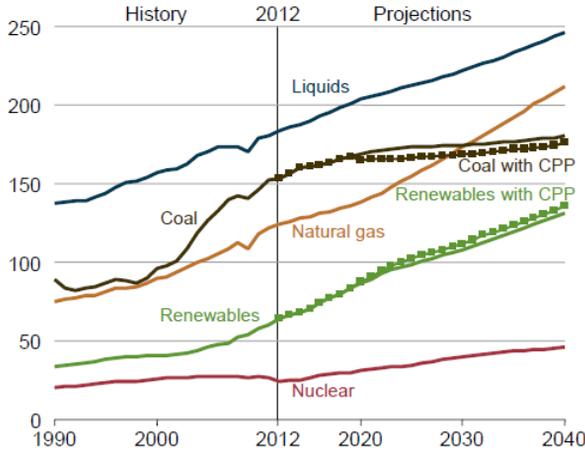


## I.1. Enjeux énergétiques

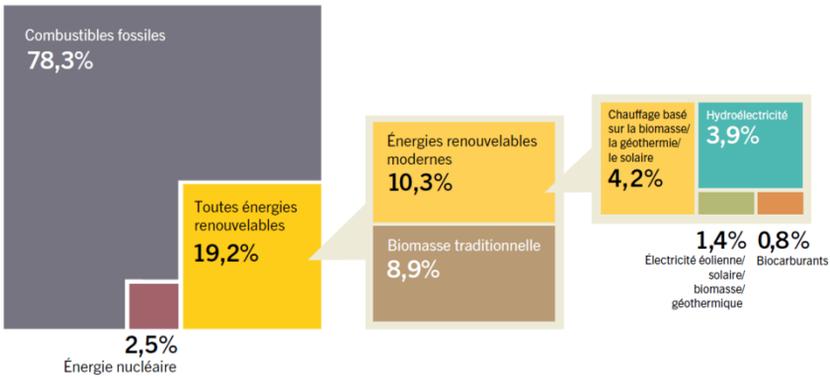
Dédiée à l'origine à la survie et aux besoins alimentaires, la consommation énergétique mondiale a respecté un équilibre pendant plus de 12 000 ans après la découverte de la première source d'énergie qu'est le feu. Cet équilibre a été profondément bouleversé avec la révolution industrielle de 1850.

Depuis cette époque, les besoins en énergie sont en augmentation constante sous l'effet d'un développement exponentiel des nouvelles technologies, de l'augmentation du niveau de vie et de la croissance simultanée de la population mondiale. Toute la consommation d'énergie destinée à satisfaire les divers besoins de l'homme est issue de formes d'énergies dites « primaires » qui sont soit épuisables (énergies fossiles comme le charbon, le pétrole, le gaz naturel, mais aussi l'uranium), soit renouvelables (énergies hydraulique, éolienne, marine, géothermique et solaire, y compris la biomasse). L'évolution de la consommation mondiale de ces différentes sources est présentée à la figure I.1 [IEO 16].

Les énergies fossiles répondent encore principalement à cette demande, en 2014, 78,3 % de l'énergie consommée provenait encore du charbon et du pétrole et seulement 19,2 % d'énergies alternatives, comme observé sur la figure I.2 [REN 16]. Bien qu'extrêmement faibles, ces résultats sont encourageants si l'on considère qu'en 1973, les énergies renouvelables ne couvraient que 0,1 % de la consommation énergétique mondiale [WEO 12].



**Figure 1.1.** Consommation énergétique mondiale entre 1990 et 2040 (quadrillion Btu) par source d'énergie [IEO 16]<sup>1</sup>



**Figure 1.2.** Part estimée de l'énergie renouvelable dans la consommation énergétique finale mondiale, 2014 [REN 16]

Le remplacement de ces ressources fossiles constitue le défi majeur du XXI<sup>e</sup> siècle. La consommation de ces ressources a rattrapé leur production et leur épuisement n'est qu'une question de décennies. Néanmoins, il apparaît que de nouvelles sources de pétrole sont possibles, mais à des coûts bien supérieurs à ceux

1. *Liquids* : hydraulique ; *coal* : charbon ; *natural gas* : gaz naturel ; *renewables* : énergies renouvelables ; *nuclear* : nucléaire. Les lignes en pointillé montrent les projections des effets du plan d'énergie propre des États-Unis.

d'aujourd'hui. De plus, même si les ressources en énergie fossile ne sont pas un problème, il convient de les limiter car elles contribuent aux dégradations de l'environnement, principalement à cause des émissions de gaz émis par leur combustion. Il est donc impératif de se tourner vers les énergies renouvelables.

Les principaux inconvénients des énergies renouvelables sont le fait qu'elles sont intermittentes et que leur production fluctue au cours de la journée et en fonction de la météo (pour le solaire et l'éolien, notamment). Elles ne peuvent alimenter un réseau électrique à la demande. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux systèmes capables de stocker de manière réversible l'énergie produite par ces ressources alternatives. Pour assurer ce rôle, les accumulateurs électrochimiques apparaissent comme le système de stockage idéal. Ces derniers permettent un stockage réversible de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique et présentent le grand avantage d'être adaptables en dimension.

Le stockage de l'énergie électrique concerne, d'une part, les systèmes stationnaires et, d'autre part, les systèmes embarqués. Les installations stationnaires sont des sites dédiés, principalement des systèmes de stockage de grandes capacités (supérieurs à quelques mégawattheures), de moyenne ou forte puissance (de 100 kilowatts au gigawatt) qui viennent en appui aux réseaux électriques (fonctionnant en continu) et aux sites de production d'énergies renouvelables (l'éolien et le photovoltaïque). Les installations embarquées sont des moyens de stockage de petite capacité, intégrés dans un système mobile, en particulier dans les véhicules électriques et hybrides rechargeables, le multimédia ou encore l'outillage [POI 11, LAR 15].

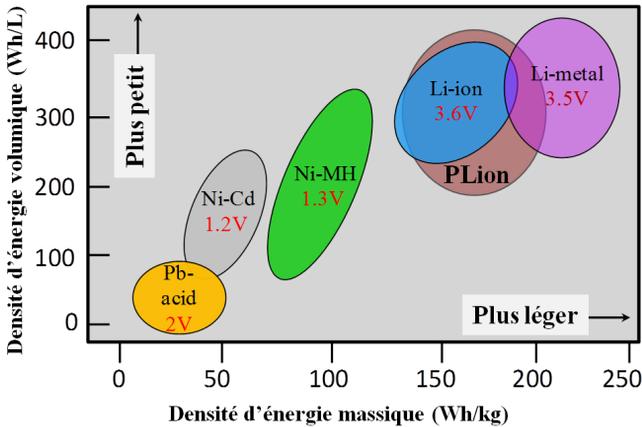
## **I.2. Accumulateurs à ions lithium**

Comme on peut le voir sur la figure I.3 [TAR 01], les accumulateurs à ions lithium sont les plus performants des accumulateurs électrochimiques, que ce soit du point de vue de la densité d'énergie volumique ou de l'énergie massique, malgré un prix de vente supérieur à ses deux concurrents : nickel-cadmium et nickel-hydrure métallique.

Après un rappel du principe de fonctionnement et des grandeurs caractéristiques d'une batterie au lithium, les moyens d'augmenter la densité d'énergie de ces accumulateurs seront présentés.

### **I.2.1. Principe de fonctionnement d'une batterie**

Le fonctionnement de ces accumulateurs repose sur une chimie d'intercalation mise en évidence dans les années 1970, améliorée au cours des années avec l'utilisation d'oxydes lamellaires de métaux de transition, proposés par John Goodenough [MIZ 80].

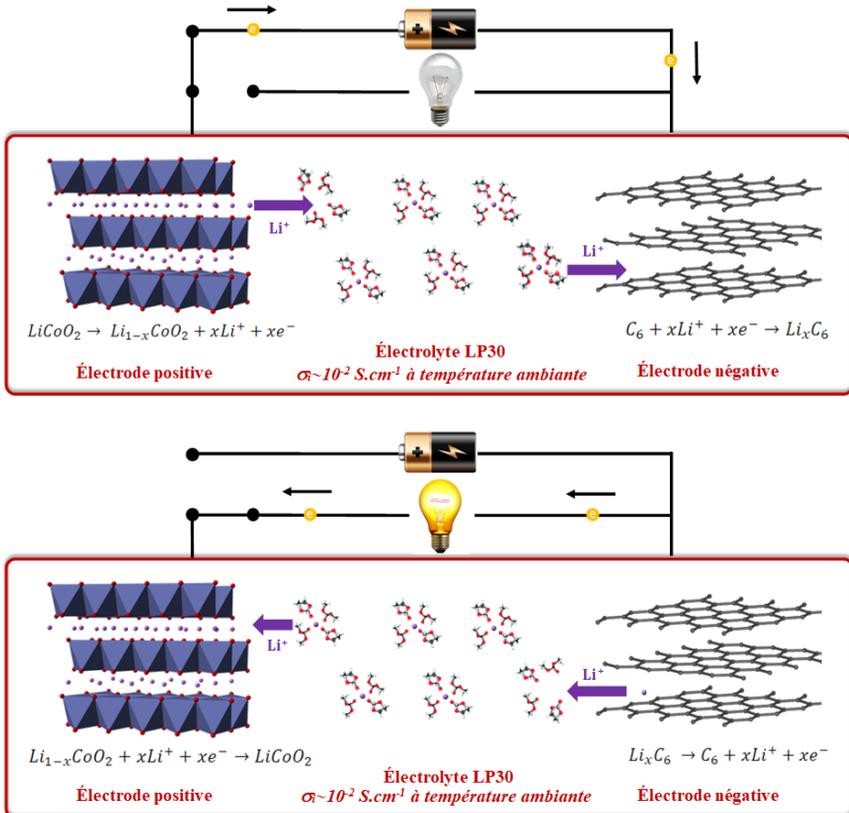


**Figure I.3.** Comparaison des densités d'énergies massiques et volumiques des principaux accumulateurs électrochimiques [TAR 01]

Le lithium métallique a un potentiel redox très négatif (-3,0 V par rapport à ENH), combiné à une grande capacité spécifique (3 862 mAh/g). Le lithium est l'un des éléments les plus légers ( $M = 6,94 \text{ g/mol}$ ) ce qui en fait un matériau d'électrode négative et peut permettre de concevoir des batteries à très haute densité d'énergie. Cependant, la commercialisation généralisée de batteries rechargeables au lithium métallique est entravée par sa cyclabilité limitée et des questions de sécurité inhérentes à ce matériau. Comme beaucoup d'électrodes métalliques, le lithium est morphologiquement dynamique. Sa morphologie de surface se modifie, puisqu'au cours du cyclage électrochimique, une partie du lithium migre à l'électrode positive pour réagir et est ensuite redéposée à sa surface de manière hétérogène conduisant à la croissance d'une mousse poreuse, d'un changement de volume et parfois de dendrites, etc. Le lithium, possédant un potentiel très négatif, conduit à la réduction possible des électrolytes et engendre la formation d'une interface nommée SEI. La création d'une nouvelle surface engendre la détérioration progressive de l'électrolyte au travers de réactions redox. Ceci peut entraîner des réactions secondaires pouvant générer des problèmes de sécurité [DOL 02]. De ce fait, il a rapidement été remplacé par du carbone graphite : les nouvelles batteries – dites « Li-ion », le lithium étant présent ici sous forme ionique et non métallique – ont vu leurs performances se rapprocher très vite de celles des batteries lithium et ont été pour la première fois commercialisées en 1991 par Sony [NAG 90]. Ces accumulateurs  $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$  constituent, encore aujourd'hui, la grande majorité des accumulateurs Li-ion vendus sur le marché.

Le principe de fonctionnement d'une cellule Li-ion, avec  $\text{LiCoO}_2$  comme matériau actif de positive, du carbone graphite comme matériau actif de négative et

du LP30 ( $\text{LiPF}_6$  1M, EC : DMC 1:1) comme électrolyte liquide, est présenté dans la figure I.4 [TAR 15]. Un séparateur, non représenté sur le schéma, est placé entre les deux électrodes afin d'éviter leur contact direct et permettre le transfert des ions  $\text{Li}^+$ . Ce type de cellule est typiquement utilisé dans les batteries Li-ion des téléphones portables, par exemple. Au cours de la charge à électrode positive, la réaction d'oxydation libère des ions  $\text{Li}^+$  au sein de l'électrolyte qui vont migrer et s'intercaler entre les feuillets de graphite (électrode négative) grâce à l'ajout d'électrons par le circuit externe. Lors de la décharge, la désinsertion du lithium s'accompagne de la libération d'un électron dans le circuit externe qui va fournir l'électricité au dispositif rattaché à la batterie. L'électrode négative est fixée à une feuille de cuivre qui permet d'améliorer la conductivité électrique de la batterie [BRU 97]. Les ions lithium se déplaçant réversiblement entre les électrodes pendant le cyclage, cette batterie est parfois appelée « batterie rocking-chair ».



**Figure I.4.** Principe de fonctionnement d'une cellule Li-ion pendant la charge (en haut) et la décharge (en bas) [TAR 15]

### 1.2.2. Grandeurs caractéristiques d'une batterie

Les principales grandeurs caractéristiques d'une batterie sont les suivantes :

- la capacité ;
- le potentiel de fonctionnement ;
- l'énergie stockée et densité d'énergie ;
- la densité de courant et le courant maximal applicable ;
- la cyclabilité ;
- la durée de vie calendaire ;
- l'autodécharge ;
- la tenue en température.

#### 1.2.2.1. Capacité

La capacité  $Q$  (en Ah) est la quantité d'électricité – ou charges électriques – fournie ou stockée par l'accumulateur. Elle est le produit de l'intensité  $I$  du courant qui traverse le générateur (en ampère A) par durée de passage du courant  $t$ . Si  $t$  est en seconde,  $Q$  est en Coulomb (C) et si  $t$  est en heure,  $Q$  est en ampère-heure (Ah) ( $1 \text{ Ah} = 3\,600 \text{ C}$ ) :

$$Q = I \times t$$

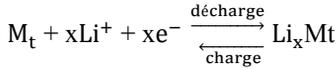
La capacité peut s'exprimer en fonction du nombre de moles d'électrons insérés ou désinsérés par mole de matériau actif :

$$Q = \frac{m \cdot F \cdot x}{3600 \cdot M}$$

où :

- $m$  : masse de matériau actif (g) ;
- $F$  : nombre de Faraday =  $96\,500 \text{ C/mol}$  ;
- $x$  : nombre de moles d'électrons échangés par mole de matériau actif ;
- $M$  : masse molaire du matériau actif (g/mol).

Ce nombre d'électrons échangés  $x$  correspond au nombre d'ions  $\text{Li}^+$  introduits dans le matériau hôte d'après la réaction,  $M_t$  étant ici le métal de transition impliqué :



On définit également la capacité surfacique ( $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$ ) ou volumique ( $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ ), critère important dans le cas des microbatteries et batteries tout solide.

### 1.2.2.2. Potentiel

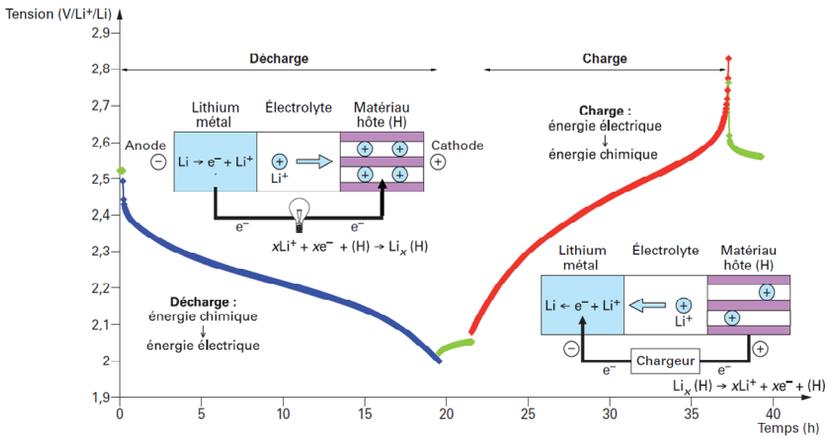
Le potentiel théorique d'une batterie  $E_{OC}$ , ou en circuit ouvert (OCV pour *Open Circuit Voltage*) dépend des propriétés thermodynamiques des matériaux d'électrode. Il est défini par l'équation :

$$E_{OC} = \varphi_c - \varphi_a$$

où :

- $\varphi_c$  : potentiel standard de l'électrode positive ;
- $\varphi_a$  : potentiel standard de l'électrode négative.

Lors du branchement à un circuit extérieur, le potentiel de fonctionnement  $U$  est toujours inférieur à la valeur  $E_{OC}$  à cause d'une chute ohmique et de la polarisation induites aux électrodes. Le potentiel de fonctionnement (ou tension)  $U$  d'une batterie est principalement déterminé par le choix de combinaison des matériaux d'électrodes positive et négative. L'évolution de ce potentiel lors la décharge et la charge d'une batterie au lithium est présentée dans la figure I.5 [LEV 09].



**Figure I.5.** Évolution de la tension d'une batterie au lithium lors de son fonctionnement [LEV 09]

### 1.2.2.3. Puissance, énergie et densité d'énergie

La puissance consommée  $P$  (en W) est égale au produit de la tension  $U$  (en V) de la batterie par le courant  $I$  (en A) qu'elle délivre :

$$P = U \times I$$

L'énergie  $E$  stockée dans la batterie est égale à sa charge électrique  $Q$  multipliée par la tension moyenne  $U$  sous laquelle cette charge est déchargée, mais également au produit de la puissance  $P$  (en W) absorbée par la durée de fonctionnement  $t$  (en s ou h) :

$$E = Q \times U = P \times t$$

L'énergie stockée se mesure habituellement en watt-heure (Wh), mais l'unité officielle (SI) est le joule ( $t$  exprimé en s).

La quantité d'énergie déchargée d'une batterie est appelée profondeur de décharge. Elle est donnée en pourcentage de sa capacité.

La densité de puissance en pointe, ou puissance spécifique, correspond à la puissance maximale rapportée à la masse de l'accumulateur et s'exprime en watt par kilogramme (W/kg). La densité massique, ou énergie spécifique, correspond à la quantité d'énergie (Wh/kg) que l'accumulateur peut restituer par unité de masse. La densité volumique, ou densité d'énergie, correspond à la quantité d'énergie (Wh/m<sup>3</sup>) qu'il peut restituer par rapport à son volume. On utilise plus couramment les Wh/dm<sup>3</sup> soit Wh/L.

### 1.2.2.4. Densité de courant et courant de charge maximum

Le courant appliqué à une batterie est mesuré en ampère A, mais pour les microbatteries et les batteries tout solide, la densité de courant est en principe exprimée par unité de surface utile de l'électrode, donc en  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

La notion de régime en  $C/n$  (ou  $C$  rate pour les anglophones) est également utilisée, où  $n$  correspond au nombre d'heures nécessaires pour effectuer une décharge ou une charge complète. Par exemple, si la batterie est déchargée pendant une heure, la densité de courant est de  $1C$ . Si deux heures de décharge sont nécessaires, la densité de courant est  $C/2$ .

### 1.2.2.5. Cyclabilité (durée de vie)

La cyclabilité, exprimée en nombre de cycles de charge/décharge, est une grandeur qui caractérise la durée de vie de la batterie et la réversibilité des processus internes.

La perte de capacité en cyclage est liée à plusieurs phénomènes. Des modifications structurales ou morphologiques des matériaux d'électrode, des endommagements mécaniques dus au transfert de matière ou une évolution permanente et indépendante des cycles, généralement due à des réactions chimiques entre les différents constituants internes, peuvent être à l'origine de cette perte de capacité.

Un grand nombre de paramètres influence la cyclabilité de la batterie comme les matériaux d'électrodes utilisés, l'électrolyte, la profondeur de décharge par cycle, la densité de courant et la température de fonctionnement (ou de stockage).

Pour les accumulateurs tout solide en couches minces, d'excellentes cyclabilités ont été rapportées avec plus de 10 000 cycles réalisés [LEV 09].

#### **1.2.2.6. Autodécharge**

Une batterie se décharge lentement, même lorsqu'elle n'est pas utilisée. Le taux d'autodécharge augmente rapidement avec la température et lorsque la batterie vieillit.

L'origine de l'autodécharge provient de réactions secondaires se produisant au niveau des électrodes. Elles peuvent être nombreuses et plus ou moins prépondérantes les unes par rapport aux autres.

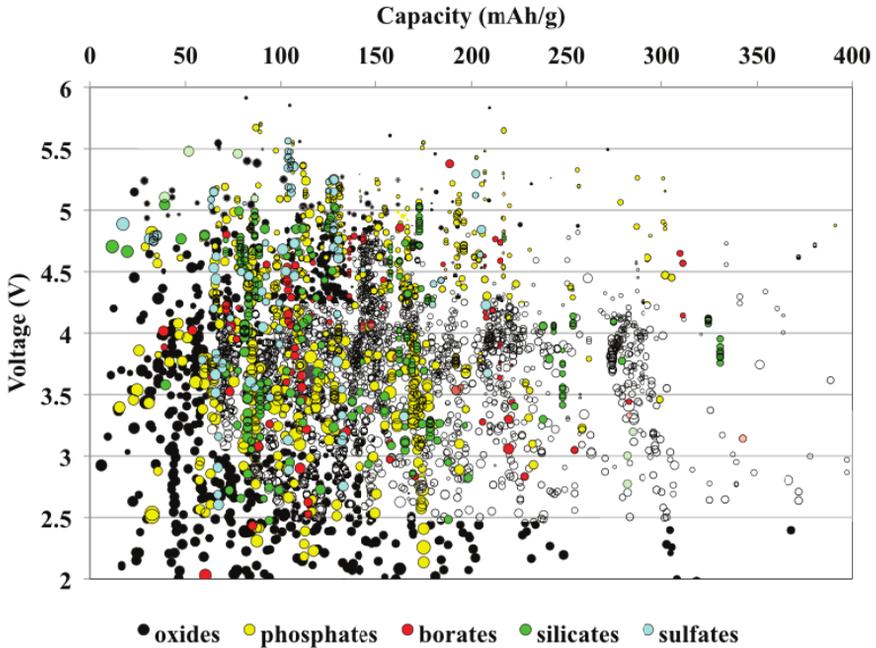
#### **1.2.3. Augmenter la densité d'énergie**

Les batteries Li-ion cylindriques de type 18 650 standard actuelles présentent des densités d'énergies volumétrique et gravimétrique allant jusqu'à  $770 \text{ Wh.l}^{-1}$  et  $260 \text{ Wh.kg}^{-1}$ . La désignation normalisée d'un accumulateur Li-ion est un nombre à cinq chiffres dont les quatre premiers définissent les dimensions de l'accumulateur et le dernier sa forme. Dans le cas d'un 18 650, le 0 final indique un accumulateur de forme cylindrique. Les deux premiers chiffres donnent le diamètre, soit 18 mm et les deux suivants donnent la longueur, soit 65 mm (avec un volume approximatif de  $16 \text{ cm}^3$  et une masse de 48 g).

Les demandes énergétiques étant de plus en plus importantes, elles requièrent donc des batteries Li-ion toujours plus performantes, devant délivrer des densités d'énergie encore plus élevées. La densité d'énergie d'une batterie étant le produit de sa capacité intrinsèque et de son potentiel moyen, deux voies sont possibles pour permettre son augmentation :

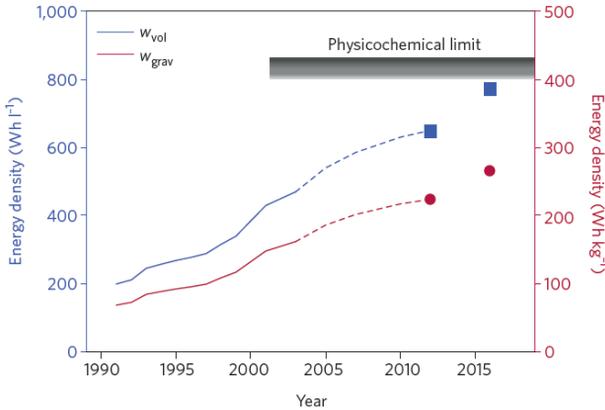
– la première consiste à développer de nouveaux matériaux d'électrodes présentant une grande capacité intrinsèque. Comme en témoigne l'étude théorique menée par l'équipe de Ceder et dont les résultats sont présentés dans la figure I.6, de très nombreux

matériaux d'électrode permettraient d'atteindre des densités d'énergie extrêmement élevées [CED 11]. Malheureusement, cette même étude montre qu'une capacité élevée tend à entraîner une instabilité des matériaux conduisant à leur dégradation :



**Figure I.6.** Vue d'ensemble des propriétés électrochimiques de matériaux d'électrodes positives : passé, présent et futur [CED 11]

– la deuxième voie serait d'augmenter la différence de potentiel existant entre les deux électrodes. Le graphite présentant à ce jour le potentiel le plus bas, le lithium métallique mis à part, il est donc nécessaire d'augmenter le potentiel redox de l'électrode positive.  $\text{LiCoPO}_4$  présent, 10 par exemple, un potentiel de 4,9 V pour une capacité  $169 \text{ mAh.g}^{-1}$ , ce qui fait de ce matériau un excellent choix pour remplacer  $\text{LiCoO}_2$ . Malheureusement, les électrolytes liquides organiques utilisés pour le transport du lithium au sein de la batterie présentent une instabilité à des potentiels supérieurs à 4,2-4,4 V *versus*  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Leur utilisation, au-delà de cette gamme de potentiel, peut entraîner des risques d'explosion de la batterie et un dégagement de gaz toxiques (comme du fluorure d'hydrogène, HF). De ce fait, il apparaît qu'à ce jour, la densité d'énergie des batteries rocking-chair semble avoir atteint une limite maximale, comme observé sur la figure I.7 [JAN 16].



**Figure 1.7.** Évolution des densités d'énergie d'une batterie standard de type 18 650 au cours des 25 dernières années [JAN 16]

De nombreuses études sont menées pour remplacer cette technologie par la technologie Li-S ou Li-air, qui présente, d'un point de vue théorique, des performances bien supérieures à celles des batteries Li-ion actuelles [BRU 12].

Une solution possible à l'augmentation de la densité d'énergie des batteries Li-ion serait de remplacer les électrolytes liquides organiques par des matériaux inorganiques, ininflammables et présentant une gamme de stabilité en potentiel bien supérieure. Par ailleurs, l'utilisation de batteries Li-ion dans des dispositifs de grande échelle est restreinte par des problèmes de sécurité liés à la nature des électrolytes liquides. D'autre part, le lithium n'est pas très abondant dans la croûte terrestre et les gisements de minerais sont inégalement répartis sur la planète, ce qui fait de cet élément une ressource à fort enjeu économique, voire géopolitique, à l'instar du pétrole.

Les ressources sont estimées à 40 millions de tonnes avec environ 9 millions en Argentine et Bolivie, 7,5 millions en Chine et au Chili, 2 millions en Australie et au Canada [MCS 17].

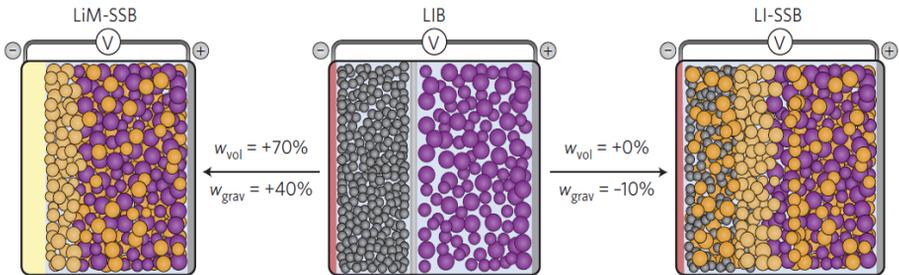
### 1.3. Intérêt des batteries tout solide

Une batterie est un assemblage d'accumulateurs en série et/ou en parallèle constitués chacun d'une électrode positive, d'une électrode négative et d'un électrolyte comprenant un séparateur. Selon la nature de cet électrolyte, les batteries Li- peuvent être divisées en trois catégories :

- les batteries classiques (à électrolyte liquide) ;

- les batteries polymères (à électrolyte polymère plus ou moins visqueux selon la température, d'où parfois une qualification abusive de batterie tout solide) ;
- les batteries tout solide (à électrodes et électrolyte solides).

Les schémas comparatifs d'une batterie conventionnelle lithium-ion et d'une batterie tout solide sont présentés dans la figure I.8 [JAN 16]. La batterie conventionnelle représentée au centre et notée « LIB » se compose d'une électrode négative poreuse, typiquement du graphite (sphères grises) et une électrode positive, typiquement un oxyde de métal de transition (sphères violettes), d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$  entre lesquelles est placé un séparateur d'environ 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (bande grise). L'électrolyte liquide imprègne les électrodes et le séparateur, assurant un transfert rapide des ions. Dans une batterie Li-ion tout solide représentée à droite et notée Li-SSB, l'électrolyte liquide est entièrement remplacé par un électrolyte solide (sphères orange) au sein des électrodes et le séparateur imprégné d'électrolyte liquide est remplacé par le même, voire un autre électrolyte solide. Le schéma de gauche présente une batterie tout solide avec du lithium métallique comme électrode négative, avec lequel il est possible d'augmenter significativement la densité d'énergie.



**Figure I.8.** Schémas comparatifs d'une batterie conventionnelle lithium-ion (LIB au centre) et d'une batterie tout solide avec du lithium métal (LiM-SSB à gauche) ou une électrode négative composite (Li-SSB à droite).  $w_{vol}$  et  $w_{grav}$  désignent les densités d'énergies volumétrique et gravimétrique respectivement [JAN 16].

L'utilisation d'un électrolyte solide dans un accumulateur électrochimique n'est pas une idée nouvelle. Les premières études remontent au début du  $\text{XX}^{\text{e}}$  siècle avec les travaux de Tubandt et Lorenz sur le conducteur à l'argent  $\alpha\text{-AgI}$  [TUB 14]. De nombreuses autres recherches ont été menées sur les conducteurs au cuivre, mais la trop faible densité d'énergie des matériaux d'électrode utilisés rend les électrolytes inintéressants pour une application commerciale.

L'intérêt des électrolytes solides est relancé dans les années 1960 grâce à la découverte du conducteur au sodium, l'alumine béta [YAO 67]. La découverte de ce matériau a permis le développement des premières batteries tout solide à base de sodium fondu : les batteries Na-S et ZEBRA (pour *Zero Emissions Batteries Research Activity*). Ces batteries présentent des densités d'énergie comprises entre 140 et 240 Wh/kg et utilisent des matériaux peu chers, très abondants. Près de 90 % de la masse totale de la batterie sont recyclables. De plus, l'utilisation d'un électrolyte solide permet une autodécharge nulle de la cellule du fait que celui-ci est un isolant électronique. Le principal problème de ces cellules est qu'elles doivent être utilisées entre 270 et 350 °C, induisant un système de chauffage embarqué diminuant fortement la densité d'énergie réelle de ces batteries (car prise en compte de la masse totale du système). Ces températures de fonctionnement sont néanmoins nécessaires, afin d'obtenir une conduction ionique suffisante de l'alumine-béta et ainsi permettre l'utilisation de sodium et de soufre fondu. Néanmoins, plus de 200 installations de batteries Na-S ont été réalisées à travers la planète pour des applications stationnaires et plusieurs centaines de véhicules utilitaires, comme le Citroën Berlingo first, ont été équipés de batteries ZEBRA commercialisées par la société suisse MES-DEA [AVE 10].

Les batteries Li-ion présentent certaines limitations intrinsèques qui pourraient trouver une solution en utilisant des électrolytes solides :

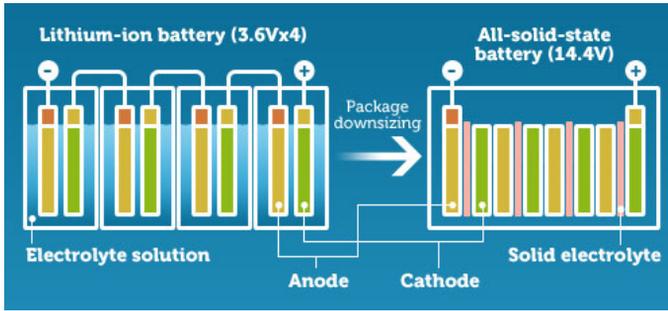
- des problèmes de sécurité : les électrolytes liquides, comme le LP30 (LiPF<sub>6</sub> 1M EC : DMC 1:1) par exemple peuvent se décomposer au contact de l'air, de l'humidité ou lorsque la température dépasse 60 °C. Les gaz qui résultent de cette décomposition peuvent être toxiques (dégagement d'acide fluorhydrique sous air [ROT 12]) et prendre feu, notamment en cas de court-circuit ou de surcharge. Il existe plusieurs exemples d'incendie dus aux batteries Li-ion. En février 2013, les Boeing 787 Dreamliner ont été interdits de vol mondialement pendant plusieurs semaines après plusieurs incendies de leurs batteries Li-ion à électrolyte liquide. Des mesures de sécurité draconiennes doivent donc être observées pour prévenir tout risque de fuite ;

- les électrolytes liquides organiques ne permettent pas d'envisager des applications à haute température, en raison de leur température d'ébullition comprise entre 90 °C et 250 °C selon les compositions. Des applications à haute température, telles que dans des forages pétrolier, peuvent être limitées par l'utilisation d'électrolyte liquide ;

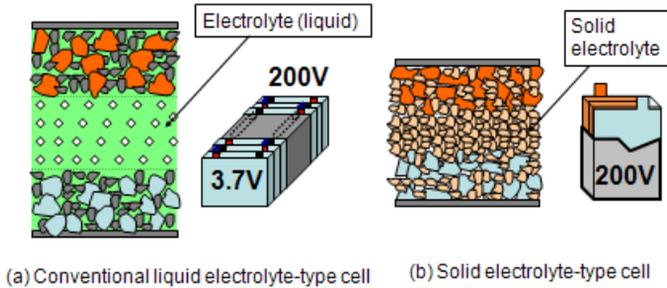
- les électrolytes liquides ne permettent pas d'utiliser le Li métal comme électrode négative, d'où une perte en potentiel ;

- la présence d'électrolyte liquide, même simplement imprégné dans un séparateur, peut entraîner des contraintes sur le conditionnement et l'assemblage des cellules qui pourraient être simplifiées par l'utilisation d'électrolytes solides. Cet argument est en

particulier évoqué par Toyota (figure I.9) [TOY 95-18], ou par le National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) [AIS 10] (figure I.10).



**Figure I.9.** Représentation schématique du gain de volume apporté par la technologie tout solide comparée à la technologie conventionnelle des électrolytes liquides [TOY 95, TOY 18]



**Figure I.10.** Comparaison d'une cellule conventionnelle avec un électrolyte liquide (a) et d'une cellule tout solide (b) [AIS 10]

#### I.4. Verrous des batteries tout solide

Deux verrous technologiques majeurs, communs à tout type de conception tout solide, freinent le développement de telles batteries : la faible conductivité ionique intrinsèque des électrolytes solides et la difficulté d'obtenir de bonnes interfaces solides/solides au sein des électrodes composites et du système complet [LAL 15].

La conductivité ionique, aussi bien au sein des matériaux d'électrodes que de l'électrolyte, est un point clé dans le fonctionnement d'une batterie. Elle traduit la mobilité des ions dans l'ensemble du système et conditionne pour beaucoup les performances, en particulier la puissance de celle-ci. Cette conductivité dépend des

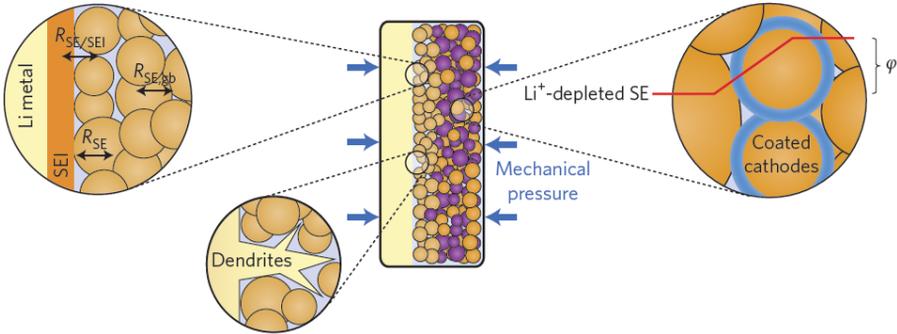
conductivités dans les trois couches de la batterie, elles-mêmes dépendantes des conductivités intrinsèques des matériaux et des conductivités aux joints de grains (qui peuvent finalement être rapportées aux interfaces solides/solides). Or la conductivité intrinsèque des solides conducteurs au lithium ou au sodium à température ambiante reste généralement beaucoup plus faible que celle des électrolytes liquides ( $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>). Ceci est d'autant plus vrai pour les matériaux d'électrodes. Ils sont préférentiellement restreints à une utilisation d'électrodes sous forme de couches minces ou d'électrodes composites. La levée de ce verrou est donc dépendante des avancées dans la recherche sur les conducteurs ioniques.

D'un point de vue purement théorique, les interfaces solides/solides générées dans les batteries tout solide sont préférables aux interfaces solides/liquides générées dans les batteries classiques. En effet, l'énergie d'activation du transfert de charge à l'interface est plus faible pour une interface solide/solide car elle ne présente pas d'étape de désolvatation de l'ion Li<sup>+</sup>. Cependant, dans la réalité, ces interfaces ne sont pas idéales et leurs qualités dépendent alors des matériaux sélectionnés et de la technique de mise en forme employée. À l'instar des batteries classiques, il a été montré qu'une incompatibilité entre le matériau d'électrode et le matériau d'électrolyte solide peut conduire à la formation d'une interface (SEI) plus ou moins stable et résistive. D'autre part, même sans réactivité, de mauvaises interfaces entre des grains (issus du même matériau ou non) accroissent la résistance aux joints de grain ce qui pénalise la conductivité totale de la batterie. La résolution de ce verrou très complexe est un enjeu majeur.

Les principaux défis posés par le développement de la technologie tout solide sont regroupés sur la figure I.11 [JAN 16]. Dans ce schéma, le lithium métal est utilisé comme électrode négative, son utilisation étant susceptible d'augmenter significativement la densité d'énergie d'une telle batterie grâce à sa capacité spécifique élevée. Cependant, une interface résistive (SEI) se forme entre le lithium et l'électrolyte solide (noté SE pour *solid electrolyte* ou électrolyte solide en français), la résistance de cette interface étant représentée par RSE/SEI (rond de gauche). Dans ce même rond, RSE et RSE,gb représentent la contribution résistive des grains d'électrolytes et des joints de grains (*grain boundaries* en anglais). Lors des cycles charge/décharge, le lithium métallique se dépose de façon inhomogène, entraînant la formation de dendrites pouvant être à l'origine de court-circuit (rond en bas à gauche).

La plupart des électrolytes réagissent avec les matériaux d'électrode positive et doivent être protégés à l'aide d'un enrobage. Cet enrobage est également appliqué pour éviter la formation d'une zone appauvrie en lithium à la surface de l'électrolyte (Li<sup>+</sup>-depleted SE).

Les flèches bleues indiquent la pression mécanique requise pour éviter les pertes de contact entre grains dues au changement de volume des matériaux au cours des cycles de lithiation/délithiation.

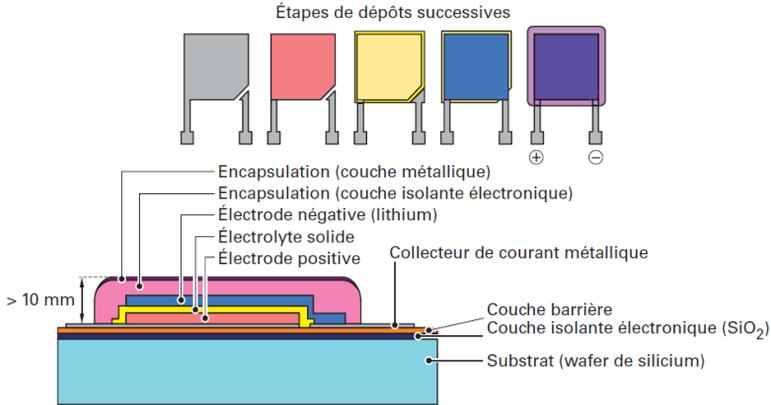


**Figure I.11.** Principaux défis posés par le développement de la technologie des batteries tout solide [JAN 16]

### I.5. Les batteries type « couches minces » et les microbatteries 2D

L'histoire des batteries en couches minces en configuration 2D commence en 1982 lors de l'annonce par la société japonaise Hitachi d'une « batterie tout solide en couches minces ». Cette batterie, de dimension  $4 \times 4$  mm, était composée d'une couche de  $\text{TiS}_2$  déposée par CVD ( $1 \sim 3,7$   $\mu\text{m}$ ), d'une couche d'électrolyte solide LISICON  $\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$  déposée par pulvérisation cathodique ( $2 \sim 4$   $\mu\text{m}$ ) et d'une couche de lithium obtenue par évaporation sous vide ( $2 \sim 4$   $\mu\text{m}$ ). Cet assemblage délivrait une tension de 2,5 V pour une densité de courant comprise entre 3 et 16  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  [KAN 83]. La figure I.12 présente le schéma simplifié d'une microbatterie en couches minces, préparée par dépôts successifs de différentes couches d'épaisseur variant de quelques nanomètres à quelques micromètres. L'empilement complet inclut les collecteurs de courant, les couches actives et l'encapsulation et ne dépasse pas quelques dizaines de micromètres [LEV 09].

Cette technologie fut rapidement reprise par des groupes américains tels qu'Ever-Ready et Bellcore, qui ont remplacé le LISICON par des verres de chalcogénures tels que  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$  ou  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  [AKR 86, AKR 88]. En France, les équipes de Ribes et Levasseur, qui s'étaient illustrées par leurs synthèses de verres et de vitrocéramiques conductrices, ont utilisé cette expertise pour l'assemblage de microbatteries [MEU 89, CRE 89]. Les travaux de Levasseur ont permis au laboratoire de chimie de Bordeaux (désormais ICMCB) de devenir une référence en matière de microbatteries 2D.



**Figure I.12.** Schéma d'une microbatterie [LEV 09]

La découverte du LiPON par les équipes de l'Oak Ridge National Laboratory aux États-Unis relance la dynamique de cette technologie et permet une augmentation considérable des performances. Le LiPON (ou  $\text{Li}_{3-x}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$ ) est un verre présentant une conductivité de  $2 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à 298 K, une stabilité électrochimique jusqu'à 5,4 V et qui peut facilement être obtenu sous forme de couches minces par pulvérisation. L'utilisation de cet électrolyte permet d'élargir le nombre de combinaisons d'électrodes positive/négative ce qui, par la suite, permet l'augmentation de la tension (de 2 à 5 V), de la densité de courant (jusqu'à  $1 \text{ mA/cm}^2$ ) et de la rétention de capacité (30 000 cycles reportés pour  $\text{LiCoO}_2$ ) des batteries en couches minces [BAT 95, WAN 96, FLE 11a].

Les travaux de Benoît Fleutot *et al.* sur l'effet du Solder-Reflow (traitement thermique lors de l'assemblage des circuits imprimés) sur les propriétés de conduction du LiPON [FLE 11b, FLE 12] ont permis de mettre en évidence une amélioration des propriétés de conduction ionique, mais qui s'accompagne également d'une augmentation de l'énergie d'activation par une modification des liaisons chimiques au sein même de cet électrolyte vitreux. Un nouvel électrolyte vitreux a été proposé par la même équipe afin de pallier cette dégradation [FLE 13].

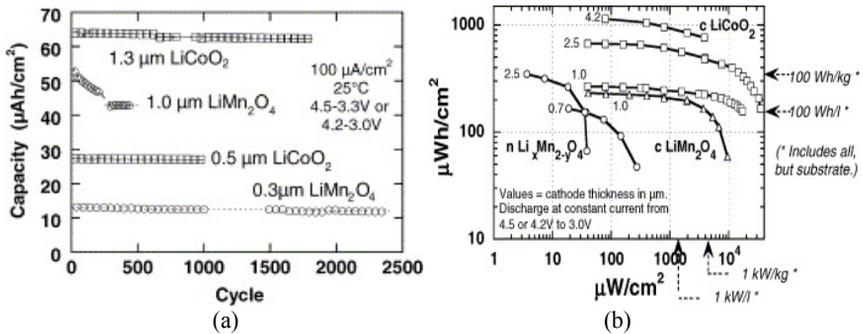
De nombreuses recherches ont été menées pour remplacer le lithium à l'anode, son utilisation engendrant des problèmes de sécurité, du fait d'un risque de fusion lors de l'assemblage des circuits imprimés (procédé de Solder-Reflow) des composants électroniques de la batterie [NEU 99, BAB 99, NEU 00].

Il apparaît dans la littérature que la technologie des microbatteries permet un gain substantiel sur les performances de certains matériaux d'électrode, en

comparaison avec les batteries conventionnelles utilisant un électrolyte liquide. C'est le cas par exemple pour le silicium. En effet, l'équipe de Brigitte Pecquenard *et al.* a proposé en 2012 une batterie Li/LiPONB/Si, présentant une rétention de capacité remarquable sur 1 500 cycles, associée à une efficacité coulombique proche des 100 % [PHA 12]. Ces excellentes propriétés électrochimiques, comparées à celles des batteries conventionnelles utilisant un électrolyte liquide organique, sont en partie induites par la technologie tout solide. L'utilisation d'un électrolyte solide vitreux permet de limiter les réactions à l'interface avec l'électrode (c'est-à-dire la SEI). La forte adhésion du silicium avec le LiPONB prévient la formation de fissures dues aux variations de volume.

Paradoxalement, la dimension des microbatteries, qui est leur plus grande qualité, est également leur plus grand problème. En effet, comme l'a reporté Dudney en 2005 [DUD 05], les densités d'énergie et de puissance des microbatteries sont limitées par l'épaisseur et la composition de l'électrode positive, comme illustré dans la figure I.13.

Du fait de la grande diffusion du lithium dans ses feuillets,  $\text{LiCoO}_2$  permet l'assemblage des microbatteries présentant les plus hautes densités de puissance et d'énergie ( $1 \text{ mW/cm}^2$  pour  $1 \text{ mWh/cm}^2$ ).



**Figure I.13.** Influence du matériau de cathode et de l'épaisseur de l'électrode sur les performances d'une microbatterie : rétention de capacité (a) et densité de puissance et d'énergie (b) [DUD 05]

Augmenter l'épaisseur des électrodes et de l'électrolyte et obtenir des batteries tout solide dites « massives » est fortement recommandé pour utiliser ses dispositifs dans des systèmes de stockage à grande échelle. Cependant, augmenter l'épaisseur de la batterie nécessite une conduction ionique élevée de l'électrolyte et une résistance interfaciale très faible entre l'électrolyte et l'électrode.

Actuellement, les microbatteries 2D sont capables de délivrer des capacités surfaciques de l'ordre de 100-200  $\mu\text{A.h/cm}^2$ . Pour répondre aux ambitions de la technologie tout solide, il est nécessaire de passer d'une capacité surfacique à une capacité volumique. Les techniques de dépôts en couches minces adoptées pour la fabrication des microbatteries 2D sont impropres à cette évolution car outre le coût de fabrication, le dépôt de couche trop épaisse mène à une délamination et à l'apparition de fissures dans l'électrode. Il faut donc envisager d'autres solutions pour la fabrication de microbatteries 3D et de batteries plus massives. Ces dernières batteries, de dimensions macroscopiques, sont appelées « batteries monolithiques ».