

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour
l'Énergétique



Département du Génie de Matériaux

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des matériaux

Étude de Synthèse d'électrolyte solide inorganique
NPO-Li pour la stabilité des batteries lithium tout solide

Réalisé par :

Mohamed Cherif Rayane IDDIR
Sondes MAHMAH

Dirigé par :

Promoteur : M. Abdelhak CHERIET (CRTSE)
Encadrant : Dr. Kamel ABADLI (ENP)

Soutenu publiquement le 2 juillet 2024, devant le jury composé de :

Pr. Mohamed CHITROUB	ENP	Président
Pr. Abdelmadjid KASSER	ENP	Examineur
Dr. Chaima ZOUZOU	ENP	Examinatrice

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour
l'Énergétique



Département du Génie de Matériaux

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Étude de Synthèse d'électrolyte solide inorganique
NPO-Li pour la stabilité des batteries lithium tout solide

Réalisé par :

Mohamed Cherif Rayane IDDIR
Sondes MAHMAH

Dirigé par :

Promoteur : M. Abdelhak CHERIET (CRTSE)
Encadrant : Dr. Kamel ABADLI (ENP)

Soutenu publiquement le 2 juillet 2024, devant le jury composé de :

Pr. Mohamed CHITROUB	ENP	Président
Pr. Abdelmadjid KASSER	ENP	Examineur
Dr. Chaima ZOUZOU	ENP	Examinatrice

Remerciements

Au seuil de cette oeuvre académique, nous tenons à exprimer notre gratitude la plus sincère à ceux qui ont éclairé notre chemin de leur savoir, de leur soutien et de leur bienveillance.

En premier lieu, notre reconnaissance va à Mr Cheriet Abdelhak, notre promoteur de mémoire, dont la présence constante, son accompagnement avisé et son soutien chaleureux tout au long de ces mois de travail intensif. Sa capacité à guider et à encourager nous a permis de s'engager avec passion dans ce thème qui nous tient à cœur.

Nous tenons à remercier Mr Abadli Kamel, notre encadrant, dont les conseils judicieux et l'engagement sans faille ont sculpté notre esprit scientifique.

Un remerciement particulier est adressé à l'ensemble des professeurs du département du Génie des Matériaux de l'École Nationale Polytechnique. Leur soutien académique et humain durant nos trois années de spécialité a été essentiel à notre épanouissement et à notre réussite.

Nos pensées reconnaissantes se tournent vers Mr Mebarki Mourad, dont les orientations précieuses et les conseils avisés ont été des joyaux de sagesse, enrichissant notre travail de leur précision. Nous exprimons ainsi notre gratitude envers le personnel du CRTSE, notamment ceux de la division couche mince et interface, dont l'aide technique et l'accueil chaleureux ont facilité notre exploration scientifique.

Un merci spécial et empreint de respect à Mr Malek Ouled Hamou, qui nous a ouvert généreusement les portes du Laboratoire du génie minier, nous permettant ainsi de mener à bien les caractérisations pour notre recherche. Notre reconnaissance la plus profonde est réservée à Yousra Seghaghra, dont l'aide inestimable, le temps dédié ont été essentiels pour la complétude de notre travail.

À tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à façonner cette thèse, notre coeur déborde de gratitude.

Enfin, en hommage à Mr. Boubdallah, On prie Dieu de lui accorder une place dans son vaste paradis, en reconnaissance de son influence et de son héritage indélébiles.

Dédicace

" À ma belle maman, l'étoile flagrante, pour tes sacrifices inlassables tout au long de ma scolarité. Cette thèse est le fruit de ta patience infinie et de ton amour inébranlable. Merci d'avoir été ma première enseignante et mon école.

À mon cher papa, le pilier solide sur lequel je m'appuie. Ton soutien infini pour nous voir toujours viser le meilleur. Ce travail modeste vous est dédié en reconnaissance profonde de tout ce que vous avez sacrifié pour notre bonheur et notre réussite.

À mes petits bouts de chou, mes frères et sœurs, compagnons de cœur et de vie, dont les disputes sont interminables.

À mon enfant et soleil de jour, Sarah, dont la présence éclatante a illuminé mes jours les plus sombres. Tu as été le remède à mon âme, un refuge constant avec une tendresse et une loyauté sans égales.

À mes chères sœurs d'âme, Boutheina et Nesrine, à travers chaque éclat de rire partagé, chaque étreinte réconfortante et chaque moment de complicité. Vous avez rempli ma vie de bonheur et de chaleur. Votre amitié est un cadeau précieux du ciel que je chérirai toujours.

À mes amis de cœur, qui se reconnaissent à travers les mots, les atay 9ares na3na3 au jardin, les sneak peeks entre les pauses, et les rires interminables. Vous avez fait de cette expérience une odyssée inoubliable et vous serez pour toujours une famille pour moi.

À ceux que nous avons rencontrés et perdus en chemin, dont les souvenirs continuent de résonner en nous, les choses arrivent pour une raison et nous vous chéirons toujours."

Sondes

Dédicace

" À celle qui a cru en moi, à celle qui n'a pas élevé un lâcheur, à celui qui me rend meilleur chaque jour, à celle qui a fait de moi ce que je suis, à celle dont je ne pourrai jamais rembourser la dette, maman, le don de Dieu sur terre et ses bénédictions pour moi et pour le monde, merci d'être toi. Je t'aime, maman.

Je veux juste grandir et devenir un homme dont tu peux être fier, une version plus jeune de toi-même que tu vois prospérer et réaliser ce que tu aimerais. Tout ce que je fais maintenant – le travail que j'accomplis, les diplômes que j'obtiens – témoigne de mon acharnement à obtenir ta validation, pour que tu puisses dire : 'Mon garçon est devenu un homme.' Merci d'être celui que tu es. Je t'aime, papa.

À mes trésors, mon frère et mes sœurs, compagnons de cœur et de vie. Vous avez été là à chaque étape, à travers les rires et les larmes, les moments de joie et les périodes de doute. Vos disputes interminables ont toujours été un rappel de notre lien indestructible. Merci pour chaque instant partagé, pour votre écoute patiente et pour avoir toujours cru en moi.

*À mes chers amis, ma deuxième famille, à "I3.0, G.K et G.H", au club VIC, Charity 2023, pour vos encouragements, votre amour ainsi que pour les moments inoubliables qu'on a vécus ensemble durant ces cinq années.
"Part of the journey is the end, but memories will stay forever"*

Bonne chance pour vous aussi.

Et enfin, nous espérons que ce rapport donnera satisfaction à toutes les personnes qui auront l'occasion de le lire."

Mohamed Cherif Rayane "M.C.R"

الملخص

في هذه الدراسة و باستخدام طريقة كيميائية تم تصنيع عينات من طبقات رقيقة للناقل شوارد الصلب غير العضوي NPOLi. نالها جميع خلايا متماثلة لبطاريات الليثيوم المعدنية الصلبة بالكامل. تم تحديد خصائص العينات المصنعة باستخدام تقنيات متقدمة مثل (MEB, XPS, EDS) والميتالوجرافيا الضوئية، واختبارات كهروكيميائية تشمل الشحن/التفريغ الجلفاني الثابت (GCD)، والتحليل الطيفي لمقاومة الناقل الشاردي (EIS)، والفولتمترية الدورية (CV). أظهرت النتائج أن الإلكتروليت NPOLi يقدم أداءً واعدًا مع مدة حياة مستقرة تصل إلى 380 ساعة مع احتفاظ بنسبة 92%. بالإضافة إلى ذلك، أظهر الناقل الشاردي قدرة كبيرة على التحكم في نمو التشعبات، مع توصيل شاردي عالي. بناءً على ذلك، يُظهر NPOLi المصنع أداءً جيدًا في توصيل شوارد الليثيوم ويمكن أن يكون مادة الكتروليتية صلبة واعدة لبطاريات الليثيوم أيون عالية الأداء (LIBs).

الكلمات المفتاحية : الليثيوم - الواجهة البينية - قمع الشجيرات - بطاريات الليثيوم الصلبة بالكامل - NPOLi.

Abstract

In this study, thin-film samples of NPOLi inorganic solid electrolyte were synthesized using chemical method, followed by the assembly of symmetrical all-solid lithium metal battery cells. The synthesized samples were characterized using techniques such as (XPS, SEM, EDS, optical metallography) and electrochemical tests including galvanostatic charge/discharge (GCD), (EIS) and (CV). The results obtained showed that the NPOLi electrolyte exhibits promising performance, with an extended stable life of up to 380 hours at 92% retention. In addition, the electrolyte demonstrated a significant ability to control dendrite growth, and a high ionic conductivity of the order of 10^{-5} S/cm. Thus, the synthesized NPOLi offers good performance for lithium Li^+ ion conduction and represents a potentially promising solid electrolyte material for high-performance lithium-ion batteries (LIBs).

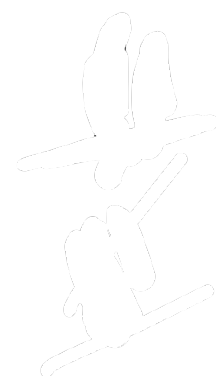
Key words : Lithium - All-solid-state batteries - Interphase - NPOLi - Dendrites

Résumé

Dans cette étude, des échantillons de couches minces d'électrolyte solide inorganique NPOLi ont été synthétisés par méthode chimique, suivie de l'assemblage de cellules symétriques de batteries lithium métal tout solide. Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par des techniques telles que (XPS, MEB, EDS, la métallographie optique) et des tests électrochimiques incluant la charge/décharge galvanostatique (GCD), la (EIS) et la (CV). Les résultats obtenus ont montré que l'électrolyte NPOLi présente des performances prometteuses avec une durée de vie stable prolongée atteignant 380 heures avec une rétention de 92%. De plus, l'électrolyte a démontré une capacité significative de contrôle de la croissance des dendrites et une conductivité ionique élevée de l'ordre de 10^{-5} S/cm. Ainsi, le NPOLi synthétisé offre de bonnes performances pour la conduction d'ions lithium Li^+ et représente un matériau d'électrolyte solide potentiellement prometteur pour les batteries lithium-ion (LIB) à haute performance.

Mots Clés : Lithium - Batteries tout Solide - Interphase - NPOLi - Dendrites

Table des matières



Liste des tableaux

Table des figures

Liste des acronymes

Liste des symboles

Introduction générale 17

I Étude Bibliographique 19

1 État de l'Art sur les Batteries Lithium 20

1.1 Généralité sur les batteries 20

1.1.1 Principe de Fonctionnement des Accumulateurs Electrochimiques 21

1.1.2 Structure et Éléments de composition des Batteries 22

1.1.2.1 Électrode Positive 22

1.1.2.2 Électrode Negative 23

1.1.2.3 Collecteur de Courant 23

1.1.2.4 Électrolyte 23

1.2 Les Batteries au Lithium 24

1.2.1 Lithium Métal comme Anode 24

1.2.2 Problèmes et Enjeux Actuels 25

1.2.3 Stratégies de Résolution 26

1.3 Batteries tout solide 27

1.3.1 Introduction 27

1.3.1.1 Concepts Fondamentaux des Batteries Tout Solide 27

1.3.1.2	Évolution Historique et Progrès Récents	27
1.3.1.3	Avantages des Batteries Tout Solide par Rapport aux Technologies Conventi- onnelles	28
1.3.2	Types des électrolytes solides	29
1.3.2.1	Les Électrolytes Solides Polymères Organiques	29
1.3.2.2	Les Électrolytes Solides Inorganiques ISE	29
1.3.2.3	Les Électrolytes Hybrides	30
1.3.3	Propriétés Requises d'un Électrolyte	30
1.3.4	Mécanismes de Transport Ionique	31
1.3.4.1	Mécanismes de transport ionique dans les solides cristallins in- organique	33
1.3.4.2	Mécanisme de transport ionique dans les électrolyte solides or- ganique	36
1.4	Justification du Choix des Matériaux Étudiés	36
1.5	Conclusion	40
2	Stabilité des Interfaces dans les Batteries Lithium Tout-Solide	41
2.1	Le cadre théorique	41
2.2	Les problèmes liés à l'interface électrode/électrolyte	41
2.2.1	Stabilité chimique	43
2.2.2	Stabilité mécanique	43
2.2.3	Stabilité thermique	43
2.2.4	Stabilité électrochimique	43
2.3	Les dendrites	44
2.3.1	Introduction	44
2.3.2	Les Différents Types de Dendrites	44
2.3.2.1	Forme d'aiguille	45
2.3.2.2	Forme de mousse	46
2.3.2.3	Fractal dendrites	47
2.3.3	Croissance Dendritique dans les Électrolytes Solides	47
2.3.4	Facteurs Influençant sur la Croissance des Dendrites	48
2.3.4.1	Densité de courant	48

2.3.4.2	La température	48
2.3.4.3	La surface de l'Anode	49
2.3.4.4	Les Revêtement et Les additifs	49
2.3.4.5	Le Stress mécanique	49
2.3.4.6	Les Facteurs liés à la fabrication	50
2.3.5	Impact des dendrites sur les performances et la sécurité des batteries . .	50
2.4	Conclusion	50

II Partie Expérimentale **51**

3 Méthodes Expérimentales **52**

3.1	Matériels et Méthodes	52
3.1.1	Synthèse d'électrolyte solide	52
3.1.1.1	Préparation des solutions	52
3.1.1.2	Préparation du Lithium	53
3.1.1.3	Processus de phosphatation	54
3.1.2	Préparation d'électrolyte liquide LE	57
3.1.3	Assemblage des cellules	57
3.1.3.1	Combinaisons d'assemblage des cellules	58
3.1.4	Boîte à gants	59
3.1.5	Les composants d'une boîte à gants	60
3.2	Techniques de caractérisation	61
3.2.1	Microscopie optique	61
3.2.2	Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)	61
3.2.3	Microscopie électronique à balayage (MEB)	63
3.2.4	Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	65
3.2.5	Caractérisation électrochimique	65
3.2.5.1	Spectroscopie d'Impédance Électrochimique	65
3.2.5.2	Voltamétrie Cyclique	67
3.2.5.3	Cyclage Galvanostatique (charge-décharge)	68
3.2.5.4	Dispositif experimental	68
3.3	Conclusion	69

4 Résultats et Interprétations	70
4.1 Analyse XPS	70
4.1.1 Concentration des éléments chimiques	70
4.1.2 Énergie de liaison	73
4.2 Caractérisation électrochimique	78
4.2.1 Voltamétrie cyclique	78
4.2.2 Spectroscopie d'Impédance Électrochimique	80
4.2.2.1 Avant cyclage	82
4.2.2.2 Pendant le cyclage	82
4.2.2.3 Après cyclage	83
4.2.3 Charge et décharge galvano-statique	85
4.2.3.1 Effet de densité de courant électrique sur le cyclage de la cellule tout solide Li E4 E4 Li :	85
4.2.3.2 Effet de densité de courant électrique sur le cyclage de la cellule tout solide Li E4 LE Li :	90
4.2.3.3 Comparaison du Comportement Électrochimique des Cellules à Électrolyte Solide vs. à Électrolyte Hybride	92
4.3 Micrographie Optique	95
4.4 Microscopie Électronique à balayage (MEB)	97
4.4.1 Cellule lithium symétrique tout solide Li E4 E4 Li	97
4.4.1.1 Coupe Transversale :	97
4.4.1.2 Morphologie de surface d'électrolyte solide après cyclage : . . .	98
4.4.2 Cellule lithium symétrique hybride (électrolyte solide + liquide Li E4 LE Li)	100
4.4.2.1 Coupe Transversale :	100
4.4.2.2 Morphologie de surface d'électrolyte hybride après cyclage : . .	101
4.5 La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)	102
4.6 Conclusion	103
 Conclusion générale	 105
 Bibliographie	 107

Liste des tableaux

1.1	Propriétés des matériaux d'électrode positive	22
1.2	Propriétés des différents types d'électrolytes utilisés dans les batteries	24
1.3	Un récapitulatif de l'énergie d'interface γ , de l'énergie d'adhésion interfaciale W et du module de Young E dérivés de projet Material pour certains composés de lithium sélectionnés	38
3.1	Présentations des échantillons électrolyte synthétiser avec leur propriétés	56
4.1	Calcul de la conductivité ionique	84

Table des figures

1.1	diagramme de Ragone	21
1.2	Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium métal	22
1.3	Batteries Li métal, morphologie typique des dendrites Li et principaux problèmes liés aux dendrites et à la faible efficacité coulombique (Copyright 1976, J. Crystal Growth)	26
1.4	Nombre de documents publiés entre 2000 et 2020 incluant les termes (a) « solid electrolyte » + « batteries » et (b) « all-solid-state batteries » (Données recueillies à partir de la base de données SciFinder®)	28
1.5	Comparaison entre les propriétés des différentes SE	30
1.6	Représentation schématique (a) d'une batterie lithium-ion à liquide organique aprotique conventionnelle et (b) d'une batterie lithium à l'état solide	32
1.7	(a) Représentation schématique des défauts cristallins, (b) Mécanisme de migration dans les électrolytes cristallins à l'état solide	33
1.8	(A) Mécanismes possibles de transport de l'ion lithium aux joints de grains et aux grains dans un matériau à électrolyte solide, (B) conduction granulaire et (C) conduction aux joints de grains dans des matériaux polycristallins	35
1.9	La structure cristalline de Li_3N	36
1.10	La structure cristalline de Li_3PO_4	37
1.11	Fenêtre de stabilité électrochimique théorique de divers électrolytes solides	39
2.1	Problème d'interface entre l'électrode et l'électrolyte solide dans les batteries tout-solide	42
2.2	Illustration schématique des problèmes de stabilité des SSB	42
2.3	Schéma du comportement de croissance des dendrites lors de l'insertion/désinsertion du lithium	44
2.4	Représentation schématique des différentes morphologies de dendrites	45
2.5	Formation des aiguilles de dendrites	46
2.6	Dendrites en forme de mousse	46
2.7	Dendrites sous forme d'arbre	47

2.8	La croissance des dendrites le long du joint de grain	48
3.1	(a) Laminoir de bijouterie utilisé pour presser les feuilles de lithium, (b) Lingots de Lithium	53
3.2	Schéma du processus de la réaction phosphatation synergique	54
3.3	Formation de LiH_2PO_4 sur la surface du lithium, accompagnée de l'apparition de bulles d'hydrogène résultant de la réaction	55
3.4	Vue proche de la surface des échantillons avant et après la formation de la couche	56
3.5	Schéma d'assemblage de la batterie en cellule type Swagelok	57
3.6	Photo réel de cellule Swagelok	58
3.7	Boîte à gants Jacomex	59
3.8	Microscope optique de la marque ZEISS (CRTSE)	61
3.9	Spectroscopie de Photoélectrons X	62
3.10	Schéma du Microscope électronique à balayage	63
3.11	Le Microscope électronique à balayage utilisé pour la caractérisation	64
3.12	Relation entre le diagramme de Nyquist et la résistance interne d'une batterie	66
3.13	Circuit électrique équivalent de Randles	66
3.14	Photo réel des cellule en cours de mesure électrochimique reliées au potentiostat-galvanostat	68
4.1	Histogramme des concentrations atomiques (en %)	70
4.2	Spectre XPS de l'échantillon E1	72
4.3	Spectre XPS de l'échantillon E3	72
4.5	P2p E1	74
4.6	N 1s E1	74
4.7	O1s E1	75
4.8	Li 1s E1	75
4.9	P2p E3	76
4.10	N 1s E3	76
4.11	O1s E3	77
4.12	Li 1s E3	77
4.13	Voltamétrie cyclique de la cellule symétrique avec électrolyte solide Li E4 E4 Li	78
4.14	Voltamétrie cyclique de la cellule symétrique avec électrolyte solide Li E2 Li	79

4.15	Voltamétrie cyclique de la cellule symétrique avec électrolyte liquide Li LE Li . . .	79
4.16	Voltamétrie cyclique de la cellule symétrique avec électrolyte hybride (solide + liquide) Li/SE E4/LE/Li	80
4.17	L'impédance Electrochimique pour la cellule symétrique avec électrolyte solide Li E4 E4 Li	81
4.18	L'impédance Electrochimique pour de la cellule symétrique avec électrolyte hybride (solide + liquide) Li/SE E4/LE/Li	81
4.19	Circuit électrique équivalent de l'impédance pour la cellule Li E4 E4 Li avant cyclage	82
4.20	Circuit électrique équivalent de l'impédance pour la cellule Li E4 LE Li avant cyclage	82
4.21	Circuit électrique équivalent de l'impédance pour la cellule Li E4 E4 Li pendant cyclage	82
4.22	Circuit électrique équivalent de l'impédance pour la cellule Li E4 LE Li pendant cyclage	83
4.23	Circuit électrique équivalent de l'impédance pour la cellule Li E4 E4 Li après cyclage	83
4.24	Circuit électrique équivalent de l'impédance pour la cellule Li E4 LE Li après cyclage	83
4.25	Cyclage Galvanostatique de la cellule batterie tout solid E4E4 à des différentes densité de courant	85
4.26	Profile de voltage stable durant cyclage à $0,02mA/cm^2$	86
4.27	Comportement du cyclage de la cellule avec électrolyte solide	87
4.28	Court circuit après 110 heures de cyclage à $0,08mA/cm^2$	88
4.29	Tracé de transition des dendrites aiguilles vers les dendrites moussues à $0,08mA/cm^2$	88
4.30	Tracé de tension caractéristique pour les dendrites fractales	89
4.31	Stabilité de l'anode vs la cathode lors du cyclage	89
4.32	Cyclage Galvanostatique des cellules Li E4 E4 Li, Li E4 LE Li	90
4.33	Cyclage Galvanostatique de la cellule symmetrique de batterie lithium hybride E4/LE à des différentes densité de courant	91
4.34	Comportement du cyclage de la cellule avec électrolyte hybride	92
4.35	Evolution des capacités spécifiques et l'efficacité coulombique des cellules en fonction du nombre de cycle	93
4.36	le profil de première charge des 3 cellules	93
4.37	Micrographie optique de la morphologie de surface avant cyclage, prise avec objectif x10	95

4.38 Porosité observé sur la E4 après cyclage	95
4.39 Micrographie optique de la fissuration visible sur la morphologie de surface après cyclage, prise avec des objectifs x10, x20, x50 et x100.	96
4.40 Images en coupe transversale obtenus par MEB du E4 après cyclage	97
4.41 Images montrant la morphologie de surface du E4 obtenus par MEB après cyclage	98
4.42 Images en coupe transversale obtenus par MEB du Li E4 LE Li après cyclage . .	100
4.43 Images montrant la morphologie de surface du Li E4 LE Li obtenus par MEB après cyclage	101
4.44 Cartographies EDS des éléments O et P sur le NPO-Li	102
4.45 L'analyse compositionnelle EDS de la surface du E4 LE après cyclage	103

Liste des acronymes

- **CC** : Collecteur de Courant
- **CV** : Voltamétrie cyclique
- **EDS** : La spectroscopie à dispersion d'énergie
- **EIS** : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
- **GCD** : Charge décharge Galvanostatique
- **LIB** : Les batteries lithium-ion
- **MEB** : Microscope électronique à balayage
- **MO** : Microscope optique
- **SE** : électrolyte solide
- **SEI** : Solid Electrolyte Interface (Interphase entre l'électrode négative et l'électrolyte)
- **SHES** : Solid Electrolyte Interface self-healing electrostatic shields
- **SLB** : Batteries lithium tout solide
- **SSLMB** : Solid State Lithium Metal Batteries
- **LE** : Liquid electrolyte
- **THF** : Tétrahydrofurane
- **XPS** : Spectroscopie de Photoélectrons X

Liste des symboles

- E : Module de Young (Pa)
- G : Module de cisaillement (Pa)
- ν : Coefficient de Poisson
- γ : Énergie d'interface (J/m²)
- σ : Conductivité ionique (S/m)
- n_i : Concentration d'ions interstitiels (m⁻³)
- D_i : Coefficient de diffusion des ions interstitiels (m²/s)
- n : Concentration de porteurs de charge (vacances) (m⁻³)
- e : Charge élémentaire (Coulomb)
- T : Température (K)
- i : Densité de courant électrique (mA/cm²)
- V : voltage appliqué (mV)
- D : Coefficient de diffusion (m²/s)
- k_B : Constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K)
- T : Température absolue (K)
- σ_0 : Facteur pré-exponentiel de la conductivité ionique (S/m)
- E_a : Énergie d'activation (kJ/mol ou eV)
- D_0 : Facteur pré-exponentiel du coefficient de diffusion (m²/s)
- E_f : Énergie de formation des défauts (eV)
- E_t : Énergie de piège (eV)
- E_A : Énergie d'activation apparente de la conductivité ionique (eV)
- E_m : Énergie de migration (eV)

Introduction générale

“If you want to know the secrets of the universe think in terms of energy,
frequency or vibration”

Nikola Tesla

L'évolution rapide des technologies de batteries au cours des dernières décennies a joué un rôle pertinent dans l'émergence de nombreuses applications, allant des appareils électroniques portables aux véhicules électriques, en passant par le stockage d'énergie stationnaire. Face à cette demande en constante augmentation, la génération actuelle des batteries Li-ion est incapable de répondre de manière satisfaisante en raison de ses risques d'explosion et d'instabilité dus aux électrolytes aprotiques inflammables.

Une stratégie possible pour améliorer la densité énergétique est l'utilisation de la technologie du lithium-métal (pour atteindre $400Wh.kg^{-1}$), ce qui permettrait d'atteindre le potentiel le plus bas possible (0 V vs. Li^+/Li). L'intégration du lithium-métal dans les batteries Li-ion n'est pas possible, car l'utilisation du lithium-métal entraîne la formation de dendrites de lithium, ce qui provoque des courts-circuits dans la batterie. La recherche s'est donc concentrée sur la fabrication des électrolytes solides (SEs) pour concevoir des batteries tout solide lithium (SSLMB) qui amélioreraient la sécurité en étant non inflammables et en ayant une fenêtre de potentiel plus large. Les batteries tout solide émergent comme des solutions prometteuses, garantissant une meilleure stabilité au cours de leur cycle de vie. Parmi ces batteries, les électrolytes solides inorganiques se révèlent particulièrement prometteurs grâce à leurs propriétés uniques, incluant une stabilité thermique garantie, une plus large fenêtre de stabilité électrochimique vis-à-vis du lithium, et une conductivité ionique parmi les plus élevées.

Le présent mémoire est divisé en quatre chapitres. **Le premier chapitre** est une étude bibliographique visant à présenter l'état de l'art des batteries au lithium et à situer les limites des électrolytes liquides conventionnelles, ainsi que les raisons de la transition des batteries Li-ion vers les batteries tout solide. Le fonctionnement de ces dernières a été discuté, et les différentes familles d'électrolytes solides (SE) ont été examinées en détail. Cette étude nous a permis d'identifier l'électrolyte inorganique NPOLi comme une bonne candidate pour le développement des SE. L'accent a été mis sur les mécanismes impliqués dans la conduction des ions Li^+ .

Le chapitre 2 met en évidence les défis technologiques liés aux différentes interfaces présentes dans ces batteries, ainsi que les problèmes que ces interfaces peuvent rencontrer, tels que la croissance des dendrites, le manque de contact mécanique et de mouillabilité et la formation d'une SEI instable. Nous aborderons également les outils employés pour contrôler la croissance des dendrites et garantir une stabilité de cette interface.

Le chapitre 3 présente la mise en œuvre, par méthode chimique, de la synthèse des couches minces inorganiques NPOLi comme électrolyte solide, la fabrication et l'assemblage des cellules, ainsi que le principe de fonctionnement et la description des différentes techniques de caractérisation employées dans cette étude.

Le chapitre 4 consiste en la présentation des résultats obtenus après une étude électrochimique, compositionnelle et structurale des cellules symétriques des batteries au lithium tout solide fabriquées, et une évaluation de ces dernière après cyclage.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par les principales conclusions et quelques perspectives.

Première partie

Étude Bibliographique

Chapitre 1

État de l'Art sur les Batteries Lithium

Dans ce chapitre, nous allons aborder brièvement le principe de fonctionnement d'une batterie Li métal et ses limites. Puis la technologie tout solide sera présentée et nous verrons ce qu'elle apporte en termes de sécurité et de densité d'énergie. A l'issue de la présentation des verrous technologiques, les grandes familles d'électrolytes solides seront présentées, ainsi que les principes de transport ionique dans les solides. Enfin, nous justifions notre choix des matériaux d'électrolyte solide sélectionnés pour la synthèse dans notre étude.

1.1 Généralité sur les batteries

Les batteries, y compris les batteries lithium-métal, lithium-ion, lithium-air, ainsi que d'autres types comme les batteries au nickel-cadmium et au plomb-acide, sont des dispositifs de stockage d'énergie électrochimique omniprésents depuis le développement des premières cellules de Daniell au XIXe siècle. Malgré la diversité des conceptions actuelles, toutes les batteries consistent en des piles voltaïques de cellules électrochimiques connectées en série ou en parallèle. Les termes "cellule électrochimique" et "batterie" sont désormais utilisés de manière interchangeable dans la littérature scientifique [1].

Une cellule électrochimique individuelle comprend trois composants essentiels : une électrode "positive", un électrolyte et une électrode "négative". Les électrolytes, qui sont des isolants électroniques, isolent électriquement les demi-cellules pour prévenir l'auto-décharge tout en permettant la conduction ionique. Les demi-cellules ainsi isolées sont thermodynamiquement stables, et l'équilibre dynamique entre l'électrolyte et l'électrode s'établit quasiment instantanément.

Historiquement, les batteries au lithium métal ont toujours dominé le diagramme de Ragone 1.1 grâce à leur densité énergétique exceptionnellement élevée. Cependant, en dépit de cette supériorité, elles ont été mises de côté en raison de plusieurs problèmes, notamment la formation de dendrites, l'instabilité de l'interface anode-électrolyte, et des préoccupations de sécurité [2].

Néanmoins, avec l'augmentation de la demande pour des solutions de stockage d'énergie à haute densité, en particulier pour les véhicules électriques, les batteries au lithium métal connaissent un regain d'intérêt dans le domaine de la recherche. Leurs capacité à offrir une densité énergétique élevée en fait des candidats idéaux pour des applications où la performance et la stabilité sont primordiales.

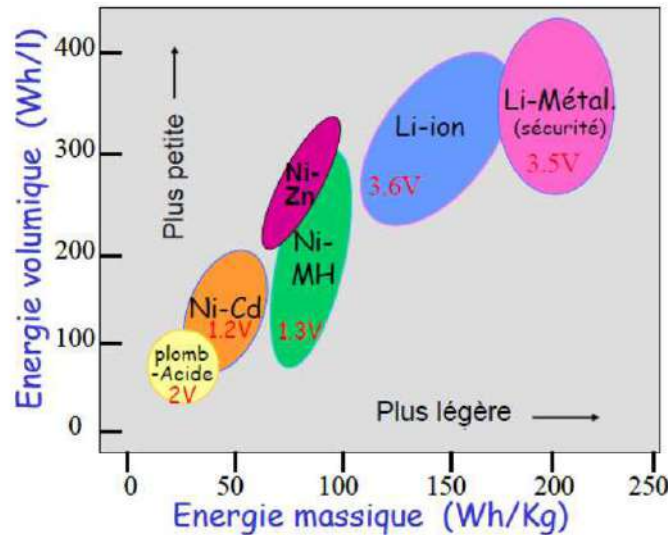


FIGURE 1.1 – diagramme de Ragone [2]

1.1.1 Principe de Fonctionnement des Accumulateurs Électrochimiques

Un accumulateur électrochimique est un dispositif destiné au stockage et à la redistribution ultérieure de l'énergie. Il se compose de trois éléments principaux : une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte. Son fonctionnement repose sur des réactions d'oxydo-réduction se produisant aux deux électrodes, induites par une différence de potentiel. Ces réactions provoquent le transfert d'électrons d'une électrode à l'autre via un circuit extérieur, tandis que les ions lithium migrent à travers l'électrolyte. Par conséquent, lors de la décharge de la batterie, les électrons se déplacent de l'électrode négative vers l'électrode positive, convertissant ainsi l'énergie chimique en énergie électrique.

Pendant l'utilisation, et donc lors de la décharge de l'accumulateur, le lithium de l'électrode négative est libéré sous forme ionique (Li^+), se déplaçant à travers l'électrolyte conducteur ionique. Il s'insère ensuite dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive, composé d'un matériau d'insertion de lithium tel qu'un oxyde métallique. Chaque ion Li^+ qui passe à travers le circuit interne de l'accumulateur est compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. La figure illustre le fonctionnement d'un accumulateur au lithium métal, où un ion est libéré par l'électrode métallique pour s'insérer dans l'électrode positive.

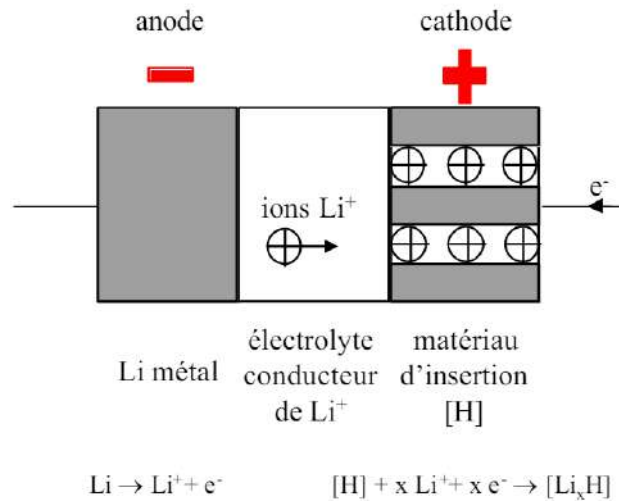


FIGURE 1.2 – Principe de fonctionnement d’un accumulateur au lithium métal

1.1.2 Structure et Éléments de composition des Batteries

1.1.2.1 Électrode Positive

Le matériau constituant l’électrode positive doit répondre à plusieurs critères essentiels :

- Une conductivité ionique adéquate pour permettre la migration des ions Li^+ de la surface vers le cœur du matériau, ainsi qu’une bonne conductivité électronique.
- Une capacité volumique élevée, garantissant une quantité significative de lithium pouvant être stockée.
- Une stabilité chimique optimale vis-à-vis de l’électrolyte, assurant la durabilité et la sécurité de la batterie.
- Un potentiel standard suffisamment élevé par rapport à celui de l’électrode négative pour obtenir une différence de potentiel adaptée à l’application spécifique.
- Une faible susceptibilité aux modifications structurales lors de l’insertion et de la désinsertion du lithium, favorisant la réversibilité de la réaction et la longévité de la batterie[3].

Des exemples de matériaux d’électrode positive sont : le disulfure de titane TiS_2 , l’oxyde de vanadium lithié LiV_3O_8 et un oxyde de vanadium V_6O_{13} . Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 1.1.

Matériau	Potentiel (V)	Énergie spécifique (Wh/kg)
TiS_2	2.1	180
LiV_3O_8	2.8	240
V_6O_{13}	2.4	300

TABLE 1.1 – Propriétés des matériaux d’électrode positive [4]

1.1.2.2 Électrode Negative

- un potentiel électrochimique aussi proche que possible de celui du lithium, idéalement proche de 0 V vs Li^+/Li ce qui permet de maximiser la densité d'énergie de la batterie.
- une capacité spécifique élevée pour stocker une grande quantité de charge (ions Li^+) par unité de masse.
- un faible taux d'expansion volumétrique lors de l'insertion/désinsertion des ions lithium, pour éviter d'entraîner des contraintes mécaniques et une dégradation structurale d'électrode [5].
- Une conductivité électronique élevée est nécessaire pour assurer un transfert efficace des électrons.

1.1.2.3 Collecteur de Courant

Le collecteur de courant (CC) assure la collecte et le transport des électrons. Pour garantir des performances optimales de la batterie, les CC doivent répondre à plusieurs critères :

1. une conductivité électrique élevée pour faciliter la diffusion efficace des porteurs de charges [6].
2. une robustesse élevée pour assurer la stabilité des électrodes lors du cyclage. [7]
3. une conductivité thermique élevée pour dissiper rapidement la chaleur générée par les réactions ohmiques et chimiques
4. une résistance à la corrosion ; [8]
5. une taille compacte et un poids léger pour garantir des densités d'énergie élevées[9]

Ces dernières années, de nombreux matériaux ont été étudiés pour être utilisés comme collecteurs de courant (CC) dans les batteries, comprenant généralement des éléments métalliques, des composés inorganiques et des alliages métalliques tels que le nitrure de titane, les alliages de nickel et l'acier inoxydable. Un défi majeur persiste en ce qui concerne l'adhérence insuffisante entre la surface des collecteurs de courant et les matériaux d'électrode.

Dans le cadre de notre étude, notre choix s'est porté sur le cuivre en tant que collecteur de courant, en raison de sa large fenêtre de stabilité électrochimique entre 0 et 3V. Son excellente conductivité électrique, assurant un transfert efficace de l'électricité entre les électrodes de la batterie et le circuit externe. Sa stabilité relative en présence de lithium en fait un matériau approprié, évitant ainsi les réactions indésirables avec le lithium métal et contribuant à la durabilité de la batterie. De par sa manipulabilité et sa facilité de découpe, le cuivre s'intègre aisément dans nos procédés de travail, facilitant ainsi notre recherche.

1.1.2.4 Électrolyte

Les électrolytes sont des composants essentiels des batteries, facilitant le transport des ions entre les électrodes pour maintenir le flux de courant électrique. Un électrolyte efficace doit répondre aux exigences suivantes :

- Haute conductivité ionique pour minimiser la résistance interne et améliorer la performance globale de la batterie.
- Large fenêtre électrochimique, résistant à la décomposition sous les potentiels élevés des électrodes.
- Compatibilité chimique avec les matériaux des électrodes pour éviter leur dégradation et prolonger la durée de vie de la batterie.

- Stabilité thermique pour supporter les fluctuations de température durant les cycles de charge et de décharge.
- Faible viscosité pour une bonne imprégnation dans les électrodes poreuses, facilitant ainsi la mobilité ionique.

Les électrolytes dans les batteries actuels sont généralement classés en trois catégories principales :

Électrolytes liquides : Ceux-ci sont couramment utilisés dans les batteries commerciales en raison de leur excellente conductivité ionique et de leur facilité de mise en œuvre. Cependant, ils présentent des risques de fuite et de flammabilité qui peuvent compromettre la sécurité de la batterie.

Électrolytes solides : Ces électrolytes, tels que les céramiques (LiPON, pérovskites) et certains polymères solides, offrent une meilleure sécurité et une stabilité chimique accrue. Ils sont particulièrement intéressants pour les applications nécessitant une haute densité énergétique et une stabilité mécanique, bien que leur conductivité ionique à température ambiante puisse être inférieure à celle des électrolytes liquides.

Électrolytes hybrides : Combinant les avantages des électrolytes solides et liquides, les électrolytes hybrides tentent d'optimiser la conductivité ionique tout en améliorant la sécurité et la facilité de fabrication des batteries. Ces systèmes peuvent inclure des gels polymères ou des composites céramique-polymère.

Type d'électrolyte	Conductivité ionique (S/cm)	Stabilité thermique (°C)
Électrolytes liquides	10^{-2} à 10^{-1}	Jusqu'à 50
Électrolytes solides (LiPON, Pérovskite)	10^{-6} à 10^{-3}	Jusqu'à 300
Électrolytes hybrides (Gel polymère)	10^{-4} à 10^{-2}	Jusqu'à 100

TABLE 1.2 – Propriétés des différents types d'électrolytes utilisés dans les batteries

1.2 Les Batteries au Lithium

1.2.1 Lithium Métal comme Anode

Dans les années 1970, Whittingham a été le premier à proposer une cellule avec une électrode positive de TiS_2 , un composé d'insertion de lithium, et une électrode négative de lithium métallique. Par la suite, Exxon reprend ces travaux et présente des batteries qui fonctionnent à environ 2,1 V sur plusieurs dizaines de cycles et atteignent 45 Wh [10].

Quoique l'électrode de lithium métal n'ait pu être commercialisée suite à cette découverte, elle demeure toujours jusqu'aujourd'hui l'électrode négative la plus prometteuse. Suite aux raisons suivantes qu'on va mentionner. Le lithium, l'élément le plus léger du groupe des métaux alcalins avec une faible densité ($0,59 \text{ g/cm}^3$), Son rayon ionique de 76 pm en fait le plus petit des ions métalliques et lui permet de s'intercaler dans de nombreuses structures cristallines ce qui lui confère une capacité très élevée et un transfert rapide. Contrairement aux matériaux d'électrode à hôte d'insertion (tels que Al, Ge, Sn, Si et C), le métal Li est une anode sans hôte à modèle de conversion 1.1 [11]. À l'interface entre l'électrolyte et le métal Li, les ions Li sont réduits électrochimiquement et déposés sur le métal Li. Une réaction opposée se produit pendant la désinsertion du Li. Si l'on procède à un calcul similaire avec les matériaux d'électrode à hôte

d'insertion, la capacité de l'anode en métal Li est infinie en raison de sa nature sans hôte. Il est généralement admis de calculer la capacité théorique spécifique (Q_c) du métal Li sur la base du métal Li, et une valeur très élevée de $3,86 \times 10^3 \text{ mAh g}^{-1}$ est obtenue [12].



$$Q_c = \frac{\text{Charge}}{\text{masse}} = \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ atom} (1.6 \times 10^{-19} \frac{C}{\text{Atome}})}{1 \text{ mol} \times 6.94 \frac{g}{\text{mol}}} = 3.86 \times 10^3 \text{ mAhg}^{-1} \quad (1.2)$$

En même temps, le Li a le potentiel le plus négatif de tous les matériaux d'électrode actuellement connus (-3.04 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène) [13], la réactivité élevée entraînent une instabilité du métal Li en présence d'électrolytes (électrolytes liquides aqueux et non aqueux, polymères et inorganiques) dans les batteries rechargeables. Cette caractéristique confère aux LMB une tension de décharge élevée et donc une densité énergétique élevée [14].

Lorsque la tension et la capacité C d'une batterie sont connues, la densité d'énergie théorique E_d peut être calculée comme suit :

La tension V d'une batterie est définie comme la différence de potentiel ϕ entre la cathode et l'anode :

$$V = \phi_{\text{Cathode}} - \phi_{\text{Anode}} \quad (1.3)$$

Lorsque la tension et la capacité C d'une batterie sont connues, la densité d'énergie théorique E_d peut être calculée par :

$$E_d \cdot \left[\frac{J}{kg} \right] = \frac{V \times C}{M} \quad (1.4)$$

où M est la masse des électrodes

Sachant que la capacité spécifique correspond au ratio de la charge et de la masse, aucun autre métal ne pourra dépasser la capacité spécifique théorique du lithium. [15]

1.2.2 Problèmes et Enjeux Actuels

Les premières recherches sur les batteries au lithium métal se sont concentrées sur des anodes réversibles, mais les défis de stabilité au niveau de l'interface anode lithium/électrolyte ont freiné leur application pratique. Avec l'émergence des batteries lithium-ion dans les années 1990, utilisant du graphite à la place du lithium métal comme anode, les batteries au lithium métal ont connu un déclin. Cependant, pour répondre à la demande croissante d'autonomie des véhicules électriques, les recherches se recentrent sur les anodes en lithium. Des techniques de caractérisation avancées, in situ ou ex situ, sont employées pour comprendre les défaillances des anodes en lithium-métal, et diverses stratégies sont proposées pour atténuer ces problèmes[11]. En plus de la mauvaise stabilité, on peut citer d'autres problèmes qui se posent lors de l'utilisation du métal Li en tant qu'anode :

- En raison de son faible potentiel électrochimique, le métal Li se situe en dehors de la fenêtre de tension de nombreux électrolytes connus. Cela peut conduire à l'oxydation de l'électrolyte à l'interface, entraînant la formation d'une interphase. Cela entraîne une faible efficacité coulombique, une consommation d'électrolyte ou, lorsque les produits de décomposition ont une résistance ionique très élevée, peut même conduire à une défaillance de l'impédance de la batterie.
- Le changement de volume lors du dépôt de lithium est très important (3 mAh/cm^3 correspond à une épaisseur de $14,6 \text{ um}$ de métal [16]). Cela peut conduire à des contraintes

importantes sur l'interface. Ceci est problématique pour la stabilité du SEI dans les batteries à électrolyte liquide et pour le contact physique/mécanique dans les batteries à électrolyte solide.

- Le lithium ne forme pas une couche métallique homogène lors de l'insertion. Diverses formes ont été signalées, telles que des structures en forme de pilier, de mousse, d'aiguille, de chuchotement et de dendrite, qui dépendent du substrat. La formation de dendrites est un problème critique, car elle peut entraîner une dégradation importante de la capacité en raison du lithium mort, ou un court-circuit interne lorsqu'ils pénètrent dans le séparateur, ce qui constitue un grave problème de sécurité. [15]

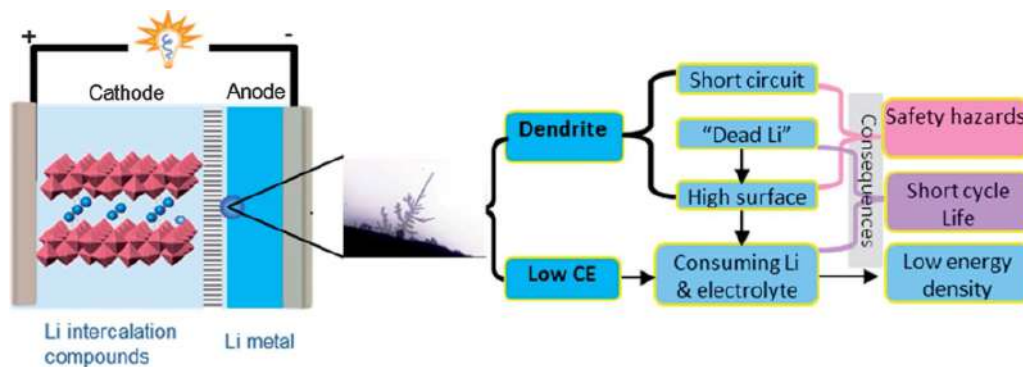


FIGURE 1.3 – Batteries Li métal, morphologie typique des dendrites Li et principaux problèmes liés aux dendrites et à la faible efficacité coulombique (Copyright 1976, J. Crystal Growth)

Ces structures dendritiques entraînent des courts-circuits internes et restreignent la durabilité de la batterie. De plus, elles présentent un risque potentiel d'explosion ou d'incendie, ce qui représente un obstacle majeur à leur utilisation généralisée. La figure 1.3 illustre les conséquences de la croissance des dendrites de lithium.

1.2.3 Stratégies de Résolution

Il existe diverses stratégies pour prévenir la formation de dendrites de lithium, notamment l'utilisation d'interphases d'électrolyte solide (SEI), d'électrolytes polymères ou de boucliers électrostatiques auto-cicatrisants (SHES). Cependant, à ce jour, aucun électrolyte n'a été identifié comme capable d'empêcher simultanément la croissance des dendrites de lithium, d'améliorer l'efficacité coulombique et le taux de performance des électrodes au lithium-métal. Ainsi, l'objectif principal est de réduire leur croissance pour augmenter la durée de vie et la stabilité de la batterie, sans pour autant parvenir à les prévenir complètement, car cela est inévitable.

- Modifications des électrolytes
- Améliorations des Anodes
- L'optimisation des interfaces
- Stratégies de Gestion Thermique

1.3 Batteries tout solide

1.3.1 Introduction

Les batteries lithium-ion (LIB) ont connu un succès retentissant ces dernières décennies, permettant l'essor de nombreuses applications allant de l'électronique portable aux véhicules électriques en passant par le stockage stationnaire. Cependant, l'utilisation d'électrolytes organiques liquides dans les LIB soulève des problèmes de sécurité, notamment les risques de fuite, d'inflammation et d'emballement thermique suite à la croissance incontrôlée des dendrites. En remplaçant l'électrolyte liquide par un électrolyte solide non inflammable, les SSB offrent une densité énergétique élevée tout en améliorant considérablement la sécurité. Ce chapitre explore les progrès récents dans le développement des électrolytes solides pour les SSB. Après avoir présenté les différents types d'électrolytes solides et leur évolution, nous nous intéresserons aux mécanismes de transport ionique au sein de ces matériaux. Nous détaillerons ensuite les propriétés clés recherchées pour les électrolytes solides.

1.3.1.1 Concepts Fondamentaux des Batteries Tout Solide

Les batteries tout-solide (SSB) représentent une avancée significative dans la technologie de stockage d'énergie, marquant un passage des systèmes à électrolyte liquide aux électrolytes solides. Ce changement ne se résume pas à une simple substitution de matériaux, mais à une redéfinition complète de la chimie et de l'architecture des batteries, offrant des améliorations en termes d'efficacité, de durabilité et d'applicabilité. Au cœur des SSB se trouvent des électrolytes solides facilitant le transport des ions lithium entre l'anode et la cathode sans les risques associés aux électrolytes liquides. Ce milieu solide renforce non seulement la sécurité, mais permet également l'utilisation du lithium métal comme anode, offrant une capacité théorique plus élevée et une interface stable empêchant la croissance de dendrites. La conception tout-solide des SSB entraîne une réduction du poids et du volume total de la batterie, éliminant le besoin de certains dispositifs de sécurité requis dans les batteries lithium-ion à électrolyte liquide, comme les séparateurs et les systèmes de gestion thermique. Cette compacité est particulièrement bénéfique pour les véhicules électriques, où les économies d'espace et de poids sont cruciales. De plus, les électrolytes solides des SSB sont plus stables et se dégradent moins sous cyclage, contribuant à une durée de vie plus longue et à un déclin plus lent de la capacité de la batterie.

1.3.1.2 Évolution Historique et Progrès Récents

Un engouement croissant s'est développé au cours des 10 dernières années pour les électrolytes solides utilisés dans les batteries tout-solide. Cet intérêt a été motivé notamment par le développement des véhicules électriques (VE) pour lesquels la sécurité est un point crucial nécessitant une fiabilité accrue. Dès 1997, le constructeur Toyota a commercialisé le modèle Prius, première voiture électrique hybride, suivie par d'autres acteurs majeurs comme Tesla en 2003 et Renault avec la Zoé en 2012. Aujourd'hui, la plupart des constructeurs automobiles proposent des modèles tout-électriques ou hybrides, dans le cadre de la transition énergétique visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre. Les progrès de la recherche ont permis la découverte de matériaux d'électrolytes solides présentant des conductivités ioniques exceptionnelles, rivales ou supérieures à celles des électrolytes liquides [17].

Au cours de la dernière décennie, le nombre de publications scientifiques sur les batteries tout-solide a connu une augmentation fulgurante, témoignant de l'intérêt croissant de la communauté, comme l'illustre la Figure 1.4. Plusieurs sociétés dédiées à cette technologie, telles que Prologium, Solid Power ou Ilika, ont vu le jour, et d'autres constructeurs comme Hyundai et Nio ont annoncé leur intention d'utiliser des batteries tout-solide dans leurs futurs VE.

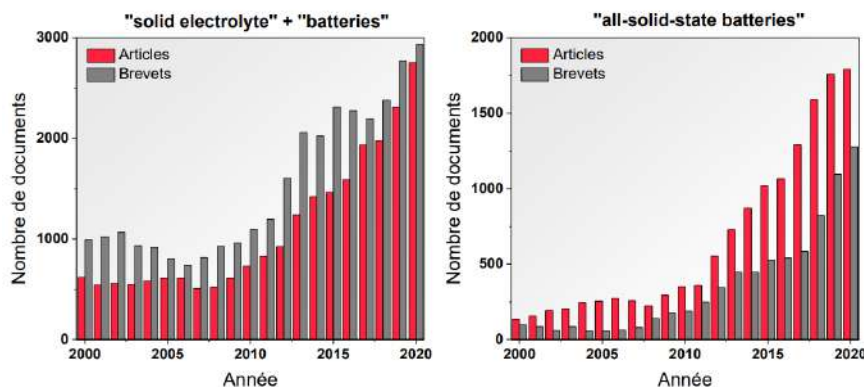


FIGURE 1.4 – Nombre de documents publiés entre 2000 et 2020 incluant les termes (a) « solid electrolyte » + « batteries » et (b) « all-solid-state batteries » (Données recueillies à partir de la base de données SciFinder®)

Ces avancées montrent que les batteries tout-solide apparaissent comme une solution prometteuse pour relever les défis des VE en termes de performances et de sécurité.

1.3.1.3 Avantages des Batteries Tout Solide par Rapport aux Technologies Conventiennelles

Les SSB représentent une nouvelle ère dans le domaine du stockage de l'énergie, apportant avec eux une série d'avantages par rapport aux LE-LIB traditionnels. Les principaux avantages peuvent être résumés comme suit :

- **Sécurité accrue** Les SSB offrent une sécurité améliorée grâce à l'absence d'électrolytes liquides inflammables.
- **Densité énergétique plus élevée** Les SSB permettent une densité énergétique supérieure aux LE-LIB, en partie grâce à l'utilisation potentielle d'anodes en lithium métal offrant une capacité plus élevée. Leur conception compacte, réduit la taille des cellules pour un stockage d'énergie plus efficace.
- **Durée de vie prolongée** Les électrolytes solides des SSB sont plus stables que les électrolytes liquides, offrant une durée de vie plus longue en réduisant la dégradation au fil du temps et sous stress thermique.
- **Stabilité opérationnelle sur une large plage de températures** Les SSB maintiennent des performances stables dans des conditions de température variées, contrairement aux électrolytes liquides dont la conductivité ionique peut fluctuer.
- **Absence de fuite ou d'assèchement** Les SSB éliminent le risque de fuite d'électrolyte, courant dans les LIB, et ne s'assèchent pas avec le temps, contrairement à certains types de LIB.
- **Durabilité environnementale** Les SSB présentent une option plus durable que les LE-LIB, réduisant l'utilisation de composants toxiques et volatils.

1.3.2 Types des électrolytes solides

Les électrolytes solides (SSE) se divisent principalement en deux catégories : organiques et inorganiques. Les variétés les plus répandues incluent les oxydes céramiques, les sulfures et les polymères complexés avec des sels.

Des catégories hybrides émergent également, telles que les électrolytes composites et solide-liquide, suscitant un intérêt croissant pour leurs propriétés améliorées. Ces électrolytes hybrides, en cours de R&D, démontrent un potentiel substantiel pour des applications commerciales futures, notamment en termes de conductivité ionique accrue, de meilleure compatibilité inter-électrodes et de résistance mécanique supérieure.

1.3.2.1 Les Électrolytes Solides Polymères Organiques

L'utilisation des électrolytes solides organiques a débuté dans les années 1970 avec la découverte des polymères conducteurs d'ions Li par Wright et al [18]. Cette découverte a conduit à un intérêt accru pour les matériaux de batteries tout-solide. Des polymères tels que le PVDF, le PMMA et le PAN sont couramment utilisés pour créer des électrolytes solides en dissolvant un sel métallique dans une matrice polymère [19]. Les électrolytes polymères offrent des avantages tels que la flexibilité et la ductilité, permettant une meilleure résistance aux variations de volume et aux fissures lors des cycles de charge et de décharge. Cependant, ces polymères conducteurs présentent une faible conductivité ionique à température ambiante, limitant leur utilisation aux applications à haute température. Bien que plusieurs électrolytes polymères récents aient une conductivité ionique appréciable, aucun n'atteint une valeur pratique de $10^{-5} S.cm^{-1}$ [12] à température ambiante, insuffisante pour les applications de haute performance. En outre, leur instabilité vis-à-vis du lithium métal et des matériaux de cathode de classe 4V demeure un obstacle. Malgré ces défis, leur facilité de mise en œuvre et leur faible coût continuent de motiver la recherche dans ce domaine.

Types des Électrolytes Polymères

- Électrolytes Polymères Solides (SPE)
- Électrolytes Polymères Plastifiés (PPE)
- Électrolytes Polymères Solides Composites (CSPE)
- Électrolytes Polymères Gélifiés (GPE)

1.3.2.2 Les Électrolytes Solides Inorganiques ISE

Les électrolytes inorganiques se caractérisent par une variété de structures, qu'elles soient cristallines, vitreuses ou amorphes. Les oxydes, les sulfures, et les nitrures figurent parmi les plus étudiés dans cette catégorie.

1. **Les Oxydes** Les matériaux oxydes, tels que ceux de structure NASICON, grenat, et LISICON, sont réputés pour leur stabilité chimique et leur excellente conductivité ionique [20] bien que leur fabrication à grande échelle demeure coûteuse et techniquement complexe.

2. **Les Sulfures** Les matériaux sulfures, tels que les thio-LISICON et les argyrodites, montrent généralement une conductivité ionique supérieure à celle des oxydes [21]. Par exemple, Le LGPS, par exemple, présente une conductivité ionique pouvant atteindre 12 mS.cm^{-1} [22], mais sa faible stabilité électrochimique et sa sensibilité à l'humidité posent des défis substantiels.
3. **Les Nitrures** tels que Li_3N , sont également explorés pour leur forte conductivité ionique. Cependant, ils présentent des problèmes de stabilité électrochimique et sont extrêmement sensibles à l'humidité, limitant ainsi leur utilisation pratique. .

1.3.2.3 Les Électrolytes Hybrides

Les électrolytes hybrides combinent les avantages des matériaux inorganiques et organiques en incorporant des céramiques dans une matrice polymère. Par exemple, un mélange de POE et de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) a montré une conductivité ionique prometteuse, atteignant $5,5 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 30°C [19]. Ces matériaux visent à équilibrer la haute conductivité ionique et la stabilité thermique des céramiques avec la flexibilité mécanique des polymères, bien que les recherches sur ces matériaux en soient encore à leurs débuts et nécessitent davantage de développement.

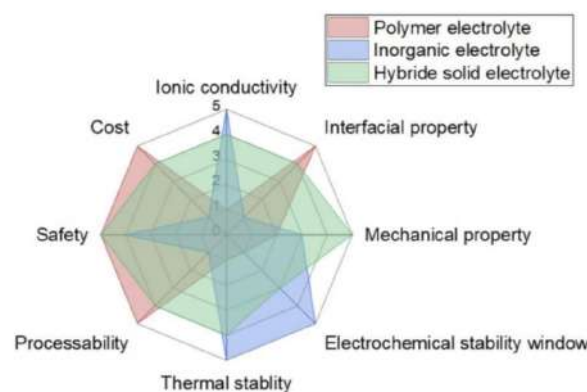


FIGURE 1.5 – Comparaison entre les propriétés des différents SE [23]

1.3.3 Propriétés Requises d'un Électrolyte

Dans les batteries ou les cellules électrochimiques, l'électrolyte a pour rôle de transporter les ions entre les électrodes tout en bloquant les électrons. Il est essentiel de prendre en compte les exigences nécessaires pour remplir leur fonction et être pratiquement applicable. Pour les électrolytes à l'état solide, les attributs suivants ont été identifiés

1. **Haute conductivité ionique à température ambiante et sub-ambiante** : garantit un fonctionnement efficace et permet des densités de puissance pratiques. La conductivité est toujours fonction de la température et doit être optimisée pour les conditions de fonctionnement habituelles de l'appareil. À basse température, la cinétique de transfert de charge et la conductivité Li-ion sont plus faibles, de sorte que l'impédance interne de la batterie est plus élevée. La batterie fonctionne donc moins efficacement et peut fournir moins d'énergie. Dans les cellules Li-ion actuelles, le rendement énergétique est réduit à 60 % lorsque la température passe de 25 degrés à -20 degrés [24], ce qui représente une perte d'énergie substantielle.

2. **Une forte énergie interfaciale et/ou aux joints de grains** : est liée à la réaction de transfert de charge et au transport des ions de lithium vers l'électrolyte et des électrons à travers l'électrode.

3. **Isolance électronique (Li+ Nombre de transférence près de 1)** : L'électrolyte doit être un bon isolant électronique pour éviter le transport interne d'électrons et ainsi minimiser l'auto-décharge [25].

Cependant, une mesure plus pratique que l'isolation électronique est le nombre de transférence qui correspond à la fraction de courant transporté par un type d'ion par rapport à la conductivité totale :

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} \quad (1.5)$$

avec : σ_i la conductivité ionique du lithium et σ_e conductivité électronique.

Comme la décharge auto électronique sera faible si le transport électronique est beaucoup plus lent que le transport ionique, ce qui se traduit par un nombre de transférence proche de 1.

4. **Une stabilité thermique et électrochimique** : Il est impératif que la température de décomposition de l'électrolyte dépasse les 100°C, une caractéristique évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG)[25].

En ce qui concerne la stabilité électrochimique, la fenêtre de stabilité de l'électrolyte est définie par ses potentiels d'oxydation et de réduction. La technique de voltamétrie cyclique permet d'obtenir ces valeurs en analysant les réactions électrochimiques aux électrodes.

5. **Une résistance mécanique** : est essentielle car l'électrolyte solide devrait idéalement remplacer à la fois l'électrolyte liquide et le séparateur. Par conséquent, l'électrolyte solide devrait également servir de barrière physique entre les électrodes.

6. **La compatibilité avec les électrodes** est déterminée par plusieurs aspects. Tout d'abord, le gap d'énergie de l'électrolyte doit être situé dans la bonne position par rapport aux niveaux d'énergie des matériaux des électrodes, pour éviter les réactions secondaires dangereuses et la dégradation de la batterie.

7. **Durabilité environnementale** Étant donné que, par exemple, le poids de la batterie d'un Tesla Model S (2017) est de 580 kg (avec 150,9 Wh/kg) [24], il est clair que les matériaux doivent être abondants et accessibles. De plus, de nouvelles chimies devront être compétitives économiquement avec les batteries ioniques de lithium actuelles, ce qui signifie que les matériaux doivent être peu coûteux, tous les processus de production doivent être scalables et, idéalement, à basse température.

1.3.4 Mécanismes de Transport Ionique

Les mécanismes de conduction des ions dans les conducteurs solides diffèrent de ceux des électrolytes liquides. Dans les électrolytes liquides aprotiques, le transport des ions lithium implique le déplacement des ions solvatés dans le solvant, amélioré par la dissociation sel/ion dans des solvants à constantes diélectriques élevées et une faible viscosité [26].

En revanche, la diffusion des ions dans un solide cristallin se fait à travers des points de passage périodiques, définissant une barrière énergétique entre les minima locaux 1.6b (typiquement des sites cristallographiques pour le lithium) le long de la trajectoire d'énergie minimale. Cette barrière énergétique, appelée énergie de migration (E_m), influence considérablement la mobilité

et la conductivité ioniques. Une faible énergie de migration entraîne une conductivité et une mobilité élevées [26].

La conductivité ionique est fortement liée aux défauts des structures cristallines, notamment les défauts ponctuels, qui jouent un rôle clé dans le mécanisme de transport des ions [27]. Les défauts ponctuels peuvent être intrinsèques ou stœchiométriques, comme les défauts de Frenkel et de Schottky, déterminant le type et la concentration des porteurs dans un électrolyte solide ionique La figure 1.7a illustre différents modèles de défauts ponctuels [27, 28].

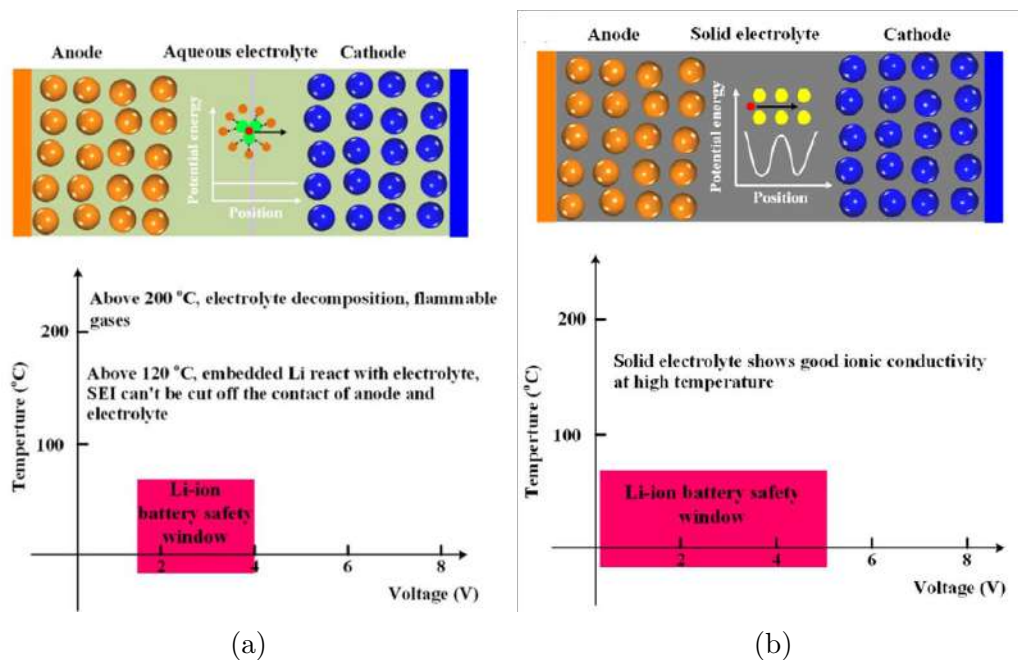


FIGURE 1.6 – Représentation schématique (a) d’une batterie lithium-ion à liquide organique aprotique conventionnelle et (b) d’une batterie lithium à l’état solide [27]

La barrière d’énergie d’activation

L’énergie d’activation représente la barrière pour le transport ionique dans les électrolytes solides (ES), correspondant à l’énergie nécessaire pour qu’un ion surmonte la résistance dans la structure cristalline. Cette énergie d’activation est un facteur clé pour déterminer la conductivité ionique, des énergies d’activation plus élevées résultant généralement en des conductivités plus faibles. Le phénomène de transport ionique dans les ES inorganiques est entièrement ou partiellement contrôlé par les ions mobiles [29].

La conduction ionique est induite par saut énergétique/thermique entre les sites voisins dans le paysage des barrières potentielles. En d’autres termes, l’énergie d’activation décrit la magnitude d’une barrière potentielle. Les transitions nécessaires pour la conduction (par exemple, l’ordre-désordre du sous-réseau de lithium et la génération de défauts) peuvent se produire à différentes plages de température.

L’énergie d’activation du conducteur superionique est calculée par l’équation d’Arrhenius [30] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.6)$$

où la conductivité ionique est notée par σ , le facteur pré-exponentiel est σ_0 , T représente la température, R est la constante des gaz, et E_a est l’énergie d’activation pour le conducteur

superionique. L'unité de l'énergie d'activation est kJ/mol ou eV.

La conductivité ionique des solides cristallins dépend aussi de la quantité d'interstitiels, de vacants et d'occupations partielles sur les sites du réseau ou les interstices, déterminée par l'énergie de formation des défauts (E_f). De plus, des sites interstitiels et des vacants peuvent être créés par la substitution de cations aliovalents, dont l'énergie de formation est régie par l'énergie de piège (E_t). Dans les régimes intrinsèques et extrinsèques, l'énergie d'activation apparente (E_A) de la conductivité ionique inclut des contributions de l'énergie de formation des défauts (E_f ou E_t) et de l'énergie de migration (E_m).

1.3.4.1 Mécanismes de transport ionique dans les solides cristallins inorganique

le mécanisme de saut direct (Vacancy mechanism - ion hopping)

le mécanisme de saut direct implique le saut des ions Li+ entre des vacants créés par des défauts de Schottky (Ces sites sont des positions normalement inoccupées dans la structure cristalline). Les ions Li+ sautent d'une vacance à l'autre, entraînés par l'énergie thermique. Lorsqu'un ion Li+ se déplace vers une vacance, il laisse une nouvelle vacance derrière lui, perpétuant ainsi le cycle de transport ionique. Le mouvement est facilité par la disponibilité des sites interstitiels accessibles et une faible barrière énergétique pour le saut entre ces sites. L'efficacité de ce mécanisme dépend de la concentration de vacants et de la barrière énergétique pour le saut des ions. Le transport ionique peut être décrit par l'équation de Nernst-Einstein :

$$\sigma = n \frac{e^2 D}{k_B T} \quad (1.7)$$

où :

- σ est la conductivité ionique,
- n est la concentration de porteurs de charge (vacances),
- e est la charge élémentaire,
- D est le coefficient de diffusion,
- k_B est la constante de Boltzmann,
- T est la température absolue.

Le coefficient de diffusion D est lié à l'énergie d'activation E_a par l'équation d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.8)$$

où D_0 est le facteur pré-exponentiel.

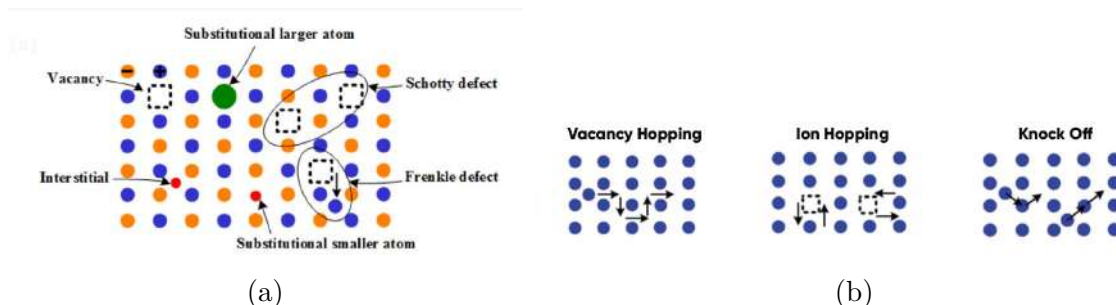


FIGURE 1.7 – (a) Représentation schématique des défauts cristallins [31], (b) Mécanisme de migration dans les électrolytes cristallins à l'état solide [32]

Mécanisme Interstitiel (interstitial directly hopping)

Dans le mécanisme interstitiel, les ions Li^+ se déplacent à travers le réseau cristallin via des sites interstitiels, des positions normalement non occupées par les ions dans le réseau. Ce mouvement se produit par des défauts de Frenkel, où un ion Li^+ occupe un site interstitiel, créant une vacance adjacente. L'ion se déplace ensuite d'un site interstitiel à un autre, contournant les positions régulières du réseau [33]. La mobilité des ions dans ce mécanisme peut également être décrite par l'équation de Nernst-Einstein, mais avec la concentration des interstitiels :

$$\sigma = n_i \frac{e^2 D_i}{k_B T} \quad (1.9)$$

où n_i est la concentration d'ions interstitiels et D_i est leur coefficient de diffusion.

le mécanisme de saut corrélé (Mécanisme d'Échange Interstitiel-Substitutionnel)

Le mécanisme d'échange interstitiel-substitutionnel combine des éléments des mécanismes de vacance et interstitiel. Dans ce processus, un ion Li^+ dans un site interstitiel se déplace vers une position régulière du réseau, provoquant simultanément le déplacement d'un ion du réseau voisin vers un site interstitiel. Cet échange facilite le transport des ions en utilisant à la fois des vacants et des sites interstitiels. La conductivité ionique globale est une combinaison des contributions des deux mécanismes :

$$\sigma_{\text{totale}} = \sigma_{\text{vacance}} + \sigma_{\text{interstitiel}} \quad (1.10)$$

Jointes de Grain dans les Électrolytes cristallins

les interfaces entre les différents grains cristallins, présentent une résistance plus élevée comparée aux grains eux-mêmes, affectant la conductivité ionique globale.

Voies de Transport des Ions Li+

1. **Transport Intragranulaire** : Se produit à l'intérieur des grains où la structure cristalline est relativement uniforme, offrant un transport ionique efficace. La conductivité $\sigma_{\text{intragranulaire}}$ est élevée en raison de la faible concentration de défauts.
2. **Transport Intergranulaire** : Implique le déplacement des ions entre les grains, à travers les frontières de grain [20]. La conductivité $\sigma_{\text{intergranulaire}}$ est influencée par la résistance des frontières R_b .
3. **Transport par les Frontières de Grain** : Transport ionique direct le long des frontières de grain, qui ont une composition et une structure de défaut différentes par rapport aux grains [34]. La conductivité effective σ_{FG} est généralement plus faible en raison de la plus grande concentration de défauts.

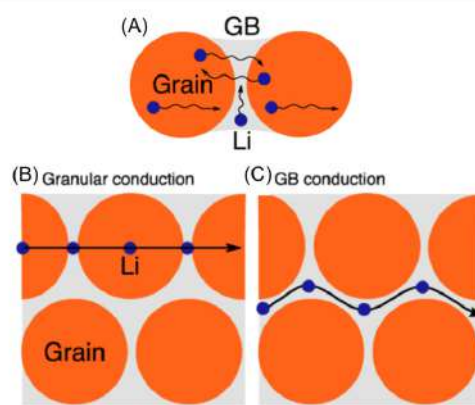


FIGURE 1.8 – (A) Mécanismes possibles de transport de l'ion lithium aux joints de grains et aux grains dans un matériau à électrolyte solide, (B) conduction granulaire et (C) conduction aux joints de grains dans des matériaux polycristallins [35]

La conductivité ionique globale dans les matériaux polycristallins peut être approximée en considérant les contributions intra- et intergranulaires [36] :

$$\sigma_{\text{totale}} = \left(\frac{1}{\sigma_{\text{intragranulaire}}} + \frac{1}{\sigma_{\text{FG}}} \right)^{-1} \quad (1.11)$$

Modèles Mathématiques

La théorie du milieu effectif (EMT) peut être utilisée pour modéliser la conductivité globale des matériaux polycristallins, en combinant les contributions des grains et des frontières de grain [35] :

$$\sigma_{\text{EMT}} = \sigma_{\text{intra}} \left(1 - \frac{2f}{3} \right) + \sigma_{\text{FG}} \frac{2f}{3} \quad (1.12)$$

où f est la fraction volumique des frontières de grain.

1.3.4.2 Mécanisme de transport ionique dans les électrolyte solides organique

La conduction ionique dans les électrolytes polymères est principalement facilitée par les mouvements segmentaires de la chaîne polymère. Les polymères couramment utilisés incluent le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), qui est amorphe à température ambiante, permettant ainsi une meilleure flexibilité pour le transport ionique. Les principaux mécanismes incluent [37] :

- Mécanisme de mouvement ségmentaire
- Mécanisme de ion hopping
- Mécanisme de Véhicule

1.4 Justification du Choix des Matériaux Étudiés

Les batteries lithium tout solide demeurent à l'avant-garde de la recherche, avec un seul prototype commercialisé étant la microbatterie à films minces. Cette dernière est aujourd'hui largement utilisée dans diverses applications miniaturisées telles que les capteurs autonomes, les mémoires SRAM, les horloges en temps réel RTC, les étiquettes d'identification radiofréquence RFID, etc. L'électrolyte solide prédominant dans les microbatteries est le LiPON, un phosphate de lithium nitruré amorphe, caractérisé par une conductivité ionique de $3 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$.

La principale difficulté rencontrée par les batteries lithium réside dans la croissance des dendrites, qui pose d'importants problèmes de sécurité. Notre choix s'est orienté vers un électrolyte solide de type NPO-Li, composé de $Li_3N Li_3PO_4$ dans des proportions stœchiométriques, dont la synthèse sera détaillée dans le prochain chapitre.

Le Li_3N , appartenant à la famille des nitrures, se présente sous forme de plans hexagonaux de Li_2N séparés par des ions Li interstitiels. Bien que les ions lithium puissent se diffuser aisément le long des plans interstitiels, parallèlement aux plans Li_2N , leurs diffusion à travers les plans Li_2N , dans une direction perpendiculaire, est entravée.

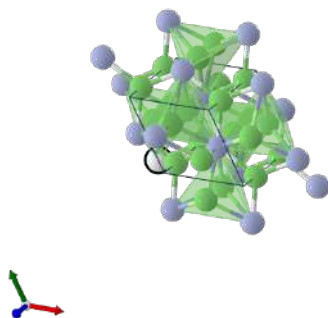


FIGURE 1.9 – La structure cristalline de Li_3N [38]

Le Li_3PO_4 appartenant à la famille des oxydes et présente une structure cristalline orthorhombique et appartient au groupe d'espace Pnma. Cette structure est caractérisée par un arrangement compact de tétraèdres PO_4 et de cations lithium Li^+ qui forment des cages octaédriques. Les ions lithium sont distribués aléatoirement dans les sites interstitiels et migrent d'un site à un autre selon trois modes de saut : intra-cage, inter-cage et doublet. Le saut inter-cage permet de former des chemins de diffusion tridimensionnels favorisant une diffusion rapide des ions Li^+ avec une énergie d'activation faible entre 0,2 et 0,3 V.

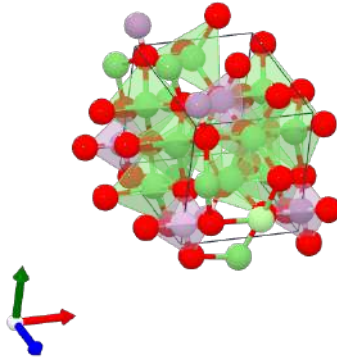


FIGURE 1.10 – La structure cristalline de Li_3PO_4 [38]

Ce choix d'électrolyte s'est appuyé sur les critères suivants :

La conductivité ionique : Le Li_3PO_4 cristallin présente une conductivité ionique relativement faible $10^{-8} S.cm^{-1}$, tandis que le Li_3N incorporé, avec sa haute conductivité ionique $10^{-4} S.cm^{-1}$, compense cet inconvénient.

L'isolation électrique : Le Li_3N et le Li_3PO_4 sont tous deux des isolants électroniques. Par conséquent, la diffusion des électrons à travers la SE $Li_3PO_4 - Li_3N$ est fortement restreinte.

l'Énergie d'interface et Énergie d'adhésion Interfaciale : L'énergie d'interface entre l'électrode et l'électrolyte solide (SE) est une mesure de l'énergie nécessaire pour créer l'interface entre ces deux matériaux. De même, l'Énergie d'Adhésion Interfaciale est une mesure de l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux qui sont en contact à travers une interface, c'est-à-dire qu'elle quantifie l'énergie nécessaire pour séparer le lithium de l'électrolyte solide à l'interface [39] :

$$W(Li - Electrolyte) = \gamma(Li) + \gamma(Electrolyte) - \gamma_{True}(S) \quad (1.13)$$

où :

- $\gamma(Li)$ est l'énergie d'interface entre le lithium et le vide,
- $\gamma(Electrolyte)$ est l'énergie d'interface entre l'électrolyte et le vide,
- $\gamma_{True}(S)$ est l'énergie d'interface véritable entre le lithium et l'électrolyte.

Une énergie d'adhésion interfaciale élevée signifie que le lithium reste fermement en contact avec l'électrolyte, même sous des conditions de charge et de décharge cycliques, améliorant ainsi la stabilité globale de la batterie. Une forte adhérence peut réduire la pression externe requise

pour inhiber la croissance des dendrites, car elle indique une forte adhésion entre l'électrode et la SE, réduisant ainsi les défauts structuraux à l'interface, tels que les fissures ou les délaminages, qui pourraient autrement favoriser la formation de dendrites. Les dendrites se forment généralement à des points de faiblesse ou de moindre adhésion. Une interface solide et énergétiquement stable limite les sites de nucléation des dendrites, réduisant ainsi leur croissance.

L'analyse par calcul DFT a révélé que le Li_3PO_4 possède la plus haute énergie d'interface avec le lithium parmi les composés de lithium courants [40], tandis que l'énergie d'adhésion interfaciale du Li_3N avec le lithium est également parmi les plus élevée, ce qui fait du $Li_3N-Li_3PO_4$ les candidats idéaux pour notre étude.

Lithium compounds	γ (J/m ²)	W (J/m ²)	E (GPa)	G (GPa)	$\gamma \times G$ (J/m ²)
LiF	0.599	0.178	70	26.92	16.113
LiCl	0.514	0.061	32	8.79	4.520
LiBr	0.464	0.084	21	3.18	1.475
LiI	0.375	0.153	21	3.18	1.190
Li ₂ O	0.395	0.990	78	32.00	12.640
Li ₂ S	0.316	0.631	40	13.33	4.207
Li ₂ Se	0.498	1.167	34	9.09	4.524
Li ₃ N	0.216	1.358	52	18.18	3.931
Li ₃ P	0.455	0.481	40	13.33	6.065
Li ₃ PO ₄	0.603	0.743	78	32.00	19.296
Li ₂ CO ₃	0.396	0.244	77	31.67	12.537
LiH ₂ PO ₄	0.360	0.660	78	32.00	11.520

TABLE 1.3 – Un récapitulatif de l'énergie d'interface γ , de l'énergie d'adhésion interfaciale W et du module de Young E dérivés de projet Material [38] pour certains composés de lithium sélectionnés

le Module de cisaillement l'obtention d'une électrolyte solide robuste avec des bonnes propriétés mécaniques revêt une grande importance pour la stabilité des batteries lors du cyclage. Des observations ont démontré que la formation de dendrites peut être réduite lorsque le module de cisaillement du SE (évalué à environ 9.8 GPa), excède deux fois celui du lithium métallique, établi à 4.9 GPa [25] [41].

A partir des données du tableau 1.3, nous pouvons déduire les valeurs du module de cisaillement pour les composés Li_3N et Li_3PO_4 à travers l'équation suivante :

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (1.14)$$

tel que :

E : module de Young

G : module de cisaillement

ν : coefficient de poisson

Cette analyse relève que les composés Li_3PO_4 et Li_3N atifont tous deux aux exigences en matière de module de cisaillement.

En outre, la capacité de l'interface à entraver la croissance des dendrites dépend également du produit de l'énergie de l'interface (γ) et du module de cisaillement G . Une SE présentant une valeur élevée de ($\gamma.G$) démontre une efficacité accrue dans l'inhibition de la croissance des dendrites [39] .

La stabilité électrochimique : Le Li_3PO_4 est réputé pour sa large fenêtre de stabilité électrochimique, généralement comprise entre 0.8V et 4.2V, ce qui implique sa capacité à résister à des potentiels électrochimiques élevés sans subir de dégradation chimique significative lors des cycles de charge et de décharge. En revanche, le Li_3N présente une fenêtre de stabilité électrochimique plus restreinte, bien que cette limitation demeure acceptable compte tenu de ses autres caractéristiques favorables.

Il convient de souligner qu'aucun matériau inorganique solide disponible à ce jour ne satisfait parfaitement toutes les propriétés recherchées pour une utilisation dans des systèmes électrochimiques complexes. Par conséquent, des recherches incessantes sont menées pour développer de nouveaux matériaux susceptibles de répondre à l'ensemble des critères requis. Des investigations supplémentaires dans les prochains chapitres utilisant la caractérisation électrochimique et le cyclage voltammétrique confirmeront ces résultats.

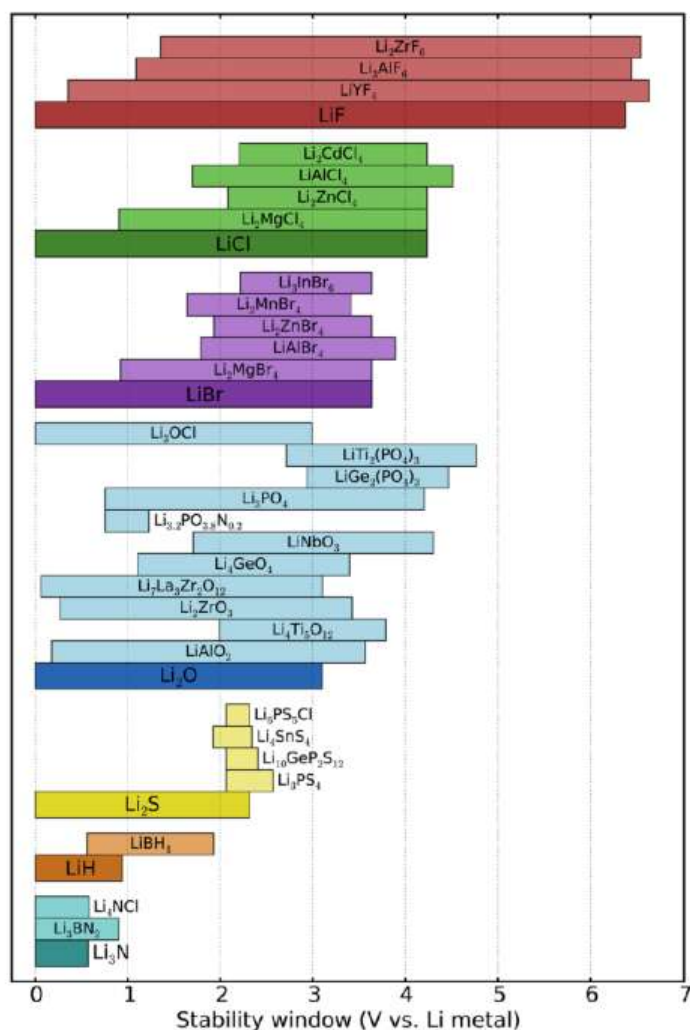


FIGURE 1.11 – Fenêtre de stabilité électrochimique théorique de divers électrolytes solides [18]

1.5 Conclusion

L'objectif principal de cette étude est de développer un électrolyte solide inorganique de type NPO-Li ($Li_3N - Li_3PO_4$) et d'investiguer la stabilité de l'interface entre l'électrode en lithium métallique et cet électrolyte. Pour ce faire, nous allons examiner l'impact de divers paramètres sur la performance de l'interface, tels que l'épaisseur de la couche de l'électrolyte, les densités de courant appliquées, le temps d'insertion.

Cette investigation comprend plusieurs étapes clés : la synthèse du matériau électrolytique NPO-Li en proportions stœchiométriques de Li_3N et Li_3PO_4 , suivie d'une caractérisation détaillée pour s'assurer de la pureté du SE, en utilisant des techniques d'imagerie (MEB) et de spectroscopie (XPS) pour détecter toute formation de dendrites ou de produits de dégradation. Nous varierons également l'épaisseur de la couche d'électrolyte pour déterminer son effet sur la stabilité de l'interface, en comparant les performances de couches plus épaisses à celles de couches plus minces, afin de comprendre comment optimiser la structure pour minimiser la croissance des dendrites et maximiser la conductivité ionique.

Enfin, nous ajusterons les densités de courant appliquées pour évaluer leur influence sur la stabilité de l'interface et la formation de dendrites, dans le but de définir des conditions opérationnelles optimales pour l'utilisation de cet électrolyte dans les batteries lithium tout solide.

Chapitre 2

Stabilité des Interfaces dans les Batteries Lithium Tout-Solide

Ce chapitre se concentre sur les principaux défis associés aux interfaces des batteries lithium tout-solide. Il aborde les problèmes liés à la stabilité chimique, mécanique, thermique et électrochimique de l'interface électrode/électrolyte. En particulier, il met en lumière la croissance des dendrites, un phénomène critique qui peut compromettre la sécurité et la performance des batteries.

2.1 Le cadre théorique

La chimie des batteries au lithium repose sur les réactions électrochimiques à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode, impliquant le transport de charge entre les matériaux actifs anodiques et cathodiques. L'électrolyte, en tant que conducteur unique des ions Li^+ , et les circuits externes, qui sont les seuls conducteurs d'électrons, jouent un rôle essentiel. Pour assurer la réaction complète des matériaux actifs, les structures électrolyte/électrode doivent être soigneusement conçues [42]. Pour les batteries tout-solide, les électrodes doivent être en bon contact avec les SE afin de garantir une surface de contact et des voies de transport d'ions suffisantes. Cependant, comme les surfaces des électrodes et des SE sont solides, rigides et pas parfaitement lisses, des lacunes peuvent se former à leurs interfaces [43]. D'une part, les contraintes mécaniques influent fortement sur le contact interfacial et provoquent des réactions secondaires. D'autre part, les réactions électrochimiques telles que le dépôt de lithium provoquent des déformations mécaniques et des contraintes aux interfaces électrode/SE [44].

2.2 Les problèmes liés à l'interface électrode/électrolyte

En ce qui concerne les batteries conventionnelles basées sur des électrolytes liquides, le Li^+ peut facilement être transféré entre l'électrode et les matériaux électrolytiques en raison de la surface finement infiltrée des électrodes dans les électrolytes liquides, ce qui garantit une résistance interfaciale relativement faible des systèmes de batteries [43].

Contrairement à l'interface liquide-solide présente dans les batteries avec électrolytes liquides, le contact entre les électrolytes solides et l'anode est de type solide-solide. En conséquence, les SSEs ne peuvent ni s'écouler ni pénétrer dans les interstices de l'anode, ce qui entraîne une moins bonne uniformité du transport des ions Li^+ par rapport aux LEs [45].

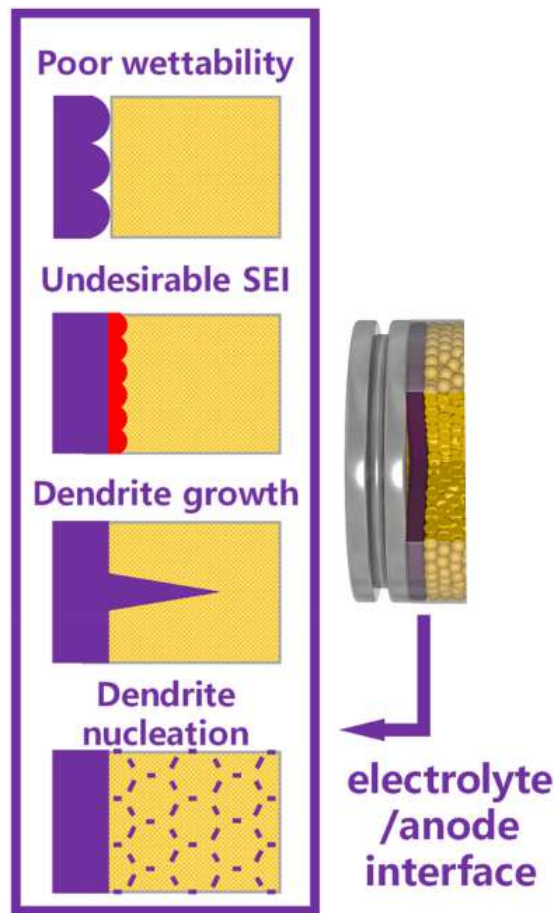


FIGURE 2.1 – Problème d’interface entre l’électrode et l’électrolyte solide dans les batteries tout-solide

Le contact solide-solide rend la migration interfaciale efficace du Li^+ difficile à réaliser. Les réactions interfaciales peuvent également accélérer la diminution irréversible de la capacité des batteries assemblées, ce qui pose par conséquent plusieurs nouveaux défis à résoudre, tels que la perte de contact, la détérioration interfaciale et la croissance des dendrites Li pendant le cyclage [43].

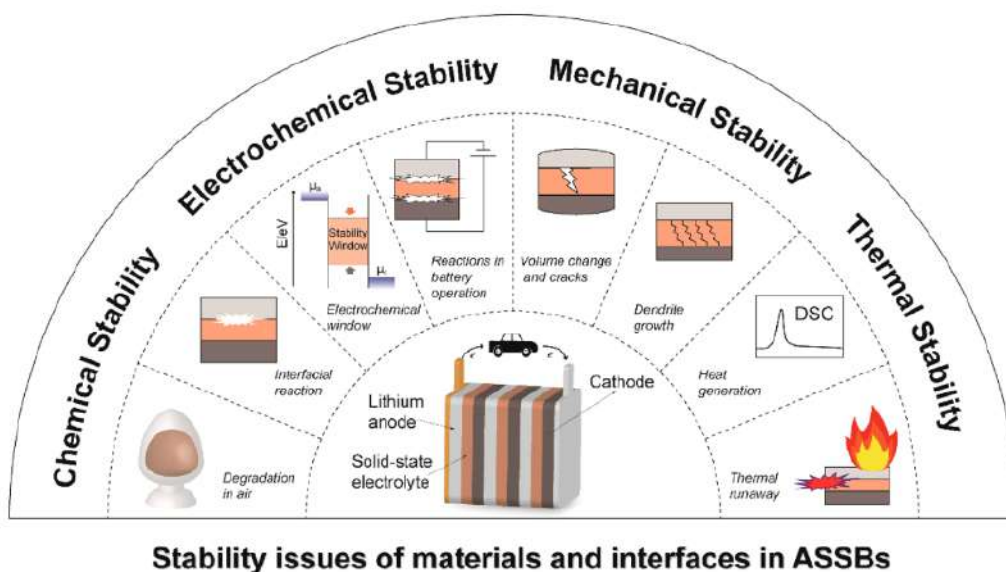


FIGURE 2.2 – Illustration schématique des problèmes de stabilité des SSB [46]

2.2.1 Stabilité chimique

La stabilité chimique se définit comme la capacité des matériaux et des interfaces à rester inchangés durant le stockage et le processus de fabrication, avant même que la batterie ne soit utilisée. Si la stabilité chimique des matériaux est insuffisante, des réactions avec l'air ambiant peuvent provoquer une baisse des performances de la batterie ou poser des problèmes de sécurité. Les électrolytes avec des interfaces électrode/électrolyte chimiquement instables peuvent ainsi limiter l'application des batteries solides à haute densité énergétique (SSB). En conséquence, la stabilité chimique des matériaux et des interfaces détermine les conditions de production et les configurations des batteries [46].

2.2.2 Stabilité mécanique

La stabilité mécanique indique la capacité à rester inchangée en cas de variations des contraintes externes ou internes. La contrainte peut être induite par l'inévitable changement de volume de l'électrode composite ou de l'interface électrode/électrolyte. Le contact intime entre les électrodes et les SE est pratiquement une condition préalable à l'obtention de bonnes performances électrochimiques. Cependant, la croissance de dendrites, les fissures ou la pulvérisation ont été signalées dans les SSB pendant le cyclage. Ces résultats indiquent des problèmes d'instabilité mécanique non négligeables dans les SSB [47].

2.2.3 Stabilité thermique

La stabilité thermique implique une résistance à la décomposition ou aux réactions à haute température. Dans les piles classiques, la stabilité thermique des composants de la pile détermine la sécurité des piles. Dans les ASSB, la stabilité thermique des matériaux et des interfaces a été moins étudiée, car on pensait que les SSE étaient ininflammables et que les ASSB ne présentaient pas de risques pour la sécurité. Cependant, des cas d'emballement thermique, de production de chaleur et de dégagement de gaz ont été signalés récemment. Ces résultats démontrent que la stabilité thermique des matériaux et des interfaces dans les ASSB est essentielle pour réaliser des ASSB pratiques, ce qui va à l'encontre des idées intuitives [47].

2.2.4 Stabilité électrochimique

Une autre exigence importante pour une interface électrode/SE est qu'elle doit être électrochimiquement stable, ce qui signifie qu'aucune réaction secondaire ou formation de dendrites ne se produit à l'interface. Pour les SSB, une couche de charge d'espace et des réactions secondaires aux interfaces électrode/SE provoquent une résistance interfaciale élevée, et la formation de dendrites et les changements de volume de l'anode en lithium métal provoquent un court-circuit et une délamination interfaciale. Parmi ces problèmes, la formation de dendrites de lithium est l'un des phénomènes les plus complexes car il implique à la fois des facteurs électrochimiques et mécaniques [44].

2.3 Les dendrites

2.3.1 Introduction

Le terme "dendrite" vient du mot grec "dendron" qui signifie "arbre" [48]. Il est utilisé dans différents domaines de la technologie et de la science, tels que la métallurgie et la minéralogie, pour désigner une structure ramifiée, en forme d'arbre, qui peut par exemple être formée par solidification à partir d'une phase liquide. Lors du processus d'électrodéposition des métaux, il est fréquent d'observer une croissance dendritique. Cette question a été étudiée en profondeur il y a plusieurs décennies, notamment en ce qui concerne la charge des batteries. Concernant le dépôt de lithium, il est constaté que la formation dendritique se produit à des niveaux de courant comparativement faibles[49].

Ces structures dendritiques se manifestent sous diverses formes, telles que des arbres, des buissons, de la mousse, voire des aiguilles. Leur présence conduit inévitablement à un affaiblissement structural de l'électrode, entraînant la formation de lithium inactif ou "mort", ainsi que des dendrites pouvant percer le séparateur. Cette croissance incontrôlable des dendrites induit une consommation continue du matériau actif, [50] risquant de causer une perte de capacité irréversible, des courts-circuits et même un emballement thermique sévère de la batterie, mettant en jeu la sécurité. Cette formation de dendrites est particulièrement aggravée par une densité de courant élevée et des cycles de fonctionnement prolongés. [51].

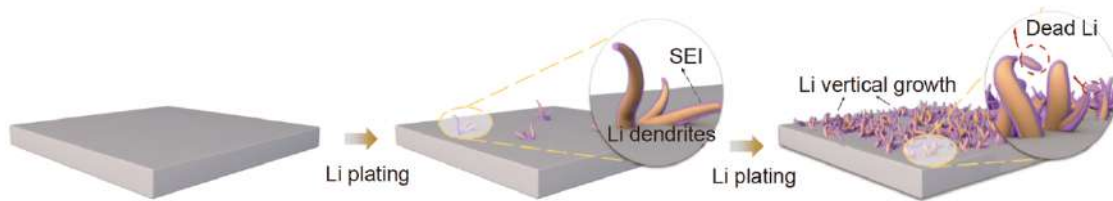


FIGURE 2.3 – Schéma du comportement de croissance des dendrites lors de l'insertion/désinsertion du lithium [52]

Obtenir une stabilité cyclique du lithium métal exige des caractéristiques spéciales tels qu'une haute efficacité coulombienne, **une résistance stable et basse**, ainsi que **l'absence de dendrites de lithium**. [53]. Malgré les avancées réalisées, la compréhension des mécanismes de formation des dendrites demeure incomplète, entravant ainsi le développement de batteries lithium métal fiables à grande échelle. Des recherches plus poussées sur ces mécanismes, intégrant théorie et expérimentation, s'avèrent essentielles pour relever ce défi et permettre la conception de batteries lithium métal sûres et performantes.

2.3.2 Les Différents Types de Dendrites

L'origine des différentes formes de croissance des dendrites peut être attribuée à différents mécanismes en fonction de la morphologie (ou du profil de tension) observée[54].

Alors qu'une grande partie de la recherche fondamentale sur les anodes en métal Li a été réalisée dans les années 1980 et 1990, les progrès technologiques en matière d'instrumentation et de calcul ont permis des avancées récentes dans la compréhension fondamentale de l'électrodéposition et de l'électrodissolution du Li-métal [54]. Des études récentes par microscopie operando ont

démontré que l'évolution morphologique des dendrites peut être directement liée aux variations de tension mesurées. Ces études ont utilisé des cellules symétriques Li-Li pour permettre une analyse directe du comportement du métal Li sans avoir à déconvoluer les effets de la cathode et pour démontrer comment le surpotentiel de l'anode change pendant le cycle[55]. Les résultats ont démontré que les changements dans la réponse de la tension à un courant galvanostatique appliqué fournissent des indices importants de l'évolution dynamique de la morphologie des anodes de métal Li pendant le cycle[56]. En outre, ces études ont mis en évidence la nécessité d'établir un langage commun entre les chercheurs, y compris des définitions précises des termes scientifiques afin d'éviter les généralisations abusives. Par exemple, il a été démontré que des "dendrites" de différentes morphologies (en forme d'aiguille, de mousse, ou en forme de fractale, comme le montre la figure 2.4) peuvent se développer dans différentes conditions.

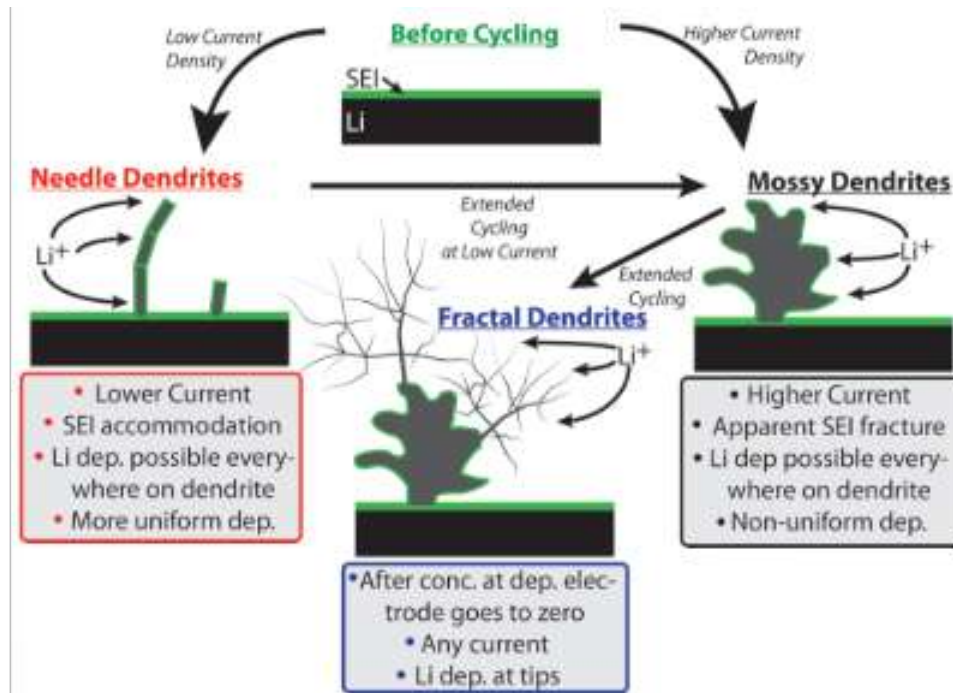


FIGURE 2.4 – Représentation schématique des différentes morphologies de dendrites [54]

Il est essentiel de noter que la morphologie des dendrites observée est étroitement liée à la configuration des cellules, en particulier à la pression et à la nature de séparateur. Dans les cellules à pièces, le volume interne, soumis à une forte pression, exerce des contraintes de compression sur la morphologie des dendrites [54].

2.3.2.1 Forme d'aiguille

Il a été constaté que les premiers stades des structures ramifiées sont des filaments. Les dendrites quasi-uniformes en forme d'aiguilles ont tendance à apparaître à de faibles densités de courant. Pour une cellule symétrique à deux électrodes dans des conditions de courant constant, ce type de morphologie présente une réponse initiale progressive à l'augmentation de la tension, comme celle illustrée à la figure (2.4). Les résultats indiquent que ce type de dépôt ne se produit généralement que pendant une durée limitée[49]. La dépendance temporelle de cette forme de croissance varie en fonction de la composition de l'électrolyte, de la densité de courant appliquée, de la géométrie de la cellule (cellule à pièces, cellule à poche, etc.) et de la pression de l'empilement[54].

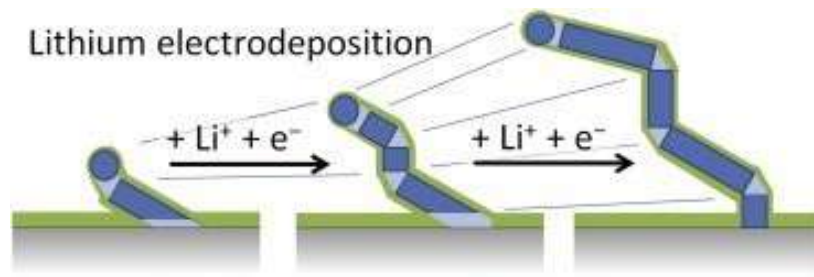


FIGURE 2.5 – Formation des aiguilles de dendrites

Certains chercheurs ont observé la croissance de lithium en forme d'aiguilles sur des substrats de tungstène par microscopie optique in situ. Au cours de la croissance, aucune augmentation du diamètre n'a été observée, alors que la longueur a augmenté de manière significative. Les aiguilles étaient constituées de plusieurs segments linéaires droits de quelques microns de longueur et de coudes entre ces segments [48].

Cette morphologie ne présente pas de ramifications importantes et sa croissance est orientée dans une direction préférentielle. La formation de cette structure dendritique est due à une croissance plus rapide au sommet qu'aux côtés du dépôt. Les dendrites en forme d'aiguille sont les plus susceptibles de provoquer des courts-circuits, car elles sont généralement très longues et peuvent plus facilement traverser le séparateur [49, 57].

2.3.2.2 Forme de mousse

À des densités de courant plus élevées ou après un temps prolongé à de faibles densités de courant, des dendrites en forme de mousse peuvent se développer, ce qui entraîne un changement significatif de la surface et de la morphologie [55].

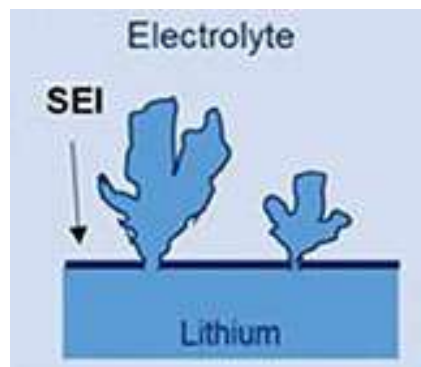


FIGURE 2.6 – Dendrites en forme de mousse

La morphologie en forme de buisson, ou "mousse", présente une croissance tridimensionnelle, contrairement à la morphologie en aiguille. La transition d'une structure en aiguille vers une morphologie en mousse est observée lorsqu'une ramification, un épaissement de la structure dendritique et une augmentation des défauts se produisent[55]. En plus, l'épaisseur moyenne du mousse de Lithium augmente avec l'augmentation de la densité de courant[58].

2.3.2.3 Fractal dendrites

Dans des conditions où la concentration des Li^+ à l'interface électrode/électrolyte atteint zéro (connu sous le nom de Sand's Time), des dendrites de type fractal se développent [59]. A densité de courant constante, ce type de structure peut présenter un comportement de tension erratique. En outre, ces dendrites de type fractal sont typiquement les plus dangereuses en termes de sécurité en raison de leur longueur en expansion rapide et de leurs petites branches (suffisamment petites pour pénétrer dans les pores des séparateurs) qui peuvent facilement provoquer un court-circuit interne [60].

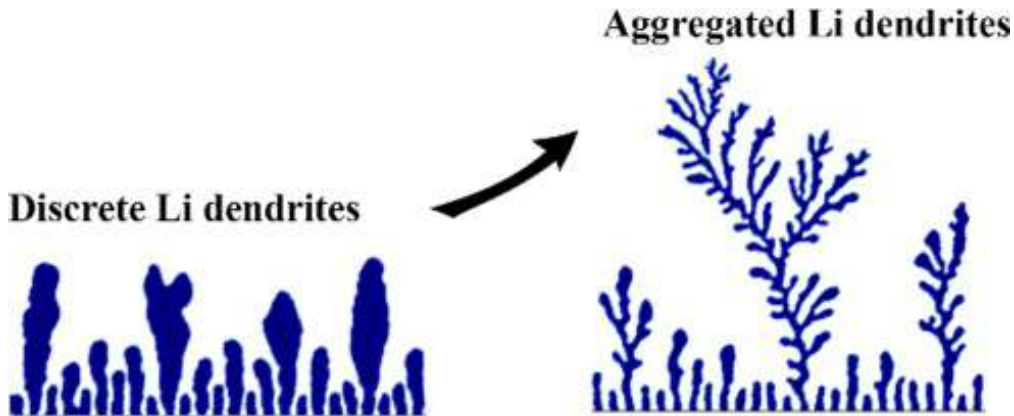


FIGURE 2.7 – Dendrites sous forme d'arbre

Ces croissances dendritiques risquent de percer le séparateur et de provoquer un court-circuit qui, s'il n'est pas détecté à temps, pourrait entraîner un emballement thermique catastrophique [61]. Depuis plusieurs décennies, les chercheurs tentent de réguler les comportements de dépôt des ions de Lithium afin de résoudre les problèmes concernant la sécurité et l'efficacité coulombique des anodes en métal Li.

2.3.3 Croissance Dendritique dans les Électrolytes Solides

Les électrolytes solides (SE) sont censés offrir une résistance supérieure à la formation de dendrites comparativement aux électrolytes liquides (LE), en raison de leur rigidité mécanique accrue. Cependant, des observations expérimentales révèlent que les dendrites peuvent se développer ainsi dans certains SE, ce qui remet en question l'hypothèse selon laquelle les SE, avec un nombre de transport proche de l'unité, devraient théoriquement empêcher la croissance des dendrites.

La question est donc de savoir comment le lithium, métal plus souple, parvient à créer un chemin à travers l'électrolyte solide, supposé plus stable mécaniquement. Une théorie propose que le lithium fissure mécaniquement l'électrolyte solide en partant des défauts préexistants à la surface de celui-ci. Cette hypothèse, explorée par Porz et al [33], suggère que la nucléation des dendrites commence lorsque des points de haute concentration en lithium se forment aux interfaces électrolyte-électrode. Les hétérogénéités à l'interface, telles que les défauts de surface et les joints de grains, favorisent la formation de ces points de nucléation. La croissance des dendrites se poursuit lorsque le lithium métallique se dépose préférentiellement le long des joints de grains, où les conditions énergétiques sont favorables à cette croissance.

Un autre mécanisme suggéré est la concentration locale du courant ionique due aux imperfections de surface et aux zones mal mouillées par le lithium [62], c'est-à-dire des régions à la

surface de l'électrolyte solide où le lithium ne s'étale pas bien, créant ainsi une interface inégale. Cette mauvaise mouillabilité entraîne une accumulation de lithium dans certaines zones, augmentant le risque de formation de dendrites. Les interfaces non uniformes, même avec une bonne mouillabilité, peuvent induire un renforcement local du courant ionique, contribuant ainsi à la propagation des dendrites.

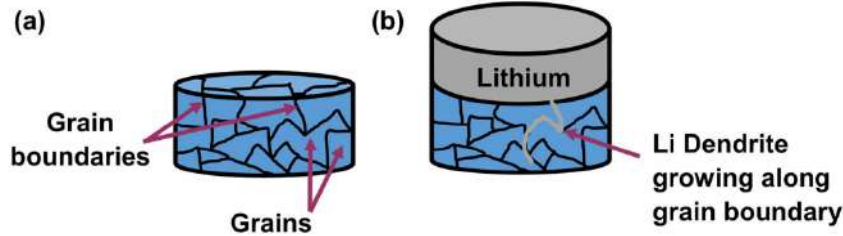


FIGURE 2.8 – La croissance des dendrites le long du joint de grain

2.3.4 Facteurs Influençant sur la Croissance des Dendrites

2.3.4.1 Densité de courant

La densité de courant appliquée est un paramètre critique qui influence considérablement le comportement du dépôt de lithium. D'une part, une augmentation de la densité de courant entraîne une augmentation de l'épaisseur du dépôt de lithium, ce qui provoque une expansion volumique importante et une concentration des contraintes. D'autre part, selon le concept du "Sand's time", le temps nécessaire pour épuiser les ions Li^+ du côté de l'anode est inversement proportionnel à la puissance de l'intensité appliquée. Une fois que les ions Li^+ sont épuisés, les dendrites se développent facilement.[63].

des densité de courant élevée peuvent entraîner une accumulation rapide de lithium à certains points de l'interface, favorisant la formation de dendrites. Ainsi, les zones à haute densité de courant (Uniformité de la distribution du courant) sont des sites privilégiés pour la nucléation des dendrites. Des courants de charge élevés, des températures élevées, et des vibrations pendant le fonctionnement de la batterie peuvent aggraver la croissance dendritique.

Par conséquent, la morphologie du Li déposé présente des différences mineures lorsque l'intensité de courant a légèrement augmenté. Cependant, lorsqu'elle est augmentée à une valeur très élevée, l'anode de Li présente une morphologie significativement différente avec des points de dépôt préférentiels évidents pour les ions Li^+ .

2.3.4.2 La température

La température peut aussi se révéler être un facteur déterminant sur la morphologie et l'apparence des dépôts en électrochimie. Cependant, en comparaison avec la densité de courant, l'influence de la température sur la morphologie du lithium a beaucoup moins été étudiée dans la littérature. Il n'en demeure pas moins qu'il existe certaines études qui mettent en lumière l'impact de ce paramètre sur la morphologie du lithium et l'efficacité du cyclage[64, 65]. De nombreux phénomènes et propriétés dépendent de la température. Ces propriétés influencent grandement la diffusion et les réactions des ions Li^+ à la surface de l'électrode et donc la morphologie du dépôt [66, 67].

Plus important encore, une fois qu'une batterie fonctionne près de ces extrêmes, une dégradation rapide ou un début d'emballement thermique sont couramment observés. Par exemple, le fonctionnement d'une batterie à des températures inférieures à -20 °C est entravé par l'augmentation rapide de la résistance, la mauvaise conductivité ionique, le gel des électrolytes et la faible diffusivité des ions Li^+ [68].

2.3.4.3 La surface de l'Anode

La rugosité de la surface de l'anode a une grande importance sur la formation et la croissance des dendrites de lithium. En effet, une surface plus uniforme et moins réactive peut limiter la formation et la croissance des dendrites.

Lorsqu'une anode présente une rugosité élevée, elle offre plus de sites de nucléation pour le dépôt de lithium. Cela peut entraîner une croissance inhomogène du lithium, favorisant ainsi la formation de dendrites.

En revanche, une rugosité faible de la surface de l'anode réduit le nombre de sites de nucléation disponibles. Cela permet d'uniformiser le dépôt de lithium, ce qui aide à limiter la formation de dendrites. Une surface plus lisse contribue donc à améliorer la stabilité et la sécurité des batteries en limitant les risques associés à la croissance des dendrites.

Une autre stratégie pour réduire la réactivité de surface et la formation de points chauds consiste à modifier la surface du lithium métal afin d'améliorer l'homogénéité du flux d'ions Li à travers l'interface et/ou de diminuer significativement la réactivité électrochimique naturelle de l'interface $\text{Li}/\text{électrolyte}$. Une approche mécanique a été démontrée en utilisant un rouleau avec des protubérances uniformément espacées pour indenter la surface du métal Li , induisant ainsi la nucléation dans des régions à motifs spécifiques qui dirige ensuite les chemins ioniques Li^+ de manière contrôlée [69]. Il a été observé que les dendrites de Li en forme de mousse se développent préférentiellement dans ces indentations, plutôt que dans les régions lisses environnantes. Même après 100 cycles, la croissance des dendrites est restée confinées et contrôlées aux zones d'indentation, montrant une réduction de la surtension nécessaire pour le dépôt et la dissolution du Li . De plus, d'autres études ont créé des structures à grande surface à l'aide de matériaux d'échafaudage, réduisant ainsi les espèces de surface natives et permettant une électrodéposition/dissolution du Li plus homogène.

2.3.4.4 Les Revêtement et Les additifs

L'ajout d'additifs stables à l'électrolyte solide ou le dépôt de revêtements protecteurs sur l'anode peuvent influencer la morphologie des dendrites et limiter leur croissance. Ces modifications permettent de diriger les chemins ioniques Li^+ de manière contrôlée, réduisent les sites de nucléation des dendrites et améliorent la stabilité de l'interface.

2.3.4.5 Le Stress mécanique

Les contraintes mécaniques induites par les cycles de charge-décharge peuvent favoriser la formation de dendrites. Un électrolyte solide rigide, cependant, peut mieux résister à ces contraintes et minimiser la propagation des fissures qui peuvent servir de points de départ pour les dendrites.

2.3.4.6 Les Facteurs liés à la fabrication

Les conditions de fabrication de l'électrode et de la cellule, telles que la température et la pression, peuvent influencer la distribution du lithium et la formation de dendrites.

2.3.5 Impact des dendrites sur les performances et la sécurité des batteries

La croissance des dendrites de lithium dans les batteries lithium tout solide (LLS) a des impacts négatifs majeurs sur leurs performances et leur sécurité :

- **Capacité réduite** : La formation de dendrites consomme du lithium actif qui ne participe plus aux réactions électrochimiques utiles, réduisant ainsi la capacité de la batterie.
- **Augmentation de la résistance interne** : Les dendrites peuvent augmenter la résistance interne de la batterie, ce qui diminue l'efficacité énergétique et augmente les pertes de chaleur.
- **Diminution de l'efficacité coulombienne** : Le lithium piégé dans les dendrites ne participe plus aux cycles de charge/décharge et diminue l'efficacité coulombienne.
- **Dégradation accélérée** : La croissance des dendrites conduit à une dégradation plus rapide des performances de la batterie, réduisant sa durée de vie utile.
- **Instabilité du cyclage** : Les dendrites peuvent causer des fluctuations dans la performance de la batterie au cours des cycles de charge et de décharge.
- **Surchauffe** : La croissance des dendrites peut augmenter l'impédance interne de la batterie et entraîner une surchauffe, ce qui peut également conduire à des incendies et des explosions.
- **Court-circuits internes** : La plus grande menace posée par les dendrites est la possibilité de court-circuit interne lorsqu'elles traversent l'électrolyte et touchent la cathode. Cela peut entraîner une décharge rapide et incontrôlée de la batterie.
- **Diminution de la durée de vie** : La croissance continue des dendrites conduit à une dégradation plus rapide des performances de la batterie, réduisant ainsi sa durée de vie utile.

2.4 Conclusion

La croissance des dendrites reste un obstacle majeur pour l'application des batteries au lithium métal. Bien que les électrolytes solides aient démontré une capacité accrue à minimiser et contrôler ce phénomène, les dendrites continuent de se former et leur présence ne peut être totalement éliminée, mais plutôt atténuée et confinée.

Dans les chapitres suivants, nous allons caractériser les différentes morphologies de dendrites observées et fournir des interprétations détaillées sur les mécanismes sous-jacents à leur croissance. De plus, nous proposerons des stratégies pour assurer une stabilité accrue de l'interface électrode-électrolyte solide. Notre objectif est d'obtenir une croissance des dendrites plus plane et homogène, ce qui permettra non seulement d'allonger la durée de vie des batteries, mais également d'éliminer les risques de courts-circuits internes.

Deuxième partie

Partie Expérimentale

Chapitre 3

Méthodes Expérimentales

Ce chapitre expose le cheminement de notre étude, débutant par la préparation des échantillons et la synthèse des couches minces de NPO-Li pour l'électrolyte solide par voie chimique, jusqu'à l'assemblage des cellules symétriques de batteries lithium tout solide.

Ensuite, sont décrites les diverses techniques de caractérisation, notamment structurale (MEB, micrographie optique), compositionnelle (XPS, EDS) et électrochimique (CV, GCD, EIS), utilisées pour évaluer les performances et garantir la fiabilité de ces batteries. Un accent particulier est mis sur la stabilité de l'interface électrode-électrolyte solide pour prévenir la formation de dendrites.

3.1 Matériels et Méthodes

3.1.1 Synthèse d'électrolyte solide

3.1.1.1 Préparation des solutions

Le nitrate de lithium à l'état solide ($LiNO_3$, anhydre, 99,99%) et l'acide phosphorique à l'état liquide (H_3PO_4 , 85%,) ont été utilisés dans ce processus de synthèse, 34,475 mg de $LiNO_3$ ont été pesés à l'aide d'une microbalance (équivalent à 0,0005 mol) et dissous dans 100 ml de THF. La solution a ensuite été agitée à l'aide d'un agitateur magnétique. Par la suite, 0,0005 mol de H_3PO_4 ont été mesurés. Après calcul, cela correspond à 34,3 microlitres, mesurés avec une micropipette, puis dissous dans 100 ml de THF puis agités magnétiquement. Ainsi, les solutions S1 de $LiNO_3$ /THF et H_3PO_4 /THF à 0,005 mol/L ont été obtenues.

Produit chimique	Formule chimique	M(g/mol)	Pureté %
l'acide phosphorique	H_3PO_4	98	85
nitrate de lithium	$LiNO_3$	68.95	100
tétrahydrofurane	THF	72,11	100

Pour calculer la concentration de l'acide phosphorique (H_3PO_4) commercial disponible, nous utilisons la formule suivante :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{10 \times d \times P}{M} = \frac{1680 \times 0.85}{98} = 14.571 \text{ M} \quad (3.1)$$

où :

- C est la concentration en mol/L,
- n est le nombre de moles,
- V est le volume en litres,
- d est la densité (g mL^{-1}),
- P est la pureté (fraction massique),
- M est la masse molaire (g mol^{-1}).

Ensuite, pour calculer le volume requis de H_3PO_4 , nous utilisons :

$$V = \frac{n}{C} = \frac{0.0005}{14.571} = 34.3 \mu\text{L} \quad (3.2)$$

Le THF a été utilisé du fait qu'il est un solvant organique polaire aprotique, capable de dissoudre efficacement divers sels ioniques comme le nitrate de lithium (LiNO_3) et l'acide phosphorique (H_3PO_4). Il offre une bonne stabilité chimique et thermique, une faible viscosité, et un point d'ébullition modéré, facilitant l'évaporation après dissolution des réactifs. Utilisé dans les batteries au lithium métal souvent pour stabiliser l'anode métallique. De plus, la solubilité des précurseurs dans des solvants organiques comme le THF permet d'obtenir des matériaux homogènes et de grande pureté.

3.1.1.2 Préparation du Lithium

Le lithium métallique tel que reçu comme lingot ou feuilles contient plusieurs contaminants, particulièrement à la surface. De plus, même une feuille de lithium neuve considérée comme lisse présente une rugosité de surface non négligeable qui affecte inévitablement la morphologie de dépôt. Comme le sait la science de la métallurgie, la forme du profil de surpotentiel est principalement influencée par les modifications de la surface de l'électrode et peut donc être équivalente au surpotentiel de cristallisation [70]. Les zones rugueuses de la surface constituent des zones à haute densité de courant, favorables à la croissance des dendrites.

Pour éliminer ces imperfections, les électrodes de lithium nécessitent toujours une préparation préalable de la surface. Cette préparation consiste à découper et aplatir le lithium, à le gratter pour éliminer tout type d'oxyde et de contamination, puis à le passer dans un laminoir jusqu'à obtenir une surface lisse et miroir avec l'épaisseur désirée (environ 3 à 1 mm). Toutes les procédures ont été effectuées dans une boîte à gants avec une teneur en oxygène et en eau inférieure à 0,5 ppm.



FIGURE 3.1 – (a) Laminoir de bijouterie utilisé pour presser les feuilles de lithium, (b) Lingots de Lithium

3.1.1.3 Processus de phosphatation

Pour former la couche de SE souhaitée NPO-Li, nous procédons avec un processus de phosphatation synergique entre H_3PO_4 et $LiNO_3$. Le terme "synergique" fait référence à l'interaction entre deux ou plusieurs substances, processus ou agents qui produit un effet supérieur à la somme de leurs effets individuels. En d'autres termes, lorsque les composants travaillent ensemble de manière synergique, ils produisent un effet combiné plus puissant ou plus efficace que ce à quoi on pourrait s'attendre si leurs effets étaient simplement additionnés.

Notons qu'un mélange direct de solution de H_3PO_4 et de $LiNO_3$ est inefficace en raison de la formation de LiH_2PO_4 insoluble dans la solution de THF.

Donc le processus de phosphatation synergique employé signifie que la combinaison de H_3PO_4 (acide phosphorique) et de $LiNO_3$ (nitrate de lithium) produit une couche protectrice plus efficace sur la surface du lithium que chaque substance ne pourrait le faire seule. Cet effet amélioré découle de la manière dont ces substances interagissent entre elles pendant le processus, conduisant à une stabilité et à des performances accrues de l'anode en lithium, et de meilleures propriétés de l'électrolyte solide conçu. Voici une explication détaillée du processus :

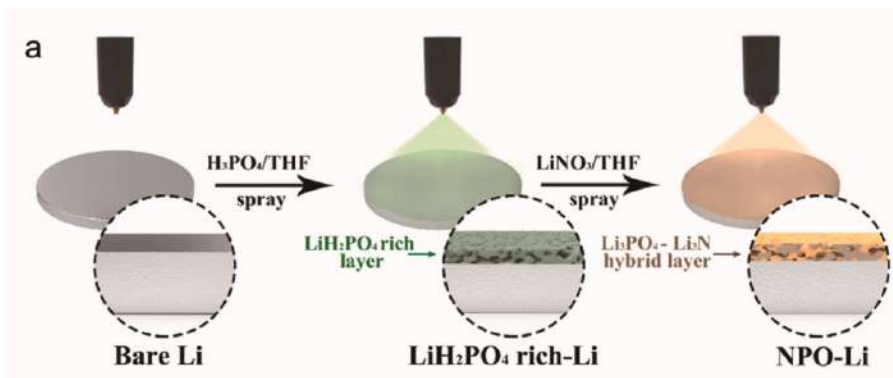


FIGURE 3.2 – Schéma du processus de la réaction phosphatation synergique

Réaction 1 : Lors de la première étape du processus de phosphatation synergique, l'acide phosphorique H_3PO_4 réagit avec le lithium pour former du phosphate de lithium (LiH_2PO_4). La réaction est produite sous une source de chaleur ($40^\circ C$) nécessaire à la fois pour la dynamique de la réaction chimique, et température nécessaire pour faire évaporer le solvant THF. Cette réaction produit également de l'hydrogène (H_2) :



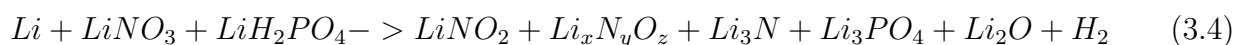
La formation d'hydrogène entraîne la création d'une couche poreuse et lâche sur la surface du lithium. Cette interphase non dense peut provoquer un transport inégal du lithium et favoriser la croissance directionnelle des dendrites de lithium, ce qui est indésirable pour la performance et la sécurité de la batterie.



FIGURE 3.3 – Formation de LiH_2PO_4 sur la surface du lithium, accompagnée de l'apparition de bulles d'hydrogène résultant de la réaction

Une couche grise avec une nuance de marron s'est formée à la surface du lithium comme illustré dans la figure 3.3

Réaction 2 : Pour remédier à ce problème, et incorporer la présence de l'azote N (responsable sur la conductivité ionique) une solution de nitrate de lithium ($LiNO_3$) est pulvérisée du même sur la surface recouverte de LiH_2PO_4 . Cette étape comble les trous formés précédemment avec des composés contenant de l'azote. Cela densifie l'interphase, comme illustré par la figure 3.2. Cette réaction se déroule plus lentement sur une période de 3 heures, permettant ainsi la formation de trous plus petits et la création d'une interphase beaucoup plus dense, compacte et homogène. De plus, la réaction est conduite sous une source de chaleur à $40^\circ C$, une température nécessaire à la fois pour favoriser la dynamique de la réaction chimique et pour évaporer le solvant THF. Le proton H^+ , issu de la décomposition de LiH_2PO_4 , un composé intermédiaire métastable, facilite la réduction de $LiNO_3$ en Li_3N . Cette réduction nécessite un milieu acide, condition assurée par la présence de H^+ . La réaction présente une chaîne de réactions intermédiaires conduisant à la formation de Li_3PO_4 , $LiNO_2$, $Li_xN_yO_z$ et Li_3N . La réaction finale est la suivante :



La couche de SE finale Li_3PO_4 - Li_3N (NPO-Li) formée présentera une couleur gris blanchâtre, comme illustré dans la figure 3.4b



(a) Surface de Lithium brut

(b) La couche SE NPO-Li

FIGURE 3.4 – Vue proche de la surface des échantillons avant et après la formation de la couche

Toutes les procédures ont été effectuées dans une boîte à gants avec une teneur en oxygène et en eau inférieure à 0,5 ppm.

Un examen visuel avec un palpeur numérique de la couche synthétisée révèle une épaisseur variant de 4 à 10 μm . Cette épaisseur est considérée comme non optimale, car une couche aussi mince ne peut garantir la stabilité lors du cyclage de la cellule batterie et peut entraîner des courts-circuits. De plus, une mesure de la résistivité électrique a montré que cette couche conduit l'électricité, la rendant inapte à une utilisation comme électrolyte solide vu . Par conséquent, il était indispensable d'augmenter l'épaisseur de la couche pour passer à une échelle supérieure. Pour ce faire, nous avons opté pour des couches plus épaisses en augmentant les concentrations des solutions utilisées, comme illustré dans le tableau 3.1. Il est essentiel de souligner que des rapports stœchiométriques de 1 :1 entre H_3PO_4 et $LiNO_3$ ont été maintenus tout au long de l'étude. Cela garantit des quantités égales produites de Li_3N et Li_3PO_4 .

Échantillon	Concentration utilisée (mol.l^{-1})	Résistivité électrique (Ω)	Épaisseur (μm)
E1	0.005	1-10 (passage de courant)	4 à 10
E2	0.05	300-600 (passage de courant)	20 à 70
E3	0.125	60 k (résistif)	50 à 95
E4	0.25	60 - 100 M (résistif)	90 à 120
E5	0.5	10 - 70 M (résistif)	/

TABLE 3.1 – Présentations des échantillons électrolyte synthétiser avec leur propriétés

Nous tenons à mentionner que l'échantillon E5 a montré une surface et propriétés détériorée, ce qui est dû à la limite de solubilité de H_3PO_4 et $LiNO_3$ dans le THF pour les solutions utilisés.

3.1.2 Préparation d'électrolyte liquide LE

Pour préparer l'électrolyte liquide utilisé dans cette étude, nous avons employé une solution de $LiClO_4$ (perchlorate de lithium) à une concentration de 1 M dissoute dans un mélange de solvant de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) dans un rapport volumique 1 :1. Le $LiClO_4$ est dissous progressivement dans le mélange de solvants (EC :DMC) sous agitation constante pour garantir une dissolution homogène et complète.

Ces solvants ont été choisis pour leurs excellentes propriétés de solvation des ions lithium et leur capacité à former une couche de passivation stable sur les électrodes.

L'électrolyte liquide est ensuite imbibé dans une feuille de fibre de verre poreuse pour assurer le passage des ions.

3.1.3 Assemblage des cellules

La fabrication de la cellule batterie a été réalisée dans une boîte à gants remplie d'argon (H_2O et $O_2 \leq 0,5\text{ppm}$), les échantillons a été assemblé dans une cellule de type Swagelok utilisant deux électrodes bloquantes en acier inoxydable, Cu/Li/SE/Li/Cu, comme illustré dans le schéma suivant 3.5.

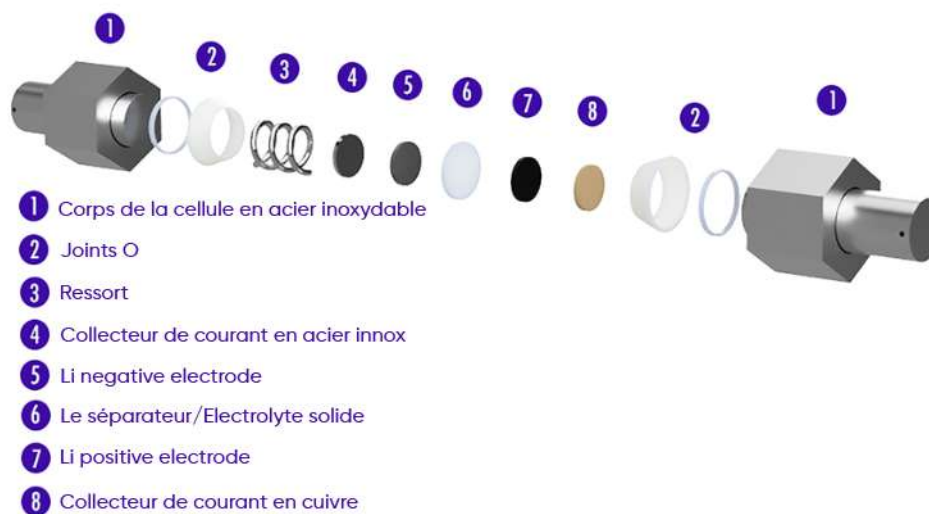


FIGURE 3.5 – Schéma d'assemblage de la batterie en cellule type Swagelok

Le choix du cuivre (Cu) comme collecteur de courant dans cette étude a été motivé par plusieurs raisons clés :

- Conductivité Électrique Élevée qui assure une transmission efficace du courant.
- Le cuivre est chimiquement stable et n'interagit pas avec l'intégrité du système.
- Disponibilité et Coût

le cuivre a été sélectionné comme collecteur de courant pour cette étude, garantissant ainsi des performances optimales de la cellule.

Le choix de la cellule Swagelok a été motivé par la compatibilité de l'acier inoxydable avec la plupart des électrolytes liquides et solides, ainsi que par sa non-réactivité avec le lithium. Les

cellules Swagelok offrent une excellente étanchéité et une imperméabilité à l'humidité, assurant la stabilité des tests.

En outre, l'utilisation des cellules type Swagelok permet de standardiser le processus de test, garantissant la reproductibilité et la comparabilité des résultats entre différentes expériences et groupes de recherche. La conception facilite également l'assemblage et le démontage, permettant une configuration rapide et un changement rapide entre les tests. De plus, les cellules Swagelok permettent un contrôle précis de la pression appliquée sur les électrodes, ce qui est essentiel pour assurer un bon contact et des performances cohérentes pendant les essais.



FIGURE 3.6 – Photo réel de cellule Swagelok

3.1.3.1 Combinaisons d'assemblage des cellules

Pour explorer les propriétés et les conditions optimales de fonctionnement de notre électrolyte solide synthétisé, nous avons choisi de réaliser diverses combinaisons de cellules pour les caractérisations électrochimiques. Cette approche vise à tester et à évaluer de manière approfondie ces propriétés optimales. À cette fin, nous avons sélectionné deux types de cellules à des fins de comparaison :

- **Cellules avec électrolyte solide uniquement :**
 - o Li/SE E4/SE E4/Li
 - o Li/SE E2/Li
- **Cellule avec électrolyte hybride (solide + liquide) :** Li/SE E4/LE/Li

La stratégie d'utilisation d'un électrolyte hybride SE/LE, combinant un électrolyte liquide pour séparer électriquement l'électrolyte solide de la cathode au lithium, a été mise en œuvre pour déterminer si la fenêtre de stabilité en tension de Li_3N présent dans l'électrolyte solide peut être efficacement élargie.

Nous investiguons également si un LE peut être employé pour atteindre une conductivité ionique plus élevée et une meilleure durée de vie du cycle. Cependant, l'approche hybride introduit une nouvelle interface hétéro-ionique entre LE et SE, qui peut constituer une source supplémentaire de résistance interne dans la cellule.

Cette méthodologie permettra de comparer directement les performances des cellules à électrolyte solide avec celles des cellules à électrolyte hybride, en évaluant les avantages et les inconvénients de chaque configuration.

3.1.4 Boîte à gants

Les boîtes à gants de laboratoire sont largement utilisées dans un grand nombre de domaines scientifiques. A l'instar de la recherche et de l'industrie, en R&D, en milieu médical et pharmaceutique, dans le secteur de l'énergie et du nucléaire. On fait appel à cet équipement pour créer une atmosphère confinée ou contrôlée. C'est souvent la condition indispensable pour développer des processus, expérimenter, manipuler des produits sensibles ou dangereux. Ainsi, à l'abri de l'air ambiant et de toutes contaminations, la protection optimale des produits et la sécurité des opérateurs sont garanties.



FIGURE 3.7 – Boîte à gants Jacomex

Les boîtes à gants de laboratoire prennent la forme d'enceintes hermétiques inox avec une face de travail transparente, des gants de manipulation, des unités de contrôle et de régulation, des systèmes de transfert et de purification sophistiqués. Elles permettent de manipuler des matières et des produits qui ne doivent pas entrer en contact avec l'air ambiant ni se propager dans l'environnement.

L'enceinte d'une boîte à gant de laboratoire étant totalement protectrice et amenée à un niveau de pression inférieur ou supérieur à la pression atmosphérique, les opérateurs peuvent se charger de leurs missions en toute sécurité. Leurs dispositifs de sécurité se déclenchent automatiquement en cas d'anomalies.

L'assemblage des cellules et tout type de synthèse établit lors de notre étude s'est fait à l'intérieure de cette boîte remplis d'argon pour nous garantir d'éviter l'oxydation du lithium métallique à l'air libre.



3.1.5 Les composants d'une boîte à gants

Les différents composants d'une boîte à gants jouent un rôle spécifique pour assurer son bon fonctionnement :

- La chambre principale
- Les gants de protection
- Sas de transfert
- Les capteurs et les régulateurs
- Le débit de sécurité automatique

3.2 Techniques de caractérisation

3.2.1 Microscopie optique

La microscopie optique est une technique d'observation de la microstructure des matériaux, permettant une description détaillée de la microstructure des échantillons. Dans ce travail, elle a été utilisée pour caractériser l'état de surface des échantillons avant et après cyclage, en identifiant les défauts tels que fissures, porosités, oxydes et dendrites.

Le microscope optique utilisé s'agit d'un microscope métallographique trinoculaire de marque OXION à éclairage réfléchi et transmis. Doté d'une caméra numérique CMEX de 10 Mpix de résolution et de cinq objectifs assurant un grossissement allant de 50 jusqu'à 1000. Il est équipé d'un logiciel facilitant le transfert et le traitement des images acquises, ce qui confère à ce microscope un pouvoir de résolution supérieur à d'autres dispositifs.

Les micrographies ont été obtenues à l'aide d'un microscope optique Axio Scope A1, utilisant la lumière réfléchie et transmise, au sein du CRTSE (figure 3.8). Pour notre étude, nous avons principalement utilisé le mode à lumière réfléchie.

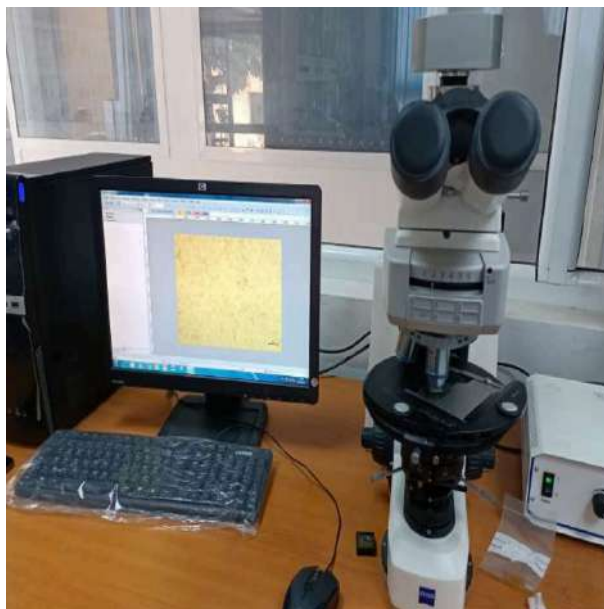


FIGURE 3.8 – Microscope optique de la marque ZEISS (CRTSE)

3.2.2 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

L'analyse par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse de surface non destructive largement utilisée et en constante expansion. Ses principaux avantages résident dans sa sensibilité de surface et sa capacité à différencier les espèces chimiques présentes dans l'échantillon, détectant tous les éléments à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium [71], avec des limites de détection de 0,1% à 1%.

Les capacités de cette méthode pour caractériser les structures et les propriétés électroniques découlent des informations obtenues par l'analyse des pics de cœur et de leurs structures satellites, ainsi que par l'étude des bandes de valence. Le principe fondamental de l'analyse XPS repose sur les théories quantiques de Planck et d'Einstein, décrivant l'interaction entre la lumière et la matière, ainsi que sur la nature corpusculaire des photons.



FIGURE 3.9 – Spectroscopie de Photoélectrons X

Lorsqu'un échantillon est exposé à des rayons X monochromatiques de haute énergie, la cinétique de l'énergie du photoélectron éjecté peut être mesurée à l'aide d'un détecteur. Cette énergie cinétique (E_k) est calculée en soustrayant l'énergie du photon incident ($h\nu$) de l'énergie de liaison (E_b) du photoélectron, compensée par le terme correctif de la fonction de travail (ϕ) de l'instrument [72].

$$E_k = h\nu - (E_b - \phi) \quad (3.5)$$

L'énergie de liaison étant spécifique à chaque environnement de liaison, l'XPS peut déterminer les éléments présents dans un échantillon et leurs formules empiriques, précisant les états d'oxydation des éléments et les environnements de liaison locaux.

Bien que le libre parcours moyen d'un photoélectron soit court dans les solides, limitant la détection aux photoélectrons produits à proximité de la surface de l'échantillon (20 nm), l'XPS reste une technique sensible à la surface, pertinente pour les investigations interfaciales. Toutefois, l'interprétation des résultats doit être prudente, en raison de la représentativité parfois limitée des surfaces par rapport au volume, principalement en raison de la contamination de surface. Ainsi, la détection quasi inévitable du carbone adventice conduit souvent à l'utilisation d'un faisceau d'ions pour éliminer la couche de matériau en surface, complémentaire à l'XPS pour les analyses de profondeur, particulièrement utile dans l'étude des interfaces de batteries.

Dans le cas spécifique de l'XPS, où des rayons X d'énergie relativement faible sont utilisés, comme $Al_{K\alpha}$ (1486,6 eV) ou $Mg_{K\alpha}$ (1253,6 eV), la quantité de photoélectrons détectés est directement liée à la composition chimique de l'échantillon. Pour compenser les différences d'énergie de liaison mesurée, une calibration interne est nécessaire, souvent basée sur une référence comme la raie 1s du carbone de contamination fixée à 285 eV. [73]

Les principaux composants d'un équipement XPS sont les suivants :

- Un système de pompage permettant d'atteindre le vide poussé ;
- Une source de rayons X ;
- Un analyseur permettant de séparer les électrons émis en fonction de leur énergie cinétique, ainsi qu'un système de comptage (associé à une acquisition informatique) ;
- Un canon ionique permettant de réaliser des cycles d'analyse et d'abrasion en profondeur ;
- Un canon à électrons pour l'analyse des échantillons isolants électriquement ;

- Les porte-échantillons ;
- Un système de traitement des données.

L'équipement utilisé au sein du CRTSE est de la marque Escalab Xi+ (voir Figure). Cet appareil est équipé d'une microsonde X monochromatique correspondant à la raie K_{α} de l'aluminium, d'une énergie de 1486.6 eV. Les analyses sont réalisées sous ultra-haut vide (10^{-11}) obtenu par pompage ionique et sublimation de titane.

3.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le premier microscope électronique à balayage (ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy) a été créé par Knoll (1935), puis développé par Von Ardenne (1938). Depuis lors, cette technique a été largement utilisée par les chercheurs de différents domaines scientifiques [74]. Il permet de visualiser des objets en relief en utilisant un fin faisceau d'électrons ponctuel pour « éclairer » l'échantillon, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'utilisation de ce faisceau d'électrons implique que la colonne et la chambre dans laquelle se trouve l'échantillon soient sous vide poussé pour que les électrons ne soient pas arrêtés-déviés par les molécules d'air.

La technique a principalement été utilisée pour décrire l'impact de différents paramètres (densité de courant, capacité, pression, température, électrolyte. . .) sur la croissance/décroissance dendritique. Certains travaux présentent aussi un usage de cette technique pour déterminer les variations d'épaisseur des électrodes de lithium grâce à des vues transversales. [75]

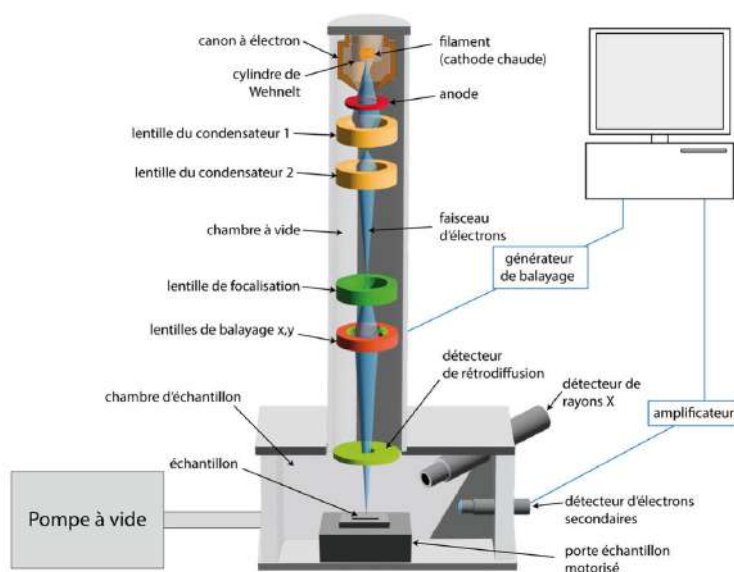


FIGURE 3.10 – Schéma du Microscopie électronique à balayage

Des lentilles électromagnétiques et des diaphragmes focalisent le faisceau sur la surface de l'échantillon. Pour améliorer la qualité des images d'échantillons leur surface est recouverte d'une fine couche métallique, habituellement de l'or. La pénétration des électrons dans la matière est très faible, surtout après métallisation. On obtient donc une image de la surface de l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise plusieurs types de radiations pour produire des images à haute résolution de la surface des échantillons. Les types de radiations utilisés dans ce type de microscope :

Différents types de radiations peuvent être émises suite aux interactions entre les électrons et la matière, on peut citer :

- **Électrons secondaires (SE)** : Ce sont des électrons qui sont éjectés de la surface de l'échantillon lorsqu'ils sont bombardés par le faisceau d'électrons primaires. Les électrons secondaires portent des informations sur la topographie de la surface de l'échantillon et sont principalement utilisés pour produire des images en mode SE ;
- **Électrons rétrodiffusés (BSE)** : Ces électrons sont rétrodiffusés par les noyaux des atomes dans l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont sensibles à la composition chimique et à la densité électronique de l'échantillon, ce qui les rend utiles pour l'imagerie de la composition et de la structure des échantillons ;
- **Rayons X caractéristiques (EDS)** : Lorsque les électrons du faisceau primaire interagissent avec les atomes de l'échantillon, ils peuvent exciter les électrons internes des atomes, provoquant leur éjection. Lorsque les électrons de niveau supérieur retombent pour combler ces lacunes, ils émettent des rayons X caractéristiques qui sont spécifiques aux éléments présents dans l'échantillon. La spectrométrie EDS est utilisée pour analyser la composition élémentaire de l'échantillon.

Le Microscopie électronique à balayage utilisé pour la caractérisation des cellules est un MEB de type JEOL JCM 7000.

Il est équipé d'une petite chambre à échantillon, de modes de fonctionnement à vide poussé et à vide faible, de détecteurs d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, d'une imagerie 3D en temps réel, d'outils de métrologie faciles à utiliser et, en option, d'un système EDS entièrement intégré. Le JCM-7000 est SMART - FLEXIBLE - PUISSANT.



FIGURE 3.11 – Le Microscope électronique à balayage utilisé pour la caractérisation

Avec :

- Une tension d'accélération 5Kv
- Le détecteur utilisé est un détecteur d'électrons secondaires (SED - Secondary Electron Detector)
- Un mode de fonctionnement à vide poussé
- La distance de travail entre l'échantillon et le détecteur est de 12,5 millimètres
- Le grossissement utilisé est entre 100 et 3800 fois

3.2.4 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une méthode d'analyse chimique qui peut être couplée aux deux techniques principales basées sur un faisceau d'électrons de la Microscopie électronique à balayage (MEB), Microscopie électronique à transmission (MET). Il permet la détermination de la nature et de la concentration des éléments présents. Analyse possible sur échantillons petits ou large, massifs ou minces supportant le vide et le faisceau d'électrons. L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique, permettant des résultats quantitatifs et qualitatifs

Un microscope électronique à balayage avec analyse des éléments dispersés en énergie (EDS) a été utilisé pour évaluer la microstructure et la composition élémentaire de la couche. [76]

L'EDS, lorsqu'il est combiné à ces outils d'imagerie, peut fournir une analyse élémentaire résolue spatialement à partir de zones aussi petites que 1 nanomètre de diamètre (STEM). En SEM, le volume d'analyse est plus grand et varie en volume de peut-être 0.1 à 3 microns. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse EDS peut être utilisée pour déterminer la composition élémentaire de points individuels, des balayages de lignes ou pour tracer la distribution latérale des éléments de la zone imagée.

3.2.5 Caractérisation électrochimique

3.2.5.1 Spectroscopie d'Impédance Électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique utilisée en électrochimie qui repose sur l'analyse de la réponse d'une interface métal/électrolyte à cette une perturbation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence [77], autour d'un point de polarisation d'une courbe stationnaire courant-tension du système électrochimique. Ces mesures sont effectuées sur une gamme de fréquences allant de quelques dizaines de μHz à quelques MHz [78]. L'excitation du système par un signal de faible amplitude permet de réaliser la mesure dans des conditions quasi-linéaires et donc de séparer les différentes réactions ayant des cinétiques différentes.

- Si ces éléments du circuit électrique sont placés en série, l'expression mathématique de l'impédance totale sera décrite par l'équation suivante :

$$Z_{\text{totale}} = \sum Z_i \quad (3.6)$$

L'impédance est ensuite calculée pour chaque fréquence afin de déterminer sa valeur en fonction du courant ou de la tension appliqué. L'impédance à une fréquence angulaire donnée, Ω est définie par la loi d'Ohm généralisée [77] :

$$\Omega = \frac{F[U(t)]}{F[I(t)]} \quad (3.7)$$

Ω représente l'impédance complexe du système à la fréquence angulaire $\Omega = 2\pi f$, $U(t)$ et $I(t)$ désignent respectivement le signal de tension et le signal de courant dans le domaine temporel et F correspond à la transformée de Fourier. Cela permet de tracer le diagramme de Nyquist, paramétré en fréquence.

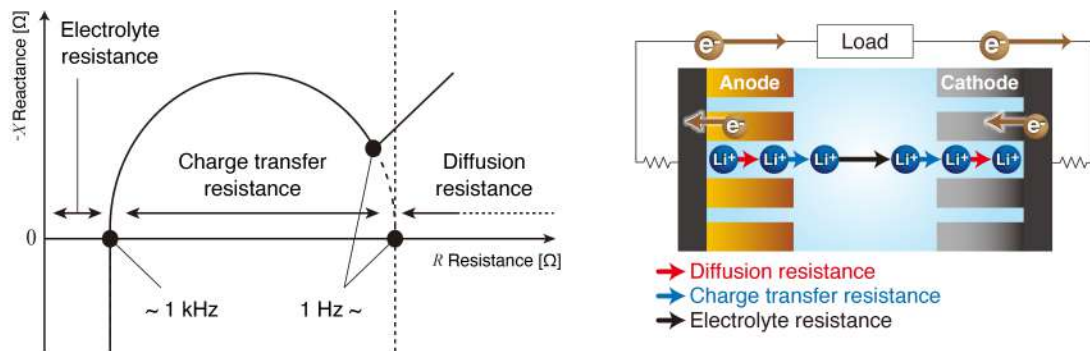


FIGURE 3.12 – Relation entre le diagramme de Nyquist et la résistance interne d'une batterie

Le diagramme de Nyquist est un graphique qui représente les valeurs d'impédance mesurées à plusieurs fréquences. L'impédance est un paramètre qui contient les composantes de résistance et de réactance.

Le modèle de Randles permet de décrire l'impédance électrochimique de l'interface et s'applique particulièrement aux phénomènes physico-chimiques tels que l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

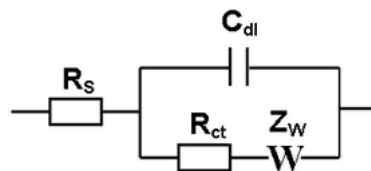


FIGURE 3.13 – Circuit électrique équivalent de Randles

Cette technique permet ainsi de déterminer la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, le potentiel est fixé au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence est variée. Le graphe, représentant la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance, est le plus utilisé afin d'extraire la résistance de transfert de charge, comme présenté à la figure.

La résistance interne de la batterie en général peut être divisée en trois catégories.

- Résistance de l'électrolyte
- Résistance de réaction
- Résistance de diffusion

Comme le montre la figure (3.12), les phénomènes physiques qui dominent l'impédance diffèrent selon la bande de fréquence. Par exemple, l'impédance à haute fréquence (environ 1 kHz) est principalement due à la migration des ions lithium dans l'électrolyte. La diffusion des ions lithium se produit à l'intérieur de l'électrode à basse fréquence (moins de 1 Hz) et les réactions de transfert des ions lithium à des fréquences intermédiaires (de 1 à plusieurs centaines de Hz). En d'autres termes, une analyse détaillée du tracé de Nyquist nous permet d'évaluer divers phénomènes dans différentes parties de la batterie.

$$\sigma = \frac{e}{S \times R_b} (S/cm) \quad (3.8)$$

Avec :

- σ : La conductivité ionique
- e : L'épaisseur de l'électrolyte
- S : La surface du matériau actif
- R_b : La résistance de transfert de charge

3.2.5.2 Voltamétrie Cyclique

La voltammétrie cyclique (CV) est la technique la plus utilisée pour suivre les réactions électrochimiques [79]. Le principe de cette technique consiste à balayer en potentiel à partir d'une valeur initiale U_0 , à une vitesse constante v (mV/s), et de mesurer la réponse en courant I (mA). Le potentiel U (V), qui varie linéairement avec le temps t (s), est donné par l'équation suivante :

$$U(t) = U_0 \pm vt \quad (3.9)$$

- Le signe (+) dans l'équation précédente correspond à un balayage vers les tensions positives.
- Le signe (-) correspond à un balayage vers les tensions négatives.

Où :

- U_0 est la valeur initiale de la tension d'électrode.
- v est la vitesse de balayage en tension.

C'est une technique électrochimique puissante employée pour analyser les matériaux et les interfaces dans les batteries, en particulier les batteries tout solide (BTS). Elle fournit des informations cruciales sur les propriétés électrochimiques d'une batterie, telles que :

1. **Potentiels de réduction et d'oxydation (Eox et Ered)** : La CV permet d'identifier les potentiels auxquels les réactions d'oxydation et de réduction se produisent dans le matériau d'électrode.
2. **Transfert de charge** : En mesurant le courant pendant la cyclique, on peut quantifier la quantité de charge électrique impliquée dans les réactions redox, donnant une indication de la capacité de la batterie.
3. **Cinétique des réactions électrochimiques** : La forme des courbes CV peut renseigner sur la vitesse et les mécanismes des réactions électrochimiques survenant à la surface de l'électrode.
4. **Stabilité du matériau d'électrode** : La CV peut révéler des processus irréversibles ou des dégradations du matériau d'électrode lors des cycles de charge-décharge.

Déroulement d'une expérience de CV :

1. **Cyclage potentiel** : Le potentiel appliqué à l'électrode de travail est balayé d'une valeur initiale vers une valeur finale puis ramené à la valeur initiale, généralement à une vitesse de balayage constante.
2. **Enregistrement du courant** : Le courant généré en réponse au balayage de potentiel est enregistré.

Interprétation des courbes CV :

Les courbes CV résultantes présentent un courant en fonction du potentiel appliqué. Les caractéristiques typiques incluent :

1. **Pics de courant** : Les pics anodiques (positifs) indiquent l'oxydation du matériau d'électrode, tandis que les pics cathodiques (négatifs) correspondent à sa réduction. La position et l'intensité des pics renseignent sur les potentiels redox et la réactivité du matériau.
2. **Forme des courbes** : La forme des courbes CV peut être indicative des mécanismes réactionnels impliqués et de la réversibilité des processus redox.
3. **Aire des pics** : L'aire des pics de courant est proportionnelle à la quantité de charge transférée, permettant d'évaluer la capacité de stockage de charge du matériau.

3.2.5.3 Cyclage Galvanostatique (charge-décharge)

Cette méthode électrochimique consiste à appliquer un courant constant à la cellule électrochimique jusqu'à ce que la tension de fonctionnement atteigne une valeur limite définie par l'utilisateur ; à ce potentiel, le sens du courant est alors inversé. Cela se fait généralement plusieurs fois de suite, en alternant courant positif et négatif afin de charger et décharger la cellule à tester. Le résultat de ces expérimentations permet de tracer les courbes de charge/décharge de la cellule électrochimique. À partir de ces courbes, la capacité spécifique, la stabilité de cycle et la capacité de débit d'une batterie peuvent être déterminées

3.2.5.4 Dispositif experimental

Toutes les mesures électrochimiques, incluant la voltamétrie, le cyclage galvanostatique, l'impédance électrochimique et les réponses électrochimique des cellules , ont été réalisées à l'aide d'un Potentiostat/Galvanostat Bio Logic multichannel.

Les cellules sont connectées directement au Potentiostat/Galvanostat. Le système est piloté par un micro-ordinateur équipé d'un logiciel EC-Lab. Ce logiciel offre diverses fonctions permettant l'acquisition, le stockage des données expérimentales, et le signal de mesure, lesquels sont ensuite traités de manière différée.



FIGURE 3.14 – Photo réel des cellule en cours de mesure électrochimique reliées au potentiostat-galvanostat

3.3 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les méthodes expérimentales employées dans notre étude, incluant le protocole de synthèse de l'électrolyte solide NPO-Li sous forme de couche mince par voie chimique, ainsi que l'électrolyte liquide aprotique, et l'assemblage de la cellule électrochimique de la batterie.

Nous avons également détaillé les diverses techniques de caractérisation compositionnelle, structurale et électrochimique des échantillons, telles que la microscopie optique et électronique à balayage, le XPS, l'EIS, la CV et la CDC. Les résultats obtenus seront présentés et analysés en détail dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Résultats et Interprétations

Dans ce chapitre, nous procéderons à l'interprétation des résultats issus des différentes caractérisations morphologiques, structurales et compositionnels réalisées sur les couches minces NPO-Li synthétisé. Nous évaluerons ensuite les performances électrochimiques des cellules batteries tout solide élaborer, et nous évaluerons la capacité de cette électrolyte solide à supresser la croissance des dendrites et maintenir une stabilité électrochimique au cours du cyclage.

4.1 Analyse XPS

L'analyse effectuée à l'aide de la spectrométrie de photoélectrons X (XPS) avec un appareil de type ESCALAB 250 Xi+ permet de déterminer la nature des éléments et composés chimiques présents dans notre échantillon, de mesurer leurs énergies de liaison et de quantifier ces espèces chimiques. Cette technique analyse une couche superficielle d'environ 10 nm au maximum en profondeur. Cette analyse a permis de confirmer le succès de la déposition chimique de l'électrolyte solide que nous avons effectuée et d'attester la présence des composés recherchés.

4.1.1 Concentration des éléments chimiques

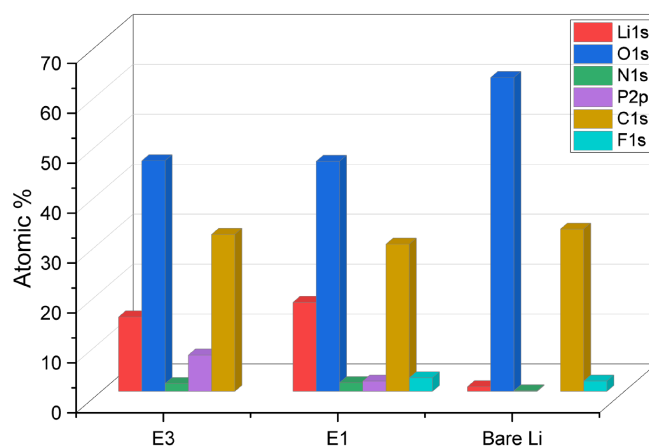


FIGURE 4.1 – Histogramme des concentrations atomiques (en %)

La figure suivante 4.1 représente l'histogramme des concentrations des différents éléments chimiques des échantillons de la couche synthétiser E1 et E3 afin de déterminer la composition chimique élémentaire de ces derniers.

La quantification de notre analyse ayant été effectuée grâce au Logiciel OrigineLab sur nos échantillons nous a permis de déterminer la concentration des principaux éléments présents à la surface, à savoir l'azote, le Lithium, l'oxygène, le phosphore et le carbone.

L'analyse a été menée sur les échantillons E1, E3 et du lithium nu dans le but de comparer les résultats, de confirmer la présence d'une véritable couche déposée sur le lithium, et de détecter les contaminants à la surface du lithium.

La présence de fluor (F) est attribuée à l'évaporation incomplète du solvant THF utilisé dans les solutions, le taux reste relativement acceptable et inoffensif.

Le carbone, étant l'élément le plus abondant, était attendu et justifié, en particulier après le pressage des échantillons avec un laminoir en acier inoxydable.

La différence significative dans les quantités massiques de phosphore entre les échantillons E1 (2,07%) et E3 (7,28%) peut être attribuée à la dynamique de la réaction et à la formation accrue de Li_3PO_4 à une concentration C3 par rapport à C1. Bien que la réaction soit la même, une concentration plus élevée de réactifs ($C3 > C1$) favorise la formation de Li_3PO_4 , ce qui explique la teneur plus élevée en phosphore observée dans l'échantillon E3.

Concernant l'azote (N), les résultats montrent une teneur de 1,74% dans E1 et de 0,14% dans E3. Cette différence s'explique également par la dynamique de la réaction chimique. Pour une concentration plus faible de réactifs ($C1 < C3$), la formation de Li_3N est plus importante, ce qui entraîne une teneur en azote plus élevée dans l'échantillon E1.

les différences observées entre E1 et E3 en termes de phosphore et d'azote peuvent être expliquées par les variations des concentrations de H_3PO_4 et $LiNO_3$, influençant la dynamique de la réaction et la formation des différents composés.

Le spectre ci-dessus illustre l'intensité (en coups/s) en fonction de l'énergie de liaison (en eV). Le pic principal observé est celui de l'O1s, étant le plus intense, avec une énergie de liaison d'environ 531 eV et une intensité de 48643 coups/s.

Il est important de noter que des pics d'intensité inférieure n'indiquent pas nécessairement une concentration plus faible de l'élément correspondant. Chaque pic doit être pondéré par un facteur de sensibilité, qui est lié à la section efficace d'excitation des rayons X pour chaque niveau électronique de l'élément, ainsi qu'un facteur géométrique spécifique au type de spectromètre utilisé.

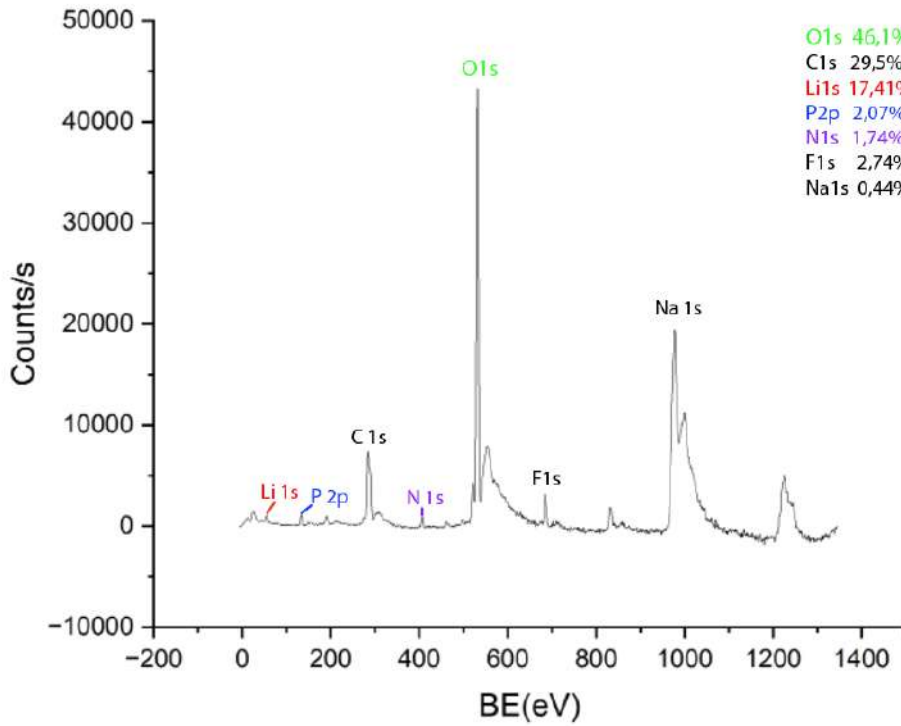


FIGURE 4.2 – Spectre XPS de l'échantillon E1

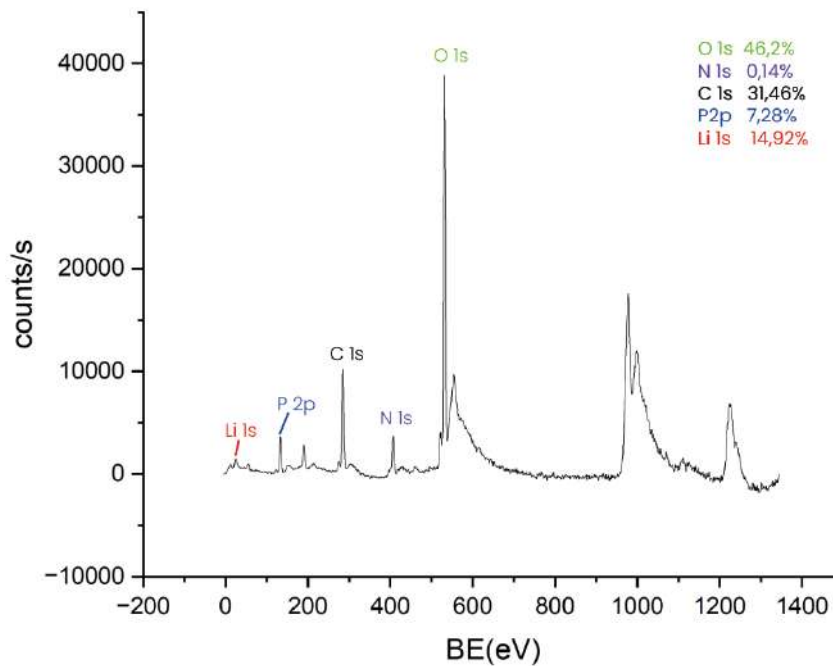


FIGURE 4.3 – Spectre XPS de l'échantillon E3

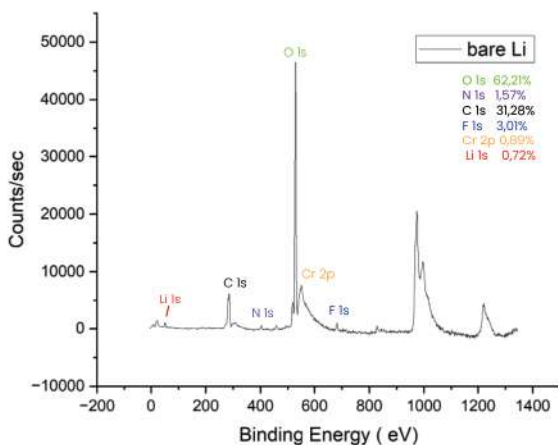
Afin de vérifier le mécanisme de réaction proposé une analyse des composés par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été effectuée :

4.1.2 Énergie de liaison

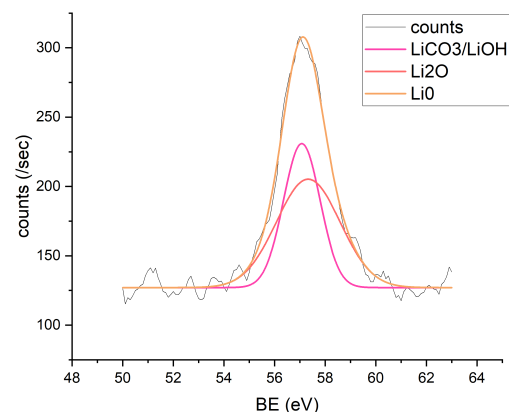
Lithium nu

L'analyse de surface du lithium métallique natif a montré la présence d'éléments tels que Cr, F, C, O et N, dont la présence peut s'expliquer par divers facteurs. Le chrome peut provenir des équipements de fabrication ou du contact avec des surfaces chromées (comme le laminoir en acier inoxydable). Le fluor pourrait être dû à la contamination environnementale. Le carbone est souvent présent en raison de la contamination atmosphérique par le CO_2 et d'autres composés organiques, ainsi que de la manipulation et du stockage du lithium. L'oxygène est principalement dû à l'oxydation naturelle du lithium lorsqu'il est exposé à l'air, ainsi qu'à la formation d'hydroxyde de lithium en présence d'humidité. Ces contaminations sont courantes et attendues en raison de la nature réactive du lithium et des conditions de manipulation et de traitement de matériau.

Le faible pourcentage massique observé sur l'échantillon de lithium nu s'explique par l'oxydation de la surface du lithium lors de sa sortie de la boîte à gants avant l'analyse. Malgré un etching de surface à l'argon, aucune modification significative n'a été observée, confirmant ainsi l'oxydation de l'échantillon.



(a) Spectre XPS de Lithium natif



(b) Spectre de coeur Li 1s du Li natif

Dans l'analyse XPS du film natif de lithium sur une surface nue 4.4b, le spectre du cœur Li 1s montre la présence de deux pics aux énergies de liaison de 57,02 eV et 57,4 eV. Le pic à 57,02 eV est identifié comme étant du Li_2O . Le pic à 57,4 eV pourrait potentiellement correspondre soit à Li_2CO_3 soit à LiOH, qui ont tous deux des énergies de liaison similaires.

Le pic de Li métal est à 57,14 eV, ce qui est attendu lors de l'analyse d'une surface de lithium nue. Le Li_2O est l'oxyde de lithium, qui se trouve naturellement sur la surface du lithium en raison de sa haute réactivité avec l'air. Le carbonate de lithium (Li_2CO_3) est couramment trouvé sur les surfaces de films de lithium en raison de l'exposition à l'air, entraînant la formation de carbonate de lithium par réaction avec le CO_2 . L'hydroxyde de lithium (LiOH) est un autre contaminant de surface courant formé en raison de la réaction avec l'humidité de l'air.

Cette interprétation est renforcée par la connaissance que le lithium est extrêmement réactif et forme rapidement des composés tels que le Li_2O , le Li_2CO_3 et le LiOH lorsqu'il est exposé à l'atmosphère. Par conséquent, la présence de ces pics dans le spectre Li 1s est cohérente avec la composition attendue de la surface d'un film natif de lithium exposé à l'air.

Echantillon E1

Les analyses des spectres de cœur principaux, à savoir N1s, Li1s, O1s et P2p, confirment la présence des composés Li_3PO_4 , Li_3N , Li_2O et $LiNO_3$. Les énergies de liaison observées pour chaque élément sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature.

Le spectre de cœur **P 2p** obtenu à partir de E1 est montré dans la Fig.4.5. Le pic asymétrique près de 133,9 eV a été résolu en deux pics à 134,26 et 133,5 eV (encart dans la Figure), correspondant respectivement à Li_3PO_4 et LiH_2PO_4 [19]. On en déduit donc que la surface de NPO-Li est principalement recouverte de Li_3PO_4 avec de faibles quantités de LiH_2PO_4 .

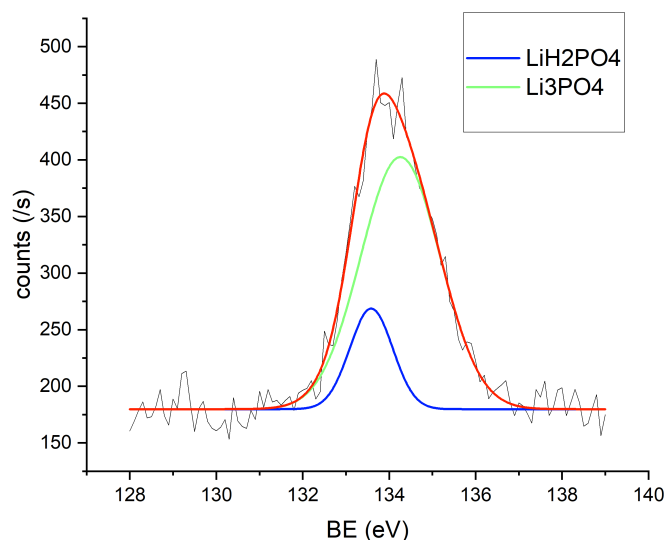


FIGURE 4.5 – P2p E1

Dans le spectre **N 1s**, on observe la présence de plusieurs pics distincts, avec des pics à 396,02 eV attribués à Li_3N , 399,29 eV attribués à $Li_xN_yO_z$ qui fut une phase intermédiaire de la réaction, 401,25 eV attribués à $LiNO_2$, et 407,44 eV attribués à $LiNO_3$ [18] un résidu de la réaction.

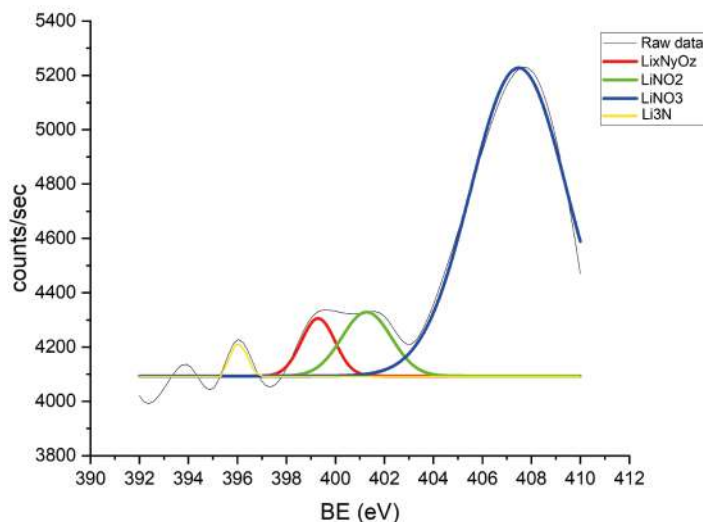


FIGURE 4.6 – N 1s E1

Le spectre de coeur **O1s** de l'échantillon E1 a révélé la présence d'un pic unique, lui-même résultant du chevauchement de deux composantes distinctes. Ces deux pics, situés respectivement à 532,11 eV et 532,7 eV, correspondent à Li_2O et Li_3PO_4 d'après la littérature toujours [33].

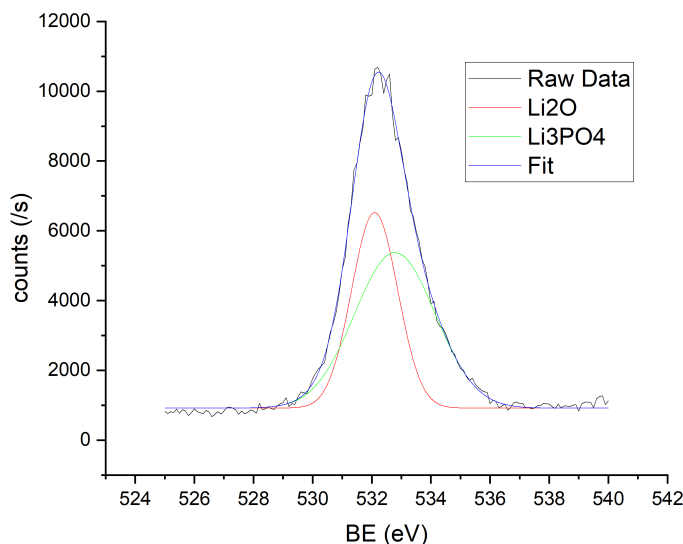


FIGURE 4.7 – O1s E1

Finalement, le spectre **Li 1s** renforce les affirmations concernant la présence de Li_3N , Li_2O et Li_3PO_4 en montrant des pics à 55,6, 55,7 et 57,2 respectivement.

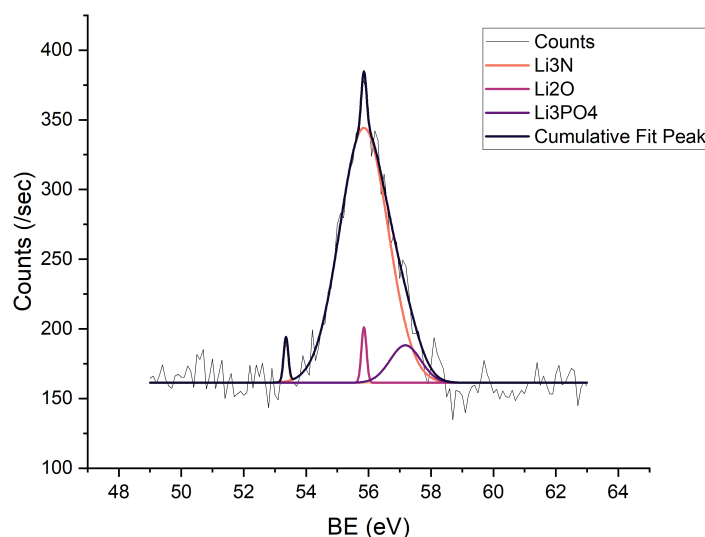


FIGURE 4.8 – Li 1s E1

Echantillon E3

Le spectre de coeur **P 2p** obtenu à partir de E1 est montré dans la Fig.4.9. Le pic asymétrique près de 132.87 eV a été résolu en deux pics à 133 et 132,5 eV, correspondant respectivement à Li_3PO_4 et LiH_2PO_4 .

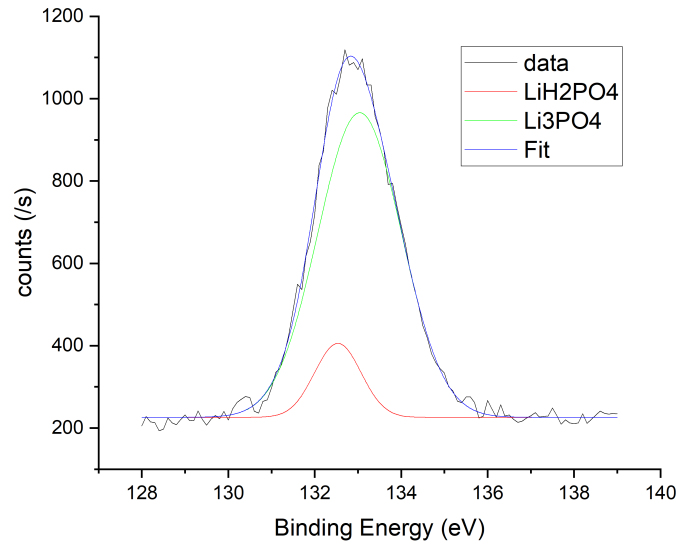


FIGURE 4.9 – P2p E3

Dans le spectre **N 1s**, on observe la présence de plusieurs pics distincts, avec des pics à 396,02 eV attribués à Li_3N [80], 399,29 eV attribués à $Li_xN_yO_z$ qui fut une phase intermédiaire de la réaction, 401,25 eV attribués à $LiNO_2$, et 407,44 eV attribués à $LiNO_3$ un résidu de la réaction.

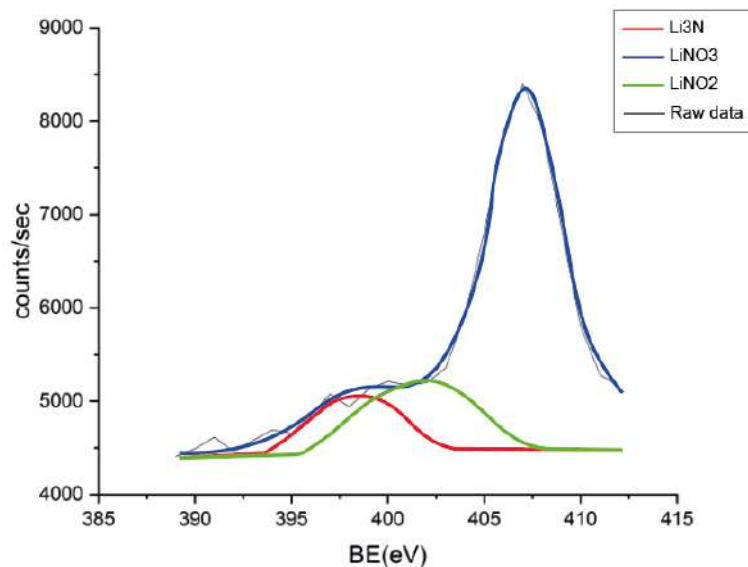


FIGURE 4.10 – N 1s E3

Le spectre de coeur **O 1s** de l'échantillon E1 a révélé la présence d'un pic unique, lui-même résultant du chevauchement de deux composantes distinctes. Ces deux pics, situés respectivement à 530.6 eV et 532,3 eV, correspondent à Li_2O et Li_3PO_4 d'après la littérature toujours.

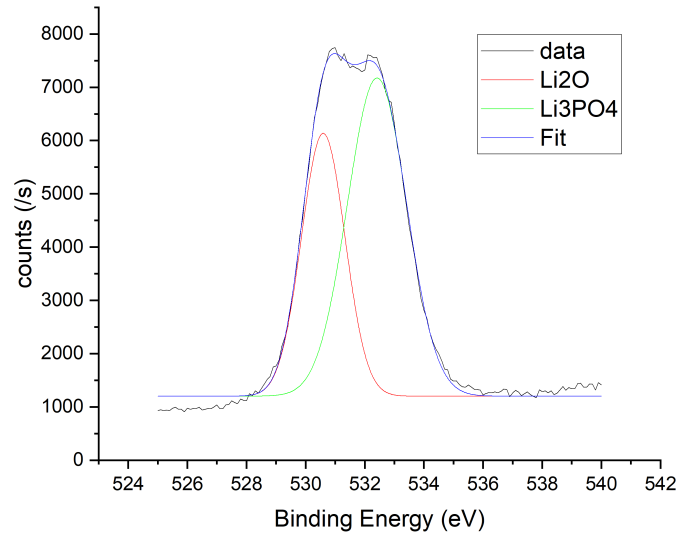


FIGURE 4.11 – O1s E3

Finalement, le spectre **Li 1s** renforce les affirmations concernant la présence de Li_3N , Li_2O , et Li_3PO_4 en montrant des pics à 55,6, 55,7 et 57,2 respectivement.

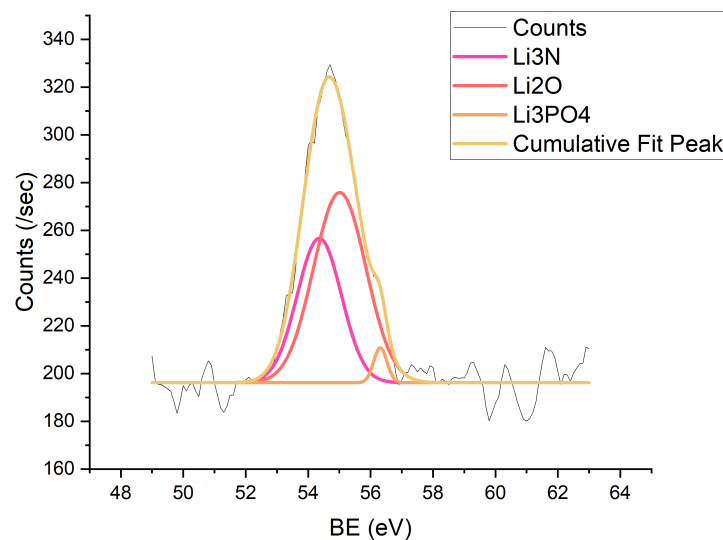


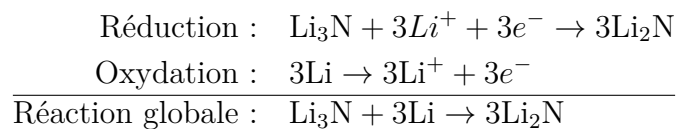
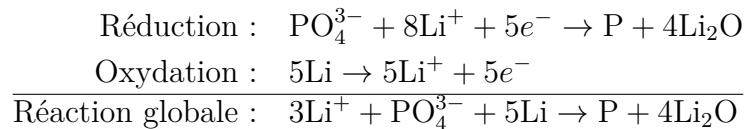
FIGURE 4.12 – Li 1s E3

Ces résultats affirment la validité du mécanisme de synthèse utilisé, et aboutit à la présence des composés Li_3N et Li_3PO_4 voulu, cependant on remarque que Li_2O et $LiNO_2$ coexistent dans la phase intermédiaire conçue. Li_2O est le sous-produit de la réaction synergique (Réaction 3.4), qui possède une valeur de γE relativement élevée ($30,81 \text{ J GPa m}^{-2}$) et une énergie d'adhérence interfaciale envers Li ($0,990 \text{ J m}^{-2}$) également, ce qui signifie que Li_2O peut également inhiber la croissance des dendrites de lithium. La présence de $LiNO_2$ devrait être attribuée à une réaction de réduction incomplète à la couche externe de la phase intermédiaire. De plus, la diffusion de Li^+ à travers la phase intermédiaire peut être favorisée par un grand nombre de joints de grains.

4.2 Caractérisation électrochimique

4.2.1 Voltamétrie cyclique

La fenêtre de stabilité électrochimique des différentes cellules a été étudiée par la voltamétrie cyclique. En appliquant un potentiel variable à la cellule, on observe les réponses en courant résultantes dues aux réactions d'oxydation et de réduction des espèces présentes. Ces réactions seront comme suit :



Lors du balayage, lorsqu'une espèce redox est oxydée ou réduite à l'électrode, cela provoque un pic dans le courant mesuré. En inversant le balayage de potentiel, l'espèce peut être réduite ou oxydée de nouveau, produisant un second pic de courant de sens opposé.

Nous avons effectué la voltamétrie cyclique à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Les graphes de la CV fournis présentent trois cycles, indiqués par des couleurs différentes (bleu, vert et rouge). Les axes représentent le potentiel appliqué (E_{we}/V vs. SCE) en abscisse et le courant mesuré (I/mA) en ordonnée. Les fenêtres de potentiels se situent entre -2V et 2V vs. SCE.

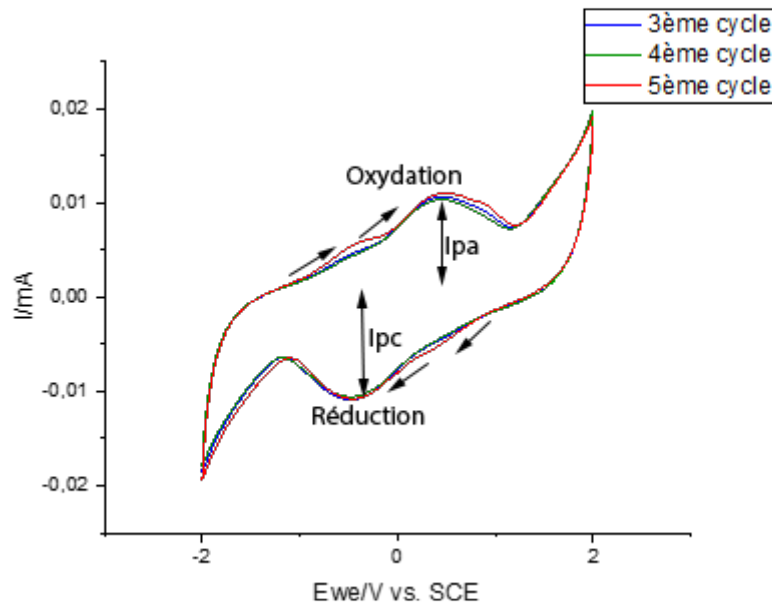


FIGURE 4.13 – Voltamétrie cyclique de la cellule symétrique avec électrolyte solide Li|E4|E4|Li

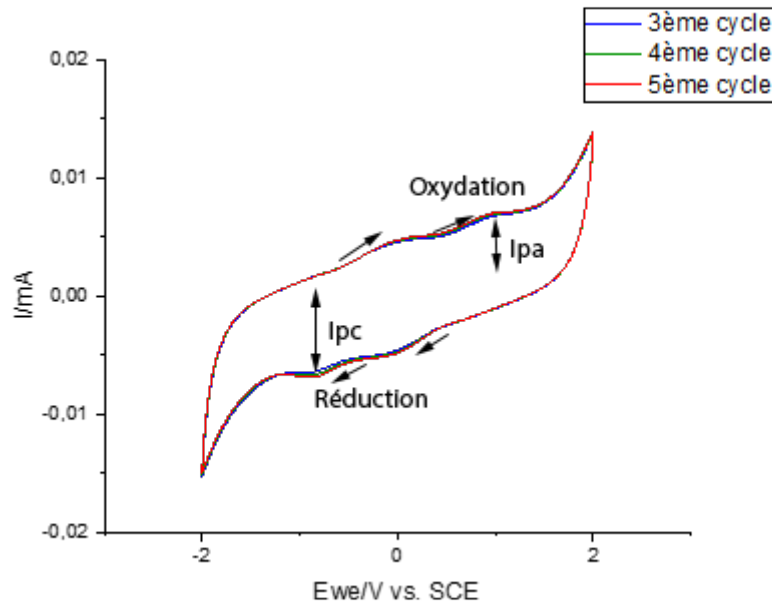


FIGURE 4.14 – Voltamétrie cyclique de la cellule symétrique avec électrolyte solide Li|E2|Li

Les graphes de CV présentent des pics cathodiques et anodiques bien définis, indiquant un comportement réversible de la réaction d'insertion/extraction du lithium. Ces résultats confirment la stabilité électrochimique du NPO-Li et son potentiel d'utilisation comme matériau actif pour les batteries SSB. La réversibilité de la réaction et le transfert d'un seul électron par molécule de NPO-Li suggèrent une bonne performance cyclique et une capacité de charge rapide. Cependant, des études complémentaires sont nécessaires pour optimiser les performances des batteries SSB à base de NPO-Li, en particulier en ce qui concerne la conductivité ionique de l'électrolyte solide et la résistance de contact à l'interface électrolyte-électrode.

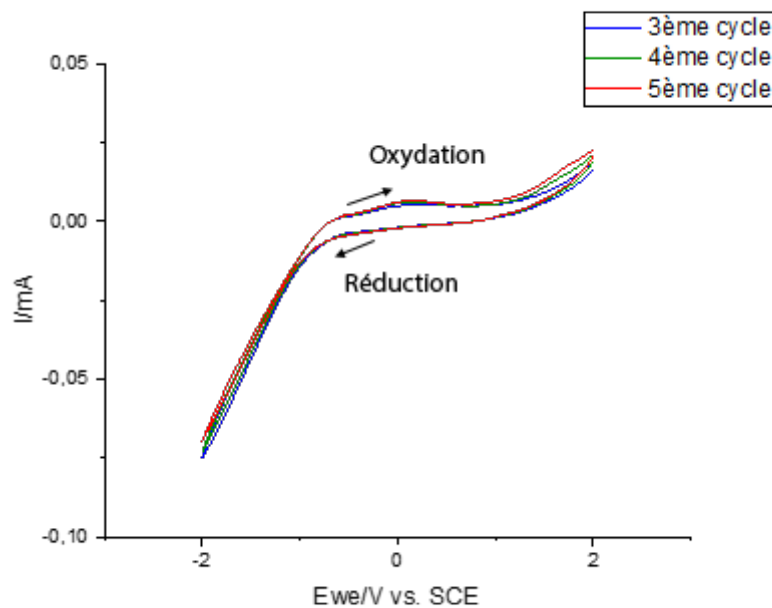


FIGURE 4.15 – Voltamétrie cyclique de la cellule symétrique avec électrolyte liquide Li|LE|Li

La figure 4.15 Présente la voltamétrie cyclique de la cellule symétrique lithium ion Li|LE|Li. Cette forme de CV est due au type de l'électrolyte présent dans la cellule.

Les cellules de lithium métal à électrolyte liquide présentent des pics de voltamétrie cyclique plus nets et moins larges par rapport aux cellules à électrolyte solide, en raison de leur meilleure conductivité ionique et de leur cinétique électrochimique plus rapide.

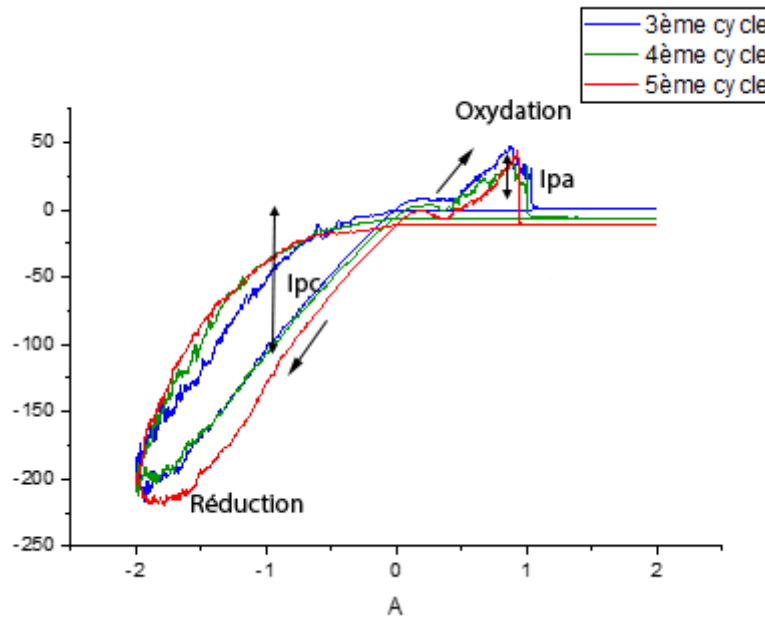


FIGURE 4.16 – Voltamétrie cyclique de la cellule symétrique avec électrolyte hybride (solide + liquide) Li/SE E4/LE/Li

On remarque dans la figure 4.16, qu'un nœud s'est formé au point (0,0), ce phénomène peut être due à des effets de résistance, où la résistance de l'électrolyte et la résistance de transfert de charge influencent le courant observé. Une telle courbe suggère qu'il y a une résistance significative dans le système, ce qui peut être attribué à l'électrolyte, aux connexions électriques, ou à la surface de l'électrode.

Un autre phénomène peut être présent, c'est lorsque la diffusion des espèces électroactives vers l'électrode est le facteur limitant, les courbes peuvent présenter un chevauchement en arc dû à une limitation de la vitesse de diffusion. Cela indique que les espèces électroactives sont principalement contrôlées par la diffusion, ce qui est souvent observé dans des systèmes avec des électrolytes visqueux ou des électrodes à haute surface spécifique.

Ces des pics sont constants durant les cycles, ce qui nous indiquent que les valeurs des potentiels de pic anodique et cathodique montrent une séparation (ΔE_p) stable, suggérant une bonne réversibilité de la réaction. Cette stabilité relative des potentiels et des courants de pic à travers les cycles indique que le système électrochimique maintient ses propriétés redox sans dégradation significative.

En conclusion, les résultats de la voltamétrie cyclique montrent une stabilité satisfaisante et réversibilité de la réaction électrochimique, avec des variations mineures indiquant des phénomènes secondaires possibles.

4.2.2 Spectroscopie d'Impédance Électrochimique

Le diagramme de Nyquist obtenu pour les états avant, durant, et après cyclage des cellules permet d'analyser les changements dynamiques des interfaces électrode/électrolyte et de com-

prendre les mécanismes de dégradation. Les courbes présentées dans le graphe (bleue, verte, rouge) correspondent respectivement aux états avant cyclage, durant cyclage, et après cyclage.

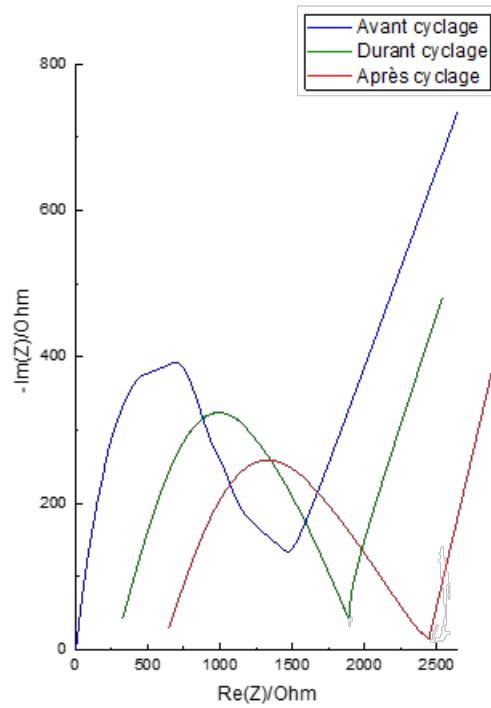


FIGURE 4.17 – L'impédance Électrochimique pour la cellule symétrique avec électrolyte solide Li|E4|E4|Li

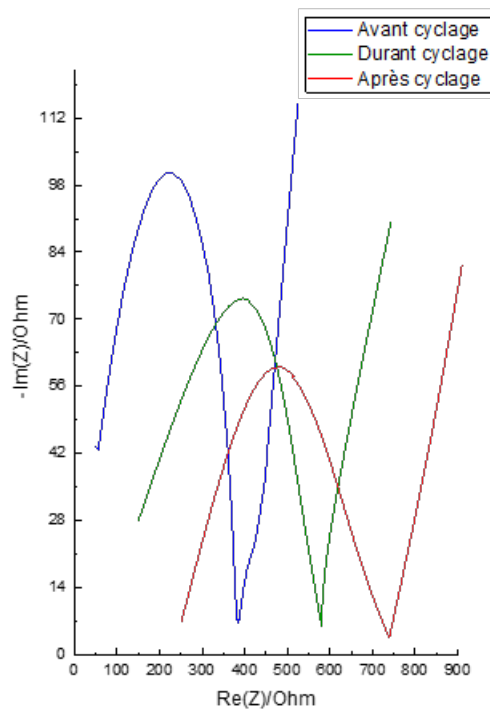


FIGURE 4.18 – L'impédance Électrochimique pour de la cellule symétrique avec électrolyte hybride (solide + liquide) Li/SE E4/LE/Li

4.2.2.1 Avant cyclage

La courbe de la figure 4.17 indique une résistance d'électrolyte nul ($R_s = 0$) et une résistance de transfert de charge R_{ct} modérée. Cela traduit une bonne conductivité ionique et des interfaces électrode/électrolyte stables et que la cellule est prête pour le cyclage.

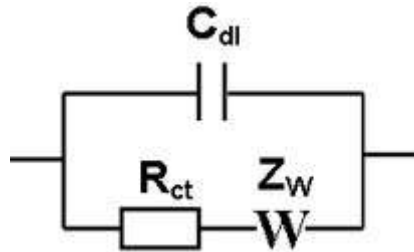


FIGURE 4.19 – Circuit électrique équivalent de l'impédance pour la cellule Li|E4|E4|Li avant cyclage

Pour la figure 4.18, la courbe indique une petite résistance d'électrolyte (R_s) et une résistance de transfert de charge R_{ct} relativement faible. Indiquant une conductivité ionique plus élevée.

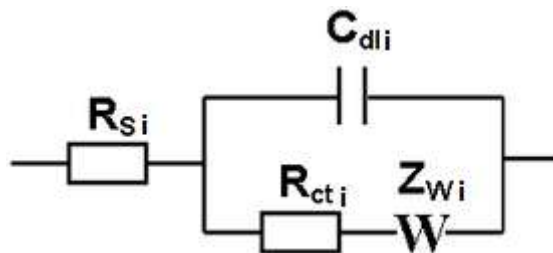


FIGURE 4.20 – Circuit électrique équivalent de l'impédance pour la cellule Li|E4|LE|Li avant cyclage

4.2.2.2 Pendant le cyclage

Après un certain temps de cyclage, on remarque un début d'une résistance de l'électrolyte R_s pour la cellule symétrique 4.17, et la courbe montre une augmentation de R_{ct} , son circuit équivalent deviendra comme suit :

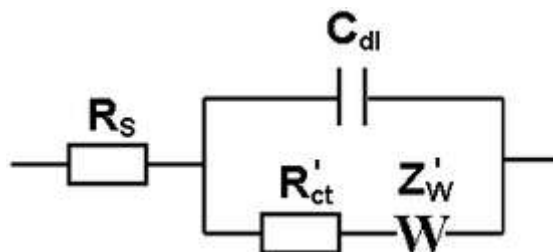


FIGURE 4.21 – Circuit électrique équivalent de l'impédance pour la cellule Li|E4|E4|Li pendant cyclage

Pour la figure 4.18, on observe une augmentation de la résistance de transfert de charge R_{ct} .

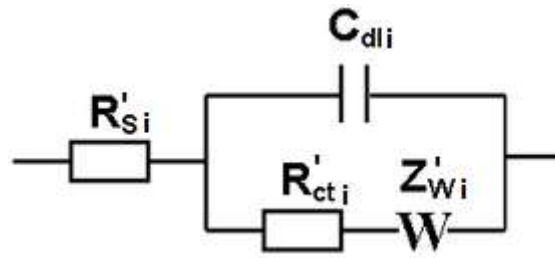


FIGURE 4.22 – Circuit électrique équivalent de l'impédance pour la cellule Li|E4|LE|Li pendant cyclage

Ces hausses peuvent s'expliquer par la formation de couches intermédiaires, l'apparition de dendrites de lithium et une dégradation initiale de l'électrolyte.

4.2.2.3 Après cyclage

A la fin du cyclage, la courbe met en évidence une augmentation significative de R_s et R_{ct} , indiquant une dégradation accrue des interfaces avec des couches résistives épaisses. L'inclinaison linéaire à basse fréquence suggère des limitations de diffusion accrues.

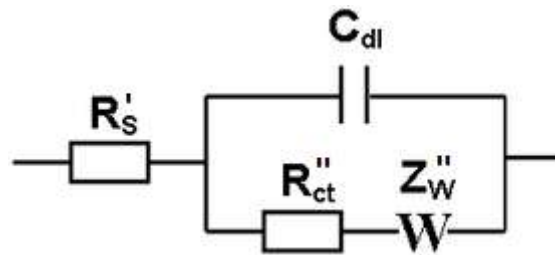


FIGURE 4.23 – Circuit électrique équivalent de l'impédance pour la cellule Li|E4|E4|Li après cyclage

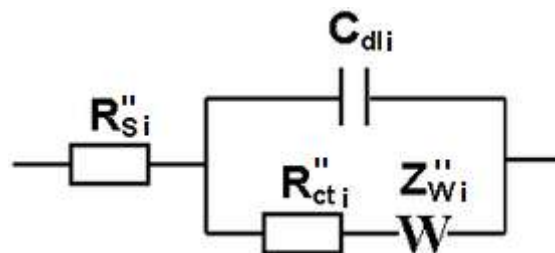


FIGURE 4.24 – Circuit électrique équivalent de l'impédance pour la cellule Li|E4|LE|Li après cyclage

Avec une épaisseur de $98.2\mu m$ "Pour la cellule Li||E4||E4||Li, l'épaisseur sera multiplié fois deux" et une surface de $0.9cm^2$, nous pouvons calculer la conductivité ionique avec l'équation 3.2.5.1

$$\sigma = \frac{e}{S \times R_b}$$

<i>C. ionique (S/Cm)</i>	Avant le cyclage	Durant le cyclage	Après le cyclage
Cellule			
Li E4 E4 Li	1.22×10^{-5}	1.03×10^{-5}	7.86×10^{-6}
Li LE E4 Li	2.45×10^{-5}	1.66×10^{-5}	1.31×10^{-5}

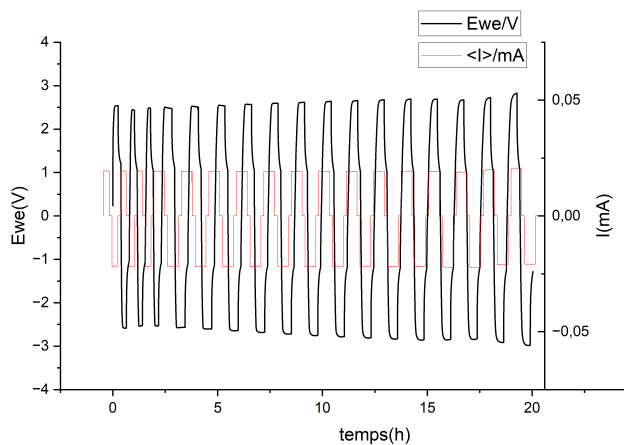
TABLE 4.1 – Calcul de la conductivité ionique

Pour conclure, l'analyse par présentée permet d'évaluer l'état de santé d'une cellule lithium tout solide en observant l'évolution de son impédance sur une plage de fréquences. Cependant, la formation de couches intermédiaires et d'autres phénomènes peuvent toujours se produire, ce qui peut conduire à une augmentation de la résistance interne et à une diminution des performances de la batterie.

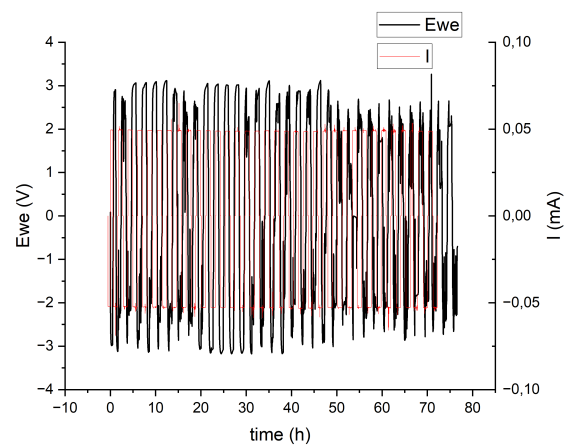
4.2.3 Charge et décharge galvanostatique

4.2.3.1 Effet de densité de courant électrique sur le cyclage de la cellule tout solide Li|E4|E4|Li :

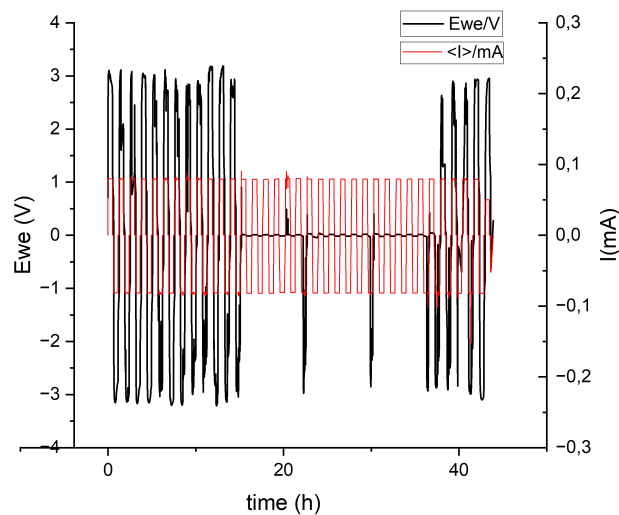
Pour explorer l'interface SE | Li et évaluer les performances de l'électrolyte solide synthétisé NPO-Li, une cellule symétrique Li | E4 | E4 | Li a été assemblée comme décrit dans la section expérimentale. Des expériences de cyclage galvanostatique à deux électrodes (cellule complète) ont été réalisées à des densités de courant de 0,02, 0,05, 0,08, et 0,1 mA/cm^{-2} respectivement à température ambiante. Conformément à la loi d'Ohm, des potentiels plus élevés étaient nécessaires pour atteindre le cyclage à des densités de courant accrues.



(a) GCD Li|E4|E4|Li à $20 \text{ mA}/\text{cm}^{-2}$



(b) GCD Li|E4|E4|Li à $50 \text{ mA}/\text{cm}^{-2}$



(c) GCD Li|E4|E4|Li à $80 \text{ mA}/\text{cm}^{-2}$

FIGURE 4.25 – Cyclage Galvanostatique de la cellule batterie tout solid E4E4 à des différentes densités de courant

Cyclage à densité de courant de $0,02mA/cm^{-2}$:

Dans un premier temps, lors du test des cellules symétriques dans des conditions modérées, la cellule symétrique $Li||E4||E4||Li$ a montré un cyclage stable pendant plus que 20 heures et 18 cycle à une densité de courant de $0,02mAcm^{-2}$ (4.25a).

La cellule a exhibé des potentiels de 2,65 V lors de l'insertion et de -2,67 V lors de la désinsertion. La période d'insertion/désinsertion a été fixée à 30 minutes et le potentiel de repos mesuré était de 1,03 V (figure 4.26).

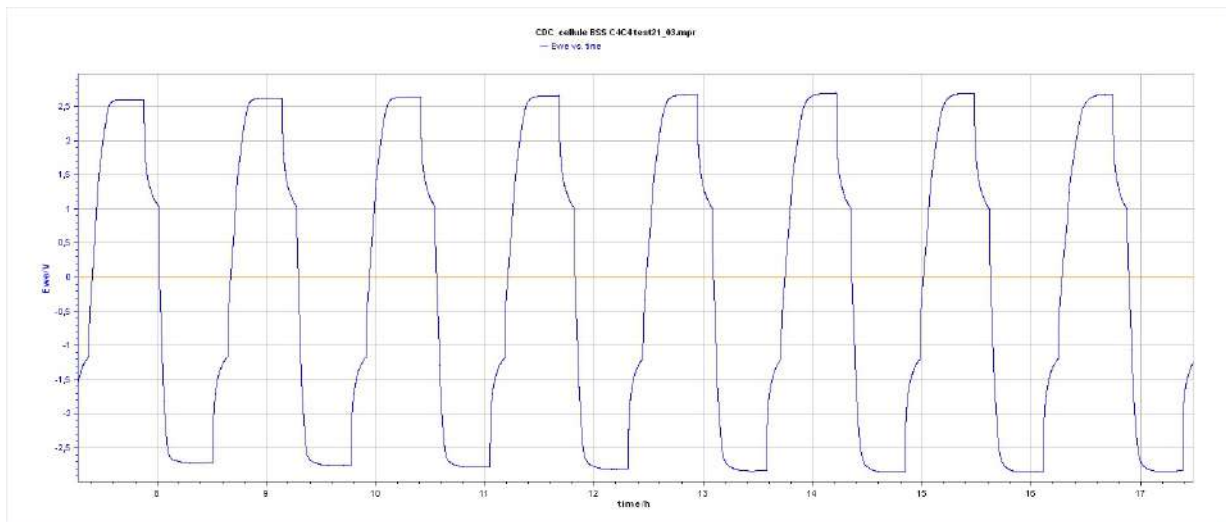


FIGURE 4.26 – Profile de voltage stable durant cyclage à $0,02mA/cm^2$

Cyclage à densité de courant de $0,05mA/cm^2$:

Le cyclage galvanostatique à $0,05mAcm^{-2}$ de la cellule symétrique $Li||E4||E4||Li$ a montré un voltage quasi stable initialement. Après 50 heures, la cellule a commencé à fluctuer fortement et le voltage a légèrement diminué ($\Delta V = 1,5 V$). Des pics de voltage multiples ont été observés lors du dépôt et du retrait, et des courts-circuits intermittents sont survenus après 57 cycles (106 heures). La cathode a montré une meilleure stabilité que l'anode, ce qui pourrait être dû à l'interface double de l'électrolyte et à une perte de contact. À $0,05mAcm^{-2}$, la cellule a exhibé un voltage plus élevé, atteignant 3,02 V. Les profils de pics et de fluctuations seront présentés dans les graphiques suivants, avec des hypothèses suggérées pour expliquer ce comportement électrochimique.

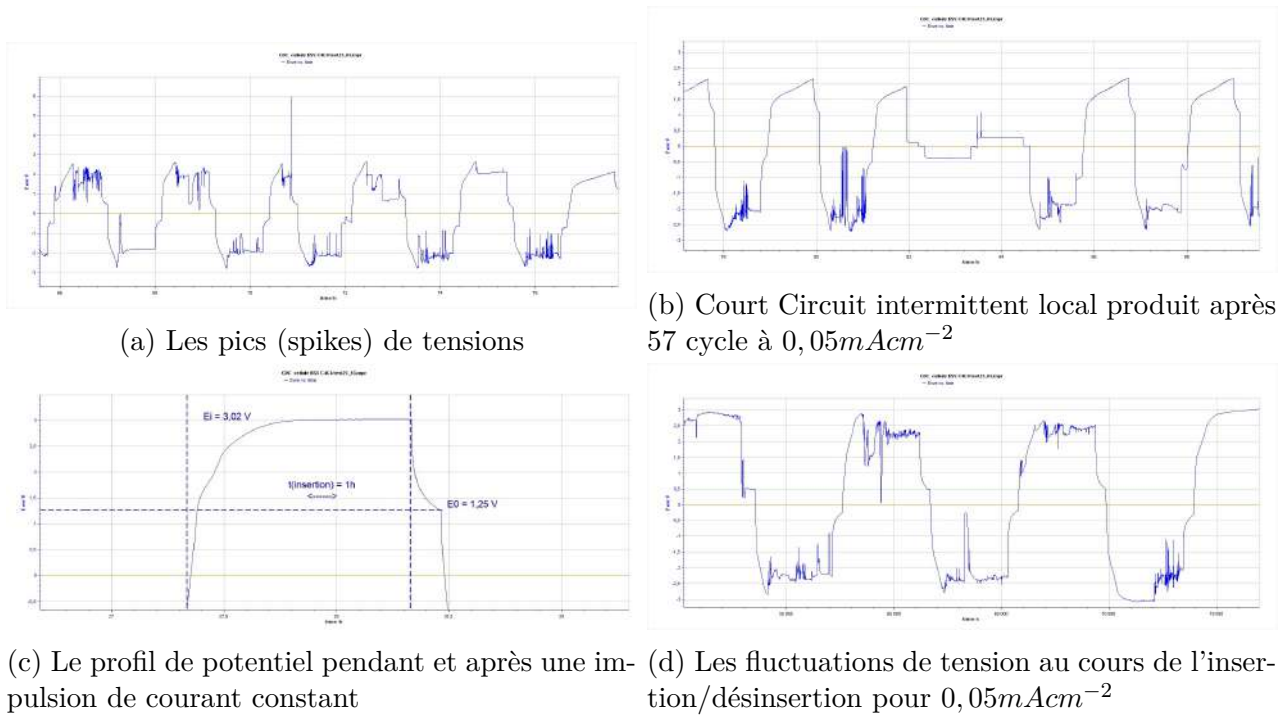


FIGURE 4.27 – Comportement du cyclage de la cellule avec électrolyte solide

Plusieurs raisons probables peuvent expliquer ces pics et fluctuations de voltage. Premièrement, la croissance inégale des dendrites de lithium à travers l'électrolyte solide peut provoquer des variations de la résistance locale, entraînant ainsi des fluctuations de courant. Lorsque ces dendrites percent l'électrolyte, cela entraîne une diminution rapide de sa résistance interne, ce qui peut expliquer la légère diminution du potentiel.

Les mauvais contacts entre la double couche d'électrolyte solide ou à l'interface électrode-électrolyte solide, comme un décollement partiel à ces interfaces après plusieurs cycles galvanostatiques, peuvent également provoquer des fluctuations de potentiel.

Les fluctuations peuvent également être expliquées par la formation de fissures dans l'électrolyte solide et sa dégradation mécanique (comme observé pour les électrolytes céramiques inorganiques mentionnés dans les chapitres précédents) ainsi que par la décomposition chimique due à l'instabilité de Li_3N . Cela peut causer une perte de capacité et des fluctuations de voltage. Cette dégradation de l'électrolyte pourrait aussi accélérer la formation de dendrites de lithium en créant des chemins préférentiels, comme les fissures, qui deviennent des sites potentiels de croissance. Comme confirmé ultérieurement par la micrographie optique et électronique, l'augmentation de la résistance interne de l'électrolyte durant le cyclage a été corroborée par l'EIS, ce qui renforce cette hypothèse.

Les courts-circuits intermittents observés après 57 cycles pourraient être dus à la pénétration progressive des dendrites de lithium à travers l'électrolyte, atteignant éventuellement l'autre électrode. La perte de contact mécanique entre l'électrolyte solide et les électrodes pourrait également entraîner des variations soudaines de la résistance interne et des courts-circuits temporaires.

Cyclage à densité de courant de $0,08\text{mA}/\text{cm}^2$:

La cellule symétrique Li||E4||E4||Li a présenté un court-circuit après 110 heures de cyclage galvanostatique à une densité de courant de $0,08\text{ mA}/\text{cm}^2$. Ce court-circuit a persisté pendant plus de 20 heures avant de disparaître. Après la disparition du court-circuit, la cellule a repris son comportement antérieur, mais avec des fluctuations de voltage sévères et des diminutions soudaines du voltage.

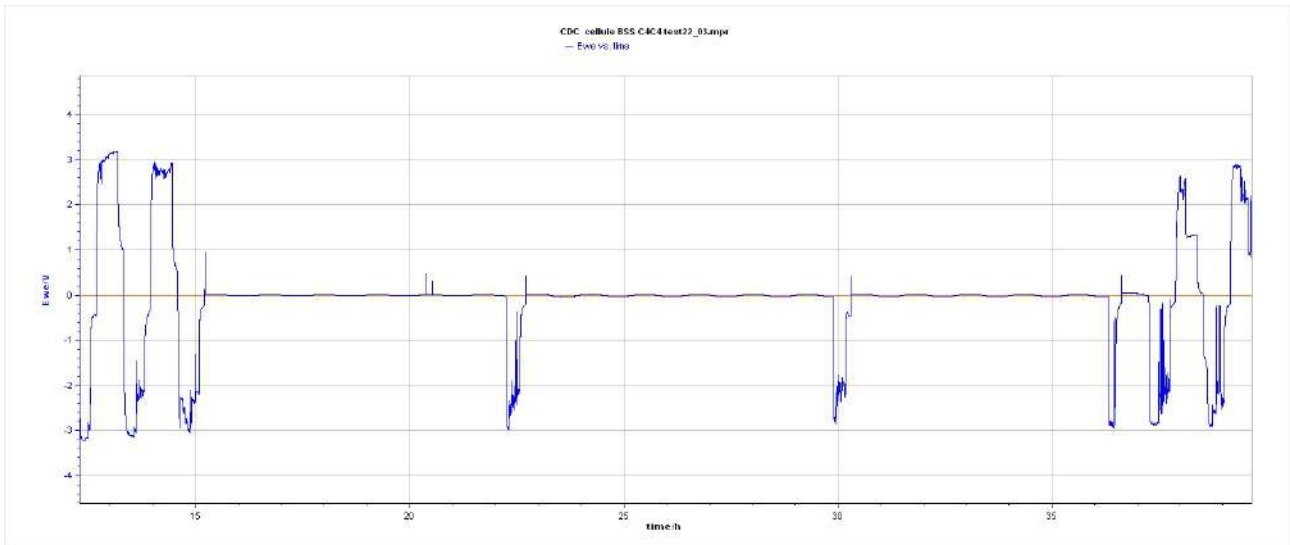


FIGURE 4.28 – Court circuit après 110 heures de cyclage à $0,08\text{mA}/\text{cm}^2$

Les dendrites en forme d’aiguille ont tendance à se former à de faibles densités de courant (c’est-à-dire, $<0,1\text{ mA}/\text{cm}^2$). Pour une cellule symétrique à deux électrodes sous conditions de courant constant, ce type de morphologie présente une augmentation graduelle initiale de la tension, comme illustré en Figure 4.29 (bleu). Les résultats indiquent que ce type de dépôt se produit généralement sur une durée limitée. [54]

Dans la figure 4.29 (rouge) le comportement de pic de tension observé est caractéristique des dendrites mousseuses [54]. Le premier pic est associé à la nucléation des dendrites à l’électrode réductrice, et le second pic est dû à la transition du retrait du lithium du volume au lieu des dendrites mousseuses à l’électrode Li metal. Comme le montre la figure 4.29, une transition entre les dendrites en aiguille et les dendrites mousseuses est également être observée dans les profils de tension de cellules symétriques Li-E4-E4-Li.

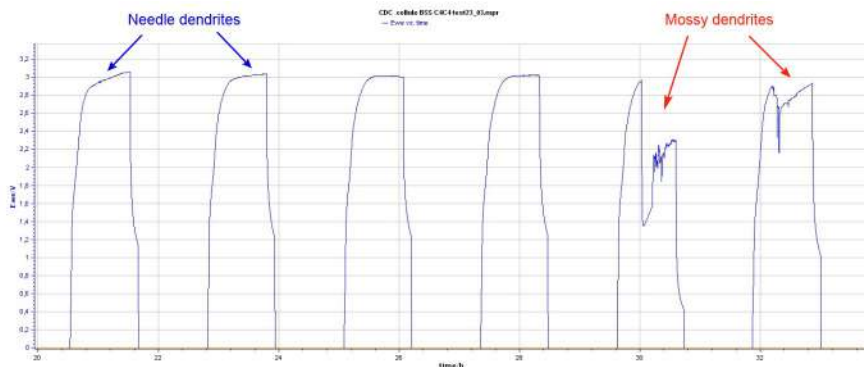


FIGURE 4.29 – Tracé de transition des dendrites aiguilles vers les dendrites moussues à $0,08\text{mA}/\text{cm}^2$

Après 60h de cyclage en $0,08\text{mA}/\text{cm}^2$ on observe un phénomène de tension erratique (Figure 4.30. En outre, ces dendrites fractales sont généralement les plus dangereuses en termes de sécurité en raison de leur longueur en expansion rapide et de leurs petites branches (suffisamment petites pour pénétrer les pores des séparateurs) qui peuvent facilement provoquer des courts-circuits internes.

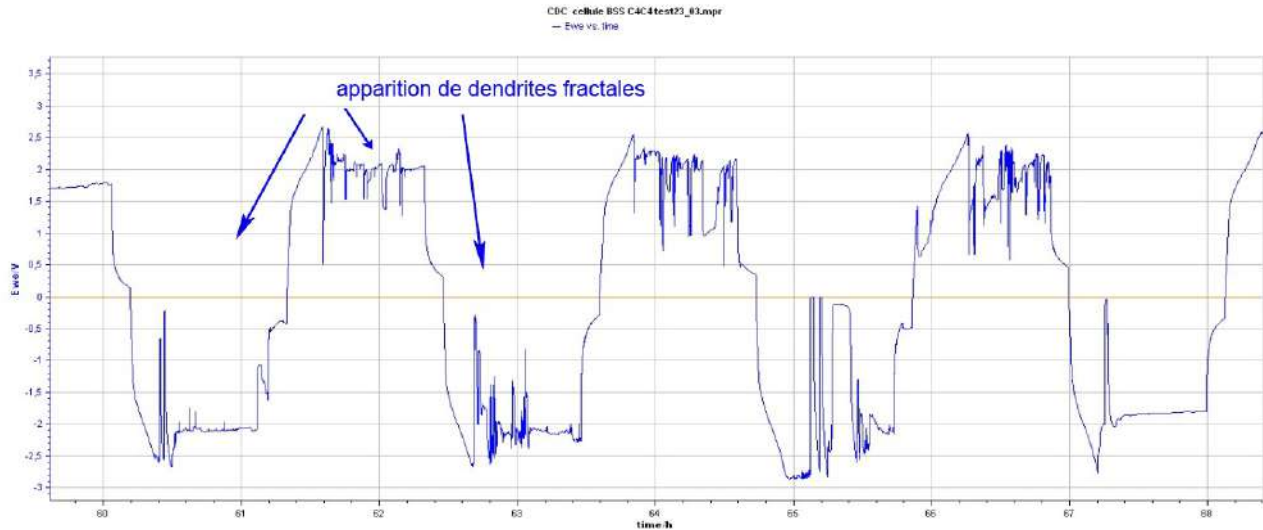


FIGURE 4.30 – Tracé de tension caractéristique pour les dendrites fractales

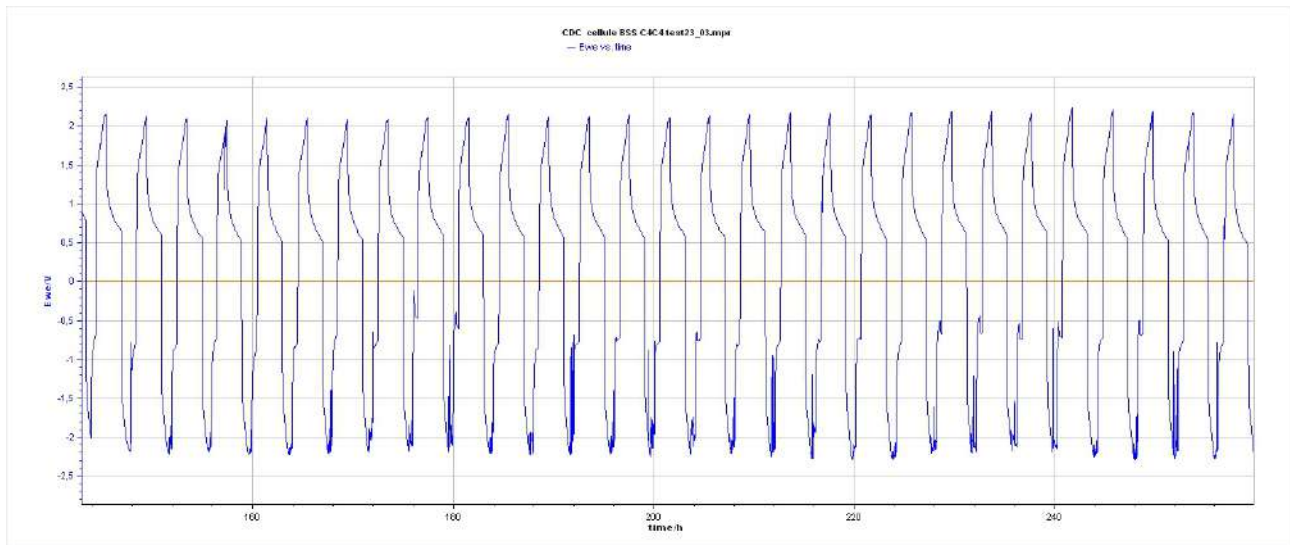


FIGURE 4.31 – Stabilité de l'anode vs la cathode lors du cyclage

Bien que la cellule soit symétrique, nous avons observé que l'anode maintenait un profil de voltage stable, tandis que la cathode montrait plus de variations et de fluctuations 4.31. Cela pourrait être dû à un manque d'homogénéité dans le dépôt de l'électrolyte solide ou à un manque de contact à l'interface électrode-électrolyte.

Ce phénomène s'est produit à la densité de courant spécifique de $0,08\text{mA}/\text{cm}^2$ et non à des densités de courant plus faibles comme $0,05\text{mA}/\text{cm}^2$ ou $0,02\text{mA}/\text{cm}^2$ en raison de plusieurs facteurs, ainsi que du temps de cyclage prolongé indiquant que la cellule approche de sa fin de vie, contribuant aux fluctuations de tension observées et aux courts-circuits intermittents. Parmi ces facteurs, on trouve l'accumulation rapide des ions Li^+ à l'interface électrode/électrolyte, entraînant des concentrations locales élevées ; le stress mécanique significatif sur l'électrolyte

solide dû à la croissance rapide du lithium, augmentant le risque de fissuration ; les changements de morphologie des dendrites passant de structures uniformes en forme d'aiguille à des formes fractales complexes ; et les dépôts inhomogènes de lithium, créant des gradients de potentiel locaux.

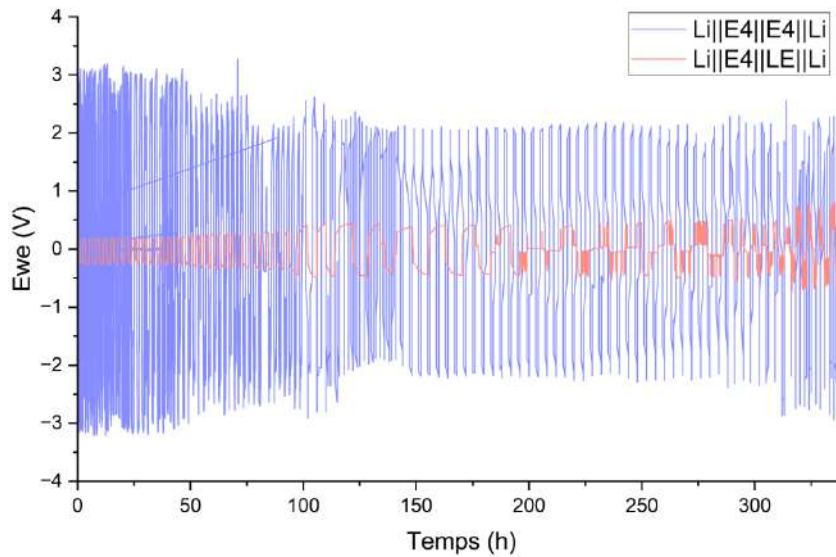


FIGURE 4.32 – Cyclage Galvanostatique des cellules Li||E4||E4||Li, Li||E4||LE||Li

Au final, la figure 4.32 présente le tracé de potentiel électrochimique des cellules symétriques Li-E4-E4-Li et Li-E4-LE-Li lors du cyclage galvanostatique. Cette cellule a démontré une durée de cyclage de plus de 350 heures avec 209 cycles, présentant une stabilité de cyclage accrue et une durée de vie pertinente, avec une tension de sortie d'environ 3V.

4.2.3.2 Effet de densité de courant électrique sur le cyclage de la cellule tout solide Li|E4|LE|Li :

La cellule à électrolyte hybride Li|E4|LE|Li a été soumise à des cycles à différentes densités de courant : $0,2 \text{ mA/cm}^2$, $0,1 \text{ mA/cm}^2$ et $0,08 \text{ mA/cm}^2$.

Lors du cyclage à $0,1 \text{ mA/cm}^2$, elle a montré une stabilité notable pendant 58 cycles, mais avec une surtension ($\delta V = 0,12 \text{ V}$). Un court-circuit intermittent s'est produit lors du 63e cycle (200h) à une densité de courant de $0,08 \text{ mA/cm}^2$. Cependant, une instabilité est observée en fin de cyclage après la production du court-circuit, et la cellule est complètement détériorée par la suite, présentant un profil de tension très fluctuant qui indique la dégradation de la cellule.

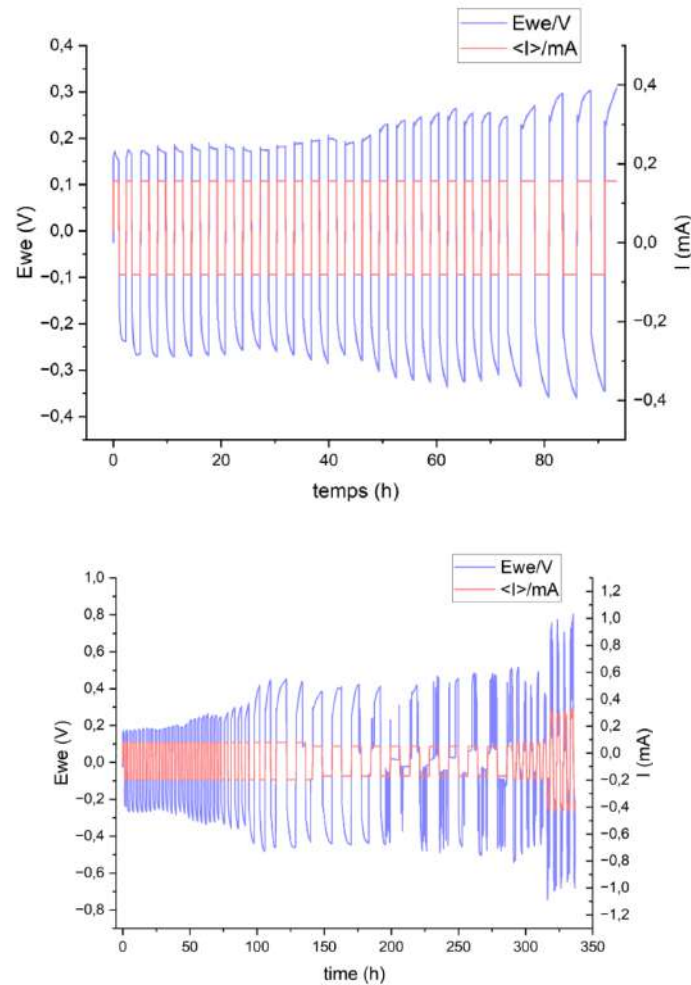
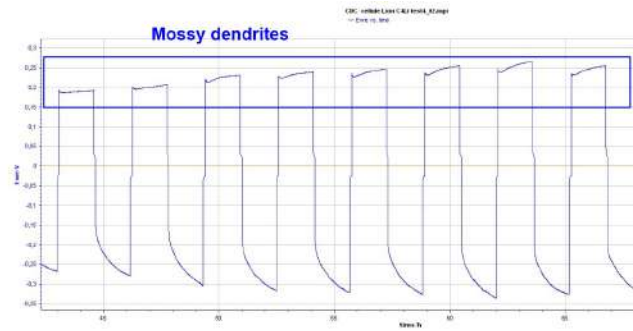


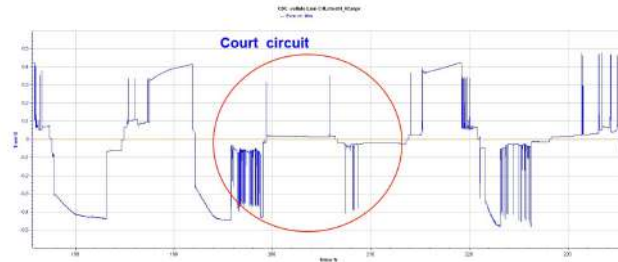
FIGURE 4.33 – Cyclage Galvanostatique de la cellule symétrique de batterie lithium hybride E4/LE à des différentes densités de courant

Dans la figure 4.34a le profil de tension lors de l'insertion observé est caractéristique de dendrites mousseuses.

la surtension dans la cellule à électrolyte hybride cyclé à densité de courant constante peut être attribué à plusieurs facteurs liés aux propriétés électrochimiques et physiques des composants de la cellule et de leurs interfaces[33]. Voici notre hypothèse pour les raisons potentielles : L'interface entre les électrolytes solides et liquides peut présenter une résistance significative en raison d'un contact ionique médiocre. Un contact imparfait peut entraver le transport des ions, entraînant une augmentation de la résistance et, par conséquent, une surtension. De plus, l'électrolyte liquide pourrait se décomposer à l'interface avec l'électrolyte solide, ce qui pourrait conduire à la formation de couches résistives contribuant à la surtension. Enfin, la différence de conductivité ionique pour le passage des ions Li^+ entre les électrolytes liquides et solides peut également provoquer une augmentation de la résistance et jouer un rôle majeur dans l'apparition de la surtension.



(a) Tracé de tension caractéristique pour les dendrites moussues



(b) Court circuit après 63e cycle à 0,08 mA/cm²

FIGURE 4.34 – Comportement du cyclage de la cellule avec électrolyte hybride

Le court-circuit intermittent observé après le 63e cycle 4.34b peut être le résultat de la formation d'électrolytes mousseux qui se sont développés jusqu'à toucher l'électrode opposée. Il pourrait également être dû à une décomposition ou à des fissures de l'électrolyte, ce qui a permis un contact localisé entre les électrodes.

4.2.3.3 Comparaison du Comportement Electrochimique des Cellules à Electrolyte Solide vs. à Electrolyte Hybride

Dans cette section, nous comparons l'évolution et le comportement électrochimique de deux cellules fabriquées : une cellule à électrolyte solide et une cellule à électrolyte hybride. La figure présente 4.35 the rate performance, montrant la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles.

Rétention de Capacité La cellule Li|E4|E4|Li conserve 92% de sa capacité initiale après 100 cycles. L'augmentation soudaine de la capacité observée au 40e cycle s'explique par l'application d'une densité de courant plus élevée, ce qui peut temporairement améliorer la capacité en raison de l'activation accrue du matériau électroactif et du mouvement ionique renforcé.

En revanche, la cellule à électrolyte hybride Li|E4|LE|Li présente une performance en régime inférieure et montre un déclin de capacité, avec une rétention de capacité de 70% après 40 cycles.

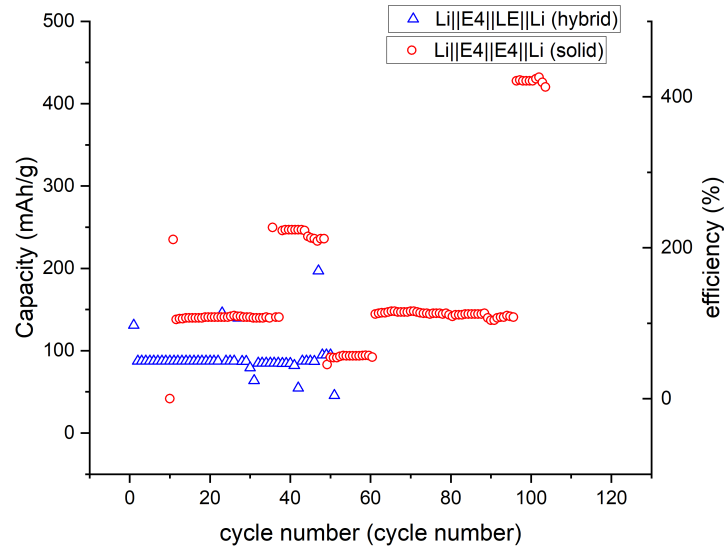


FIGURE 4.35 – Evolution des capacités spécifiques et l'efficacité coulombique des cellules en fonction du nombre de cycle

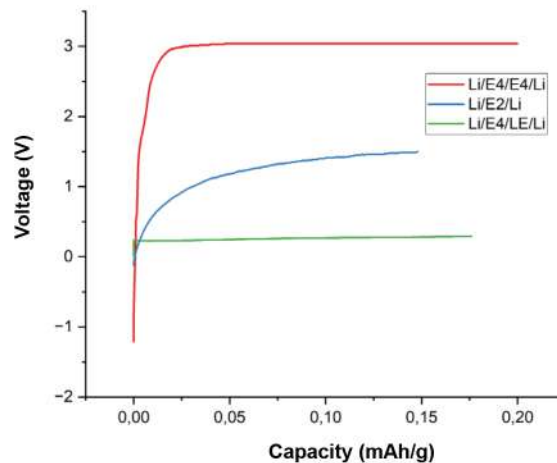


FIGURE 4.36 – le profil de première charge des 3 cellules

Lors du premier cycle de charge, le plateau de la cellule complète avec NPO-Li (Li|E4|E4|Li) est plus élevé que celui de la cellule complète (Li|E2|Li) et la cellule hybride (Li|E4|LE|Li) (Fig. 4.36), ce qui résulte de l'impédance ohmique supplémentaire apportée par la phase intermédiaire plus épaisse.

L'interface épaisse entre l'électrolyte et l'électrode de la cellule Li|E4|E4|Li introduit une résistance supplémentaire. Cette résistance ohmique augmente la tension requise pour le passage des ions Li^+ à travers l'interface.

Les deux cellules ont montré une bonne stabilité lors du cyclage (figure 4.32). La cellule Li|E4|E4|Li a présenté une durée de vie légèrement supérieure de plus de 350 heures, comparée à la cellule Li|E4|LE|Li avec 320 heures. Toutefois, Li|E4|LE|Li a montré une meilleure stabilité de santé avec moins de pics de tension et moins de courts-circuits intermittents, bien qu'elle ait souffert d'une légère surtension.

Cellule solide Li|E4|E4|Li : Cette cellule a montré une réponse de tension élevée de 3,1 V pour des cellules à couche mince, ce qui est particulièrement intéressant. Cela indique une bonne performance électrochimique et une faible résistance interne ce qui a été confirmé par la EIS.

Cellule hybride Li|E4|LE|Li : En revanche, cette cellule a montré une réponse de tension de seulement 0,25 V. La différence de performance entre les deux cellules est donc assez importante.

Il a été proposé qu'une architecture de cellule hybride, dans laquelle un électrolyte solide (SE) interpose une anode en métal lithium et un électrolyte liquide (LE), pourrait permettre à une batterie en métal lithium de fonctionner avec une densité énergétique supérieure à celle des cellules lithium-ion actuelles [33]. Cette configuration permettrait de contourner les problèmes d'incompatibilité prohibitifs entre l'anode lithium et le SE qui entravent actuellement les batteries tout-état-solide (ASSB).

Ces résultats ont été confirmés par les tests électrochimiques mentionnés ci-dessus. La cellule hybride avec électrolyte polymère liquide (LiCLO₄ dans EC :DMC, 1 :1) peut réduire les problèmes d'interface de compatibilité entre l'anode en métal lithium et l'électrolyte solide, tout en maintenant une conductivité ionique élevée, une bonne stabilité au cyclage et une densité énergétique élevée.

4.3 Micrographie Optique

Pour déterminer l'épaisseur de l'électrolyte solide synthétisé, une imagerie en micrographie optique a été réalisée en coupe transversale. La partie blanchie indique l'électrolyte solide déposé, tandis que le métal représente le lithium. Trois mesures d'épaisseur ont été prises pour calculer l'épaisseur moyenne : $128,08 \mu\text{m}$, $74,29 \mu\text{m}$ et $92,22 \mu\text{m}$. L'épaisseur moyenne calculée est de **$98,20 \mu\text{m}$** .

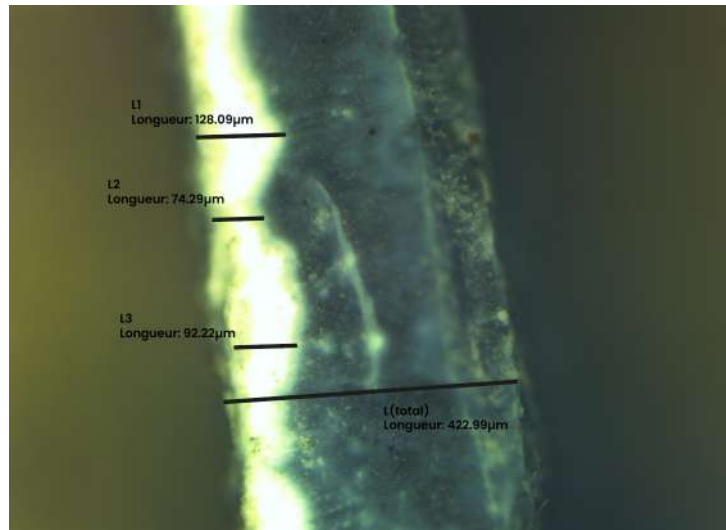


FIGURE 4.37 – Micrographie optique de la morphologie de surface avant cyclage, prise avec objectif x10

Dans la Figure 4.38 Une légère porosité est présente et les grains sont visibles avec une taille d'environ $6 \mu\text{m}$ de diamètre, montrant un dépôt de film uniforme. Toutes les mesures ont été effectuées en utilisant Image J.

On remarque une différence de contraste de couleurs, qui peut être due à la nature des composés et des phases présents. Notre film contient à la fois du Li_3PO_4 , du Li_3N , du Li_2O , du LiH_2PO_4 , et du LiNO_3 .

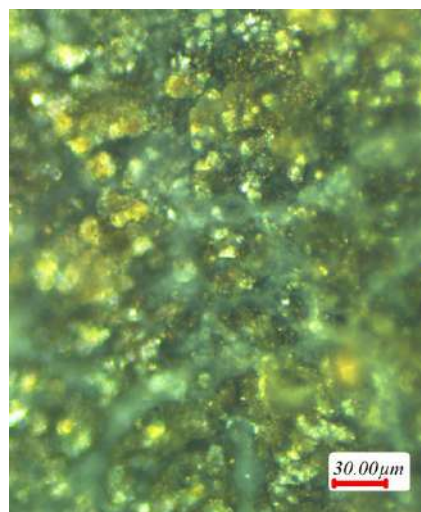


FIGURE 4.38 – Porosité observé sur la E4 après cyclage

Dans notre étude, un facteur non quantifiable est la formation de fissures au sein de l'électrolyte

solide, résultant de la variation volumique du lithium pendant le cyclage, en raison du dépôt non homogène de ce dernier lors du plating. Ce dépôt inégal peut générer un stress mécanique sur l'électrolyte solide, conduisant ainsi à la formation de fissures ou de microfissures [81]. Pendant le cyclage, ces fissures dans l'électrolyte solide peuvent entraîner un dépôt de lithium supplémentaire, augmentant ainsi le stress mécanique.

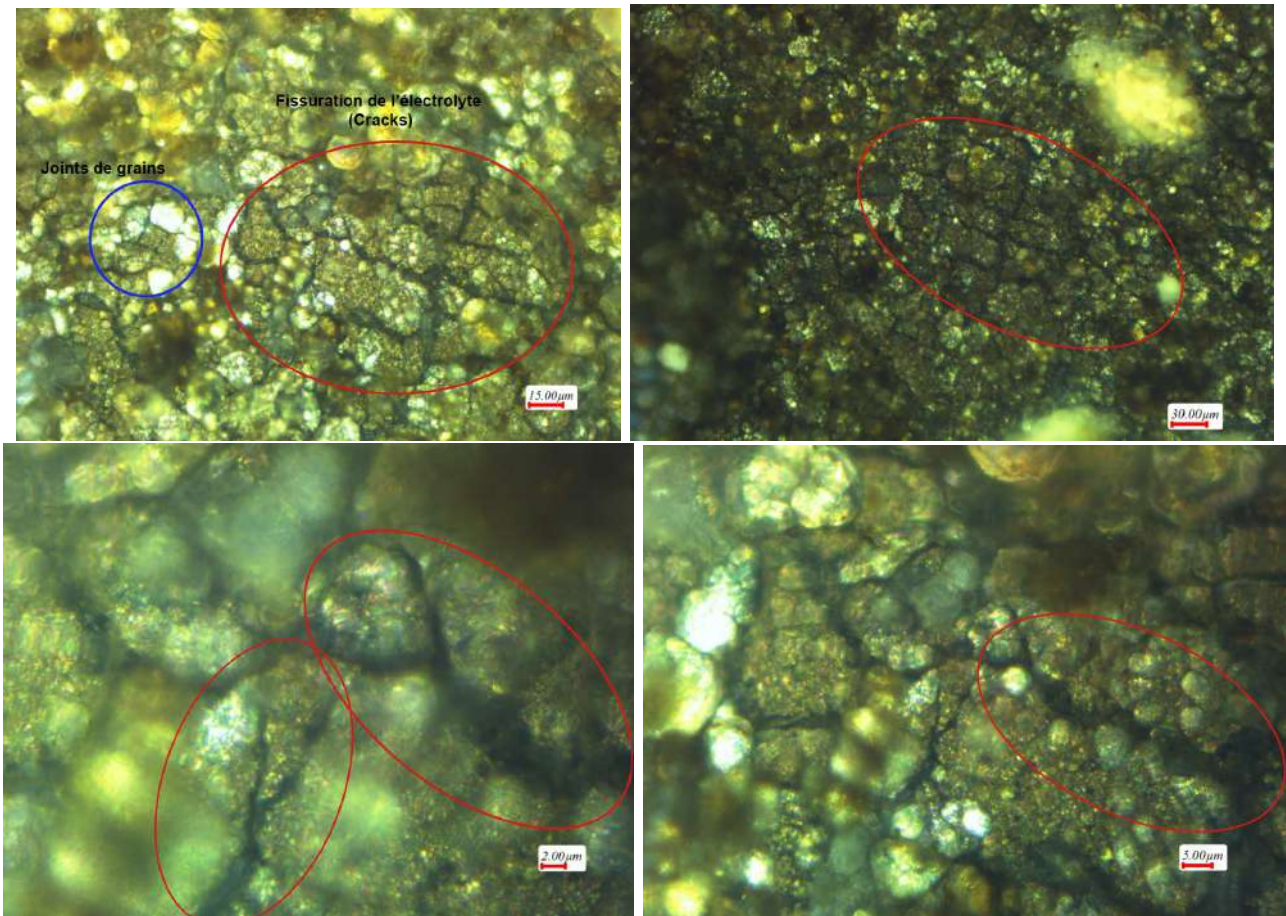


FIGURE 4.39 – Micrographie optique de la fissuration visible sur la morphologie de surface après cyclage, prise avec des objectifs x10, x20, x50 et x100.

Un phénomène similaire a été récemment souligné dans un autre article par l'équipe de P. G. Bruce et al [82], expliquant que ce stress mécanique favorise la formation de fissures ou de microfissures au niveau des électrodes de lithium, où les champs locaux sont élevés. Ces fissures traversent tout l'électrolyte avant que le lithium ne s'y propage et n'atteigne l'autre électrode, empêchant ainsi la survenue d'un court-circuit. Cette situation entraîne une augmentation de la résistance, d'où l'augmentation du potentiel, comme observé dans notre étude.

De plus, la résistance interfaciale due à la perte de contact Li(Métal)/SE entraîne également une variation de potentiel plus importante. En augmentant la densité de courant, les défauts à l'interface Li(Métal)/LSe deviennent plus importants, ce qui se traduit par une augmentation de la polarisation. Lorsque de faibles densités de courant sont appliquées, des fissures rectilignes dominent. À des densités de courant plus élevées, cela se transforme en une structure plus ramifiée, se rapprochant de la structure dendritique traditionnelle [81].

4.4 Microscopie Électronique à balayage (MEB)

Pour réaliser l'analyse de surface par MEB, après le cyclage, la cellule a été réouverte dans une atmosphère contrôlée (boîte à gants, $O_2 < 3$ ppm, $H_2O < 0,1$ ppm). Deux analyses ont été choisies : surface et section transversale, afin d'évaluer l'état de surface et de détecter une croissance de dendrites, un plaquage ou une détérioration de l'électrolyte.

4.4.1 Cellule lithium symétrique tout solide Li|E4|E4|Li

4.4.1.1 Coupe Transversale :

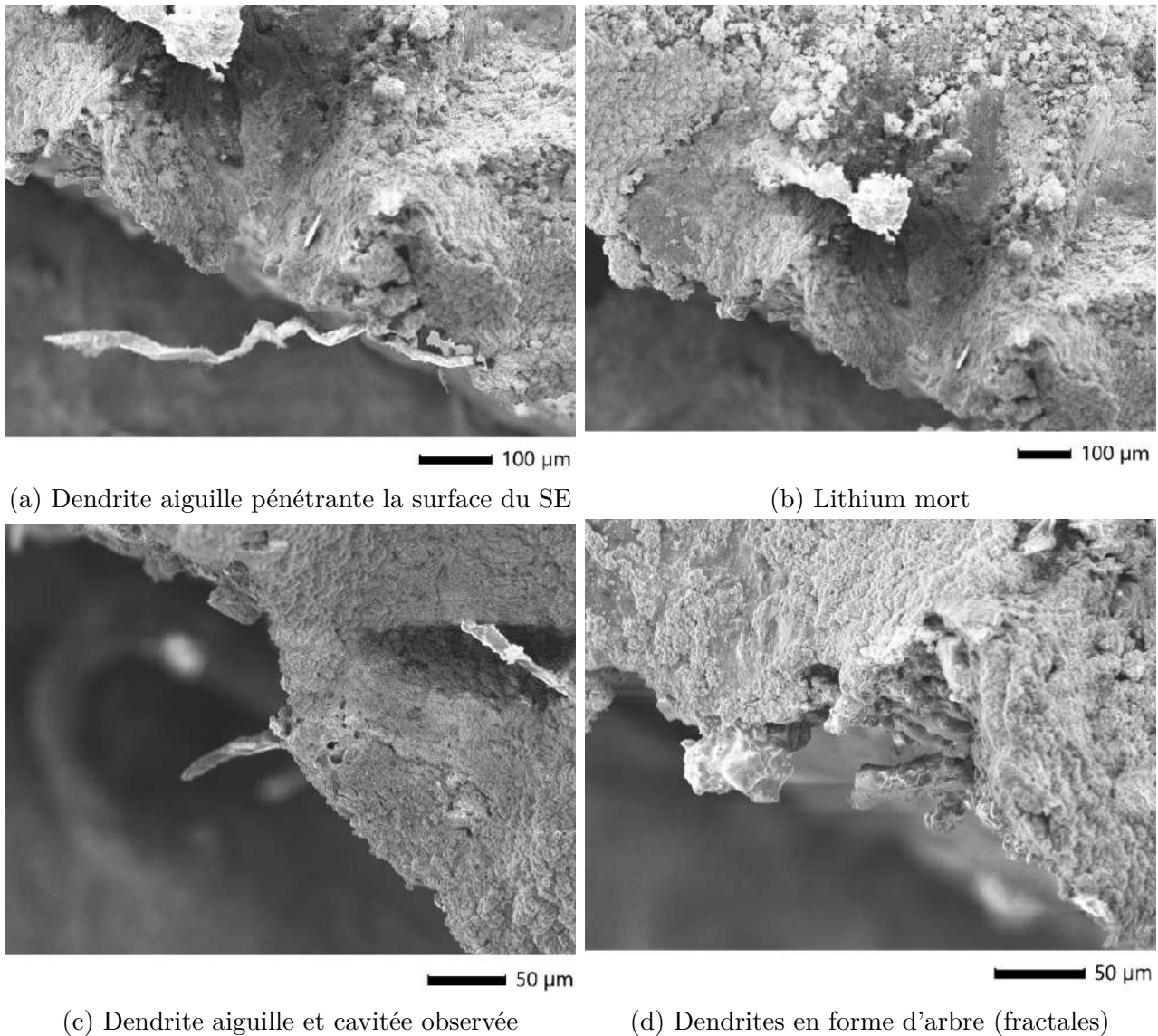


FIGURE 4.40 – Images en coupe transversale obtenus par MEB du E4 après cyclage

L'image 4.40a et 4.40c montre clairement des signes de croissances de dendrites prononcée et étendu, ils apparaissent comme des structures en formes d'aiguilles ou de filaments qui s'étendent depuis la surface de lithium. L'aiguille est de taille d'environ $500 \mu m$. Des cavités sont visibles dans la couche d'électrolyte solide ce qui suggère que le processus de cyclage a induit des

contraintes et des points de défaillance potentiels dans le matériaux. On remarque cependant la dendrites a complétement pénétrer surface, ce qui peut poser des courts circuits (figure 4.40a)

l'image 4.40d montre des structures dendritiques sous forme d'arbres émergeant de la surface du lithium, ils apparaissent comme des branches s'étendant et se ramifiant, la surface semble toujours rugueuse et irrégulière avec des signes de dommage mécanique.

Dans l'image 4.40b qui suit, on suppose que les régions sombres montre du lithium mort (dead Li), ce sont des zones ou le lithium a perdu sa capacité électrochimique et ne participe plus à la réaction de la batterie. Ce phénomène est souvent associés à la croissance des dendrites qui consomment le lithium actif.

Toute fois il est notable que le nombre de dendrites (surtout aiguilles) observé est limiter, ce qui suggère que l'électrolyte solide synthétisé réussit à minimiser et contrôler leur croissance meme si leur croissance totale sur le plan n'est pas possible.

4.4.1.2 Morphologie de surface d'électrolyte solide après cyclage :

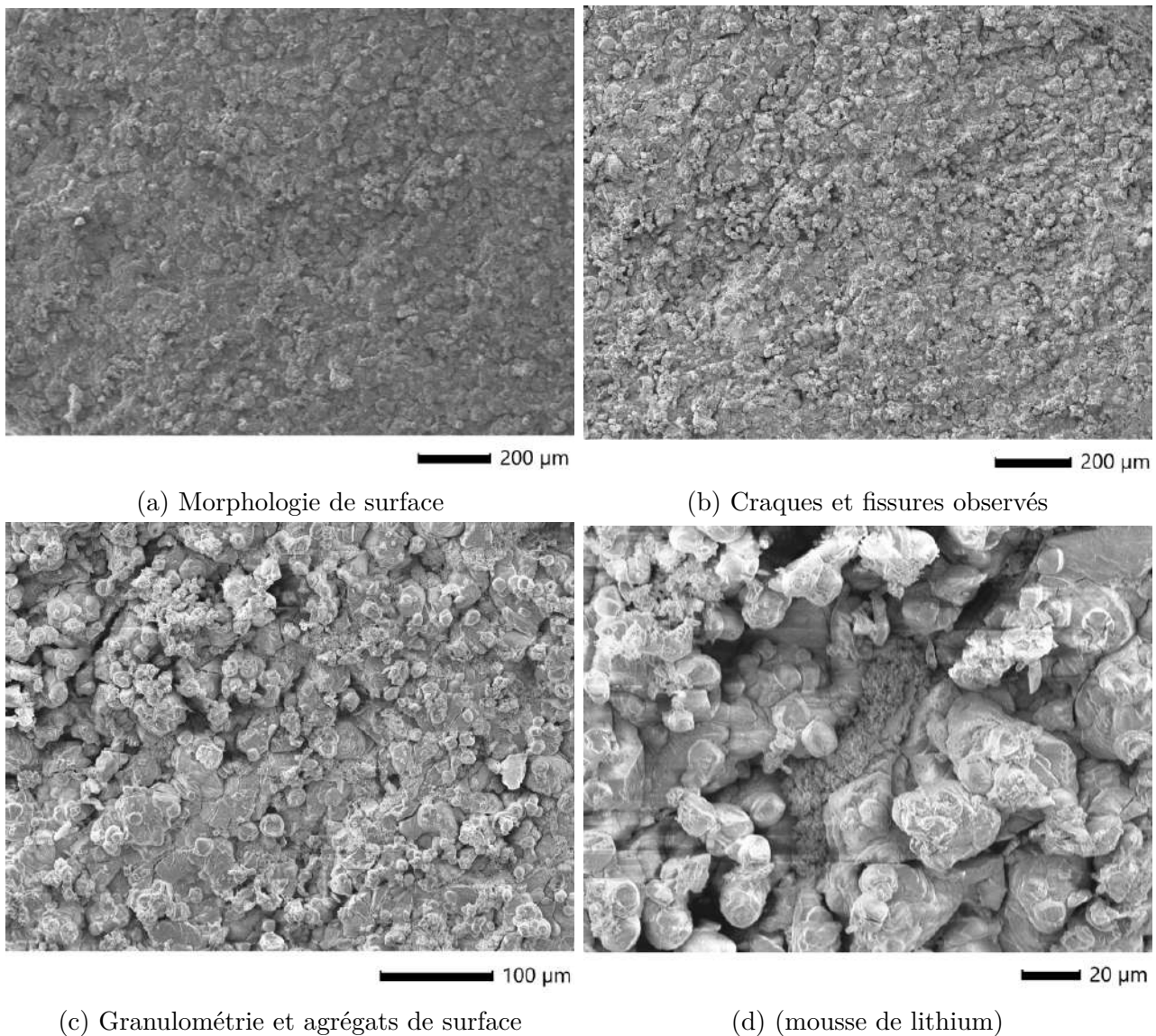


FIGURE 4.41 – Images montrant la morphologie de surface du E4 obtenus par MEB après cyclage

La surface semble homogène et régulière même après cyclage (figure 4.41a), avec une texture granuleuse. Et comme la barre d'échelle indique que l'image couvre une zone de 200 μm . Les caractéristiques observées sont de l'ordre du micromètre, indiquant une morphologie de surface fine.

Cette granulation de surface pourrait indiquer la formation homogène et contrôlée de dendrites de lithium pendant le cyclage. Cependant cette granulation ainsu suggérer que l'électrolyte solide a subi une certaine dégradation. Cela peut se produire en raison des cycles répétés, ce qui peut causer des contraintes mécaniques et des réactions chimiques à l'interface.

La présence de petites particules et d'irrégularités pourrait être due au dépôt et à la dissolution du lithium pendant les cycles de charge/décharge. Un dépôt inefficace peut entraîner la formation de particules de lithium isolées (dead Li) à la surface (figure 4.41c).

La surface de la figure (4.41d) présente un mélange de régions densément et moins densément emballées. Les agrégations observées évoquent un profil de mousse, avec un contraste plus sombre qui indique le lithium métal, et qui croit du milieu d'une fissuration ce qui laisse penser à la présence de mousse de lithium dendritique mentionnée précédemment. Ces structures dendritiques peuvent croître et pénétrer l'électrolyte, provoquant des instabilités de cyclage, comme cela a été observé et suggéré lors des tests électrochimiques.

On note également des caractéristiques de surface distinctes telles que des fissures et des pores (figure 4.41b), probablement dues à des contraintes mécaniques ou à des réactions chimiques pendant le cyclage.

4.4.2 Cellule lithium symétrique hybride (électrolyte solide + liquide Li|E4|LE|Li)

4.4.2.1 Coupe Transversale :

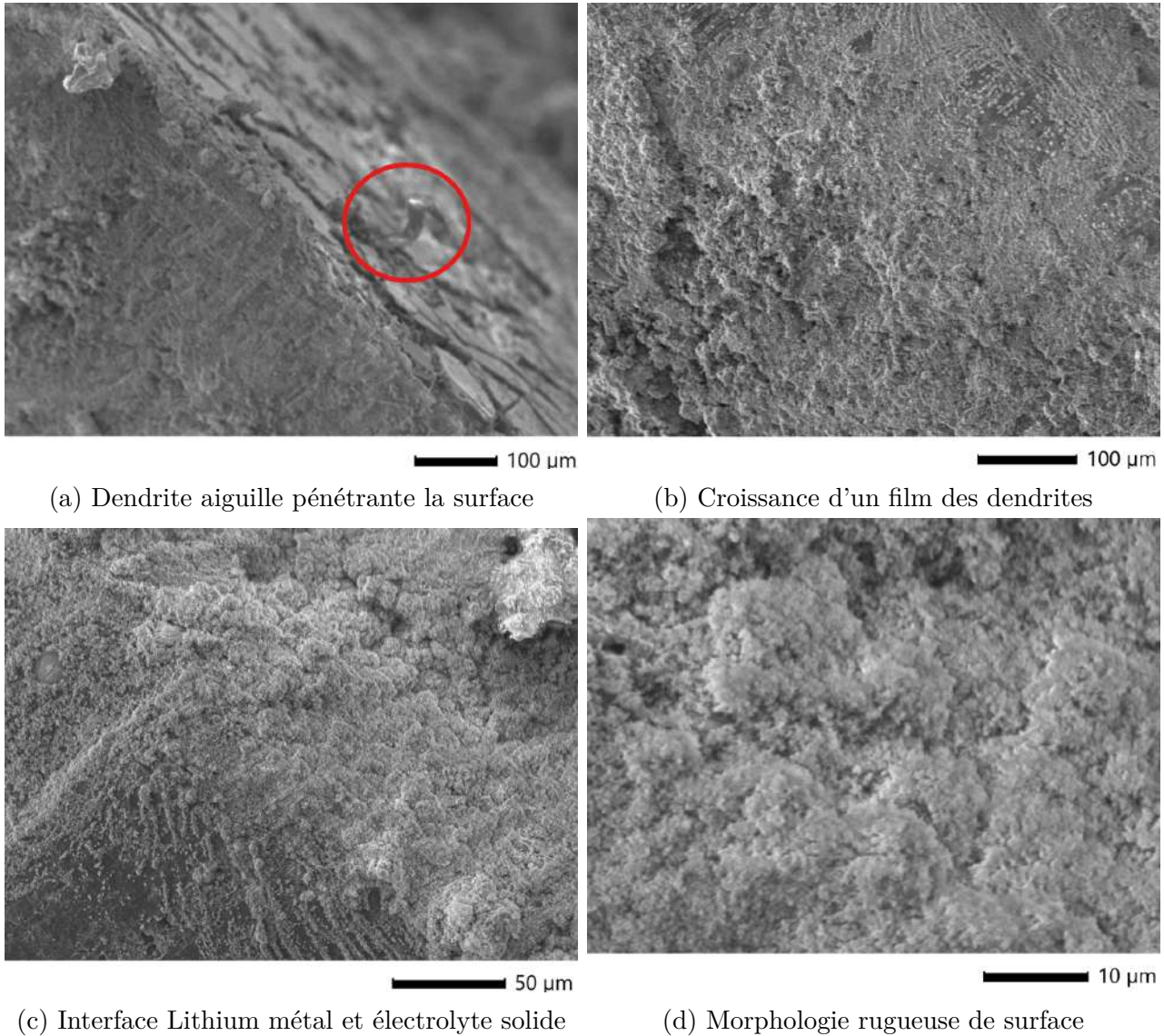


FIGURE 4.42 – Images en coupe transversale obtenus par MEB du Li|E4|LE|Li après cyclage

Dans l'image 4.42a, on distingue clairement des dendrites de lithium sous forme d'aiguilles, ainsi que des sites de nucléation et des voies de propagation du lithium (figure 4.42b, caractéristiques de la croissance dendritique).

Entre le métal de lithium et l'électrolyte solide, on observe un contraste de couleur et une morphologie de surface distincts, suggérant la formation d'une interface électrolyte solide (SEI).

La surface présente une rugosité, probablement due à la réaction entre l'électrolyte solide et l'électrolyte liquide.

4.4.2.2 Morphologie de surface d'électrolyte hybride après cyclage :

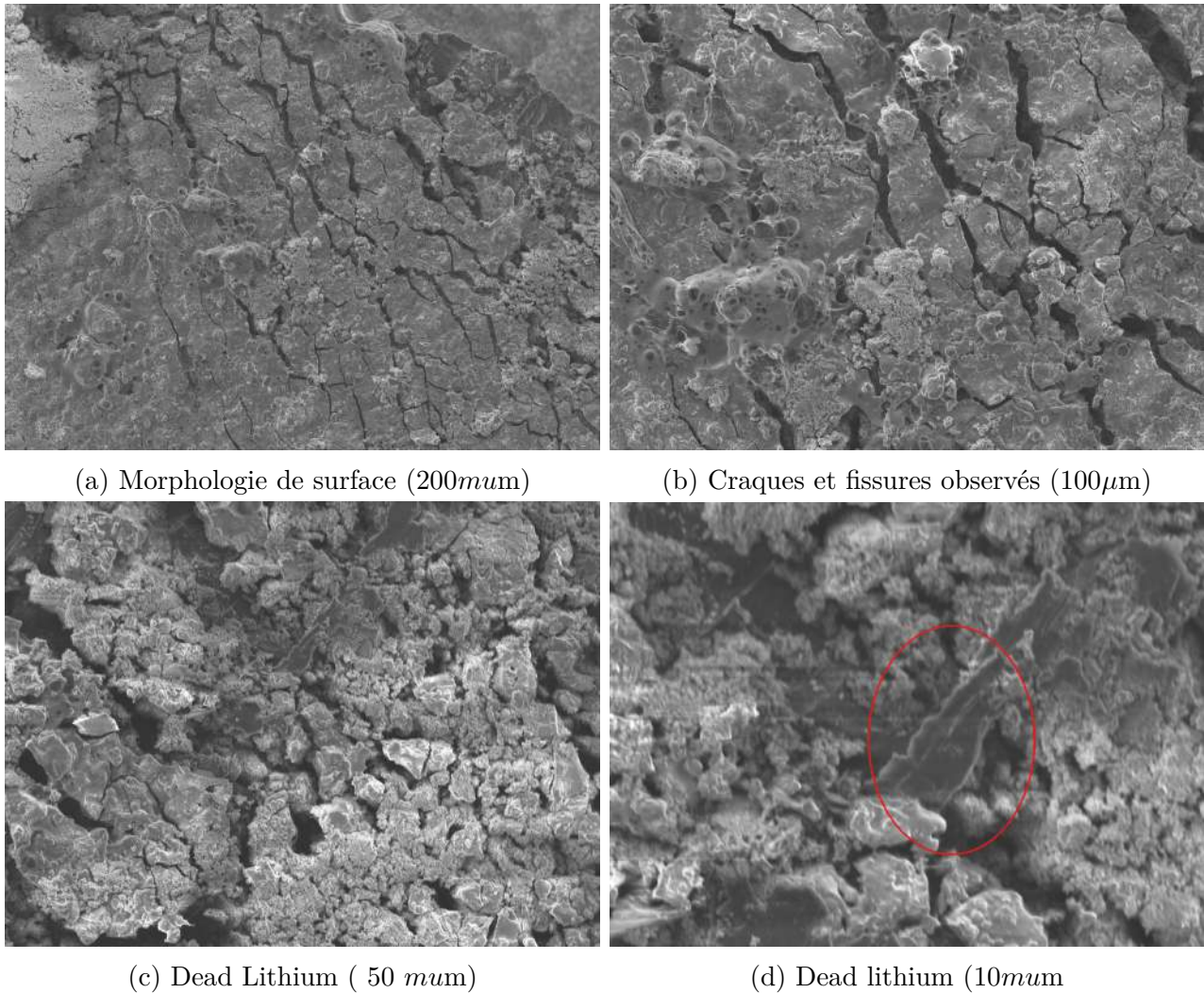


FIGURE 4.43 – Images montrant la morphologie de surface du Li|E4|LE|Li obtenus par MEB après cyclage

Des fissures très profondes et larges sont observées, s'étendant sur toute la surface et semblant être pleinement développées. Ces fissurations présentent des sites préférentiels pour la croissance dendritique, ce qui est cohérent avec les résultats de la microscopie optique et des tests électrochimiques.

On peut observer les dendrites en train de se développer à travers ces fissures pour pénétrer la surface, ce qui pourrait provoquer des courts-circuits. Cela explique les courts-circuits.

Le vide créé montre un décollement de l'électrolyte et un contact très médiocre entre celui-ci et le métal de lithium.

De plus, on remarque la présence de plaques de lithium mort (dead lithium), entraînant une séparation du lithium inactif (dead lithium) de la source d'ions lithium, ce qui réduit l'efficacité de la batterie.

4.5 La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

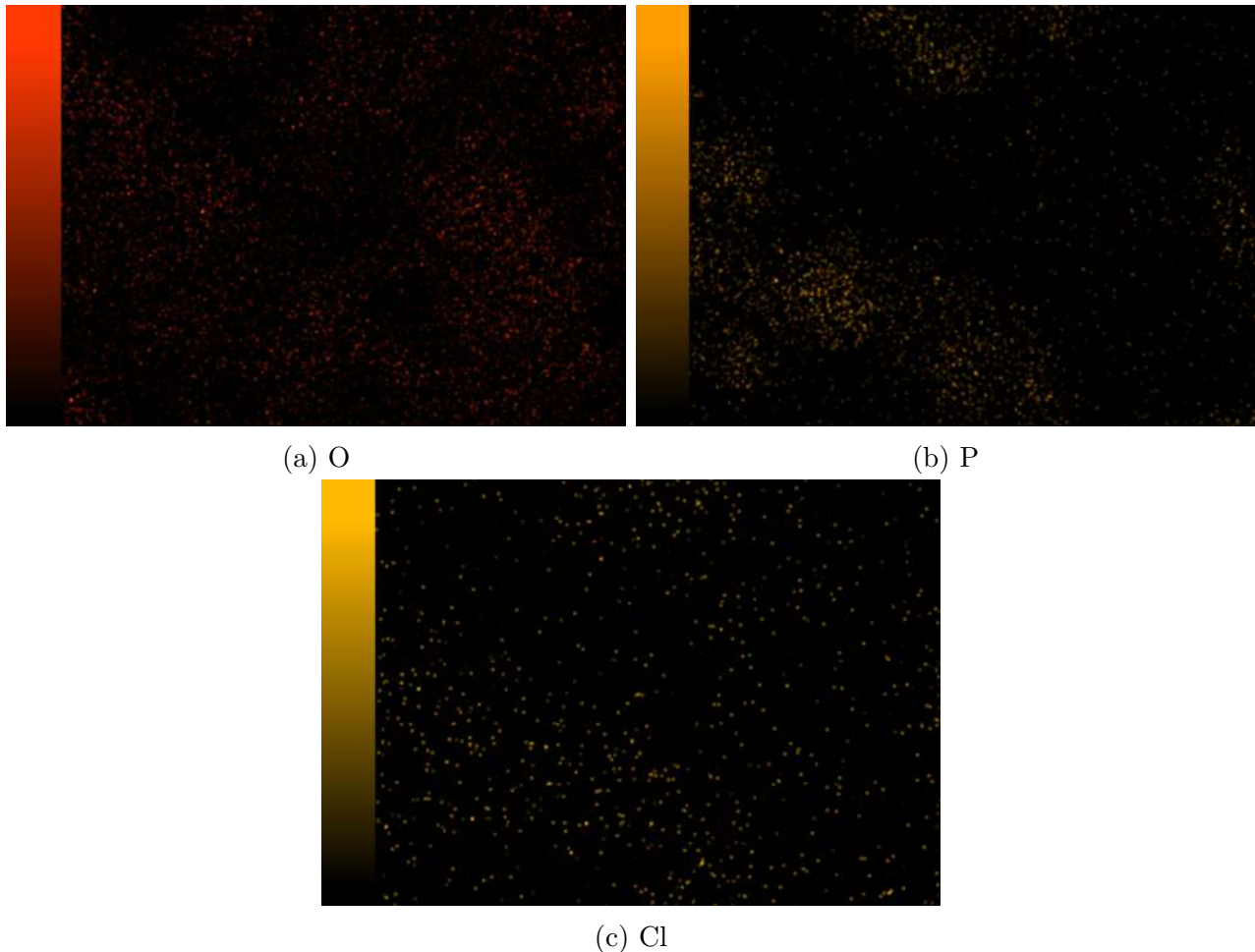


FIGURE 4.44 – Cartographies EDS des éléments O et P sur le NPO-Li

- Répartition des Éléments :

- **Oxygène (O)** : La cartographie EDS montre une répartition homogène de l'oxygène à la surface du lithium. Cela indique que l'élément oxygène est uniformément distribué, ce qui est important pour la stabilité chimique de l'électrolyte.
- **Phosphore (P)** : Les densités légèrement différentes de phosphore sur la surface peuvent être attribuées à la méthode de synthèse chimique utilisée. Une distribution homogène du phosphore est cruciale pour maintenir une bonne conductivité ionique et une stabilité électrochimique.

- Éléments Non Détectés :

- **Azote (N)** : La cartographie EDS n'a pas pu détecter l'azote en raison de sa faible concentration et des limitations de l'instrument. Cela suggère que l'azote est présent en quantités très faibles ou qu'il est partiellement intégré dans la structure de l'électrolyte sans être détectable par EDS.

- Présence de Chlore (Cl) :

- La détection de chlore sur la surface est due au contact avec l'électrolyte liquide après la séparation de la batterie. La présence de chlore pourrait indiquer une contamination ou une réaction secondaire indésirable avec l'électrolyte liquide.

La réaction chimique identifiée pour la formation de P_2O_5 à partir de Li_3PO_4 est représentée par l'équation :



Cette réaction montre la conversion du phosphate de lithium en oxyde de lithium et en pentaoxyde de phosphore. Ce processus se produit généralement après la décomposition et la dégradation chimique de l'électrolyte solide lors du cyclage. La présence de Li_2O et de P_2O_5 à la surface est un indicateur des réactions chimiques qui peuvent affecter la stabilité de l'électrolyte et la performance de la batterie.

Une répartition homogène des éléments clés (comme l'oxygène) est un indicateur positif de la qualité du matériau électrolytique, suggérant une bonne synthèse et une intégrité structurale.

Les variations dans la répartition du phosphore peuvent indiquer des zones de différentes propriétés électrochimiques, ce qui pourrait affecter la performance globale de la batterie.

L'analyse compositionnelle de la surface montre les résultats suivants dans les tableaux :

Element	Line	Mass%	Atom%
N	K	2.70±0.14	3.20±0.16
O	K	89.47±0.43	92.62±0.45
P	K	7.83±0.32	4.19±0.17
Total		100.00	100.00
Spc_003			Fitting ratio 0.1992

Chemical formula	Line	Mass%	Mol%	Cations
N	K	11.90±0.81	46.85±3.20	0.00
O	K			
P2O5	K	71.86±2.82	27.91±1.09	9.60
Cl	K	16.24±1.36	25.25±2.11	0.00
Total		100.00	100.00	
Spc_001			Fitting ratio 0.2100	

FIGURE 4.45 – L'analyse compositionnelle EDS de la surface du E4|LE après cyclage

4.6 Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre a évalué l'efficacité des électrolytes solides synthétisés pour les batteries tout-solide, fournissant des résultats probants à travers diverses caractérisations morphologiques, structurales et électrochimiques des films minces de NPO-Li. La synthèse réussie des électrolytes solides a été confirmée par l'analyse XPS, révélant la présence de Li_3N , Li_2O et Li_3PO_4 , chacun jouant un rôle déterminant dans la stabilité de l'électrolyte. Le Li_3N améliore la conductivité ionique et forme une couche protectrice à l'interface électrolyte/anode, tandis que le Li_3PO_4 améliore la stabilité thermique et électrochimique, empêchant les décompositions indésirables de l'électrolyte. La présence imprévue de Li_2O et de $LiNO_3$ a également contribué positivement en formant des couches passivantes qui limitent les réactions secondaires et stabilisent l'interface électrolyte/anode.

Les performances électrochimiques ont été évaluées par voltamétrie cyclique, montrant des pics redox bien définis, indicatifs d'une bonne réversibilité et d'une stabilité significative, et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), permettant d'identifier les résistances de transfert de charge et les modifications dynamiques des interfaces au cours du cyclage, permettant le calcul de la conductivité ionique des électrolyte, qui a montré une bonne conductivité de $10^{-5} S/m^2$. Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont révélé des détails complétant les hypothèses fait après la caractérisation électrochimique : la présence de dendrites de lithium et de lithium mort après cyclage, mais leur croissance était beaucoup moins prononcée, indiquant l'efficacité de l'électrolyte solide dans la gestion de ce problème critique.

Dans l'ensemble, les électrolytes solides synthétisés ont montré des performances électrochimiques optimales, une croissance des dendrites maîtrisée et une bonne stabilité chimique et mécanique.

Conclusion générale

Les batteries lithium tout solide (SSB) représentent une avancée significative dans le domaine du stockage de l'énergie, offrant des solutions prometteuses face aux limitations des batteries lithium-ion traditionnelles, notamment en termes de sécurité et de densité énergétique. Ce mémoire a exploré le développement et l'optimisation d'un électrolyte solide inorganique de type NPO-Li pour améliorer la stabilité des interfaces dans les batteries tout solide, en mettant l'accent sur l'interaction entre l'anode en lithium métal et l'électrolyte solide.

L'instabilité de l'interface a toujours posé une problématique pour l'application et l'implémentation des batteries tout solide. La dégradation chimique, mécanique et le vieillissement de cette interface causent des fluctuations de performance et une chute de la densité énergétique, ce qui limite leur application. L'objectif de ce mémoire était de trouver une solution pour garantir cette stabilité en élaborant un électrolyte solide inorganique, ainsi qu'en caractérisant et en évaluant les performances des cellules symétriques des batteries lithium métal tout solide.

Pour atteindre cet objectif, les procédures expérimentales de synthèse ont été minutieusement étudiées, allant de l'analyse des réactions chimiques à la caractérisation compositionnelle et structurale. Les résultats obtenus ont démontré la validité du mécanisme utilisé et de l'électrolyte élaboré. Ils ont montré des améliorations significatives en termes de conductivité ionique et de stabilité à l'interface anode-électrolyte solide, réduisant ainsi la croissance des dendrites et améliorant la sécurité globale des batteries. Une durée de vie prolongée de 380 heures a été observée.

Les résultats trouvés montrent que l'électrolyte proposé répond aux exigences d'un bon électrolyte solide, notamment une conductivité ionique de l'ordre de 10^{-5} S/cm, une compatibilité avec le lithium métal de l'anode grâce à la présence de Li_3N et de Li_3PO_4 , ainsi qu'une résistance mécanique acceptable qui augmente avec l'épaisseur. De plus, une bonne stabilité électrochimique, une forte isolation électronique et une énergie interfaciale élevée ont été observées. Malgré les limitations de la stabilité électrochimique après quelques cycles, les résultats restent prometteurs par rapport aux recherches récentes, offrant une approche complète pour répondre à la problématique posée. Les électrolytes solides inorganiques sont généralement synthétisés par des méthodes mécaniques ou physiques, tandis que les études utilisant la synthèse chimique sont rares, ce qui fait de notre étude une première.

En conclusion, ce travail contribue à l'optimisation des matériaux pour les batteries tout solide, ouvrant la voie à de futures recherches et développements dans ce domaine.

Perspectives Futures

- Amélioration continue des propriétés des électrolytes solides.
- Explorer la stabilité thermique des électrolytes.
- Variation de l'épaisseur de la couche pour optimiser les propriétés mécaniques et électrochimiques.
- Changement du ratio $\text{LiNO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ pour la préparation des solutions utilisées dans la synthèse de l'électrolyte.
- Étude des phases cristallines de Li_3PO_4 et LiNO_3 et leur effet.
- Utilisation d'un instrument automatique de pulvérisation des solutions pour garantir un dépôt homogène des couches minces des électrolytes.
- Variation de l'électrolyte liquide utilisé pour la préparation des électrolytes hybrides et étude de la stabilité de la batterie.
- Utilisation de densités de courant de cyclage plus élevées et étude de leur effet sur la suppression des dendrites.
- Montage des cellules avec des matériaux de cathode comme le silicium et exploration des performances de ces batteries.

Bibliographie

- [1] D. eds Reddy, T. Linden. *Reddy, T. Linden's Handbook of Batteries*. 2011.
- [2] Emmanuel Hoang, Bertrand Revol, Gilles Feld, and Denis Pénard. Elements d'étude d'un système de stockage de l'énergie électrique : le supercondensateur. *La Revue 3E.I*, page 20, 2007. hal-00533011.
- [3] Benoit Fleutot. Improvement of lithium microbatteries performances : correlation between local structure and ionic conduction of amorphous solid electrolytes. page 33, 2015.
- [4] Florian Maillard. *Méthodologie de diagnostic des batteries Li-ion par la mesure des bruits électrochimiques*. Phd thesis, École doctorale SI-MMEA, Poitiers, 2016.
- [5] Michel Rosso, Larbi Touahir, Abdelhak Cheriet, Ionel Solomon, Jean-Noel Chazalviel, Francois Ozanam, and Noureddine Gabouze. Anodes including methylated amorphous silicon for lithium ion batteries, 2017.
- [6] W. ; Zhou X. ; Liu Z Deng, W. ; Zhu. Graphene nested porous carbon current collector for lithium metal anode with ultrahigh areal capacity. *Energy Stor. Mater*, page 266–273, 2018.
- [7] B. ; Renuka Balakrishna A. ; Chiang Y.-M. ; Carte Bucci, G. ; Talamini. Electrochemical stability of aluminum current collector in aqueous rechargeable lithium-ion battery electrolytes. *Appl. Electrochem*, page 839–853, 2017.
- [8] S. ; Shiraishi S. ; Takehara Z. Kanamura, K. ; Toriyama. Studies on electrochemical oxidation of nonaqueous electrolytes using in situ ftir spectroscopy : I. the effect of type of electrode on on-set potential for electrochemical oxidation of propylene carbonat. *J. Electrochem. Soc*, 1995.
- [9] Y. ; Liu Q Huang, S. ; Chen. Electrochemical behavior and application of a silver electrode in a 1 m lipf6 solution. *J. Alloys Compd.*, 2018.
- [10] M S Whittingham. Electrical energy storage and intercalation chemistry. pages 1126–1127, 1976.
- [11] Yuanhao Shen Jingkun Wu Zequan Zhao Cheng Zhong *and Wenbin Hu Qingyu Wang, Bin Liu. Confronting the challenges in lithium anodes for lithiummetal batteries. *advanced science*, pages 1–2, 2021.
- [12] Florent Leclercq. Étude d'électrolytes hybrides solides destinés aux batteries lithium. page 20, 2019.
- [13] Chen-Zi Zhao Xin-Bing Cheng, Rui Zhang and Qiang Zhang. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries : A review. *Chemical Reviews*, pages 10405–10406, 2018.
- [14] Elena Gonzalo Idoia Ruiz de Larramendi Aitor Villaverde Jokin Rikarte * Begoña Acebedo, Maria C. Morant-Miñana and Lorenzo Fallarino. Current status and future perspective on lithium metal anode production methods. *advanced energy materials*, page 2, 2023.
- [15] Eveline van der Maas. All-solid-state batteries : The interface between li-metal and the solid state electrolyte li6ps5cl. page 14, 2018.
- [16] Yayuan Liu Dingchang Lin and Yi Cui. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nature nanotechnology*, page 1, 2018.

- [17] Jef Canals. *Etude des interfaces électrode/électrolyte dans des batteries tout organiques tout solides*. PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2022. fNNT : 2022PAUU3073ff. fftel-04328133f.
- [18] Annie-Kim Landry. *Électrolytes solides pour (micro)-batteries Li-(ion) : Élaboration et étude des mécanismes de conduction ionique*. PhD thesis, Université de Bordeaux, Bordeaux, March 2022.
- [19] Cédric Barcha. *Étude de la stabilité des interfaces dans les batteries tout-solide au lithium*. Phd thesis, Université de Picardie Jules Verne, Amiens, 2021. NNT : 2021AMIE0095, tel-03945249.
- [20] Hui Yang and Nianqiang Wu. Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes : A review. *Energy Science & Engineering*, 10(5) :1643–1671, 2022.
- [21] Grimaud A Chang HH Pour N Lux SF Paschos O Maglia F Lupart S Lamp P Giordano L Shao-Horn Y Bachman JC, Muy S. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries : Mechanisms and properties governing ion conduction. *Chem Rev*, 2016.
- [22] Poonam Yadav. *Towards Solid-State Lithium Batteries : Fabrication and Characterization of Polymer-Based Electrolytes*. PhD thesis, Université de Bruxelles, Brussels, 2023.
- [23] Pooja Vadhva, Ji Hu, Michael J. Johnson, Richard Stocker, Michele Braglia, Dan J. L. Brett, and Alexander J. E. Rettie. Electrochemical impedance spectroscopy for all-solid-state batteries : Theory, methods and future outlook. *ChemElectroChem*, 8(11) :1930–1947, 2021.
- [24] Mathieu Meyer. Membranes électrolytes à porteurs de charge li +. pages 24–34, 2016.
- [25] Eveline van der Maas. All-solid-state batteries : The interface between li-metal and the solid state electrolyte li6ps5cl. Master's thesis, Université (ou institution où la thèse a été réalisée), 2018.
- [26] John Christopher Bachman, Sokseiha Muy, Alexis Grimaud, Hao-Hsun Chang, Nir Pour, Simon F. Lux, Odysseas Paschos, Filippo Maglia, Saskia Lupart, Peter Lamp, Livia Giordano, and Yang Shao-Horn. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries : Mechanisms and properties governing ion conduction. *Chemical Reviews*, 116(1) :140–162, 2016. PMID : 26713396.
- [27] Hui Yang and Nianqiang Wu. Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes : A review. *Energy Science & Engineering*, 10(5) :1643–1671, 2022.
- [28] A. Martínez-Juárez, C. Pecharromán, J. E. Iglesias, and J. M. Rojo. Relationship between activation energy and bottleneck size for li+ ion conduction in nasicon materials of composition limm(po4)3; m, m = ge, ti, sn, hf. *J. Phys. Chem. B*, 102 :372, 1998.
- [29] Joachim Maier. *Physical Chemistry of Ionic Materials : Ions and Electrons in Solids*. Wiley, 2004.
- [30] C. Austen Angell. Mobile ions in amorphous solids. *Annual Review of Physical Chemistry*, 43 :693–717, 1992.
- [31] Yang L et al Zhang B, Tan R. Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes. *Energy Storage*, page 139-159, 2018.
- [32] Fu L Gao Z, Sun H. Promises, challenges, and recent progress of inorganic solid-state electrolytes for all solid-state. *lithium batteries*, page 17, 2018.
- [33] Gareth Owen Hartley. *Interfacial Strategies for Improved Solid-State Lithium Batteries*. Phd thesis, University of Oxford, 2020. Supervisor : Prof. Peter Bruce FRS, FRSE, FRSC.
- [34] Liang C Ma C, Chen K. Atomic-scale origin of the large grain-boundary resistance in perovskite li-ion-conducting solid electrolytes. *Energy Environ Sci*, pages 1638–1642, 2014.

- [35] Famprakis T Masquelier C Islam MS Dawson JA, Canepa P. Atomic-scale influence of grain boundaries on li-ion conduction in solid electrolytes for all-solid-state batteries. *Chem Soc*, page 362-368, 2018.
- [36] Guo X Wu JF. Origin of the low grain boundary conductivity in lithium ion conducting perovskites : Li₃xLa_{0.67}xTiO₃. *phys chem*, pages 5880–5887, 2017.
- [37] F. Aratani and Z. Takehara. Conductivity of polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 37 :1197–1202, 1992.
- [38] Materials project. <https://next-gen.materialsproject.org/>.
- [39] Han Su, Yu Liu, Yu Zhong, Jingru Li, Xiuli Wang, Xinhui Xia, Changdong Gu, and Jiangping Tu. Stabilizing the interphase between li and argyrodite electrolyte through synergistic phosphating process for all-solid-state lithium batteries. *Nano Energy*, 96 :107104, 2022.
- [40] ND Lepley and NAW Holzwarth. Modeling interfaces between solids : application to li battery materials. *Physical Review B*, 92(21) :214201, 2015.
- [41] Xinyue Zhang, Aoxuan Wang, Xingjiang Liu, and Jiayan Luo. Dendrites in lithium metal anodes : Suppression, regulation, and elimination. *Accounts of Chemical Research*, 52(11) :3223–3232, 2019. PMID : 31657541.
- [42] Larry R.K Allen, J.B. Electrochemical methods : fundamentals and applications. *Wiley, New York*, 2001.
- [43] Rui Sun Chengxiang Wang Zhiwei Zhang Zhaoqiang Li Longwei Yin Xianguang Miao, Huiyang Wang. Interface engineering on inorganic solid state electrolytes for high performance. *Energy Environmental Science*, 2020.
- [44] Wei-Li Song Haosen Chen Renjie Chen Peng Wang, Wenjie Qu and Daining Fang. Electro-chemo-mechanical issues at the interfaces in solid-state lithium metal batteries. *Adv. Funct. Mater*, 2019.
- [45] Ning Li Wengang Yan Siyuan Ma Youyou Fang Yongjian Li Lifeng Xu Cai Liu Sheng Chen Renchao Feng Lai Chen Duanyun Cao Yun Lu Qing Huang Yuefeng Su Feng Wu Liang Ma, Yu Dong. Current challenges and progress in anode/electrolyte interfaces of all-solid-state lithium batteries. *Elsevier*, 2024.
- [46] Xiqian Yu Liquan Chen Rusong Chen, Qinghao Li and Hong Li. Approaching practically accessible solid-state batteries : Stability issues related to solid electrolytes and interfaces. *Chemical Reviews*, 2019.
- [47] W. ; de Biasi L. ; Schweidler S. ; Kondrakov A. O. ; Kolling S. ; Brezesinski T. ; Hartmann P. ; Zeier W. G. ; Janek J. Koerver, R. ; Zhang. Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries. *Energy Environ. Sci*, 2018.
- [48] Jens Steiger. *Mechanisms of Dendrite Growth in Lithium Metal Batteries*. PhD thesis, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 2015.
- [49] Reiner Mönig Jens Steiger, Dominik Kramer. Mechanisms of dendritic growth investigated by in situ light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium. *Power Sources*, 2014.
- [50] Xingjiang Liu Xinyue Zhang, Aoxuan Wang and Jiayan Luo. Dendrites in lithium metal anodes : Suppression, regulation, and elimination. *Accounts of Chemical Research*, 2019.
- [51] Jang-Yeon Hwang Olesya O. Kapitanova * Zhongxiao Song Yang-Kook Sun Aleksandar Matic * Xieyu Xu, Yangyang Liu and Shizhao Xiong*. Role of li-ion depletion on electrode surface : Underlying mechanism for electrodeposition behavior of lithium metal anode. *Adv. Energy Mater*, 2020.
- [52] Siwei Zhang Danfeng Zhang Likun Chen Song Li Jiabin Ma-Heyi Xia Jing Yu, Kai Shi and Yan-Bing He. A lithium nucleation-diffusion-growth mechanism to govern the horizontal deposition of lithium metal anode. *advanced science*, page 4, 2021.

- [53] Scott Litzelman Paul Albertus, Susan Babinec and Aron Newman. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries. *Nature Energy*, 2018.
- [54] Malachi Noked Kevin N. Wood and Neil P. Dasgupta. Lithium metal anodes : Toward an improved understanding of coupled morphological, electrochemical, and mechanical behavior. *Arc Energy Letters*, 2017.
- [55] Kramer D. Mönig R Steiger, J. Microscopic observations of the formation, growth and shrinkage of lithium moss during electrodeposition and dissolution. *Electrochimica Acta*, 2014.
- [56] J. ; Brushett F. R. ; Bazant M. Z Bai, P. ; Li. Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes. *Energy Environ*, 2016.
- [57] Ding Y. Kohl P. A Stark, J. K. Nucleation of electrodeposited lithium metal : Dendritic growth and the effect of co-deposited sodium. *The Electrochemical Society*, 2013.
- [58] Xingcheng Xiao Yang-Tse Cheng Yikai Wang, Dingying Dang. Structure and mechanical properties of electroplated mossy lithium : Effects of current density and electrolyte. *Energy Storage Materials*, 2020.
- [59] A. J. ; Trease-N. M. ; Mohammadi M. ; Jerschow A. ; Grey-C. P Chang, H. J. ; Ilott. Correlating microstructural lithium metal growth with electrolyte salt depletion in lithium batteries using 7Li MRI. *J. the American Chemical Society*, 2015.
- [60] K. N. ; Dasgupta N. P Kazyak, E. ; Wood. Improved cycle life and stability of lithium metal anodes through ultrathin atomic layer deposition surface treatments. *Chem. Mater*, 2015.
- [61] Jiang F-N et al Xu X-Q, Cheng X-B. Dendrite-accelerated thermal runaway mechanisms of lithium metal pouch batteries. *SusMat*, 2022.
- [62] Xiangwen Gao, Ya-Nan Zhou, Duzhao Han, Jiangqi Zhou, Dezhong Zhou, Wei Tang, and John B. Goodenough. Perspective thermodynamic understanding of Li-dendrite formation. *Joule*, 4 :1864–1879, 2020.
- [63] Guang-min Zhou Meng-tian Zhang, Hao-tian Qu. The factors that influence the electrochemical behavior of lithium metal anodes : electron transfer and Li-ion transport. *New Carbon Materials*, 2023.
- [64] Abedin S. Z. E. & Endres F Liu, Z. Electrodeposition of zinc films from ionic liquids and ionic liquid/water mixtures. *Electrochimica Acta*, 2013.
- [65] Miller S. L. & Norton M. G Sahaym, U. Effect of plating temperature on Sn surface morphology. *Materials Letters*, 2010.
- [66] Sonoki H. Matsui M. Matsuda Y. Imanishi N. Kuwata, H. Surface layer and morphology of lithium metal electrodes. *Electrochemistry*, 2016.
- [67] R Akolkar. Modeling dendrite growth during lithium electrodeposition at subambient temperature. *Power Sources*, 2014.
- [68] Duzhao Han Jiangqi Zhou Dezhong Zhou Wei Tang Xiangwen Gao, Ya-Nan Zhou and John B. Goodenough. Thermodynamic understanding of Li-dendrite formation. *Joule*, 2020.
- [69] Myung-Hyun Ryou, Yong Min Lee, Yunju Lee, Martin Winter, and Peter Bieker. Mechanical surface modification of lithium metal : Towards improved Li metal anode performance by directed Li plating. *Advanced Functional Materials*, 25(6) :834–841, 2015.
- [70] Jens Becking, Albert Gröbmeyer, Martin Kolek, Uta Rodehorst, Susanne Schulze, Martin Winter, Peter Bieker, and Marian Cristian Stan. Lithium-metal foil surface modification : An effective method to improve the cycling performance of lithium-metal batteries. *Advanced Materials Interfaces*, 4(16) :1700166, 2017.
- [71] A. JAMES. Développement de méthodes de caractérisation chimiques de surface en support à l'amélioration des procédés de la microélectronique avancée. 2015.

-
- [72] Benoit Fleutot. Amélioration des performances des microbatteries au lithium : corrélation entre la structure locale et la conductivité ionique d'électrolytes solides amorphes. 2010.
- [73] Gareth Owen Hartley. Interfacial strategies for improved solid state lithium batteries. 2020.
- [74] Ravaux-J. Brau H.-P Podor, R. In situ experiments in the scanning electron microscope chamber. scanning electron microscopy. 2012.
- [75] Wang-X. Yasukawa E Ota, H. Characterization of lithium electrode in lithium imides/ethylene carbonate, and cyclic ether electrolytes. *The Electrochemical Society*, 2004, doi :10.1149/1.1644136.
- [76] Z. Wang R. Chen Y. Ye J. Shuai A. Wang-P. Ke B. Xu, P. Guo. Anti-wear cr-v-n coating via v solid solution : microstructure, mechanical and tribological properties, surf. coat. technol. 2020.
- [77] Mark E ORAZEM et Bernard TRIBOLLET. Electrochemical impedance spectroscopy. *New Jersey*, 2008.
- [78] Andrzej LASIA. Definition of impedance and impedance of electrical circuits. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications*, 2014.
- [79] Sarine Chhor. *Etude et modélisation de l'interface graphite/électrolyte dans les batteries lithium-ion*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2014.
- [80] Shintaro Ishiyama, Yuji Baba, Ryo Fujii, Masaru Nakamura, and Yoshio Imahori. Direct synthesis of Li_3N thin layer on lithium target surface for bncf in n_2 gaseous conditions. *Materials Transactions*, 54(9) :1765–1769, 2013.
- [81] Florian Flatscher. *Lithium dendrites in solid-state batteries—Where they come from and how to mitigate them*. Doctoral thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2023. Thesis for the Degree of Philosophiae Doctor, Faculty of Natural Sciences, Department of Materials Science and Engineering.
- [82] David Kwabi, Nagore Ortiz-Vitoriano, Stefan A Freunberger, Yuhui Chen, Nobuyuki Imanishi, Peter G Bruce, and Yang Shao-Horn. Materials challenges in rechargeable lithium-air batteries. *Mrs Bulletin*, 39(5) :443–452, 2014.