-lithiation pour chaque matériau. En effet, les matériaux composites SiNWs/Gr présentent à la fois les pics de délithiation-lithiation du silicium (triangle vert et rectangle violet) et du graphite (croix jaune). Les mécanismes de lithiation du silicium et du graphite restent extrêmement stables pour les cellules SiNWs|Au/Gr, ce qui est également cohérent avec la plus grande stabilité de cyclage.

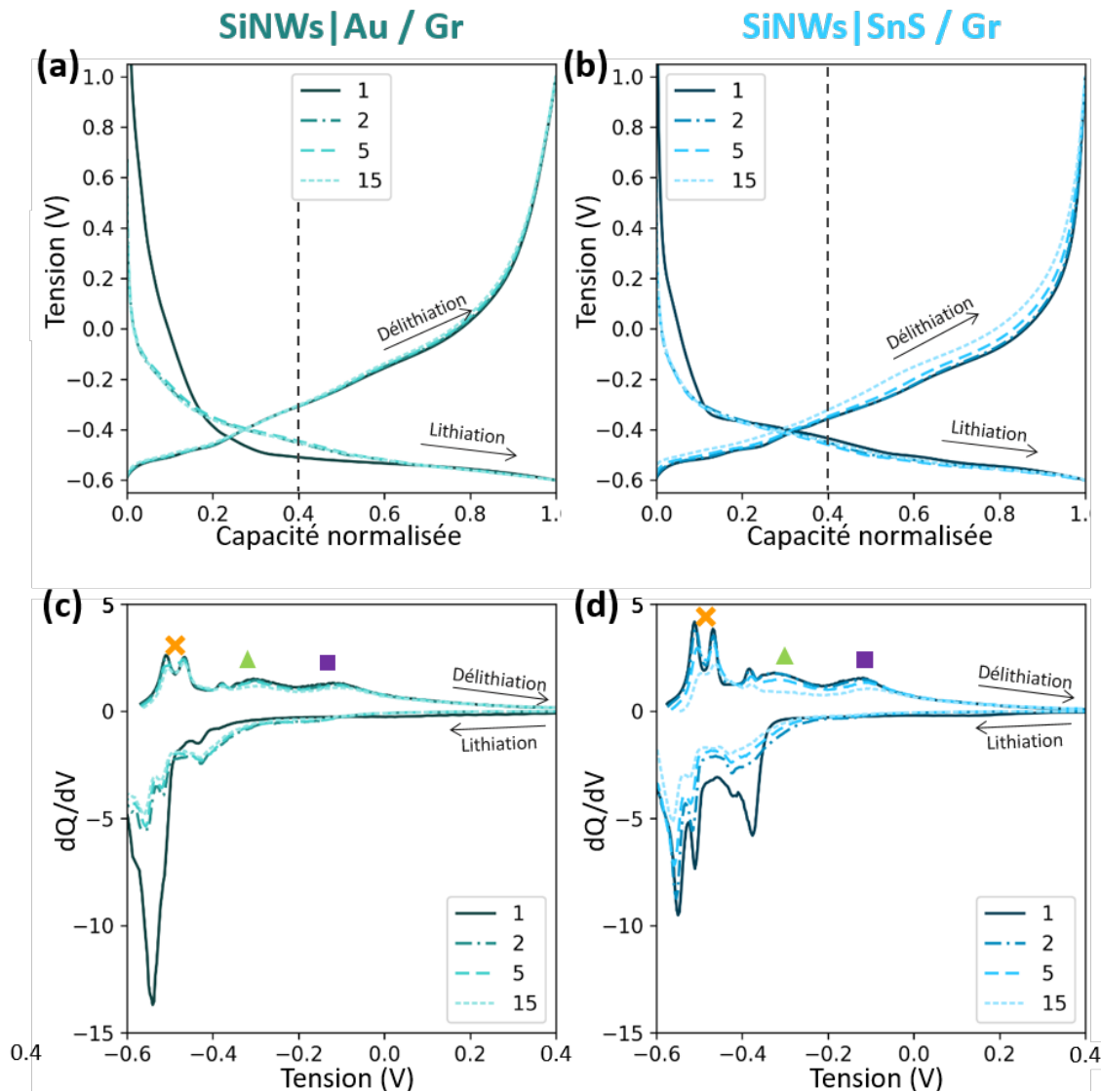


Figure 94 : (a, b) Courbes galvanostatiques normalisées et (c, d) courbes dQ/dV au 1^{er}, 2^{ème}, 5^{ème} et 15^{ème} cycle pour des électrodes contenant (a, c) des SiNWs|Au /Gr et (b,d) des SiNWs|SnS/Gr. Les potentiels sont donnés vs. $Li^+/LiIn$.

Conclusion sur les matériaux composites SiNWs/VGCF et SiNWs/Gr

- ✓ Les performances obtenues avec les matériaux SiNWs/VGCF sont moins bonnes que celles avec les SiNWs seuls. Des caractérisations supplémentaires sont nécessaires pour comprendre les raisons de ces performances plus faibles.
- ✓ Les matériaux SiNWs/Gr se révèlent très prometteurs, en particulier ceux catalysés à l'or. Ils permettent une nette amélioration de la stabilité du cyclage sur 15 cycles.
- ✓ Ces résultats ne sont qu'une étude préliminaire de ces matériaux et de nombreuses améliorations peuvent être apportées pour améliorer leurs performances :
 - Trouver un ratio SiNWs / support carboné optimal en jouant sur les paramètres de synthèse.
 - Faire varier la taille des SiNWs pour améliorer l'ECi.
 - Améliorer la formulation de l'électrode composite pour assurer une bonne dispersion des matériaux. Il serait par exemple très intéressant de tester les SiNWs|Au/Gr dans des électrodes composites enduites, comme cela a été développé dans le chapitre 2.

Conclusion du chapitre

L'électrolyte solide et le matériau actif doivent être soigneusement sélectionnés pour obtenir des capacités spécifiques élevées et une bonne stabilité du cyclage.

L'étude de deux électrolytes démontre que la conductivité ionique ne doit pas être le seul critère pour choisir un électrolyte. En effet, bien que le LSnPS et le LPSCI aient des conductivités ioniques similaires, ils présentent des réactivités complètement différentes dans un système contenant du silicium. Le LSnPS subit des décompositions nettement plus importantes pendant le cyclage, et c'est pour cette raison que le LPSCI a été sélectionné.

Plusieurs matériaux silicium, commerciaux ou synthétisés au laboratoire et différents par leur taille et leur morphologie, ont été testés pour trouver le meilleur couple Si/LPSCI.

L'étude approfondie de trois d'entre eux, les μSi , les SiNWs et les SiNPsC met en évidence les principaux avantages et inconvénients de chacun :

- Malgré leur capacité spécifique initiale élevée, les cellules μSi montrent une chute rapide de leur capacité due à la grande épaisseur de SEI aux points de contact SSE- μSi et à la fissuration des particules pendant le cyclage.
- L'épaisseur plus importante des électrodes composites SiNPsC ainsi que les résistances de transfert de charge élevées à l'état lithié sont responsables de la faible capacité spécifique obtenue avec les cellules SiNPsC. C'est néanmoins avec ce matériau que la rétention de capacité est la plus élevée au 15^{ème} cycle, avec 85 % de la capacité initiale.
- Les SiNWs constituent un bon compromis entre une capacité spécifique initiale élevée et une stabilité du cyclage correcte. L'analyse par EIS a également montré que la SEI formée sur ces matériaux est plus fine que celle des SiNPsC et des μSi .

Ainsi, plusieurs facteurs doivent être pris en compte lors du choix du matériau silicium. Au niveau de la taille du matériau, le μSi présente de nombreux inconvénients, tels qu'une moins bonne homogénéité de l'électrode composite, responsable d'une distribution de courant inégale et d'une SEI plus épaisse aux points de contacts SSE- μSi , et une instabilité structurelle, avec la création de fissures et d'espaces entre les particules lors du cyclage. Ces phénomènes détériorent la stabilité du cyclage. En revanche, le silicium nanométrique permet de créer des électrodes plus homogènes et stables. La morphologie du silicium peut également jouer un rôle, bien que la présence d'une couche de carbone sur les SiNPsC complique les conclusions à ce sujet. L'état de surface du matériau actif apparaît donc aussi comme un critère essentiel pour la sélection d'un couple SSE-Si performant, ce qui sera détaillé dans le chapitre suivant. En effet, les trois matériaux étudiés présentent un état de surface différent : la surface des μSi est principalement constituée d'oxyde, celle des SiNWs de phényles (dus à la synthèse), et celle des SiNPsC de carbone.

Enfin, des matériaux composites SiNWs/C ayant déjà fait leurs preuves en électrolyte liquide ont été étudiés. Les premiers résultats obtenus sont très prometteurs, en particulier pour les SiNWs/Gr. Des études complémentaires pourraient être réalisées sur ces matériaux, notamment ajustant les paramètres de synthèse ou en améliorant la formulation de l'électrode composite. Je pense par exemple qu'il faudrait tester les SiNWs/Gr en électrode enduite car cela permettrait de diminuer la quantité de liant nécessaire dans la formulation, tout en maintenant probablement une excellente stabilité du cyclage sur plusieurs dizaines de cycles.

Chapitre 4

Étude de la réactivité entre le silicium et le
 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

Introduction

Les électrolytes solides à base de soufre (SSE), et plus particulièrement les argyrodites comme le $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCI), sont des matériaux très intéressants car ils possèdent une conductivité ionique élevée^{69,82,157}, autour de $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, et des propriétés mécaniques adaptées pour permettre une fabrication par simple pressage à froid^{70,71}. Cependant, ces matériaux sont très réactifs, que ce soit avec l'humidité de l'air^{69,75,104,107}, avec des solvants^{91-93,103}, avec le lithium métal^{6,70,127} ou encore avec les éléments constituant une électrode composite^{6,110,131,132,136,155-157}, c'est-à-dire les additifs conducteurs et les matériaux actifs. Plus globalement, ce sont les instabilités aux interfaces qui apparaissent comme l'une des principales limitations au développement des batteries tout-solide avec électrolyte à base de soufre¹⁵⁷.

Au sein d'une électrode composite, la réactivité entre le SSE et les additifs conducteurs est très bien documentée^{110,131,132,155,156}, et dépend du système utilisé comme cela a été développé dans le chapitre 2. Quelques études se concentrent également sur la réactivité entre les matériaux de cathode et le SSE^{157,214-216}. C'est le cas notamment des travaux d'Auvergniot *et al.* qui ont comparé la stabilité du LPSCI avec trois matériaux de cathode avant et après cyclage¹⁵⁷. Les analyses avant cyclage ont été faites après stockage des poudres composites, donc permettent d'étudier la réactivité spontanée entre le matériau actif et le SSE. Il existe également des études sur la réactivité du silicium avec les SSEs en cyclage⁶ et sur l'influence de la préparation de la poudre composite sur la réactivité Si-SSE¹³⁶, mais aucune sur l'influence du stockage des poudres composites sur la réactivité Si-SSE.

Ainsi, dans ce chapitre j'ai étudié la réactivité spontanée des particules de silicium microniques (μSi) et des nanofils de silicium (SiNWs) avec le LPSCI. Pour cela, des poudres composites, constituées de silicium, de VGCF et de LPSCI, sont préparées et utilisées directement ou stockées en boîte à gants avant utilisation. Je me suis concentrée sur les μSi et les SiNWs car ces matériaux silicium ne possèdent pas le même état de surface. Le diphénylesilane (SiH_2Ph_2) utilisé comme réactif dans la synthèse des nanofils de silicium crée une monocouche de phényles, couche hydrophobe, à la surface des SiNWs^{196,200}. Les particules de silicium microniques ont en revanche une couche d'oxyde à leur surface. Ce sont ces couches qui seront en contact direct avec le LPSCI et qui peuvent donc jouer un rôle crucial dans la réactivité Si-SSE, et ainsi impacter les performances électrochimiques.

I. Étude de la réactivité spontanée

I.1. Protocole utilisé

La réactivité spontanée est étudiée en mettant en contact pendant plus ou moins longtemps le silicium et l'électrolyte solide. Pour cela, environ 100 mg de poudre composite sont préparés. Elle est soit utilisée directement, donnant le « composite frais », soit stockée pendant au moins deux semaines en boîte à gants pour donner le « composite vieilli » (Figure 95). Une fois la poudre composite préparée, le protocole de fabrication des cellules en configuration demi-pile face à une contre-électrode en lithium-indium utilisé est celui qui a été décrit dans le chapitre 2, I-1.

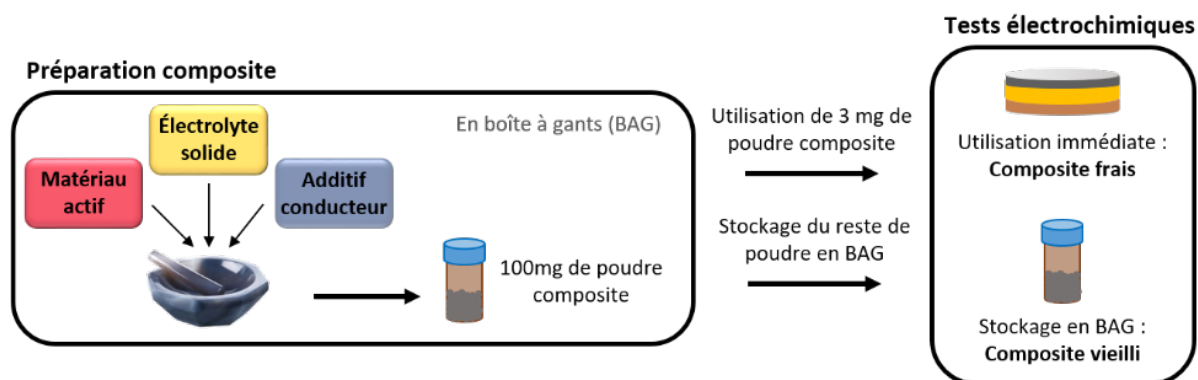


Figure 95 : Représentation schématique de la méthode de fabrication de la poudre composite et de son utilisation ou de son stockage.

D'après la littérature, l'additif conducteur présent dans la poudre composite peut également avoir un impact sur la réactivité de la poudre composite, et plus particulièrement sur la dégradation de l'électrolyte^{110,131,132,139,155,156}. Dans le chapitre 2, nous avons sélectionné le VGCF comme additif conducteur car il permettait d'obtenir les meilleures performances électrochimiques. L'objectif de ce chapitre est de comparer la réactivité spontanée entre deux matériaux silicium et l'électrolyte solide à base de soufre. Étant donné que la quantité de VGCF est identique dans tous les composites préparés, nous faisons l'hypothèse que toute différence observée dans la réactivité spontanée entre les composites μSi et SiNWs est due au matériau silicium utilisé, et non au VGCF. Des analyses électrochimiques complémentaires sur des électrodes constituées uniquement de LPSCI et de VGCF seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

I.2. Caractérisations électrochimiques

I.2.a. Cyclage galvanostatique à C/20

Pour chaque matériau silicium, des composites frais et vieillis sont préparés. Ils sont ensuite utilisés pour fabriquer des cellules en configuration demi-pile avec une contre-électrode en lithium-indium selon le protocole décrit dans le chapitre 2, I-1. Au moins quatre cellules sont préparées pour chaque paramètre, et sont évaluées par cyclage galvanostatique à une vitesse de C/20 (Figure 96).

Le vieillissement du composite a une influence directe sur la capacité spécifique des cellules μSi (Figure 96.a). En effet, la capacité spécifique initiale en délithiation est en moyenne plus élevée pour les cellules μSi avec le composite vieilli par rapport à celles avec le composite frais, de $3250 \pm 200 \text{ mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$ contre $2500 \pm 260 \text{ mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$ respectivement. Cependant, la rétention de capacité est nettement supérieure pour les cellules μSi avec le composite frais, avec 51 % de la capacité initiale contre seulement 29 % pour celles avec le composite vieilli. Ainsi, le stockage de la poudre composite μSi diminue considérablement la stabilité du cyclage, indiquant une possible réactivité spontanée entre le μSi et le LPSCI. L'efficacité coulombique initiale est quasiment identique que le composite soit vieilli ou non, en étant respectivement de $89 \pm 4 \%$ et de $87 \pm 3 \%$ (Figure 96.b). Le vieillissement du composite n'influence donc pas ou très peu la quantité de SEI formée.

Pour les cellules préparées avec des composites SiNWs , les performances sont quasiment identiques avec ou sans vieillissement du composite que ce soit en termes de capacité spécifique, de rétention de capacité ou d'efficacité coulombique (Figure 96.c,d). Ainsi, contrairement aux μSi , les SiNWs ne semblent pas être impactés par le stockage de la poudre composite, suggérant l'absence de réactivité spontanée entre les SiNWs et l'électrolyte.

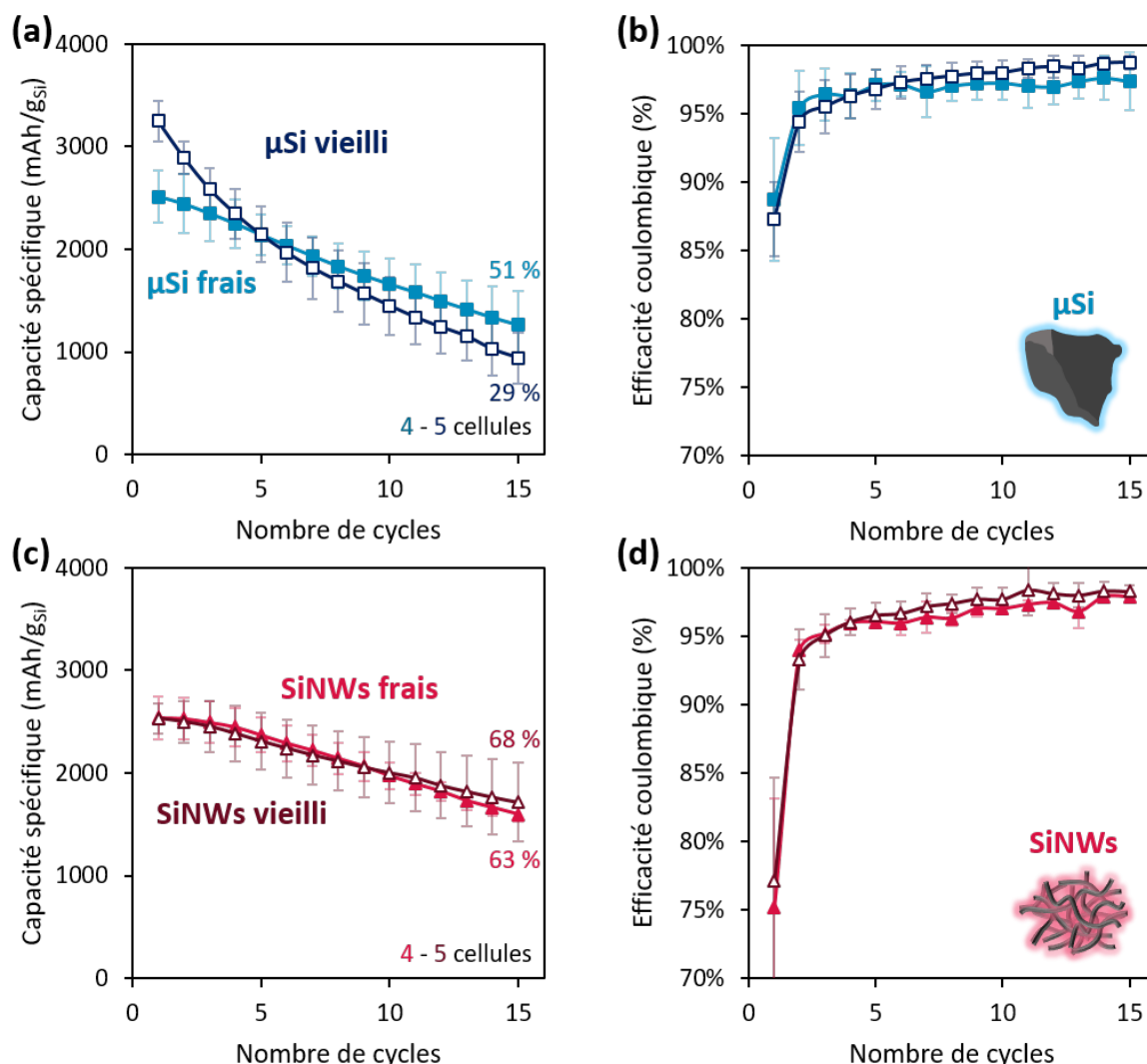


Figure 96 : (a, c) Capacité spécifique en délithiation et (b,d) efficacité coulombique en fonction du nombre cycles pour des cellules avec des composites (a, b) μSi frais et vieilli et (c,d) SiNWs frais et vieilli.

Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, une étude plus détaillée des courbes galvanostatiques et de leurs dérivées dQ/dV est réalisée (Figure 97). Pour chaque matériau, les courbes au 1^{er}, 5^{ème} et 15^{ème} cycle entre les composites frais et vieillis sont superposées.

Les courbes galvanostatiques normalisées sont quasiment identiques au premier cycle pour les cellules avec le composite μSi frais et vieilli (Figure 97.a). Cependant, lors du cyclage, la polarisation augmente de façon plus importante pour les cellules μSi vieilli par rapport aux cellules μSi frais. En effet, pour atteindre 40 % de leur capacité finale de délithiation, les cellules μSi vieilli présentent une surtension de 0.17 V par rapport au 1^{er} cycle, contre 0.11 V pour les cellules μSi frais, ce qui est caractéristique de l'apparition d'une plus grande résistance interne pendant le cyclage.

L'analyse des courbes dQ/dV (Figure 97.b) révèle que les mécanismes de lithiation sont quasiment identiques au 1^{er} cycle pour les deux cellules μSi , avec comme attendu la formation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ indiquée par la présence du pic à -0.15 V (étoile). L'intensité de ce pic est plus importante dans le cas du composite vieilli, ce qui est cohérent avec la capacité spécifique initiale plus élevée. Lors du cyclage, les mécanismes de lithiation du silicium, détaillés dans le chapitre 3, évoluent dans les deux cas. Leur modification est plus prononcée avec le composite μSi vieilli, avec la disparition dès le 5^{ème} cycle du pic à -0.3 V, indiquant une lithiation moins profonde qu'avec le composite μSi frais.

L'étude des courbes galvanostatiques normalisées (Figure 97.c) et des courbes dQ/dV (Figure 97.d) pour les cellules avec les composites SiNWs confirme les résultats précédents, à savoir que l'on n'observe pas d'influence du vieillissement du composite sur les performances électrochimiques. En effet, les courbes galvanostatiques normalisées et les dQ/dV se superposent quasiment parfaitement dans les deux cas. D'un point de vue pratique, cela signifie qu'il est possible de préparer une poudre composite SiNWs, de la stocker en boîte à gants et de l'utiliser plusieurs semaines après sans risquer de dégrader les performances électrochimiques.

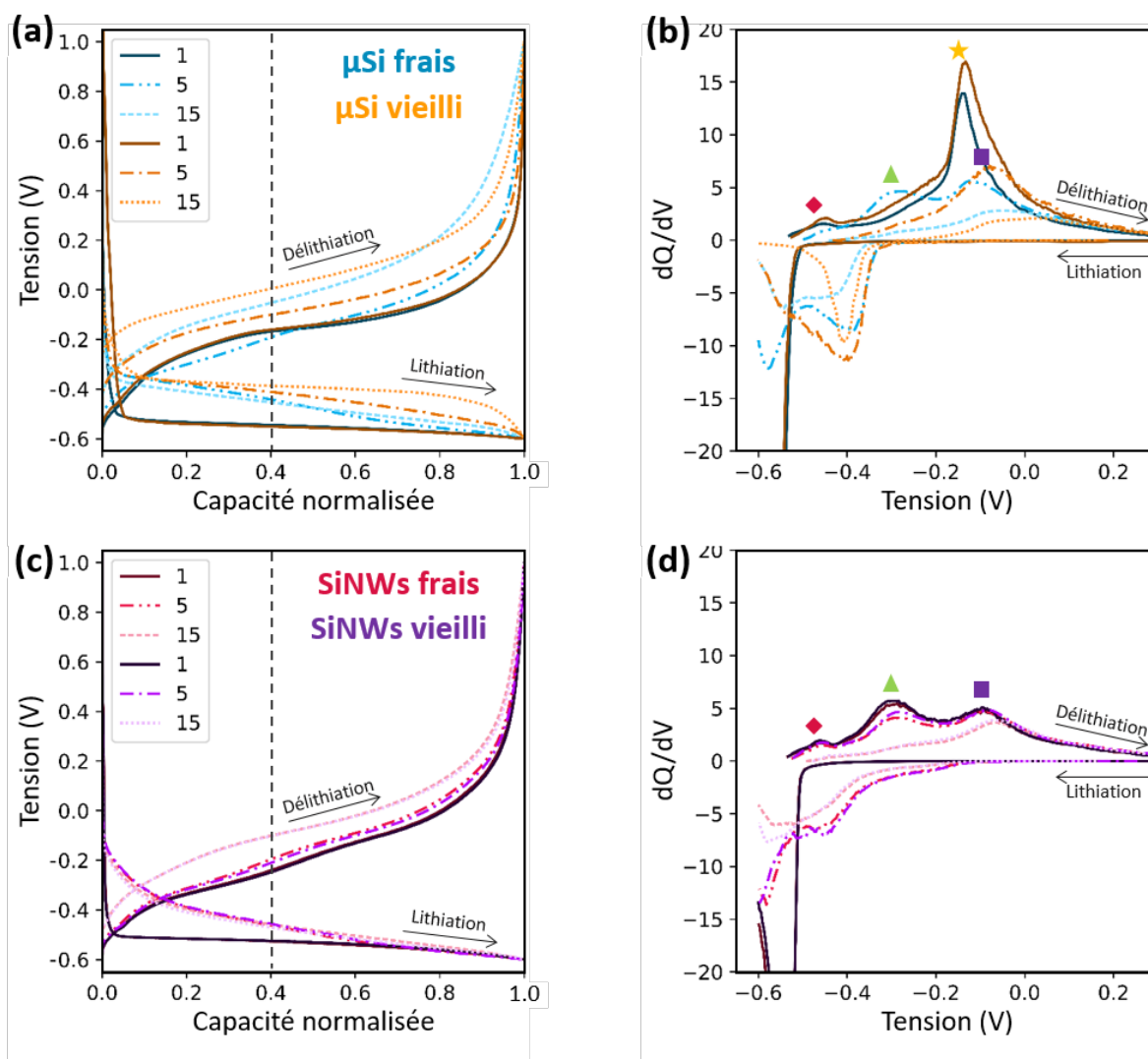


Figure 97 : (a,c) Courbes galvanostatiques normalisées et (b,d) courbes dQ/dV pour des cellules avec des composites (a,b) μSi frais et vieilli en bleu et orange respectivement, et (c,d) SiNWs frais et vieilli en rose et violet.

1.2.b. Spectroscopie d'impédance électrochimique en cyclage (EIS)

Le cyclage galvanostatique de cellules avec des composites μSi et SiNWs frais et vieillis a permis de mettre en évidence une forme de réactivité spontanée entre les μSi et le LPSCI, non visible entre les SiNWs et le LPSCI. La plus grande évolution de la polarisation observée sur les courbes galvanostatiques normalisées est caractéristique de l'apparition d'une résistance interne plus importante. Or l'EIS est une technique adaptée pour étudier les résistances aux interfaces lors du cyclage, c'est pour cela que cette technique a été sélectionnée ici. En suivant la même méthodologie

que dans le chapitre précédent, j'ai réalisé des analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) sur des cellules μSi avec composite frais et vieilli à différents moments du cyclage correspondant aux états lithié et délithié du silicium.

Mesures EIS à l'état initial

Dans un premier temps, le système à l'état initial est analysé en réalisant une mesure d'impédance sur une cellule symétrique électrode / électrolyte solide / électrode (Figure 98).

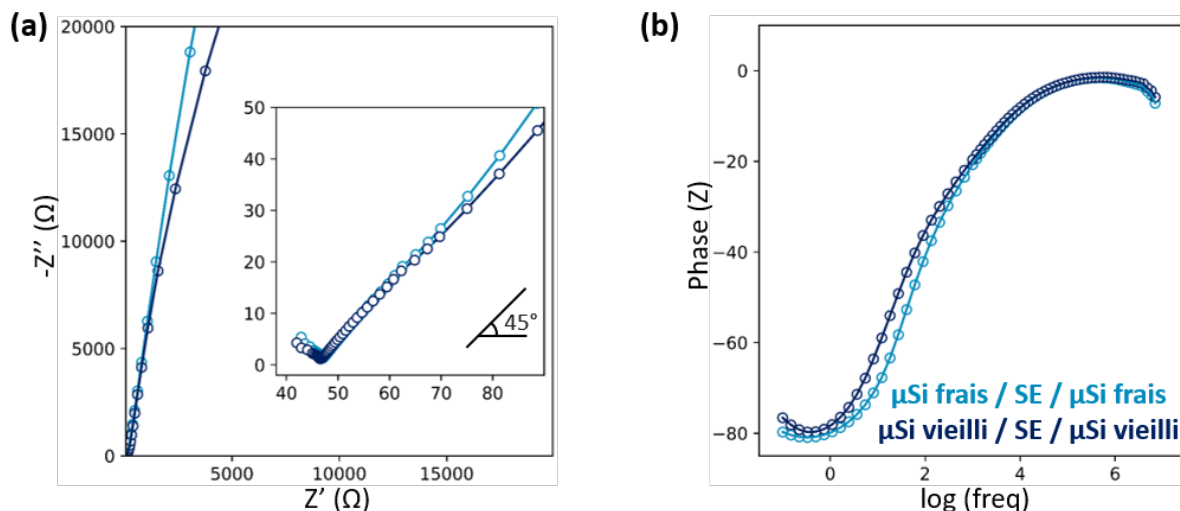


Figure 98 : Mesures EIS avant cyclage sur des cellules symétriques μSi / SE / μSi avec des composites frais en bleu clair et vieillis en bleu foncé en (a) représentation de Nyquist et (b) diagramme de Bode.

Les spectres d'impédance à l'état initial avant et après vieillissement du composite sont quasiment identiques. On observe uniquement un léger décalage de la courbe des cellules μSi vieilli vers les fréquences plus basses entre 0 et 100 Hz sur le diagramme de Bode (Figure 98.b). Ce phénomène peut être observé entre deux cellules identiques, c'est-à-dire avec les mêmes matériaux et préparées dans les mêmes conditions. Ce décalage n'est donc pas suffisamment significatif pour permettre de conclure sur une différence majeure entre les deux cellules à l'état initial.

Mesures EIS à l'état lithié

Les mesures à l'état lithié sont prises à la fin de la lithiation du silicium, donc à la fin de la décharge de la demi-pile, c'est-à-dire à -0.6 V vs. Li^+/LiIn , entre 100 kHz et 100 mHz (Figure 99).

Au premier cycle, les deux profils sont très proches, à savoir un demi-cercle avec une pente proche de 45° à haute fréquence (Figure 99.a,b). Ce profil caractéristique a été étudié en détail dans le chapitre précédent, et correspond à un transfert de charge couplé à un phénomène de diffusion dans la SEI¹⁸⁴. À partir du 5^{ème} cycle, la pente à haute fréquence diminue de 45° à 22.5° dans les deux cas, ce qui a été attribué à de la diffusion dans un matériau poreux. Quel que soit le vieillissement du composite, les spectres d'impédance ont la même allure tout au long du cyclage.

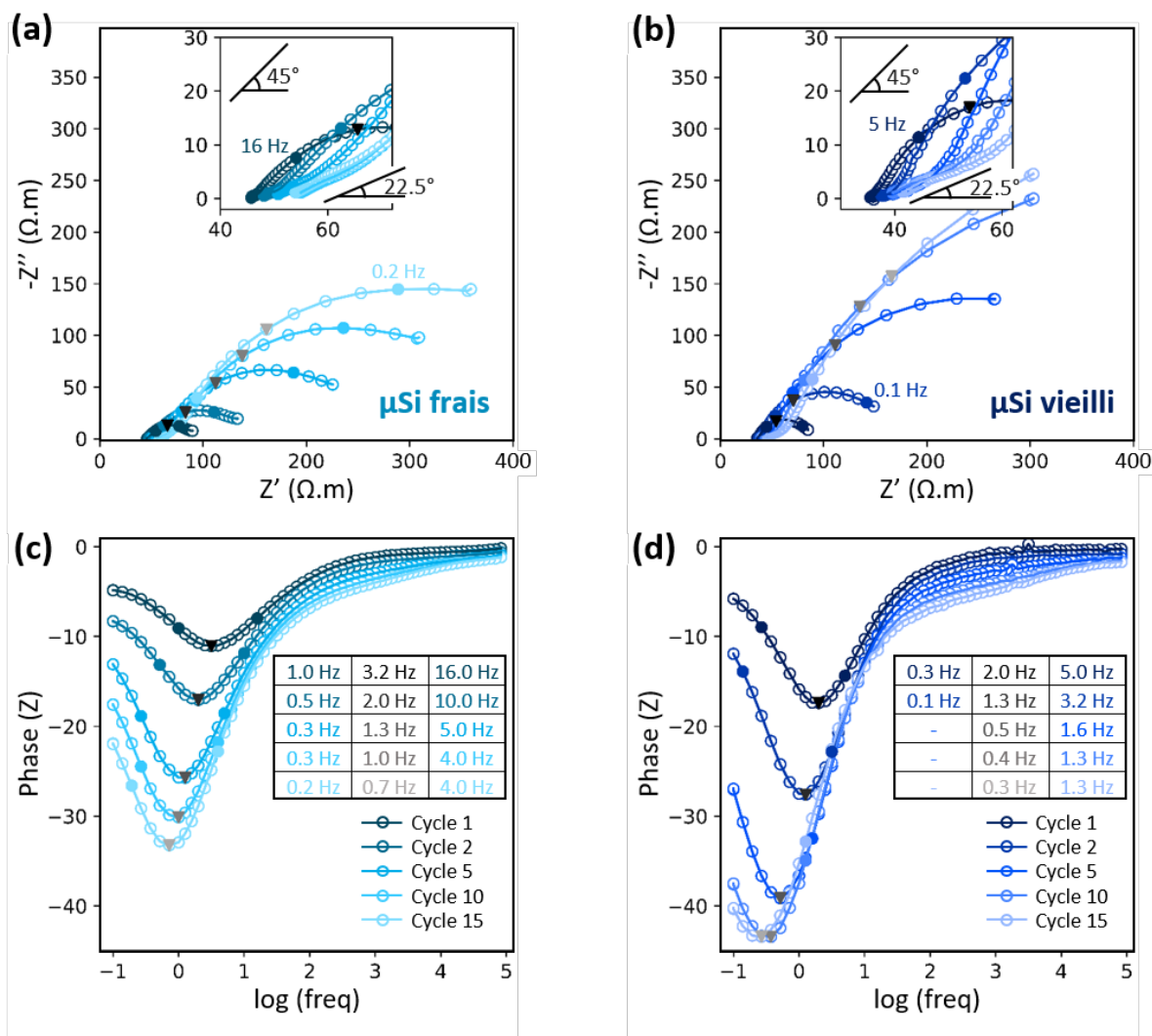


Figure 99 : Mesures EIS à la fin de la lithiation à -0.6 V vs. Li^+/LiIn au 1^{er}, 2^{ème}, 5^{ème}, 10^{ème} et 15^{ème} cycle sur des cellules avec un composite μSi (a, c) frais et (b, d) vieilli en (a,b) représentation de Nyquist et (c,d) diagrammes de Bode. Les valeurs des fréquences dans les tableaux (c,d) correspondent aux valeurs des fréquences des points d'inflexion représentés en points plein et des minima de la phase mis en évidence par les triangles.

La principale différence amenée par le vieillissement du composite est au niveau de la valeur des fréquences des points d'inflexion et du minimum de la phase sur le diagramme de Bode (Figure 99.c,d). L'EIS est une technique d'analyse permettant d'observer les phénomènes les plus limitants. Il est ainsi possible de voir au cours du cyclage une évolution du profil d'impédance. Par exemple, si un demi-cercle apparaît, cela signifie qu'un phénomène de type RC qui n'était pas limitant le devient. Ces phénomènes RC sont typiques de limitations du courant par des interfaces résistives. En revanche, si un demi-cercle disparaît, cela veut dire que le phénomène observé au début du cyclage n'est plus limitant et que potentiellement d'autres phénomènes le deviennent. En élargissant la gamme de fréquences, il serait possible de voir réapparaître ce demi-cercle. Il est possible d'étudier ces évolutions en suivant les fréquences caractéristiques associées à ces phénomènes. Dans cette étude, les fréquences associées aux points caractéristiques du diagramme de Bode en phase sont plus faibles pour les cellules μSi vieilli que celles des cellules μSi frais (Figure 99.c,d) dès le premier cycle et tout au long du cyclage. Ainsi dans le cas du composite vieilli, les phénomènes à haute fréquence sont plus limitants que dans le cas du composite frais. La partie à haute fréquence a été attribuée dans le chapitre précédent à la diffusion du lithium dans la SEI (Chapitre 3, III.2.b). Avec le composite vieilli,

cette diffusion est donc plus limitée qu'avec le composite frais, ce qui peut être dû à deux facteurs : une différence d'épaisseur de la SEI, ou alors une différence de la nature de la SEI, la rendant plus résistive. Cette limitation de diffusion dans la SEI est de plus en plus prononcée au fur et à mesure du cyclage, décalant les fréquences associées au transfert de charge vers les faibles fréquences, jusqu'à sortir le demi-cercle du domaine de fréquence utilisé.

Au cours du cyclage, le diamètre du demi-cercle présent sur les représentations de Nyquist augmente de manière bien plus importante pour les cellules avec le composite μSi vieilli. L'évolution de la résistance totale (R_{tot}) avec le composite frais et vieilli, calculée de la même manière que dans le chapitre précédent, est tracée en fonction du nombre de cycle (Figure 100).

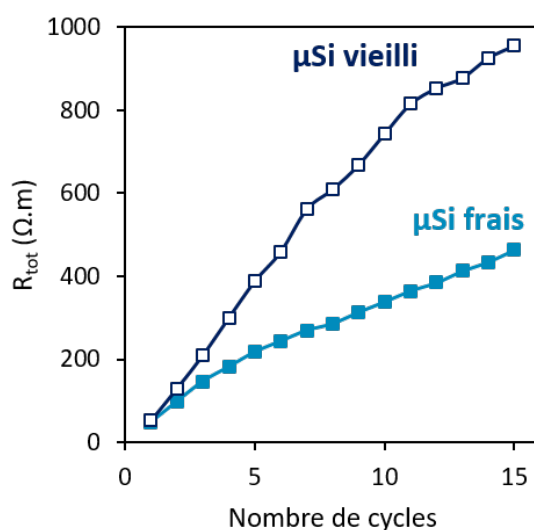


Figure 100 : Évolution de R_{tot} à l'état lithié pour des cellules avec un composite μSi frais et vieilli en fonction du nombre de cycles. Le calcul de R_{tot} est fait de la même manière que décrit dans le chapitre 3, III.2.b.

La résistance totale au premier cycle est quasiment identique, avec $48 \Omega\cdot\text{m}$ pour le composite μSi frais contre $53 \Omega\cdot\text{m}$ pour le composite vieilli. Néanmoins, R_{tot} augmente de façon bien plus significative pour le composite vieilli, en étant 18 fois plus grande au 15^{ème} cycle par rapport au 1^{er} cycle, contre seulement 10 fois plus pour le composite frais. Ce résultat est cohérent avec l'augmentation plus importante de la polarisation dans le cas du composite vieilli (Figure 97.a). En faisant l'hypothèse que les mécanismes de dégradation en cours de cyclage de l'électrode composite μSi sont identiques quel que soit le vieillissement du composite, l'augmentation plus importante dans le cas du composite vieilli pourrait s'expliquer par des produits de dégradations de nature différente, et plus résistifs que pour le composite frais. Ainsi, la réactivité spontanée entre le μSi et le LPSCI modifierait la nature des espèces présentes dans le composite à l'état initial, ce qui impacterait également le cyclage. C'est ce qu'observent par exemple Shen *at al.*, qui ont examinés l'effet de trois additifs conducteurs (le Super P, le VGCF et les nanotubes de carbone) sur la dégradation du LPSCI en cyclage¹³¹. Les additifs qui montrent les plus grandes modifications des spectres d'impédance après voltammétrie cyclique sont également ceux qui présentent par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) la plus grande quantité de produits de décomposition du LPSCI.

Mesures EIS à l'état délithié

Les mesures à l'état délithié sont prises à la fin de la délithiation du silicium, donc à la fin de la charge de la demi-pile, c'est-à-dire à 1 V vs. Li^+/LiIn (Figure 101).

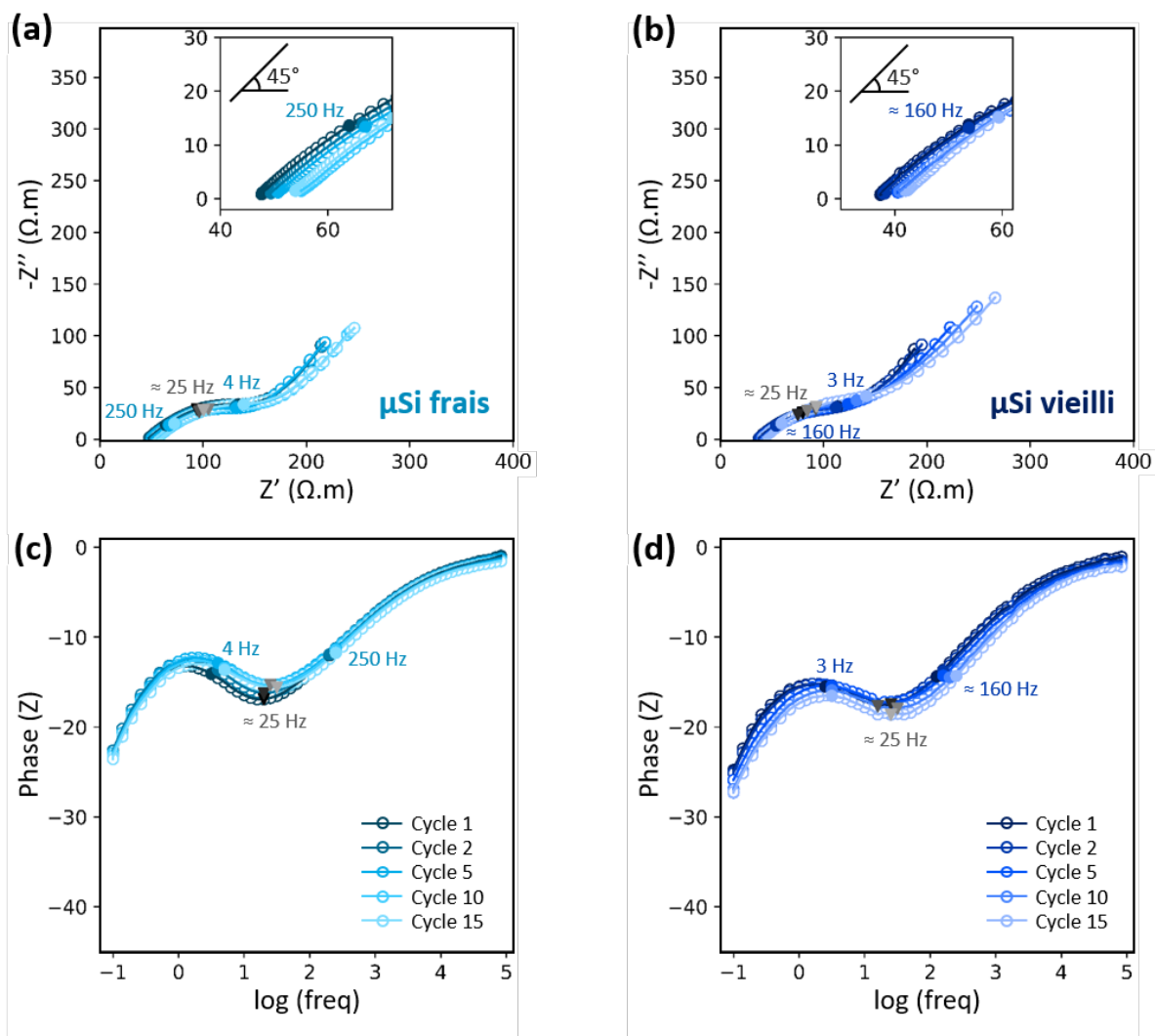


Figure 101 : Mesures EIS à la fin de la délithiation à 1 V vs. Li^+/LiIn au 1^{er}, 2^{ème}, 5^{ème}, 10^{ème} et 15^{ème} cycle sur des cellules avec un composite μSi (a, c) frais et (b, d) vieilli en (a,b) représentation de Nyquist et (c,d) diagrammes de Bode. Les valeurs des fréquences notées correspondent aux valeurs des fréquences des points d'inflexion représentés en points pleins et des minima de la phase mis en évidence par les triangles.

Le profil des courbes à l'état délithié est également identique quel que soit le vieillissement du composite, c'est-à-dire un demi-cercle avec une pente à 45° à haute fréquence suivi d'une ligne droite à 45° , ce qui est caractéristique d'un transfert de charge avec diffusion dans la SEI suivi d'un phénomène de diffusion dans l'électrode. Ainsi, de même qu'à l'état lithié, les mécanismes limitants sont identiques entre le composite vieilli et le composite frais. Il est intéressant de noter que dans ce cas, les fréquences caractéristiques sont également très proches, en particulier pour les basses fréquences.

I.2.c. Conclusions sur les caractérisations électrochimiques

Réactivité spontanée avec les μSi :

- ✓ Le vieillissement du composite est à l'origine d'une diminution de la stabilité du cyclage, avec une rétention de capacité de 29 % au 15^{ème} cycle contre 51 % pour le composite frais. Cette première observation montre que le vieillissement du composite a un impact sur les performances électrochimiques, et donc qu'il y a probablement une réactivité spontanée entre les μSi et le LPSCI.
- ✓ Plusieurs phénomènes ont été observés grâce au cyclage galvanostatique, à savoir la plus grande polarisation et une modification plus rapide des mécanismes de lithiation avec le composite vieilli.
- ✓ Des mesures EIS en cours de cyclage ont été réalisées pour essayer de comprendre les effets du vieillissement du composite :
 - L'allure des spectres à l'état initial, lithié et délithié est identique quel que soit le vieillissement du composite, ce qui indique que les mécanismes de dégradation, détaillés au chapitre précédent, sont les mêmes.
 - La principale différence entre le composite frais et le composite vieilli est au niveau des fréquences des points caractéristiques. Avec le composite vieilli, les fréquences associées au transfert de charge sont plus faibles, ce qui indique que les phénomènes à haute fréquence, notamment la diffusion dans la SEI, sont plus limitants que dans le composite frais, et le deviennent de plus en plus au cours du cyclage. La nature, et/ou l'épaisseur de la SEI, sont donc probablement différentes avec le vieillissement du composite.

Réactivité spontanée avec les SiNWs :

- ✓ Quel que soit le temps de stockage du composite, les performances électrochimiques sont identiques avec les SiNWs. Il n'y a donc pas de réactivité spontanée observable par électrochimie entre les SiNWs et le LPSCI.
- ✓ D'un point de vue pratique, il est possible de préparer un composite SiNWs et de s'en servir pendant plusieurs semaines sans dégrader les performances électrochimiques.

Le cyclage galvanostatique permet de mettre en évidence la réactivité spontanée en les μSi et le LPSCI, mais ne donne pas d'informations sur les raisons de cette réactivité, ni sur la nature des espèces créées. C'est pour cette raison que nous avons approfondi cette étude de la réactivité spontanée avec des analyses par XPS.

I.3. Analyse des poudres composites par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer la composition chimique des matériaux solides. Pour ce faire, un échantillon est exposé à des rayons X de haute énergie, provoquant l'éjection d'électrons des atomes de la surface de l'échantillon. Ces électrons éjectés, appelés photoélectrons, ont des énergies spécifiques liées aux niveaux d'énergie des atomes d'origine. En mesurant les énergies des photoélectrons, on peut identifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon. Pour un même

élément, si un décalage du pic vers les énergies de liaison plus élevées est observé, cela signifie que son état d'oxydation a augmenté.

Cette technique est utilisée pour analyser des pastilles de silicium pur et de poudre composite avant et après vieillissement. Ces caractérisations ont été effectuées en collaboration avec Thomas MEYER, doctorant à la plateforme de nano caractérisation du CEA de Grenoble. Plusieurs éléments ont été analysés : les spectres C 1s, Li 1s, O 1s, P 2p, S 2p et Si 2p. Ici, uniquement les spectres S 2p, P 2p et Si 2p sont présentés car ils permettent d'étudier à la fois l'électrolyte et le silicium. Les spectres des orbitales C 1s et O 1s sont présentés dans l'Annexe 2. Les spectres sont calibrés sur l'énergie de liaison du carbone C-C à 284.8 eV.

1.3.a. Etude des spectres Si 2p et S 2p avec les μSi

Les spectres XPS de l'orbitale Si 2p sur les μSi et les composites μSi frais et vieilli sont présentés à la Figure 102.

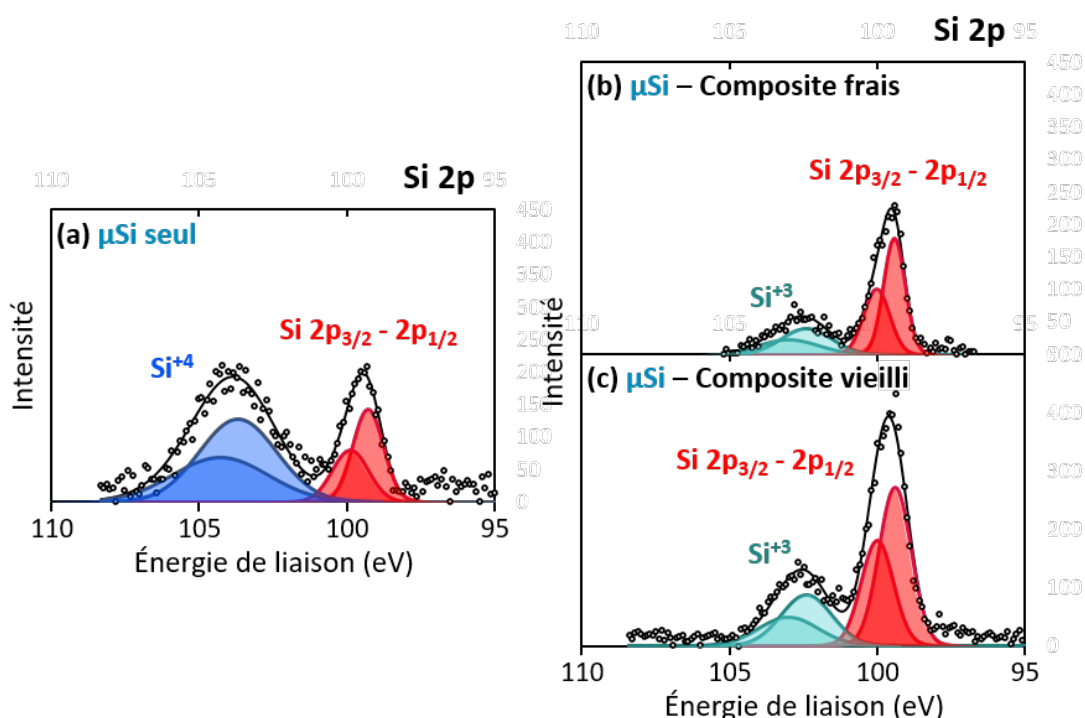


Figure 102 : Spectres XPS de l'orbitale Si 2p pour (a) les μSi seuls, (b) le composite μSi frais et (c) vieilli. Les points vides noirs sont les points expérimentaux et la ligne noire correspond au spectre calculé à partir de la somme de chacune des contributions.

Dans tous les spectres de l'orbitale Si 2p (Figure 102.a, b, c), le doublet entre 99 et 100 eV correspondant au silicium à l'état d'oxydation 0 est obtenu. Le couplage spin – orbite de l'orbitale Si 2p génère une contribution $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$, responsable de la présence d'un doublet.

Selon si le matériau est seul ou mélangé dans un composite, les degrés d'oxydation du silicium ne sont pas les mêmes. Pour les μSi seuls, un pic supplémentaire autour de 104 eV avec un degré d'oxydation +4 est obtenu et correspond à une couche de silice SiO_2 comme attendu pour la surface de ce matériau (Figure 102.a). Pour les poudres composites, vieilles ou non, on n'observe pas le pic à 104 eV, mais un pic à 102.5 eV caractéristique du degré d'oxydation +3 du silicium (Figure 102. b, c). Ainsi, lors du mélange avec l'électrolyte solide à base de soufre et le VGCF, il y a l'apparition d'un nouveau degré d'oxydation du silicium par rapport aux μSi seuls. Ce résultat suggère une réduction de

l'oxyde SiO_2 , et donc une réactivité très rapide entre le silicium et l'électrolyte solide, probablement au niveau des oxydes à la surface du silicium. Ce résultat est confirmé par l'analyse des spectres O 1s présenté à l'annexe 2.

Les spectres correspondants aux composites μSi frais et vieilli sont quasiment identiques. Ainsi, la réactivité spontanée observée par électrochimie n'est pas due à une dégradation du μSi lors du stockage de la poudre composite, mais probablement plutôt à une dégradation du LPSCI. Pour confirmer cette hypothèse, une étude des spectres S 2p et P 2p est nécessaire.

Pour interpréter nos résultats sur les spectres XPS relatifs aux orbitales S 2p et P 2p, nous nous sommes basés sur les travaux d'Auvergniot *et al.* qui ont étudié par XPS la stabilité entre le LPSCI et trois matériaux de cathode : le LiCoO_2 (LCO), le $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ NMC 111 et le LiMn_2O_4 (LMO)¹⁵⁷. Ces matériaux sont mélangés au LPSCI dans l'électrode composite puis des mesures XPS sont prises après 2 semaines pour les électrodes LMO et LCO et après 3 semaines pour l'électrode NMC (Figure 103).

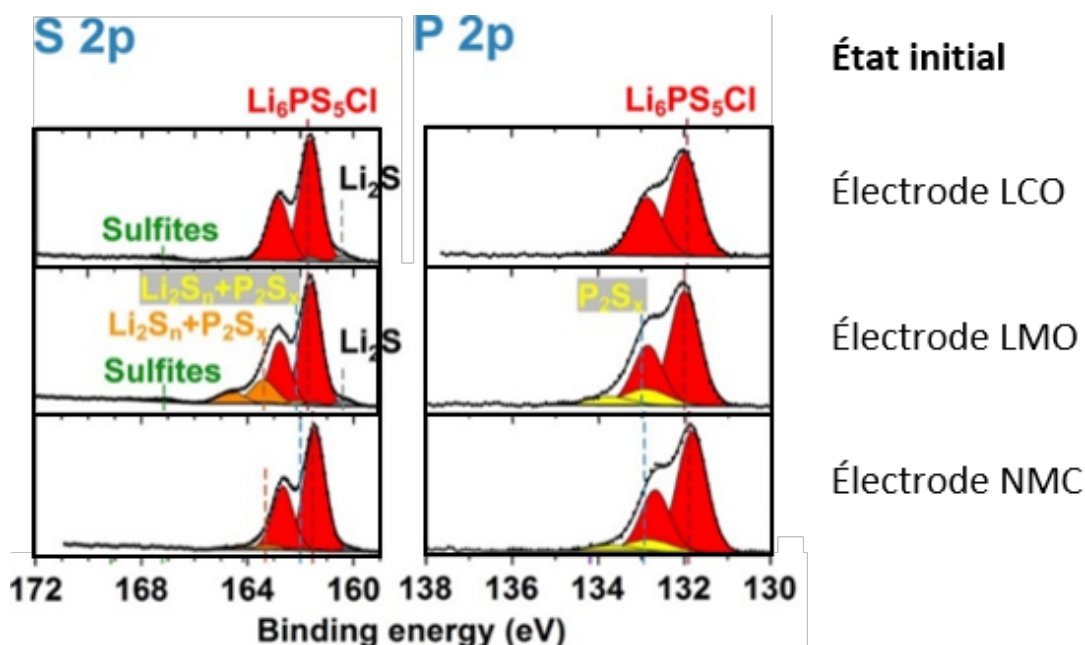


Figure 103 : Analyses par XPS des spectres S 2p et P 2p des électrodes LCO, LMO et NMC à l'état initial¹⁵⁷.

Auvergniot *et al.* ont remarqué que la réactivité spontanée varie en fonction du matériau utilisé pour l'électrode positive. En effet, les spectres obtenus avec le LCO et la NMC sont pratiquement identiques à celui du LPSCI seul. Les pics caractéristiques du Li_2S en gris et des sulfites en vert foncé présents sur le spectre S 2p correspondent respectivement à une trace de précurseur de la synthèse du LPSCI et à une éventuelle oxydation de la surface due à un contact avec de faibles traces d'oxygène. La présence du P_2S_x sur le spectre P 2p indique une légère décomposition du LPSCI lors du contact avec la NMC. Ainsi, il n'y a pas ou peu de réactivité spontanée entre le LPSCI et le LCO ou la NMC. En revanche, le contact entre le LMO et le LPSCI, même avant le cyclage, provoque une décomposition importante de l'électrolyte. Les analyses XPS révèlent en effet la présence de produits caractéristiques de dégradation, tels que des polysulfures sur le spectre S 2p et de P_2S_x sur le spectre P 2p. Par conséquent, ils ont conclu que l'interface entre le LMO et le LPSCI n'est pas stable.

Les spectres XPS des orbitales S 2p et P 2p sur nos composites μSi frais et vieilli sont présentés à la Figure 104. Les spectres sur les μSi seuls ne sont pas présentés car le soufre et le phosphore n'ont pas été détectés pendant l'analyse.

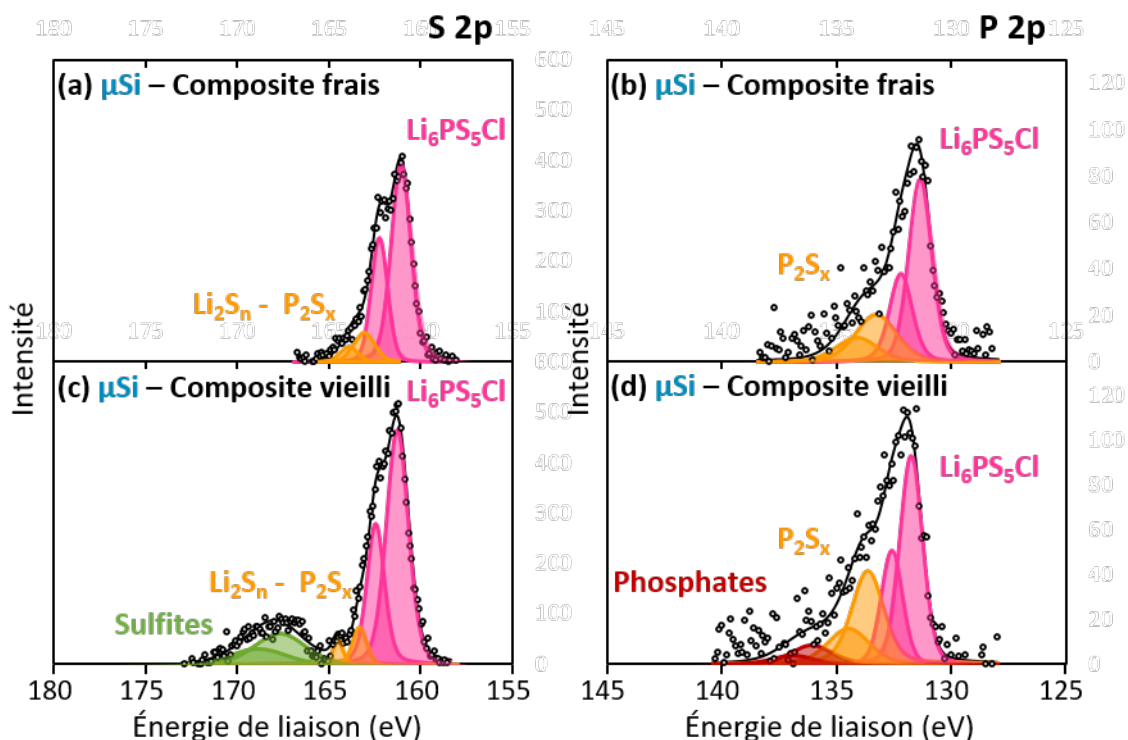


Figure 104 : Spectres XPS des orbitales (a, c) S 2p et (b, d) P 2p pour (a, b) le composite μSi frais et (c, d) vieilli. Les points vides noirs sont les points expérimentaux et la ligne noire correspond au spectre calculé à partir de la somme de chacune des contributions.

Les contributions attendues pour le $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ entre 161 et 162 eV sont présentes sur les spectres des composites frais et vieillis (Figure 104). D'après la littérature^{110,215,216}, ce doublet noté $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ici correspond à la signature des ions PS_4^{3-} .

Pour le composite μSi frais, nous observons également la présence de polysulfures à 163.5 eV sur les spectres S 2p (Figure 104.a) et P 2p (Figure 104.b). Ainsi, de même qu'avec le LMO, l'interface μSi -LPSCl est probablement instable, ce qui serait cohérent avec l'évolution des spectres Si 2p entre le matériau seul et les composites. En effet, cela suggère une réduction de l'oxyde SiO_2 à la surface des μSi par le LPSCl, tandis que les thiophosphates PS_4^{2-} s'oxydent en P_2S_x et Li_2Si . Pour valider complètement cette hypothèse, il aurait été pertinent de réaliser une analyse XPS sur le LPSCl seul. En effet, d'après les travaux de Chen *et al.*¹⁰⁷, la présence de polysulfures peut aussi s'expliquer par une exposition à l'air de l'argyrodite. Même si un maximum de précautions ont été prises lors de ces analyses, avec notamment l'utilisation d'une valise de transfert adaptée pour le transport des échantillons, on ne peut pas garantir qu'il n'y ait pas eu d'exposition à l'air lors des manipulations.

L'instabilité de l'interface μSi -LPSCl est encore plus prononcée sur le composite μSi vieilli (Figure 104.c, d). En effet, la comparaison entre les spectres S 2p et P 2p du composite μSi frais et vieilli indique également une dégradation supplémentaire de l'argyrodite dans le cas du composite vieilli, avec l'apparition de pics associés à la présence de sulfites sur le spectre S 2p et de phosphates sur le spectre P 2p. Dans ce cas, la réduction du SiO_2 est plus profonde et fournit suffisamment d'oxygène pour former des oxydes de soufre et de phosphore. Ces pics ont déjà été observés et sont généralement obtenus après cyclage¹⁵⁷, ce qui indique que la dégradation du LPSCl dans les composites μSi vieillis est assez importante. En effet, Auvergniot *et al.* observent ces pics sur les analyses XPS de la

surface des électrodes composites à base de LCO, LMO et NMC au bout de respectivement 25, 22 et 300 cycles¹⁵⁷.

Ces analyses nous donnent des premiers éléments de réponse pour expliquer les résultats électrochimiques obtenus, à savoir que la dégradation de l'argyrodite lors du stockage de la poudre composite μSi est certainement à l'origine de la moins bonne stabilité du cyclage. En effet, les espèces présentes dans l'électrode composite étant différentes, elles peuvent être plus résistives dans le cas du μSi vieilli, conduisant à une augmentation de la résistance totale tout en limitant la diffusion au sein de la SEI. C'est ce qui a été observé par Koerver *et al.* lors du cyclage sur des cellules NMC 811 / Li_3PS_4 , qui ont attribué l'augmentation de la résistance observée par EIS à l'oxydation du SSE visualisée par XPS²¹⁷.

1.3.b. Etude des spectres Si 2p et S 2p avec les SiNWs

Les spectres XPS sur les SiNWs et les composites SiNWs sont présentés à la Figure 105, avec sur la première colonne les résultats de l'orbitale Si 2p et sur la deuxième ceux de l'orbitale S 2p. Les paramètres choisis lors de l'acquisition des spectres P 2p des composites SiNWs ne nous ont pas permis d'avoir une résolution suffisante, et c'est pour cette raison qu'ils ne sont pas tracés.

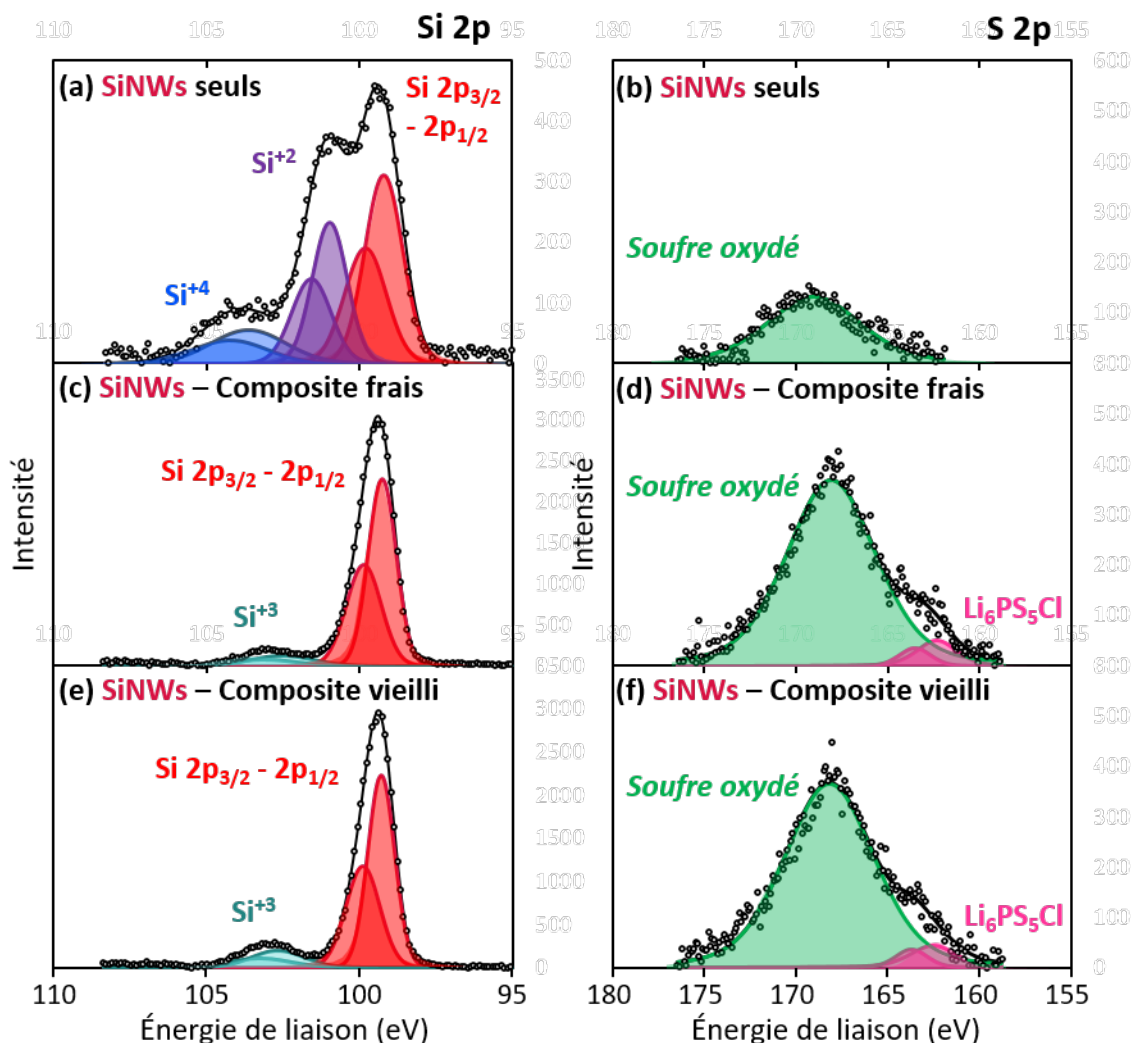


Figure 105 : Spectres XPS des orbitales (a, c, e) Si 2p et (b, d, f) S 2p pour (a, b) les SiNWs seuls, (c, d) le composite SiNWs frais et (e, f) vieilli. Les points vides noirs sont les points expérimentaux et la ligne noire correspond au spectre calculé à partir de la somme de chacune des contributions.

Dans tous les spectres de l'orbitale Si 2p (Figure 105.a,c,e), le doublet entre 99 et 100 eV correspondant au silicium à l'état d'oxydation 0 est obtenu. Pour les SiNWs seuls, deux pics supplémentaires sont obtenus avec respectivement un degré d'oxydation +2 et +4. La présence de ces pics est surprenante car ne correspond pas aux spectres habituellement obtenus à l'issue de la synthèse des SiNWs¹⁹⁷ (Figure 106).

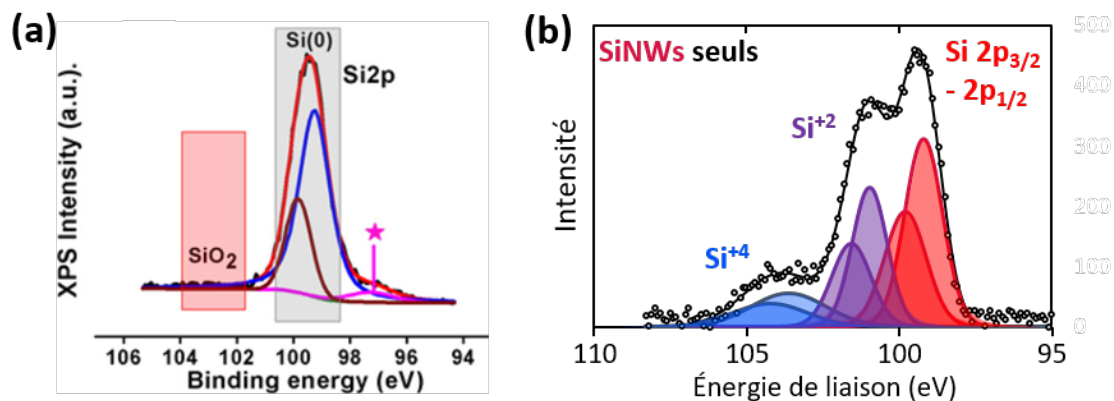


Figure 106 : Spectre XPS de l'orbitale Si 2p des SiNWs synthétisés avec un catalyseur à l'or (a) qui était attendu¹⁹⁷ et (b) qui a été obtenu.

En effet, sur le spectre des SiNWs synthétisés à l'or sur support en graphite de Karupiah *et al.*¹⁹⁷, il n'y a pas de pics associés à du silicium oxydé (Figure 106.a), contrairement à notre analyse avec des SiNWs synthétisés à l'or sur support en NaCl (Figure 106.b). Ils observent également un pic supplémentaire entre 96 et 98 eV, mis en évidence par une étoile rose, dû à la présence d'or pendant la synthèse des SiNWs. Les SiNWs que j'ai utilisés dans cette analyse ont été synthétisés, puis stockés 10 mois en boîte à gants « soufre », dédiée à la synthèse et à l'utilisation de produits soufrés. Il est donc possible que l'atmosphère de la boîte à gants et la durée de stockage aient eu un impact sur la surface des SiNWs. Tout le lot issu de la synthèse ayant été stocké dans la boîte à gants, je n'ai malheureusement pas pu refaire une analyse XPS sur le même lot stocké sans présence de produits soufrés.

De même que pour les poudres composites μSi , un pic supplémentaire avec un degré d'oxydation +3 est obtenu dans les poudres composites SiNWs (Figure 105.c,e). Dans le cas des SiNWs, à la fois le pic avec un degré d'oxydation +4 et celui avec un degré +2 disparaissent une fois les SiNWs mélangés avec l'argyrodite. À nouveau, cela suggère une réduction partielle des oxydes de surface du silicium par l'argyrodite.

Lors de l'analyse du spectre S 2p des SiNWs seuls (Figure 105.b), un signal associé à plusieurs espèces de soufre oxydé est détecté et est noté comme « soufre oxydé ». Ce signal n'était pas attendu, et peut s'expliquer de deux manières. Premièrement, la présence de soufre peut venir de la synthèse, où des nanoparticules d'or sont utilisées comme catalyseur. Or avant la synthèse, ces nanoparticules d'or sont stabilisées par des thiols, en proportion relativement importante. Cette hypothèse est cependant très peu probable étant donné que les analyses par XPS d'autres SiNWs synthétisés à partir d'or ou même à partir d'un catalyseur SnS n'ont pas montré de signal caractéristique du soufre. La deuxième raison pouvant expliquer la présence de ce signal du soufre est le stockage des SiNWs en boîte à gants soufre. Cette hypothèse est cohérente avec les observations faites précédemment sur le spectre Si 2p. Ainsi, les analyses des spectres Si 2p et S 2p des SiNWs stockés en boîte à gants soufre suggère une forte réactivité entre la surface des SiNWs et l'air ambiant chargé en soufre. À cause de ce signal, il est plus difficile de conclure sur les mécanismes de dégradation de l'argyrodite dans les poudres composites avec des SiNWs. En effet, les différentes contributions notées aux Figure 105.d,f comme « soufre oxydé » empêchent de visualiser les possibles évolutions de l'état de surface de l'argyrodite au cours du stockage de la poudre composite.

Les analyses électrochimiques montrent que le vieillissement du composite à base de SiNWs n'a pas d'influence sur les performances électrochimiques, ce qui a été interprété comme une absence de réactivité spontanée entre les SiNWs et le LPSCI. Cependant, les analyses XPS apportent une autre interprétation. La surface des SiNWs réagirait potentiellement avec l'air ambiant chargé en soufre de la boîte à gants. En effet, la couche hydrophobe sur les SiNWs, en particulier les liaisons Si-H restantes à la surface, prévient le contact du silicium avec l'eau et la réaction d'oxydation du silicium en Si-OH qui s'en suit. Dans la boîte à gants « soufre », l'atmosphère est chargée en H_2S qui est hydrophobe et donc pourrait au contraire avoir une affinité pour cette surface de phényles. Cela favoriserait une oxydation du silicium en donnant des espèces Si-SH. Or la liaison Si-S est moins stable que Si-O en atmosphère oxydante. Si l'échantillon SiNW-SH est exposé à l'air, on s'attend à la formation d'oxydes de soufre et au remplacement de Si-SH par Si-OH. Ce phénomène met en évidence la grande réactivité des SiNWs avec les espèces soufrées, et il est donc possible que même dans le composite frais, la réaction entre les SiNWs et le LPSCI soit terminée ou limitée par les composés soufrés à la surface des fils. Aucune réactivité supplémentaire ne serait donc observée avec les composites SiNWs vieillis. D'autres analyses sont nécessaires pour valider cette hypothèse. Tout d'abord des analyses XPS avec les SiNWs doivent être refaites avec cette fois un échantillon SiNWs contrôle frais. De même pour les analyses avec les poudres composites, il faudrait refaire ces analyses avec un composite SiNWs préparés avec des SiNWs frais.

1.3.c. Conclusions sur les analyses XPS

Réactivité spontanée avec les μSi :

- ✓ La réactivité spontanée entre les μSi et le LPSCI observée par électrochimie est confirmée par ces analyses XPS.
- ✓ La présence de polysulfures sur les spectres S 2p et P 2p du composite μSi frais indique l'instabilité de l'interface μSi -LPSCI, avec une dégradation de l'électrolyte seulement un jour après mélange des poudres. La présence de sulfites et de phosphates sur les spectres du composite μSi vieilli montre que la dégradation de l'électrolyte se poursuit lors du stockage de la poudre composite.

Réactivité spontanée avec les SiNWs :

- ✓ Le stockage des SiNWs en boîte à gants « soufre » semble avoir un impact sur leur surface. La couche de phényles à la surface des SiNWs pourrait donc être à l'origine d'une réactivité spontanée rapide entre les SiNWs et le LPSCI, ce qui la rend indétectable dans nos tests.
- ✓ L'analyse des spectres S 2p des composites SiNWs n'a pas été possible à cause de la présence d'espèces de soufre oxydés en quantité trop importante.
- ✓ Des analyses XPS sont à refaire avec les SiNWs en prenant en compte le paramètre de stockage des SiNWs en boîte à gants pour affiner et vérifier ces conclusions.

Après ces analyses, différentes précautions ont été prises lors de l'utilisation des SiNWs et des μSi . Tout d'abord, uniquement des composites frais sont utilisés pour chaque nouvelle caractérisation électrochimique, en particulier avec les μSi . Par extension, pour chaque nouveau matériau silicium, la poudre composite est utilisée directement après préparation. De plus, uniquement de petites quantités de matériaux silicium sont introduits et stockés en boîte à gants « soufre ». Pour chaque matériau silicium synthétisé, une vingtaine de milligramme ne sont pas utilisés si possible et sont conservés en dehors de la boîte à gants dans le cas où des caractérisations complémentaires soient nécessaires.

II. Développement d'une méthode de modification de la surface des μ Si

Les μ Si semblent réagir par contact avec le LPSCl dans la poudre composite d'après les résultats de la partie précédente, contrairement aux SiNWs. Cependant, ces deux matériaux ont une morphologie et une taille complètement différentes. Ainsi, pour vérifier si c'est réellement l'état de surface des particules qui est à l'origine de la réactivité spontanée entre le silicium et le LPSCl, nous avons développé une méthode pour modifier la surface des μ Si, en transformant la couche d'oxyde en couche à base de phényles, similaire à celle obtenue à la surface de SiNWs à l'issue de la synthèse.

II.1. Protocole mis en place

La surface de μ Si est traitée en adaptant un protocole de silanisation du verre²¹⁸. Cette réaction permet de modifier la surface d'un matériau à base de silice (SiO₂), en la recouvrant avec une couche de composés organosiliciés, appelés silanes.

Dans notre étude, le matériau à base de silice est le μ Si. La réaction est effectuée avec différents silanes, répertoriés dans le Tableau 7. L'objectif est d'atteindre une composition de surface similaire à celle obtenue sur les SiNWs après leur synthèse utilisant du diphénylsilane (Tableau 7). Dans un premier temps, afin de tester cette méthode de silanisation, nous avons utilisé des silanes peu encombrés, tels que le triméthylchlorosilane. Nous avons ensuite progressivement introduit des groupements phényles, jusqu'au diphénylchlorosilane qui donnera une surface similaire à celle des SiNWs.

Réactifs pour la modification de la surface de μ Si						Synthèse SiNWs
Triméthylchlorosilane	Diméthylchlorosilane	Diphénylméthylchlorosilane	Diméthylphénylchlorosilane	Dichlorodiphénylsilane	Diphénylchlorosilane	Diphénylsilane
Cl – SiMe ₃	Cl – SiHMe ₂	Cl – SiMePh ₂	Cl – SiMe ₂ Ph	Cl ₂ – SiPh ₂	Cl – SiHPh ₂	SiH ₂ Ph ₂

Tableau 7 : Nom, formule brute et formule semi-développée des réactifs choisis pour la modification de la surface des μ Si. Réactif utilisé pour la synthèse des SiNWs dans la dernière colonne.

Le protocole développé consiste à placer le μ Si dans un ballon contenant un mélange d'acétonitrile et d'imidazole. L'imidazole sert à catalyser la réaction. Le silane est introduit au milieu réactionnel goutte à goutte à l'aide d'une seringue. Le montage expérimental utilisé est représenté à la Figure 107. Le mélange est ensuite laissé sous agitation pendant 3 h à 45°C. Le μ Si traité est récupéré par filtration sous vide.

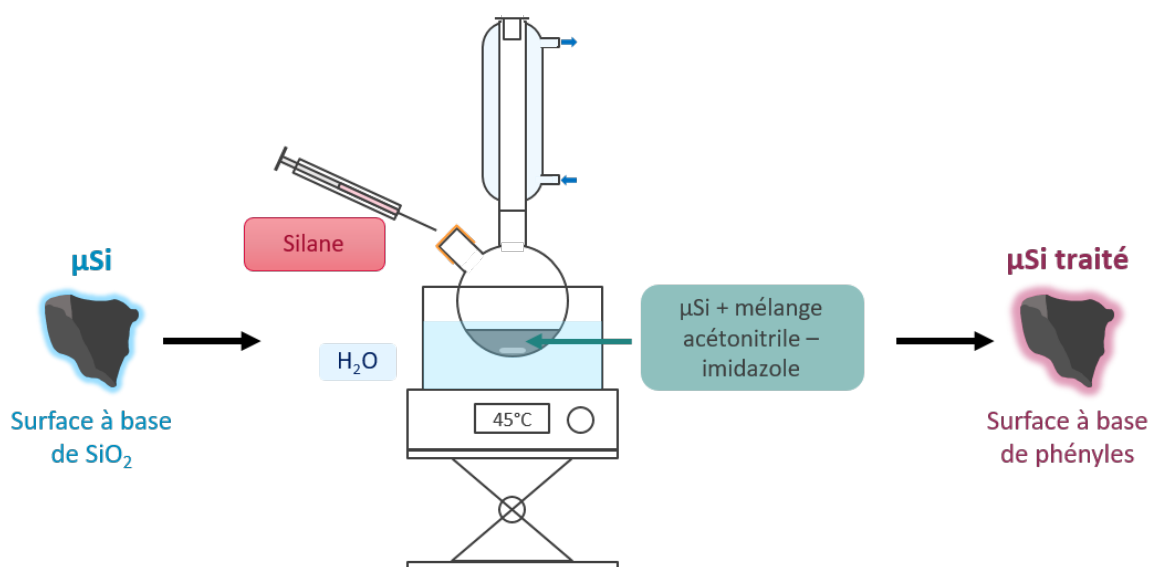


Figure 107 : Représentation schématique du protocole de modification de la surface des μSi .

En modifiant la surface des μSi , cette réaction doit entraîner une modification de l'hydrophobicité des μSi . En effet, les μSi possèdent une surface à base de silice qui les rend hydrophiles. Au contraire, avec une surface contenant des groupes phényles, les μSi traités doivent être hydrophobes si la réaction s'est déroulée comme attendu. Ainsi, pour valider rapidement l'efficacité de la réaction, des échantillons de μSi avant et après modification de leur surface sont placés dans un bécher rempli d'eau (Figure 108). Les μSi avant réaction se mélangent parfaitement à l'eau, comme attendu, et finissent par décanter au bout de quelques minutes. Après la modification de leur surface, les μSi traités restent en surface de l'eau, confirmant ainsi leur caractère hydrophobe. Ces résultats valident qualitativement l'efficacité de la réaction de modification de la surface des μSi .

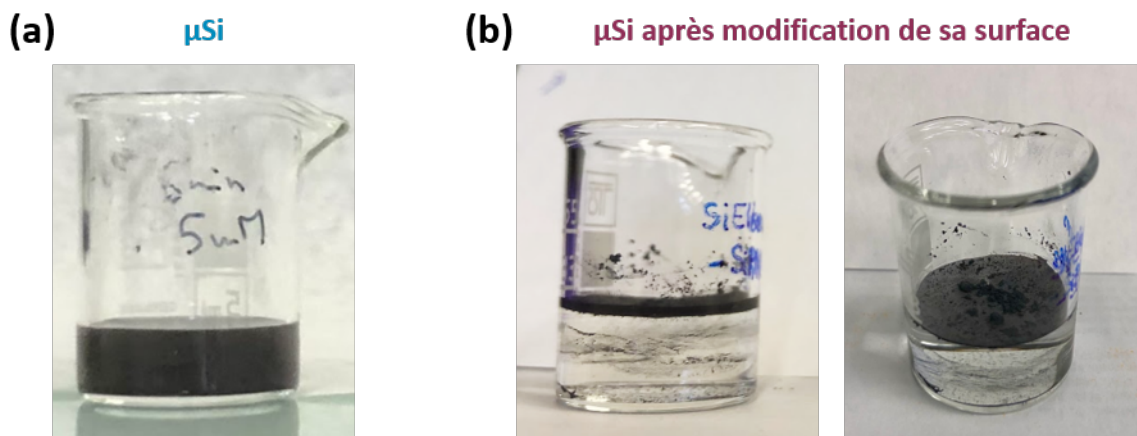


Figure 108 : Photographies de (a) μSi et (b) $\mu\text{Si-SiHPh}_2$ dans l'eau.

Pour une évaluation plus quantitative de la réussite de cette réaction, il est nécessaire de recourir à des techniques de caractérisation plus avancées. La spectroscopie UV-Visible peut, par exemple, être employée, car les groupements phényles présentent une signature particulière entre 240 et 280 nm, facilitant ainsi leur identification (Figure 109). Des tests de dissolution du μSi par la soude, puis extraction ont été menés mais nécessitent encore une mise au point pour donner des résultats quantitatifs.

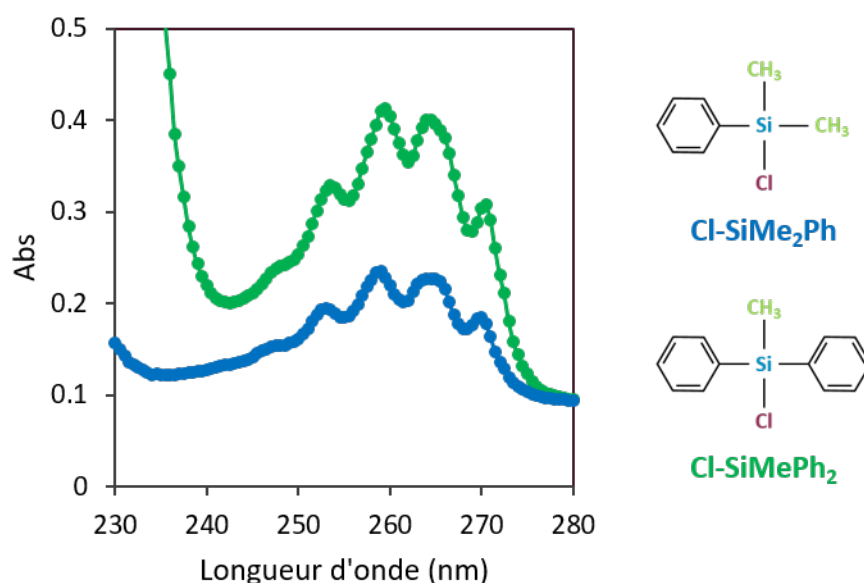


Figure 109 : Spectre UV-Visible entre 230 et 280 nm de Cl-SiMe₂Ph en bleu et de Cl-SiMePh₂ après leur hydrolysatation dans une solution d'acétonitrile avec du KOH à 5 M, puis dilution.

Il est intéressant de noter que pour deux composés similaires, l'intensité d'absorption de celui contenant deux groupements phényles est environ deux fois supérieure à celle de celui en contenant un seul. Pour utiliser cette technique et obtenir des résultats quantitatifs, deux étapes sont requises. Tout d'abord, il faut établir une courbe d'étalonnage en utilisant les silanes répertoriés dans le Tableau 7 contenant des groupements phényles. La deuxième étape implique le développement d'un procédé de dissolution des μ Si traités qui ne détruit pas les groupements phényles, et d'analyser la solution par spectroscopie UV-Visible. Ainsi, en se basant sur une valeur d'absorbance mesurée, il sera possible de déduire la quantité de silanes fixés à la surface des μ Si.

Les μ Si après traitement sont ensuite observés au MEB afin de vérifier que la réaction n'a pas altéré la surface des μ Si (Figure 110).

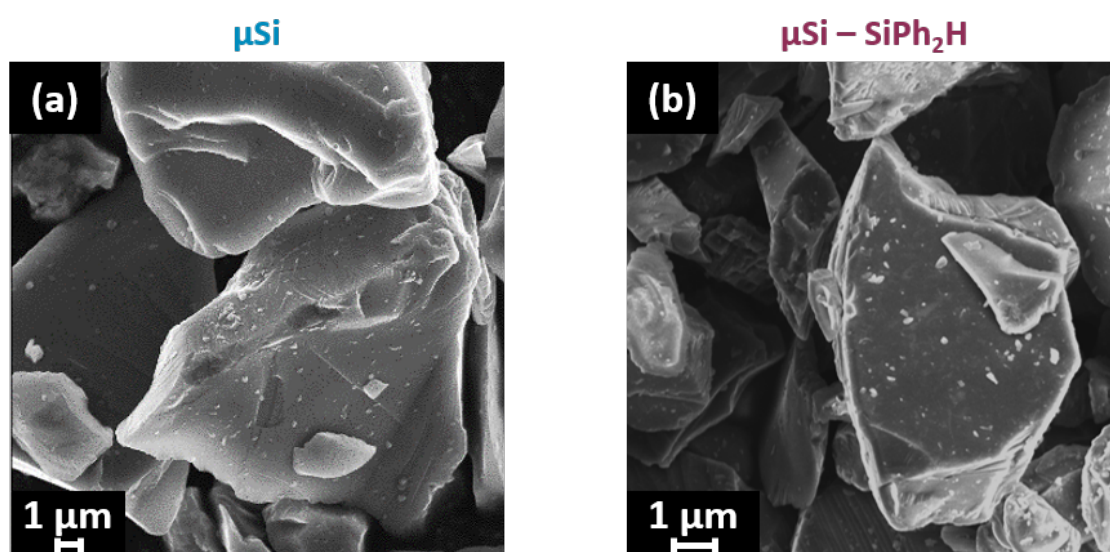


Figure 110 : Images MEB de (a) μ Si et (b) μ Si-Ph₂H.

Les $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$, obtenus après réaction avec le diphenylchlorosilane, sont très semblables aux μSi avant traitement. Bien que cette analyse ne fournisse aucune indication quant à la composition chimique de la surface des particules, l'apparence des particules demeure inchangée suite à la réaction de modification de surface.

II.2. Caractérisations électrochimiques

Pour confirmer l'hypothèse selon laquelle l'état de surface du silicium est responsable de la réactivité spontanée entre le Si et le LPSCI, observée grâce au vieillissement des poudres composites, tous les matériaux μSi traités sont testés électrochimiquement. J'ai utilisé le même protocole de vieillissement des poudres composites que celui développé dans la partie I.1.

Dans cette partie, uniquement les résultats avec $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$, obtenus grâce au traitement des μSi par le diphenylchlorosilane, sont présentés. La surface des $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$ est celle qui permet de se rapprocher le plus de la surface des SiNWs. Deux cellules sont préparées pour le composite frais et pour le composite vieilli, et sont évaluées par cyclage galvanostatique à une vitesse de $C/20$ (Figure 111). Par comparaison, les résultats obtenus avec μSi sont également tracés.

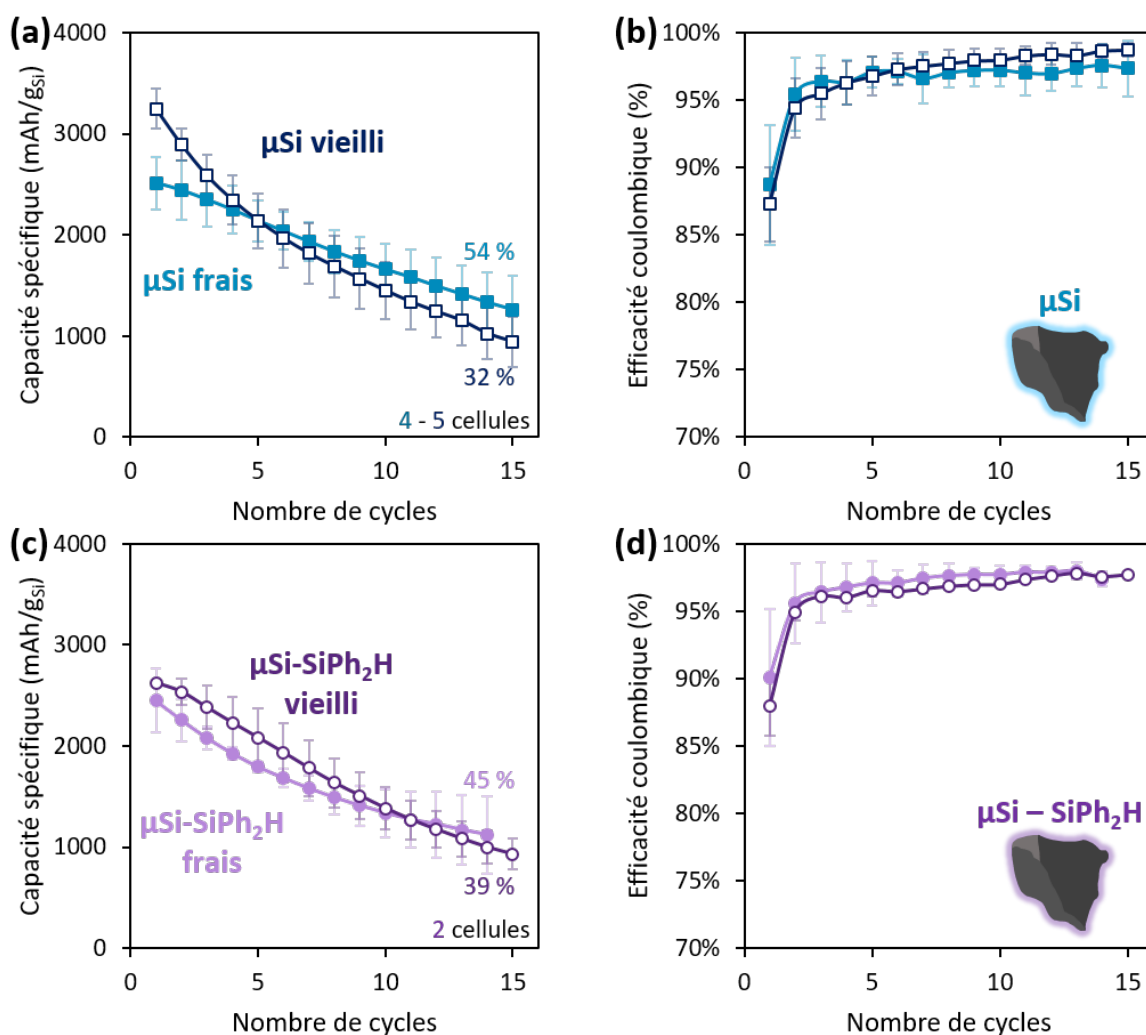


Figure 111 : (a,c) Capacité spécifique en délithiation et (b,d) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour des cellules avec des composites (a,b) μSi et (c,d) $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$ frais et vieilli.

Le traitement de surface des μSi n'a pas dégradé les performances électrochimiques initiales des particules de silicium microniques dans le composite frais. En effet, la capacité spécifique initiale en délithiation est de $2500 \pm 260 \text{ mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$ pour les cellules μSi (Figure 111.a) et de $2450 \pm 320 \text{ mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$ pour celles $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$ (Figure 111.c). L'efficacité coulombique initiale est également quasiment identique, avec $89 \pm 4 \%$ et $90 \pm 5 \%$ pour respectivement les cellules μSi (Figure 111.b) et $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$ (Figure 111.d). Ainsi, à l'état initial, la réaction de modification de la surface ne dégrade pas les propriétés électrochimiques des particules de silicium microniques.

L'utilisation de $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$ à la place de μSi permet également de maintenir la même stabilité du cyclage entre le composite frais et le composite vieilli. En effet, la rétention de capacité au 14^{ème} cycle est de 45 et 39 % pour les cellules $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$ frais et vieilli respectivement, soit une différence de seulement 6 %. En comparaison, cette différence s'élève à 22 % pour les cellules μSi . Ainsi, la présence d'une couche à base de phényles à la surface des μSi semble restreindre la réactivité spontanée observée. Ce résultat confirme que cette réactivité spontanée entre le silicium et le LPSCI est causée par l'état de surface du silicium plutôt que par sa taille ou sa morphologie. De plus, de même qu'avec les composites à base de SiNWs, l'évolution de la polarisation (Figure 112.a) ainsi que les mécanismes de lithiation (Figure 112.b) sont identiques entre les cellules avec le composite $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$ frais et vieilli.

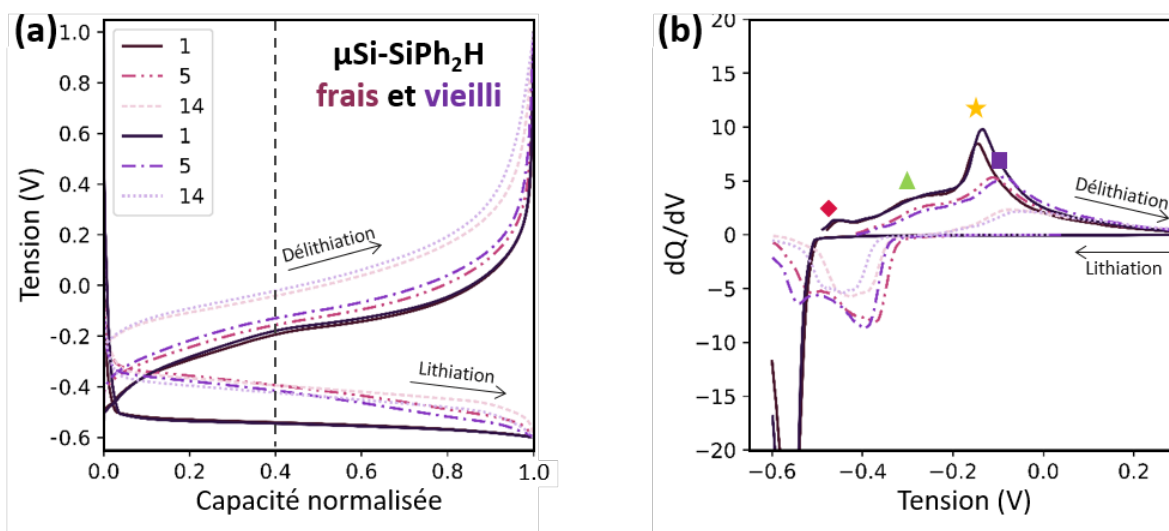


Figure 112 : (a) Courbes galvanostatiques normalisées et (b) courbes dQ/dV pour des cellules avec des composites $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$ frais et vieilli.

Cependant, il est important de noter que la rétention de capacité au 14^{ème} cycle se révèle plus faible pour les cellules $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$ frais que pour celles μSi frais, avec 54 % contre 45 % (Figure 111.a,c). Cette observation est cohérente avec les analyses XPS réalisées sur les SiNWs seuls, à savoir que la couche de phényles en surface peut réagir avec l'atmosphère chargée en soufre de la boîte à gants. Avant utilisation, les $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$ ont également été stockés en boîte à gants soufre, pendant au moins 2 mois. De même qu'avec les SiNWs, si leur surface est très réactive avec des espèces soufrées, il est possible que la réaction de dégradation du LPSCI ait déjà complètement eu lieu dans le composite frais. Pour valider cette hypothèse, des analyses XPS sont nécessaires, en comparant des $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$ stockés en boîte à gants et à l'extérieur. Si une contribution relative à la présence de soufre oxydé est présente sur ceux stockés en boîte à gants, il pourrait être intéressant de faire des analyses à différents temps de stockage pour mieux connaître la réactivité et les limitations d'utilisation des matériaux avec une couche de phényles.

II.3. Conclusions sur la modification de la surface des μSi

- ✓ Le protocole développé permet de transformer efficacement la surface à base d'oxyde des μSi en une surface à base de phényles, similaire à celle des SiNWs, sans dégrader l'apparence des particules de silicium.
- ✓ Quel que soit le vieillissement du composite, les $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$ maintiennent la même stabilité du cyclage. Ce résultat confirme que c'est l'état de surface des SiNWs et des μSi qui est à l'origine de la réactivité spontanée Si-SSE, et pas leur taille ou morphologie.
- ✓ La stabilité du cyclage étant moins bonne pour les $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$ frais que pour les μSi frais, ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une réactivité entre l'air de la boîte à gant soufre et la couche de phényles.

Conclusion du chapitre

La réactivité spontanée entre le silicium et le LPSCI dépend de l'état de surface des particules de silicium, et pas de leur taille ou morphologie.

Pour un matériau silicium avec une surface à base de silicium oxydé, comme c'est le cas pour les μSi , une réactivité spontanée avec le LPSCI a pu être observée grâce à des caractérisations électrochimiques et par XPS. Le vieillissement de la poudre composite, entraîne une diminution de la stabilité du cyclage sur 15 cycles. Les mesures EIS en cours de cyclage expliquent cette dégradation des performances par le couplage de deux phénomènes : la diffusion dans la SEI est plus limitante dans le composite vieilli, et la résistance associée au transfert de charge est presque deux fois supérieure au 20^{ème} cycle par rapport au composite frais. Cependant, les mécanismes de dégradation restent les mêmes car l'allure des spectres d'impédance à l'état lithié et délithié est identique quel que soit le vieillissement du composite. Ce sont donc les produits de dégradation de l'électrolyte qui diffèrent comme cela a été vérifié par des analyses XPS. La présence de polysulfures, produits de décomposition du LPSCI, dans le composite frais a mis en évidence l'instabilité de l'interface $\mu\text{Si-LPSCI}$. La présence de sulfites et de phosphates dans les spectres XPS du composite vieilli a montré que la dégradation de l'électrolyte se poursuit lors du stockage de la poudre composite, et est probablement responsable de la chute plus rapide de la capacité spécifique au cours du cyclage.

Pour un matériau silicium avec une surface à base de phényles, comme pour les SiNWs à l'issue de la synthèse ou les $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$ après modification de la surface des μSi , d'autres phénomènes ont été observés grâce aux mêmes outils de caractérisation. Le vieillissement de la poudre composite n'a dans ce cas aucun impact sur les performances électrochimiques, que ce soit en termes de capacité spécifique, de rétention de capacité ou d'efficacité coulombique. Les analyses par XPS révèlent néanmoins une dégradation de la surface des SiNWs uniquement par stockage en boîte à gants « soufre ». Ainsi, comme la surface des SiNWs est plus réactive, la réaction entre les SiNWs et le LPSCI pourrait déjà être terminée dans le composite frais. Les produits constituant les composites frais et vieillis seraient donc identiques. Ce résultat est cohérent avec les caractérisations électrochimiques obtenues avec les $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$, où le composite frais présente une moins bonne stabilité de cyclage que celui avec des μSi pour des performances électrochimiques initiales quasiment identiques. Ces analyses sont néanmoins à vérifier par des analyses XPS complémentaires.

Pour aller plus loin, la Figure 113 résume les résultats obtenus par cyclage galvanostatique pour différents matériaux en fonction de leur état de surface et du vieillissement du composite utilisé.

Les performances électrochimiques des nanoparticules de silicium avec et sans revêtement carboné (SiNPs et SiNPc) sont ajoutés à l'étude sur les μSi et les SiNWs.

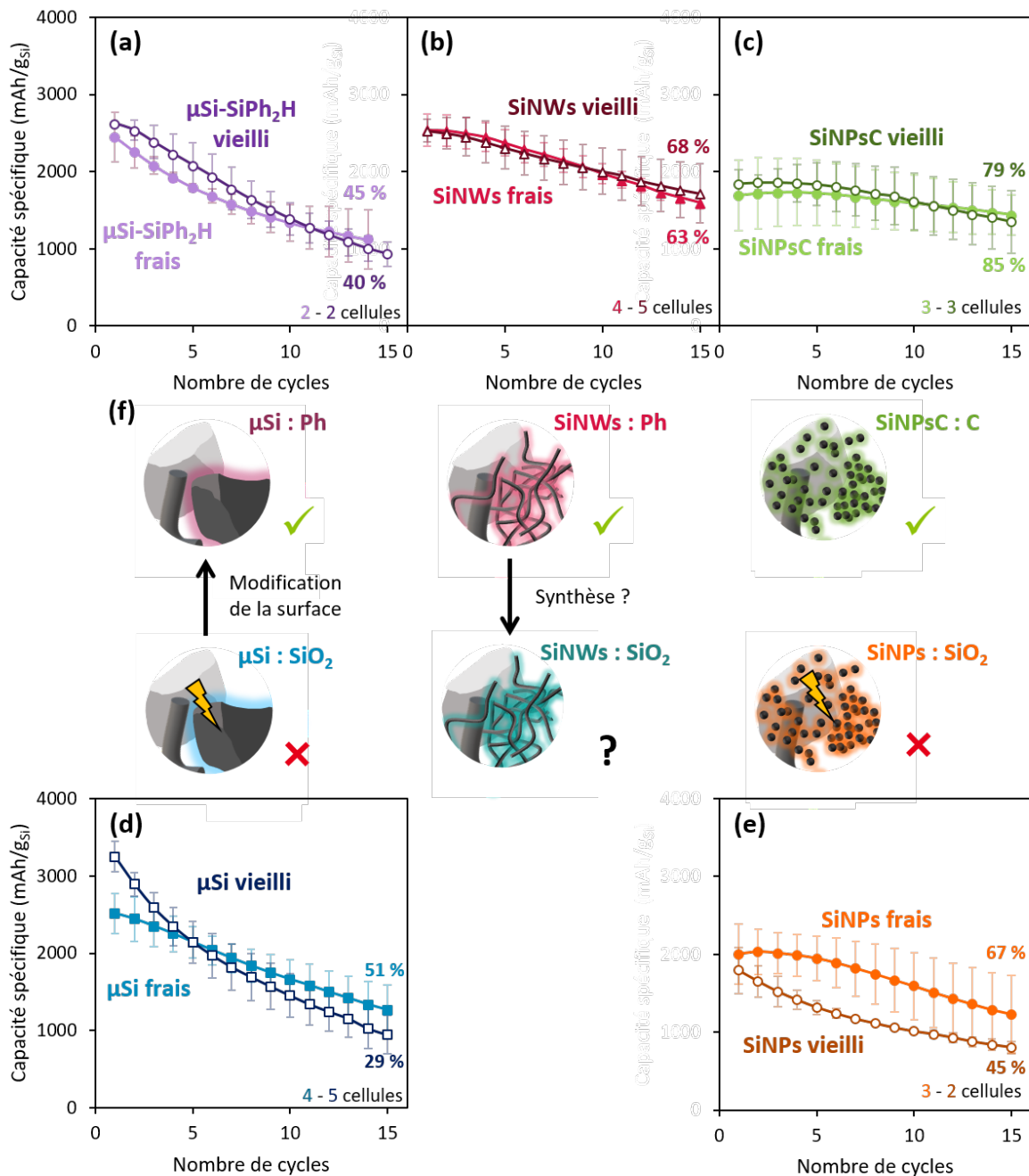


Figure 113 : Capacité spécifique en délithiation de (a) $\mu\text{Si-SiPh}_2\text{H}$, (b) SiNWs, (c) SiNPc, (d) μSi et (e) SiNPc en fonction du nombre de cycles avec des composites frais et vieillis.

Cette étude est à poursuivre, mais la tendance globale est cohérente avec nos résultats, à savoir qu'avec une surface à base d'oxyde (Figure 113.d, e), le vieillissement du composite diminue la stabilité du cyclage. Il pourrait être intéressant de tester des SiNWs obtenus par une méthode de croissance sans phényles, par CVD (dépôt chimique en phase vapeur) par exemple, pour compléter cette étude. Des analyses par XPS sur tous les matériaux seraient également nécessaires en prenant des précautions concernant le stockage des poudres en boîte à gants.

La réactivité entre les matériaux silicium et le LPSCI pourrait également être étudiée en cyclage, en couplant des mesures EIS avec des analyses XPS. Auvergniot *et al.* ont par exemple montré que selon le matériau de cathode utilisé, la quantité de produits de décomposition du LPSCI n'est pas la même¹⁵⁷. Dans le cadre de notre étude, on pourrait notamment s'attendre à une dégradation nettement plus rapide du LPSCI avec le composite μSi vieilli.

Malgré cette réactivité, le silicium reste un bon compromis pour viser des ASSBs à haute densité d'énergie. En effet, il possède une capacité spécifique plus élevée que celle du graphite, et permet d'éviter le risque associé à la croissance de dendrites apporté par l'utilisation de Li métal^{6,70}.

Chapitre 5

Étude de cellules Li-ion tout-solide

Introduction

Dans les chapitres précédents, le silicium comme matériau actif dans des batteries tout-solide a été étudié en configuration demi-pile. Cette configuration permet de connaître les performances du silicium seul, et donc de mieux comprendre ses propriétés intrinsèques telles que sa capacité spécifique, sa stabilité en cyclage et sa réactivité tout en minimisant les effets de perturbation dus aux interactions avec les autres composants de la cellule. Ce système permet également de ne pas être limité par la quantité de lithium présent dans la cellule, et ne tient donc pas compte des problématiques liées à l'épuisement du lithium lors du cyclage.

Cependant, les cellules Li-ion sont des systèmes complets, et étudier des matériaux dans une pile complète permet de simuler les conditions réelles de fonctionnement. Cela prend en compte les interactions entre les électrodes, l'électrolyte et les interfaces, offrant ainsi une meilleure évaluation des performances du matériau dans un contexte pratique. L'étude d'un matériau dans cette configuration est essentielle pour l'optimisation des performances globales de la batterie. Assembler et cycliser une cellule complète nécessite l'ajustement d'un plus grand nombre de paramètres de fabrication et de fonctionnement. C'est pour ces raisons que je me suis concentrée sur l'étude d'un seul couple de matériaux, des électrodes à base de nanoparticules de silicium enrobées de carbone (SiNPsC) en configuration Li-ion face à des électrodes à base de $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC 622) dans ce chapitre. Les SiNPsC ont été choisies car elles sont commerciales, donc accessibles en grande quantité au laboratoire, et ont montré de très bonnes performances en configuration demi-pile dans les chapitres précédents. La NMC 622 a été choisie car c'est une NMC moins réactive que la NMC 811, pouvant être manipulée à l'air. De plus, elle était disponible au laboratoire sans problème de propriété intellectuelle.

La méthode de préparation par densification progressive de chaque couche de la batterie n'est pas viable pour une production à grande échelle de batteries tout-solide. De nouveaux procédés doivent être développés, que ce soit pour la production des électrodes (Chapitre 2) ou pour celle de la couche d'électrolyte, notée SEL. Ces procédés doivent favoriser la fabrication de plus grandes cellules, permettant ainsi d'étudier la viabilité du système à des échelles de plus en plus proches de l'échelle industrielle. En s'inspirant des techniques existantes en électrolyte liquide, comme l'ajout de liant ou de matrices aux électrolytes solides à base de soufre, de nouvelles techniques sont développées dans la littérature pour préparer de fines SEL avec une bonne résistance mécanique par des procédés compatibles à l'échelle industrielle¹²⁴. Trois procédés sont principalement développés : l'enduction de la SEL^{91,98,139,162-164}, l'incorporation de l'électrolyte dans une matrice^{137,165,219} et la fabrication par voie sèche avec ajout de liant¹⁶⁸. La méthode par enduction est celle qui est la plus compatible avec les procédés existants pour les batteries Li-ion conventionnelles, ainsi que la plus sûre pour fabriquer des cellules de grandes tailles. C'est cette technique que nous avons donc choisi d'utiliser pour enduire la SEL dans notre système.

Dans ce chapitre, je montre comment nous sommes passés d'un système Li-ion tout-densifié de $0,4 \text{ cm}^2$ de surface à un système tout-enduit de 10 cm^2 , en passant par un système électrodes enduites – séparateur densifié.

Ce travail a été possible grâce à l'aide de plusieurs personnes. Les cellules tout-densifiées ont été fabriquées par Jade LAURIER dans le cadre de son stage de master 1. Toutes les électrodes positives enduites, et leurs optimisations, ont été réalisées par Marian PERREY, ingénieur en CDD au laboratoire. J'ai enduit toutes les électrodes négatives, et leurs optimisations ont été présentées au chapitre 2. Je me suis chargée du montage de toutes les cellules avec électrodes enduites et séparateur densifié. Pour les cellules tout-enduites, l'enduction de la SEL a été possible grâce aux travaux de Xavier RANDREMA, ingénieur en post-doctorat d'un an dans notre équipe, et Marian qui ont travaillé respectivement sur le choix du liant et les conditions de préparation de l'encre et d'enduction. Toutes les étapes du montage des cellules tout-enduites ont été faites par Marian et moi-même. Je me suis

occupée de toutes les caractérisations électrochimiques et du traitement des données pour les trois systèmes étudiés.

Nos travaux ont fait l'objet d'une publication nommée « Low pressure cycling of solid state Li-ion pouch cells based on NMC – Sulfide – nanosilicon chemistry » avec Marian Perrey, Jade Laurier, Pascale Chenevier, Cédric Haon et Sébastien Liatard, qui est récemment parue dans *Journal of Power Sources*²²⁰.

I. Cellules Li-ion « tout-densifié »

Le premier système Li-ion étudié est constitué d'électrodes en poudre densifiées avec une couche d'électrolyte également en poudre et densifiée. Il est considéré comme le système de référence car les procédés utilisés pour la fabrication en configuration demi-pile ont été étudiés et optimisés dans les chapitres précédents pour l'électrode négative.

I.1. Protocole

Le protocole de fabrication des cellules Li-ion tout-densifié est similaire à celui décrit au Chapitre 2, I.1. La seule différence concerne la contre-électrode Li-In qui est remplacée par une électrode composite à base de NMC 622. La préparation de cette électrode NMC se fait de la même manière que l'électrode composite de silicium. Sa composition est de 67 wt% de NMC 622, 29 wt% de LPSCI et 4 wt% de VGCF. Par rapport à l'électrode silicium, la quantité de VGCF est nettement plus faible car la NMC est plus conductrice électronique que le silicium.

La Figure 114 donne une représentation schématique du montage utilisé ainsi qu'un tableau résumant les principales caractéristiques des électrodes utilisées.

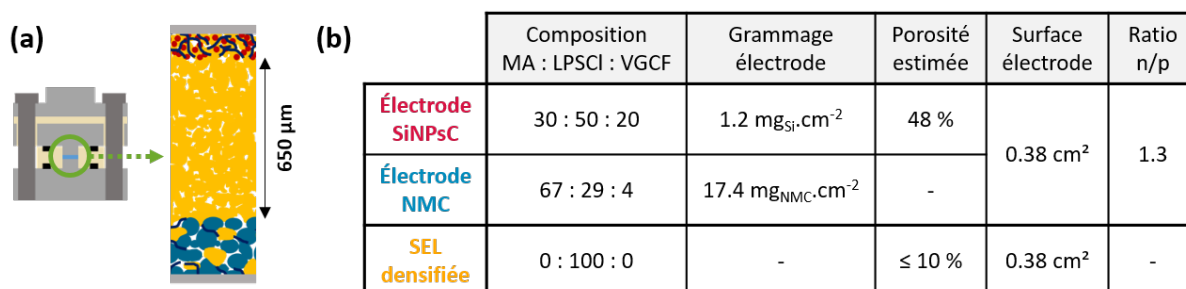


Figure 114 : (a) Représentation schématique d'une cellule Li-ion tout-densifié et (b) tableau résumant les principales caractéristiques des électrodes utilisées et de la SEL.

La porosité de la cathode n'est pas connue car son épaisseur n'a pas été mesurée. Le ratio n/p, correspondant au ratio entre la capacité de l'électrode négative et celle de l'électrode positive, est calculé avec une capacité spécifique théorique de 3600 mAh.g_{Si}⁻¹ pour l'électrode silicium et de 180 mAh.g_{NMC}⁻¹ pour l'électrode NMC. Le ratio n/p étant supérieure à 1, c'est la cathode qui est limitante, donc la capacité de la cellule est calculée par rapport à la cathode en mAh.g_{NMC}⁻¹.

I.2. Caractérisations électrochimiques

Les différentes cellules fabriquées sont caractérisées électrochimiquement par un cyclage galvanostatique CC-CV à une vitesse de C/20 entre 2.8 et 4.2 V. La Figure 115 présente les résultats obtenus, avec une moyenne sur deux cellules pour la capacité spécifique et l'efficacité coulombique (Figure 115.a). Les données en configuration demi-pile pour l'électrode négative sont présentes dans le chapitre 3, III.2.b.

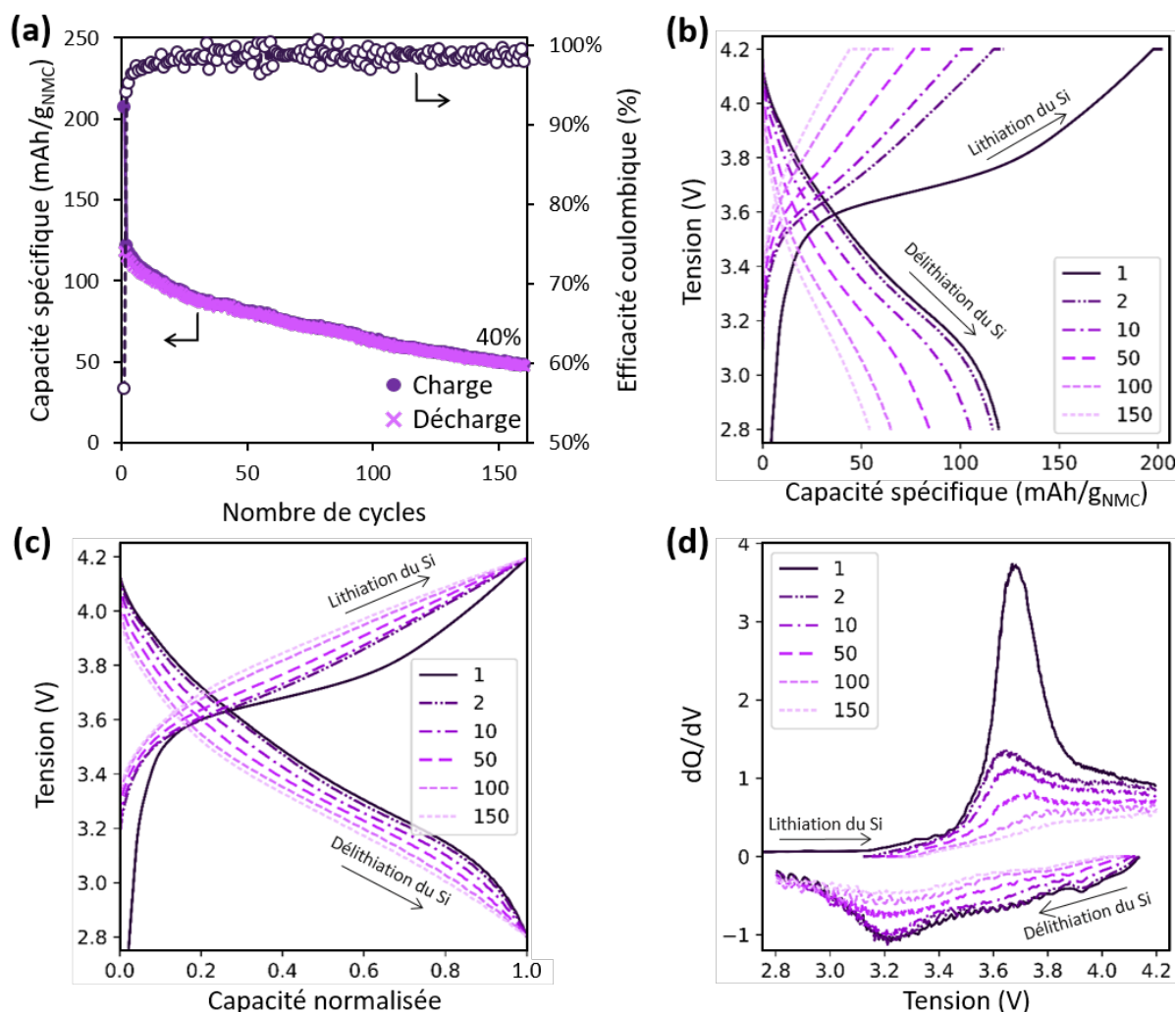


Figure 115 : (a) Capacité spécifique en charge et en décharge et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles, (b) courbes galvanostatiques, (c) courbes galvanostatiques normalisées et (d) courbes dQ/dV de cellules Li-ion NMC 622 / SiNPsC tout-densifié.

Les cellules tout-densifié sont cyclées sur 160 cycles. La capacité spécifique initiale est de $208 \text{ mAh.g}_{\text{NMC}}^{-1}$ en charge et de $118 \text{ mAh.g}_{\text{NMC}}^{-1}$ en décharge (Figure 115.a,b). La très faible efficacité coulombique initiale (ECi) de 57 % est attribuée à la fois à la décomposition du LPSCI avec la NMC et à la formation de la SEI à la surface des particules de SiNPsC comme cela est observé en configuration demi-pile^{6,160}. Par comparaison, l'ECi des cellules SiNPsC en configuration demi-pile étudiées dans le chapitre 3 était de 73 %. L'efficacité coulombique des cellules tout-densifié augmente progressivement au cours du cyclage, mais reste cependant faible, avec 94 %, 95 % et 97 % au 2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} cycle respectivement. Elle se stabilise autour de 99 % à partir du 20^{ème} cycle. Or, contrairement à la configuration demi-pile, la quantité de lithium est limitée dans une cellule Li-ion¹⁸. Les faibles valeurs d'efficacité coulombique obtenues indiquent donc que du lithium est consommé de manière irréversible lors des premiers cycles, ce qui affecte la durée de vie de la cellule. En effet, la capacité

spécifique chute progressivement tout au long du cyclage pour atteindre 40 % de capacité spécifique initiale en décharge au 160^{ème} cycle.

Entre la 1^{ère} et la 2^{ème} charge, l'allure des courbes galvanostatiques changent complètement (Figure 115.b,c). La première lithiation du silicium, avec le passage d'une structure cristalline à une phase amorphe, ainsi que la formation de la SEI, sont responsables de ce phénomène^{6,47,143}. En revanche, les courbes de la 1^{ère} et de la 2^{ème} décharge se superposent parfaitement, indiquant une bonne stabilité initiale des mécanismes de délithiation du silicium.

L'analyse des courbes galvanostatiques normalisées (Figure 115.c) met en évidence l'augmentation de la polarisation tout au long du cyclage, caractéristique de la présence d'une résistance interne de plus en plus importante. Ce phénomène résulte soit de la perte progressive de matière active dans les électrodes, soit de la décomposition de l'électrolyte au cours du cyclage comme cela a été observé par Auvergniot *et al.*¹⁵⁷ pour des électrodes NMC en configuration demi-pile.

Les courbes dQ/dV présentent au 1^{er} cycle un pic très intense à 3.7 V en charge et à 3.2 V en décharge (Figure 115.d). Ces pics correspondent au changement de phase de la NMC entre la phase monoclinique M et la phase hexagonale H1^{6,47}. D'autres pics sont probablement présents entre 3.8 et 4.2 V en charge et entre 4.2 et 3.4 V en décharge, mais leur superposition empêche leur identification. Lors du cyclage, l'intensité de tous les pics diminue, ce qui est cohérent avec la chute progressive de la capacité spécifique.

Conclusions sur les cellules Li-ion « tout-densifié »

- ✓ Capacité réversible de 118 mAh.g_{NMC}⁻¹.
- ✓ Efficacité coulombique initiale très faible, de seulement 57 %, et qui reste faible sur les premiers cycles : consommation de lithium qui entraîne une chute progressive de la capacité, également mise en évidence par l'augmentation de la polarisation.
- ✓ Rétention de capacité en décharge de 40 % au 160^{ème} cycle.

II. Cellules Li-ion électrodes enduites – séparateur densifié

Une première amélioration possible pour se rapprocher d'un procédé industriel est l'enduction des électrodes composites avant un assemblage de la cellule par pression autour d'une SEL densifiée. Cela permet de préparer plusieurs cellules avec la même enduction, d'améliorer l'homogénéité des électrodes et par conséquent la stabilité du cyclage (Chapitre 2). Dans cette partie, j'ai évalué les performances de cellules Li-ion avec électrodes enduites en gardant le séparateur densifié.

II.1. Protocole

Le protocole de fabrication de ces cellules est le même que celui développé dans le chapitre 2, I.2, en remplaçant l'électrode de Li-In par une électrode composite de NMC fabriquée par enduction. En jouant sur l'extrait sec de chaque encre, la hauteur de la racle lors de l'enduction, ou encore le grammage de chaque électrode, il est possible de fabriquer des cellules avec différents ratios n/p.

La fabrication de l'électrode enduite de NMC se fait globalement de la même manière que celle à base de silicium, sans l'étape de mélange de l'électrolyte et du matériau actif au mortier. Deux protocoles ont été développés par Marian PERREY avec différents teneurs en NMC dans le but d'augmenter le grammage des électrodes. Pour se faire, une étape supplémentaire de broyage du LPSCI « 10 μm » de NEI est introduite avant la préparation de l'encre. En ajustant les paramètres de broyage, comme le diamètre et le nombre de billes, ou le temps et la vitesse de broyage, Marian est parvenu à réduire considérablement la taille des particules, jusqu'à atteindre une poudre de LPSCI dont 80 % des particules ont une taille inférieure à 1 μm , selon une analyse par PSD (Particle-size distribution). La diminution de la taille des particules d'électrolyte permet de recouvrir la surface des particules de NMC, donc de multiplier les chemins de conduction ionique au sein de l'électrode composite, comme cela est schématisé à la Figure 116.

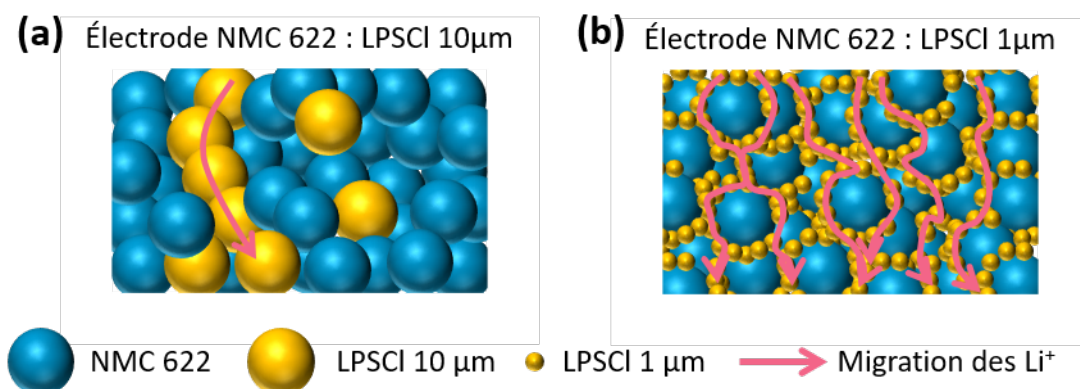


Figure 116 : Représentation schématique de la structure d'une électrode composite à base de NMC 622 et de LPSCI (a) 10 μm et (b) 1 μm .

Grâce à cette étape supplémentaire, il est possible de diminuer la proportion d'électrolyte au profit de la NMC sans être limité par la conductivité ionique de l'électrode. Les premières électrodes testées étaient constituées de 65 wt% de NMC 622, 30 wt% de LPSCI « 10 μm », 3 wt% de VGCF et 2 wt% de polyisobutylène (PIB). Marian a ensuite optimisé son protocole pour fabriquer des électrodes avec 80 wt% de NMC 622, 15 wt% de LPSCI « 1 μm », 3 wt% de VGCF et 2 wt% de PIB.

Pour valider le recouvrement des particules de NMC par le LPSCI broyé, il a fait des images MEB sur les électrodes avec le LPSCI « 10 μm » non broyé (Figure 117.a) et broyé (Figure 117.b).

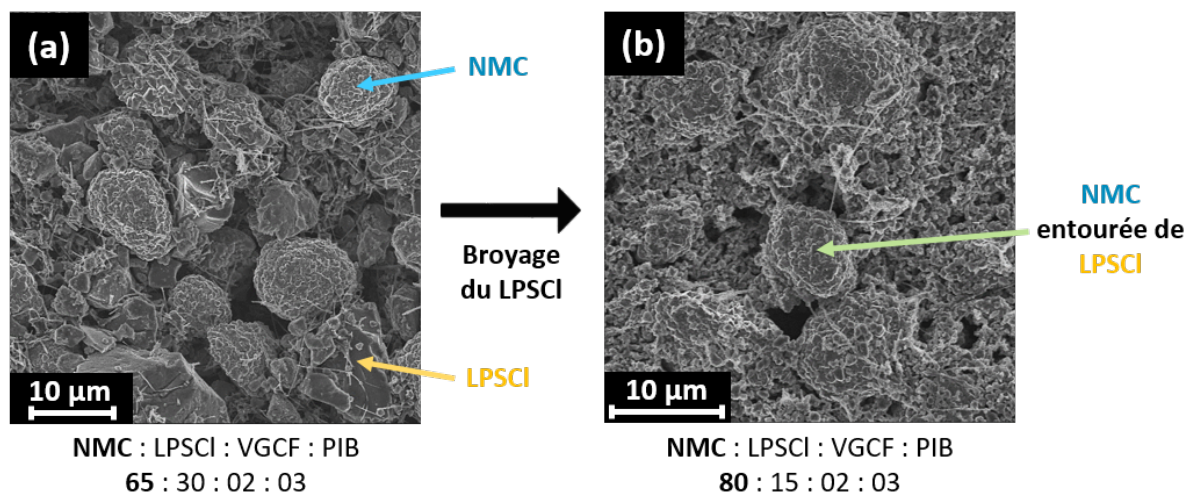


Figure 117 : Images MEB d'une électrode (a) avant broyage du LPSCI et (b) après broyage du LPSCI.

Sur l'électrode sans broyage du LPSCI (Figure 117.a), il est possible de distinguer très nettement les particules de NMC, qui sont sphériques, et les particules de LPSCI qui sont plus anguleuses. Le contact entre les deux matériaux est similaire à celui qui était observé avec les particules de μSi , c'est-à-dire des contacts ponctuels où la densité de courant sera élevée. Après broyage du LPSCI (Figure 117.b), l'électrode est nettement plus homogène, et l'électrolyte recouvre pratiquement toutes les particules de NMC. Les performances électrochimiques des cellules constituées d'électrodes NMC avec et sans broyage du LPSCI sont présentées à la partie II.2.

Dans le cas de l'enduction SiNPsC, l'étape de broyage du LPSCI ne semble pas nécessaire car le mélange au mortier de l'électrolyte solide avec le silicium permet déjà d'avoir une électrode très homogène, avec les SiNPsC qui recouvrent toute la surface du LPSCI (Chapitre 2, III.2.a).

La Figure 118 donne une représentation schématique du montage utilisé ainsi qu'un tableau résumant les principales caractéristiques des électrodes utilisées.

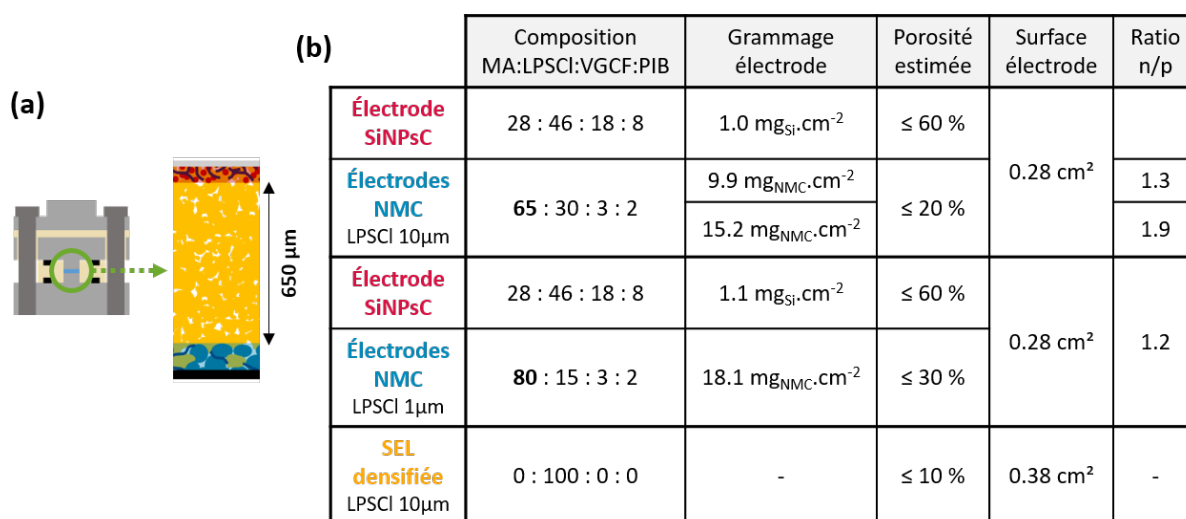


Figure 118 : (a) Représentation schématique d'une cellule Li-ion électrodes enduites – séparateur densifié et (b) tableau résumant les principales caractéristiques des électrodes utilisées et de la SEL.

Le ratio n/p est calculé avec une capacité spécifique théorique de $3600 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Si}}^{-1}$ pour l'électrode silicium et de $180 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{NMC}}^{-1}$ pour l'électrode NMC. La porosité est estimée à partir des épaisseurs mesurées à la fin de l'étape de calandrage. Elle est donc très certainement plus faible après l'étape de densification à 255 MPa pendant 5 min.

II.2. Caractérisations électrochimiques

J'ai évalué différents paramètres dans cette configuration électrodes enduites avec séparateur densifié, comme l'influence du ratio n/p, du protocole de fabrication de l'électrode NMC et la vitesse de cyclage. Tous les tests sont effectués dans des cellules à volume fixe, d'un diamètre de 7 mm, avec des électrodes de diamètre 6 mm. Les données en configuration demi-pile pour les électrodes négative et positive préparées par enduction sont présentes respectivement dans le chapitre 2, III.2.b. et à la Figure 120.

II.2.a. Influence du ratio n/p

Le ratio n/p joue un rôle important dans les performances électrochimiques des cellules Li-ion. Un ratio n/p inférieur à 1 peut être à l'origine de dépôt de lithium à la surface des particules de silicium, ce qui doit être évité pour des raisons de sécurité et de stabilité du cyclage. D'un autre côté, un ratio n/p supérieur à 1 diminue la densité d'énergie totale de la cellule car toute la matière active de l'électrode négative n'est pas utilisée^{160,221,222}.

Pour cette étude, deux ratios n/p sont testés : 1.3 et 1.9. Pour chaque ratio, deux cellules sont cyclées à une vitesse de C/20 (Figure 119). Cette étude est réalisée avec le protocole de préparation de l'électrode NMC sans broyage des particules de LPSCI. Les électrodes positives sont donc constituées à 65 wt% de NMC 622.

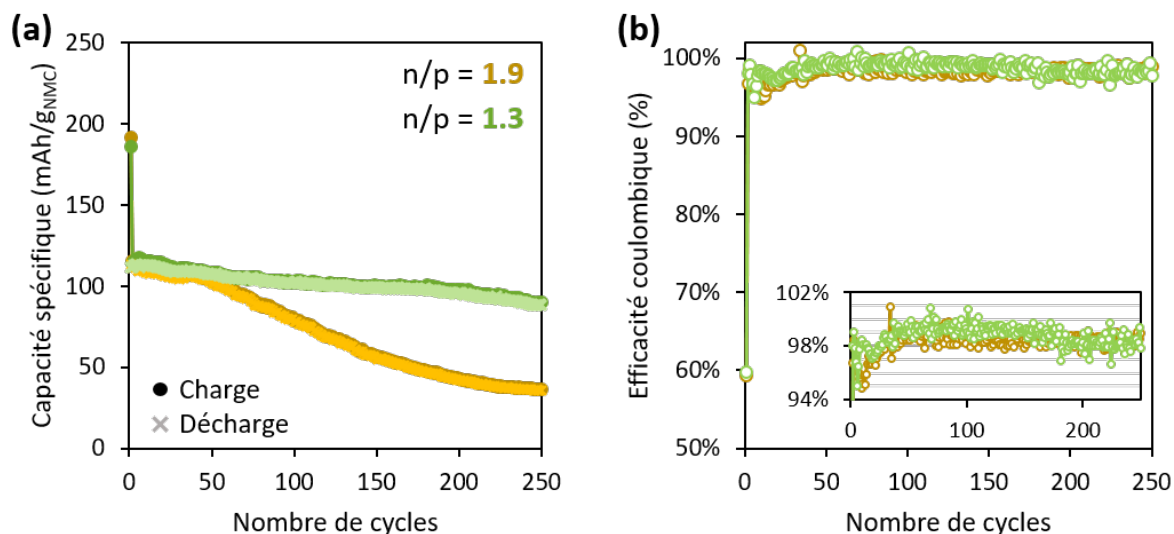


Figure 119 : (a) Capacité spécifique et (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour un ratio n/p de 1.3 en jaune et 1.9 en vert. Deux cellules sont préparées pour chaque ratio.

Le ratio n/p n'a pas d'influence sur le cyclage sur les 50 premiers cycles. En effet, les capacités spécifiques initiales en charge et en décharge sont respectivement de 190 mAh.g_{NMC}⁻¹ et de 110 mAh.g_{NMC}⁻¹ et sont quasiment identiques entre les deux ratios. Ils montrent également une très bonne stabilité du cyclage, avec une rétention de capacité au 50^{ème} cycle de 91 % pour le ratio 1.9 et de 95 % pour le ratio 1.3. L'ECi est également identique dans les deux cas, autour de 60 %. Ce résultat est surprenant, car Poetke *et al.* ont au contraire montré que le ratio n/p a une influence sur l'ECi dans des cellules Li-ion NMC / LPSCI / Si@C¹⁶⁰. Néanmoins, les ECi qu'ils obtiennent sont plus élevées que celles présentées ici, avec 77 % pour un ratio n/p de 1.3 et 73 % pour un ratio de 2. L'irréversible plus importante dans notre système ne nous permet peut-être pas d'observer de différences de cet ordre. L'efficacité coulombique atteint dès le 2^{ème} cycle 97 % et 98 % pour les ratios 1.9 et 1.3 respectivement.

À partir du 50^{ème} cycle, le ratio n/p joue un rôle primordial sur la stabilité du cyclage. En effet, la capacité des cellules à 1.9 commence à chuter tandis que celle des cellules à 1.3 reste stable. Par conséquent, au 250^{ème} cycle, la rétention de capacité des cellules à 1.9 est de seulement 32 % contre 78 % pour les cellules à 1.3. Ce résultat est cohérent avec ceux de Poetke *et al.* qui obtiennent de meilleures stabilités du cyclage avec les ratios n/p de 1.1 et 1.3 par rapport à celui à 1.7¹⁶⁰. Un ratio n/p élevé permet de lithier partiellement le silicium de l'électrode négative, limitant son expansion volumique et les contraintes mécaniques en résultant. Cependant, un ratio n/p trop élevé entraîne également une dégradation plus rapide de l'électrode positive en délithiant de manière excessive la NMC, créant des instabilités structurales, ce qui accélère la chute des performances^{160,222-224}. Pour mieux expliquer ce phénomène, j'ai tracé la tension (en V vs. Li⁺/LiIn) en fonction de la capacité

normalisée pour des cellules NMC 622 et SiNPsC en configuration demi-pile. J'ai ensuite calculé et tracé la différence de potentiel entre ces deux courbes pour un ratio n/p de 1 et de 2 (Figure 120).

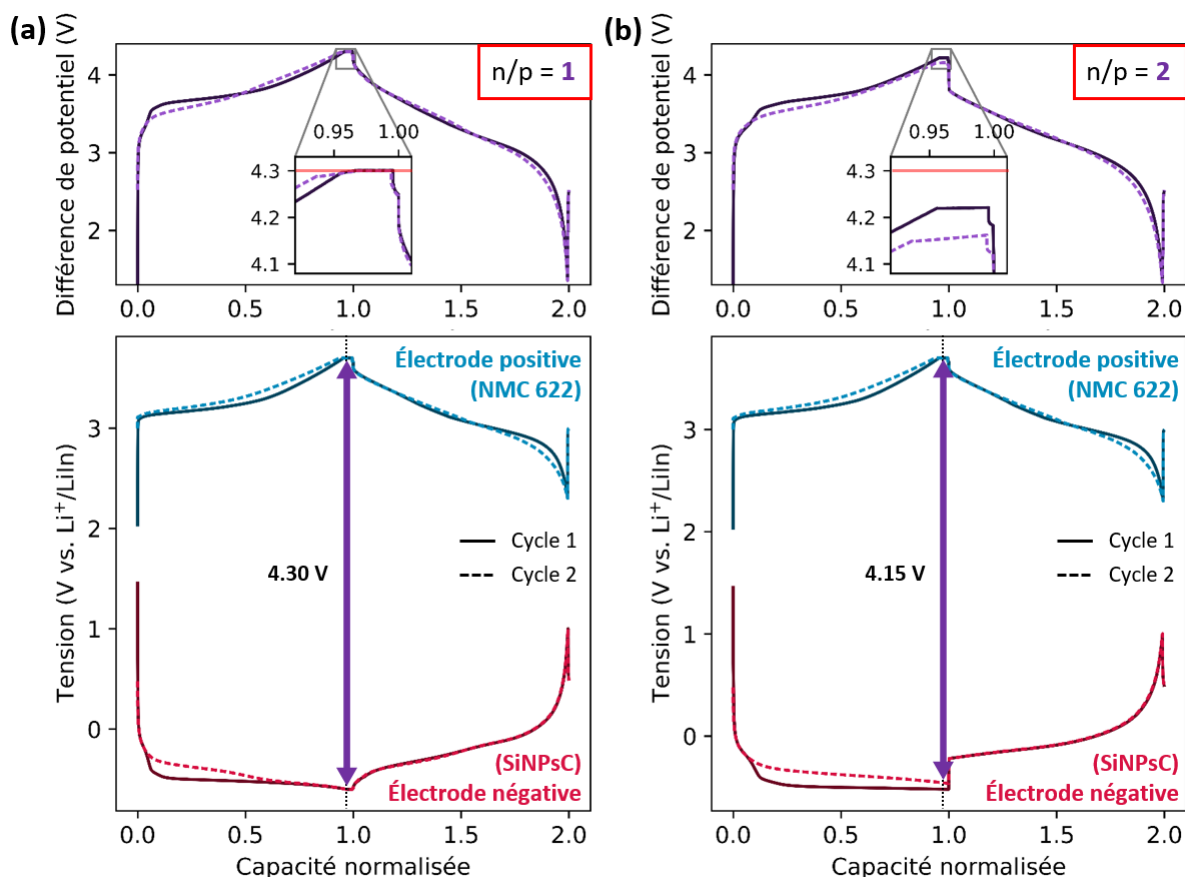


Figure 120 : Tension en V vs. Li^+/LiIn en fonction de la capacité normalisée pour des cellules NMC 622 et SiNPsC en configuration demi-pile (en bas en bleu et rose respectivement) et différence de potentiel entre ces deux cellules (en haut en violet) en fonction de la capacité normalisée pour un ratio n/p de (a) 1 et (b) 2.

L'effet du ratio est bien visible sur ces courbes. En effet, dans le cas d'un ratio élevé, comme le silicium n'est pas complètement lithié son potentiel n'atteint pas -0.60 V vs. Li^+/LiIn . En imposant une charge jusqu'à 4.2 V pour des cellules en configuration pile complète, cela revient à pousser la NMC au-delà de la limite fixée pour un ratio n/p de 1, ce qui déstabilise le matériau. Ce phénomène se voit particulièrement au début de la décharge sur les courbes violettes de la différence de potentiel, où la chute de voltage est immédiate pour le ratio n/p de 2 (Figure 121.b). Ce résultat est également cohérent avec celui obtenu par Reuter *et al.* en électrolyte liquide²²¹.

Pour poursuivre la compréhension des mécanismes mis en jeu lors du cyclage, j'ai donc réalisé une étude plus détaillée des courbes galvanostatiques normalisées et de leurs dérivées dQ/dV (Figure 121).

Les courbes galvanostatiques normalisées (Figure 121.a,c) montrent peu d'évolution de la polarisation sur les premiers cycles, ce qui est cohérent avec la bonne stabilité observée au début du cyclage pour les deux ratios. Par contre, après le 50^{ème} cycle, la polarisation augmente très fortement pour le ratio 1.9. En effet, les cellules à 1.9 nécessitent une surtension de 0.25 V au 150^{ème} cycle par rapport au 2^{ème} cycle pour atteindre 40 % de leur capacité finale de charge. Ainsi, à partir du 50^{ème}

cycle, une résistance interne importante se développe dans les cellules à 1.9, ce qui est cohérent avec une dégradation de l'électrode positive¹⁶⁰. Pour les cellules à 1.3, la polarisation reste stable sur 250 cycles, ce qui est cohérent avec la très bonne stabilité du cyclage. De plus, la chute de potentiel au début de la décharge présente uniquement avec les cellules à 1.9 (indiquée par la flèche grise la plus à gauche sur la Figure 121.a) est cohérente avec les observations faites à la Figure 120, à savoir qu'un ratio n/p trop élevée déstabilise la structure de la NMC dans l'électrode positive.

Les courbes dQ/dV (Figure 121.b,d) révèlent la présence d'un pic intense à 3.7 V lors de la première lithiation du silicium pour les deux ratios, comme attendu. Les pics des lithiations suivantes sont moins intenses et se déplacent vers 3.6 V, ce qui est attendu car le potentiel de lithiation du silicium amorphe est environ 0.1 V au-dessus de celui du silicium cristallin. Pour le ratio 1.9, l'intensité du pic à 3.65 V commence à diminuer dès le 50^{ème} cycle. Ainsi, même si la capacité est stable jusqu'au 50^{ème} cycle, des modifications dans les mécanismes de lithiation du silicium et délithiation de la NMC commencent à apparaître avant le 50^{ème} cycle pour le ratio 1.9. À l'opposé, pour le ratio 1.3, les mécanismes de lithiation et délithiation restent quasiment identiques sur 250 cycles.

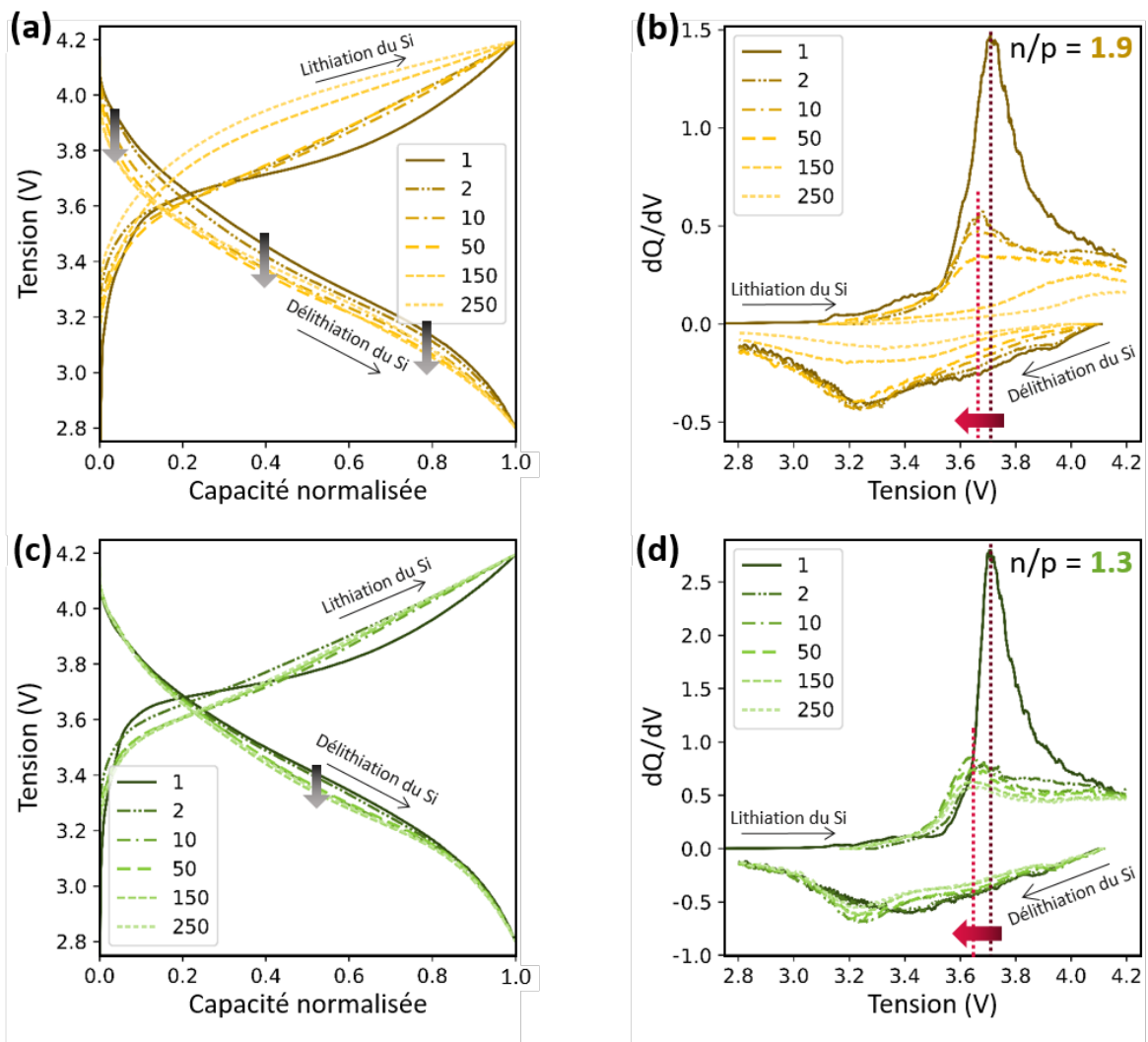


Figure 121 : (a,c) Courbes galvanostatiques normalisées et (b,d) courbes dQ/dV pour des ratios n/p de (a,b) 1.3 et (c,d) 1.9 sur 250 cycles.

Le ratio n/p le plus adapté dans notre système semble être autour de 1.3 plutôt que 1.9. Cette étude pourrait être affinée en testant d'autres ratios intermédiaires. Ce serait par exemple intéressant d'avoir une valeur à $n/p = 1.0$ pour étudier les possibles dégradations à l'électrode négative.

II.2.b. Influence du protocole de fabrication des électrodes NMC

Les deux protocoles de fabrication des électrodes NMC sont comparés avec un ratio n/p de 1.3 pour le protocole avec 65 wt% de NMC et du LPSCI « 10 μm » non broyé et avec un ratio n/p de 1.2 pour celui avec 80 wt% de NMC et du LPSCI broyé. Les électrodes silicium proviennent de deux enductions différentes. Elles ont néanmoins été testées en configuration demi-pile et montrent des performances similaires.

Deux cellules Li-ion sont fabriquées pour chaque protocole et cyclées à une vitesse de C/20 (Figure 122).

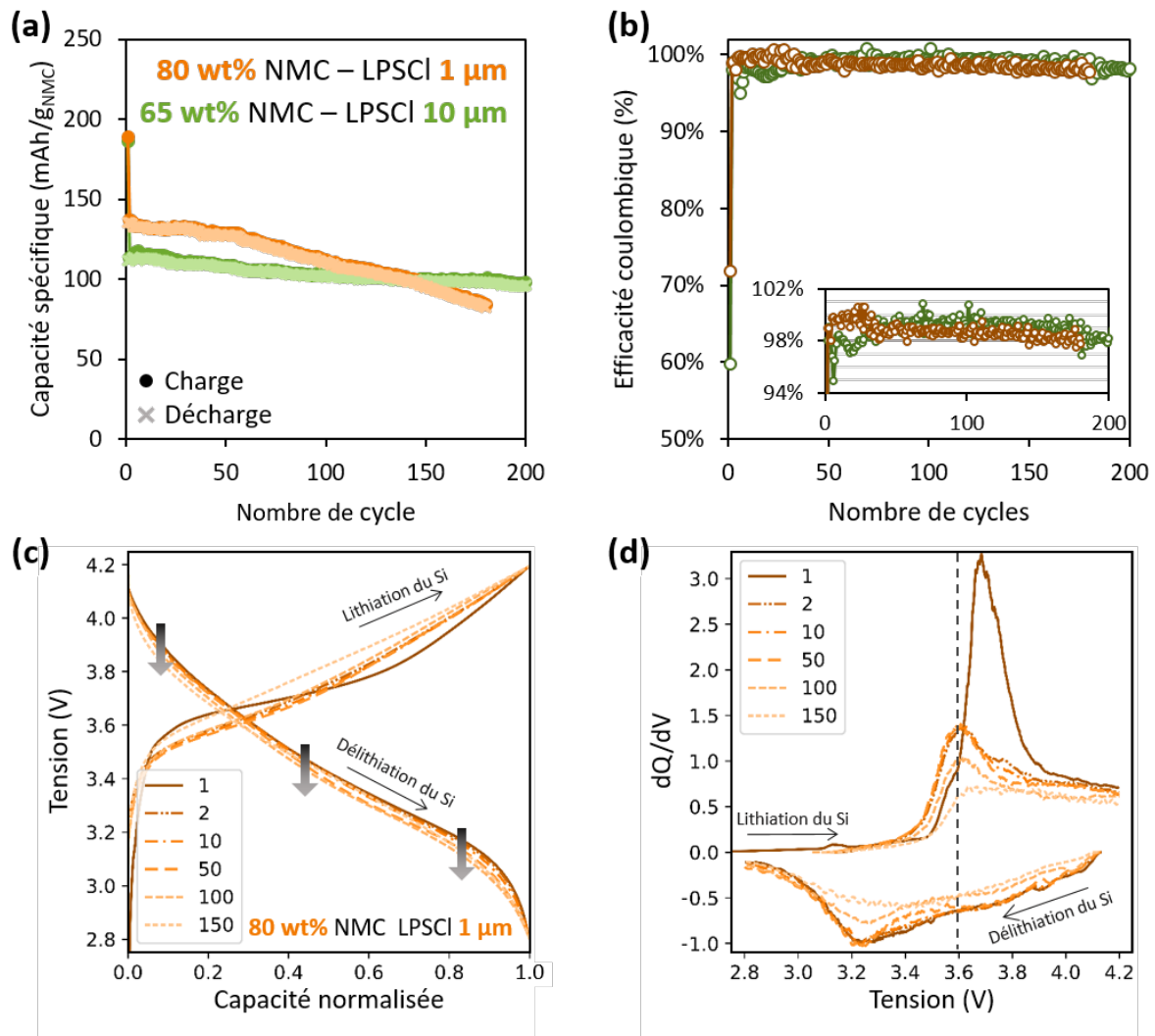


Figure 122 : (a) Capacité spécifique en charge et en décharge, (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour le protocole avec le LPSCI 10 μm en vert et le protocole LPSCI 1 μm en orange, (c) courbes galvanostatiques normalisées et (d) courbes dQ/dV pour le protocole 1 μm . Celles du protocole 10 μm sont tracées à la figure 7.

Le protocole de fabrication a un impact sur la capacité spécifique obtenue (Figure 122.a). En effet, bien que la capacité initiale en charge soit identique, autour de 190 mAh.g_{NMC}⁻¹, la capacité réversible est plus élevée pour les cellules 80 wt% NMC. En effet, leur capacité initiale en décharge est de 135 mAh.g_{NMC}⁻¹ contre seulement 110 mAh.g_{NMC}⁻¹ pour les cellules 65 wt% NMC. L'ECi est par conséquent plus élevée pour les cellules 80 wt% NMC, avec 72 % contre 60 % (Figure 122.b). Plusieurs facteurs peuvent influencer la valeur de l'ECi, comme la quantité de SEI formée à l'électrode négative,

la réactivité spontanée entre le matériau actif et l'électrolyte ou le ratio $n/p^{160,223}$. Or, les EC_i des électrodes négatives en configuration demi-pile sont identiques, autour de 85 %, ce qui indique que la même quantité de SEI est formée dans les deux cas sur les particules de silicium. De plus, d'après les images MEB des électrodes (Figure 117), il y a nettement plus de contacts entre la NMC et le LPSCI sur l'électrode 80 wt% NMC. Ainsi, s'il y a une réactivité spontanée entre le LPSCI et la NMC, ce serait plus cohérent d'avoir une EC_i plus élevée pour les cellules 65 wt% NMC, ce qui n'est pas le cas. Enfin, le ratio n/p est légèrement plus faible pour les cellules 80 wt% NMC, ce qui devrait selon la littérature légèrement augmenter la valeur de l' EC_i^{160} . Cependant, ce facteur expliquerait une amélioration de 1 ou 2 % de l' EC_i en prenant la même valeur de capacité irréversible en $\text{mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$, mais pas de 12 % comme c'est le cas ici. Le dernier élément distinguant les deux protocoles est la structure de l'électrode NMC, avec de meilleurs chemins de conduction pour l'électrode 80 wt% NMC, permettant un flux plus homogène, donc une densité de courant sans points chauds, une meilleure réversibilité des réactions électrochimiques, et moins de formation de CEI (Cathode Electrolyte Interphase), une couche de passivation qui se forme à la surface des particules de matériau actif à la cathode.

Sur les 50 premiers cycles, la stabilité du cyclage entre les deux protocoles est identique, avec environ 95 % de la capacité initiale en décharge au 50^{ème} cycle. Lors des cycles suivants, la capacité des cellules 80 wt% NMC chute progressivement tandis que celle des cellules 65 wt% NMC reste stable, atteignant une rétention de capacité au 150^{ème} cycle de 70 % et 89 % respectivement. La moins bonne stabilité des cellules 80 wt% NMC pourrait être expliquée par le plus faible ratio n/p . En effet, les enductions silicium caractérisées en configuration demi-pile ont montré une très bonne stabilité du cyclage jusqu'au 60^{ème} cycle, suivie par une chute brutale des performances (Chapitre 2-III.2.b). Dans le cas des cellules 80 wt% NMC, l'électrode négative est légèrement plus sollicitée que dans celui des cellules 65 wt% NMC. Cependant, de même que pour la variation de l' EC_i , cette légère différence ne semble pas suffisante pour expliquer la chute plus rapide des performances, surtout que les cellules 65 wt% NMC restent stables sur au moins 250 cycles (Figure 119.a).

L'étude des courbes galvanostatiques normalisées (Figure 122.c) ne montre aucune évolution de la polarisation sur les 100 premiers cycles alors que la capacité commence à chuter dès le 50^{ème} cycle. Les mécanismes de dégradation entraînant la chute des performances ne viennent donc pas de l'apparition de résistances internes au sein de l'électrode. Le changement de protocole n'entraîne donc pas ou peu de dégradations des matériaux ou de la structure de l'électrode composite. De même, les mécanismes de lithiation et délithiation restent identiques sur les 100 premiers cycles, avec uniquement une diminution de l'intensité des pics (Figure 122.d).

Uniquement avec ces données, il est donc compliqué de conclure sur les raisons de la chute de la capacité observée pour le protocole avec 80 wt% de NMC et broyage du LPSCI. Ce protocole permet néanmoins d'augmenter de 23 % la capacité réversible et de 12 % l' EC_i . Pour distinguer les conclusions au niveau du rôle du broyage du LPSCI et de l'augmentation de la quantité de NMC dans l'électrode, ce serait pertinent de tester des électrodes à 65 wt% de NMC avec broyage du LPSCI et d'autres à 80 wt% de NMC sans broyage du LPSCI.

II.2.c. Influence de la vitesse de cyclage

Le dernier paramètre testé avec les cellules électrodes enduites – séparateur densifié est l'influence de la vitesse de cyclage. J'ai réalisé cette étude avec le protocole 80 wt% NMC et broyage du LPSCI à un ratio n/p de 1.2.

Sur un premier lot de cellules, les performances des cellules Li-ion sont étudiées à différentes vitesses de cyclage, identiques pour la charge et la décharge, avec cinq cycles à C/20, C/10, C/5, C/2 et C puis en revenant à C/20 jusqu'à atteindre 40 cycles (Figure 123.a). Sur un deuxième lot de cellule, je réalise du cyclage galvanostatique à C/5 avec un premier cycle à C/20 (Figure 123.b). Les résultats du cyclage à C/20 sont tracés et utilisés comme référence.

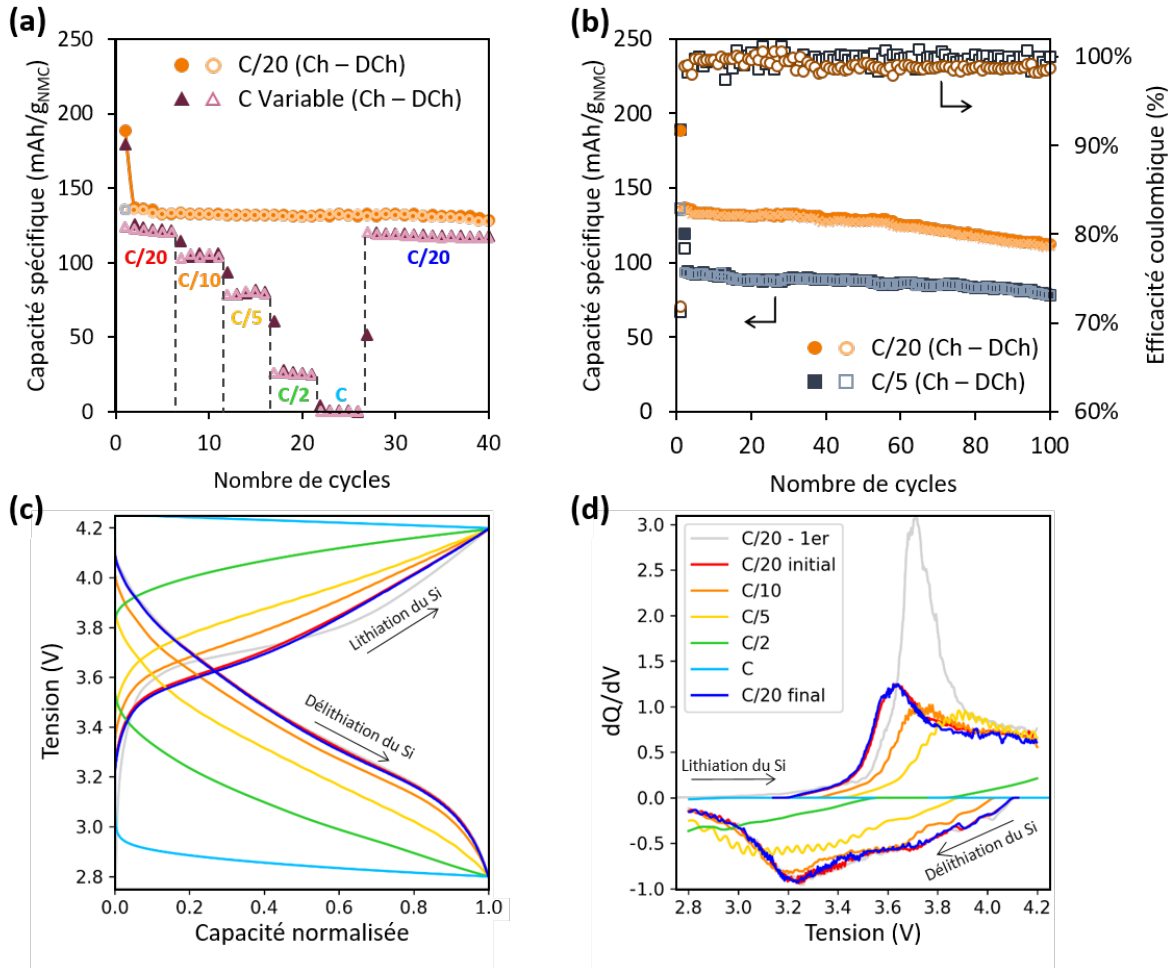


Figure 123 : (a) Capacité spécifique en charge et en décharge sur 40 cycles à C/20 en orange et à vitesse de cyclage variable en rose (5 cycles à C/20, 5 cycles à C/10, 5 cycles à C/5, 5 cycles à C/2, 5 cycles à C et retour à C/20), (b) Capacité spécifique en charge et en décharge et efficacité coulombique sur 100 cycles à C/20 en orange, C/5 en bleu, (c) Courbes galvanostatiques normalisées et (d) courbes dQ/dV à différentes vitesses de cyclage.

À chaque changement de la vitesse de cyclage, une chute de la capacité spécifique est observée (Figure 123.a). Plus le cyclage est rapide, plus la chute est importante. En effet, la capacité spécifique diminue de $17 \text{ mAh.g}_{\text{NMC}}^{-1}$ entre le dernier cycle à C/20 et le premier à C/10, contre $53 \text{ mAh.g}_{\text{NMC}}^{-1}$ entre le dernier cycle à C/5 et le premier à C/2. La capacité reste néanmoins stable sur les cinq cycles à vitesse de cyclage constante, ce qui n'était pas le cas pour les électrodes enduites à base de silicium en configuration demi-pile à partir de C/2 (Chapitre 2-III.2.b). À une vitesse de cyclage de C, plus aucune capacité n'est fournie, mais après retour à C/20, les performances sont identiques à celles obtenues sur les premiers cycles. Il pourrait être possible d'améliorer nos performances à vitesses de cyclage élevées en diminuant l'épaisseur de la couche d'électrolyte. C'est le cas par exemple dans les travaux de Cao *et al.* qui obtiennent 68 % de la capacité à C/20 en cyclant à 1C avec un séparateur de seulement $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur⁶. L'analyse plus approfondie des courbes galvanostatiques normalisées montre également une augmentation progressive de la polarisation jusqu'à une vitesse de cyclage de C/5, suivie par une augmentation beaucoup plus importante à C/2 et

C (Figure 123.c). Après retour à C/20, la courbe galvanostatique du 28^{ème} cycle est identique à celle du 2^{ème} cycle. De même, les pics caractéristiques en charge et en décharge sont identiques entre les premiers cycles à C/20 et ceux après variation de la vitesse de cyclage (Figure 123.d). Ces résultats suggèrent que des vitesses de cyclage élevées sur cinq cycles ne dégradent pas les électrodes.

La vitesse limite de cyclage supportée par notre système semble donc être autour de C/5 car la capacité obtenue à C/2 est extrêmement faible. Pour étudier l'évolution des performances sur plus de 5 cycles, un cyclage à C/5 après un premier cycle à C/20 est réalisé sur 100 cycles (Figure 123.b). Par rapport à un cyclage à C/20, celui à C/5 délivre des capacités spécifiques plus faibles, avec une capacité en décharge au 2^{ème} cycle de 93 mAh.g_{NMC}⁻¹ contre 135 mAh.g_{NMC}⁻¹. Le cyclage reste cependant très stable sur 100 cycles, avec une rétention de capacité de 84 %, ce qui suggère que cycliser à C/5 n'engendre pas plus de dégradations au sein de l'électrode qu'à C/20. La forte polarisation observée est donc probablement due à une limitation du courant ionique dans la cellule.

II.3. Comparaison avec le système « tout-densifié »

Les résultats obtenus avec les cellules Li-ion électrodes enduites - séparateur densifié (End/Dens) sont comparés à ceux obtenus avec les cellules Li-ion « tout-densifié » étudiées dans la partie I (Figure 124). Les deux systèmes sont fabriqués à partir d'électrodes positives constituées de 65 wt% de NMC sans broyage du LPSCI. Le ratio n/p est de 1.3 dans les deux cas.

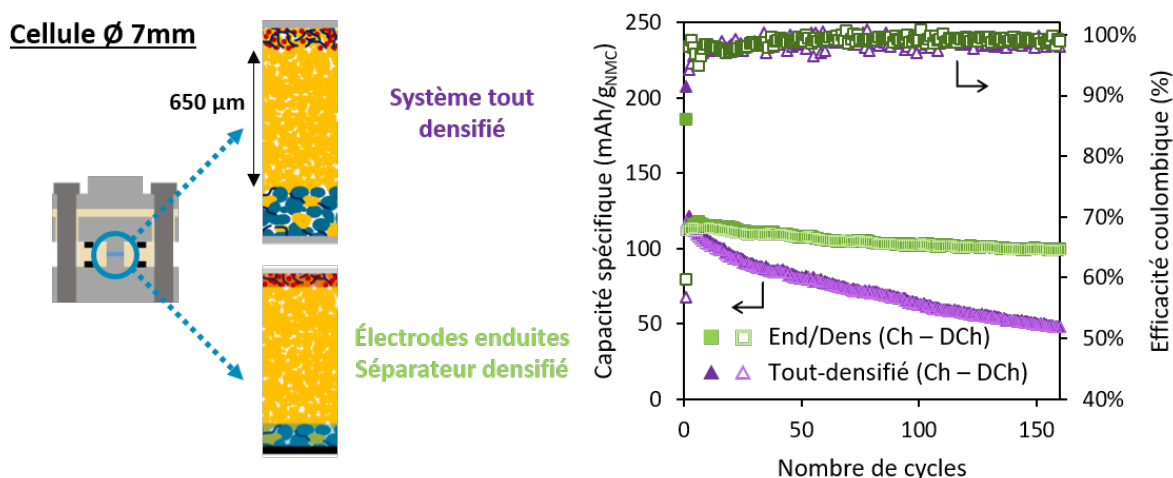


Figure 124 : Comparaison des performances électrochimiques des systèmes tout-densifié en violet et celui avec électrodes enduites et séparateur densifié en vert.

La capacité spécifique initiale en délithiation est légèrement plus faible pour les cellules avec les électrodes enduites (115 vs. 125 mAh.g_{NMC}⁻¹), et l'ECi légèrement plus élevée (60 vs. 57 %). L'ajout de liant dans les électrodes composites ne semble donc pas créer de dégradations ou de réactivités supplémentaires lors du 1^{er} cycle. L'utilisation d'électrodes enduites ne permet donc pas d'améliorer de façon significative les performances électrochimiques initiales.

La stabilité du cyclage est en revanche nettement améliorée dans le système avec les électrodes enduites, avec 89 % de la capacité initiale en décharge conservée au 150^{ème} cycle contre seulement 40 %. La stabilité accrue est attribuée à l'amélioration de l'homogénéité de l'électrode comme cela a été développé en configuration demi-pile (Chapitre 2). Une électrode bien homogène permet en effet d'éviter les inhomogénéités de la densité de courant qui engendrent une lithiation séquentielle du

matériau actif, créant ainsi des contraintes mécaniques importantes entre les différentes régions de l'électrode. Ce phénomène est décrit dans la littérature à la fois pour les électrodes positives à base de NMC^{219,225} et les négatives à base de silicium¹⁴⁶. De plus, les efficacités coulombiques plus élevées pour les cellules avec les électrodes enduites au 2^{ème} et 3^{ème} cycles montrent qu'il y a moins de perte de lithium au début du cyclage que pour le système « tout-densifié », ce qui peut également expliquer la meilleure stabilité du cyclage.

Conclusions cellules Li-ion électrodes enduites – séparateur densifié

- ✓ Le ratio n/p doit être choisi avec soin. En effet, un ratio n/p élevé entraîne des dégradations de l'électrode NMC, dont la structure est fragilisée par une délithiation excessive. D'un autre côté, un ratio n/p trop faible accélère le vieillissement de l'électrode silicium car permet une lithiation jusqu'à la phase c-Li₁₅Si₄, engendrant d'importantes contraintes mécaniques. Dans le système étudié, un ratio de 1.3 semble adapté.
 - ✓ L'utilisation d'une électrode 80 wt% NMC avec broyage du LPSCI permet d'obtenir une capacité spécifique et une efficacité coulombique plus élevées qu'avec celle 65 wt% NMC sans broyage du LPSCI. Le cyclage est néanmoins moins stable, et des études complémentaires doivent être menées pour comprendre ces phénomènes.
 - ✓ Une vitesse de cyclage de C/5 réduit la capacité spécifique de 35 %, mais permet de maintenir une bonne stabilité du cyclage.
 - ✓ Par rapport aux cellules « tout-densifié », les cellules avec électrodes enduites améliorent considérablement la stabilité du cyclage, ce qui est attribué à l'amélioration de l'homogénéité des électrodes composites grâce au procédé d'enduction.
- ⇒ Meilleures performances obtenues avec les cellules NMC 65 wt% à un ratio n/p de 1.3 et à une vitesse de cyclage de C/20 : Capacité irréversible de 110 mAh.g_{NMC}⁻¹, ECI de 60 % et rétention de capacité de 78 % au 250^{ème} cycle.

III. Cellules Li-ion « tout-enduit »

L'utilisation d'électrodes positives et négatives enduites pour la fabrication de cellules Li-ion a montré de très bons résultats en cyclage. Cependant, ce procédé utilise encore l'électrolyte sous forme de poudre, ce qui est difficilement compatible avec des procédés industriels. C'est pour cette raison que nous avons développé avec Marian PERREY un procédé d'enduction de l'électrolyte solide sur les électrodes enduites. Cela nous a permis de fabriquer des cellules d'une surface de 10 cm², contre 0.4 cm² pour les procédés avec densification de l'électrolyte.

III.1. Protocole de fabrication des cellules Li-ion « tout-enduit »

Les électrodes composites positive et négative sont tout d'abord préparées selon le protocole décrit dans la partie précédente. Elles sont ensuite séchées en étuve sous vide à 80°C pendant une nuit avant d'être calandrées, puis la couche d'électrolyte, notée SEL, est enduite sur l'électrode composite. Une représentation schématique de la suite du protocole (enduction de la SEL, découpe, assemblage et cellules pour cyclage) est présentée à la Figure 125.

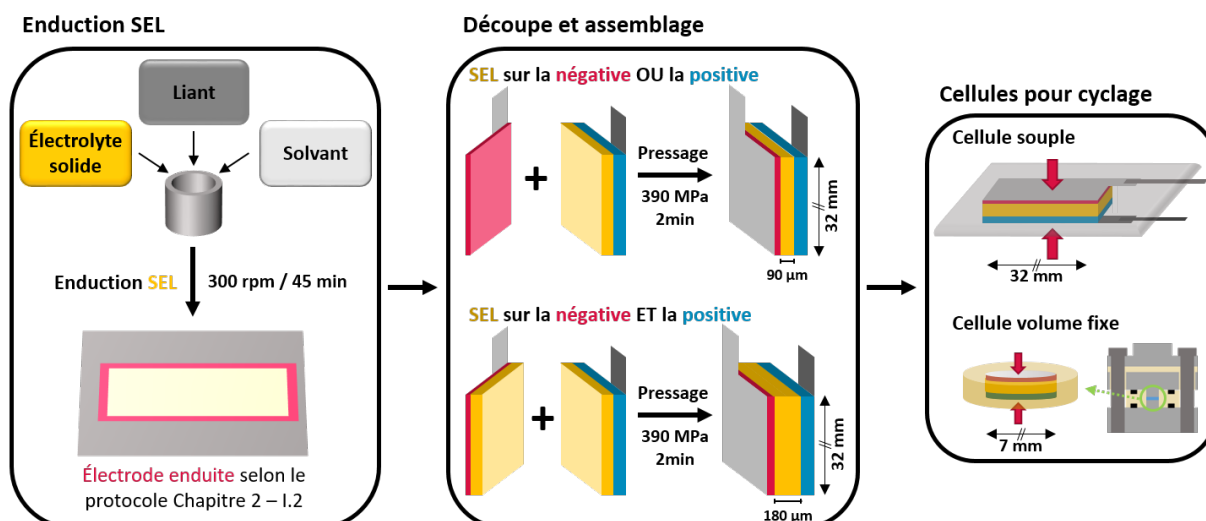


Figure 125 : Représentation schématique de la méthode de fabrication des cellules avec enduction de l'électrode composite et enduction de la couche d'électrolyte (SEL).

III.1.a. Enduction de la SEL

L'électrolyte solide est mélangé à une solution de liant dans un broyeur à billes. Pour ajuster l'extrait sec, il est aussi possible de rajouter du solvant. L'ensemble est mélangé à 300 rpm pendant 45 min. L'encre obtenue est ensuite enduite en salle anhydre sur l'électrode composite enduite sèche et calandree. Après le séchage de l'enduction, caractérisé par un changement de couleur, elle est placée en étuve sous vide à 80°C pendant une nuit pour éliminer toutes traces de solvant.

Pour cette étape, il est important de choisir judicieusement le liant et le solvant utilisés. Le SSE se décompose en effet dans de nombreux solvants^{91-94,102}. Dans le chapitre 2, nous avons sélectionné le solvant le plus adapté à notre système, un mélange 50 : 50 décane : IBIB. Nous avons gardé le même mélange de solvant pour l'enduction de la SEL. Il a également été montré que le liant pouvait considérablement affecter les performances électrochimiques^{91,92,161,162,226,227}. Riphaut *et al.* ont par exemple testé quatre liants différents : le polyisobutylène (PIB), le styrène-butadiène (SBR), le poly(éthylène-acétate de vinyle) (PEVA) et le poly(acrylonitrile-co-butadiène) hydraté (HNBR)¹⁶². Ils ont montré que la quantité et la nature du liant mélangé au $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ affectent la conductivité ionique de la SEL (Figure 126.a). Les deux liants qui ressortent de leur étude, le PIB et le HNBR sont comparés avec notre électrolyte, le LPSCI, par Xavier RANDREMA. Il a mesuré la conductivité ionique de pastilles de LPSCI contenant entre 0.5 et 5 wt% du liant (Figure 126.b). Les résultats ont montré que la présence du liant a en effet un impact négatif sur la conductivité ionique du LPSCI, particulièrement quand il est fortement concentré. Le PIB a montré la plus petite chute de la conductivité ionique, et c'est pour cette raison que nous l'avons sélectionné pour réaliser l'enduction de la SEL. Elle est constituée de 97 wt% de LPSCI et 3 wt% de PIB.

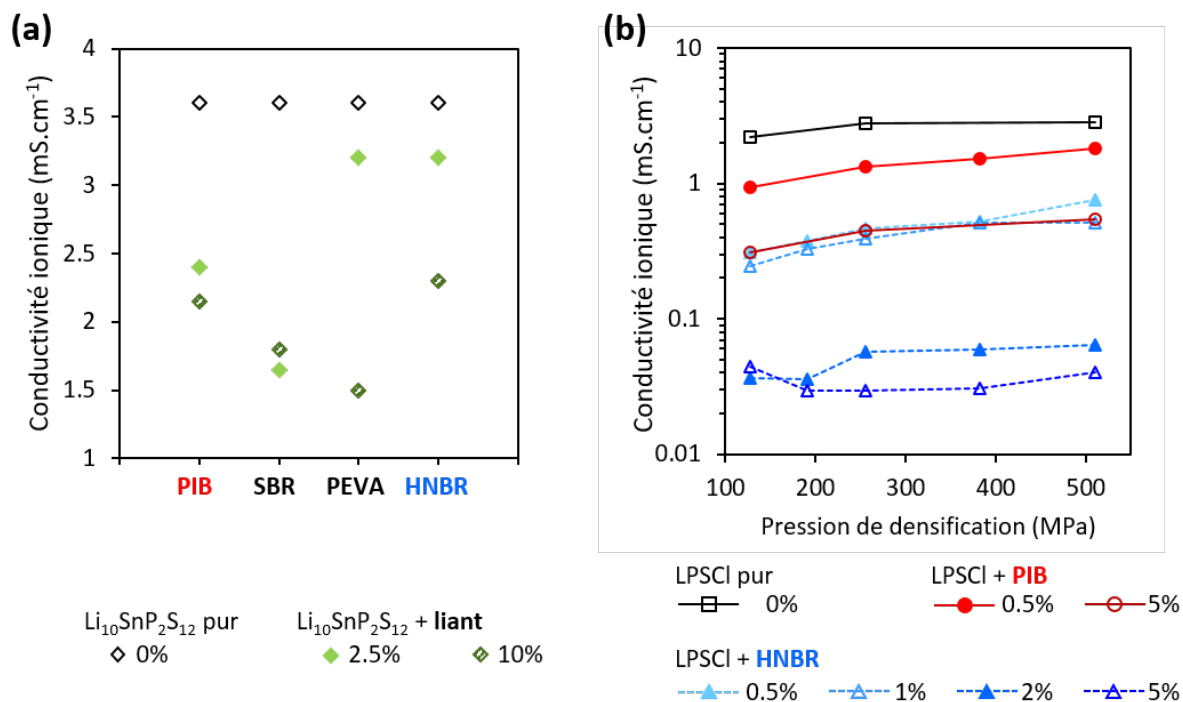


Figure 126 : (a) Conductivité ionique mesurées sur des pastilles de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ en fonction du liant en différentes quantités¹⁶² et (b) Conductivité ionique mesurée sur des pastilles de LPSCI avec différentes quantités de liant en fonction de la pression de densification.

III.1.b. Ajustement du protocole de fabrication des cellules Li-ion « tout-enduit »

Deux protocoles ont été développés pour la mise en forme des cellules Li-ion. Le premier consiste à réaliser l'étape d'enduction de la SEL uniquement sur l'électrode positive ou uniquement sur l'électrode négative. Le deuxième consiste à enduire la SEL à la fois sur la négative et la positive. La couche d'électrode finale dans la cellule sera donc environ deux fois plus épaisse qu'avec le premier protocole.

Enduction de la SEL uniquement sur l'électrode négative ou positive

Ce protocole est le premier que nous avons développé. La SEL obtenue est très fine, ce qui permet d'augmenter la densité d'énergie de la cellule construite par ce procédé^{6,47,161}. Notre procédé permet d'enduire la SEL indifféremment sur l'électrode positive ou négative. L'étape est néanmoins plus délicate sur la négative, avec la formation de bulles qui disparaissent après calandrage dues à la porosité plus importante de cette électrode.

Après séchage, les enductions sont calandrées, puis découpées aux dimensions souhaitées. Dans le cas de la fabrication de cellules souples, elles sont placées l'une en face de l'autre et densifiées à 390 MPa pendant 2 min. L'assemblage obtenu est maintenu entre deux plaques en verre et placé une nuit en étuve à 80°C pour s'aplanir. Il est ensuite placé dans un sachet souple thermoscellé sous vide. Le cyclage se fait sous pression grâce à deux plaques métalliques maintenues par des vis avec ou sans ressort. Pour les cellules à volume fixe, les enductions sont découpées en disques de 6 mm, placées l'une en face de l'autre, densifiées à 255 MPa pendant 5 min et cyclées sous une pression de 127 MPa. Les cellules dans une configuration cellule souple ont une surface de 10 cm², soit 25 fois plus que celle des cellules à volume fixe. Le risque de court-circuit est donc bien supérieur.

Les premiers tests avec une seule couche de SEL n'ont pas été concluants (Figure 127). En effet, dans le cas des cellules souples avec enduction de la SEL sur l'électrode positive, le potentiel parvient très difficilement à dépasser les 4 V (Figure 127.a). Pour savoir si ce phénomène est causé par le procédé développé ou par le type de cellule utilisé, les mêmes enductions sont cyclées dans les cellules à volume fixe (Figure 127.b). Dans ce cas, la SEL est enduite soit sur l'électrode négative, soit sur l'électrode positive. Contrairement aux cellules-souples, le potentiel dépasse les 4 V et le cyclage se lance sans problème, ce qui peut être lié à la différence de pression de densification. Cependant, à partir d'une vingtaine de cycles, des court-circuits apparaissent quelle que soit la polarité de l'enduction sur laquelle la SEL est enduite (Figure 127.b).

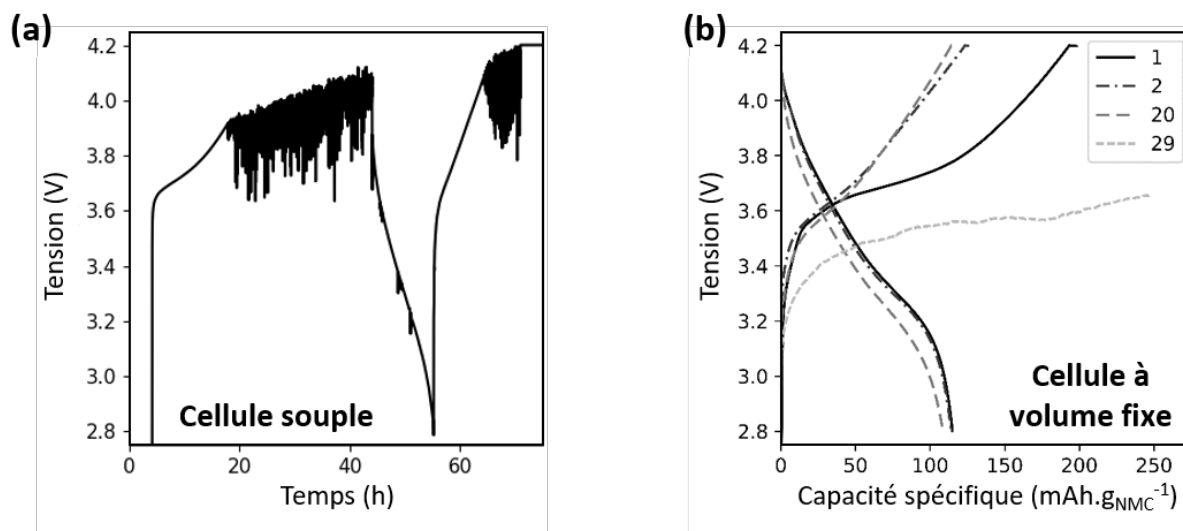


Figure 127 : (a) Courbe du cyclage d'une cellule souple Li-ion tout-enduit avec une épaisseur de SEL en fonction du temps et (b) courbes galvanostatiques d'une cellule à volume fixe Li-ion tout-enduit.

Suite à ces premiers tests, nous avons supposé que les courts circuits sont dus à des défauts ponctuels dans la SEL qui causent des contacts entre les électrodes positive et négative.

Enduction de la SEL sur les électrodes positive et négative

Pour éliminer ces défauts ponctuels dans la SEL, nous avons doublé cette couche en réalisant l'enduction de l'électrolyte à la fois sur l'électrode négative et sur la positive. Le même protocole de découpe et d'assemblage est réalisé. Dans ce cas, aucun court-circuit n'a été observé, et c'est ce procédé qui est utilisé pour préparer toutes les cellules étudiées dans cette partie.

III.1.c. Principales caractéristiques des électrodes étudiées

Le Tableau 8 résume les principales caractéristiques des électrodes utilisées dans cette partie.

		Composition MA:LPSCI:VGCF:PIB	Grammage électrode	Porosité estimée	Ratio n/p	SEL	Portoir
Lot 1	Électrode SiNPsC	28 : 46 : 18 : 8	1.1 mg _{Si} .cm ⁻²	56 %	1.6	Une couche 90 μm	Acier
	Électrode NMC	80 : 15 : 3 : 2	12.5 mg _{NMC} .cm ⁻²	42 %			
	SEL enduite	0 : 97 : 0 : 3	-	-			
Lot 2	Électrode SiNPsC	28 : 46 : 18 : 8	1.2 mg _{Si} .cm ⁻²	56 %	1.4	Deux couches 180 μm	Acier
	Électrode NMC	80 : 15 : 3 : 2	18.1 mg _{NMC} .cm ⁻²	31 %			
	SEL enduite	0 : 97 : 0 : 3	-	-			
Lot 3	Électrode SiNPsC	28 : 46 : 18 : 8	1.3 mg _{Si} .cm ⁻²	60 %	1.8	Deux couches 180 μm	Acier et 10 bars
	Électrode NMC	80 : 15 : 3 : 2	14.1 mg _{NMC} .cm ⁻²	44 %			
	SEL enduite	0 : 97 : 0 : 3	-	-			
Lot 4	Électrode SiNPsC	28 : 46 : 18 : 8	1.3 mg _{Si} .cm ⁻²	58 %	1.6	Deux couches 180 μm	10 bars
	Électrode NMC	80 : 15 : 3 : 2	15.6 mg _{NMC} .cm ⁻²	40 %			
	SEL enduite	0 : 97 : 0 : 3	-	-			

Tableau 8 : Principales caractéristiques des électrodes et des SELs utilisées.

Toutes les électrodes NMC sont réalisées avec le protocole 80 wt% de NMC et broyage du LPSCI. Le ratio n/p est calculé avec une capacité spécifique théorique de 3600 mAh.g_{Si}⁻¹ pour l'électrode silicium et de 180 mAh.g_{NMC}⁻¹ pour l'électrode NMC. La porosité est calculée à partir des épaisseurs obtenues à la fin de l'étape de calandrage. La signification des portoirs acier ou 10 bars est expliquée dans la partie III.3. Toutes les cellules sont cyclées à température ambiante.

III.2. Visualisation de la structure d'une cellule Li-ion « tout-enduite »

La structure d'une cellule Li-ion tout-enduite est observée au MEB et par cartographie EDX (Figure 128). La tranche est préparée en cassant le plus proprement possible une cellule après densification.

L'observation de la structure de la cellule Li-ion tout-enduite par MEB permet de vérifier la qualité des interfaces entre les différentes couches (Figure 128.a). Premièrement, il est impossible de distinguer la limite entre les deux couches de SEL après calandrage et densification. Notre procédé avec double enduction de la SEL ne produit donc pas de nouvelle interface, et il semble combler les défauts ponctuels de chacune des couches. Ce résultat est probablement obtenu grâce à l'étape de densification à 390 MPa qui permet le frittage à froid des grains de LPSCI entre eux, aboutissant à la formation d'une pastille dense et homogène. La technique employée pour préparer la tranche de la cellule Li-ion tout-enduite ne permet cependant pas une analyse approfondie de la microstructure de la SEL, en particulier en ce qui concerne sa porosité. Pour étudier cela en détail, il serait nécessaire d'utiliser des techniques comme la coupe par faisceau d'ions focalisés dans le microscope électronique à balayage (FIB-SEM)¹⁹³. Le procédé d'enduction de la SEL sur les électrodes composites permet

également d'obtenir des interfaces SEL-électrode de bonnes qualités. En effet, les cartographies EDX (Figure 128.b-g) indiquent l'absence de migration des matériaux actifs au sein des couches de SEL, contrairement à ce qui a été observé avec du lithium métal s'introduisant dans des fissures de la SEL²²⁸. Les particules de silicium visibles dans la SEL (Figure 128.b,d) proviennent de la découpe et ne se retrouvent pas ailleurs le long de la tranche de la cellule.

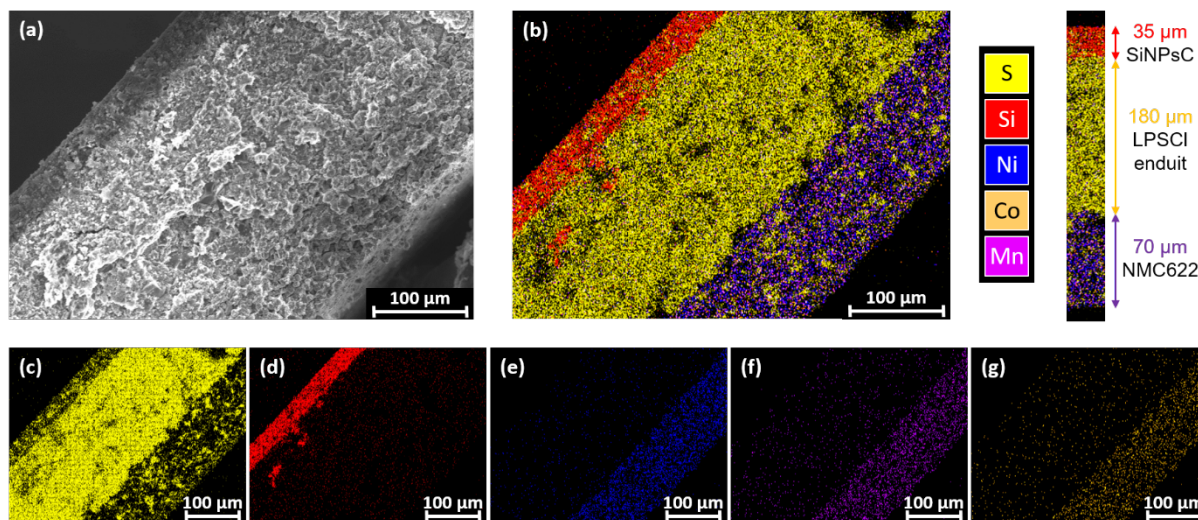


Figure 128 : (a) Images MEB et (b-g) cartographies EDX pour les éléments (b) Si, S, Ni, Co et Mn, (c) S, (d) Si, (e) Ni, (f) Mn et (g) Co d'une cellule souple sur la tranche.

Ainsi, le procédé développé, avec une double enduction de la SEL, permet de fabriquer des cellules Li-ion tout-enduit avec une structure adaptée. L'épaisseur finale de la SEL atteint environ 180 µm, ce qui constitue une amélioration significative par rapport aux cellules avec séparateur densifié, dont l'épaisseur est d'environ 650 µm. Des SEL encore plus fines sont rapportées dans la littérature^{97,102,171,172}, jusqu'à 50 µm pour des SEL enduites et 40 µm pour des SEL autoportantes.

La porosité des électrodes composites après densification est calculée à partir de ces clichés MEB : 20 % pour l'électrode négative et pour la positive, contre 58 et 40 % calculées respectivement après calandrage. L'étape de densification est donc indispensable pour réduire la porosité des électrodes composites.

III.3. Caractérisations électrochimiques en cellules souples

J'ai étudié les performances électrochimiques des cellules Li-ion tout-enduit en cellules souples. L'un des éléments les plus délicats à adapter lors du passage de cellules à volume fixe aux cellules souples est l'application de la pression de cyclage. En effet, la surface des cellules souples est 25 fois plus grande que celle des cellules à volume fixe. Ainsi, pour maintenir une pression équivalente, la force appliquée sur la surface de la pastille doit être 25 fois plus élevée, ce qui nécessiterait une presse de 50 tonnes. De plus, assurer une pression uniforme sur toute la surface de la pastille est également plus complexe.

Les cellules souples sont positionnées entre deux plaques métalliques, également appelées portoirs, qui vont permettre d'appliquer une pression uniforme lors du cyclage. Deux types de portoirs sont employés à cette fin. L'un est en acier inoxydable, sur lequel la pression est exercée à l'aide de vis serrées sous une presse. L'autre est en aluminium, et la pression est appliquée en ajustant la compression de ressorts à l'aide de vis, ce qui permet de moduler la pression selon les besoins. Ces

deux portoirs sont testés et comparés dans cette partie. La pression est de 1 MPa pour celui en aluminium, noté portoir 10 bars.

III.3.a. Portoir acier

Ce portoir est choisi car étant en acier inoxydable, il ne se déforme pas sous l'application d'une pression élevée. La Figure 129 est une représentation schématique du système.

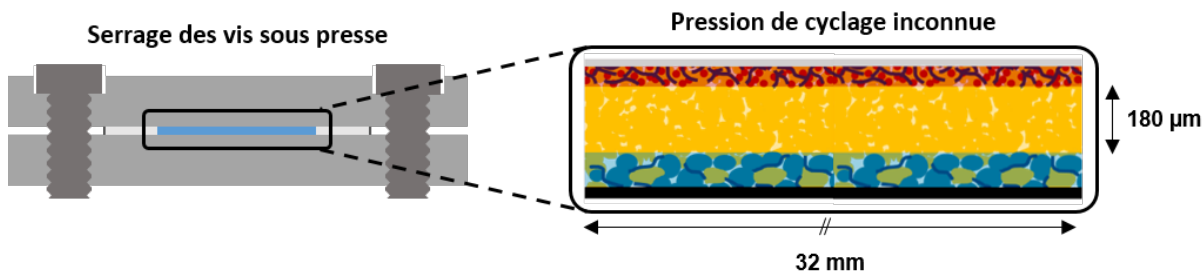


Figure 129 : Représentation schématique du système utilisé avec un portoir en acier pour cycliser les cellules souples.

L'ensemble est placé sous 8 T grâce à une presse mécanique uniaxiale, ce qui correspond à une pression de 78 MPa au maximum. Les vis sont ensuite serrées progressivement en suivant un motif en étoile. La pression exacte à laquelle la cellule souple est soumise en dehors de la presse n'est pas connue précisément, mais est estimée au maximum à 20 MPa.

Quatre cellules issues du lot 2 et deux du lot 3 sont cyclées à une vitesse de C/20 (Figure 130).

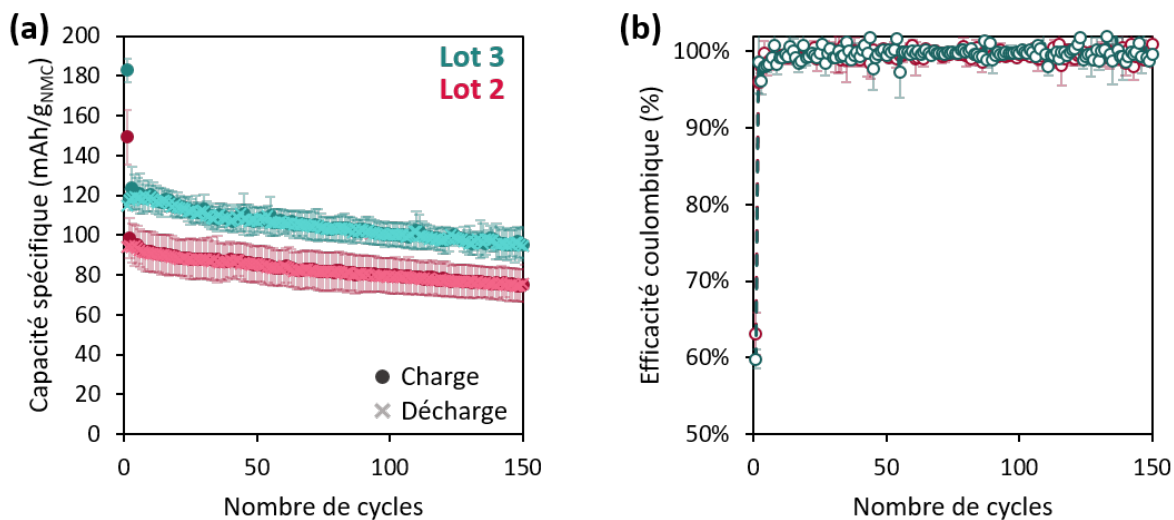


Figure 130 : (a) Capacité spécifique en charge et en décharge et (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour des cellules Li-ion NMC 622 / SiNPsC tout-enduit. Moyenne de 4 cellules du lot 2 en rose et de 2 cellules du lot 3 en bleu.

La capacité spécifique et l'efficacité coulombique initiale obtenues entre les différentes cellules d'un même lot sont quasiment identiques (Figure 130). La capacité spécifique initiale en décharge est en effet de $95 \pm 9 \text{ mAh.g}_{\text{NMC}}^{-1}$ en moyenne sur les quatre cellules du lot 2, et de $115 \pm 10 \text{ mAh.g}_{\text{NMC}}^{-1}$ en moyenne sur les deux cellules pour le lot 3, ce qui représente dans les deux

cas une erreur inférieure à 10 %. De même, l'efficacité coulombique initiale est de $63 \pm 3 \%$ et de $60 \pm 1 \%$ en moyenne pour le lot 2 et 3 respectivement. Le procédé développé permet donc de produire un lot garantissant une bonne reproductibilité entre toutes les cellules fabriquées à partir de celui-ci.

Cependant, afin de valider entièrement notre méthode, il est nécessaire de s'assurer de la reproductibilité entre deux lots distincts. La stabilité du cyclage entre les deux lots est certes identique, avec environ 80 % de la capacité initiale en décharge au 150^{ème} cycle, mais la valeur de la capacité spécifique est $20 \text{ mAh.g}_{\text{NMC}}^{-1}$ plus élevée pour le lot 3 que pour le lot 2. Deux facteurs pourraient expliquer cet écart : la différence de ratio n/p et l'incertitude sur la pression de cyclage. En effet, le ratio n/p est de 1.4 pour le lot 2 et de 1.8 pour le lot 3. Or, dans la partie II.2.a, nous avons montré que le ratio n/p a surtout une influence sur la stabilité du cyclage, en faisant travailler de manière excessive une des électrodes, ce qui conduit à sa dégradation. Ce n'est pas le cas ici ; la stabilité du cyclage est la même entre les deux lots au moins jusqu'au 150^{ème} cycle. La différence de capacité spécifique entre les deux lots s'expliquerait donc par les incertitudes au niveau de la pression de cyclage. Il est en effet prouvé dans la littérature que la pression de cyclage dans les ASSBs joue un rôle primordial dans la valeur de capacité obtenue^{97,128,130,142,219}. Yamamoto *et al.* montrent par exemple que la différence de capacité obtenue est d'environ $15 \text{ mAh.g}_{\text{NMC}}^{-1}$ entre les cellules Li-ion Si/NMC cyclées sous 75 ou 50 MPa¹²⁸. Avec les portoirs en acier que nous utilisons, la pression initiale de cyclage dépend de la force de l'opérateur qui serre les vis, et n'est donc très certainement pas la même d'un lot à l'autre.

Les portoirs en acier ne sont donc pas adaptés à notre système car ils ne permettent pas d'obtenir une reproductibilité satisfaisante entre les différents lots en raison des incertitudes sur la pression de cyclage. Pour pouvoir caractériser électrochimiquement les performances des cellules souples, deux options sont envisageables. La première consiste à effectuer l'intégralité du cyclage sous une presse. Cette technique s'avère néanmoins très contraignante car le nombre de presse est très limité, et lorsque la vitesse de cyclage est fixée à C/20 il faut compter environ une semaine pour obtenir six cycles. La deuxième solution implique l'utilisation de portoirs en aluminium, où la pression est appliquée par compression de ressorts.

III.3.b. Portoir 10 bars

Les portoirs 10 bars, développés par le L2PC (Laboratoire Prototypage et Procédés Composants) du CEA Grenoble, sont appelés ainsi car la pression maximale pouvant être appliquée sur

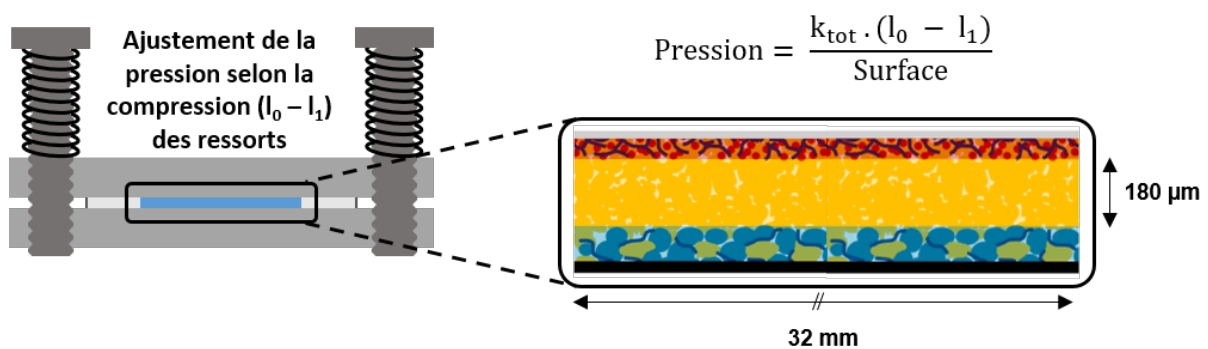


Figure 131 : Représentation schématique du système utilisé pour ajuster la pression de cyclage sur les cellules souples, avec k_{tot} la raideur totale des ressorts, l_0 la longueur à vide et l_1 la longueur finale des ressorts.

une surface de 10 cm² est de 1 MPa, soit 10 bars. Pour cela, quatre ressorts d'une raideur de 22 N.m⁻¹ chacun sont comprimés de 11.4 mm sur des vis. Une représentation schématique du montage ainsi que la formule pour calculer la pression appliquée sont présentés à la Figure 131.

J'ai testé ce système en cyclant deux cellules du lot 3 à une vitesse de C/20 (Figure 132). La capacité spécifique et l'efficacité coulombique obtenus avec ce même lot dans les portoirs en acier sont aussi tracés (Figure 132.a).

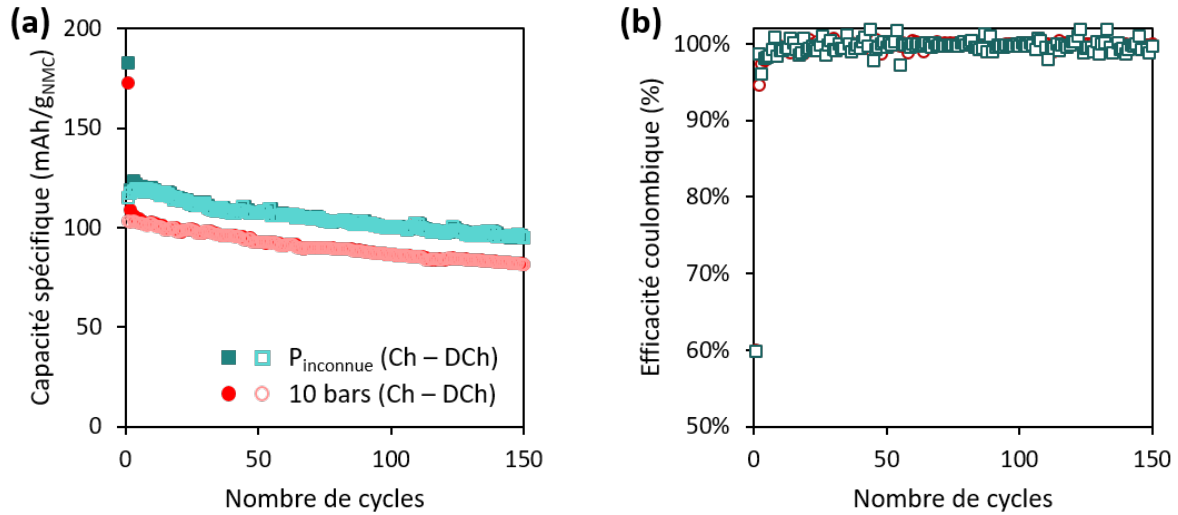


Figure 132 : (a) Capacité spécifique en charge et en décharge et (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles de cellules Li-ion NMC 622 / SiNPsC tout-enduit avec une pression de cyclage inconnue en bleu et de 10 bars en rouge. Données issues du lot 3.

Par rapport au portoir en acier, la capacité spécifique initiale en délithiation des cellules Li-ion cyclées sous 1 MPa est légèrement plus faible, de 103 mAh.g_{NMC}⁻¹ contre 115 mAh.g_{NMC}⁻¹ (Figure 132.a). Cette différence s'explique par la possible différence de pression appliquée lors du cyclage. En revanche, l'efficacité coulombique initiale et la stabilité de cyclage sont identiques.

Les portoirs 10 bars sont donc un système plus adapté que les portoirs en acier pour appliquer une pression lors du cyclage des cellules Li-ion tout-enduit car permettent de connaître précisément la valeur de la pression appliquée avec une réduction de capacité, mais sans dégrader les performances électrochimiques.

III.3.c. Comparaison avec le système avec les électrodes enduites et le séparateur densifié

Je compare maintenant les résultats obtenus avec les cellules Li-ion tout-enduit sous une pression de cyclage de 1 MPa à ceux obtenus avec les cellules Li-ion électrodes enduites - séparateur densifié (End/Dens), cyclées sous 127 MPa (Figure 133). Les deux systèmes sont fabriqués à partir d'électrodes positives constituées de 80 wt% de NMC avec broyage du LPSCI.

La capacité spécifique initiale en délithiation de 103 mAh.g_{NMC}⁻¹ dans le système tout-enduit est inférieure à celle de 135 mAh.g_{NMC}⁻¹ obtenue dans le système électrodes enduites – séparateur densifié avec les électrodes 80 wt% NMC. L'efficacité coulombique initiale est également plus faible, avec 60 % pour les cellules tout-enduites par rapport à 72 % pour les cellules End/Dens. Ces résultats sont cohérents avec l'écart de la pression de cyclage entre les deux systèmes : 127 MPa pour les cellules avec séparateur densifié contre seulement 1 MPa pour les cellules souples. Par rapport aux résultats de Yamamoto *et al.*¹²⁸, qui perdent 15 mAh.g_{NMC}⁻¹ entre 75 et 50 MPa, c'est même surprenant d'avoir uniquement une différence de 30 mAh.g_{NMC}⁻¹ entre nos deux systèmes. Il est encourageant de constater que la perte en capacité n'est pas linéaire avec la réduction de pression. L'étape de

densification à 390 MPa réalisée avec les cellules tout-enduit pourrait cependant expliquer les performances que nous obtenons. En effet, cette pression est plus élevée que dans le cas des cellules avec séparateur densifié (255 MPa) et que dans les travaux que Yamamoto *et al.* (300 MPa). En réalisant un meilleur frittage à froid des deux électrodes et du séparateur, les différents éléments de la cellule peuvent être bien en contact initialement malgré la faible pression de cyclage.

Les cellules souples améliorent la rétention de capacité au 150^{ème} cycle, avec 79 % de la capacité initiale en décharge contre 70 % pour les cellules avec séparateur densifié. Ce résultat est également surprenant, car si le potentiel meilleur frittage à froid permet d'assurer un bon contact entre les différents éléments de la cellule Li-ion tout-enduit à l'état initial, la faible pression ne devrait pas maintenir ces contacts lors du cyclage, surtout avec les changements volumiques du silicium. Cependant, le ratio n/p étant de 1.8 pour les cellules tout-enduit, le silicium ne se lithie pas jusqu'à sa phase maximale, ce qui limite son expansion volumique, maintenant donc une bonne stabilité du cyclage.

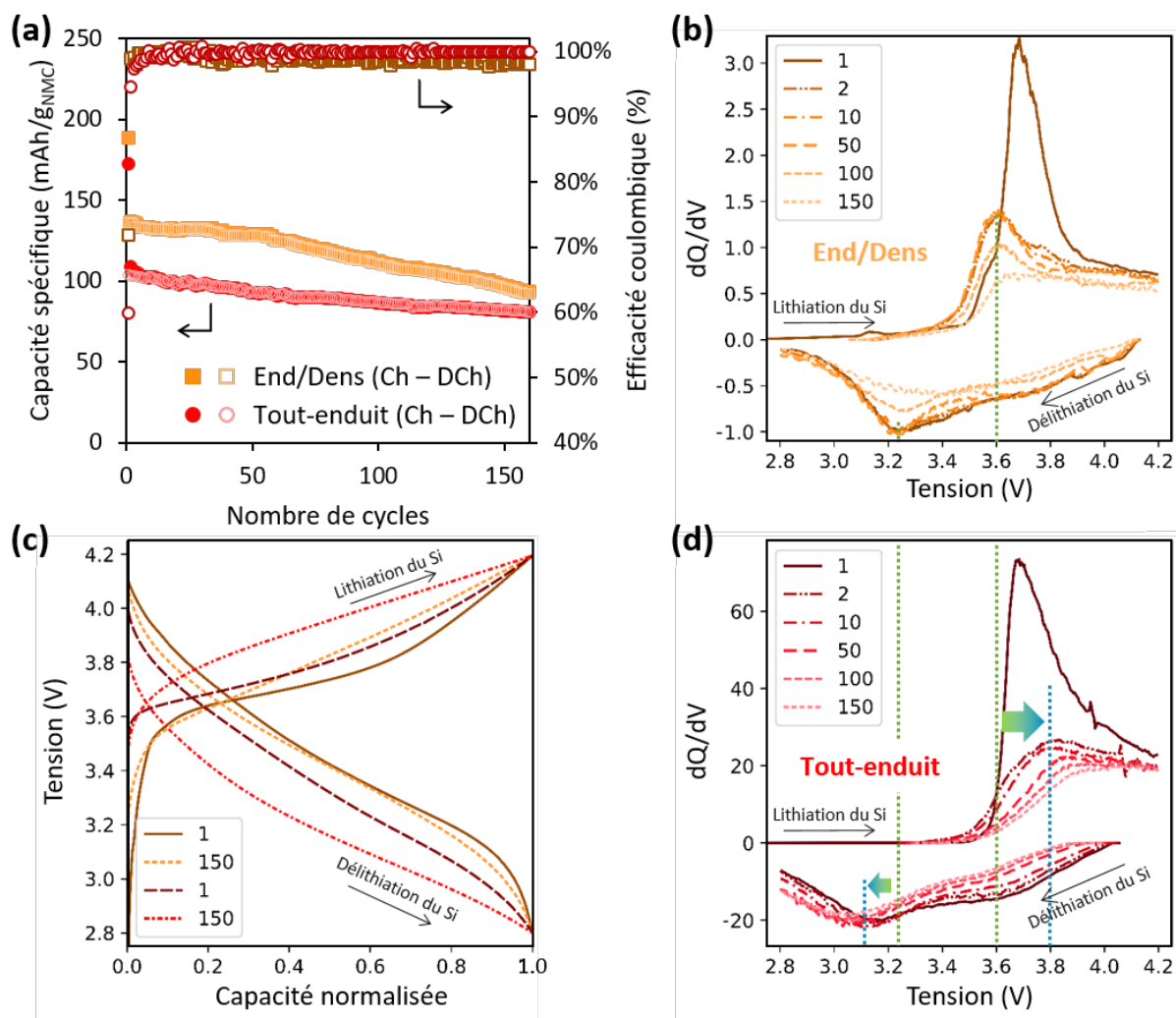


Figure 133 : (a) Capacité spécifique en charge et en décharge et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles, (c,d) courbes dQ/dV et (d) courbes galvanostatiques normalisées des cellules Li-ion électrodes enduites – séparateur densifié (End/Dens) en orange et tout-enduit en rouge.

L'analyse des courbes galvanostatiques normalisées révèle la présence d'une polarisation beaucoup plus importante pour les cellules tout-enduit, dès le 1^{er} cycle, et qui augmente de façon plus significative lors du cyclage (Figure 133.c). Par conséquent, les positions des pics de charge et de décharge pour les cellules tout-enduit (Figure 133.d) se sont déplacées vers des potentiels

respectivement plus élevés et plus faibles que pour les cellules avec séparateur densifié (Figure 133.b). Ces phénomènes ont également été observés par Yamamoto *et al.*¹²⁸. En complétant leur étude par des mesures d'EIS, ils ont pu conclure qu'une pression plus élevée diminue l'augmentation de la résistance à l'interface NMC/SSE. La pression de cyclage étant nettement plus faible pour nos cellules tout-enduit, les résistances internes sont probablement plus élevées.

Pour essayer de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du cyclage, et pouvoir valider les hypothèses formulées au niveau des résistances internes lors du cyclage et de leur évolution, il faut maintenant poursuivre cette étude avec des mesures d'impédance lors du cyclage, ainsi que des analyses post-mortem des cellules pour visualiser la structure des électrodes.

Conclusions cellules Li-ion « tout-enduit »

- ✓ Développement d'un procédé qui permet d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats.
 - ✓ La pression appliquée a un effet important sur la capacité de la cellule, avec des fortes différences dans la gamme 10 – 100 MPa. La valeur de la pression en cyclage doit donc être bien maîtrisée.
 - ✓ Par rapport aux cellules avec séparateur densifié, les cellules tout-enduit sont cyclées à une pression de 1 MPa contre 127 MPa, et maintiennent une capacité spécifique d'environ 100 mAh.g_{NMC}⁻¹ sur 160 cycles. Ces bonnes performances sont attribuées à l'étape de densification à 390 MPa, qui permet de garantir un bon contact initial entre les différents éléments de la cellule tout-enduit. Le contact diminue au cours du cyclage, ce qui est caractérisé par l'augmentation de la résistance interne, mais cet effet est limité probablement par le liant et par un cyclage plus homogène.
- ⇒ Nous avons ainsi réussi à produire des cellules souples de 10 cm², cyclant sur 160 cycles à température ambiante, sous une pression de seulement 1 MPa, et conservant 79 % de leur capacité initiale en délithiation au 160^{ème} cycle. Ces premiers résultats sont très prometteurs car ils prouvent la faisabilité de notre procédé, compatible avec les exigences industrielles à la fois en termes de mise en forme des cellules et des conditions de cyclage.

Il est cependant nécessaire de poursuivre l'étude de ce système Li-ion tout-enduit, en identifiant ses limites, en l'optimisant et en mettant en place des caractérisations complémentaires pour avoir une meilleure compréhension de ses mécanismes de fonctionnement.

IV. Voies d'améliorations

Cette partie présente les limitations du procédé qui ont été identifiées, ainsi que des études préliminaires pour l'optimisation et la compréhension du système.

IV.1. Limitations du procédé

Sensibilité à l'épaisseur de la SEL

Lors de l'enduction de la SEL, l'endroit où l'encre est déposée commence à sécher avant que le reste de l'encre soit enduit, et par conséquent la SEL y est plus épaisse (Figure 134.a). Pour obtenir une feuille de double enduction électrode composite – SEL, il faut compter au moins trois jours. En moyenne, il est possible d'y découper quatre morceaux. Si la double enduction n'est pas assez longue,

il est tentant de découper l'endroit où la SEL est plus épaisse pour optimiser le nombre de cellules fabriquées avec les mêmes enductions. Les résultats présentés ci-dessous comparent deux cellules issues du même lot, une de référence en rouge, et une fabriquée à partir du début des enductions des SEL, notée « Défaut » (Figure 134).

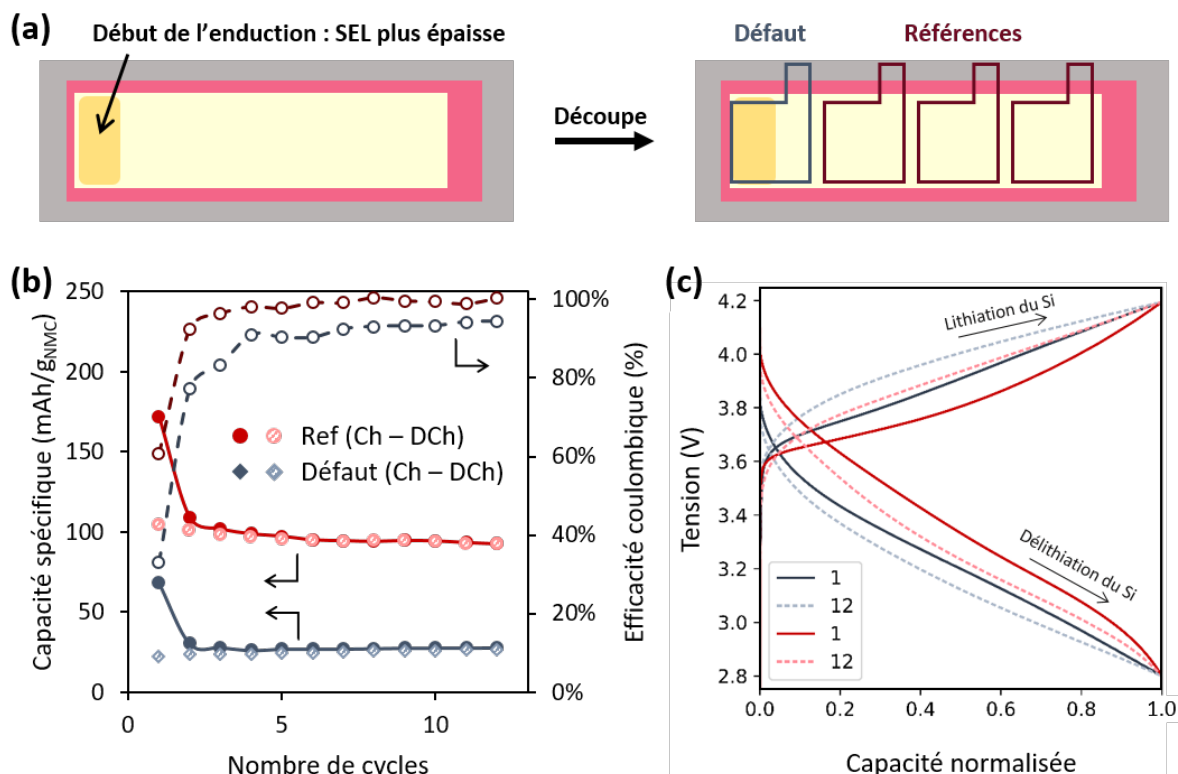


Figure 134 : (a) Représentation schématique des positions de découpe des enductions pour la fabrication des cellules souples, (b) Capacité spécifique en charge et en décharge et efficacité coulombique et (c) courbes galvanostatiques normalisées pour une cellule souple de référence (en rouge) et une sur le début de l'enduction de la SEL (en bleu-gris).

La capacité spécifique est nettement plus faible pour la cellule fabriquée avec le début des enductions des SEL. La polarisation est nettement plus élevée avec cette cellule par rapport à la référence. Ainsi, la diffusion du lithium au sein de la SEL est potentiellement limitée par son épaisseur, phénomène exacerbé par la présence de liant²²⁶.

L'épaisseur de la SEL semble donc être un paramètre limitant pour assurer de bonnes performances. Pour éviter d'avoir des court-circuits, nous avons été obligés de développer un protocole avec une double couche de SEL, augmentant son épaisseur. Ce serait donc intéressant d'étudier plus précisément l'influence de ce paramètre sur les performances électrochimiques. En effet, pour augmenter la densité d'énergie des ASSBs, la SEL doit être la plus fine possible. Cependant, Yamamoto *et al.* ont montré qu'une SEL trop fine, entre 66 et 81 μm dans leur cas, ne permet pas de tamponner la contrainte provenant du changement volumique de l'électrode composite à base de silicium via la déformation élastique de la SEL, ce qui engendre des dégradations de l'électrode positive à base de NMC¹²⁸. D'un autre côté, une SEL trop épaisse voit sa conductivité ionique diminuer, ce qui affecte également les performances électrochimiques. Cette limitation en diffusion a également un impact sur la vitesse maximale de cyclage ; une SEL trop épaisse empêche un cyclage rapide (Figure 123). Un compromis doit donc être trouvé.

Sensibilité à la taille des particules de LPSCI dans l'électrode composite enduite NMC

Un autre paramètre à prendre en compte est la taille des particules de LPSCI dans l'électrode enduite NMC. Pour les trois premiers lots, elle est préparée à partir du LPSCI « 10 µm » de NEI Corporation, broyé jusqu'à atteindre une taille de particules proche de 1 µm. L'analyse par PSD montre que la méthode de broyage développée permet d'obtenir une poudre dont 80 % des particules ont une taille inférieure à 1 µm (Figure 135.a). Les larges particules autour de 100 µm sont probablement des agglomérats créés lors de la manipulation. Pour éviter l'étape de broyage du LPSCI, l'enduction NMC du lot 4 est préparée avec du LPSCI vendu par NEI Corporation comme du LPSCI « 1 µm ». L'analyse PSD réalisée sur cet électrolyte montre cependant que seulement 30 % des particules sont réellement inférieure à 1 µm, tandis que les 70 % restantes ont une taille moyenne de 24 µm (Figure 135.b).

Les performances électrochimiques du lot 3, préparé avec le LPSCI broyé, et du lot 4, préparé avec le LPSCI non broyé, sont comparées à la Figure 135.c,d. Dans les deux cas, la SEL et l'enduction silicium sont réalisées à partir du LPSCI « 10 µm » de NEI Corporation non broyé.

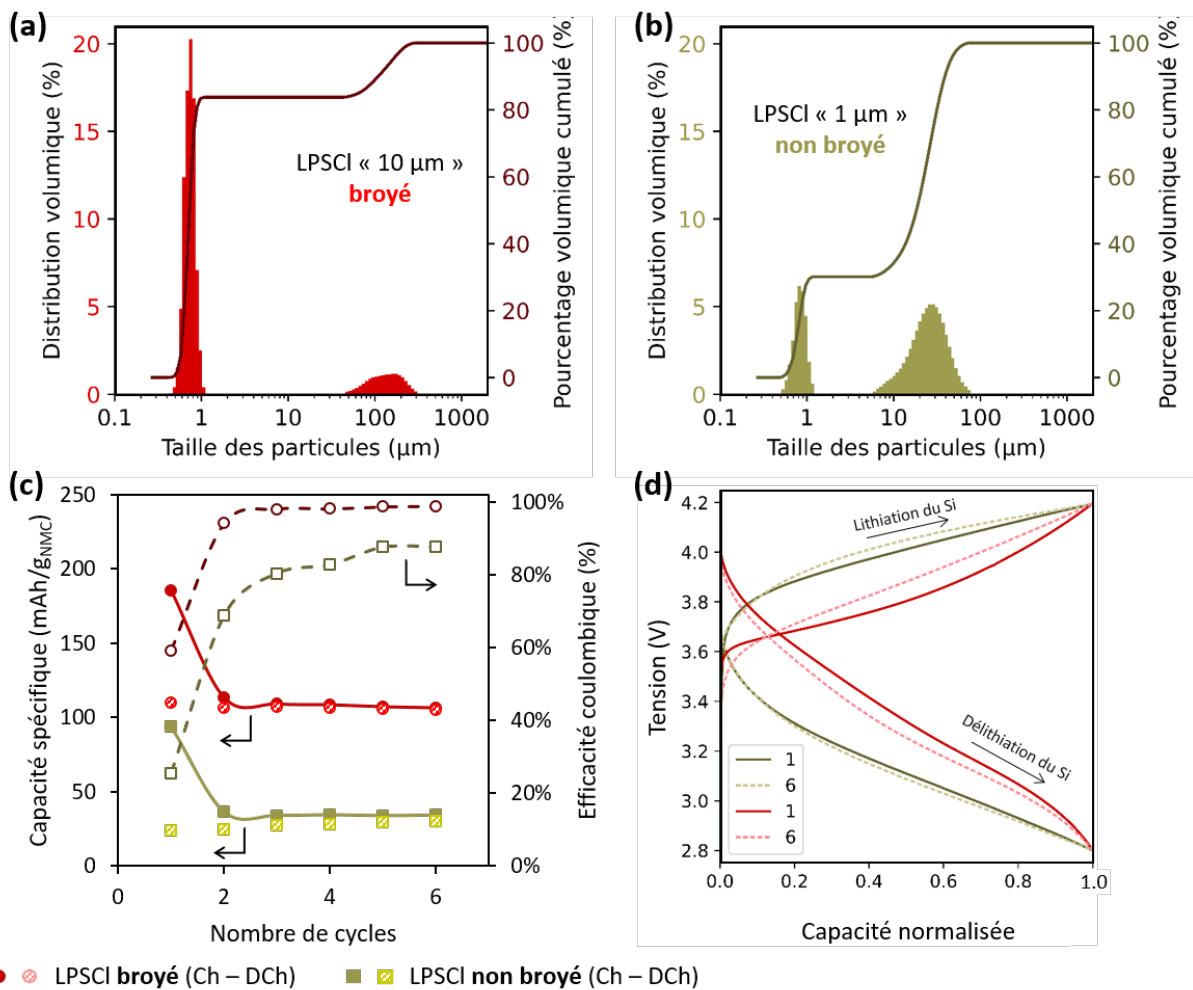


Figure 135 : PSD des poudres d'électrolytes pour (a) le LPSCI « 10 µm » de NEI broyé et (b) le LPSCI « 1 µm » de NEI non broyé, (c) capacité spécifique en charge et en décharge et efficacité coulombique et (d) courbes galvanostatiques normalisées pour une cellule souple avec une enduction NMC à base de LPSCI broyé (en rouge) et à base de LPSCI non broyé (en vert kaki).

La capacité spécifique et l'efficacité coulombique sont considérablement affectées par la taille de particules de LPSCI dans l'électrode NMC (Figure 135.c). En effet, la capacité spécifique initiale en décharge est 4.6 fois plus faible avec le LPSCI non broyé, passant de 110 mAh.g_{NMC}⁻¹ à seulement

24 mAh.g_{NMC}⁻¹. L'ECi est également significativement plus faible, passant de 60 à 29 %. La chute des performances peut s'expliquer par la polarisation nettement plus importante observée sur les courbes galvanostatiques normalisées (Figure 135.d), caractéristique d'une résistance interne plus forte.

L'étape de broyage du LPSCI est donc primordiale pour réaliser des cellules souples Li-ion performantes. Or les paramètres de broyage, comme la taille et le nombre de billes, ou le temps et la vitesse de broyage, ont un impact sur la taille des particules de LPSCI broyé. Il est donc important d'optimiser ce paramètre, et de s'assurer une bonne reproductibilité entre chaque broyage. De plus, mis à part la taille des particules, le broyage pourrait également jouer un rôle dans l'état de surface des particules de LPSCI. En effet, lors de l'exposition à une faible quantité d'eau pendant peu de temps, une couche de passivation peut se former à la surface de l'argyrodite^{72,73}. En utilisant directement les particules de LPSCI après broyage, leur surface pourrait être nettoyée, évitant la présence d'espèces isolantes, ce qui pourrait améliorer la conductivité ionique au sein de l'électrode, et donc les performances électrochimiques. Des analyses complémentaires par XPS ou EIS sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

IV.2. Détermination d'une pression de cyclage limite

Grâce au portoir avec les ressorts, il est possible de diminuer la pression de cyclage en réduisant la compression des ressorts. Les résultats obtenus sous 1 MPa sont très prometteurs et délivrent encore une capacité assez élevée, d'environ 100 mAh.g_{NMC}⁻¹. De plus, cette pression de cyclage se rapproche des exigences des industriels du secteur de l'automobile. Par conséquent, il pourrait être intéressant de déterminer une pression limite, au-delà de laquelle à la fois la capacité spécifique et la stabilité du cyclage ne sont plus satisfaisantes. Un premier test a été fait à une pression de cyclage de 5 bars, soit 0.5 MPa (Figure 136). Toutefois, il est important de noter qu'une seule cellule à 5 bars a pu être fabriquée, il est donc nécessaire de vérifier ce résultat par le biais de tests de reproductibilité. Les résultats des cellules avec le portoir acier ($P_{inconnue}$) et le portoir 10 bars issues du même lot sont tracés par comparaison.

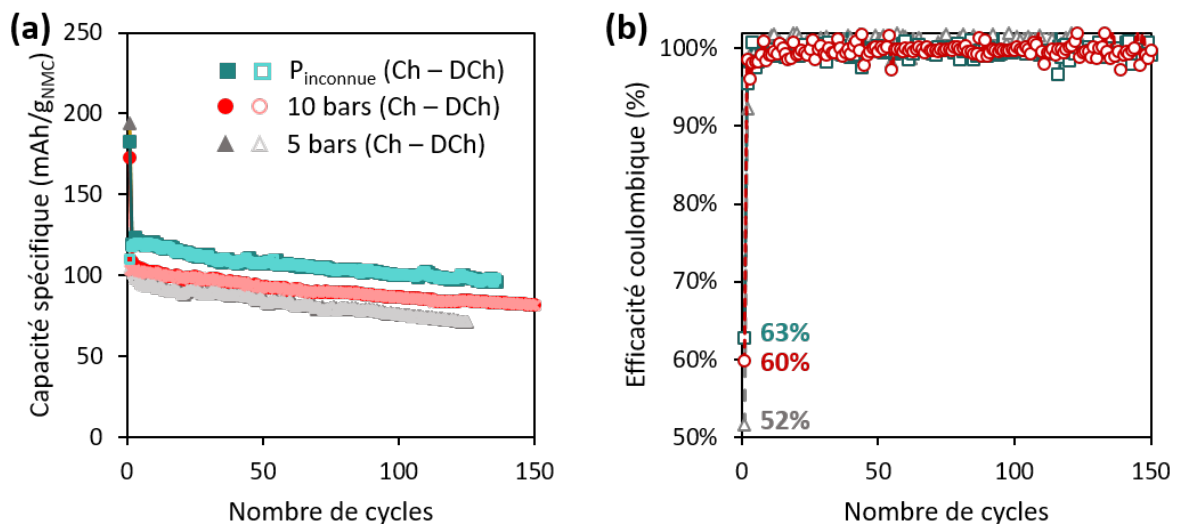


Figure 136 : (a) Capacité spécifique en charge et en décharge et (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour différentes pressions de cyclage. Une seule cellule pour le portoir 5 bars.

En diminuant la pression à 5 bars, la capacité spécifique en délithiation est environ $10 \text{ mAh.g}_{\text{NMC}}^{-1}$ plus faible que celle des cellules cyclées à 10 bars. L'efficacité coulombique initiale est également plus faible, de seulement 52 %.

Bien que les performances soient moins bonnes, ce résultat reste très intéressant car il prouve qu'il est possible de cycliser des cellules tout-solide à une pression inférieure à 1 MPa. Je pense qu'en optimisant les différents paramètres des cellules souples, notamment en contrôlant parfaitement le ratio n/p, le grammage et l'épaisseur des électrodes, ces performances pourraient être améliorées. De plus, ces résultats, associés à ceux de la littérature¹²⁸, montrent que la relation capacité par rapport à la pression n'est pas du tout linéaire, il faut l'étudier précisément et la modéliser pour atteindre une pression optimale.

IV.3. Étude des mécanismes mis en jeu lors du cyclage des cellules Li-ion « tout-enduit » sous une pression de 1 MPa par EIS

La comparaison des cellules Li-ion tout-enduit cyclées sous 1 MPa avec celles électrodes enduites – séparateur densifié a soulevé de nombreuses questions. Pour répondre à certaines, il est nécessaire de réaliser des mesures d'impédance en cyclage. Ce travail a été fait sur des cellules Li-ion tout-enduit cyclées avec le portoir acier, et la pression exacte de cyclage n'est pas connue. Les résultats obtenus à la fin de la charge à 4.2 V (Figure 137.a,b) sont comparés à ceux de Yamamoto *et al.*¹²⁸ sur leur système Si/LPS/NMC cyclé à 50 et 75 MPa (Figure 137.c,d).

Les profils obtenus à l'état lithié sont très similaires à ceux obtenus par Yamamoto *et al.*¹²⁸, c'est-à-dire un demi-cercle suivi d'une ligne droite à 45°. Par rapport à leurs résultats, la résistance de l'électrolyte R_e reste stable sur 190 cycles dans nos cellules. Ils ont attribué la croissance de R_e à une perte de contact entre les particules d'électrolyte, provoquée soit par la déformation plastique répétée de la SEL, soit par la diminution de la conductivité électronique des électrodes. Ainsi, on peut envisager que dans notre système, la SEL conserve sa stabilité tout au long du cycle. Il est donc probable qu'il n'y ait pas de pertes de contact entre les particules d'électrolyte dans la SEL au cours du cyclage, ce qui pourrait être une conséquence de la très bonne densification de la SEL. De plus, la résistance totale R_{tot} évolue nettement moins lors du cyclage, avec une augmentation de seulement 1.5 fois celle du 1^{er} cycle au 50^{ème} (Figure 137.b) contre 3.1 fois pour leur système à 50 MPa (Figure 137.d), ce qui indique une très bonne stabilité des contacts et de la structure de nos cellules à l'intérieur et entre chaque couche.

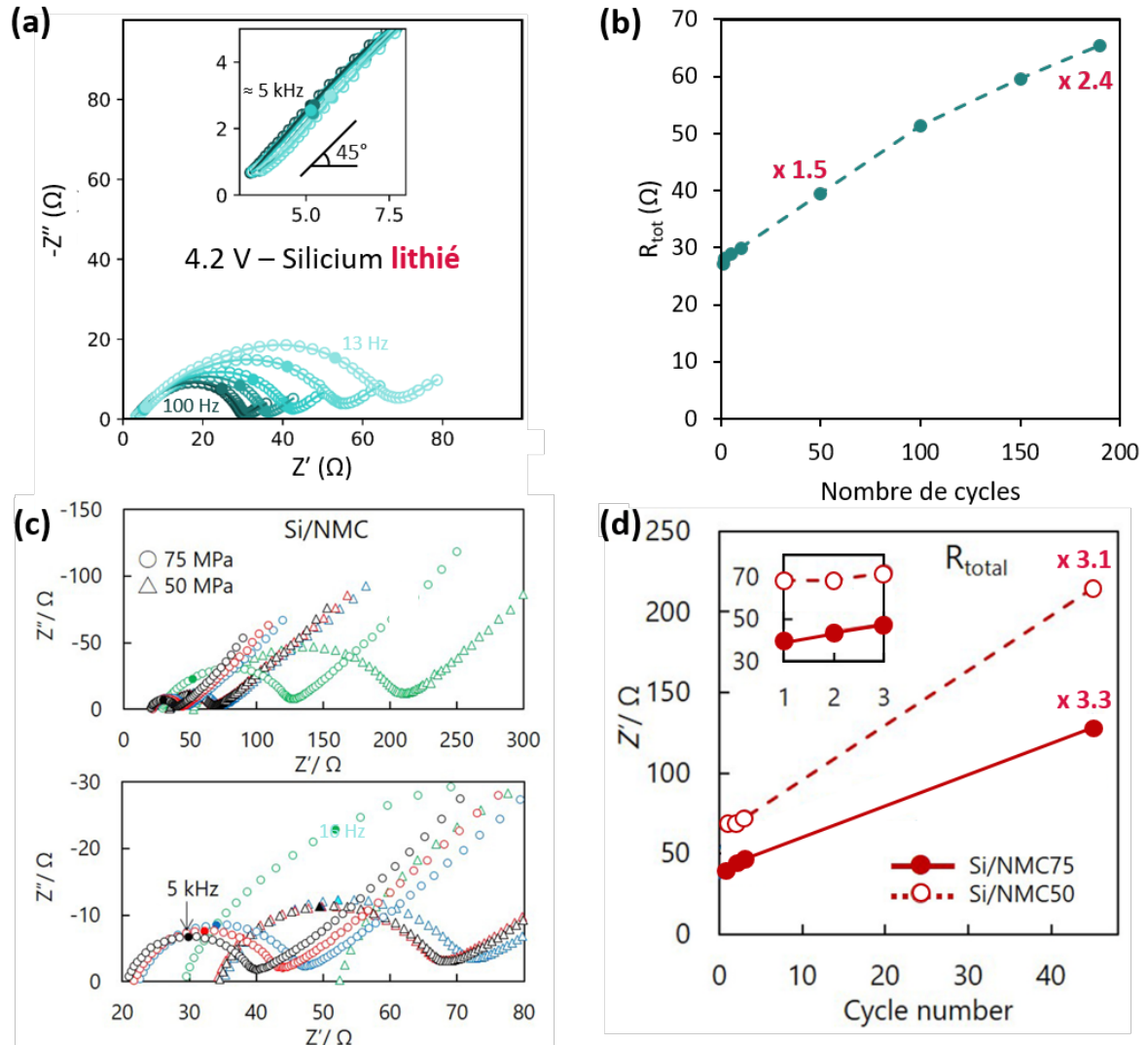


Figure 137 : (a) Mesures EIS dans la représentation de Nyquist au 1^{er}, 2^{ème}, 10^{ème}, 50^{ème}, 100^{ème} et 190^{ème} cycle à 4.2 V (silicium lithié) d'une cellule Li-ion tout-enduit Si/LPSCI/NMC et (b) évolution de la résistance totale R_{tot} calculée de la manière que dans le chapitre 3. Comparaison aux travaux de Yamamoto et al.¹²⁸ : (c) Mesures EIS dans la représentation de Nyquist au 1^{er}, 2^{ème}, 3^{ème} et 45^{ème} en noir, rouge, bleu et vert à 4.2 V (silicium lithié) d'une cellule Li-ion tout-enduit Si/LPS/NMC et (b) évolution de la résistance totale R_{tot} des cellules cyclées sous 75 MPa en points pleins et sous 50 MPa en points vides.

Les résultats de cette étude permettent d'appuyer certaines de nos hypothèses sur les bonnes performances électrochimiques, à savoir que la densification à 390 MPa permet d'assurer une bonne cohésion entre les différents éléments de la cellule grâce au frittage à froid de l'électrolyte, et qui est maintenue lors du cyclage, ce qui se traduit par une faible augmentation de R_{tot} . Cependant, la pression de cyclage exacte n'étant pas connue, cette étude devra être refaite sous un portoir 10 bars pour valider ces hypothèses. Des analyses post-mortem pourraient aussi permettre de compléter ces conclusions.

Conclusions perspectives et voies d'amélioration

- L'épaisseur de la SEL semble affecter considérablement les performances électrochimiques. Une SEL trop fine ne permettra pas de tamponner les variations volumiques du silicium via la déformation élastique de l'électrolyte, tandis qu'une SEL trop épaisse limitera la diffusion du lithium à cause de la présence de liant.
- La taille des particules de LPSCI dans l'électrode NMC avec broyage du LPSCI joue un rôle majeur sur les performances des cellules. Ce paramètre doit donc être contrôlé et être maintenu constant d'un lot à l'autre pour assurer une bonne reproductibilité des résultats.
- Le paramètre de la pression de cyclage peut encore être optimisé, et des analyses par EIS ainsi que observations post-mortem pourraient permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du cyclage.

Conclusion du chapitre

En collaboration avec Marian PERREY, j'ai réalisé le passage d'un système tout densifié de 0.4 cm² à un système tout-enduit de 10 cm² avec succès, en améliorant considérablement la stabilité en cyclage tout en diminuant drastiquement la pression de cyclage, de 127 MPa à seulement 1 MPa (Figure 138).

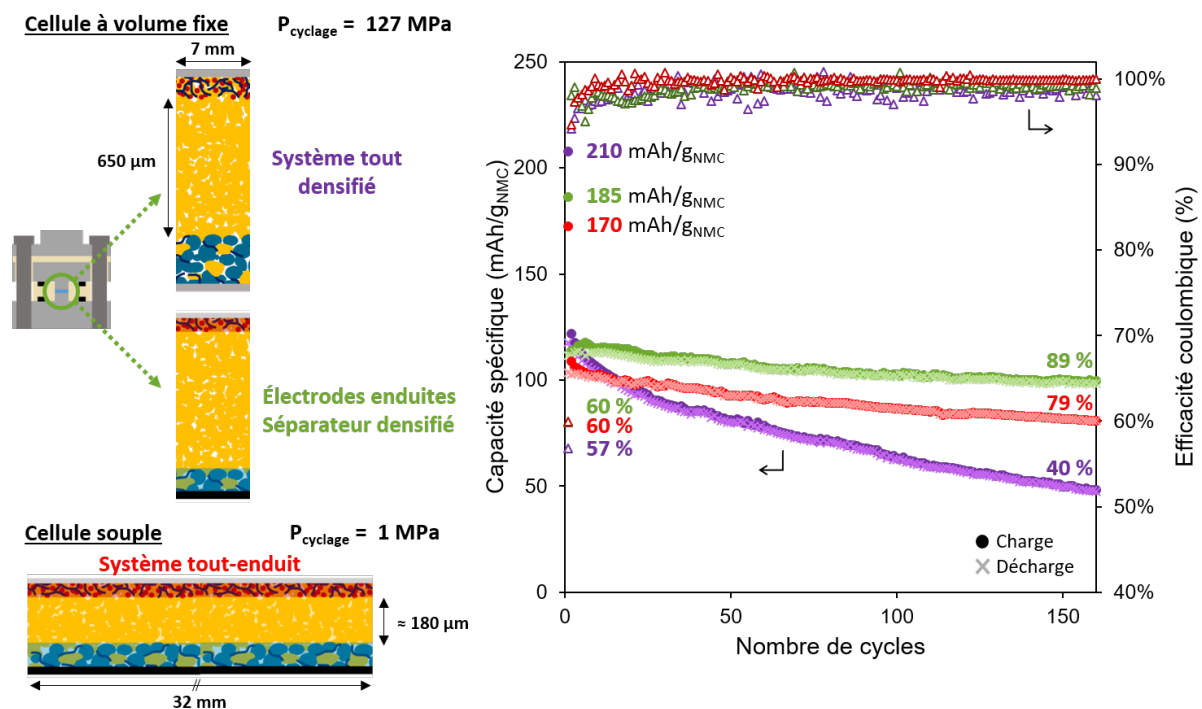


Figure 138 : Représentation schématique des trois systèmes étudiés et performances électrochimiques sur 160 cycles avec le système tout-densifié en violet, le système électrodes enduites – séparateur densifié en vert et le système tout-enduit en rouge.

Par rapport au système tout-densifié, les cellules avec électrodes enduites améliorent nettement la stabilité du cyclage, avec une rétention de capacité au 160^{ème} cycle de 89 % contre 40 %. Ce résultat est attribué à l'amélioration de l'homogénéité des électrodes composites grâce au procédé d'enduction. Le système tout-enduit conserve cette très bonne stabilité du cyclage malgré la pression

de cyclage nettement plus faible, probablement grâce à l'étape de densification à 390 MPa qui permet de garantir un bon contact initial entre les différents éléments de la cellule tout-enduit, et à le maintenir en cours du cyclage. Ces résultats prouvent la viabilité de notre procédé de double enduction de la SEL, compatible avec les exigences industrielles à la fois en termes de mise en forme des cellules et des conditions de cyclage.

Pour réussir à obtenir ces résultats, plusieurs études ont été menées :

- Le choix du ratio n/p : cet équilibre doit être fait de manière à limiter les dégradations dans chaque électrode, causées soit par une délithiation excessive de l'électrode positive avec un ratio n/p élevé, fragilisant la structure de la NMC, soit par d'importantes contraintes mécaniques à l'électrode silicium avec un ratio n/p trop faible. Un ratio autour de 1.3 semble le plus adapté à notre système.
- L'influence de la taille des particules de LPSCI dans l'électrode positive : ce paramètre impacte le grammage des enductions NMC, et donc la densité d'énergie, ainsi que la conductivité ionique au sein de l'électrode. Des analyses complémentaires doivent être réalisées pour comprendre précisément comment la taille des particules de LPSCI affecte les performances électrochimiques.
- La manière de cycliser les cellules souples sous pression : le passage d'un système de 0.4 cm² à celui de 10 cm² nécessite de nombreux changements, en particulier en ce qui concerne la manière d'appliquer une pression uniforme lors du cyclage. Un travail conséquent a été mené pour parvenir à un contrôle précis de cette pression sur une surface de 10 cm², et nous avons finalement opté pour l'utilisation des portoirs 10 bars. Des analyses par EIS et post-mortem sont nécessaires pour comprendre les mécanismes mis en jeu lors du cyclage, notamment au niveau de l'évolution des contacts entre les différents éléments de la cellule tout-enduit sous une pression de cyclage si faible.
- L'influence de l'épaisseur de la SEL : cet aspect semble affecter considérablement les performances électrochimiques. Une SEL trop fine favorise la présence de défauts ponctuels, ce qui crée des court-circuits en cours de cyclage dans notre système, et ne permet également pas de mitiger les dégradations structurelles dues à l'expansion volumique du silicium¹²⁸. D'un autre côté, une SEL trop épaisse, associée à la présence de liant, limite la diffusion du lithium. Le procédé d'enduction de la SEL que nous avons développé permet de facilement moduler l'épaisseur de la SEL. Une étude complémentaire pourrait donc être menée pour trouver une épaisseur optimale.

Ce premier résultat obtenu en système tout-enduit ouvre la voie à de nombreuses optimisations. Pour améliorer la capacité spécifique de nos cellules, une première stratégie consiste à utiliser une NMC avec un taux de nickel plus élevé, qui délivrerait une capacité spécifique plus élevée²²⁹. Des techniques de protection de la NMC pourraient également être envisagées pour augmenter l'efficacité coulombique initiale. Cao *et al.* utilisent par exemple de la NMC 811 dont la surface est recouverte par une fine couche de silicate de lithium^{6,47}, ce qui permet de stabiliser l'interface NMC-SSE. Enfin, pour aller encore plus loin dans l'évaluation de notre procédé, on pourrait envisager la fabrication d'un stack en utilisant une configuration bipolaire dans laquelle les cellules sont connectées en série^{47,165,170}. Cela permettrait d'améliorer la densité d'énergie en réduisant la quantité de matériaux ne servant pas à la production d'énergie.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre général de recherche sur les batteries de prochaine génération, l'utilisation de silicium dans les batteries tout-solide avec un électrolyte à base de soufre semble être un bon compromis en terme de prix, de compatibilité et de densité d'énergie par rapport à l'utilisation de lithium métal. De plus, en prenant les précautions appropriées lors de la manipulation, les électrolytes solides à base de soufre se révèlent être de bons candidats pour une utilisation dans les batteries tout-solide, grâce à leur conductivité ionique élevée et leurs propriétés mécaniques appropriées. Cependant, de nombreux verrous doivent encore être levés. En effet, la réactivité des SSEs avec les matériaux actifs, ainsi que la nécessité d'appliquer une forte pression lors du cyclage restent des freins à leur développement. De plus, l'utilisation du silicium est encore limitée en raison de son expansion volumique d'environ 300% lors de sa lithiation. Diverses stratégies sont envisagées pour atténuer ce problème, notamment la structuration de l'électrode composite ou du matériau silicium lui-même.

C'est dans ce contexte que se sont inscrits mes travaux de thèse, qui portent sur la sélection et l'optimisation d'anodes silicium pour batteries tout-solide. Plusieurs aspects ont été étudiés et optimisés, et les principales conclusions sont détaillées ci-dessous.

Optimisation du système utilisé

J'ai d'abord identifié les paramètres clés pour la fabrication d'électrodes composites performantes: la composition de l'électrode composite, pour obtenir des réseaux conducteurs ionique et électronique robustes, la nature et la morphologie de l'additif conducteur, pour limiter la décomposition de l'électrolyte solide et maintenir un bon contact électronique, et l'épaisseur maximale de l'électrode composite, pour réduire les limitations liées à la diffusion.

La fabrication des électrodes composites à base de silicium a également été optimisée grâce au développement d'un procédé d'enduction, compatible avec les attentes des industriels. En m'appuyant sur les travaux de Marian PERREY à l'électrode positive, j'ai sélectionné le solvant, la quantité de liant, le collecteur de courant et l'additif conducteur appropriés pour l'enduction des électrodes à base de silicium. Par rapport aux électrodes à base de poudre, il s'avère que les électrodes enduites permettent une véritable amélioration des performances électrochimiques, notamment au niveau de la capacité spécifique et de la stabilité du cyclage.

Sélection de matériaux performants

Le choix de l'électrolyte solide ne repose pas uniquement sur sa valeur de conductivité ionique, il doit surtout se faire en fonction de sa réactivité avec les autres éléments du système étudié. La comparaison entre deux SSEs m'a permis de choisir $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, qui a été utilisé tout au long de ma thèse.

Une fois l'électrolyte solide choisi, j'ai étudié sa compatibilité avec différents matériaux silicium, commerciaux ou synthétisés au laboratoire et différents par leur taille et leur morphologie, a été étudiée. Par une étude approfondie de trois de ces matériaux, à savoir les μSi , les SiNWs et les SiNPsC, j'ai pu mettre en lumière les principaux facteurs à prendre en compte lors du choix d'un matériau silicium. La taille du matériau joue un rôle crucial sur les performances électrochimiques en agissant sur l'homogénéité de l'électrode composite et sur la stabilité structurelle du matériau silicium lors du cyclage. Contrairement aux particules nanométriques, les μSi ne favorisent pas une bonne homogénéité de l'électrode composite, ce qui entraîne une distribution de courant inégale et la formation d'une SEI plus épaisse aux points de contacts entre l'électrolyte et les particules de μSi . De plus, lors du cyclage, ce matériau va également se fissurer et créer des espaces vides entre les particules. J'ai aussi montré par des mesures d'impédance que la morphologie du silicium a également

un impact sur les performances électrochimiques, en influant sur la diffusion du lithium au sein de l'électrode composite.

Mes premiers résultats sur l'utilisation de matériau composite Si/C sont également très prometteurs, en particulier pour les SiNWs/Gr, qui permettent de grandement améliorer la stabilité du cyclage par rapport aux SiNWs seuls.

Réactivité silicium – électrolyte solide à base de soufre

L'étude de l'influence du stockage des poudres composites à base de μSi avec une surface à base de silicium oxydé et de SiNWs avec une surface à base de phényles a révélé que la réactivité spontanée entre le silicium et le LPSCI dépend de l'état de surface des particules de silicium. Pour m'assurer que cette réactivité spontanée dépend de l'état de surface et pas de la taille ou la morphologie du silicium, j'ai mis en place un procédé de modification de la surface des μSi . Mes caractérisations électrochimiques et par XPS indiquent que l'oxyde de silicium est instable au contact du LPSCI, même avant cyclage. Le silicium protégé par une couche hydrophobe de phényles ne montre pas ce vieillissement, mais il n'est pas encore clair si cela est dû à une réactivité empêchée ou au contraire immédiate.

Cellules Li-ion

En collaboration avec Marian PERREY, nous avons développé un procédé d'enduction des électrodes composites et de la couche d'électrolyte solide, compatible avec les techniques industrielles d'assemblage des batteries Li-ion. Cela a permis de réaliser le passage d'un système tout densifié de 0.4 cm^2 à un système tout-enduit de 10 cm^2 , en améliorant considérablement la stabilité en cyclage tout en diminuant drastiquement la pression de cyclage, de 127 MPa à seulement 1 MPa. Cette stabilité est en partie expliquée par une résistance fortement réduite et qui reste faible au cours du cyclage. Nous pensons que le procédé améliore d'abord sensiblement l'homogénéité des électrodes composites, ce qui réduit les contraintes mécaniques dans la batterie en cyclage, et donc son vieillissement. De plus, l'étape de densification du système à 390 MPa permettrait de garantir un bon contact initial entre les différents éléments de la cellule tout-enduit, et de le maintenir en cours du cyclage. Nous avons assemblé des batteries de capacité réversible de 16 mAh, au lieu de 0.8 mAh pour le format sous presse précédemment utilisé, avec une rétention de capacité de 79 % au 160^{ème} cycle contre seulement 40 %. Pour obtenir ces performances, nous avons d'abord optimisé le ratio n/p, la taille des particules d'électrolyte dans l'électrode positive, l'épaisseur de la SEL et la manière d'appliquer une pression uniforme sur une surface de 10 cm^2 .

Pour aller plus loin dans cette étude, je propose plusieurs axes de recherche à explorer. L'un d'entre eux serait au niveau de la compréhension de la réactivité entre le silicium et l'électrolyte solide à base de soufre. Il pourrait en effet être intéressant de tester des SiNWs obtenus par une méthode de croissance sans phényles, par CVD pour compléter l'étude. Il serait également pertinent d'étudier la réactivité en cyclage, de la même manière que ce qui a pu être fait pour les électrodes positives¹⁵⁷, en couplant les caractérisations électrochimiques par EIS avec par exemple des analyses XPS.

Au niveau des cellules Li-ion enduites, plusieurs stratégies peuvent être envisagées pour améliorer les performances. Tout d'abord, au niveau de l'électrode à base de silicium, je pense que l'utilisation des nanotubes de carbone en tant qu'additif conducteur peut être très intéressante pour augmenter la quantité de silicium présente dans l'électrode, et donc la densité d'énergie. Il serait également intéressant de tester l'enduction avec les matériaux composites SiNWs/Gr, car ce sont ceux

qui ont montré la plus grande stabilité en cyclage dans les cellules tout-densifiées. De plus, l'électrode positive pourrait être améliorée en utilisant par exemple de la NMC 811 protégée, comme cela se fait dans la littérature^{6,47,142}. Le procédé de fabrication des cellules souples nécessite également de nombreuses optimisations, comme détaillé dans le chapitre 5. Je pense qu'il est important d'identifier les phénomènes permettant aux cellules de cycliser sous une pression de 1 MPa ainsi que de comprendre pourquoi la première efficacité coulombique est si faible. Des premières expériences par SANS (Small-angle neutron scattering) ont été réalisées en juin en collaboration avec Guilhem PARADOL dans le but d'obtenir plus d'informations à ce sujet. Les résultats de ces expériences sont actuellement en cours d'analyse.

Références

Références

1. Paris Agreement to the United Nations Framework Convention on Climate Change. https://unfccc.int/files/essential_background/convention/application/pdf/french_paris_agreement.pdf (2015).
2. Ministère de la transition énergétique. Engagements de l'Union européenne. *Chiffres clés du climat décembre 2022* <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-du-climat-decembre-2022/21-engagements-de-lunion-europeenne.php> (2022).
3. Direction générale de la communication du parlement européen. Qu'est-ce que la neutralité carbone et comment l'atteindre d'ici 2050 ? https://www.europarl.europa.eu/pdfs/news/expert/2019/10/story/20190926STO62270/20190926STO62270_fr.pdf
https://www.europarl.europa.eu/pdfs/news/expert/2019/10/story/20190926STO62270/20190926STO62270_fr.pdf (2023).
4. Insee. Émissions de gaz à effet de serre par activité | Insee. <https://www.insee.fr/fr/statistiques/2015759#tableau-figure1>.
5. Interdiction de l'UE sur la vente de voitures neuves à partir de 2035 expliquée | Actualité | Parlement européen. <https://www.europarl.europa.eu/news/fr/headlines/economy/20221019STO44572/interdiction-de-l-ue-sur-la-vente-de-voitures-neuves-a-partir-de-2035-expliquee> (2022).
6. Cao, D. *et al.* Long-Cycling Sulfide-Based All-Solid-State Batteries Enabled by Electrochemo-Mechanically Stable Electrodes. *Advanced Materials* **34**, 2200401 (2022).
7. Whittingham, M. S. & Gamble, F. R. The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides. *Materials Research Bulletin* **10**, 363–371 (1975).
8. Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. & Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$) : a new cathode material for batteries of high energy. **15**,.
9. R Yazami & P. Touzain. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. doi:10.1016/0378-7753(83)87040-2.
10. Julien, C. M., Mauger, A., Zaghbi, K. & Groult, H. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics* **2**, 132–154 (2014).
11. Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. & Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* **18**, 252–264 (2015).
12. Ohzuku, T. & Brodd, R. J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **174**, 449–456 (2007).
13. Cheng, X.-B., Zhang, R., Zhao, C.-Z. & Zhang, Q. Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review. *Chem. Rev.* **117**, 10403–10473 (2017).
14. Cheng, X.-B., Zhao, C.-Z., Yao, Y.-X., Liu, H. & Zhang, Q. Recent Advances in Energy Chemistry between Solid-State Electrolyte and Safe Lithium-Metal Anodes. *Chem* **5**, 74–96 (2019).
15. Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. & Tarascon, J.-M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature* **407**, 496–499 (2000).
16. Bhatt, M. D. & Lee, J. Y. High capacity conversion anodes in Li-ion batteries: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 10852–10905 (2019).

17. Wu, Y., Huang, X., Huang, L. & Chen, J. Strategies for Rational Design of High-Power Lithium-ion Batteries. *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS* **4**, 19–45 (2021).
18. Obrovac, M. N. & Chevrier, V. L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **114**, 11444–11502 (2014).
19. Li, J. & Dahn, J. R. An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si. *J. Electrochem. Soc.* **154**, A156 (2007).
20. Key, B. *et al.* Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9239–9249 (2009).
21. Limthongkul, P., Jang, Y.-I., Dudney, N. J. & Chiang, Y.-M. Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage. *Acta Materialia* **51**, 1103–1113 (2003).
22. Obrovac, M. N. & Krause, L. J. Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder. *J. Electrochem. Soc.* **154**, A103 (2007).
23. Pharr, M., Suo, Z. & Vlassak, J. J. Variation of stress with charging rate due to strain-rate sensitivity of silicon electrodes of Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **270**, 569–575 (2014).
24. Wetjen, M. *et al.* Morphological Changes of Silicon Nanoparticles and the Influence of Cutoff Potentials in Silicon-Graphite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **165**, A1503–A1514 (2018).
25. Wu, H. & Cui, Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. *Nano Today* **7**, 414–429 (2012).
26. Kwon, T., Choi, J. W. & Coskun, A. The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 2145–2164 (2018).
27. Li, H. A High Capacity Nano-Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2**, 547 (1999).
28. Liu, X. H. *et al.* Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation. *ACS Nano* **6**, 1522–1531 (2012).
29. Okuno, R., Yamamoto, M., Kato, A. & Takahashi, M. Stable Cyclability Caused by Highly Dispersed Nanoporous Si Composite Anodes with Sulfide-based Solid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 140522 (2020).
30. Lee, J.-I. *et al.* High-performance silicon-based multicomponent battery anodes produced via synergistic coupling of multifunctional coating layers. *Energy Environ. Sci.* **8**, 2075–2084 (2015).
31. Abel, P. R. *et al.* Nanostructured Si_(1-x)Ge_x for Tunable Thin Film Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Nano* **7**, 2249–2257 (2013).
32. Kasavajjula, U., Wang, C. & Appleby, A. J. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of Power Sources* **163**, 1003–1039 (2007).
33. Tian, Y. *et al.* Promises and Challenges of Next-Generation “Beyond Li-ion” Batteries for Electric Vehicles and Grid Decarbonization. *Chem. Rev.* **121**, 1623–1669 (2021).
34. Shoji, M., Cheng, E. J., Kimura, T. & Kanamura, K. Recent progress for all solid state battery using sulfide and oxide solid electrolytes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52**, 103001 (2019).
35. Sun, C., Liu, J., Gong, Y., Wilkinson, D. P. & Zhang, J. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy* **33**, 363–386 (2017).
36. Ma, J., Chen, B., Wang, L. & Cui, G. Progress and prospect on failure mechanisms of solid-state lithium batteries. *Journal of Power Sources* **392**, 94–115 (2018).

37. Mizuno, F., Yada, C. & Iba, H. Solid-State Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles. in *Lithium-Ion Batteries* 273–291 (Elsevier, 2014). doi:10.1016/B978-0-444-59513-3.00012-1.
38. Xu, G., Huang, L., Lu, C., Zhou, X. & Cui, G. Revealing the multilevel thermal safety of lithium batteries. *Energy Storage Materials* **31**, 72–86 (2020).
39. Ren, D. *et al.* Investigating the relationship between internal short circuit and thermal runaway of lithium-ion batteries under thermal abuse condition. *Energy Storage Materials* **34**, 563–573 (2021).
40. Feng, X. *et al.* Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review. *Energy Storage Materials* **10**, 246–267 (2018).
41. Zhang, S., Li, S. & Lu, Y. Designing safer lithium-based batteries with nonflammable electrolytes: A review. *eScience* **1**, 163–177 (2021).
42. Samsung is recalling the Galaxy Note 7 worldwide over battery problem. <https://money.cnn.com/2016/09/02/technology/samsung-galaxy-note-7-recall/index.html>.
43. Plug-in electric vehicle fire incidents. *Wikipedia* (2023).
44. Cheng, E. J., Sharafi, A. & Sakamoto, J. Intergranular Li metal propagation through polycrystalline Li₆.₂₅Al₀.₂₅La₃Zr₂O₁₂ ceramic electrolyte. *Electrochimica Acta* **223**, 85–91 (2017).
45. Porz, L. *et al.* Mechanism of Lithium Metal Penetration through Inorganic Solid Electrolytes. *Advanced Energy Materials* **7**, 1701003 (2017).
46. Han, F. *et al.* High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes. *Nat Energy* **4**, 187–196 (2019).
47. Cao, D., Sun, X., Wang, Y. & Zhu, H. Bipolar stackings high voltage and high cell level energy density sulfide based all-solid-state batteries. *Energy Storage Materials* **48**, 458–465 (2022).
48. Gurung, A. *et al.* A review on strategies addressing interface incompatibilities in inorganic all-solid-state lithium batteries. *Sustainable Energy Fuels* **3**, 3279–3309 (2019).
49. Lim, H.-D. *et al.* A review of challenges and issues concerning interfaces for all-solid-state batteries. *Energy Storage Materials* **25**, 224–250 (2020).
50. Wright, P. V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide). *British Polymer Journal* **7**, 319–327 (1975).
51. Quartarone, E. & Mustarelli, P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 2525–2540 (2011).
52. Fergus, J. W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **195**, 4554–4569 (2010).
53. Agrawal, R. C. & Pandey, G. P. Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 223001 (2008).
54. Li, S. *et al.* Progress and Perspective of Ceramic/Polymer Composite Solid Electrolytes for Lithium Batteries. *Advanced Science* **7**, 1903088 (2020).
55. Xu, L. *et al.* Interfaces in Solid-State Lithium Batteries. *Joule* **2**, 1991–2015 (2018).
56. Takeda, Y., Yamamoto, O. & Imanishi, N. Lithium Dendrite Formation on a Lithium Metal Anode from Liquid, Polymer and Solid Electrolytes. *Electrochemistry* **84**, 210–218 (2016).
57. Kumar, B. *et al.* Structural evolution and conductivity of PEO:LiBF₄–MgO composite electrolytes. *Electrochimica Acta* **46**, 1515–1521 (2001).

58. Kumar, B. & Scanlon, L. G. Polymer–ceramic composite electrolytes: conductivity and thermal history effects. *Solid State Ionics* (1999).
59. Borghini, M. C., Mastragostino, M., Passerini, S. & Scrosati, B. Electrochemical Properties of Polyethylene Oxide - Li [(CF₃SO₂)₂N] - Gamma - LiAlO₂ Composite Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2118–2121 (1995).
60. Lin, D. *et al.* High Ionic Conductivity of Composite Solid Polymer Electrolyte via In Situ Synthesis of Monodispersed SiO₂ Nanospheres in Poly(ethylene oxide). *Nano Lett.* **16**, 459–465 (2016).
61. Keller, M. *et al.* Electrochemical performance of a solvent-free hybrid ceramic-polymer electrolyte based on Li₇La₃Zr₂O₁₂ in P(EO) 15 LiTFSI. *Journal of Power Sources* **353**, 287–297 (2017).
62. Langer, F., Bardenhagen, I., Glenneberg, J. & Kun, R. Microstructure and temperature dependent lithium ion transport of ceramic–polymer composite electrolyte for solid-state lithium ion batteries based on garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Solid State Ionics* **291**, 8–13 (2016).
63. Tao, X. *et al.* Solid-State Lithium–Sulfur Batteries Operated at 37 °C with Composites of Nanostructured Li₇La₃Zr₂O₁₂/Carbon Foam and Polymer. *Nano Lett.* **17**, 2967–2972 (2017).
64. Dirican, M., Yan, C., Zhu, P. & Zhang, X. Composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **136**, 27–46 (2019).
65. Liu, X., Li, X., Li, H. & Wu, H. B. Recent Progress of Hybrid Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries. *Chemistry – A European Journal* **24**, 18293–18306 (2018).
66. Zhang, Q. *et al.* Sulfide-Based Solid-State Electrolytes: Synthesis, Stability, and Potential for All-Solid-State Batteries. *Advanced Materials* **31**, 1901131 (2019).
67. Kanno, R. & Murayama, M. Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON. *Journal of The Electrochemical Society.* **148** A742 (2001).
68. Lian, P.-J. *et al.* Inorganic sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium secondary batteries. *J. Mater. Chem. A* **7**, 20540–20557 (2019).
69. Chen, S. *et al.* Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application. *Energy Storage Materials* **14**, 58–74 (2018).
70. Wang, X., He, K., Li, S., Zhang, J. & Lu, Y. Realizing high-performance all-solid-state batteries with sulfide solid electrolyte and silicon anode: A review. *Nano Research* (2022) doi:10.1007/s12274-022-4526-9.
71. Wu, J., Liu, S., Han, F., Yao, X. & Wang, C. Lithium/Sulfide All-Solid-State Batteries using Sulfide Electrolytes. *Advanced Materials* **33**, 2000751 (2021).
72. Sano, H. *et al.* AC Impedance Analysis of the Degeneration and Recovery of Argyrodite Sulfide-Based Solid Electrolytes under Dry-Room-Simulated Condition. *Electrochemistry* **90**, 037012–037012 (2022).
73. Morino, Y. *et al.* Degradation of an argyrodite-type sulfide solid electrolyte by a trace of water: A spectroscopic analysis. *Solid State Ionics* **392**, 116162 (2023).
74. Muramatsu, H., Hayashi, A., Ohtomo, T., Hama, S. & Tatsumisago, M. Structural change of Li₂S–P₂S₅ sulfide solid electrolytes in the atmosphere. *Solid State Ionics* **182**, 116–119 (2011).
75. Nikodimos, Y., Huang, C.-J., Taklu, B. W., Su, W.-N. & Hwang, B. J. Chemical stability of sulfide solid-state electrolytes: stability toward humid air and compatibility with solvents and binders. *Energy Environ. Sci.* **15**, 991–1033 (2022).
76. Jonderian, A. & McCalla, E. The role of metal substitutions in the development of Li batteries, part II: solid electrolytes. *Mater. Adv.* **2**, 2846–2875 (2021).

77. Wang, C. *et al.* All-solid-state lithium batteries enabled by sulfide electrolytes: from fundamental research to practical engineering design. *Energy Environ. Sci.* **14**, 2577–2619 (2021).
78. Hayashi, A., Hama, S., Morimoto, H., Tatsumisago, M. & Minami, T. Preparation of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Amorphous Solid Electrolytes by Mechanical Milling. *Journal of the American Ceramic Society* **84**, 477–79 (2001).
79. Rangasamy, E. *et al.* An Iodide-Based $\text{Li}_{7/2}\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ Superionic Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1384–1387 (2015).
80. Adeli, P. *et al.* Boosting Solid-State Diffusivity and Conductivity in Lithium Superionic Argyrodites by Halide Substitution. *Angewandte Chemie International Edition* **58**, 8681–8686 (2019).
81. Deiseroth, H.-J. *et al.* $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: A Class of Crystalline Li-Rich Solids With an Unusually High Li^+ Mobility. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 755–758 (2008).
82. Boulineau, S., Courty, M., Tarascon, J.-M. & Viallet, V. Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X=Cl, Br, I) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application. *Solid State Ionics* **221**, 1–5 (2012).
83. Jung, W. D. *et al.* Superionic Halogen-Rich Li-Argyrodites Using In Situ Nanocrystal Nucleation and Rapid Crystal Growth. *Nano Lett.* **20**, 2303–2309 (2020).
84. Dietrich, C. *et al.* Lithium ion conductivity in $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glasses – building units and local structure evolution during the crystallization of superionic conductors Li_3PS_4 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ and $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$. *J. Mater. Chem. A* **5**, 18111–18119 (2017).
85. Weber, D. A. *et al.* Structural Insights and 3D Diffusion Pathways within the Lithium Superionic Conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. *Chem. Mater.* **28**, 5905–5915 (2016).
86. Hood, Z. D. *et al.* Structural and electrolyte properties of $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$. *Solid State Ionics* **284**, 61–70 (2016).
87. Kato, Y. *et al.* Synthesis, structure and lithium ionic conductivity of solid solutions of $\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{1-x}\text{M}_x)\text{P}_2\text{S}_{12}$ (M = Si, Sn). *Journal of Power Sources* **271**, 60–64 (2014).
88. Seino, Y. *et al.* Analysis of the structure and degree of crystallisation of $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ glass ceramic. *J. Mater. Chem. A* **3**, 2756–2761 (2015).
89. Kaup, K., Zhou, L., Huq, A. & Nazar, L. F. Impact of the Li substructure on the diffusion pathways in alpha and beta Li_3PS_4 : an *in situ* high temperature neutron diffraction study. *J. Mater. Chem. A* **8**, 12446–12456 (2020).
90. Homma, K. *et al.* Crystal structure and phase transitions of the lithium ionic conductor Li_3PS_4 . *Solid State Ionics* **182**, 53–58 (2011).
91. Tan, D. H. S. *et al.* Enabling Thin and Flexible Solid-State Composite Electrolytes by the Scalable Solution Process. *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 6542–6550 (2019).
92. Lee, K. *et al.* Selection of Binder and Solvent for Solution-Processed All-Solid-State Battery. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A2075–A2081 (2017).
93. Ruhl, J., Riegger, L. M., Ghidui, M. & Zeier, W. G. Impact of Solvent Treatment of the Superionic Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ on Solid-State Battery Performance. *Advanced Energy and Sustainability Research* **2**, 2000077 (2021).
94. Wang, X., Ye, L., Nan, C.-W. & Li, X. Effect of Solvents on a $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -Based Composite Electrolyte via Solution Method for Solid-State Battery Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 46627–46634 (2022).
95. Lim, H.-D. *et al.* Solid Electrolyte Layers by Solution Deposition. *Advanced Materials Interfaces* **5**, 1701328 (2018).

96. Kim, K. T. *et al.* Tailoring Slurries Using Cosolvents and Li Salt Targeting Practical All-Solid-State Batteries Employing Sulfide Solid Electrolytes. *Advanced Energy Materials* **11**, 2003766 (2021).
97. Yamamoto, M., Terauchi, Y., Sakuda, A. & Takahashi, M. Slurry mixing for fabricating silicon-composite electrodes in all-solid-state batteries with high areal capacity and cycling stability. *Journal of Power Sources* **402**, 506–512 (2018).
98. Oh, D. Y. *et al.* Single-step wet-chemical fabrication of sheet-type electrodes from solid-electrolyte precursors for all-solid-state lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **5**, 20771–20779 (2017).
99. Oh, D. Y. *et al.* Slurry-Fabricable Li⁺-Conductive Polymeric Binders for Practical All-Solid-State Lithium-Ion Batteries Enabled by Solvate Ionic Liquids. *Advanced Energy Materials* **9**, 1802927 (2019).
100. Yubuchi, S., Uematsu, M., Deguchi, M., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. Lithium-Ion-Conducting Argyrodite-Type Li₆PS₅X (X = Cl, Br, I) Solid Electrolytes Prepared by a Liquid-Phase Technique Using Ethanol as a Solvent. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 3622–3629 (2018).
101. Lee, K., Lee, J., Choi, S., Char, K. & Choi, J. W. Thiol–Ene Click Reaction for Fine Polarity Tuning of Polymeric Binders in Solution-Processed All-Solid-State Batteries. *ACS Energy Lett.* **4**, 94–101 (2019).
102. Jing, S. *et al.* Toward the Practical and Scalable Fabrication of Sulfide-Based All-Solid-State Batteries: Exploration of Slurry Process and Performance Enhancement Via the Addition of LiClO₄. *Advanced Functional Materials*, 2214274 (2023).
103. Wang, S. *et al.* High-Conductivity Argyrodite Li₆PS₅Cl Solid Electrolytes Prepared via Optimized Sintering Processes for All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 42279–42285 (2018).
104. Lee, J., Lee, T., Char, K., Kim, K. J. & Choi, J. W. Issues and Advances in Scaling up Sulfide-Based All-Solid-State Batteries. *Acc. Chem. Res.* **54**, 3390–3402 (2021).
105. Hayashi, A., Muramatsu, H., Ohtomo, T., Hama, S. & Tatsumisago, M. Improved chemical stability and cyclability in Li₂S–P₂S₅–P₂O₅–ZnO composite electrolytes for all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **591**, 247–250 (2014).
106. Xu, J. *et al.* Water-Stable Sulfide Solid Electrolyte Membranes Directly Applicable in All-Solid-State Batteries Enabled by Superhydrophobic Li⁺-Conducting Protection Layer. *Advanced Energy Materials* **12**, 2102348 (2022).
107. Chen, Y.-T. *et al.* Investigating dry room compatibility of sulfide solid-state electrolytes for scalable manufacturing. *J. Mater. Chem. A* **10**, 7155–7164 (2022).
108. Peled, E. & Menkin, S. Review—SEI: Past, Present and Future. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A1703–A1719 (2017).
109. Zhu, Y., He, X. & Mo, Y. Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 23685–23693 (2015).
110. Tan, D. H. S. *et al.* Elucidating Reversible Electrochemical Redox of Li₆PS₅Cl Solid Electrolyte. *ACS Energy Lett.* **4**, 2418–2427 (2019).
111. Schwietert, T. K. *et al.* Clarifying the relationship between redox activity and electrochemical stability in solid electrolytes. *Nat. Mater.* **19**, 428–435 (2020).
112. Han, F., Zhu, Y., He, X., Mo, Y. & Wang, C. Electrochemical Stability of Li₁₀GeP₂S₁₂ and Li₇La₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolytes. *Advanced Energy Materials* **6**, 1501590 (2016).

113. Mangani, L. R. & Villevieille, C. Mechanical vs. chemical stability of sulphide-based solid-state batteries. Which one is the biggest challenge to tackle? Overview of solid-state batteries and hybrid solid state batteries. *J. Mater. Chem. A* **8**, 10150–10167 (2020).
114. Wu, X. *et al.* Operando Visualization of Morphological Dynamics in All-Solid-State Batteries. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1901547 (2019).
115. Sakuda, A., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. Sulfide Solid Electrolyte with Favorable Mechanical Property for All-Solid-State Lithium Battery. *SCIENTIFIC REPORTS* **5** (2013).
116. Kato, A., Yamamoto, M., Sakuda, A., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. Mechanical Properties of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Glasses with Lithium Halides and Application in All-Solid-State Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 1002–1007 (2018).
117. Fitzhugh, W., Ye, L. & Li, X. The effects of mechanical constriction on the operation of sulfide based solid-state batteries. *J. Mater. Chem. A* **7**, 23604–23627 (2019).
118. Zhang, W. *et al.* (Electro)chemical expansion during cycling: monitoring the pressure changes in operating solid-state lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* **5**, 9929–9936 (2017).
119. Li, Y. *et al.* Interface engineering for composite cathodes in sulfide-based all-solid-state lithium batteries. *Journal of Energy Chemistry* **60**, 32–60 (2021).
120. Santhosha, A. L., Medenbach, L., Buchheim, J. R. & Adelhelm, P. The Indium–Lithium Electrode in Solid-State Lithium-Ion Batteries: Phase Formation, Redox Potentials, and Interface Stability. *Batteries & Supercaps* **2**, 524–529 (2019).
121. Zheng, B. *et al.* Unraveling (electro)-chemical stability and interfacial reactions of $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ in all-solid-state Li batteries. *Nano Energy* **67**, 104252 (2020).
122. Wu, X., El Kazzi, M. & Villevieille, C. Surface and morphological investigation of the electrode/electrolyte properties in an all-solid-state battery using a $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte. *J Electroceram* **38**, 207–214 (2017).
123. Kasemchainan, J. Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid electrolyte cells. *Nature Materials* **18**, 8 (2019).
124. Cao, D. *et al.* Processing Strategies to Improve Cell-Level Energy Density of Metal Sulfide Electrolyte-Based All-Solid-State Li Metal Batteries and Beyond. *ACS Energy Lett.* **5**, 3468–3489 (2020).
125. Liu, D.-H. *et al.* Developing high safety Li-metal anodes for future high-energy Li-metal batteries: strategies and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 5407–5445 (2020).
126. Han, S. Y. *et al.* Stress evolution during cycling of alloy-anode solid-state batteries. *Joule* **5**, 2450–2465 (2021).
127. Kim, M., Ahn, H., Choi, J. & Kim, W. B. A Rational Design of Silicon-Based Anode for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries: A Review. *Energy Technology*, 2201321 (2023).
128. Yamamoto, M., Terauchi, Y., Sakuda, A., Kato, A. & Takahashi, M. Effects of volume variations under different compressive pressures on the performance and microstructure of all-solid-state batteries. *Journal of Power Sources* **473**, 228595 (2020).
129. Zhao, K. *et al.* Lithium-Assisted Plastic Deformation of Silicon Electrodes in Lithium-Ion Batteries: A First-Principles Theoretical Study. *Nano Lett.* **11**, 2962–2967 (2011).
130. Piper, D. M., Yersak, T. A. & Lee, S.-H. Effect of Compressive Stress on Electrochemical Performance of Silicon Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A77–A81 (2013).
131. Shen, H. *et al.* Tailoring the electronic conductivity of high-loading cathode electrodes for practical sulfide-based all-solid-state batteries. *Advanced Powder Materials* **2**, 100136 (2023).

132. Tron, A., Hamid, R., Zhang, N. & Beutl, A. Rational Optimization of Cathode Composites for Sulfide-Based All-Solid-State Batteries. *Nanomaterials* **13**, 327 (2023).
133. Zhang, W. *et al.* The Detrimental Effects of Carbon Additives in Li₁₀GeP₂S₁₂-Based Solid-State Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 35888–35896 (2017).
134. Trevey, J. E., Rason, K. W., Stoldt, C. R. & Lee, S.-H. Improved Performance of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries Using Nanosilicon Active Material with Multiwalled-Carbon-Nanotubes as a Conductive Additive. *Electrochem. Solid-State Lett.* **13**, A154 (2010).
135. Trevey, J., Jang, J. S., Jung, Y. S., Stoldt, C. R. & Lee, S.-H. Glass–ceramic Li₂S–P₂S₅ electrolytes prepared by a single step ball milling process and their application for all-solid-state lithium–ion batteries. *Electrochemistry Communications* **11**, 1830–1833 (2009).
136. Nagata, H., Akimoto, J. & Kataoka, K. Influence of compositing conditions for Si-composite negative electrodes in sulfide-type all-solid-state lithium-ion batteries. *New J. Chem.* (2023) doi:10.1039/D3NJ00765K.
137. Kim, D. H. *et al.* Sheet-type Li₆PS₅Cl-infiltrated Si anodes fabricated by solution process for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **426**, 143–150 (2019).
138. Noh, S., Nichols, W. T., Cho, M. & Shin, D. Importance of mixing protocol for enhanced performance of composite cathodes in all-solid-state batteries using sulfide solid electrolyte. *J Electroceram* **40**, 293–299 (2018).
139. Ates, T., Keller, M., Kulisch, J., Adermann, T. & Passerini, S. Development of an all-solid-state lithium battery by slurry-coating procedures using a sulfidic electrolyte. *Energy Storage Materials* **17**, 204–210 (2019).
140. Wu, T., Dai, W., Ke, M., Huang, Q. & Lu, L. All-Solid-State Thin Film μ -Batteries for Microelectronics. *Advanced Science* **8**, 2100774 (2021).
141. Miyazaki, R., Ohta, N., Ohnishi, T., Sakaguchi, I. & Takada, K. An amorphous Si film anode for all-solid-state lithium batteries. *Journal of Power Sources* **272**, 541–545 (2014).
142. Tan, D. H. S. *et al.* Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes. *Science* **373**, 1494–1499 (2021).
143. Cangaz, S. *et al.* Enabling High-Energy Solid-State Batteries with Stable Anode Interphase by the Use of Columnar Silicon Anodes. *Adv. Energy Mater.* **11** (2020).
144. Kim, J. Y. *et al.* All-solid-state hybrid electrode configuration for high-performance all-solid-state batteries: Comparative study with composite electrode and diffusion-dependent electrode. *Journal of Power Sources* **518**, 230736 (2022).
145. Cao, D. *et al.* Unveiling the Mechanical and Electrochemical Evolution of Nanosilicon Composite Anodes in Sulfide-Based All-Solid-State Batteries. *Advanced Energy Materials*, 2203969 (2023).
146. Okuno, R., Yamamoto, M., Terauchi, Y. & Takahashi, M. Stable cyclability of porous Si anode applied for sulfide-based all-solid-state batteries. *Energy Procedia* **156**, 183–186 (2019).
147. Okuno, R., Yamamoto, M., Kato, A. & Takahashi, M. Microscopic observation of nanoporous Si-Li₃PS₄ interface in composite anodes with stable cyclability. *Electrochemistry Communications* **130**, 107100 (2021).
148. Dunlap, N. A., Kim, S., Jeong, J. J., Oh, K. H. & Lee, S.-H. Simple and inexpensive coal-tar-pitch derived Si-C anode composite for all-solid-state Li-ion batteries. *Solid State Ionics* **324**, 207–217 (2018).

149. Kim, J. Y. *et al.* Graphite–Silicon Diffusion-Dependent Electrode with Short Effective Diffusion Length for High-Performance All-Solid-State Batteries. *Advanced Energy Materials* **12**, 2103108 (2022).
150. Ashuri, M., He, Q. & Shaw, L. L. Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter. *Nanoscale* **8**, 74–103 (2016).
151. Sun, L. *et al.* Recent progress and future perspective on practical silicon anode-based lithium ion batteries. *Energy Storage Materials* **46**, 482–502 (2022).
152. Su, X. *et al.* Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review. *Advanced Energy Materials* **4**, 1300882 (2014).
153. Kim, J. *et al.* Si nanoparticles embedded in carbon nanofiber sheathed with $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ as an anode material for all-solid-state batteries. *Journal of Power Sources* **510**, 230425 (2021).
154. Yersak, T. A. *et al.* Preparation of Mesoporous Si@PAN Electrodes for Li-Ion Batteries via the In-Situ Polymerization of PAN. *ECS Electrochemistry Letters* **4**, A33–A36 (2015).
155. Strauss, F. *et al.* Influence of electronically conductive additives on the cycling performance of argyrodite-based all-solid-state batteries. *RSC Adv.* **10**, 1114–1119 (2020).
156. Quemén, E. *et al.* Decoupling Parasitic Reactions at the Positive Electrode Interfaces in Argyrodite-Based Systems. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 49284–49294 (2022).
157. Auvergniot, J. *et al.* Interface Stability of Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ toward LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, and LiMn_2O_4 in Bulk All-Solid-State Batteries. *Chem. Mater.* **29**, 3883–3890 (2017).
158. Tang, M. *et al.* Following lithiation fronts in paramagnetic electrodes with in situ magnetic resonance spectroscopic imaging. *Nat Commun* **7**, 13284 (2016).
159. Dunlap, N. A. *et al.* Towards the Commercialization of the All-Solid-State Li-ion Battery: Local Bonding Structure and the Reversibility of Sheet-Style Si-PAN Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 060522 (2020).
160. Poetke, S. *et al.* Nanostructured Si–C Composites As High-Capacity Anode Material For All-Solid-State Lithium-Ion Batteries**. *Batteries & Supercaps* **4**, 1323–1334 (2021).
161. Cao, D. *et al.* Amphipathic Binder Integrating Ultrathin and Highly Ion-Conductive Sulfide Membrane for Cell-Level High-Energy-Density All-Solid-State Batteries. *Advanced Materials* **33**, 2105505 (2021).
162. Riphaut, N. *et al.* Slurry-Based Processing of Solid Electrolytes: A Comparative Binder Study. *J. Electrochem. Soc.* **165**, A3993–A3999 (2018).
163. Sakuda, A. *et al.* All-Solid-State Battery Electrode Sheets Prepared by a Slurry Coating Process. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A2474–A2478 (2017).
164. Nam, Y. J., Oh, D. Y., Jung, S. H. & Jung, Y. S. Toward practical all-solid-state lithium-ion batteries with high energy density and safety: Comparative study for electrodes fabricated by dry- and slurry-mixing processes. *Journal of Power Sources* **375**, 93–101 (2018).
165. Nam, Y. J. *et al.* Bendable and Thin Sulfide Solid Electrolyte Film: A New Electrolyte Opportunity for Free-Standing and Stackable High-Energy All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *Nano Lett.* **15**, 3317–3323 (2015).
166. Kim, M.-J. *et al.* Facile fabrication of solution-processed solid-electrolytes for high-energy-density all-solid-state-batteries by enhanced interfacial contact. *Sci Rep* **10**, 11923 (2020).
167. Kim, D. H. *et al.* Infiltration of Solution-Processable Solid Electrolytes into Conventional Li-Ion-Battery Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Nano Lett.* **17**, 3013–3020 (2017).

168. Li, M. *et al.* Solid-State Lithium–Sulfur Battery Enabled by Thio-LiSICON/Polymer Composite Electrolyte and Sulfurized Polyacrylonitrile Cathode. *Advanced Functional Materials* **30**, 1910123 (2020).
169. Schnell, J. *et al.* All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production. *Journal of Power Sources* **382**, 160–175 (2018).
170. Homann, G. *et al.* High-Voltage All-Solid-State Lithium Battery with Sulfide-Based Electrolyte: Challenges for the Construction of a Bipolar Multicell Stack and How to Overcome Them. *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 3162–3168 (2020).
171. Lee, Y.-G. *et al.* High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver–carbon composite anodes. *Nat Energy* **5**, 299–308 (2020).
172. Singer, C., Schmalzbauer, S. & Daub, R. Influence of the slurry composition on thin-film components for the wet coating process of sulfide-based all-solid-state batteries. *Journal of Energy Storage* **68**, 107703 (2023).
173. Singer, C., Töpfer, H.-C., Günter, F. J. & Reinhart, G. Plant Technology for the Industrial Coating Process for Sulfide-Based All-Solid-State Batteries. *Procedia CIRP* **104**, 56–61 (2021).
174. Singer, C., Schnell, J. & Reinhart, G. Scalable Processing Routes for the Production of All-Solid-State Batteries—Modeling Interdependencies of Product and Process. *Energy Technology* **9**, 2000665 (2021).
175. Cheng, E. J., Sharafi, A. & Sakamoto, J. Intergranular Li metal propagation through polycrystalline Li₆.25Al_{0.25}La₃Zr₂O₁₂ ceramic electrolyte. *Electrochimica Acta* **223**, 85–91 (2017).
176. Lehman, J. H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K. E. & Meunier, V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon* **49**, 2581–2602 (2011).
177. Peigney, A., Laurent, Ch., Flahaut, E., Bacsa, R. R. & Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* **39**, 507–514 (2001).
178. Qin, B. *et al.* Revisiting the Electrochemical Lithiation Mechanism of Aluminum and the Role of Li-rich Phases (Li_{1+x}Al) on Capacity Fading. *ChemSusChem* **12**, 2609–2619 (2019).
179. Poinssot, C. WMF CRITICALITY ASSESSMENT.
180. Beg, S. *et al.* Emergence in the functionalized carbon nanotubes as smart nanocarriers for drug delivery applications. in *Fullerenes, Graphenes and Nanotubes* 105–133 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-813691-1.00004-X.
181. Resonac. VGCF-H / Representative characteristics. <https://www.resonac.com/products/lithiumionbattery-sliding/126/2094.html>.
182. Grandjean, M., Pichardo, M., Biecher, Y., Haon, C. & Chenevier, P. Matching silicon-based anodes with sulfide-based solid-state electrolytes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **580**, 233386 (2023).
183. Vadhva, P. *et al.* Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-Solid-State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook. *ChemElectroChem* **8**, 1930–1947 (2021).
184. Gruet, D. Modélisation cinétique de la spectroscopie d'impédance électrochimique de cellules Li-ion (2018).
185. Lazanas, A. Ch. & Prodromidis, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Meas. Sci. Au* **3**, 162–193 (2023).
186. Vivier, V. & Orazem, M. E. Impedance Analysis of Electrochemical Systems. *Chem. Rev.* **122**, 11131–11168 (2022).

-
187. Lasia, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. (Springer New York, 2014). doi:10.1007/978-1-4614-8933-7.
188. Sakuda, A., Takeuchi, T. & Kobayashi, H. Electrode morphology in all-solid-state lithium secondary batteries consisting of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolytes. *Solid State Ionics* **285**, 112–117 (2016).
189. Bron, P., Johansson, S., Zick, K. & Roling, B. $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$: An Affordable Lithium Superionic Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **4** (2013).
190. Solid Electrolytes for Li-ion Batteries | NEI Corporation. <https://www.neicorporation.com/products/batteries/solid-state-electrolyte/>.
191. Bron, P., Dehnen, S. & Roling, B. $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$ – A low-cost and low-grain-boundary-resistance lithium superionic conductor. *Journal of Power Sources* **329**, 530–535 (2016).
192. Ohno, S. *et al.* How Certain Are the Reported Ionic Conductivities of Thiophosphate-Based Solid Electrolytes? An Interlaboratory Study. *ACS Energy Lett.* **5**, 910–915 (2020).
193. Doux, J.-M. *et al.* Pressure effects on sulfide electrolytes for all solid-state batteries. *J. Mater. Chem. A* **8**, 5049–5055 (2020).
194. Vinado, C. *et al.* Electrochemical and interfacial behavior of all solid state batteries using $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte. *Journal of Power Sources* **396**, 824–830 (2018).
195. Chenevier, P.; Reiss, P.; Burchak, O. Method for Producing Silicon Nanowires. (2015).
196. Burchak, O. *et al.* Scalable chemical synthesis of doped silicon nanowires for energy applications. *Nanoscale* **11**, 22504–22514 (2019).
197. Karuppiah, S. *et al.* A Scalable Silicon Nanowires-Grown-On-Graphite Composite for High-Energy Lithium Batteries. *ACS Nano* **14**, 12006–12015 (2020).
198. Caroline KELLER. Nanofils de silicium à façon pour nanocomposites de batteries Lithium-ion à haute densité d'énergie. (2022).
199. Keller, C. *et al.* Low-Cost Tin Compounds as Seeds for the Growth of Silicon Nanowire–Graphite Composites Used in High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Appl. Energy Mater.* **6**, 5249–5258 (2023).
200. Keller, C. *et al.* Effect of Size and Shape on Electrochemical Performance of Nano-Silicon-Based Lithium Battery. *Nanomaterials* **11**, 307 (2021).
201. Tarhouchi, I., Viallet, V., Vinatier, P. & Ménétrier, M. Electrochemical characterization of $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$: An electrolyte or a negative electrode for solid state Li-ion batteries? *Solid State Ionics* **296**, 18–25 (2016).
202. Wang, Z., Su, Q., Deng, H. & Fu, Y. Composition Dependence of Lithium Diffusion in Lithium Silicide: A Density Functional Theory Study. *ChemElectroChem* **2**, 1292–1297 (2015).
203. Abe, H., Murai, T. & Zaghbi, K. Vapor-grown carbon fiber anode for cylindrical lithium ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* **77**, 110–115 (1999).
204. Zaghbi, K. *et al.* Optimization of the Dimensions of Vapor-Grown Carbon Fiber for Use as Negative Electrodes in Lithium-Ion Rechargeable Cells. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 210–215 (1998).
205. Tatsumi, K. *et al.* A modification in the preparation process of a carbon whisker for the anode performance of lithium rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* **54**, 425–427 (1995).
206. Gruet, D., Delobel, B., Sicsic, D., Lucas, I. T. & Vivier, V. On the electrochemical impedance response of composite insertion electrodes – Toward a better understanding of porous electrodes. *Electrochimica Acta* **295**, 787–800 (2019).
-

207. Gruet, D. *et al.* Electrochemical behavior of pure graphite studied with a powder microelectrode. *Electrochemistry Communications* **95**, 23–27 (2018).
208. Momma, T., Yokoshima, T., Nara, H., Gima, Y. & Osaka, T. Distinction of impedance responses of Li-ion batteries for individual electrodes using symmetric cells. *Electrochimica Acta* **131**, 195–201 (2014).
209. Rana, M. *et al.* Toward Achieving High Areal Capacity in Silicon-Based Solid-State Battery Anodes: What Influences the Rate-Performance? *ACS Energy Lett.* **8**, 3196–3203 (2023).
210. Desrues, A. *et al.* Electrochemical and X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of Early SEI Formation and Evolution on Si and Si@C Nanoparticle-Based Electrodes. *Materials* **15**, 7990 (2022).
211. Itagaki, M., Hatada, Y., Shitanda, I. & Watanabe, K. Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure. *Electrochimica Acta* **55**, 6255–6262 (2010).
212. Jin, Y., Zhu, B., Lu, Z., Liu, N. & Zhu, J. Challenges and Recent Progress in the Development of Si Anodes for Lithium-Ion Battery. *Advanced Energy Materials* **7**, 1700715 (2017).
213. Luo, L., Wu, J., Luo, J., Huang, J. & Dravid, V. P. Dynamics of Electrochemical Lithiation/Delithiation of Graphene-Encapsulated Silicon Nanoparticles Studied by In-situ TEM. *Sci Rep* **4**, 3863 (2014).
214. Komatsu, H. *et al.* Interfacial Stability of Layered $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ Cathodes with Sulfide Solid Electrolytes in All-Solid-State Rechargeable Lithium-Ion Batteries from First-Principles Calculations. *J. Phys. Chem. C* **126**, 17482–17489 (2022).
215. Ma, Y. *et al.* Cycling Performance and Limitations of LiNiO_2 in Solid-State Batteries. *ACS Energy Lett.* **6**, 3020–3028 (2021).
216. Banerjee, A. *et al.* Revealing Nanoscale Solid–Solid Interfacial Phenomena for Long-Life and High-Energy All-Solid-State Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 43138–43145 (2019).
217. Koerver, R. *et al.* Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials – on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries. *Energy Environ. Sci.* **11**, 2142–2158 (2018).
218. Szkop, M., Kliszcz, B. & Kasprzak, A. A. A simple and reproducible protocol of glass surface silanization for TIRF microscopy imaging. *Analytical Biochemistry* **549**, 119–123 (2018).
219. Kim, J. *et al.* High-Performance All-Solid-State Batteries Enabled by Intimate Interfacial Contact Between the Cathode and Sulfide-Based Solid Electrolytes. *Advanced Functional Materials* **33**, 2211355 (2023).
220. Grandjean, Martine *et al.* Low pressure cycling of solid state Li-ion pouch cells based on NMC – Sulfide – nanosilicon chemistry. *Journal of Power Sources* (2023).
221. Baasner, A. *et al.* The Role of Balancing Nanostructured Silicon Anodes and NMC Cathodes in Lithium-Ion Full-Cells with High Volumetric Energy Density. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 020516 (2020).
222. Kasnatscheew, J. *et al.* A Tutorial into Practical Capacity and Mass Balancing of Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A2479–A2486 (2017).
223. Kasnatscheew, J., Wagner, R., Winter, M. & Cekic-Laskovic, I. Interfaces and Materials in Lithium Ion Batteries: Challenges for Theoretical Electrochemistry. *Top Curr Chem (Z)* **376**, 16 (2018).
224. Kondrakov, A. O. *et al.* Charge-Transfer-Induced Lattice Collapse in Ni-Rich NCM Cathode Materials during Delithiation. *J. Phys. Chem. C* **121**, 24381–24388 (2017).
225. Zheng, Y. *et al.* Codependent failure mechanisms between cathode and anode in solid state lithium metal batteries: mediated by uneven ion flux. *Science Bulletin* **68**, 813–825 (2023).

226. Hippauf, F. *et al.* Overcoming binder limitations of sheet-type solid-state cathodes using a solvent-free dry-film approach. *Energy Storage Materials* **21**, 390–398 (2019).
227. Tron, A. *et al.* Film processing of Li6PS5Cl electrolyte using different binders and their combinations. *Journal of Energy Storage* **66**, 107480 (2023).
228. Doux, J.-M. *et al.* Stack Pressure Considerations for Room-Temperature All-Solid-State Lithium Metal Batteries. *Advanced Energy Materials* **10**, 1903253 (2020).
229. Noh, H.-J., Youn, S., Yoon, C. S. & Sun, Y.-K. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni_xCo_yMn_z]O₂ (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **233**, 121–130 (2013).

Annexes

Annexe 1

Tableau compatibilité solvants – LPS

Solvant	Moment dipolaire (μ) (D)	Constante diélectrique (ϵ)	SSE testé et compatibilité	Références
Acétate d'éthyle	1.78	6.08	Li ₃ PS ₄	[1]
Acétonitrile	3.92	36.64	Li ₇ P ₃ S ₁₁	[2]
Anisole	1.38	4.3	Li ₃ PS ₄	[3]
Butanone	2.78	18.56	Li ₇ P ₃ S ₁₁	[2]
Carbonate de diméthyle	1.11	3.09	Li ₇ P ₃ S ₁₁	[2]
Décane	0	1.99	Li ₈ P ₂ S ₉	[4]
Dichloroéthane	2.06	10.1	Li ₈ P ₂ S ₉	[4]
Diglycol diméthyl éther	1.97	7.23	Li ₃ PS ₄	[5]
Diméthoxyéthane	1.16	7.3	Li ₃ PS ₄	[5]
Diméthylsulfoxyde	3.96	47.24	Li ₃ PS ₄	[5]
Dioxane	2.06	2.22	Li ₈ P ₂ S ₉	[4]
Ether dibutylique	1.17	3.08	Li ₃ PS ₄	[6]
Heptane	0	1.92	Li ₃ PS ₄	[6]
N-Méthyl-2-pyrrolidone	4.1	32.55	Li ₇ P ₃ S ₁₁ / Li ₃ PS ₄	[2] / [6]
N-Méthyl-formamide	3.83	189	Li ₃ PS ₄	[5]
N-N-Diméthylformamide	3.82	38.25	Li ₇ P ₃ S ₁₁	[2]
Tétrahydrofurane	1.75	7.52	Li ₇ P ₃ S ₁₁ / Li ₃ PS ₄	[2] / [5],[6],[7]
Toluène	0.37	2.38	Li ₇ P ₃ S ₁₁ / Li ₃ PS ₄	[2] / [6]
Tributylamine	0.78	2.34	Li ₃ PS ₄	[6]
Triéthylamine	0.66	2.42	Li ₃ PS ₄	[6]
p-xylène	0.64	2.27	Li ₇ P ₃ S ₁₁ / Li ₃ PS ₄	[2] / [6]

Tableau compatibilité solvants – LGPS et LPSX

Nom complet	Moment dipolaire (μ) (D)	Constante diélectrique (κ)	SSE testé et compatibilité	Références
Acétate d'éthyle	1.78	6.08	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	[8]
Acétonitrile	3.92	36.64	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ / Li ₆ PS ₅ Cl	[8] / [9],[10]
Carbonate de diméthyle	1.11	3.08	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	[8]
Chloroforme	1.15	4.80	Li ₆ PS ₅ Cl	[10]
Cyclopentanone	3.3	13.58	Li ₆ PS ₅ Cl _{0.5} Br _{0.5}	[11]
Dibromométhane	1.43	7.77	Li ₆ PS ₅ Cl / Li ₆ PS ₅ Cl _{0.5} Br _{0.5}	[10] / [11]
Dichlorométhane	1.6	8.93	Li ₆ PS ₅ Cl	[10]
Diméthylsulfoxyde	3.96	47.24	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	[8]
Éthanol	1.69	25.3	Li ₆ PS ₅ Cl / Li ₆ PS ₅ Br	[9] / [12]
Ether diisopropylique	1.13	3.80	Li ₆ PS ₅ Cl	[13]
Heptane	0	1.92	Li ₆ PS ₅ Cl	[13]
Butanoate d'hexyle	2.1	2.1	Li ₆ PS ₅ Cl _{0.5} Br _{0.5}	[11]
Isobutyl isobutyrate	1.9	6.4	Li ₆ PS ₅ Cl	[14]
Méthanol	1.7	33	Li ₆ PS ₅ Cl	[9]
N-Méthyl-2-pyrrolidone	4.1	32.55	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ / Li ₆ PS ₅ Cl	[8] / [10], [13]
N-N-Diméthylformamide	3.82	38.25	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	[8]
2-propanol	1.58	20.18	Li ₆ PS ₅ Br	[12]
Tert-butanol	1.66	17.26	Li ₆ PS ₅ Br	[12]
Tétrahydrofurane	1.75	7.52	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ / Li ₆ PS ₅ Cl	[8] / [9], [13]
Toluène	0.37	2.38	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ / Li ₆ PS ₅ Cl	[8] / [9],[10]
p-xylène	0.64	2.27	Li ₆ PS ₅ Cl	[13]
o-xylène	0.64	2.56	Li ₆ PS ₅ Cl	[10]

Références

- Nikodimos, Y., Huang, C.-J., Taklu, B. W., Su, W.-N. & Hwang, B. J. Chemical stability of sulfide solid-state electrolytes: stability toward humid air and compatibility with solvents and binders. *Energy Environ. Sci.* 15, 991–1033 (2022).
- Tan, D. H. S. et al. Enabling Thin and Flexible Solid-State Composite Electrolytes by the Scalable Solution Process. *ACS Appl. Energy Mater.* 2, 6542–6550 (2019).
- Yamamoto, M., Terauchi, Y., Sakuda, A. & Takahashi, M. Slurry mixing for fabricating silicon-composite electrodes in all-solid-state batteries with high areal capacity and cycling stability. *Journal of Power Sources* 402, 506–512 (2018).
- Yamamoto, M. et al. Fabrication of composite positive electrode sheet with high active material content and effect of fabrication pressure for all-solid-state battery. *J. Ceram. Soc. Japan* 125, 391–395 (2017).
- Lim, H.-D. et al. Solid Electrolyte Layers by Solution Deposition. *Advanced Materials Interfaces* 5, 1701328 (2018).
- Lee, K. et al. Selection of Binder and Solvent for Solution-Processed All-Solid-State Battery. *J. Electrochem. Soc.* 164, A2075–A2081 (2017).
- Oh, D. Y. et al. Single-step wet-chemical fabrication of sheet-type electrodes from solid-electrolyte precursors for all-solid-state lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 5, 20771–20779 (2017).

8. Wang, X., Ye, L., Nan, C.-W. & Li, X. Effect of Solvents on a Li₁₀GeP₂S₁₂-Based Composite Electrolyte via Solution Method for Solid-State Battery Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14, 46627–46634 (2022).
9. Ruhl, J., Riegger, L. M., Ghidui, M. & Zeier, W. G. Impact of Solvent Treatment of the Superionic Argyrodite Li₆PS₅Cl on Solid-State Battery Performance. *Advanced Energy and Sustainability Research* 2, 2000077 (2021).
10. Oh, D. Y. et al. Slurry-Fabricable Li⁺-Conductive Polymeric Binders for Practical All-Solid-State Lithium-Ion Batteries Enabled by Solvate Ionic Liquids. *Advanced Energy Materials* 9, 1802927 (2019).
11. Kim, K. T. et al. Tailoring Slurries Using Cosolvents and Li Salt Targeting Practical All-Solid-State Batteries Employing Sulfide Solid Electrolytes. *Advanced Energy Materials* 11, 2003766 (2021).
12. Yubuchi, S., Uematsu, M., Deguchi, M., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. Lithium-Ion-Conducting Argyrodite-Type Li₆PS₅X (X = Cl, Br, I) Solid Electrolytes Prepared by a Liquid-Phase Technique Using Ethanol as a Solvent. *ACS Appl. Energy Mater.* 1, 3622–3629 (2018).
13. Lee, K., Lee, J., Choi, S., Char, K. & Choi, J. W. Thiol–Ene Click Reaction for Fine Polarity Tuning of Polymeric Binders in Solution-Processed All-Solid-State Batteries. *ACS Energy Lett.* 4, 94–101 (2019).
14. Jing, S. et al. Toward the Practical and Scalable Fabrication of Sulfide-Based All-Solid-State Batteries: Exploration of Slurry Process and Performance Enhancement Via the Addition of LiClO₄. *Advanced Functional Materials* n/a, 2214274.

Annexe 2

Spectres XPS de l'orbitale C 1s

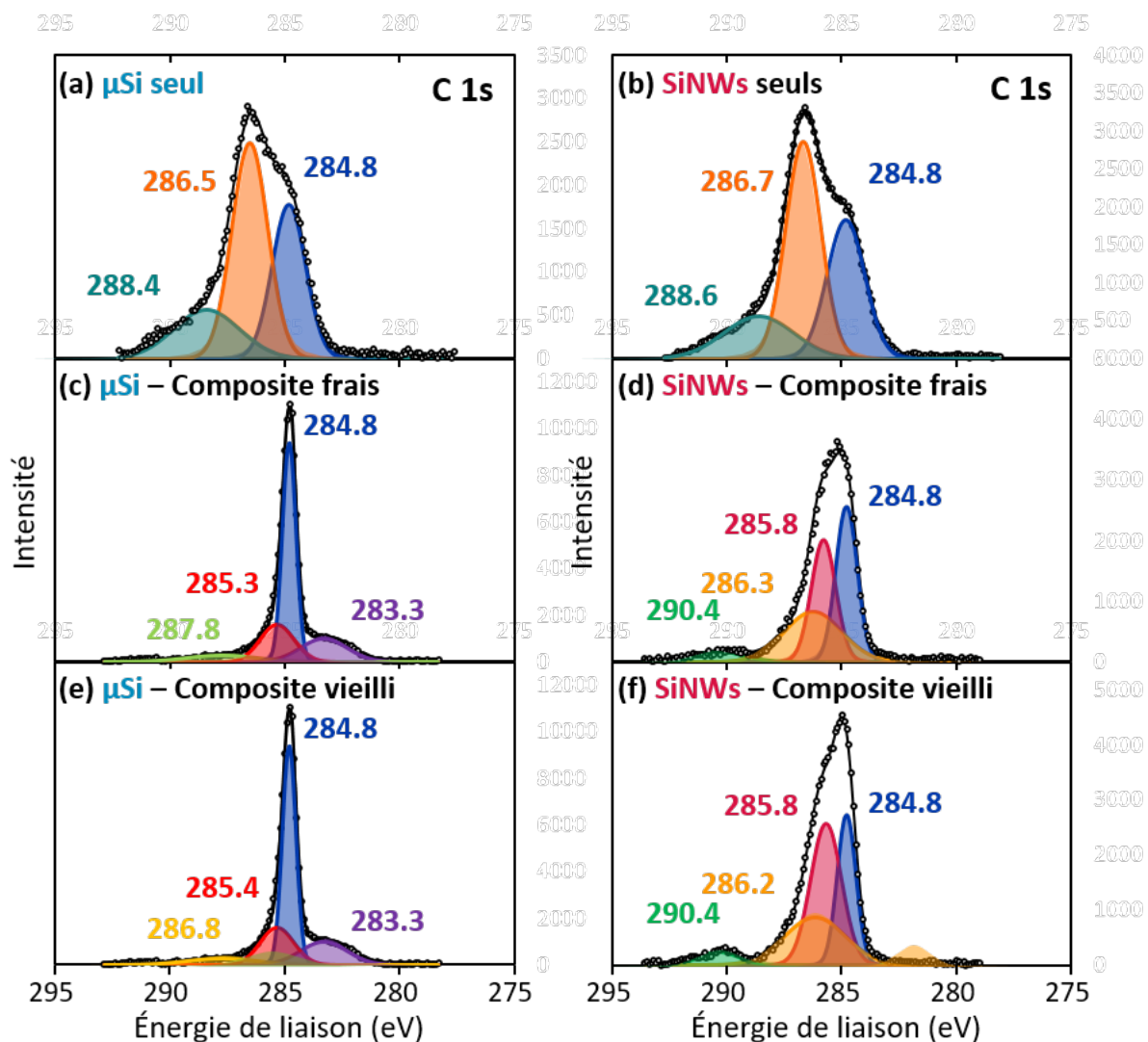


Figure 139 : Spectres XPS de l'orbitale C 1s pour (a) les μ Si seuls, les composites μ Si (c) frais et (e) vieillis, (b) les SiNWs seuls, les composites SiNWs (d) frais et (f) vieillis.

Spectres XPS de l'orbitale O 1s

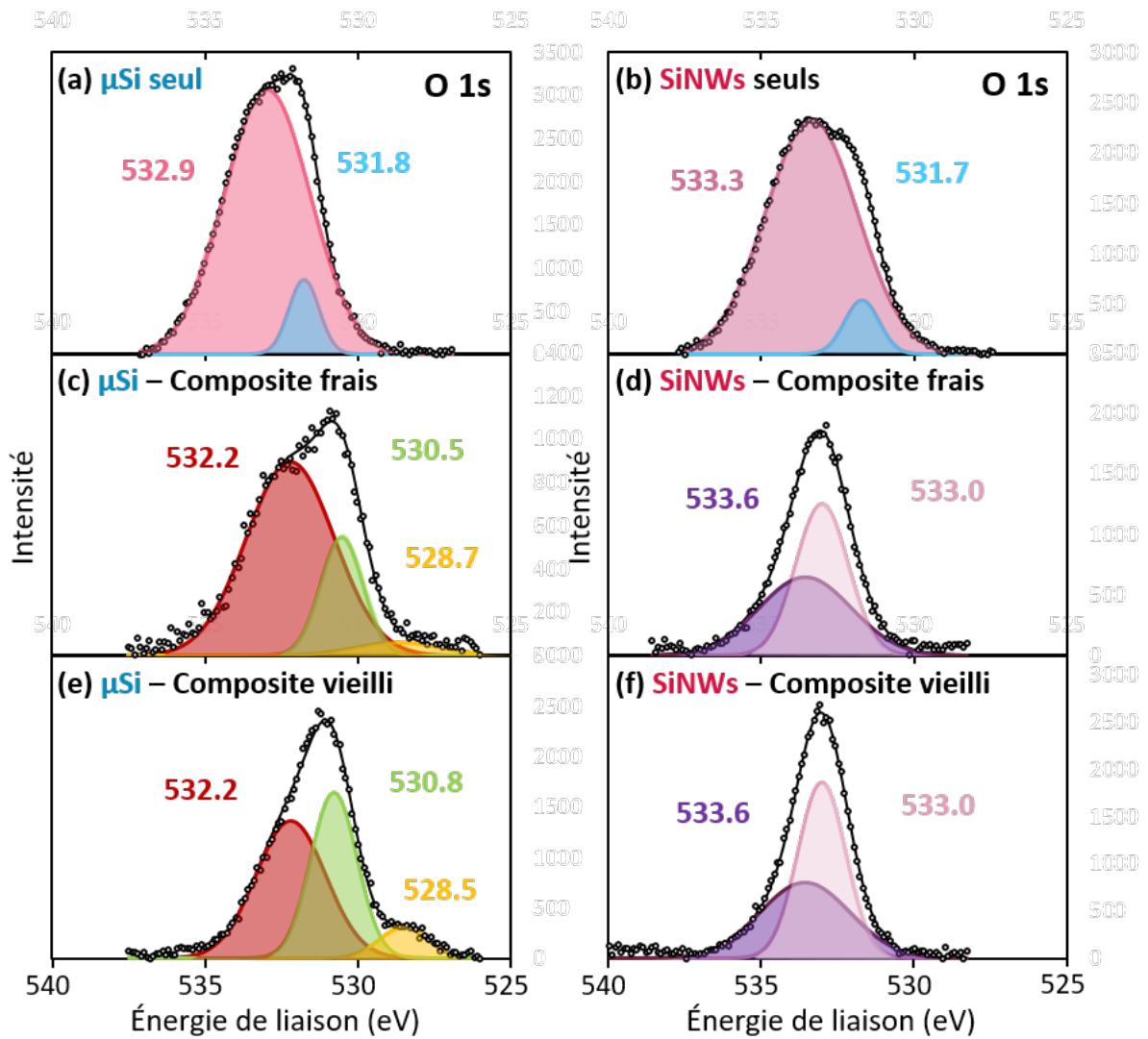


Figure 140 : Figure 1 : Spectres XPS de l'orbitale O 1s pour (a) les μ Si seuls, les composites μ Si (c) frais et (e) vieillis, (b) les SiNWs seuls, les composites SiNWs (d) frais et (f) vieillis.

Abstract

All-solid batteries are considered as a promising next-generation rechargeable energy storage system, with the possibility to enhance energy density in comparison to their liquid electrolyte counterparts. Among the range of solid electrolytes, those containing sulfide compounds have shown great potential due to their high ionic conductivity and appropriate mechanical properties. However, solid-state batteries with sulfide-based electrolyte only cycle correctly when maintained at high pressure, which imposes significant limitations on cell design. Additionally, the reactivity of these sulfides with lithium metal remains a significant challenge to their development. Silicon as the negative electrode material presents an appealing compromise in terms of cost, compatibility, and energy density when compared to lithium metal. Nevertheless, its use remains constrained by its substantial volume expansion during lithiation, a limitation that can be mitigated through structural enhancements in both the electrode and the material itself.

This PhD thesis focuses on the selection and optimisation of silicon anodes for all-solid-state batteries. After the identification of the key parameters of the system used and its optimisation, I studied the compatibility between various silicon materials and sulfide-based solid electrolytes. Different silicon sizes and morphologies are compared in this study, using both commercial and synthesised materials. The degradation mechanisms of composite electrodes depending on the silicon material used were highlighted and identified by using electrochemical characterisation techniques such as galvanostatic cycling and electrochemical impedance spectroscopy. The impact of the silicon's surface condition on the solid electrolyte's decomposition was also examined by combining electrochemical characterisation techniques with XPS analysis. Another aspect of our work involves the implementation of all-solid state batteries with sulfide-based electrolyte into a “pouch cell” configuration. In collaboration with the electrode and cell prototyping laboratory (L2PC) at CEA Grenoble, we have developed a process for the coating of the composite electrodes and the solid electrolyte layer, compatible with standard industrial LIB assembly techniques. We could build 10 cm² solid-state lithium-ion batteries, which cycle under a pressure of 1 MPa only. These cells have achieved a capacity of 16 mAh, a significant improvement compared to the previously used all-pelletized format, which only yielded 0.8 mAh. Furthermore, there has been a remarkable enhancement in the capacity retention, with 79 % of the initial discharge capacity after 160 cycles.

Résumé

Les batteries tout-solide sont considérées comme l'une des prochaines générations de batteries rechargeables car elles permettraient d'améliorer la densité d'énergie par rapport aux batteries à électrolyte liquide. Parmi les différentes familles d'électrolyte solide, ceux à base de soufre ont montré un grand potentiel en raison de leur conductivité ionique élevée et de leurs propriétés mécaniques appropriées. Cependant, les batteries à électrolyte solide sulfure ne cyclent correctement que maintenues sous une forte pression, ce qui implique de fortes contraintes sur le format de cellule. Par ailleurs, la réactivité de ces sulfures avec le lithium métal reste un frein à leur développement. Le silicium à l'électrode négative apporte un bon compromis en termes de prix, de compatibilité et de densité d'énergie par rapport au lithium métal. Son utilisation est encore limitée en raison de sa forte expansion volumique lors de sa lithiation, mais cela peut être minimisé en travaillant à la fois sur la structuration de l'électrode et du matériau.

Cette thèse porte sur la sélection et l'optimisation d'anodes silicium pour batterie tout-solide. Après l'identification des paramètres clés du système utilisé et son optimisation, j'étudie la compatibilité entre différents matériaux silicium et des électrolytes solides à base de soufre. Différentes tailles et morphologies du silicium sont comparées dans cette étude, avec à la fois des matériaux commerciaux et synthétisés au laboratoire. Grâce à des techniques de caractérisations électrochimiques, telles que le cyclage galvanostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, les mécanismes de dégradation des électrodes composites en fonction du matériau silicium utilisé ont pu être mis en évidence et identifiés. L'influence de l'état de surface du silicium sur la décomposition de l'électrolyte solide a également pu être examinée en combinant des techniques de caractérisation électrochimique avec des analyses par XPS. Une autre partie du travail porte sur la mise en œuvre des batteries tout solide à électrolyte sulfure dans un format « pouch cell ». Nous avons développé un procédé d'enduction des électrodes composites et de la couche d'électrolyte solide, compatible avec les techniques industrielles d'assemblage des batteries Li-ion, en collaboration avec le laboratoire prototypage et procédés composants (L2PC) du CEA Grenoble. Ces travaux ont abouti à la fabrication de cellules Li-ion tout enduites de 10 cm², cyclant sous seulement 1 MPa. Des capacités de 16 mAh ont été atteintes, au lieu de 0.8 mAh pour le format sous presse précédemment utilisé, avec une rétention de capacité remarquablement améliorée de 79 % au 160^{ème} cycle.