

Étude de matériaux d'anode à base de lithium métallique pour batteries lithium-soufre

Par

Mohamed Fatahine

Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury et
examineur internePr. François Allard
Institut national de la recherche
scientifique (centre EMT)

Examineur externe

Philippe Poizot
Institut des Matériaux Jean Rouxel
Université de Nantes

Examineur externe

Benoit Fleutot
Centre d'excellence en électrification
des transports et en stockage d'énergie
d'Hydro-Québec

Directeur de recherche

Pr. Lionel Roué
Institut national de la recherche
scientifique (centre EMT)

Codirecteur de recherche

Pr. Daniel Guay
Institut national de la recherche
scientifique (centre EMT)

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je souhaite présenter toute ma reconnaissance à mes deux directeurs de recherche le Pr Lionel Roué et le Pr Daniel Guay. C'est avant tout leur encadrement, leurs conseils, leurs expériences et leurs savoirs qui ont permis la réalisation de cette thèse. Lionel, je te suis particulièrement reconnaissant pour tes heures passées sur la rédaction de l'article et les efforts consacrés à la correction des figures, sans compter ton partage sans limites de ton expertise précieuse de la dilatométrie et tes connaissances de l'électrochimie. Daniel, je te remercie avant tout pour tes conseils et tes avis expérimentés, tant scientifiquement que méthodologiquement, qui ont permis de débloquer et de faire avancer cette thèse de nombreuses fois. Je vous suis profondément reconnaissant pour votre patience et votre aide précieuse qui m'ont permis (du moins, je l'espère) de progresser. Nos longues réunions me manquent déjà. Je vous souhaite une bonne continuation et beaucoup de réussites dans vos projets tant personnels que professionnels.

Je présente aussi mes remerciements envers les fonds québécois de recherche sur la nature et technologie (FQRNT) pour le financement de cette thèse.

Il est impossible d'aller au bout d'une thèse sans avoir une équipe et un bureau chaleureux, compétent et motivant. C'est pourquoi je remercie l'ensemble des gens qui font ou ont fait partie de l'équipe Roué et de l'équipe Guay, en commençant par ceux qui m'ont accueilli au début de ma thèse : Alix, Zouina et Emmanuel. Je tiens à remercier tous les membres du bureau 2004 qui ont participé à la bonne humeur quotidienne et aux nombreuses discussions enrichissantes qu'on a pu avoir, et en particulier Saeed (Hala Madrid), Quentin (j'ai enfin fini de bruler tout le lithium), Victor (Saskatchewan, ce n'est pas pour moi), Sylvain (j'espère que tu as renfilé les gants), Étienne (reviens-nous), Lucas, Alexandre, Samuel, Youling et Gaëtan. Les discussions partagées avec vous au bureau et en-dehors ont été d'excellents moments qui m'ont permis d'apprendre tant scientifiquement que personnellement. Aussi, je remercie l'ensemble des stagiaires qui ont transité au sein de notre équipe et qui ont rendu par leur présence le quotidien moins monotone et plus motivant. Simon, Shana, Natalie, Mikael et David merci à vous.

Je remercie également l'ensemble des employés de l'INRS qui ont facilité l'avancée de cette thèse grâce à leurs compétences scientifiques, techniques et humaines. Merci donc à Julie Gaudet qui s'est occupée de notre laboratoire en prenant soin de nous aider dans la mise en place des protocoles expérimentaux. Merci Christophe Chabanier pour ton soutien et tes

explications lors de la réalisation des analyses DRX et MEB. Mes remerciements à Claude Sirois pour avoir toujours répondu positivement à nos différentes demandes en matière d'usinage et d'installation d'équipement. Je remercie l'ensemble des membres de l'administration de l'INRS et en particulier Hélène Sabourin et Tatiana Brahmi.

Je n'y serais jamais arrivé sans le soutien précieux de l'ensemble de ma famille. J'exprime donc toute ma gratitude à mes chers parents, mes frères et ma sœur pour leurs encouragements et leur confiance sans failles. Pour finir, je remercie ma précieuse femme pour m'avoir aidé et accompagné lors de ces dernières années de thèse qui n'ont pas été faciles loin de nos familles et de nos amis. Je vous en suis tous sincèrement reconnaissant et l'accomplissement de ce projet est aussi le vôtre.

RÉSUMÉ

En raison de sa capacité théorique très élevée (3865 mAh g^{-1} ou 2062 mAh cm^{-3}) et de son faible potentiel redox ($-3,04 \text{ V}$ par rapport à une électrode à hydrogène standard), le lithium métallique est l'un des matériaux anodiques les plus intéressants pour les batteries. Cependant, son utilisation dans les batteries rechargeables telles que les batteries Li-S est problématique en raison de la formation incontrôlée de dendrites de lithium pendant les cycles de charge/décharge, qui peut induire un court-circuit de la cellule, des réactions indésirables aggravées, la formation de Li mort, une augmentation de la polarisation et de grands changements de volume, ce qui entraînent des problèmes de sécurité, de durabilité et de faible efficacité coulombique. Diverses stratégies ont été évaluées pour empêcher la croissance des dendrites de Li. Le développement de substrats 3D est certainement une des stratégies les plus prometteuses car elle offre la possibilité de traiter différents paramètres liés au comportement dendritique du lithium (contrôle du flux d'ions, confinement du dépôt de lithium, limitation des variations de volume de l'électrode, distribution et uniformisation du flux de charges...). Par ailleurs, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier les changements morphologiques des électrodes de Li métallique associés à la formation de dendrites de Li. Cependant, la plupart de ces techniques donnent accès à des informations limitées car elles sont souvent réalisées dans des conditions statiques ou dans des systèmes dynamiques (operando) dont les conditions de cyclage sont très différentes des applications réelles.

Dans le but d'améliorer la compréhension des mécanismes de défaillance des anodes de Li, nous avons utilisé une méthode simple et peu coûteuse pour étudier la variation de l'épaisseur de l'électrode associée au processus de dépôt/dissolution du Li. Cette technique, appelée « dilatométrie électrochimique », consiste à intégrer un capteur de déplacement dans la cellule électrochimique pour mesurer le déplacement vertical de l'électrode de travail pendant son cyclage. Dans cette thèse, cette technique est utilisée pour étudier le comportement d'expansion/contraction d'électrodes intégrant des papiers de fibres de carbone poreux commerciaux comme matrices 3D pour l'électrodépôt de Li en comparaison à ce qui est observé sur un substrat 2D conventionnel constitué d'une feuille de Cu. Dans cette étude, les impacts de la porosité et de la composition en graphite des papiers carbonés sur les variations de volume des électrodes et sur les performances au cyclage ont pu être corrélés.

Dans la seconde partie de cette thèse, des électrodes poreuses de Ni et Ni-Zn ont été élaborées par la technique de dépôts électrochimiques texturés par des bulles d'hydrogène

dynamiques (dynamic hydrogen bubble template (DHBT) selon la terminologie anglaise) dans le but de les évaluer en tant que matrice structurante des anodes de Li. La mouillabilité du lithium de ces électrodes en fonction de leur composition démontre l'excellente affinité des structures contenant du Zn pour le Li. Leur capacité à mieux contrôler la croissance dendritique du lithium sera discutée sur la base d'expériences de cyclage en demi-cellule. L'impact d'un précyclage, de la porosité et de la composition en Zn des électrodes sur les performances au cyclage ont été mis en évidence. Les électrodes de Ni-Zn présentent des efficacités coulombiques remarquables de ~100 % pendant plus de 550 cycles pour une densité de courant 2 mA cm^{-2} . Les origines de ces performances ont pu être en partie déterminées (porosité, formation d'alliages de LiZn).

Mots-clés : batterie Li/S, électrode de lithium métallique, électrodépôt/électrodissolution du lithium, substrat 3D, papier carbone, matrice métallique DHBT, dilatométrie.

ABSTRACT

Due to its very high theoretical capacity (3865 mAh g^{-1} or 2062 mAh cm^{-3}) and low redox potential (-3.04 V compared to a standard hydrogen electrode), lithium metal is one of the most interesting anode materials for batteries. However, its use in rechargeable batteries such as Li-S batteries is problematic due to the uncontrolled formation of lithium dendrites during the charge/discharge cycle, which can induce cell short-circuiting, aggravated undesired reactions, dead Li formation, increased polarization, and large volume changes, resulting in safety issues, poor cycle life and low coulombic efficiencies. Various strategies have been evaluated to prevent Li dendrite growth, but the development of 3D substrates is certainly the most promising strategy, as it offers the possibility to address different parameters related to the dendritic behavior of lithium (ion flow control, confinement of the lithium deposition, limitation of the electrode volume changes, distribution and uniformity of the charge flow...). Also, different characterization techniques have been used to study the morphological changes of Li metal electrodes associated with the formation of Li dendrites. However, most of these techniques give access to limited information, as they are performed under static conditions (*ex situ*, *in situ*) or in dynamic systems (*operando*) whose cycling parameters are very different from real applications.

In order to improve the understanding of Li anode failure mechanisms, we used a simple and inexpensive method to monitor the variation of the electrode thickness associated with the Li plating/stripping process. This technique, called "electrochemical dilatometry," involves integrating a gap sensor or displacement transducer into the electrochemical cell to measure the vertical displacement of the working electrode as it is cycled. In this thesis, this technique is used to study the expansion/contraction behavior of electrodes incorporating commercial porous C-papers as 3D matrices for Li electrodeposition and compared to what is observed on a 2D Cu foil substrate. In this study, the impacts of the porosity and graphite composition of the carbon papers on the volume variations of the electrodes and on the cycling performance could be correlated.

In the second part of this thesis, porous Ni and Ni-Zn electrodes were developed by the dynamic hydrogen bubble model (DHBT) method with the aim of evaluating them as a structuring matrix for Li anodes. The composition-dependent lithium wettability of these electrodes demonstrates the excellent affinity of the Zn-containing structures for Li. Their ability to better control the dendritic growth of lithium will be discussed based on half-cell cycling experiments. The impact of pre-cycling, porosity and Zn composition of the electrodes on cycling performance has been highlighted. Ni-Zn electrodes show remarkable coulombic efficiencies of $\sim 100\%$ for

more than 550 cycles at a current density of 2 mA cm^{-2} . The origins of these performances could be partly determined (porosity, LiZn alloy formation).

Keywords: battery Li-S, Li metal electrode, lithium electrodeposition/electrodissolution du lithium 3D substrate, carbon paper, DHBT metallic matrix , dilatometry.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	I
RÉSUMÉ	III
ABSTRACT	V
TABLE DES MATIÈRES	VII
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX	XIX
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1. CONTEXTE DE LA RECHERCHE	6
2. LES BATTERIES LI-ION.....	9
3. LES BATTERIES LITHIUM-SOUFRE	13
3.1. Généralités.....	13
3.2. Principe de fonctionnement	14
4. ÉTAT DE L'ART DES ANODES DE LITHIUM MÉTALLIQUE ET STRATÉGIES EMPLOYÉES AU DÉVELOPPEMENT DES SYSTÈMES LI-S	17
4.1. L'électrode négative de lithium métallique.....	17
4.1.1. Avantages et problématiques	17
4.1.2. Comportement dendritique du lithium.....	19
4.2. L'électrolyte	35
4.2.1. Les solvants.....	36
4.2.2. Les sels de lithium	40
4.3. L'électrode positive de soufre	43
4.3.1. Avantages et problématiques	43
4.3.2. L'effet navette	44
4.4. Les stratégies de développement des anodes de lithium métallique	45
4.4.1. Stabilisation et homogénéisation de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte	45
4.4.2. Contrôle du flux de transport d'ions à la surface de l'électrode	53
4.4.3. Entrave mécanique de la croissance dendritique	55
4.4.4. Élaboration d'électrodes de lithium métallique structurées.....	59
4.5. Méthodes de caractérisations avancées des électrodes de lithium métallique	67

4.5.1.	Microscopie électronique à balayage	67
4.5.2.	Microscopie électronique à transmission.....	68
4.5.3.	Microscopie optique.....	69
4.5.4.	Tomographie RX	69
4.5.5.	Dilatométrie électrochimique.	71
CONCLUSIONS		73
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		75
CHAPITRE II : TECHNIQUES ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES		92
1.	ÉLECTRODÉPÔT PAR MÉTHODE DHBT.....	93
1.1.	<i>Principe</i>	93
1.2.	<i>Montage</i>	94
2.	IMPRÉGNATION ET TEST DE MOUILLABILITÉ AU LITHIUM FONDU.....	95
3.	CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE	95
3.1.	<i>Montage des demi-cellules électrochimiques</i>	95
3.2.	<i>Conditions de cyclage</i>	96
4.	LA DILATOMÉTRIE ÉLECTROCHIMIQUE	96
4.1.	<i>Principe de fonctionnement</i>	96
4.2.	<i>Montage</i>	97
5.	MICROSCOPIE OPTIQUE OPERANDO.	99
6.	MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB).....	100
6.1.	<i>Principe et fonctionnement</i>	100
6.2.	<i>Montage et préparation des échantillons</i>	101
7.	DIFFRACTION DES RAYONS X.	102
7.1.	<i>Principe et fonctionnement.</i>	102
7.2.	<i>Montage et préparation des échantillons.</i>	103
CHAPITRE III : ÉTUDE DE L'ÉLECTRO-DÉPÔT/DISSOLUTION DU LITHIUM MÉTALLIQUE SUR DES SUBSTRATS 3D À BASE DE FIBRES DE CARBONE.		105
1.	INTRODUCTION ET RAPPELS	106
2.	SUBSTRATS POUR L'ÉLECTRODÉPÔT DU LITHIUM	107
3.	ÉTUDE OPERANDO DES PAPIERS DE FIBRES DE CARBONE.....	109
3.1.	<i>Dilatométrie électrochimique</i>	109
3.2.	<i>Microscopie optique</i>	117
3.3.	<i>Cyclage en pile bouton</i>	119
4.	IMPRÉGNATION AU LITHIUM FONDU.....	120
4.1.	<i>Amélioration de la lithiophilie des structures carbonées</i>	120
4.2.	<i>Problématiques liées à l'imprégnation</i>	123

5.	CONCLUSIONS.....	124
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		125
CHAPITRE IV : ÉTUDE DE L'ÉLECTRO-DÉPÔT/DISSOLUTION DU LITHIUM MÉTALLIQUE SUR DES SUBSTRATS 3D À BASE DE MATRICES MÉTALLIQUES ÉLABORÉES PAR DHBT.....		128
1.	SYNTHÈSE DES MATRICES MÉTALLIQUES.....	129
1.1.	<i>Nickel DHBT.....</i>	<i>132</i>
1.1.1.	Conditions de synthèse	132
1.1.2.	Caractérisations morphologiques et structurales.....	134
1.2.	<i>Zinc DHBT.....</i>	<i>138</i>
1.2.1.	Conditions de Synthèse.....	138
1.2.2.	Caractérisations morphologiques et structures.....	139
1.3.	<i>Zinc/Nickel DHBT.....</i>	<i>140</i>
1.3.1.	Conditions de synthèse	140
1.3.2.	Caractérisations morphologiques et structures.....	144
1.3.3.	Résumé et comparaisons morphologiques et structurelles entre Ni _{DHBT} , Zn _{DHBT} et ZnNi _{DHBT}	147
2.	TESTS DE MOUILLABILITÉ	150
3.	CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE	157
3.1.	<i>Choix du solvant, TEGDME ou DME ?</i>	<i>157</i>
3.2.	<i>Performances électrochimiques.....</i>	<i>160</i>
3.3.	<i>Impact de la porosité.....</i>	<i>166</i>
3.4.	<i>Importance du précyclage et impacts sur les performances</i>	<i>169</i>
3.5.	<i>Caractérisation post-mortem.....</i>	<i>171</i>
4.	CONCLUSION.....	176
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		178
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		182

LISTE DES FIGURES

Figure I.1.	Évolution des émissions globales en CO ₂ depuis 1850. [3,4].....	6
Figure I.2.	Consommation mondiale d'énergie primaire. [5].....	7
Figure I.3.	Capacité de la batterie par rapport aux performances du processeur. [11].....	8
Figure I.4.	Comparaison des différentes technologies de batterie en termes de densité d'énergie gravimétrique et de puissance gravimétrique. [16]	9
Figure I.5.	Schéma de fonctionnement d'une batterie lithium-ion lors de la décharge. [18] ...	10
Figure I.6.	Comparatif des évolutions de la densité d'énergie massique de différents systèmes de stockage électrochimique. [21].....	11
Figure I.7.	Capacité de stockage d'énergie des cellules lithium-soufre par rapport à d'autres cellules. [40]	13
Figure I.8.	Schéma de fonctionnement d'une batterie lithium-soufre. [41]	15
Figure I.9.	Courbe de profils de potentiel d'une cellule Li-S classique. [22]	16
Figure I.10.	Schéma représentant le processus de dépôt/décapage du lithium métal. [47]	18
Figure I.11.	(a) Schéma de l'effet de la densité de courant sur la distribution des noyaux de lithium et la morphologie de croissance du lithium. (Sano et coll. 2014 [56]) dendrites obtenues à différentes densités de courant : (b) $J = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ (dendrites en forme d'aiguille), (c) $J = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ (dendrites en forme d'arbre) et (d) $J = 1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ (dendrites en forme de buisson ou de mousse). (Brissot et coll. 1998 [53]).....	20
Figure I.12.	(a) Illustration des phénomènes morphologiques développés sur les électrodes de lithium lors du dépôt et de la dissolution et les impacts sur la SEI (Cohen et coll. [58]). (b) Relation entre la décharge totale et les densités de courant sur la formation dendritique (Seong et coll. [59]).....	22
Figure I.13.	(a) Images MEB de dépôt de Li dans des électrolytes contenant différents sels et à différentes températures et (b) efficacité de dépôt de Li et impédance de ces dépôts. (Ota et coll. [65]) (c) Graphique illustrant l'impact de la densité de courant pour des températures sous-ambiantes sur le dépôt de lithium. (Johan Akolkar [69])	24
Figure I.14.	(a) Images SEM des microstructures de Li formées sous différentes pressions externes appliquées (Chang et coll. [72]), (b) Influence de la pression interne sur l'efficacité du cyclage du lithium dans EC/DMC-LiPF ₆ (Girault et coll. [63]) (c) Représentation schématique de deux scénarios différents observés à l'interface lithium métal-électrolyte. Scénario A : Li	

précontraint (analysé par Monroe et Newman [74]) et Scénario B : état initial détendu du lithium métal (Barai et coll. [70]).	25
Figure I.15. Diagramme de la région proche de la pointe de la dendrite (Monroe et Newman [74]).	28
Figure I.16. Exemple de l'utilisation du modèle statistique DLA pour la simulation de la croissance dendritique dans : (a) une solution contenant 1 M de LiTFSI dans DME, (b) une solution contenant 1 M de LiTFSI dans tetraglyme. [54]	29
Figure I.17. Diagramme énergétique schématique en circuit ouvert d'un électrolyte aqueux (Goodenough et Kim [86]).	32
Figure I.18. Schéma représentant la réactivité d'une électrode de graphite recouverte d'une SEI (Pinson et Bazant [90]).	33
Figure I.19. Schéma représentant la structure en mosaïque de la SEI. [85]	34
Figure I.20. Quantification différenciative du Li inactif par la méthode de titration par chromatographie en phase gazeuse (TGC). (a) Efficacité coulombique moyenne du premier cycle des cellules Li Cu dans différentes conditions de test dans huit électrolytes différents. (b) Analyse de l'utilisation de la capacité dans différentes conditions de test par la méthode TGC. [95]	35
Figure I.21. Énergie d'orbitale moléculaire de certains solvants. [97]	37
Figure I.23. Illustration schématique de l'effet de navette de polysulfures parasites dans une cellule Li-S à base d'électrolyte liquide. [166]	44
Figure I.24. (a) Illustration du comportement du film de surface lors du cyclage d'une anode de lithium dans différentes solutions contenant différents additifs [185]. (b) Performances de cyclage des cellules utilisant un électrolyte contenant 0,18 M de Li_2S_8 et 5 % en masse de LiNO_3 dans l'électrolyte (DOL/DME) à une densité de courant de $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$ avec une capacité de dépôt de 1 mA h cm^{-2} . [188]	48
Figure I.25. Construction ex situ de SEI sur l'électrode de Li par des méthodes électrochimiques dans un électrolyte 1 M LiTFSI-DOL/DME avec des additifs hybrides 0,02 M Li_2S_5 -5% en masse de LiNO_3 et ses applications dans les batteries Li-S et Li-NCM. [205].	49
Figure I.26. Schéma d'anode de lithium avec différents films SEI. Anodes (a) de Li métal classique et (b) en Li modifié dont la surface est recouverte par un film de Li_3PO_4 pendant la formation et le cyclage de SEI. [210]	51
Figure I.27. (a) Procédé de fabrication de l'électrode de cuivre modifiée par des nanosphères de carbone creux. De gauche à droite : (b, c) Images MEB du réseau de nanoparticules de	

polystyrène revêtues de carbone à faible **(b)** et fort **(c)** grossissement. **(d)** Image issue d'une caméra numérique du film mince de nanosphères de carbone creuses tel que fabriqué après retrait du gabarit en polystyrène. **(e)** Image MEB en coupe des nanosphères de carbone creuses. **(f)** Image MEB des nanosphères de carbone creuses, avec une paroi d'environ 20 nm d'épaisseur. **(g)** Image MEB du film mince de nanosphères de carbone creuses décollé du substrat en Cu. Ligne pointillée rouge : trace de la courbure de flexion. (Zhang et coll. [211])..52

Figure I.28. Représentation schématique de l'effet **(a)** d'ajout d'un additif ionique alcalin. [217]
(b) Illustration de l'effet des séparateurs à faible mouillabilité (à gauche) et à bonne mouillabilité (à droite) sur le flux uniforme d'ions lithium. **(c)** Représentations de la structure moléculaire de la dopamine et de l'effet des propriétés adhésives des séparateurs sur la surface Li-métal pendant le dépôt du Li (à gauche) et la dissolution du Li (à droite). [218].....54

Figure I.29. **(a)** Représentation schématique de la membrane nanoporeuse de poly(p-phénylène benzobisoxazoline) (PBO-NM) développée par Hao et coll.. **(b)** Schéma de la préparation du PBO-NM par la méthode de coulée par lame. [221]56

Figure I.30. Schéma de l'électrolyte composite hybride à l'état solide, dans lequel les nanofibres de Garnet céramique servent de renfort et le polymère conducteur d'ions de lithium sert de matrice. Le réseau de nanofibres de Garnet entrelacées fournit un chemin continu de conduction des ions dans la membrane de l'électrolyte. [228]58

Figure I.31. Différentes morphologies de structure carbonée **(a)** Schémas montrant le processus de dépôt de Li sur une mousse de nickel modifiée au carbone [230]. **(b)** Schéma de la fabrication d'un film composite Li-oxyde de graphène réduit élaboré par Lin et coll. [236]. **(c)** Schémas montrant le processus de nucléation et de croissance du Li sur la feuille de Cu et la mousse 3D de carbone graphitique avec dopage à l'azote in situ [232]. **(d)** Schéma de l'expansion du volume d'un nanotube de carbone/Li et d'une feuille de Li métal pendant le dépôt/dissolution de Li [233]. **(e)** Image de microscopie électronique à balayage de fibre de carbone graphitée autoportante (GCF) et illustration de la polyvalence de l'électrode GCF [234]. **(f)** Illustration du comportement autolissant dans l'anode Li-C développée par Niu coll. [235]. .61

Figure I.32. Représentations schématiques du dépôt de Li sur **(a)** une électrode 2D conventionnelle d'une feuille de cuivre et **(b)** un tissu de fibre de verre contenant divers groupes fonctionnels polaires (Si-O, O-H, O-B) lors du dépôt (Cheng et coll. [237]).....62

Figure I.33. **(a)** Représentation schématique des procédures de préparation d'une feuille de Cu poreuse 3D à partir d'une feuille de Cu plane. Illustration des processus de dépôt électrochimique proposés pour le métal Li sur **(b)** un collecteur de courant planaire et **(c)** un

collecteur de courant 3D. La distribution des électrons dans le champ électrique est présentée schématiquement. (Yang et coll. [240]).....	63
Figure I.34. Schéma de la fabrication de la matrice de polyimide revêtue de lithium (Liu et coll. [241]).....	64
Figure I.35. (a) Schéma de conception des nanocapsules de métal Li. (b) Procédure de synthèse des coquilles de carbone creuses ornées de NP d'or à l'intérieur. (c) Les efficacités coulombiques de différentes électrodes lors d'un cyclage dans un électrolyte de carbonate d'alkyle (Yan et coll. [242]).....	65
Figure I.36. (a) Illustration schématique de la fabrication d'un système 3D Li-Zn@Cu. Schéma de l'étape de dépôt de Li sur des substrats : (b) mousse de Cu et (c) mousse de Cu recouvert d'un alliage de Li-Zn. [243]	66
Figure I.37. (a) Vue schématique d'un échantillon exposé à un faisceau de RX et (b) les projections et coupes correspondantes après imagerie par tomographie RX. [252].....	70
Figure I.38. Designs de différentes cellules dilatométriques issues de la littérature. (a) Wilkinson et coll. [269] (b) Bitzer et coll. [270] et (c) Sheng et coll. [272]	72
Figure II.1. Schéma du processus de dépôt d'un métal par DHBT.....	93
Figure II.2. Photo (a) et schéma (b) de la cellule électrochimique en vue explosée.....	94
Figure II.3. Schéma d'une cellule de type pile bouton.....	96
Figure II.4. Schéma de fonctionnement d'un capteur LVDT.....	97
Figure II.5. Vue schématique de la cellule de dilatométrie ECD-2.	98
Figure II.6. Vue schématique de la cellule optique.....	99
Figure II.7. Schéma d'un microscope électronique balayage.	101
Figure II.8. Vue explosée de la conception de la chambre de transfert : (A) Tiroir (B) Pièce centrale (C) Porte-échantillons (D) Obturateur fileté (E) Bride de pompage (F) Axe fileté.	102
Figure II.9. Schéma des interactions des rayons X matière.	103
Figure II.10. (a) Photo du porte-échantillon DRX et (b) série d'analyse DRX d'un morceau de lithium en utilisant le porte échantillon susnommé.....	104
Figure III.1. (a,b) Images MEB et (c) diagrammes DRX des papiers carbone TFP et EP40. .	108
Figure III.2. Courbes de dilatométrie électrochimique du dépôt/décapage de Li sur des électrodes de (a) Cu, (b) TFP et (c) EP40 pendant ~30-50 cycles à une densité de courant de 1 mA cm^{-2} avec une capacité de dépôt de Li de 1 mA h cm^{-2} . Les courbes centrées sur le premier et le dernier cycle sont également représentées pour plus de clarté.	114
Figure III.3. Évolution pendant le cyclage de dépôt/décapage du Li sur les électrodes (a, d, g) Cu, (b, e, f) TFP et (c, f, g) EP40 de (a-c) l'efficacité Coulombique, de (d-f) la variation de	

l'épaisseur de l'électrode et de (g-i) l'expansion irréversible cumulée de l'épaisseur de l'électrode (courbes noires) et de la capacité irréversible cumulée (courbes rouges). Les données sont extraites des courbes dilatométriques électrochimiques présentées à la Fig. III.2.

115

Figure III.4. Courbe de dilatométrie électrochimique dans (a) un électrolyte à base d'éther et (b) un électrolyte à base de carbonate d'une électrode EP40 pour les 5 premiers cycles réalisés à une densité de courant de 1 mA cm^{-2} avec un potentiel de coupure de décharge et de charge fixés à 5 mV et 1 V vs Li/Li⁺, respectivement.116

Figure III.5. Images de microscopie optique de (a) l'électrode TFP enregistrée à la fin de la 4ème charge et de (b) l'électrode EP40 enregistrée à la fin de la 41ème charge.....117

Figure III.6. Évolution de la CE des électrodes (a) Cu, (b) TFP et (c) EP40 cyclées dans des piles boutons à une densité de courant de 1 mA cm^{-2} avec une capacité de charge surfacique fixée à 1 mA h cm^{-2}119

Figure III.7. Schéma du montage du dispositif d'enrobage des feuilles de carbones par électrodépôt de zinc.121

Figure III.8. Images MEB du (a, c) TFP et (b,d) EP40 nus et recouverts de zinc.....122

Figure III.9. Photographie d'un TFP recouvert de Zn (a) avant et (b) après imprégnation au Li fondu.....123

Figure IV.1. Diagramme de phase du Ni-Zn.....132

Figure IV.2. Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des dépôts réalisés à différents temps d'électrodépôt et densités de courant mettant en évidence les caractéristiques morphologiques du Ni_{DHBT}. Les différentes synthèses sont réalisées dans un bain électrolytique contenant 0,1 M de NiCl₂·6H₂O et 2 M NH₄Cl.134

Figure IV.3. Évolution des (a) épaisseurs, (b) des porosités et (c) des masses des films en fonction du temps de dépôt et de la densité de courant, dans un bain électrolytique contenant 0,1 M de NiCl₂·6H₂O et 2 M NH₄Cl.135

Figure IV.4. (a) Exemple des pores sélectionnés sur les images MEB (entourés en jaune sur l'image de droite) pour le calcul des rayons moyens des pores en surface. Les images de droite et de gauche sont identiques. (b) Évolution des rayons moyens des pores en fonction du temps de dépôt et de la densité de courant, dans un bain électrolytique contenant 0,1 M de NiCl₂·6H₂O et 2 M NH₄Cl.136

Figure IV.5. Diffractogramme du Ni_{DHBT} obtenu à $1,5 \text{ A/cm}^2$ pendant 250 s.137

Figure IV.6. Images MEB des dépôts de Zn DHBT (a) 0,3 A/cm ² pendant 4 min ; (b) 1 A/cm ² pendant 4 min ; (c) 1,5 pendant 60 s et (d) 1,5 A/cm ² pendant 250 s obtenus dans un bain électrolytique contenant 0,250 M de ZnSO ₄ , 7H ₂ O, 0,3 M de Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ et 1 M de NH ₄ SO ₄ . .	139
Figure IV.7. Driffractogramme de Zn _{DHBT}	140
Figure IV.8. Composition en zinc des films en fonction de la composition de la solution d'électrolyte obtenus à densité de courant de 0,3 A/cm ² pendant 240 s.	141
Figure IV.9. Potentiels de dépôt dans les bains contenant un rapport atomique de Zn/Ni de (a) 0/1, (b) 1/2, (c) 1/1, (d) 2/1 et (e) 1/0 obtenus à une densité de courant de 0,3 A/cm ²	143
Figure IV.10. ...Images MEB des films obtenus à une densité de courant de 0,3 A/cm ² pendant 4 min à partir des bains électrolytiques contenant un rapport atomique de Zn/Ni de (a) 1/2, (b) 1/1 et (c) 2/1	144
Figure IV.11. Analyses DRX des films obtenus à une densité de courant de 0,3 A/cm ² pendant 4 min à partir des bains électrolytiques contenant un rapport atomique de Zn/Ni de (a) 1/2, (b) 1/1 et (c) 2/1. Figures présentant (d) l'évolution du paramètre de maille de la phase γ en fonction de la composition atomique de zinc [23], (e) le diagramme de phase Ni-Zn [20] et (f) la composition en zinc des films en fonction de la composition de la solution d'électrolyte obtenus à une densité de courant de 0,3 A/cm ² pendant 240 s.	146
Figure IV.12. Images MEB de (a) Ni _{DHBT} , (b) Zn _{DHBT} et (c) ZnNi _{DHBT}	148
Figure IV.13. ... Analyses DRX des structures de (a) Ni _{DHBT} , (b) Zn _{DHBT} et (d) ZnNi _{DHBT} . ainsi que (e) l'évolution du paramètre de maille de la phase γ en fonction de la composition atomique de zinc [23], et (f) le diagramme de phase Ni-Zn.	149
Figure IV.14. Images MEB du (a) Ni _{DHBT} , (b) Zn _{DHBT} et (d) ZnNi _{DHBT} avant mise en cellule et (d,e,f) après respectivement.	150
Figure IV.15. Images des tests de mouillabilité au lithium fondu à différents temps du (a) Ni _{DHBT} , (b) Zn _{DHBT} et (c) ZnNi _{DHBT}	152
Figure IV.16.Évolution de la surface imprégnée par le lithium fondu en fonction du temps du Zn _{DHBT} et ZnNi _{DHBT}	153
Figure IV.17. Impact de l'imprégnation au lithium fondu des différents substrats obtenus par DHBT. Images MEB avant et après imprégnation des électrodes mise en cellule (a,d) Ni _{DHBT} ; (b,e) Zn _{DHBT} ; (c,f) ZnNi _{DHBT} respectivement.....	154
Figure IV.18. ..Modifications des patrons de DRX des Zn _{DHBT} et ZnNi _{DHBT} après imprégnation au lithium.	155

Figure IV.19. Déplacement des pics de DRX associés aux plans (a) (330), (b) (600) et (c) (633) de la phase γ , (d) évolution du paramètre de maille de la phase γ en fonction de la composition en zinc [23], et (e) diagramme de phase Ni-Zn [19].....	156
Figure IV.20. Efficacités coulombiques (CE) de la (a) feuille de nickel et de (d) Ni_{DHBT} (rouge) dans un électrolyte contenant du TEGDME (noir) ou DME (rouge). Profils de voltage de (b,e) la feuille de nickel et (c,f) Ni_{DHBT} dans TEGDME et DME respectivement.	158
Figure IV.21. Efficacités coulombiques des différentes électrodes lors des cyclages à (a) 2 mA/cm ² 1 mA h/cm ² (b) 2 mA/cm ² 3 mA h/cm ² (c) 5 mA/cm ² 1 mA h/cm ² et (d) 2 mA/cm ² 5 mA h/cm ²	161
Figure IV.22. Profils de voltage de (a) la feuille de nickel, (b) Ni_{DHBT} et (c) $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ (d) Surpotentiels de nucléation calculés et (e) hystérésis au cours du cyclage des différents substrats lors d'un cyclage à une densité de courant de 2 mA/cm ² et une capacité de 1 mA h/cm ²	164
Figure IV.23. Images MEB des surfaces des électrodes de $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ (a) après mise en cellule et (b) après laminage ainsi que les vues en tranches (c) après mise en cellule et (d) après laminage.	167
Figure IV.24. (a) Évolution de l'efficacité coulombique du $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ sans (noir) et avec laminage (bleu) lors d'un cyclage à une densité de courant de 2 mA/cm ² et une capacité de 1 mA h/cm ² . (b) Évolution du profil de potentiel de l'électrode laminée.	169
Figure IV.25. (a) Évolution de l'efficacité coulombique d'une électrode de $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ précyclée (en bleu) et non-précyclée (en vert) lors d'un cyclage à une densité de courant de 2 mA/cm ² et une capacité de 1 mA h/cm ² . (b) Évolution d'une courbe de potentiel en fonction du temps de l'étape de précyclage d'une électrode $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$. (c) Profil de potentiel au cours du cyclage d'une électrode de $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ non-précyclée.	170
Figure IV.26. (a) Diffractogrammes de l'électrode de $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ à différentes périodes du cyclage. (b) Diffractogramme d'une électrode de $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ laminé avec du lithium.....	173
Figure IV.27. Images MEB post-mortem de (a,b,c) la feuille de nickel, (d,e,f) Ni_{DHBT} et (g,h,i) Zn_{DHBT} lors du (a,d,g) 1 ^{er} dépôt de lithium, du (b,e,h) 10 ^{ème} et au (c,f,i) cycle où l'on observe une chute drastique des performances du cyclage à 2 mA/cm ² et 1 mA h/cm ²	174

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I.1. COMPARATIF DES CE DE DÉPÔT/DISSOLUTION DU LI DANS DIFFÉRENTS ÉLECTROLYTES.	41
TABLEAU I.2. TABLEAU RÉCAPITULATIF DES DIFFÉRENTS ÉLECTROLYTES SOLIDES ET DE LEURS PRINCIPALES PROPRIÉTÉS. [219].....	57
TABLEAU IV.1. CONCENTRATIONS DES PRÉCURSEURS EN FONCTION DES RATIOS ATOMIQUES ZN/NI EN SOLUTION.	141

Introduction

L'amplification du réchauffement climatique résultant des émissions de gaz à effet de serre (GES) issues des activités humaines est un fait avéré dont les conséquences dramatiques ne peuvent être ignorées. Depuis la révolution industrielle au XIX^e siècle, les rejets de GES provenant majoritairement de la combustion des énergies fossiles n'ont cessé d'augmenter. Pour réduire ces émissions, et donc limiter l'élévation des températures, il est primordial de reconsidérer le modèle de production et de consommation des énergies. Dans ce but, une transition vers des sources d'énergies renouvelables (solaire, éolien, hydroélectrique, géothermique...) est essentielle. Cependant, ces sources d'énergie souffrent d'intermittence et cela requiert de pouvoir stocker efficacement l'énergie afin de la distribuer de manière judicieuse. Aussi, sachant que le secteur automobile est la première source d'émission de GES au Québec et la seconde dans le monde, des efforts sont nécessaires pour remplacer les moteurs thermiques par des moteurs hybrides ou électriques. De plus, le développement effréné des technologies portables (ordinateurs, téléphones, tablettes, consoles de jeu...) demande des systèmes de stockage d'énergie de plus en plus performants en termes de capacité, de sécurité d'usage et de coût. Le développement de ces technologies et la réalisation des objectifs écologiques dépendent donc extrêmement des systèmes de stockage de l'énergie.

Actuellement, les batteries Li-ion sont les systèmes de stockage d'énergie électrique qui dominent le marché et tout particulièrement dans le secteur des technologies portables et des véhicules électriques. Depuis leur première commercialisation dans les années 90, les batteries Li-ion ont séduit ces secteurs d'activité par leur fiabilité et leur sécurité d'usage. Seulement, leur développement atteignant le plafond de performances imposées par la théorie, ces systèmes se retrouvent dépassés en matière de densité d'énergie, de puissance et de coût pour répondre aux défis écologiques et technologiques qui se profilent. Les limites de ces batteries se font cruellement sentir, en particulier, dans le secteur des véhicules électriques où elles ne permettent pas d'approcher la compétitivité des véhicules thermiques, notamment du point de vue de l'autonomie. Il est donc nécessaire et inéluctable de développer de nouvelles technologies de batteries afin de permettre une transition énergétique.

Bien après leur remplacement par des batteries à anode de graphite pour des questions de sécurité et de fiabilité dans les années 1990, les batteries à anode de lithium métallique, dont la capacité spécifique théorique s'élève à 3865 mAh g^{-1} (soit 10 fois celle du graphite), suscite un regain d'intérêt. Parmi elles, la technologie lithium-soufre (Li/S), relativement proche de la

commercialisation en comparaison de la technologie Li/air, se distingue par l'utilisation d'une cathode de soufre dont la matière active a une capacité spécifique théorique de 1672 mAh g^{-1} , en plus d'être peu coûteuse et abondante. Ainsi, couplée à une électrode de lithium métal, la densité d'énergie théorique de ce système est de 2567 Wh kg^{-1} contre 387 Wh kg^{-1} pour un système Li-ion (graphite/LiCoO₂). Dans un futur proche, selon les prévisions, cette technologie devrait permettre d'atteindre une densité d'énergie pratique proche de 600 Wh kg^{-1} , soit plus du double des accumulateurs Li-ion actuels ($\sim 250 \text{ Wh kg}^{-1}$), ce qui permettrait d'immenses progrès tout particulièrement dans le secteur de l'automobile. L'anode de lithium métallique est ainsi un élément clé du système Li-S. Cependant, cette technologie subit des variations morphologiques importantes principalement dues à la réactivité du lithium métal. En effet, la formation non contrôlée de dendrites de lithium lors des cycles de charge/décharge reste un verrou majeur à l'utilisation de ces matériaux dans ce système. Ce phénomène mène à l'instabilité de la SEI (Solid Electrolyte Interphase) et à la déconnexion de lithium de l'électrode menant à une chute de l'efficacité de la batterie et donc à une faible durée de vie. De plus, la possibilité de courts-circuits, lorsque les excroissances dendritiques connectent l'anode et la cathode, est un risque pour la sécurité d'utilisation.

Afin de pallier cette problématique, diverses stratégies ont été proposées dans la littérature. Elles consistent principalement en (i) l'ingénierie de l'électrolyte pour modifier les propriétés physico-chimiques de la SEI et une meilleure régulation de la distribution du courant pendant le dépôt de Li ; (ii) l'ingénierie de l'interface en couvrant la surface de Li avec un revêtement protecteur avant le cyclage ; (iii) l'utilisation d'un électrolyte solide ou d'un séparateur renforcé pour bloquer mécaniquement la propagation des dendrites de Li ; et (iv) la conception de substrats 3D induisant un flux d'ions Li⁺ plus uniforme en plus d'agir comme des hôtes stables qui guident le dépôt de Li et minimisent la variation du volume de l'électrode lors du cyclage. Cette dernière stratégie est certainement la plus crédible et prometteuse car elle aborde différents aspects de la problématique simultanément et c'est pourquoi nous avons choisi de l'adopter lors de cette thèse en étudiant des substrats 3D carbonés et métalliques.

Par ailleurs, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier les changements morphologiques de l'électrode de Li métal associés à la formation de dendrites de Li, comme la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie à force atomique et la microscopie optique. Une grande partie de ces caractérisations ont été réalisées *post-mortem*, *ex situ* ou *in situ* mais dans des conditions statiques (pas lors du cyclage), ou *operando* mais en utilisant une cellule ouverte nécessitant un

électrolyte non volatile, ce qui donne des informations limitées sur la dynamique de la croissance du Li dans les systèmes réels. Récemment, la tomographie à rayons X synchrotron *operando* a été utilisée pour visualiser l'évolution morphologique des électrodes de Li métal dans diverses configurations de cellules. Cependant, l'accès limité (coût, disponibilité, géographie) aux sources de rayons X synchrotron et les difficultés de traitement des données (segmentation d'image, reconstruction de volume, minimisation des artefacts, etc.) sont des inconvénients majeurs. Une technique de caractérisation *operando* peu coûteuse et accessible, telle que la dilatométrie électrochimique, a déjà été appliquée pour l'évaluation des performances de divers matériaux (graphite, silicium...), mais elle n'a pas, ou peu, été utilisée pour l'étude d'anode de lithium. L'objectif majeur de ces travaux étant d'étudier différentes matrices et d'expliquer leurs performances, cette technique *operando* permettra une meilleure compréhension de celles-ci.

Cette thèse est divisée en quatre chapitres. Le premier chapitre est une synthèse bibliographique. Après une mise en contexte des enjeux de la recherche, une présentation générale des batteries Li-ion, Li-S et de leurs limites sont exposées. Une section est attitrée aux électrodes négatives à base de lithium, détaillant le phénomène de croissance dendritique et les divers paramètres qui le régissent, ainsi que les stratégies proposées dans la littérature pour l'endiguer. Ce chapitre se clôture par un passage en revue des techniques de caractérisation morphologique des électrodes de lithium métallique.

Le deuxième chapitre est dédié à la description des procédures expérimentales utilisées lors de cette thèse. Il débutera par une description de la technique d'électrodépôt DHBT ainsi que de la procédure d'imprégnation et des tests de mouillabilité au lithium fondu des films métalliques étudiés au chapitre 4. Les techniques de caractérisation morphologique *operando* par dilatométrie électrochimique et par microscopie optique, ainsi que les caractérisations électrochimiques en pile bouton sont aussi décrites. Pour finir, le montage et la préparation des échantillons destinés aux analyses par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X sont détaillés.

Le troisième chapitre porte sur l'étude dilatométrique de deux tissus de fibres de carbone 3D et une feuille de cuivre 2D utilisés en tant que substrats d'électrodes de lithium. Elle consiste en une comparaison des performances au cyclage des différents substrats et d'un suivi *operando* des variations de volume. L'impact de la porosité des matrices carbonées sur la cyclabilité du lithium est mis en évidence dans cette partie. Les difficultés d'imprégnation au lithium fondu de ces substrats y sont aussi abordées.

Le quatrième et dernier chapitre de cette thèse présente l'étude de films métalliques 3D à base de nickel et/ou de zinc, synthétisés par une technique d'électrodépôt DHBT, puis utilisés en tant que matrice structurante pour le lithium métal. L'impact de la porosité, de la composition et du précyclage sur les performances électrochimiques est investigué.

Chapitre I : Étude bibliographique

1. Contexte de la recherche

Les problématiques liées à l'environnement et au réchauffement climatique sont majeures et cruciales au sein de nos sociétés. Depuis la révolution industrielle au XIX^e siècle, les émissions de gaz à effet de serre (GES) imputées à l'activité humaine n'ont de cesse d'augmenter. La principale cause est la combustion des énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz), qui relâche massivement du CO₂ dans l'atmosphère (voir **figure I.1**). En 2018, le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat publie un rapport qui anticipe un réchauffement minimum de 1,5 °C d'ici 2030 à 2050. **[1]** Une hausse trop importante de la température sur cette période pouvant avoir des conséquences dramatiques sur l'environnement, les gouvernances internationales ont fixé comme objectif, lors des accords de Paris, de garder la hausse de température bien en deçà de 2 °C, et si possible, de la limiter à 1,5 °C, en réduisant leurs émissions de GES. **[2]**

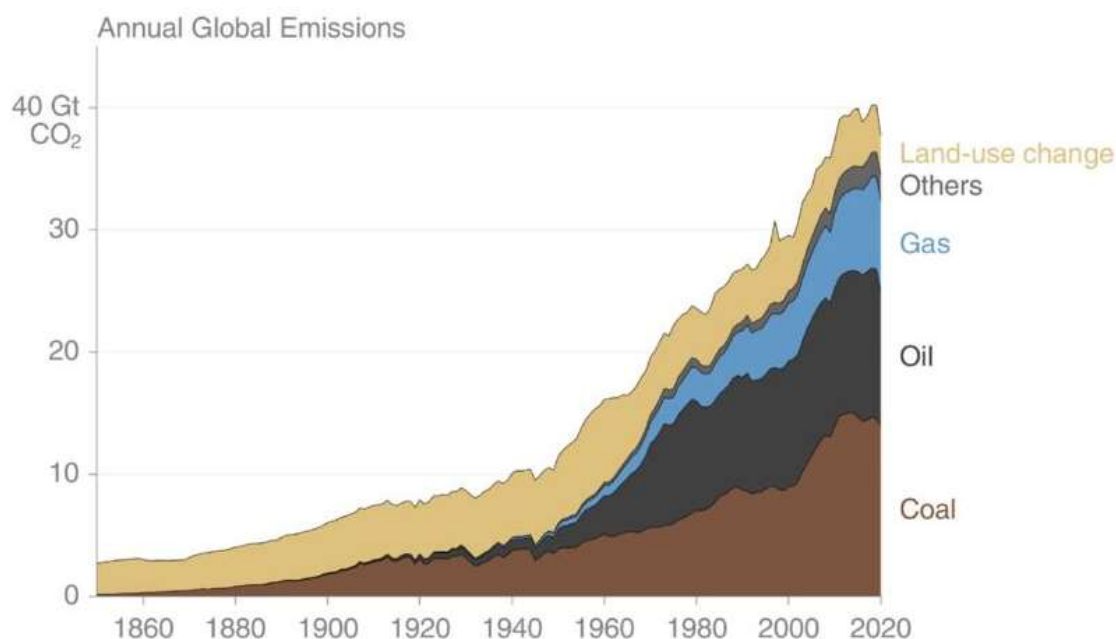


Figure I.1. Évolution des émissions globales en CO₂ depuis 1850. **[3,4]**

Pour répondre à cet objectif, il est donc nécessaire de diminuer la consommation des énergies fossiles qui représentent encore 85 % de la consommation mondiale en énergie primaire (voir **figure I.2**). Une part importante de la consommation est attribuée au chauffage et à la production d'électricité. Ainsi, pour réduire les émissions de GES de manière significative et durable, il convient d'encourager une transition des énergies fossiles vers des sources d'énergie dites « renouvelables » telles que le solaire, l'éolien ou encore l'hydraulique. Cependant, ces

énergies souffrent d'intermittences temporelles et de disparités géographiques, ce qui demande une gestion intelligente de la production ainsi que des systèmes de stockage d'énergie performants.

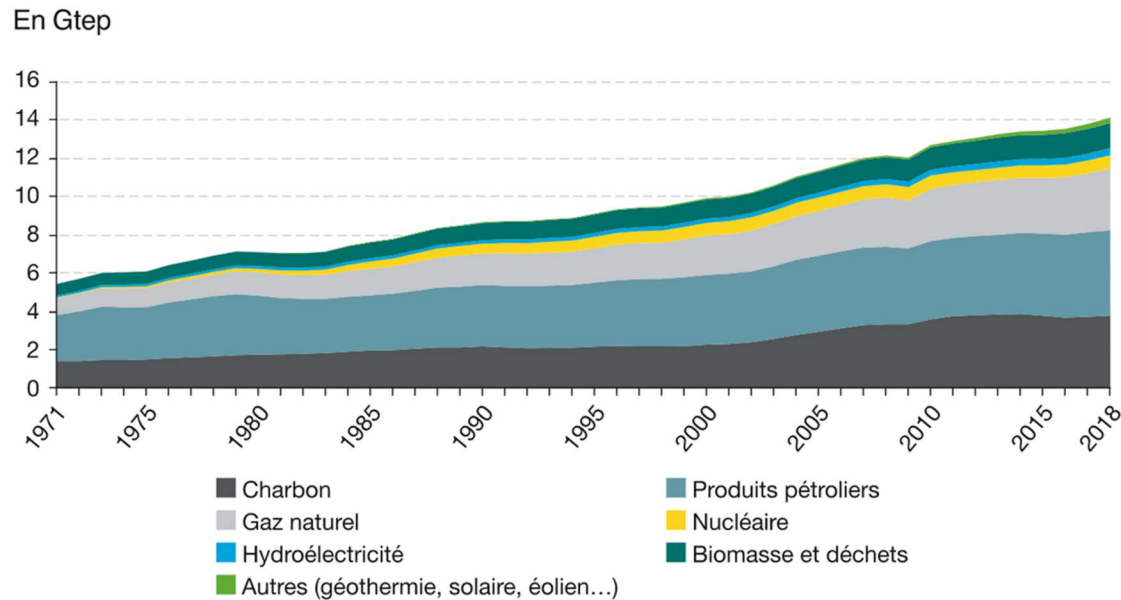


Figure I.2. Consommation mondiale d'énergie primaire. [5]

Dans ce même contexte, des efforts sont menés dans le secteur des transports qui est la seconde source d'émissions de CO₂ mondiale, avant l'industrie. [6] Ainsi, la Commission européenne estime qu'il est nécessaire d'électrifier 68 à 72 % du parc automobile d'ici à 2050 pour atteindre son objectif climatique à long terme, soit une réduction de 60 % des émissions totales des transports par rapport aux niveaux de 1990. [7] Au Québec, le secteur des transports représente la première source d'émissions de GES du fait que la production d'électricité est assurée à 94 % par des ressources hydroélectriques. [8,9] Le Québec porte donc une attention particulière à ce secteur qui a récemment dépassé le cap des 100 000 véhicules électriques (VE) (en 2021). Le gouvernement québécois se fixe l'objectif de voir 1,5 million de VE au sein de son parc automobile, soit environ 30 % des véhicules sur ses routes d'ici 2030. [10] Cette transition sera facilitée si les systèmes de stockage d'énergie électrique des VEs leur donnent une autonomie similaire à celle des véhicules à moteur thermique.

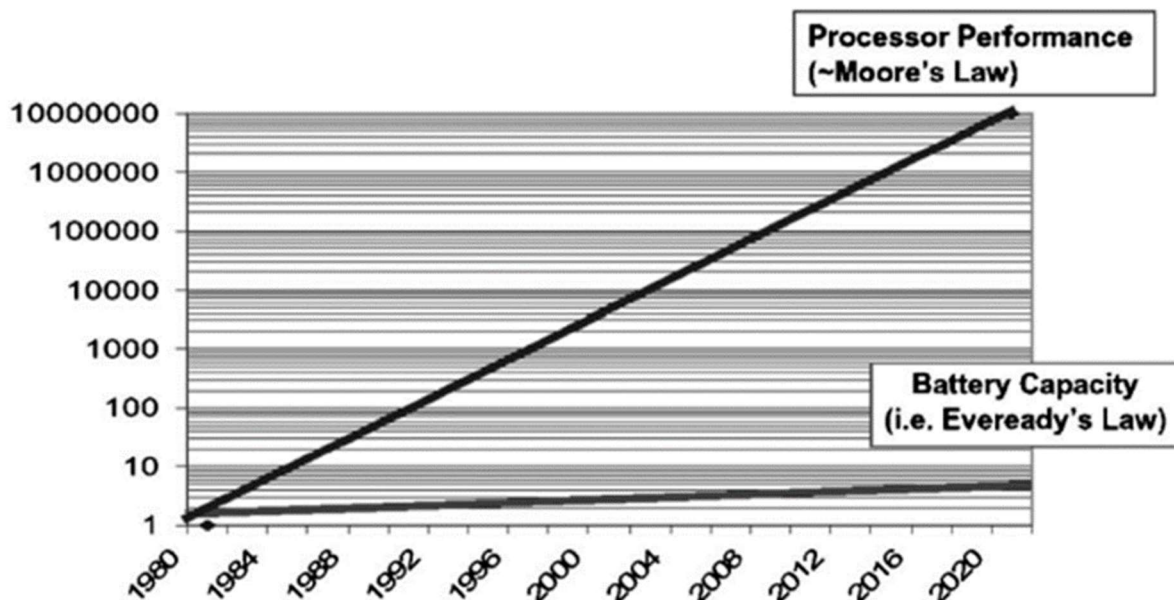


Figure I.3. Capacité de la batterie par rapport aux performances du processeur. [11]

D'autre part, l'électronique et les technologies portables, telles que les ordinateurs, les tablettes, les téléphones sont de plus en plus présents dans nos sociétés. De plus, le développement de ces technologies est dû en partie à l'augmentation continue et exponentielle de la puissance de calcul des processeurs qui a tendance à doubler tous les deux ans lors des dernières décennies. Cette tendance est appelée loi de Moore et il s'agit d'un concept empirique basé sur l'observation. Cependant, cette loi semble se réaliser principalement dans le domaine des technologies informatiques. Or, ces technologies sont très exigeantes en termes d'autonomie, de puissance, de fiabilité et de coût. Pour répondre à ces exigences, il est nécessaire d'investir des efforts conséquents notamment dans le domaine du stockage de l'énergie et tout particulièrement des batteries, dont les progrès ne suivent malheureusement pas la même tendance (voir **figure I.3.**). [11,12]

En somme, les batteries ont un rôle majeur dans les stratégies de transition énergétique en vue de réduire l'impact des rejets de GES par l'activité humaine. Aussi, les technologies portables, qui suivent un rythme de développement effréné, nécessitent des batteries de plus en plus performantes. Il est donc nécessaire, pour satisfaire à ces différentes demandes, d'améliorer les technologies de batteries.

2. Les batteries Li-ion

Il existe un large choix d'accumulateurs sur le marché tel que les accumulateurs plomb-acide, nickel-cadmium, nickel-hydrure métallique ou encore lithium-ion (Li-ion). [13] Ce marché est actuellement dominé par les batteries Li-ion, dont les performances avantageuses du point de vue de la densité d'énergie, de la puissance et de la sécurité (cf. **figure I.4**) ont permis à cette technologie de s'affirmer tout particulièrement dans le secteur des communications, des ordinateurs portables, mais aussi des véhicules électriques. [14,15]

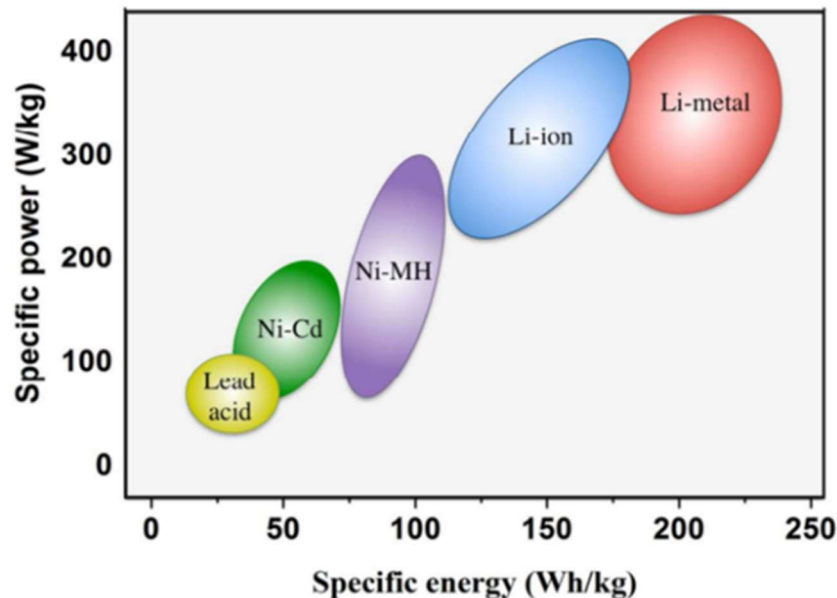


Figure I.4.

Comparaison des différentes technologies de batterie en termes de densité d'énergie gravimétrique et de puissance gravimétrique. [16]

La batterie lithium-ion connaît un succès depuis la commercialisation par Sony de la toute première du genre destinée au secteur de l'électronique en 1991. Le dispositif développé par la société multinationale japonaise est constitué d'une électrode négative de graphite et d'une électrode positive d'oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2).

Depuis cette innovation, le principe de fonctionnement de ce système n'a pas changé. Il est constitué de deux électrodes d'insertion d'ion Li^+ cloisonnées par un séparateur imbibé d'électrolyte qui permet la migration des ions entre les deux pôles. Classiquement, l'électrode positive est un oxyde de métal de transition lithié (LiMO_2 , avec $\text{M}=\text{Co}$, $\text{Mn}\dots$) et l'électrode négative est du carbone graphitique (**Figure I.5**). Un sel de LiPF_6 dans un mélange de carbonate est généralement utilisé comme électrolyte. [17] Ainsi lors de la charge, le LiMO_2 s'oxyde libérant des électrons et des ions Li^+ (désinsertion). Ces derniers diffusent à travers l'électrolyte pour aller

s'insérer dans une électrode de graphite. Le phénomène inverse survient lors de la décharge. Ce mouvement de balancier des ions lithium entre les électrodes a octroyé à ce mécanisme l'appellation de « rocking-chair ». [15]

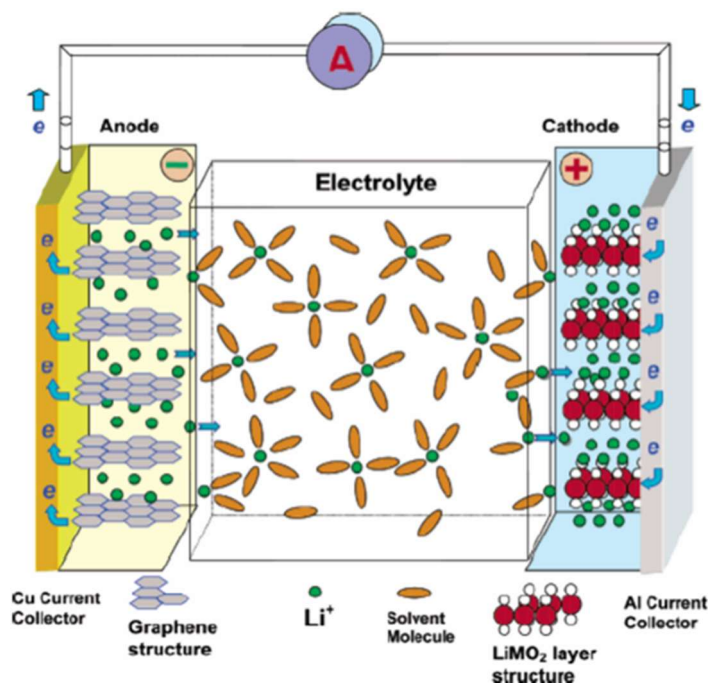


Figure I.5. Schéma de fonctionnement d'une batterie lithium-ion lors de la décharge. [18]

Les réactions qui sont impliquées lors de la décharge dans le système décrit précédemment sont présentées dans les équations suivantes et sont inversées lors de la charge :

À l'électrode négative de graphite (anode) : $\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow x\text{Li}^+ + x\text{e}^- + 6\text{C}$.

À l'électrode positive de Li_xMO_2 (cathode) : $x\text{Li}^+ + x\text{e}^- + \text{Li}_{(1-x)}\text{MO}_2 \rightarrow \text{LiMO}_2$.

Bien que largement présente dans de très nombreux dispositifs portables, la batterie Li-ion (BLI) se retrouve dépassée en matière de densité d'énergie (~250-300 Wh/kg) par les progrès de l'industrie informatique. De plus, comme indiqué précédemment, des défis majeurs se présentent tels que la gestion des sources d'énergies renouvelables, mais aussi le développement de véhicules électriques performants permettant de remplacer les véhicules thermiques. [19] Les BLI atteignent leurs limites. Il est donc nécessaire de s'orienter vers des technologies de stockage électrochimique plus prometteuses. [15,20]

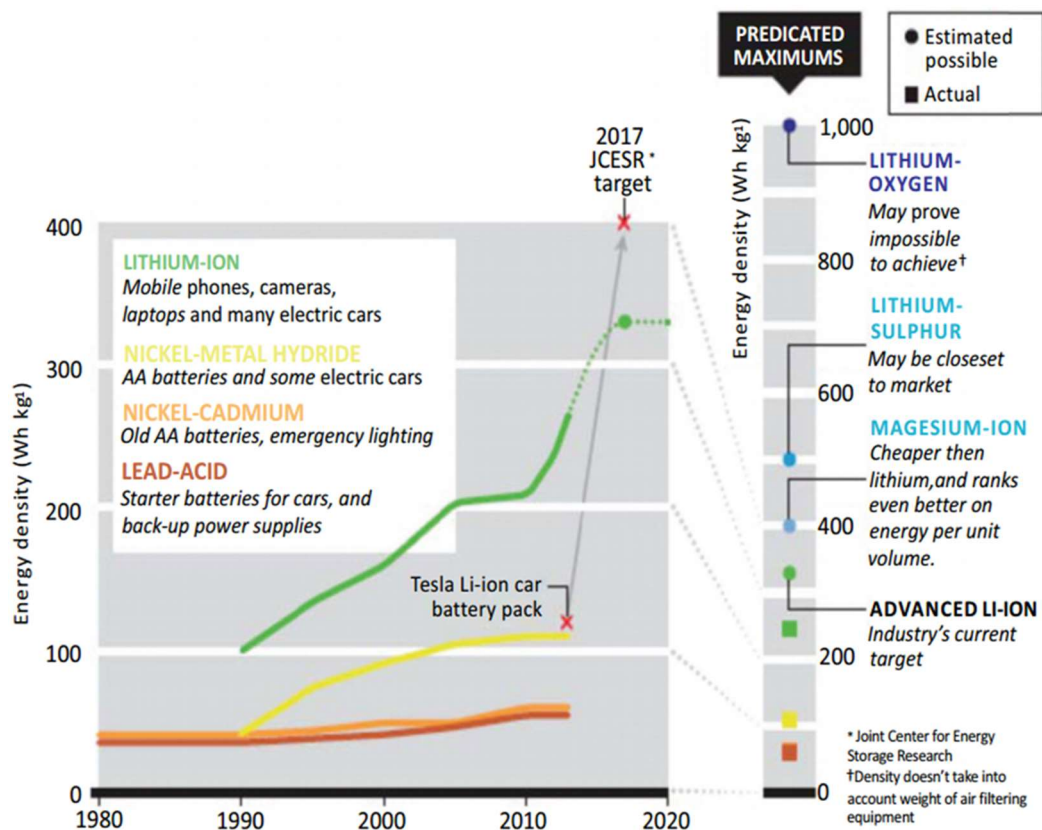


Figure 1.6. Comparatif des évolutions de la densité d'énergie massique de différents systèmes de stockage électrochimique. [21]

La limite de densité d'énergie des systèmes Li-ion est principalement due à l'utilisation de matériaux d'insertion. En effet, les matériaux d'insertion ont un nombre relativement faible de sites cristallographiques pour le stockage des ions lithium. Il est donc préférable de faire usage de matériaux de conversion qui impliquent plus d'électrons par unité de masse dans leur processus électrochimique. Dans ce sens, deux technologies se démarquent dans la littérature : les batteries lithium-air et lithium-soufre (Li-S). [22-25] Le système Li-air possède une densité d'énergie théorique plus élevée que le Li-S (~3500 Wh/kg et ~2600 Wh/kg respectivement). [23,25,26,27] Cependant, les batteries Li/S sont plus proches d'être commercialisées car les verrous technologiques sont moins importants par rapport aux batteries Li-air. En effet, la technologie Li-air fait face à de nombreux problèmes très complexes non résolus, en particulier concernant les cinétiques et la réversibilité des réactions de charge/décharge à l'électrode positive. Néanmoins, ces deux technologies de stockage nécessitent l'usage de lithium métallique à l'électrode négative qui soulève des problématiques communes. La question de l'anode de lithium métallique est donc aux centres des préoccupations. [22-24] Comme l'indique la

Figure I.6, la technologie Li/S est proche de la commercialisation et serait capable de fournir une densité d'énergie jusqu'à deux fois supérieure à celle des batteries Li-ion les plus performantes. **[21,25]** De plus, l'usage du soufre, qui est un matériau très abondant et peu cher, permettrait de réduire considérablement le coût de fabrication. Bien que présentant de nombreux avantages, des obstacles à la commercialisation d'un tel dispositif perdurent.

Dans la prochaine partie, nous nous focaliserons sur le fonctionnement des batteries Li/S, puis nous exposerons les obstacles et les limites actuelles de cette technologie. Enfin, nous présenterons une vue d'ensemble des stratégies mises en place dans la littérature dans le but de résoudre les différentes problématiques. Nous porterons un égard tout particulier à l'état de l'art concernant l'électrode à base de lithium métallique destinée aux batteries Li/S, car elle constitue le sujet principal de cette thèse.

3. Les batteries Lithium-Soufre

3.1. Généralités

Le premier usage du soufre comme matériau d'électrode positive revient à Herbet et Ulam en 1962. [28] Mais c'est seulement depuis le début des années 2000 que son importance technologique est reconnue. Avec l'augmentation de la demande du secteur des technologies portables, de l'automobile et des énergies vertes, la batterie Li-S a connu un regain d'intérêt important depuis 2009 tant dans l'académique que dans l'industrie. [25,29,30] En effet, lors de ces deux dernières décennies, des efforts ont été fournis par le milieu académique pour améliorer la capacité spécifique/volumique, la cinétique de charge/décharge et la tenue au cyclage. [31,33-36] Du côté de l'industrie émergent de plus en plus de prototypes de batterie Li/S destinés à leur utilisation dans des systèmes pilotes notamment dans le secteur militaire. [37-39]

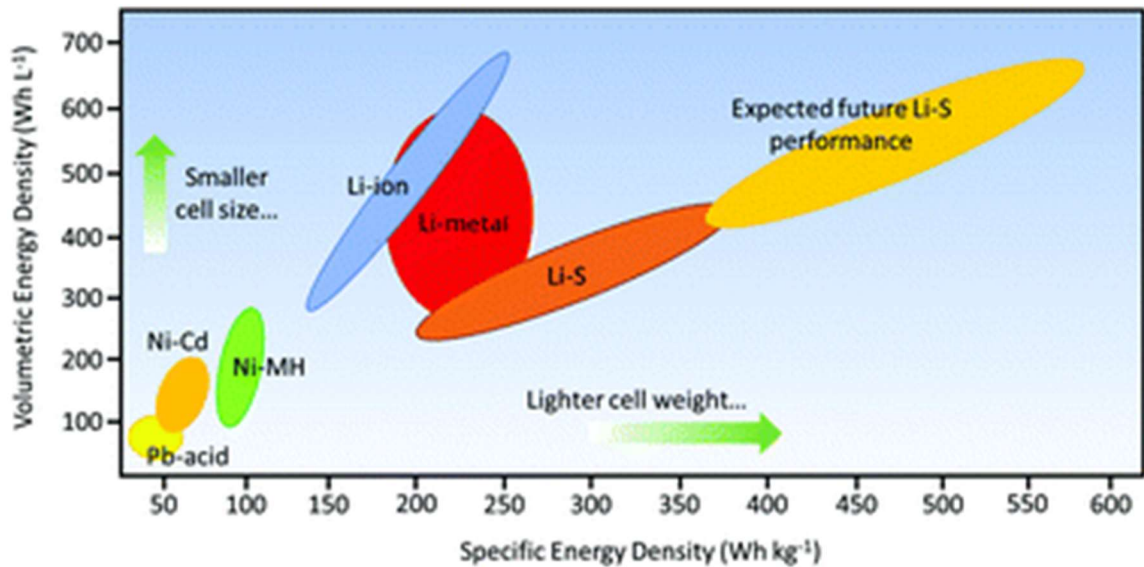


Figure 1.7. Capacité de stockage d'énergie des cellules lithium-soufre par rapport à d'autres cellules. [40]

Cet intérêt pour la technologie Li/S est justifié par la densité d'énergie gravimétrique théorique de $\sim 2600 \text{ Wh kg}^{-1}$ que ce système pourrait délivrer. En plus d'être un élément abondant, peu coûteux et non toxique, le soufre a une capacité spécifique théorique très élevée (1672 mAh g^{-1}) qui représente presque 10 fois celle des matériaux d'électrodes positives classiques utilisés dans les batteries Li-ion ($\sim 170\text{-}200 \text{ mAh g}^{-1}$).

De plus, ce dispositif fait usage d'une anode de lithium métallique qui possède une capacité théorique de 3865 mAh g^{-1} . Actuellement, la densité d'énergie de cette technologie est

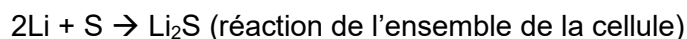
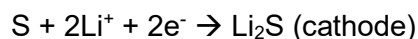
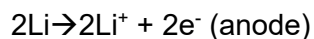
de $\sim 400 \text{ Wh kg}^{-1}$. Cette valeur est déjà nettement supérieure aux batteries Li-ion et l'on estime que le développement de cette technologie permettrait d'atteindre les 600 Wh kg^{-1} dans les prochaines années (**Figure I.7**).

3.2. Principe de fonctionnement

Une cellule Li-S classique est composée d'une électrode négative de lithium métallique (3860 mAh g^{-1} ou 2062 mAh cm^{-3}) et d'une électrode positive de soufre (1672 mAh g^{-1}). La capacité théorique de l'ensemble de la cellule est de 1167 mAh g^{-1} . [33] Un séparateur imbibé d'un électrolyte à base d'éther permet d'empêcher un court-circuit tout en permettant la diffusion des ions (**Figure I.8**). La cellule est initialement à l'état chargé. Le soufre étant un isolant électrique, il est nécessaire d'incorporer un additif de carbone conducteur ainsi qu'un liant polymère qui permet d'avoir une tenue mécanique entre les différents éléments de l'électrode.

Lors de la décharge, le lithium métallique (Li) est oxydé à l'électrode négative (anode) et libère des électrons et des ions Li^+ . Les ions lithium produits migrent vers l'électrode positive à travers l'électrolyte tandis que les électrons se déplacent vers l'électrode positive à travers le circuit électrique. C'est ainsi qu'est généré un courant électrique. Le soufre est réduit pour produire des sulfures de lithium à l'électrode positive. Les phénomènes inverses surviennent lors de la charge.

Les réactions électrochimiques survenant lors de la décharge sont les suivantes :



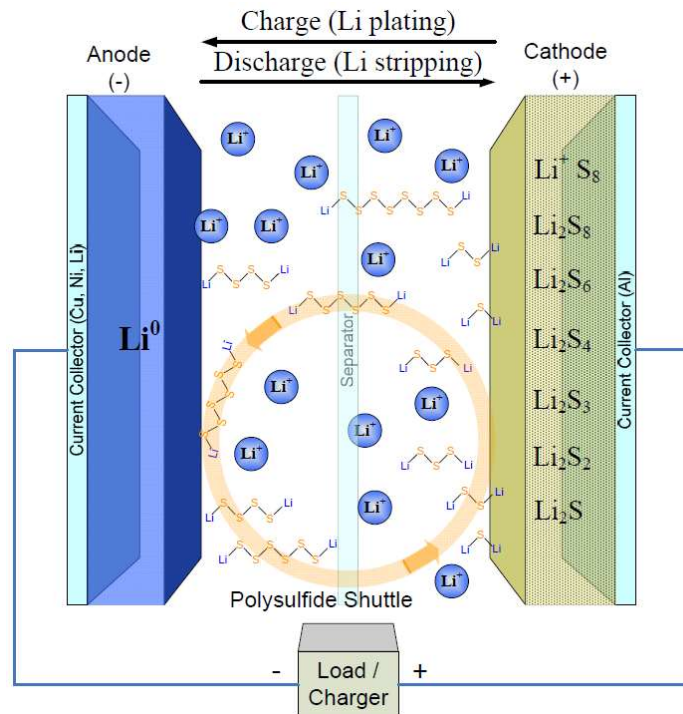


Figure I.8. Schéma de fonctionnement d'une batterie lithium-soufre. [41]

La réaction décrite précédemment est une simplification et ne rend pas compte des mécanismes complexes qui surviennent au cours des cycles. En effet, le soufre a tendance à la caténation et se présente sous la forme de longues chaînes monoatomiques linéaires ou cycliques. [32] À température ambiante, le soufre cristallise en sa forme allotropique la plus stable, le cyclo α -S₈ orthorhombique. Idéalement, lors de la décharge, le S₈ se réduit menant à l'ouverture du cycle et à la formation de polysulfures de lithium Li₂S_x d'ordre élevé ($6 < x \leq 8$). Au fur et à mesure de la réaction de décharge, des polysulfures de lithium Li₂S_x d'ordre faible ($2 < x \leq 6$) sont formés. Comme le montre la **figure I.9**, la formation de ces deux différents ordres de polysulfures de lithium est progressive, mais l'on peut distinguer clairement deux plateaux de potentiels différents. Dans les solvants à base d'éther, la réduction du S₈ en Li₂S₄ survient au premier plateau à 2,3 V vs Li/Li⁺ et le deuxième plateau à 2,1 V vs Li/Li⁺ correspond à la conversion de Li₂S₄ en Li₂S₂ pour former finalement Li₂S. La réaction de décharge a une tension moyenne de 2,15 V. [22,33,41]

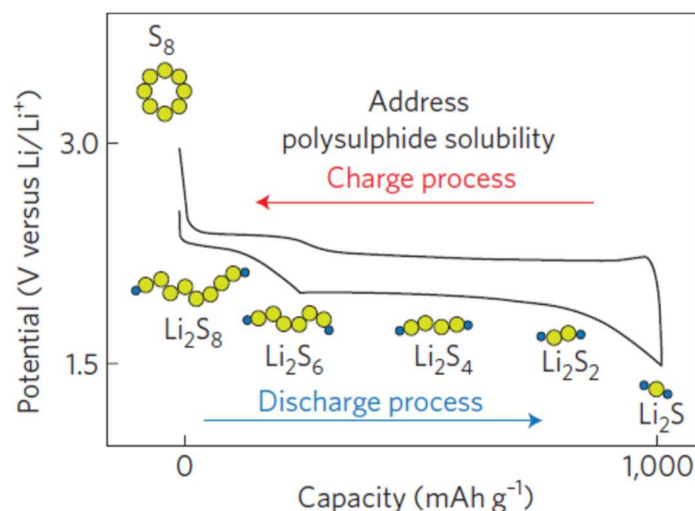


Figure 1.9. Courbe de profils de potentiel d'une cellule Li-S classique. [22]

Le rétrécissement des chaînes de polysulfure de lithium a une influence sur leur solubilité. En effet, la solubilité des polysulfures de lithium décroît avec la longueur de la chaîne. Cela conduit à des variations de volume importantes de l'électrode de soufre. Cette solubilité est critique du point de vue des performances de la cellule. En plus de soumettre l'électrode à des contraintes mécaniques importantes causant sa déstructuration, elle constitue une perte de la matière active irréversible notamment due à l'**effet navette** (« Shuttle effect ») entre l'électrode de soufre et l'électrode de lithium. Ce phénomène sera abordé ultérieurement dans ce chapitre.

Du côté de l'électrode de lithium métallique, il existe d'autres limitations octroyées à la forte réactivité du lithium. Le dépôt et la dissolution inhomogènes du lithium conduisent à des variations de volume importantes et à un comportement dendritique qui conduisent lorsque le cyclage est prolongé à la défaillance de l'électrode et de la batterie.

Ces différents verrous constituent des obstacles au développement et la commercialisation des systèmes Li-S. Il est donc important de bien comprendre ces phénomènes qui nuisent au potentiel de cette technologie prédit par la théorie.

Dans les prochaines parties, les différentes problématiques seront étudiées et les stratégies investiguées à la résolution de ces problèmes seront exposées, en portant une attention toute particulière à l'électrode de lithium qui constitue le sujet principal de notre thèse.

4. État de l'art des anodes de lithium métallique et stratégies employées au développement des systèmes Li-S

4.1. L'électrode négative de lithium métallique

L'utilisation du lithium métallique en tant qu'électrode négative remonte au début des recherches menées sur les batteries au lithium. On le retrouve dans les premières batteries au lithium rechargeables développées par Stanley Whittingham travaillant pour Exxon dans les années 1970. [42,43] Ces batteries étaient utilisées dans les montres numériques, les calculatrices et les dispositifs médicaux implantables. Par la suite, Moli Energy a commercialisé à la fin des années 1980 des batteries de Li avec du MoS_2 comme cathode avec d'excellentes performances. [15] Mais en 1989, le produit a été rappelé et retiré du marché à cause de problèmes de sécurité. [15,43] En effet, de nombreux accidents impliquant des feux causés par la formation de dendrites ont eu lieu. Pour résoudre ces problèmes de sécurité, de nombreux efforts ont été menés notamment par Mitsui et NEC qui ne se sont pas montrés concluants. [24,43] Finalement, l'industrie s'est tournée quelques années plus tard vers les anodes de graphite qui permettaient de résoudre ces problèmes de sécurité, mais au détriment de la capacité de stockage. Les matériaux d'intercalation arrivant à leurs limites de développement, les regards se tournent de nouveau vers les batteries Li métal dont les obstacles à surmonter restent inchangés : la sécurité d'usage et la cyclabilité.

4.1.1. Avantages et problématiques

L'anode de lithium métallique est un élément clé du système Li-S. Le lithium constitue la meilleure alternative des matériaux d'anode. En effet, ce matériau présente de nombreux avantages en raison de sa capacité spécifique théorique très élevée de 3860 mAh g^{-1} (ce qui représente 10 fois celle du graphite utilisé dans les batteries Li-ion), sa faible masse volumique de $0,534 \text{ g cm}^{-3}$ et son potentiel redox fortement négatif de $-3,04 \text{ V}$ vs une électrode standard d'hydrogène (ESH).

Cependant, la formation non contrôlée de dendrites de lithium lors des cycles de charge/décharge reste un verrou majeur à l'utilisation du lithium métallique dans des accumulateurs rechargeables. L'évolution d'une électrode de Li et la formation des dendrites sont décrites dans la **figure I.10**. Initialement, lorsque le lithium est en contact avec l'électrolyte, celui-ci réagit pour former une couche de passivation à sa surface appelée Solid Electrolyte Interphase (SEI). [44,45] Elle joue un rôle important sur la réactivité du Li qui sera explicité par la suite. [46] Lors du dépôt du Li, le changement de volume fissure la SEI qui expose ainsi du Li frais. La

réactivité du lithium au sein de ces fissures est nettement plus élevée et constitue ainsi des sites préférentiels de dépôt. À partir de ces fissures croissent des formes dendritiques. Lors de la dissolution, les dendrites de lithium se retrouvent étranglées puis isolées électriquement de l'électrode par la formation d'une SEI tout autour de la dendrite. Cette matière déconnectée appelée Li « mort » constitue une perte de matière irréversible. Le cyclage prolongé conduit à l'accumulation de lithium mort, à la formation d'une épaisse SEI, et aboutit à une électrode poreuse et déstructurée.

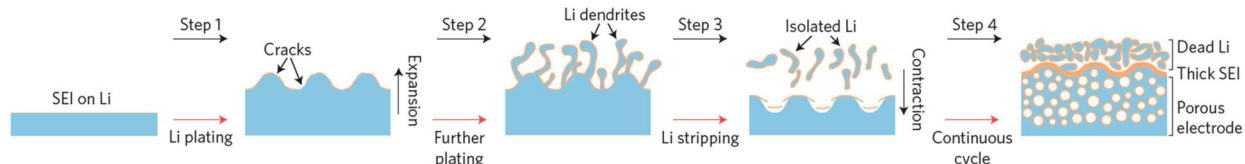


Figure I.10. Schéma représentant le processus de dépôt/dissolution du lithium métal. [47]

Le comportement dendritique du Li a des conséquences critiques sur les performances. En effet, il y a tout d'abord la possibilité de court-circuit lorsque les excroissances dendritiques traversent le séparateur et connectent l'anode à la cathode, créant ainsi un risque majeur de sécurité d'usage. De plus, la croissance dendritique augmente considérablement la surface spécifique de l'électrode induisant une perte irréversible de capacité (ainsi qu'une perte d'efficacité coulombique) due aux réactions parasites avec l'électrolyte et le lithium passivé. La formation de lithium mort est une autre source de perte de capacité et d'efficacité coulombique (CE). En effet, le lithium isolé électriquement est électrochimiquement mort, mais il demeure chimiquement actif du fait de sa surface spécifique élevée. De plus, l'accumulation de ces dendrites isolées forme une couche poreuse (appelée « mousse » de lithium). Cette couche poreuse combinée à l'épaississement de la SEI conduit à une augmentation de l'impédance causée par une mauvaise conductivité ionique et électrique. Pour finir, les variations importantes de volume lors des cycles de dépôt/décapage engendrent des contraintes mécaniques sur l'ensemble de la cellule.

Afin de traiter la formation des dendrites, il est nécessaire de comprendre les paramètres physiques et chimiques impliqués dans ce phénomène. Il est donc, tout d'abord, important de se pencher sur la SEI, la nucléation et la croissance des dendrites de lithium avant d'exposer les stratégies explorées dans la littérature pour remédier à ces différentes problématiques.

4.1.2. Comportement dendritique du lithium

a) Morphologies dendritiques :

Le terme de « dendrite » est un phénomène connu et assez commun en science des matériaux ou en électrochimie qui désigne généralement des structures en forme de fougère ou en flocon de neige dont la croissance survient au niveau des pointes. [48] Cependant, la morphologie dendritique du lithium est nettement différente de celles des autres métaux. En effet, la forme de base des dendrites est cylindrique ou fibreuse et la croissance s'effectue non seulement à la pointe, mais aussi à la base [49] et au niveau des plis [50]. Cette morphologie et ce mécanisme de croissance ont valu à la dendrite de lithium le nom de « moustache » [49] ou d'« aiguille » [50]. Bien que la forme de la dendrite de lithium soit cylindrique, l'agencement et l'orientation des dendrites varient et confèrent différentes morphologies au dépôt. Il existe trois principales morphologies des dendrites de lithium : la forme d'aiguille, la forme d'arbre et la forme de buisson ou aussi appelée mousse de lithium (voir **figure I.11**).

La forme de dendrite en aiguille (*cf* **figure I.11b**) est caractéristique du comportement dendritique du lithium et elle est à la base de toutes les autres morphologies citées (*cf* **figure I.11b-d**). Cette morphologie ne présente pas d'importantes ramifications et la croissance est orientée selon une direction préférentielle. La formation de cette morphologie dendritique est due à une croissance plus élevée au sommet que sur les flancs du dépôt. [50,51] Cette croissance est justifiée d'un point de vue cristallographique par l'anisotropie du cristal de lithium présentant des faces plus actives que d'autres [52], mais celle-ci est aussi liée à la présence de défauts, au sein de la SEI [51], situés au niveau des parties fines, des joints de grains ou de toutes inhomogénéités structurales ou chimiques dues aux précédents dépôts. Les dendrites en forme d'aiguilles est la plus susceptible de causer des courts-circuits, car elles sont généralement très longues et elles se fraient plus facilement un chemin à travers le séparateur.

Les morphologies en arbre [53,54] (**figure I.11c** et **figure I.16b**) et en buisson (**figure I.11d**) [53,55] ont 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 de la dendrite et une augmentation des défauts surviennent. [55] La croissance dans cette structure ne s'effectue pas nécessairement à la pointe, mais a plutôt lieu en de nombreux différents points au sein de la structure. Ces morphologies possèdent des surfaces spécifiques élevées ce qui conduit à une consommation élevée d'électrolyte et de Li pour former de la SEI et l'on observe des déconnexions massives du lithium lors de l'électrodissolution formant ainsi de grandes quantités de Li mort.

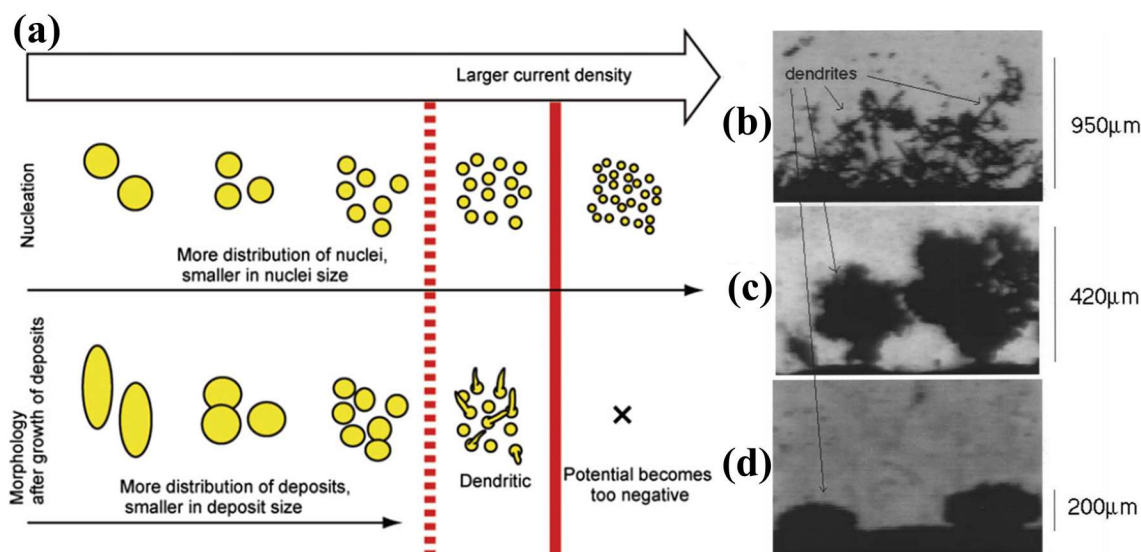


Figure I.11. (a) Schéma de l'effet de la densité de courant sur la distribution des noyaux de lithium et la morphologie de croissance du lithium. (Sano et coll. 2014 [56]) dendrites obtenues à différentes densités de courant : (b) $J = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ (dendrites en forme d'aiguille), (c) $J = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ (dendrites en forme d'arbre) et (d) $J = 1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ (dendrites en forme de buisson ou de mousse). (Brissot et coll. 1998 [53])

b) Facteurs et paramètres influençant le comportement dendritique :

Il a pu être mis en évidence que les morphologies du dépôt obtenues dépendent de différents paramètres tels que la densité de courant, la capacité déposée, la température ou encore la pression exercée sur l'électrode.

La densité de courant fait partie de ces facteurs dont l'impact sur la morphologie des dépôts en électrochimie est bien connu (cf **figure I.11a**). En effet, il existe des valeurs seuils de densité de courant qui influencent la distribution, la taille et la forme du dépôt dans une configuration de cellule et une formulation d'électrolyte données. Sano et coll. [56], entre autres, ont établi une corrélation entre la densité de courant et la morphologie du dépôt de Li. Ils constatent notamment que l'augmentation de la densité de courant s'accompagne d'une augmentation de la surtension de nucléation, ce qu'ils associent à une augmentation du nombre de sites de nucléation, mais aussi à une diminution de leur taille. Ce phénomène a pu être étudié notamment par Pei et coll. [57] qui concluent que la taille des points de nucléation de Li est proportionnelle à l'inverse de la surtension et que la densité numérique des noyaux est proportionnelle à la puissance cubique de la surtension. De plus, ils remarquent qu'à certaines densités de courant suffisamment basses, le dépôt est contrôlé par le transfert de charge et les noyaux de lithium poussent de manière semi-sphérique. [56] Inversement, lorsque la densité de

courant est suffisamment élevée, une croissance dendritique est observée. Cela est expliqué par le fait que le dépôt est contrôlé par la diffusion des ions lithium. Mais si la densité de courant dépasse un seuil où la diffusion est bien plus lente que la réduction des ions Li^+ , les électrons sont alors impliqués dans des réactions autres que le dépôt du lithium et de ce fait, un potentiel électrochimique très bas est observé. [56]

Il est généralement connu dans le domaine des batteries que de faibles densités de courant donnent lieu à des cyclages relativement stables et réversibles, alors qu'inversement les fortes densités de courant exacerbent les phénomènes et les réactions indésirables (tel que le comportement dendritique). D'autre part, la densité de courant a une grande influence sur la stabilité de la SEI comme l'illustre la **figure I.12a**. [58] Une forte densité de courant mène à un dépôt rapide et moins homogène du lithium (donc plus volumineux) qui exerce un stress mécanique sur la SEI et cela conduit à la formation de fissures exposant ainsi du lithium frais à l'électrolyte. En plus de consommer de nouveau du lithium pour reformer la SEI, cela cause des défauts dans la structure qui augmentent le comportement dendritique.

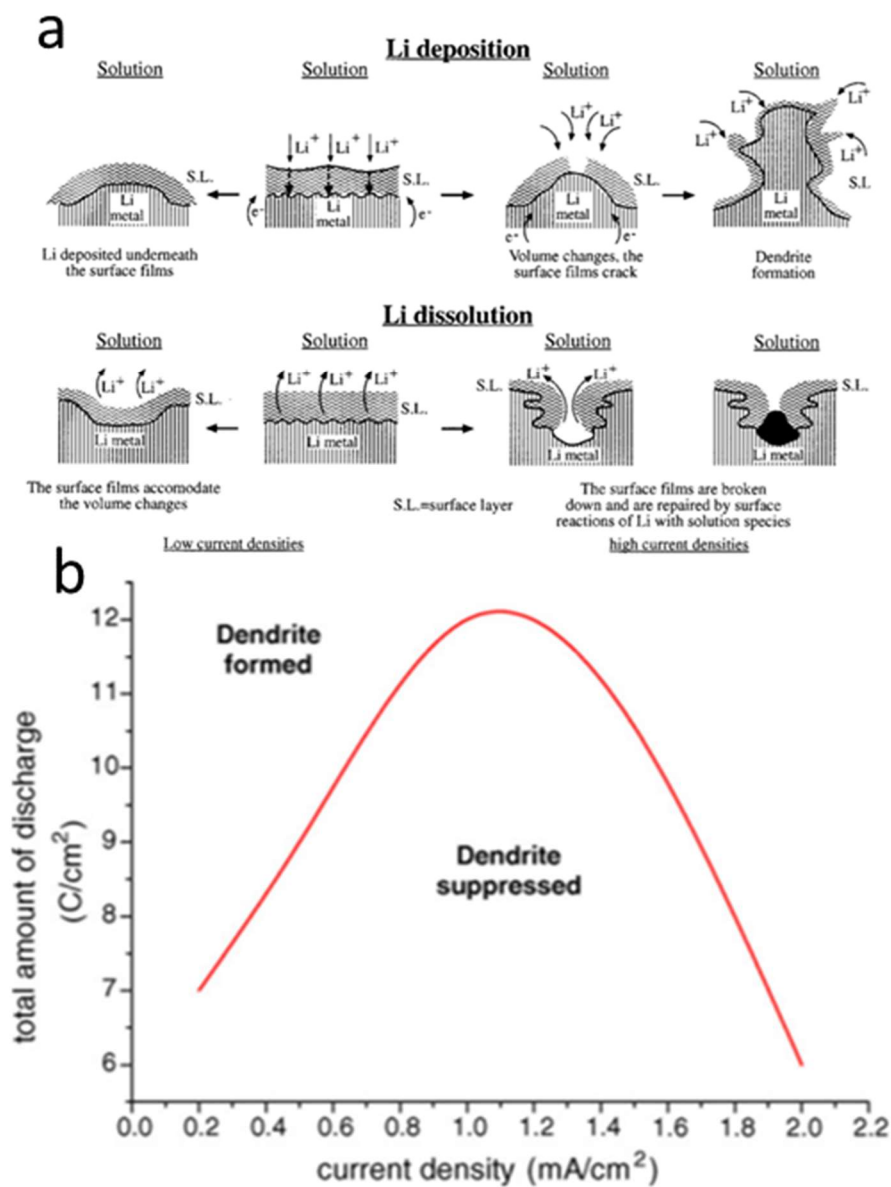


Figure I.12. (a) Illustration des phénomènes morphologiques développés sur les électrodes de lithium lors du dépôt et de la dissolution et les impacts sur la SEI (Cohen et coll. [58]). (b) Relation entre la décharge totale et les densités de courant sur la formation dendritique (Seong et coll. [59]).

La densité de courant est donc un paramètre important qui influence grandement la morphologie et les performances de l'électrode de lithium. Il a cependant été mis en évidence que la densité de courant et la quantité de décharge ont un effet combiné sur la formation des dendrites (voir **figure I.12b**). Seong et coll. [59] ont établi, par l'étude de poudre de lithium, qu'il

existe des conditions critiques de formation des dendrites qu'ils expriment à l'aide de l'équation empirique suivante :

$$Q = \frac{5.58133}{(1 - 1.0286J + J^2)}$$

où J est la densité de courant et Q est la quantité totale de décharge (dissolution). Cette équation peut être simplifiée comme suit $\{(J - 1)^2 + 1\}Q \approx 11$ et ils en ont conclu que lorsque $\{(J - 1)^2 + 1\}Q < 11$, la formation des dendrites est réprimée. [59]

La température peut aussi se révéler être un facteur déterminant sur la morphologie et l'apparence des dépôts en électrochimie. [60,61] 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. [62-69] De nombreux phénomènes et propriétés dépendent de la température telle que la viscosité de l'électrolyte, la dissociation des sels dans le solvant et l'épaisseur de la SEI. Ces propriétés influencent grandement la diffusion et les réactions des ions Li^+ à la surface de l'électrode et donc la morphologie du dépôt. Ota et coll. [65] ont pu examiner de manière convaincante l'effet de la température sur la morphologie du dépôt du lithium et sur les performances. Pour ce faire, ils ont effectué des dépôts de lithium sur un substrat de nickel à 0, 25 et 50 °C, en faisant usage de trois différentes formulations d'électrolyte, utilisant le même mélange de solvants de carbonate d'éthylène/tétrahydrofurane (1:1) avec soit du LiPF_6 , du $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ (LiTFSI) ou du $\text{C}_4\text{F}_{10}\text{LiNO}_4\text{S}_2$ (LiBETI) à une concentration de 1 M. Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) de ces dépôts sont exposées à la **figure I.13a**. Ils constatent qu'à 50 °C les particules formées sont larges, ce qui donne un aspect plus dense au dépôt pouvant même sembler plat dans le cas du LiPF_6 . Le constat inverse est fait pour les dépôts à 0 °C, où la taille des particules de lithium est nettement plus petite et il est possible d'observer une morphologie dendritique en forme d'aiguille dans les cas du LiPF_6 et LiTFSI. Du point de vue des performances, le lithium cyclé à 50 °C dans un électrolyte de LiPF_6 obtient une efficacité coulombique plus faible que les électrodes de lithium cyclées avec le LiTFSI et le LiBETI. Il est aussi possible de constater que les résistances du Li déposé avec les différentes formulations d'électrolyte varient clairement en fonction de la température (*cf figure I13b*). Des observations assez similaires de l'effet de la température sur la morphologie des dépôts de lithium ont été faites dans plusieurs études. [62,64,66-68] À partir de celles-ci, il est possible de dégager une tendance qui amène à la conclusion que l'augmentation de la température améliore la morphologie du

dépôt ainsi que l'efficacité coulombique du lithium alors que la diminution de la température aggrave le comportement dendritique et nuit grandement aux performances de l'électrode. [68] Néanmoins, il est nécessaire de prendre en compte la formulation d'électrolyte qui conditionne grandement l'effet de la température sur la formation de la SEI et la stabilité de cyclage du Li.

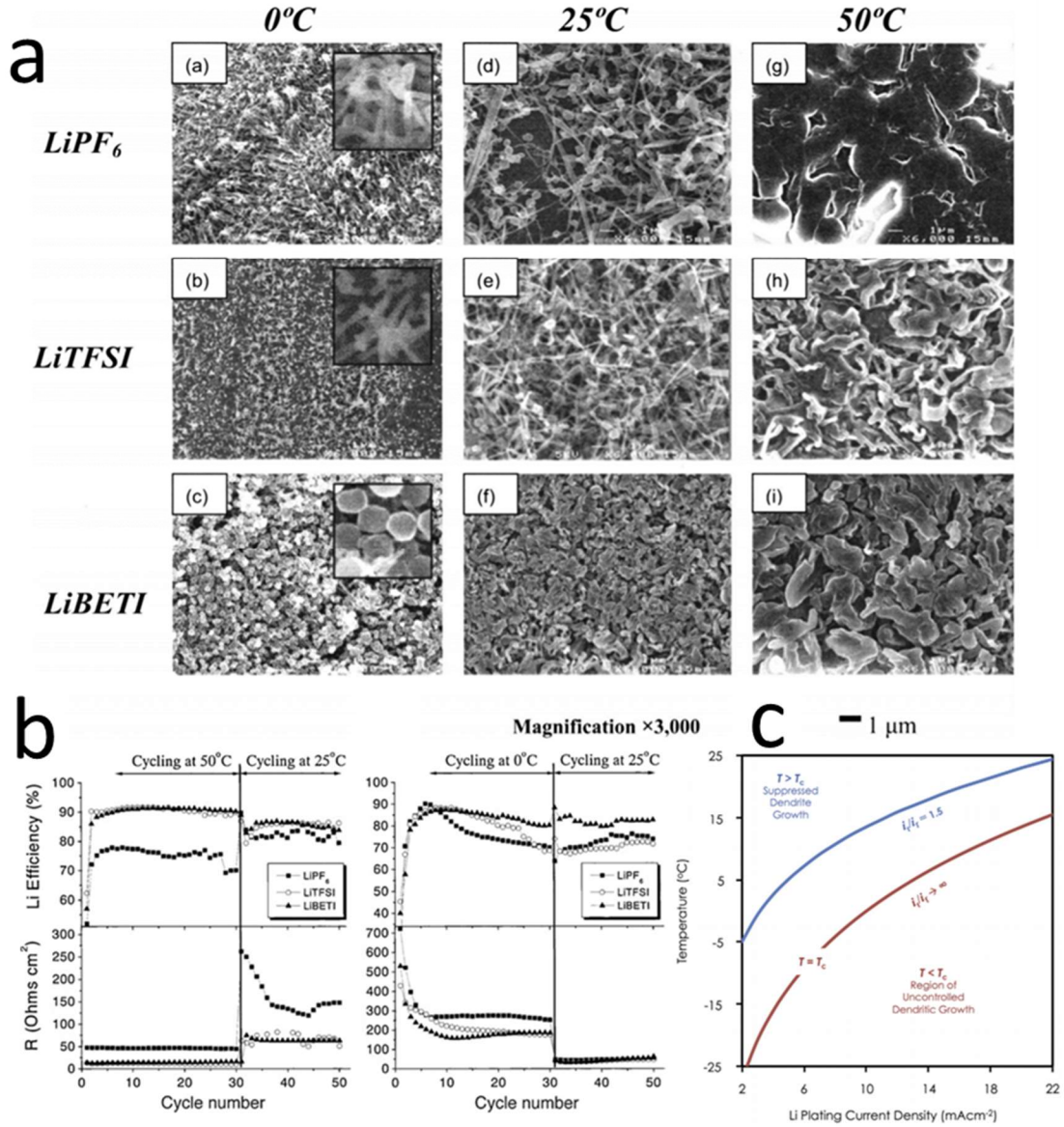


Figure I.13. (a) Images MEB de dépôt de Li dans des électrolytes contenant différents sels et à différentes températures et (b) efficacité de dépôt de Li et impédance de ces dépôts. (Ota et coll. [64]) (c) Graphique illustrant l'impact de la densité de courant pour des températures sous-ambiantes sur le dépôt de lithium. (Johan Akolkar [69])

Johan Akolkar [69] a développé un modèle basé sur un cadre de diffusion-réaction qui rend possible de quantifier le taux de croissance dendritique lors de l'électrodépôt du Li à des

températures inférieures à 25 °C. Ce modèle permet d'obtenir ainsi des conditions critiques de formation de dendrites (*cf* **figure I.13c**). Il démontre que l'abaissement de la température a pour effet d'augmenter la résistance de diffusion des ions lithium et de diminuer l'épaisseur du film de SEI conduisant à des conditions favorables à la formation de dendrites lors de l'électrodépôt de lithium. [69]

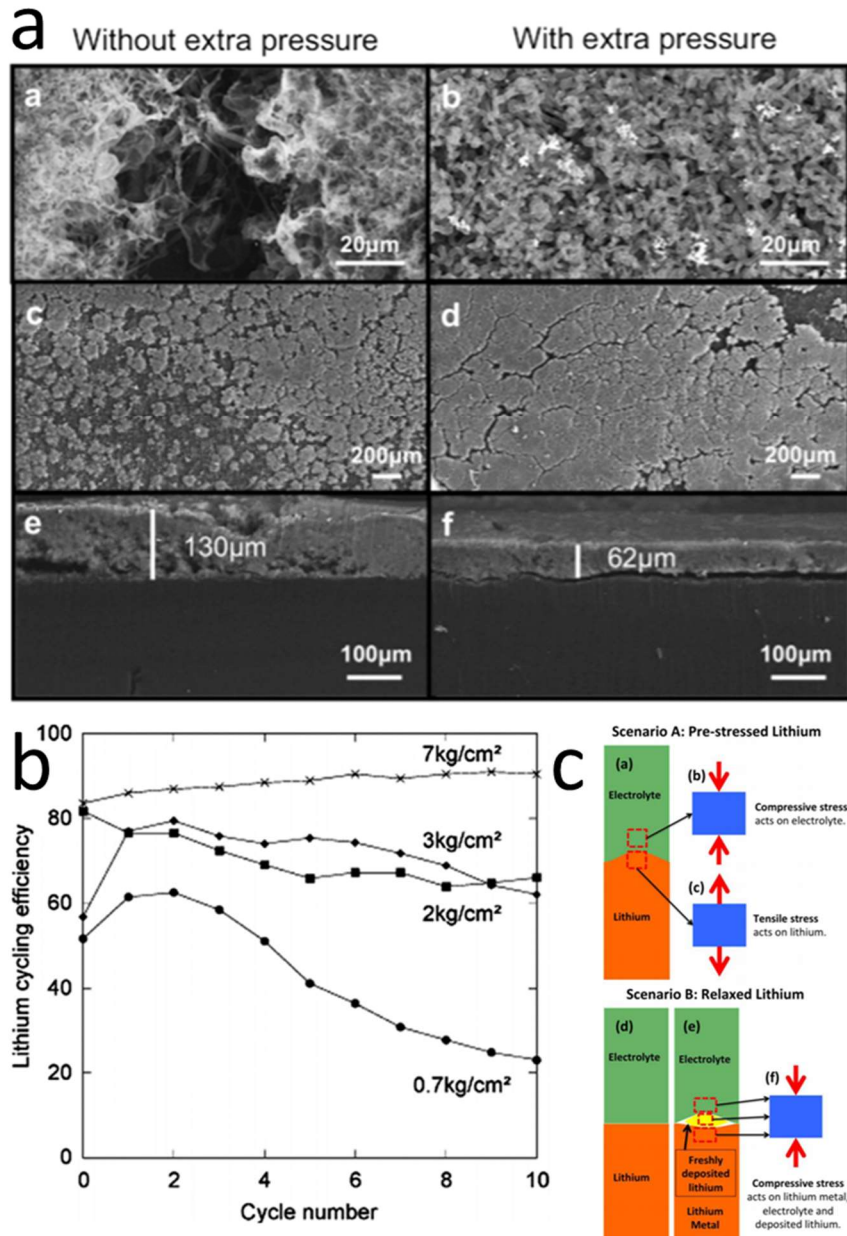


Figure I.14. (a) Images SEM des microstructures de Li formées sous différentes pressions externes appliquées (Chang et coll. [72]), (b) Influence de la pression interne sur l'efficacité du cyclage du lithium dans EC/DMC-LiPF₆ (Girault et coll. [63]) (c) Représentation schématique de deux scénarios différents observés à l'interface lithium métal-électrolyte. Scénario A : Li précontraint (analysé par Monroe et Newman [74]) et Scénario B : état initial détendu du lithium métal (Barai et coll. [70]).

D'autre part, la pression a aussi un impact majeur sur les performances et le comportement de l'électrode de Li. [63,70-73] En effet, la porosité et la compacité du lithium sont clairement influencées par la pression exercée sur l'électrode. Or, ces deux paramètres conditionnent la surface de lithium exposée à l'électrolyte. Une faible surface exposée est préférable, car elle implique une formation plus faible de SEI et un meilleur contact électrique du lithium avec le collecteur de courant. Du point de vue des performances, cela se traduit par une amélioration de l'efficacité coulombique de l'électrode. Ainsi, si une pression est appliquée sur l'électrode de lithium, cela induit une diminution de la surface exposée, mais aussi une inhibition de la croissance dendritique. Par ailleurs, l'empilement des différentes pièces qui constituent la cellule scellée (collecteur de courant, séparateur, électrolyte, électrodes, ressort...) implique une pression nécessaire au bon fonctionnement des batteries généralement. [71,72-73]

Cette amélioration des performances a notamment été observée par Hirai et coll. [71] grâce à l'usage de piles boutons (« coin-cell ») sur lesquelles sont appliquées différentes pressions à l'aide d'une presse hydraulique. Les cellules sont composées d'une anode de lithium et d'une cathode de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ avec différentes formulations d'électrolyte composées de mélanges de divers sels de lithium (LiAsF_6 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3) et solvants (EC, carbonate de propylène [PC], 2MeTHF). Il a été constaté que l'augmentation de la pression appliquée sur la cellule résulte systématiquement à une amélioration de la CE durant le cyclage. De plus, il a été observé que le lithium est déposé de façon dense et uniforme suggérant une diminution de lithium isolé (lithium mort), ce qui explique ces améliorations.

Chang et coll. [72] ont étudié les effets de la pression induite par l'empilement de la cellule en utilisant des bag-cells. Deux différentes pressions ont été exercées sur deux cellules effectuant un dépôt de lithium à une densité de courant de $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ pendant 240 minutes utilisant un électrolyte contenant 1M de LiPF_6 dans un mélange d'EC/DEC. Il a été prouvé grâce à l'observation d'images MEB que la densité relative de la couche de lithium était environ deux fois plus grande lorsqu'une pression externe est appliquée à la bag-cell (voir la **figure I.14a**).

Girauld et coll. [63] ont quant à eux étudié l'effet de la pression sur les performances du lithium en cellule symétrique ($\text{Li}||\text{Li}$) avec un électrolyte de LiPF_6 EC-DMC dans des cellules Swagelok en utilisant des ressorts hélicoïdaux appliquant différentes pressions. Ils remarquent que la CE augmente de 60 % à 90 % en faisant varier la pression de 0.7 kg/cm^2 à 7 kg/cm^2 (voir

figure I.14b). Il est aussi constaté, comme précédemment, que l'amélioration de ces performances est accompagnée d'un dépôt dense du lithium.

Du point de vue de la théorie, Monroe et Newman [74] sont les premiers à évoquer les effets des forces mécaniques sur le comportement dendritique. Ils supposent, en prenant compte uniquement des conditions de précontraintes, que la tension superficielle empêche la croissance de la rugosité interfaciale. Cela n'est possible que par l'utilisation d'électrolytes possédant des modules de rigidité très élevés (deux fois plus grand que le Li métal). Dans la continuité des travaux menés par Monroe et Newman, mais sur la base d'un scénario différent, une publication plus récente de Barai et coll. [70] rend plus spécifiquement compte du rôle de la pression sur le dépôt de lithium, tout en soulignant l'importance d'inclure la distribution de la densité de courant pour déterminer avec plus de précision les forces mécaniques nécessaires à l'entrave de la croissance de dendrites. Dans ce scénario, il n'a pas été pris en compte les contraintes de surface préexistante et se concentre donc sur la contrainte de compression au niveau de l'électrode, de l'électrolyte et du lithium néo-déposé. À partir de ce modèle, les simulations ont mis en évidence que l'application de forces mécaniques conduit à l'atténuation des saillies dendritiques à faible courant. Ces deux scénarios sont illustrés en **figure I.14c**.

c) Modélisation du comportement dendritique :

De nombreux modèles existent dans la littérature pour expliquer le comportement dendritique des métaux qui est un phénomène assez commun. En effet, de nombreux métaux tels que le zinc, l'argent ou encore l'étain présentent des morphologies ramifiées dans des conditions d'électrodépôt données. [75] Cependant, la plupart des modèles négligent l'impact de la SEI dans le mécanisme de croissance dendritique du lithium. Dans une revue écrite en 2014, Li et coll. classent ces modèles en trois catégories. [79]

i) Le modèle de tension superficielle :

Ce modèle a été introduit pour la première fois en 1962 par Barton et Bockris [80] pour l'étude des conditions de nucléation des dendrites et la vitesse de croissance du dépôt d'argent dans des électrolytes liquides. Par la suite, Monroe et Newman [74,81] ont adapté les travaux de Barton et Bockris aux systèmes Li/Polymère.

Ce modèle décrit la tension superficielle comme étant l'une des forces motrices de la croissance de la dendrite. Les saillies à la surface sont considérées comme des points chauds de dépôt. En effet, en supposant que la pointe de la dendrite est un hémisphère statique, l'électrodépôt est plus rapide sur les protubérances que sur les surfaces planes, car des champs électriques et ioniques y sont concentrés. La pointe développe sa propre couche de diffusion indépendamment de la diffusion globale linéaire (cf **figure I.15**) et ainsi la saillie préliminaire croît à travers la couche de diffusion du substrat. Une densité de courant critique ainsi qu'une surtension pour l'initiation peuvent être déterminées en fonction de la pureté de la solution et de la concentration en ions.

Dans ce modèle, c'est donc l'inhomogénéité et la présence de défauts sur la surface de l'électrode de lithium qui causent la croissance des dendrites, car les charges électriques ont tendance à s'accumuler sur les saillies où les ions Li^+ sont plus susceptibles de se déposer en raison des charges électriques importantes.

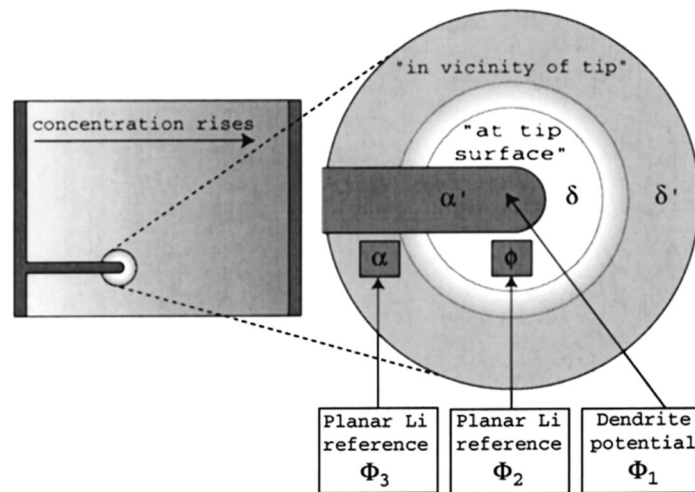


Figure I.15.

Diagramme de la région proche de la pointe de la dendrite (Monroe et Newman [74]).

ii) Le modèle de simulation de statistique brownienne :

Ce modèle de simulation se concentre sur la compétition entre le transport ionique et la réduction du lithium. Il est dérivé du modèle classique d'agrégation par diffusion limitée (DLA). [57]

Dans ce modèle de simulation, on considère qu'un ou de multiples ions mobiles sont distribués et se déplacent aléatoirement (mouvement brownien) dans des conditions spécifiques dans le domaine de simulation. Il est possible d'y ajouter les effets liés à l'électro-migration et à la convection. On détermine une région active contenant quelques sites actifs distribués de manière aléatoire où le dépôt des ions est possible. Lorsque les ions mobiles s'approchent des sites actifs, ils ont une probabilité P_s de se déposer. La valeur de P_s rend compte de l'équilibre entre le taux de réactions électrochimiques et le transport des ions. Ainsi, lorsque la probabilité de dépôt est faible, le transport des ions Li^+ domine et les cations s'approchent du substrat ce qui conduit à un dépôt dense. Mais lorsque l'ion Li^+ s'approche d'un site où le taux de réactions chimiques de dépôt est relativement grand par rapport au transport cationique, alors le taux de dépôt augmente au sommet de la structure en croissance menant à la formation d'une dendrite.

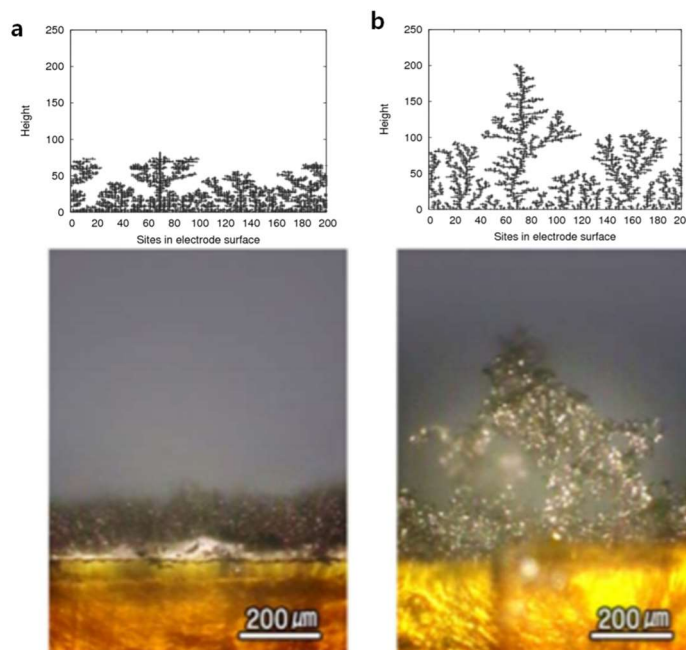


Figure I.16. Exemple de l'utilisation du modèle statistique DLA pour la simulation de la croissance dendritique dans : **(a)** une solution contenant 1 M de LiTFSI dans DME, **(b)** une solution contenant 1 M de LiTFSI dans tetraglyme. [54]

La valeur de P_s est complexe à déterminer, car elle tient compte de nombreux paramètres tels que la surtension, le courant limite, la densité de courant d'échange et de la concentration de l'électrolyte. [79]

iii) Le modèle de Chazalviel :

Chazalviel et coll. ont développé dans les années 1990 un modèle qui décrit l'initiation de la croissance dendritique induite par un processus d'électrodépôt limité par l'électromigration autre que la diffusion. [75-78] En outre, ils concluent que lorsqu'on applique un champ électrique élevé à la cellule au cours de l'électrodépôt, la concentration anionique près de l'électrode positive est nulle. Cela forme localement une charge positive violant l'électroneutralité.

Ce modèle est régi par la densité de courant critique J^* , et lorsqu'elle est atteinte, le courant ne peut être maintenu que pendant une certaine période appelée le temps/période de Sand (τ_s) [78], après quoi, les cations s'épuisent dans l'électrolyte brisant la neutralité électrique à la surface de l'électrode où s'effectue le dépôt. Cela accumule une charge positive localisée, entraînant la formation de dépôts métalliques ramifiés.

Le temps de Sand τ_s s'exprime comme suit [78] :

$$\tau_s = \pi D \left(\frac{C_0 e z_c}{2J} \right)^2 \left(\frac{\mu_a + \mu_c}{\mu_a} \right)^2$$

où μ_c et μ_a sont des mobilités cationiques et anioniques, e est la charge électronique, J est la densité de courant, z_c est le nombre de charges cationiques et C_0 est la concentration initiale en cation (ou sel de lithium). D est le coefficient de diffusion ambipolaire qui s'exprime $D = (\mu_a D_c + \mu_c D_a) / (\mu_a + \mu_c)$ avec D_c et D_a sont la diffusion cationique et anionique. La densité de courant limite est définie par l'expression suivante :

$$J^* = 2eC_0D(\mu_a + \mu_c)/\mu_a l$$

avec l la distance entre les deux électrodes. [24,83]

Ces trois modèles décrivent la croissance dendritique en fonction de différents paramètres et différents axiomes. Cependant, chacun d'entre eux néglige la SEI et son impact sur la croissance dendritique.

d) Solid Electrolyte Interphase :

Comme nous avons pu l'évoquer précédemment, la SEI est le résultat de la réaction spontanée entre l'électrode de lithium et l'électrolyte lors des premiers cycles. En effet, le Li ayant le potentiel redox le plus bas, il réagit facilement avec n'importe quel élément présent dans l'électrolyte (solvant, sel de lithium, additif, espèce dissoute lors du cyclage...).

La SEI joue le rôle de couche de passivation en isolant électriquement l'électrode de l'électrolyte tout en offrant une conductivité ionique permettant de laisser diffuser les ions Li^+ . De plus, la SEI confère une stabilité mécanique à l'électrode. Elle a une influence importante sur la réactivité et la morphologie de l'électrode lors du cyclage.

Les propriétés idéales d'une SEI sont donc :

- (i) une épaisseur suffisante pour isoler électriquement le lithium de l'électrolyte,
- (ii) une grande conductivité ionique,
- (iii) une bonne résistance mécanique au cours du cyclage
- (iv) une stabilité chimique, structurale, et morphologique lors d'un cyclage prolongé. [24]

Une formation inhomogène de la SEI conduit à un dépôt et une dissolution inhomogène et cela favorise donc le comportement dendritique du lithium. [84] Or, les propriétés de la SEI dépendent de sa composition, de sa structure et de sa morphologie.

Depuis sa découverte en 1970 par Dey [44] et son appellation par Peled [45] en *Solid Electrolyte Interphase* en 1979, le film de passivation a fait l'objet de nombreux travaux et de publications dans le but de comprendre sa formation, sa composition et son influence sur les performances de l'électrode au cours du cyclage. [46,85-89]

i) Formation

Lorsque l'électrode est mise en contact avec l'électrolyte, la formation de la SEI ne nécessite que quelques millisecondes ou moins pour avoir lieu du fait de la réactivité élevée du lithium. [24,86]

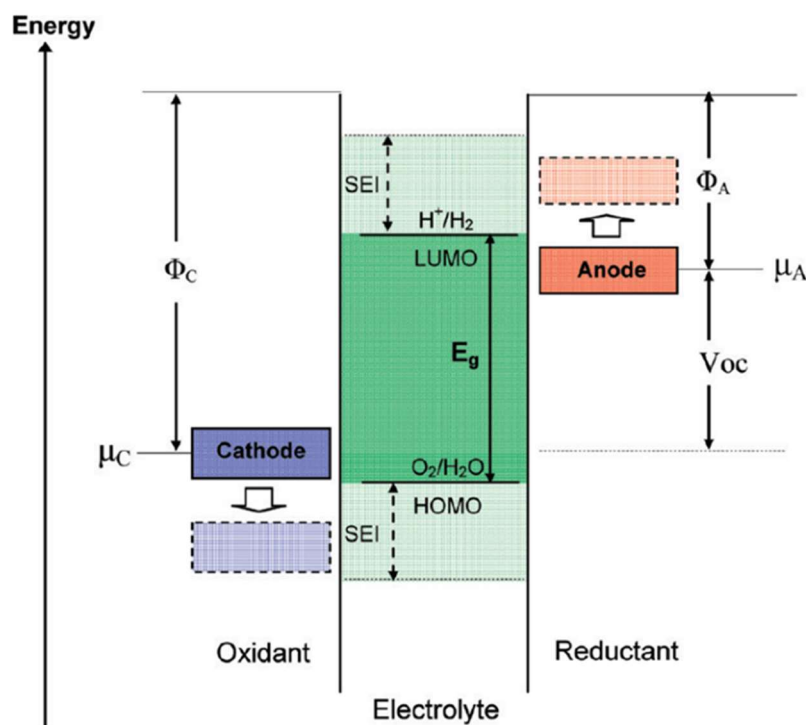


Figure I.17. Diagramme énergétique schématique en circuit ouvert d'un électrolyte aqueux (Goodenough et Kim [86]).

Les travaux de Goodenough et Kim [86] ont permis une meilleure compréhension du mécanisme de formation de la SEI par l'étude des orbitales moléculaires. En effet, il établit une relation entre la formation de la SEI et l'orbite moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO)/l'orbite moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) de l'électrolyte comme décrit dans la **figure I.17**. Ici, μ_A et μ_C sont les potentiels électrochimiques de l'anode et de la cathode respectivement, E_g est la fenêtre de stabilité thermodynamique de l'électrolyte qui correspond à la différence d'énergie entre LUMO et HOMO, et Φ_A et Φ_C sont les fonctions de travail de l'anode et de la cathode. Lorsque la valeur μ_A est supérieure à l'énergie de la LUMO, les électrons de l'anode sont disposés à occuper l'orbitale inoccupée de l'électrolyte. Cela implique une réduction de l'électrolyte formant la SEI. Dans le cas de la cathode, cette fois-ci, si le potentiel μ_C est inférieur à l'énergie de l'orbitale HOMO cela implique la formation d'une SEI sur la cathode. Ainsi, plus la valeur de l'orbitale HOMO est élevée, plus le système étudié est un bon donneur d'électrons et il est plus susceptible de s'oxyder. Inversement, plus la valeur de la LUMO est basse, plus l'espèce étudiée est un bon accepteur d'électrons.

La SEI par la suite empêche des réactions supplémentaires de se produire entre l'anode et l'électrolyte en jouant le rôle de barrière. [24,86] En effet, les électrons et l'électrolyte participent

à la croissance de la SEI tant qu'ils peuvent s'atteindre. Ainsi, il est possible de réguler la croissance de la SEI par la diffusion du solvant ou par le mécanisme de conduction des électrons à travers la SEI (voir **figure I.18**). La limitation de la croissance de la SEI par la diffusion est présentée par Pinson et Bazant [90] ainsi que par Ploehn et coll. [91]. Le mécanisme de diffusion des électrons est étudié par Peled et coll. [45]. Cependant, la croissance de la SEI peut se poursuivre même si l'épaisseur ne permet plus l'effet tunnel des électrons et la diffusion du solvant. En effet, la croissance est maintenue par la présence d'espèces radicalaires (telles que $F^\cdot$ ou $EC^\cdot$) au sein de la SEI. [92] Ainsi, la composition de la SEI joue un rôle primordial sur sa réactivité et sa stabilité.

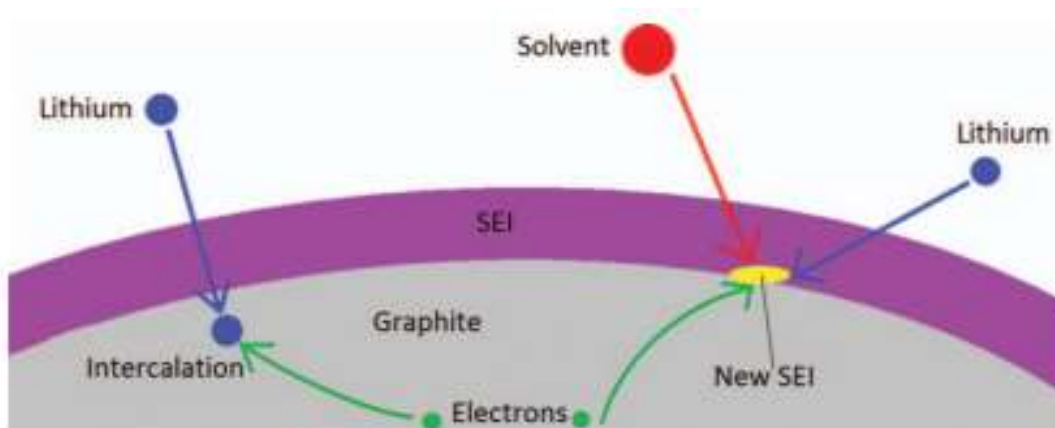


Figure I.18. Schéma représentant la réactivité d'une électrode de graphite recouverte d'une SEI (Pinson et Bazant [90]).

ii) Composition et architecture

Initialement, on peut distinguer la couche native présente sur la surface du lithium qui est composée de deux parties : une partie interne composée principalement de Li_2O et une partie externe contenant du Li_2CO_3 et $LiOH$. [89] Lorsque le lithium est mis en contact avec l'électrolyte, survient simultanément à la surface la réduction des différents éléments qui composent l'électrolyte formant ainsi la SEI. Cette dernière a donc des allures d'une mosaïque de multiphases non miscibles dont la nature dépend de l'électrolyte utilisé comme l'illustre la **figure I.19**. [85] Ce modèle de mosaïque met en évidence l'inhomogénéité de composition chimique, mais aussi celle de l'épaisseur. [85,88]

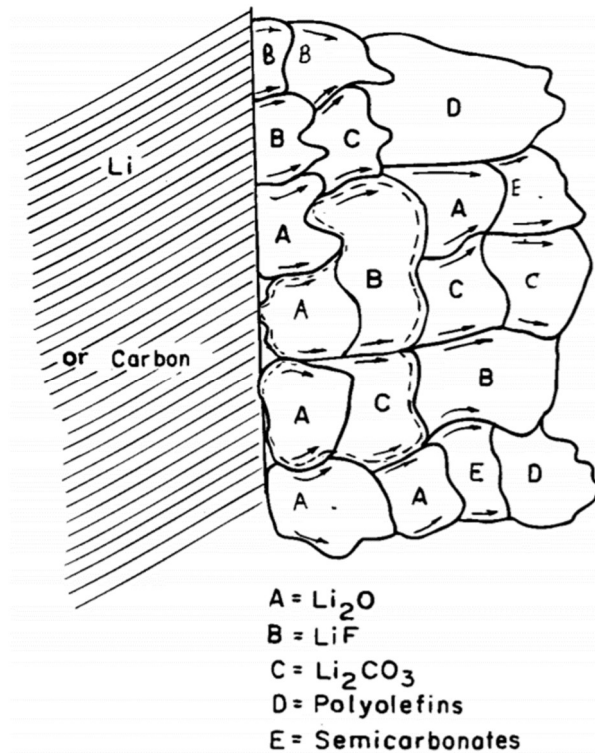


Figure I.19. Schéma représentant la structure en mosaïque de la SEI. [85]

On distingue principalement deux couches dans cette mosaïque. Une couche intérieure qu'on appelle inorganique, qui se trouve au plus proche de la surface du lithium. Et une couche extérieure appelée couche organique. La couche intérieure contient donc des espèces inorganiques de bas degrés d'oxydation telles que Li_2O , Li_3N , LiF , LiOH et LiCO_3 . La partie organique contient quant à elle des espèces avec de plus hauts degrés d'oxydation comme ROCO_2Li , ROLi , RCOO_2Li (avec R étant un groupe organique qui dépendra de la nature des solvants utilisés). L'origine de la couche organique est généralement associée à la dégradation des solvants alors que les éléments inorganiques proviendraient des produits de réaction des sels avec les solvants. Ainsi, pour chaque électrolyte donné, la SEI produite possède une composition spécifique. [93,94]

L'une des problématiques engendrées par ce modèle de formation de la SEI est qu'il favorise un dépôt inhomogène du lithium menant indéniablement à un comportement dendritique. En effet, l'hétérogénéité structurale conduit à une hétérogénéité physique, chimique, de transport, mais aussi des propriétés mécaniques de la SEI. Aussi, l'électrolyte joue un rôle crucial sur la SEI.

4.2. L'électrolyte

Le choix de l'électrolyte (sels de lithium et solvant) est primordial dans un système électrochimique donné. L'électrolyte doit donc être sélectionné en prenant en compte plusieurs paramètres notamment la fenêtre de stabilité de l'électrolyte, la concentration des ions, viscosité, etc. Dans le cas des batteries, et plus particulièrement dans les systèmes Li-S, il est aussi nécessaire de prendre en considération dans le choix de l'électrolyte son impact sur la stabilité et les performances de la SEI, sur le comportement dendritique, mais aussi sur les polysulfures (solubilité, dissociation, mobilité) et également sur la réactivité avec certaines espèces (comme S_3^{2-}).

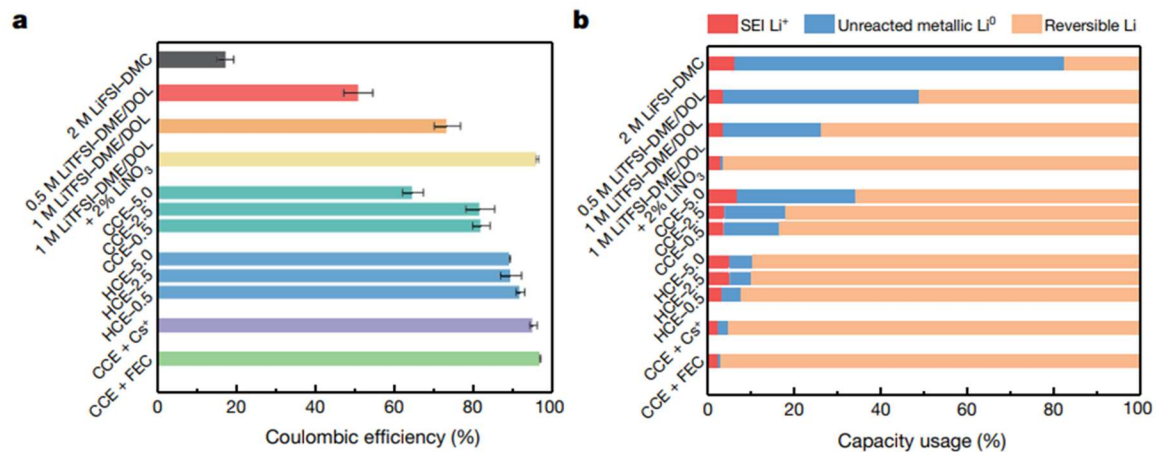


Figure I.20. Quantification différentielle du Li inactif par la méthode de titration par chromatographie en phase gazeuse (TGC). **(a)** Efficacité coulombique moyenne du premier cycle des cellules Li||Cu dans différentes conditions de test dans huit électrolytes différents. **(b)** Analyse de l'utilisation de la capacité dans différentes conditions de test par la méthode TGC. [95]

La publication de Fang et coll. dont sont issus les deux graphiques de la **figure I.20** met en évidence grâce à la méthode de titration par chromatographie en phase gazeuse l'impact de la composition de l'électrolyte sur la consommation du lithium et la formation du lithium mort. Il est observé que la CE lors du premier cycle varie d'une formulation d'électrolyte à l'autre. Également, lors du premier cycle, ils ont pu démontrer que la part de capacité de Li consommée pour la formation de la SEI est relativement identique, alors que le Li mort varie en fonction de l'électrolyte. Ceci montre l'impact important de l'électrolyte sur le comportement dendritique.

Il existe grossièrement deux catégories d'électrolyte : les liquides et les solides. Dans cette partie, nous nous concentrerons sur les électrolytes liquides, car les électrolytes solides seront traités dans la partie dédiée aux stratégies mises en place pour résoudre les problématiques liées

aux dendrites de Li. Classiquement, deux éléments composent principalement l'électrolyte liquide :

- Un solvant ou plusieurs co-solvants ;
- Un ou plusieurs sel(s) de lithium.

4.2.1. Les solvants

La nature du solvant utilisé est particulièrement importante car il concerne à la fois la formation de la SEI sur l'électrode de Li et le comportement des espèces de polysulfure dans le cas des systèmes Li-S.

Les solvants les plus couramment utilisés dans les batteries Li métal sont les esters (carbonate d'éthylène (EC), carbonate de propylène (PC), carbonate de diméthyle (DMC), carbonate d'éthylméthyle (EMC)), les éthers (1,2-diméthoxyéthane (DME), éther diméthylque de tétraéthylène glycol (TEGDME), 1,3-dioxolane (DOL), tétrahydrofurane (THF)) et les sulfones (diméthylsulfoxyde et triméthylène sulfite). [72]

Il est très rare de trouver dans la littérature des électrolytes pour les batteries lithium faisant usage d'un unique solvant. En effet, les électrolytes sont souvent constitués d'un mélange de deux solvants ou plus. Cela se justifie par le fait que les performances des batteries ont de nombreuses exigences souvent contradictoires qui ne peuvent être ainsi satisfaites par un seul solvant. [35]

Il a été abordé dans la partie dédiée au mécanisme de formation de la SEI que les orbitales moléculaires permettent d'estimer approximativement la stabilité réductive ou oxydative des molécules ou ions en fonction des valeurs d'énergie de la HOMO et de la LUMO respectivement. La **figure I.21** (Wang et coll. [97]) permet la comparaison de différents solvants présents dans la littérature du point de vue de leur stabilité estimée par les valeurs de leur orbitale moléculaire.

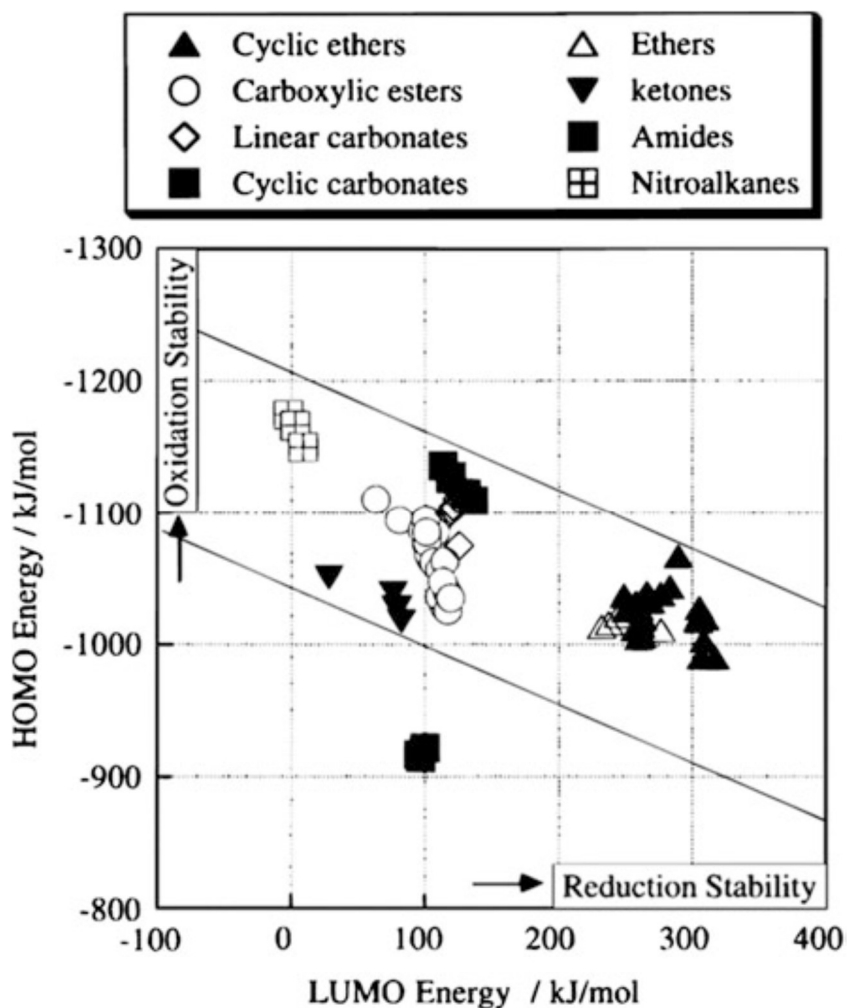


Figure I.21. Énergie d'orbitale moléculaire de certains solvants. [97]

Ici, les solvants d'éther se démarquent nettement des carbonates et des esters pour leur stabilité à la réduction du fait des valeurs de leur LUMO élevées. Mais les éthers présentent une faible stabilité à l'oxydation par rapport aux carbonates. Il faut cependant noter que lorsque les solvants coordonnent un cation, leur stabilité est significativement différente. En effet, les propriétés du solvant se retrouvent modifiées du fait de la formation d'une liaison de coordination impliquant le don d'un électron ce qui rend le solvant soit moins apte à donner un électron à l'électrode soit plus apte à accepter un électron de l'électrode. [43] Pappenfus et coll. [98] et Yoshida et coll. [99] ont démontré cet effet avec des éthers de glycol où leur stabilité à l'oxydation a été grandement améliorée lorsqu'ils utilisent des électrolytes concentrés.

a) Les esters

Il existe de nombreuses études sur les esters portant sur leur utilisation en tant que solvant pour les batteries Li métal. Ils présentent l'avantage d'avoir une haute stabilité à l'oxydation, une haute conductivité des électrolytes surtout à basse température. Parmi les plus couramment utilisés, il y a le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC) et les carbonates linéaires (comme le carbonate diméthyle soit le DMC). Les structures moléculaires de certains de solvants sont présentées en **figure I.21**. Les acides carboniques diesters cycliques sont certainement les solvants les plus étudiés dans le domaine des batteries Li métal notamment depuis la reconnaissance de leur implication dans la formation de la SEI sur des anodes carbonées.

Le PC a concentré l'ensemble des attentions **[100-103]** depuis qu'il a pu être mis en évidence qu'un mélange de LiClO_4 dans un solvant de carbonate de propylène permet de déposer du lithium métallique par William Sidney Harris en 1958. **[104]** Le PC possède une constante diélectrique élevée (ce qui facilite la dissolution des sels) et une stabilité relativement bonne qui ont fait de lui un solvant privilégié. Néanmoins, une faible efficacité coulombique lors de le dépôt/dissolution du Li ($\leq 85\%$) est observée. De nombreux travaux ont été menés dans le but de purifier ce solvant et d'améliorer ses performances, cependant ces études ont rapidement mené à la conclusion que les faibles performances ne sont pas dues à une quelconque pollution, mais qu'elles sont plutôt intrinsèques au solvant. **[105]**

En comparaison avec le PC, l'EC a une viscosité similaire mais présente une constante diélectrique légèrement supérieure, ce qui lui permet de mieux dissoudre les sels de lithium. Il a cependant été écarté en raison de sa faible température de fusion ($T_f \sim 36^\circ\text{C}$) et de sa forme solide à température ambiante. En 1964, Elliott **[106]** montre la possibilité de l'utiliser en tandem en tant que co-solvant pour la première fois dans le but de procurer à l'électrolyte une meilleure conductivité ionique. Par la suite, le carbonate de propylène fut utilisé en tant que co-solvant dans de nombreuses études avec des solvants d'éthers. **[107-112]** Ce n'est qu'en 1990 que l'EC s'est fait une place comme électrolyte pour batterie au lithium après que Fong et coll. ont mis en évidence son avantage par rapport au PC dans la réversibilité de l'intercalation/dé-intercalation des ions lithium dans les anodes de graphite. **[113]**

Durant les années 1990, après que Sony ait commercialisé la première batterie Li-ion, l'EC est devenu un élément clé de l'électrolyte qui compose ce système et des efforts ont été effectués afin d'étendre la gamme de température de sa phase liquide. Le carbonate de diméthyle (DMC) se démarque des nombreux co-solvants étudiés tels que PC **[113-115]**, THF (et 2-Me-

THF) [108-112], diéthoxyéthane [116,117] et le diméthoxyéthane [118-122]. En effet, en 1994, Tarascon et Guyomard ont utilisé ce carbonate linéaire pour la première fois en tant que co-solvant avec EC et ont décrit des propriétés intéressantes. [122,123] Ils expliquent ces propriétés par le fait que les carbonates linéaires ont des propriétés qui diffèrent des carbonates cycliques tels qu'un bas point d'ébullition, une faible viscosité et une faible constante diélectrique. Ainsi, la gamme de température de phase liquide est élargie et la viscosité est diminuée permettant d'obtenir une meilleure conductivité ionique. Par la suite, d'autres carbonates linéaires ont fait l'objet d'études comme le carbonate de diéthyle (DEC) [124-126], le carbonate d'éthylméthyle (EMC) [94] et le carbonate de propylméthyle [128,129].

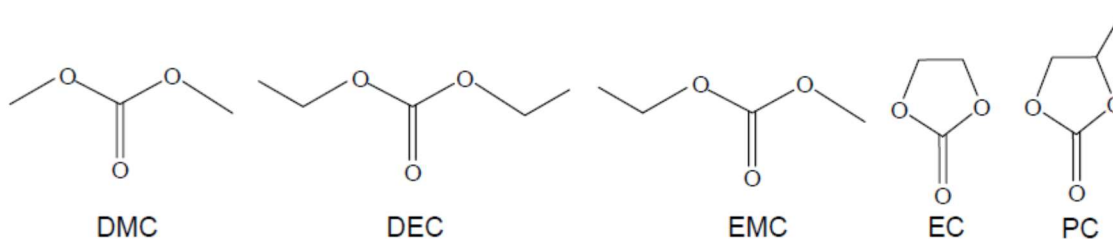


Figure I.22. Formules chimiques des solvants de carbonates les plus usuels.

b) Les éthers

Les éthers ont tendance à être plus stables à la réduction que les esters et les carbonates. C'est donc pour cela que les efforts se sont tournés vers ces solvants durant les années 1980. Les éthers possèdent une faible viscosité qui permet d'améliorer la conductivité ionique. De plus, le dépôt de Li présente une meilleure morphologie lors du cyclage. [123] L'usage d'éther comme solvant a très souvent montré de meilleures CE de dépôt/dissolution du Li. Par exemple, la CE du lithium est de 88 % dans le THF [130-132], de 96 % dans le 2-Me-THF [132-135], de 97 % pour les éthers polyméthoxy [136] et diméthoxy propane [137] et de 98 % dans l'éther diéthylique [132-138]. Cependant, le cyclage prolongé (>100 cycles) conduit tout de même à la formation de dendrites et à la défaillance de la cellule.

Les solvants d'éther sont donc des candidats privilégiés pour les anodes de lithium considérant leur stabilité face à la réduction. Outre ce fait, ils présentent aussi l'avantage de former une SEI plus stable que celle des carbonates. En effet, les éthers, et plus particulièrement les glymes, forment des oligomères (alcoxydes) lors de leur réduction qui confèrent une bonne flexibilité, mais aussi une bonne affinité avec la surface de l'électrode. [94,139,140] Ces propriétés permettent d'obtenir de hautes efficacités coulombiques allant jusqu'à plus de 98 % et une inhibition du

comportement dendritique. **[94,141-143]** De plus, les espèces de polysulfures y sont solubles et ils y présentent une stabilité adéquate. C'est pour ces raisons que la majorité des électrolytes dans les systèmes Li-S sont basés sur le mélange de deux différents éthers qui sont le plus souvent du 1,2-diméthoxyéthane (DME) et du 1,3-dioxolane généralement en proportion volumique égale.

Le DME fait partie d'une famille d'éthers linéaires appelée glyme qui ont fait l'objet de nombreuses études pour leur application dans les batteries Li-S. **[144-146]** Cette famille comprend notamment le diméthyl de diéthylène glycol (diglyme, DEGDME), le diméthyléther de tétraéthylène glycol (tétraglyme, TEGMDE) et le polyéthylène glycol diméthyléther (PEGDME).

4.2.2. Les sels de lithium

Tout comme les solvants, il existe une large variété de sels développés pour les batteries au lithium. Pour être utilisé, un sel de lithium doit répondre à certains prérequis. Il faut tout d'abord qu'il puisse se dissoudre entièrement dans les solvants organiques et que les cations formés possèdent une haute mobilité dans le milieu. Les anions doivent être stables à la décomposition oxydative de la cathode et doivent être inertes vis-à-vis des solvants ainsi qu'aux autres éléments de la cellule en plus de demeurer thermiquement stables.

Tableau I.1. Comparatif des CE de dépôt/dissolution du Li dans différents électrolytes.

<i>Électrolyte</i>	<i>Conditions de cyclage</i>	<i>Comparaison des CE moyennes des sels de lithium</i>	<i>Références</i>
<i>1 M LiX-PC</i>	Substrat : Cu Densité de courant : 0,5 mA/cm ² Précharge : 5 C/cm ² Capacité : 1,25C/cm ²	LiAsF ₆ (95 %) ~ LiBOB (93 %) > LiDFOB (86 %) > LiPF ₆ (77 %) > LiCF ₃ SO ₃ (73 %) ~ LiClO ₄ (72 %) ~ LiTFSI (72 %) ~ LiI (69 %)	Ding et coll. [147]
<i>1 M LiX-EC/THF (1:1)</i>	Substrat : lithium Densité de courant : 0,6 mA/cm ² Cyclage symétrique sur 20 cycles Capacité : 2,07 mAh/cm ²	LiTFSI (96 %) ≈ LiBETI (96 %) > LiClO ₄ (94 %) > LiBF ₄ (92 %) > LiPF ₆ (90 %)	Wang et coll. [97]
<i>1 M LiX-EC/2MeTHF (1:1)</i>	Substrat : Platine Densité de courant : 0,5 mA/cm ² Précharge : 1,8 C/cm ² Capacité : 0,6 C/cm ²	LiAsF ₆ > LiClO ₄ > LiBF ₄ > LiSbF ₆ > LiPF ₆	Tobishima et coll. [148]
<i>1 M LiX-MF</i>	Substrat : Lithium	LiAsF ₆ (75%) > LiClO ₄ (62%) > LiPF ₆ (57%) > LiBF ₄ (0%)	Herr [149]
<i>1 M LiX-PC</i>	Substrat : Lithium	LiAsF ₆ (83 %) > LiClO ₄ (79 %) > LiBF ₄ (70 %) ~ LiPF ₆ (68 %)	Herr [149]

Le comportement des sels diffère selon les solvants utilisés. Ainsi, pour un même sel de lithium, des performances en cyclage totalement différentes peuvent être constatées (voir **tableau I.1**). Cela dépend en partie des espèces formées dans la SEI. En effet, certains composés plutôt que d'autres sont connus pour leurs propriétés bénéfiques aux performances de la SEI et vont influencer sur la morphologie du dépôt de lithium. Par exemple, dans le cas du bis(oxolate) borate de lithium (LiBOB), des cycles de dépôt/dissolution du lithium avec des CE élevées et des morphologies fibreuses sont décrites par Ding et coll. **[147]**. Aurbach et coll. **[150]** ont remarqué qu'une CE élevée lors du cyclage du Li est atteinte pour des morphologies fibreuses uniquement si la SEI contient une grande quantité de Li₂CO₃. Ces performances ont été attribuées au fait que le Li₂CO₃ sert de revêtement au dépôt de lithium qui lui confère une bonne adhérence avec la surface de l'électrode contrairement au dépôt fibreux observé dans d'autres électrolytes ne formant pas suffisamment de Li₂CO₃ dans leur SEI. D'autres études ont mis en évidence l'influence du LiF sur la SEI et sur l'amélioration du cyclage. En effet, la présence de LiF dans la SEI entraîne des gradients de champ de diffusion uniformes sur l'électrode de lithium, ce qui améliore les performances de cyclage **[151-156]**.

Voici quelques électrolytes pour les batteries au lithium présents dans la littérature.

a) Perchlorate de lithium

Le LiClO_4 a une bonne solubilité et une bonne conductivité ($\sim 9.0 \text{ mS/cm}$ dans EC/DMC à 20°C). [123] Cependant, il réagit violemment avec la plupart des espèces organiques du fait du haut degré d'oxydation du chlore (VII) qui lui octroie de fortes propriétés oxydantes. Bien qu'il soit écarté par l'industrie, il est toujours utilisé dans l'académique pour des raisons de commodité, car il est peu cher et facile à manipuler. De plus, en comparaison avec les autres sels de lithium, le LiClO_4 est moins hygroscopique et plus stable à l'humidité ambiante. [141]

b) Hexafluoroarsénate de lithium

Le LiAsF_6 a longtemps été étudié dans des mélanges d'éthers durant les années 1970, car de manière générale, il s'est montré supérieur au LiClO_4 . En effet, le cyclage du lithium avec cet électrolyte peut atteindre en moyenne 95 % de CE [132,136,157], mais le cyclage prolongé conduit toujours à un comportement dendritique du lithium [158]. Le LiAsF_6 forme une SEI similaire à celle au LiClO_4 . Elle est composée principalement de carbonates d'alkyle ou de Li_2CO_3 alors qu'on note une absence surprenante de LiF qui est présent dans la composition des SEI de ses homologues fluorés LiPF_6 et LiBF_4 [93,124,159].

c) Tétrafluoroborate de lithium

Le LiBF_4 possède une faible conductivité ionique et obtient des performances modestes en efficacité de cyclage du lithium en comparaison avec les autres sels de lithium ce qui lui a valu d'être écarté des travaux de recherche sur les électrolytes pour les batteries au lithium. [130,160-162] Il a été démontré que bien qu'il possède la mobilité ionique la plus élevée des sels présentés ici, sa faible constante de dissociation est la cause de sa faible conductivité ionique. [163]

d) Hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6)

Le LiPF_6 ne possède pas de propriétés exceptionnelles, mais offre le meilleur compromis entre la conductivité ionique, la constante de dissolution, la stabilité thermique, la stabilité anodique et la stabilité chimique à l'humidité ambiante dans les solvants de carbonates les plus couramment utilisés. [141,163] Ces propriétés équilibrées lui ont permis d'être le soluté d'électrolyte utilisé dans les batteries Li-ion.

Mobilité ionique moyenne : $\text{LiBF}_4 > \text{LiClO}_4 > \text{LiPF}_6 > \text{LiAsF}_6 > \text{LiTf} > \text{LiTFSI}$

Constante de dissociation : $\text{LiTf} < \text{LiBF}_4 < \text{LiClO}_4 < \text{LiPF}_6 < \text{LiAsF}_6 < \text{LiTFSI}$ [44]

e) Trifluorométhanesulfonate de lithium

Le LiTf fait partie d'une famille de sels qui est constituée des bases conjuguées des supers-acides organiques. La stabilité des anions est permise par la présence de groupements attracteurs qui rendent possible la délocalisation de l'électron due aux liaisons conjuguées et à l'effet inductif du groupement alkyle perfluoré (CF_3). Le LiTf possède un groupement sulfonate qui améliore sa stabilité. Cependant, le point faible majeur de ce sel est sa faible conductivité ionique. [141]

f) Trifluorométhanesulfonate de lithium/Lithium Bis (trifluorométhanesulfonyl) imide (LiTFSI) et ses dérivés

Le LiTFSI et ses dérivés sont des très bons candidats pour les applications lithium métal et tout particulièrement pour les batteries Li-S. Ce sel présente des propriétés de conduction, des stabilités thermique, chimique et électrochimique élevées, ainsi qu'une sensibilité inférieure à l'humidité en comparaison au LiPF_6 et au LiClO_4 . [163] Cependant, dans les systèmes Li-S la valeur du potentiel limite est comprise entre 3 V et 4 V vs Li/Li^+ et tout comme pour son homologue LiTf, le LiTFSI dans un solvant de carbonate est à l'origine de la corrosion de l'aluminium dans des conditions supérieures à 4 V vs. Li^+/Li . [164]

4.3. L'électrode positive de soufre

4.3.1. Avantages et problématiques

Le soufre présente de nombreux avantages en tant qu'électrode pour les batteries Li métal. En effet, il présente une capacité théorique très élevée (1672 mAh/g). Cette capacité est due au fait que deux électrons par soufre sont impliqués dans le processus de conversion du soufre en Li_2S . De plus, le soufre est un élément très abondant de la croûte terrestre et peu cher, ce qui n'est pas le cas de la plupart des métaux utilisés dans les matériaux d'insertion du lithium.

Cependant, le soufre ($\sigma = 5 \cdot 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$) et les polysulfures de lithium sont de piètres conducteurs électroniques, ce qui nécessite l'ajout de carbone diminuant ainsi la capacité effective volumique et gravimétrique de l'électrode. Le soufre est aussi très soluble ce qui conduit à une autodécharge importante. De plus, comme mentionné précédemment, lors du processus de conversion un changement de volume autour de 80 % est observé du fait de la solubilité des espèces actives. Cela conduit à la déstructuration voire un effondrement de l'électrode qui résulte à un contact électrochimique instable conduisant à une perte de capacité.

En plus des problèmes de structure et de percolation du carbone, la solubilité des polysulfures cause un problème appelé « effet navette » dont le mécanisme met en relation à la fois l'électrode positive et l'électrode négative de lithium.

4.3.2. L'effet navette

Comme schématisé en **figure I.23**, les polysulfures de lithium solubles diffusent facilement entre les deux électrodes donnant lieu au phénomène appelé l'« effet navette ». [165] Lorsque le polysulfure d'ordre élevé se forme à l'électrode positive, sa concentration est plus importante que du côté de l'électrode négative créant ainsi un gradient de concentration des polysulfures dans l'électrolyte. Ces espèces diffusent donc à travers l'électrolyte jusqu'à l'électrode négative de lithium où ils vont se réduire pour former des polysulfures d'ordre inférieur. Les espèces formées vont de nouveau diffuser vers l'électrode positive pour être oxydées en espèce de degrés élevés. Le processus se renouvelant ainsi de nombreuses fois, cela mène à une charge prolongée, et même infinie.

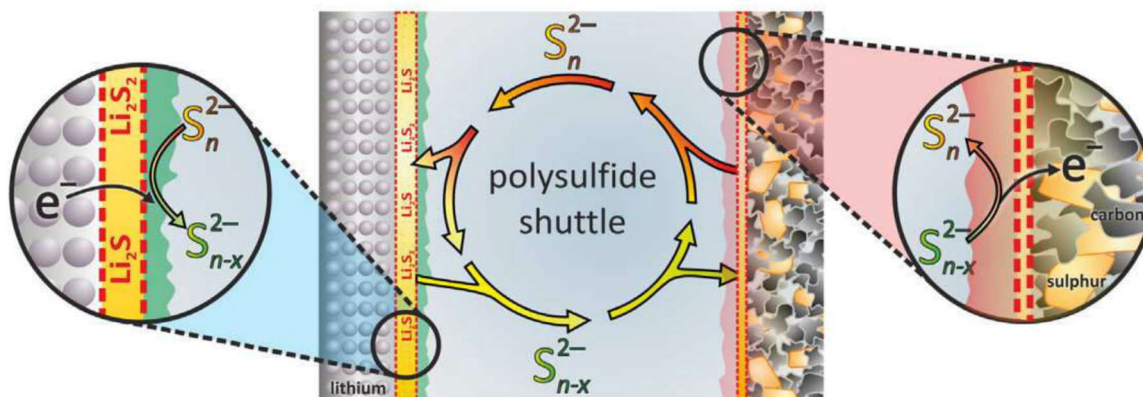


Figure I.23. Illustration schématique de l'effet de navette de polysulfures parasites dans une cellule Li-S à base d'électrolyte liquide. [166]

La cellule ne pouvant pas compléter sa charge, cela conduit à une faible efficacité coulombique et à la défaillance prématurée de la batterie. L'effet navette est sensible à la densité de courant. En effet, lorsque le courant est bas, les polysulfures ont plus de temps pour diffuser et le phénomène est accentué. Les températures élevées exacerbent l'effet navette, car elles diminuent la viscosité de l'électrolyte améliorant ainsi la diffusion des polysulfures. La charge prolongée n'est pas le seul effet de ce phénomène, car il conduit aussi à une perte irréversible de lithium à la surface par la formation de Li_2S . Ce problème est donc lié à la fois à la solubilité des polysulfures et à la réactivité de la surface de l'électrode de lithium.

4.4. Les stratégies de développement des anodes de lithium métallique

Dans les parties précédentes de ce chapitre I, nous avons pu voir que de nombreux verrous font obstacle au développement commercial des batteries Li-S. Dans cette thèse, nous souhaitons répondre aux problématiques liées à l'anode de Li métallique. Il existe 4 grandes voies qui sont explorées dans ce but au sein de la littérature :

- La stabilisation et l'homogénéisation de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte (SEI) ;
- Le contrôle du flux de transport d'ions lithium à la surface de l'électrode ;
- L'utilisation d'un séparateur ou électrolyte solide pour entraver la croissance dendritique ;
- La formulation d'électrodes structurées.

4.4.1. Stabilisation et homogénéisation de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte

La SEI joue un rôle important sur le comportement dendritique du lithium. En effet, une SEI homogène et stable est nécessaire pour un cyclage performant du lithium. On rappelle ici les propriétés d'une SEI idéale qui ont été précédemment citées :

- une épaisseur suffisante pour isoler électriquement le lithium de l'électrolyte,
- une grande conductivité ionique,
- une bonne résistance mécanique au cours du cyclage,
- une stabilité chimique, structurelle, et morphologique lors d'un cyclage prolongé.

Afin d'obtenir une SEI répondant à ces critères, deux méthodes sont principalement développées. Ces deux méthodes sont l'ajout d'additifs dans l'électrolyte et l'utilisation d'une SEI artificielle.

a) Additifs

L'ajout d'additifs fait partie des voies les plus explorées au sein de la littérature et compte de nombreux composés différents ainsi que diverses approches méthodologiques. Le rôle de l'additif est de permettre la formation d'une SEI stable et contrôlée dans le but d'améliorer les performances de celle-ci vis-à-vis du comportement dendritique et de la haute réactivité du Li au cours du cyclage. Il est donc nécessaire que l'additif réagisse avant les autres éléments qui composent l'électrolyte. Aussi, le film protecteur doit se maintenir lors d'un cyclage prolongé prévenant ainsi la consommation de l'électrolyte.

Pour que l'additif puisse assumer ce rôle, plusieurs prérogatives sont exigées. Il faut tout d'abord qu'il soit plus réactif avec le lithium que les composants de l'électrolyte. Il doit donc posséder une HOMO plus élevée et une LUMO plus basse que celle de l'électrolyte pour ainsi

dominer la formation de la SEI initiale. [86] De plus, il faut que le film facilite le transport des ions Li^+ et soit un isolant électrique tout en restant stable dans l'électrolyte. La SEI formée peut être considérée en ce sens comme un fin film d'électrolyte solide. Comme nous avons pu l'exposer précédemment, la SEI est composée d'une partie organique et inorganique. La couche inorganique est celle qui contribue le plus à la conductivité ionique de la SEI. [24] Pour améliorer cette conductivité ionique, deux voies sont possibles. La première consiste à obtenir une faible cristallinité de la couche inorganique facilitant la diffusion des ions Li^+ . La seconde vise à enrichir la SEI de composés inorganiques possédant une conductivité ionique élevée. Pour finir, la SEI formée doit être homogène, continue et dense de manière à ne pas avoir de failles dans sa structure. Un module de Young élevé et homogène sera aussi apprécié pour inhiber la croissance dendritique mécaniquement, mais il est très compliqué d'obtenir cette propriété par cette méthode. [24]

Des additifs nombreux et divers sont développés et étudiés dans l'objectif de former une SEI stable. Ils peuvent être ajoutés intentionnellement, mais ils peuvent aussi être initialement des contaminants (H_2O , O_2 , N_2 , CO_2 ...) [167] se montrant bénéfique aux performances de l'électrode de Li. Ils en existent de diverses natures (organique et inorganique), mais aussi ils peuvent se présenter sous différents états physiques (gaz, liquide, aqueux). H_2O est certainement un des additifs les plus communément étudiés. [102,167-173] En effet, cet additif est un contaminant fréquent des électrodes de lithium, mais lorsqu'il est présent en infime quantité dans l'électrolyte (25-50 ppm) cela peut améliorer l'efficacité du cyclage du lithium. L'amélioration de la CE est essentiellement due à la formation importante de Li_2CO_3 en réagissant avec les alcoxydes formés lorsqu'un électrolyte à base de carbonate est utilisé. La présence de Li_2CO_3 permet une meilleure adhérence de la SEI à l'électrode. De plus, H_2O peut facilement hydrolyser certains anions (PF_6^- ou BF_4^-) et conduire, à terme, à la formation de LiF et d'une SEI compacte et pauvre en espèces organiques qui se traduit par une meilleure diffusion ionique. [173]

L'ajout de fluorure d'hydrogène (HF) dans un électrolyte à base de PC et de LiClO_4 a montré des morphologies intéressantes. En effet, Kanamaru et coll. [174] notent un dépôt lisse et uniforme de lithium en présence de HF. Ils associent cette morphologie à la formation d'une fine couche de LiF à la surface du dépôt. Cependant, malgré cette morphologie, de relativement faibles CE sont obtenues (<90 %). Celles-ci sont attribuées à l'épaississement du revêtement qui conduit l'accumulation d'une couche résiduelle épaisse qui pénalise les dépôts qui suivent. [175]

D'autres additifs plus élaborés que ceux présentés précédemment ont été aussi étudiés. Parmi eux, certains ont déjà fait leur preuve dans les batteries Li-ion pour la stabilisation de

l'électrode de graphite en formant une SEI dense, stable et riche en LiF empêchant ainsi la consommation du sel de l'électrolyte. [176] C'est le cas du carbonate de fluoroéthylène (FEC) [176, 177] et du carbonate de vinyle (VC) [176, 178,179]. Ces additifs ont largement été utilisés dans des formulations d'électrolyte à base de carbonate (1 M LiPF₆/LiTFSI/LiFSI dans EC/DMC, DMC ou DEC) [152,153,180-183], mais certaines études ont aussi été menées avec des électrolytes à base d'éther. [177] Cependant, une concentration importante est nécessaire pour atteindre un cyclage prolongé, car ils sont consommés au fur et à mesure du cyclage en raison de l'instabilité de la SEI. [180]

Certains additifs ont été développés pour répondre aux problématiques bien spécifiques du Li dans des dispositifs particuliers comme les batteries Li-S. Le nitrate de lithium (LiNO₃) fait partie de ces derniers. [184] Il a été montré que le LiNO₃ permet de prévenir l'effet navette. Il a aussi été mis en évidence que l'ajout même d'une quantité inférieure à 1 % en masse de LiNO₃ dans un électrolyte de DOL/DME a un effet stabilisateur pour le lithium. [185] De plus, le LiNO₃ peut être accompagné de polysulfures de lithium en tant qu'additif et permettre ainsi d'obtenir un effet synergique sur la croissance dendritique. [185-189] En effet, cela conduit à la formation d'une SEI nettement plus stable que lorsque LiNO₃ est utilisé seul ce qui permet un cyclage du lithium à 2 mA/cm² (1 mAh/cm²) avec une efficacité coulombique de ~90 % pendant plus de 300 cycles (voir **figure I.24b**). [188] Il a été montré que la présence seule de LiNO₃ ne suffit pas à prévenir la décomposition de l'électrolyte. D'autre part, la présence seule de polysulfures de lithium mène à la formation d'une SEI contenant des particules isolantes électriquement de Li₂S aléatoirement disposées à la surface du lithium qui proviennent de la réduction des polysulfures de lithium. Cela provoque des hétérogénéités de surface, ce qui aggrave le comportement dendritique. [190] Cependant, lorsque LiNO₃ est mis en présence des polysulfures, une meilleure prévention de la décomposition de l'électrolyte, ainsi qu'une diminution du comportement dendritique sont observées (*cf* **figure I.24a et 24b**). Li et coll. [188] expliquent ces performances par le fait que LiNO₃ stimule la formation partielle d'une couche de passivation qui permet de réduire la taille des dendrites, tout en évitant la formation importante de Li₂S à la surface. Quant aux polysulfures, ils permettraient de minimiser la consommation de l'électrolyte en se retrouvant majoritairement sur la partie supérieure de la SEI et en formant une couche protectrice de Li₂SO₃. [185,188]

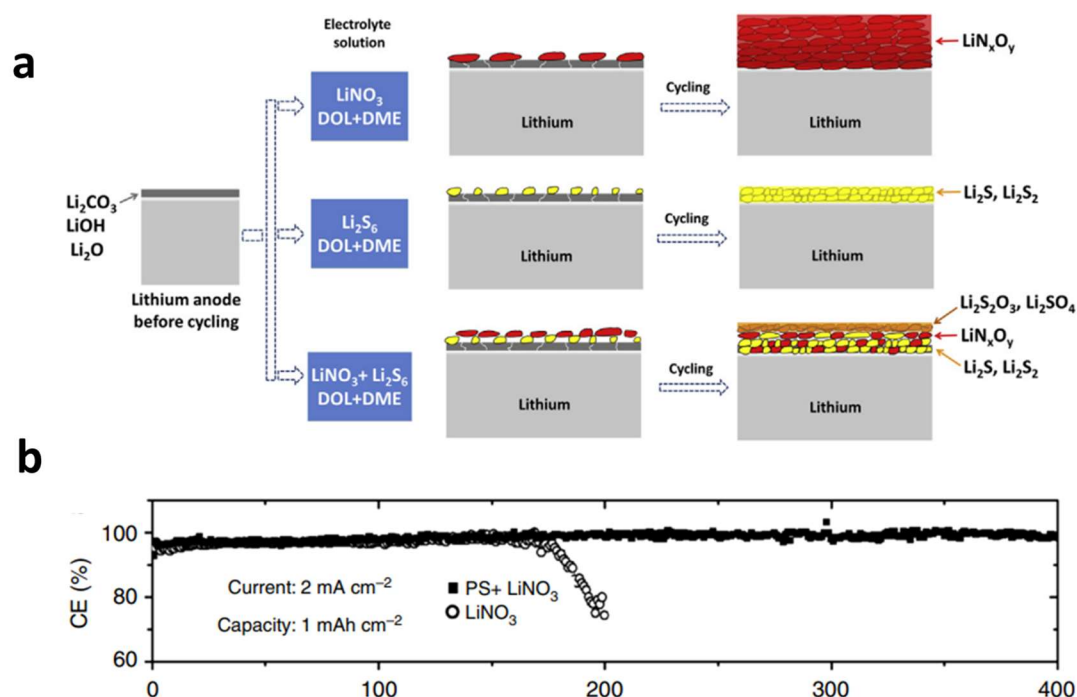


Figure 1.24. (a) Illustration du comportement du film de surface lors du cyclage d'une anode de lithium dans différentes solutions contenant différents additifs [185]. (b) Performances de cyclage des cellules utilisant un électrolyte contenant 0,18 M de Li_2S_8 et 5 % en masse de LiNO_3 dans l'électrolyte (DOL/DME) à une densité de courant de 2,0 mA cm^{-2} avec une capacité de dépôt de 1 mA h cm^{-2} . [188]

Il existe dans la littérature de nombreux autres additifs développés spécifiquement pour les anodes de lithium et cette méthode présente de nombreux avantages. En effet, celle-ci peut être intéressante quand on sait qu'une petite quantité d'additif peut avoir des effets très bénéfiques sur l'anode de Li. [191-204] Cependant, le principal inconvénient de cette stratégie est que l'additif est consommé en continu au cours du cyclage et il est complexe de comprendre et de maîtriser l'ensemble des paramètres de formation de la SEI, d'autant plus qu'il s'agit d'un système dynamique dont les paramètres évoluent constamment.

b) Formation d'une SEI artificielle

La seconde stratégie ciblant la SEI vise à créer une interface artificielle indépendamment des conditions de cyclage de l'électrode. Une SEI préconstruite/artificielle offre la possibilité de maîtriser plus aisément la composition, la structure et donc les propriétés de l'interface. Ainsi, des phénomènes indésirables peuvent être écartés. Pour ce faire, plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature.

Une de ces méthodes consiste en un prétraitement électrochimique qui correspond à la formation d'une SEI par un initiateur ou activateur semblable aux additifs présentés dans la partie précédente à la différence que celui-ci agit dans des conditions différentes de celles du cyclage. Ainsi, il est possible de concevoir une SEI sans se soucier de l'électrolyte et de la cathode utilisés dans le dispositif de cyclage de l'électrode. De plus, il est ainsi plus facile d'adapter les paramètres de l'additif (concentration, solvant) dans le but d'obtenir les propriétés souhaitées. Le prétraitement électrochimique permet en somme d'implanter une SEI artificiellement conçue dans différents systèmes. Cheng et coll. [205] font la démonstration de cette versatilité en effectuant un précyclage du lithium dans un électrolyte constitué de sel de LiTFSI dans un mélange d'éther dans lequel du Li_2S_5 et du LiNO_3 sont ajoutés pour former la SEI. Une fois le traitement effectué, l'électrode peut être implantée tant dans une batterie Li-S avec le même électrolyte que dans une batterie avec un électrolyte de LiPF_6 dans un mélange d'EC/DMC et une cathode de NMC (oxyde de nickel manganèse cobalt lithié) comme cela est illustré à la **figure I.25**.

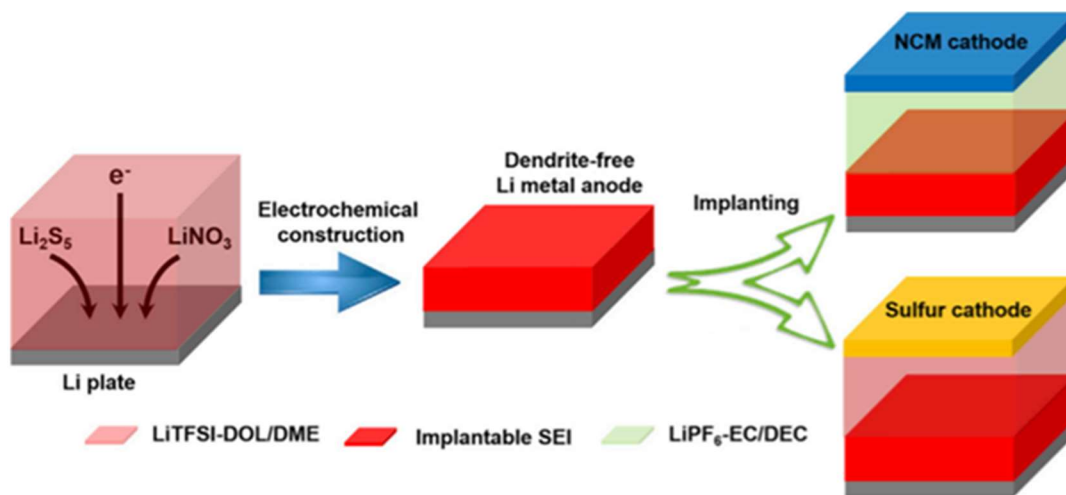


Figure I.25. Construction ex situ d'une SEI sur l'électrode de Li par des méthodes électrochimiques dans un électrolyte 1 M LiTFSI-DOL/DME avec des additifs hybrides 0,02 M Li_2S_5 -5% en masse de LiNO_3 et ses applications dans les batteries Li-S et Li-NCM. [205]

Cet exemple de prétraitement électrochimique, présenté en **figure I.25**, démontre clairement les mérites et l'ingéniosité de cette technique. Cependant, sachant que ce procédé est contraignant à pratiquer à l'échelle du laboratoire, il est difficile de concevoir une telle approche au niveau industriel car elle nécessite plusieurs étapes d'assemblage et de désassemblage en plus du précyclage. De plus, les mécanismes de formation de la SEI obtenue par prétraitement électrochimique restent similaires aux SEI naturellement formées, et donc fatalement, il demeure complexe de maîtriser la composition et la structure exactes du film. Les prétraitements chimiques et physiques semblent plus adéquats à cela.

Une seconde voie est donc explorée dans le but de préconstruire une SEI qui consiste à synthétiser préalablement un film protecteur directement à la surface du lithium par prétraitement chimique [206-209] ou physique [211-216]

Les prétraitements par voie chimique consistent essentiellement à former une SEI stable en faisant réagir la surface du lithium en l'exposant à un fluide (gaz ou liquide). Cette voie a largement été examinée dans la littérature du fait de la simplicité des traitements qui permet de tester différents fluides. Les travaux de Koch et coll. [206] font une démonstration convaincante de cela par l'étude théorique de l'impact de traitement de surface du lithium par différents gaz (N_2 , O_2 , CO_2 , F_2 et SO_2). Cette étude permet notamment de mettre en évidence certains mécanismes d'adsorption des gaz en fonction de leur quantité et d'étudier les propriétés des films obtenus. Le N_2 se démarque des autres fluides car il octroie à la SEI une élasticité accrue lorsque le lithium s'y trouve exposé en petites quantités à température ambiante. D'autres études expérimentales sur le diazote à température ambiante, telles que celles menées par Wu et coll. [207] ou encore Zhang et coll. [208], montrent la formation d'un revêtement stable de Li_3N qui permet d'empêcher la consommation de l'électrolyte durant environ 100 cycles et d'inhiber la croissance dendritique.

L'utilisation de précurseurs liquides a permis à Li et coll. [210] d'obtenir un revêtement de Li_3PO_4 uniforme, homogène et robuste (module de Young ~ 10 -11 GPa) par l'immersion du lithium dans une solution d'acide phosphorique dans un solvant de DMSO. La SEI rigide ainsi formée prémunit efficacement la surface de l'électrode contre les réactions parasites et contre la croissance dendritique pendant 200 cycles dans une cellule complète $Li|LiFePO_4$ (cf **figure I.26**).

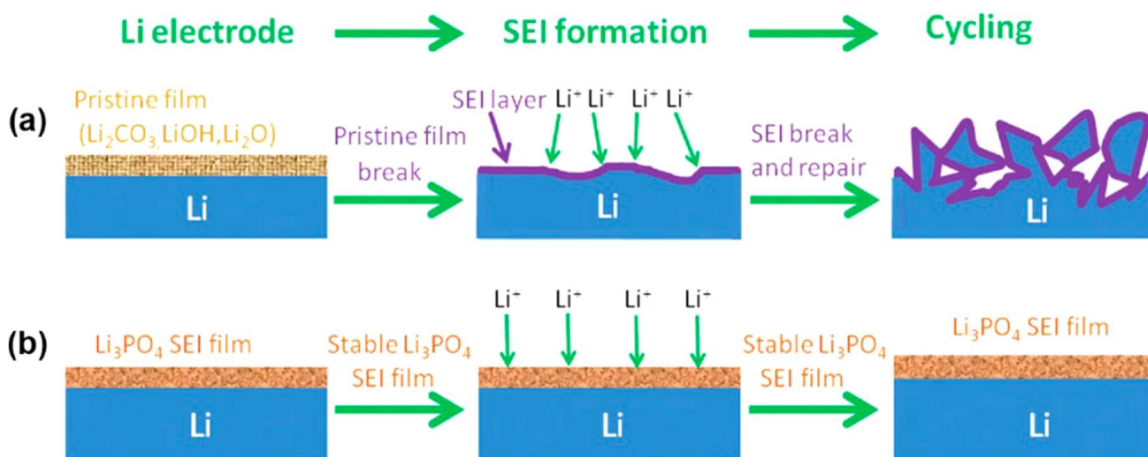


Figure I.26.

Schéma comportemental d'une anode (a) de Li métal classique et (b) de Li modifié par un film de Li₃PO₄. [210]

Ainsi, le prétraitement chimique permet d'octroyer à la SEI des propriétés bien ciblées, par exemple l'élasticité ou la rigidité, en produisant un film de composition simple. De manière similaire, le prétraitement physique vise le même objectif. On retrouve dans la littérature de nombreux exemples pour illustrer cela. Un des cas les plus populaires est la SEI artificielle à base de carbone développée par Zhang et coll. [211]. Une stratégie d'évaporation flash (voir **figure I.27a**) a été adoptée pour déposer une monocouche stable de nanosphères creuses de carbone amorphe interconnectées sur l'anode de Li (cf **figures I.27b, c et e**). Ce film, dont la paroi ne fait qu'une dizaine de nanomètres (voir **figure I.27f**), n'augmente pas la résistance liée à la diffusion des ions, mais permet d'obtenir une entrave à la croissance dendritique grâce à un module de Young élevé (~200 GPa). Malgré sa rigidité, le film présente une certaine souplesse (comme le montre les **figures I.27d et g**) qui peut se révéler intéressante lors des variations de volume dû au cyclage. Il présente aussi l'avantage de s'adapter à plusieurs géométries d'électrode ou de cellule. Cette stratégie permet d'atteindre une efficacité coulombique de dépôt/dissolution du Li de ~99 % pendant 150 cycles dans plusieurs conditions de cyclage. Cette stratégie est intéressante, mais elle nécessite encore beaucoup d'optimisation pour un usage commercial.

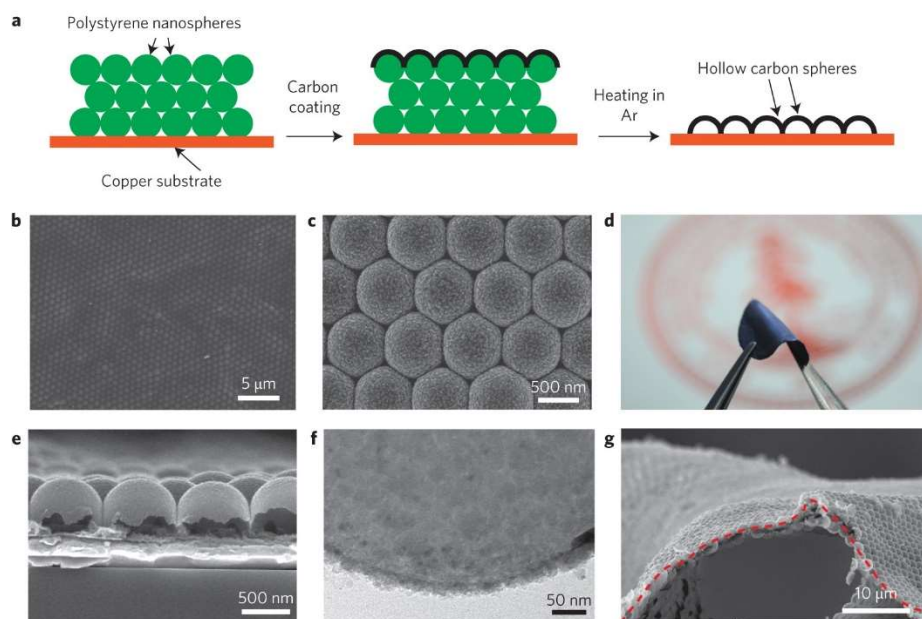


Figure 1.27. (a) Procédé de fabrication de l'électrode de cuivre modifiée par des nanosphères de carbone creux. De gauche à droite : (b, c) Images MEB du réseau de nanoparticules de polystyrène revêtues de carbone à faible (b) et fort (c) grossissement. (d) Image issue d'une caméra numérique du film mince de nanosphères de carbone creuses tel que fabriqué après retrait du gabarit en polystyrène. (e) Image MEB en coupe des nanosphères de carbone creuses. (f) Image MEB des nanosphères de carbone creuses, avec une paroi d'environ 20 nm d'épaisseur. (g) Image MEB du film mince de nanosphères de carbone creuses décollé du substrat en Cu. Ligne pointillée rouge : trace de la courbure de flexion. (Zhang et coll. [211])

D'autres méthodes d'élaboration d'une SEI artificielle par prétraitement physique ont été développées dans la littérature. Les techniques de synthèse les plus communément utilisées sont le revêtement par centrifugation (spin-coating) [155,212], le dépôt de couche atomique (ALD), le dépôt par pulvérisation magnétron [213,214] ou encore des techniques d'autoassemblage couche par couche (LBL) de polymères [215]. Ces techniques sont efficaces pour l'élaboration d'une SEI artificielle bien contrôlée. Certaines d'entre elles sont cependant difficilement applicables à grande échelle du fait des contraintes opératoires.

Aussi, des travaux récents et originaux se sont intéressés aux SEI artificielles de nature métallique. [216] Cette voie est basée sur la haute réactivité de certains métaux (Sn, In, Zn, Al par exemple). Lorsqu'ils sont mis en contact avec le lithium, ces matériaux forment des alliages. Les principaux avantages qu'offre cette SEI artificielle, par rapport aux précédentes, sont la réduction de la barrière d'énergie de nucléation du lithium et la possibilité d'accéder à un mécanisme de stockage supplémentaire des ions lithium au niveau de l'interphase de l'alliage.

L'élaboration de SEI artificielle est une approche ingénieuse et très intéressante lorsqu'il s'agit d'octroyer au film formant l'interface entre l'électrolyte et le Li des propriétés bien ciblées. Cependant, les techniques utilisées pour cela nécessitent une grande maîtrise des conditions de synthèse et sont difficilement adaptables à l'échelle industrielle. Aussi, très souvent, elle ne traite qu'un unique aspect de la SEI comme les propriétés mécaniques de l'interface.

4.4.2. Contrôle du flux de transport d'ions à la surface de l'électrode

Comme nous avons pu le voir précédemment, le gradient d'ions lithium à l'interface électrode/électrolyte est un facteur critique dans la formation des dendrites. C'est pour cette raison que des stratégies visant spécifiquement à contrôler le flux d'ions lithium à la surface de l'électrode ont été développées. On peut catégoriser ces différentes stratégies en deux groupes :

- Les stratégies ciblant la composition de l'électrolyte.
- Les stratégies ciblant l'interaction du séparateur avec l'électrode et l'électrolyte.

Ces deux catégories de stratégies ont toutes les deux pour objectif d'homogénéiser le dépôt en orientant localement les ions lithium à la surface de l'électrode. Pour illustrer ces stratégies, nous avons choisi de présenter deux exemples montrant les deux voies généralement empruntées pour contrôler le flux de transport d'ions lithium à la surface de l'électrode (*cf figure I.28*).

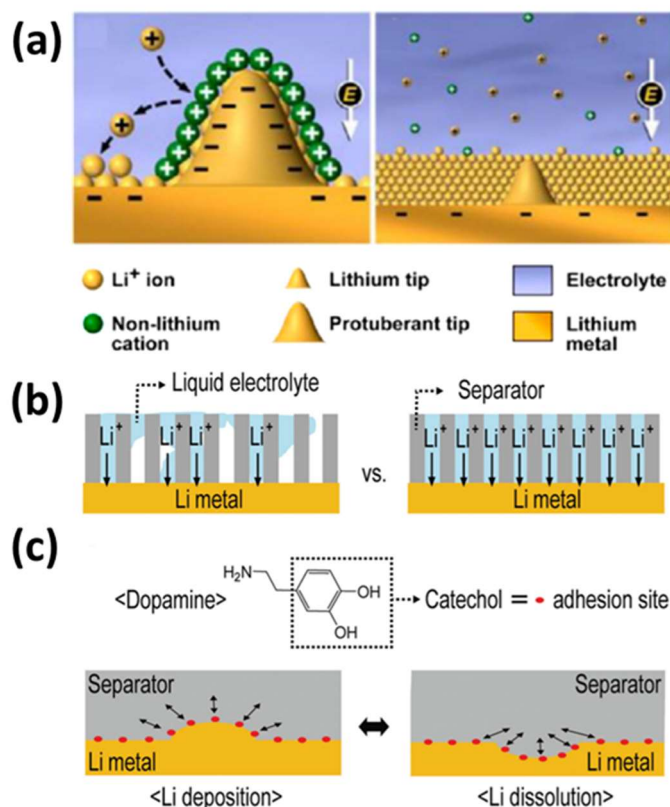


Figure I.28. Représentation schématique de l'effet (a) d'ajout d'un additif ionique alcalin. [217]
 (b) Illustration de l'effet des séparateurs à faible mouillabilité (à gauche) et à bonne mouillabilité (à droite) sur le flux uniforme d'ions lithium. (c) Représentations de la structure moléculaire de la dopamine et de l'effet des propriétés adhésives des séparateurs sur la surface Li-métal pendant le dépôt du Li (à gauche) et la dissolution du Li (à droite). [218]

La première voie consiste à ajouter un additif dans l'électrolyte. Cet additif est différent des additifs décrits dans les parties précédentes. En effet, cette fois-ci, l'additif ne doit pas réagir avec le Li pour former la SEI, mais doit être préservé au sein de l'électrolyte au cours du cyclage. Jusqu'alors, deux catégories d'additifs ont été utilisées : les ions des métaux alcalins et les ions halogénures. [24] L'usage des ions alcalins nous semble par leur mode de fonctionnement une approche originale, c'est pour cela que nous avons décidé de nous y intéresser de plus près dans le paragraphe suivant.

Ding et coll. [217] présentent une étude des effets des ions des métaux alcalins sur la morphologie de l'électrode de lithium lors du cyclage. Dans cette étude, il est mis en évidence le mécanisme dit de « bouclier » des ions alcalins (illustré à la **figure I.28a**). Cette méthode repose sur le fait que ces ions alcalins, par exemple césium et rubidium, possèdent un potentiel de réduction effectif inférieur à celui du lithium pour de faibles concentrations. Ainsi, ils sont stables lors du dépôt du lithium et ils ne sont pas consommés. Lorsque le lithium se dépose, un bouclier

électrostatique de charge positive formé par les ions alcalins se met en place au niveau des pointes de croissance initiale des dendrites. Ainsi, les ions lithiums sont repoussés vers des zones adjacentes pour poursuivre le dépôt. Cette méthode permet donc de réduire la formation des dendrites lors de la genèse des pointes initiales. Cependant, il faut pour cela maîtriser parfaitement la concentration des ions alcalins pour éviter sa réduction.

La seconde voie proposée pour améliorer le flux d'ions à la surface de l'électrode est d'optimiser l'interaction entre le séparateur, l'électrolyte et l'électrode. Cette approche a été notamment développée dans l'étude de Ryou et coll. [218]. Pour ce faire, des séparateurs en polyéthylène (PE) sont traités à la polydopamine. Cela conduit à une meilleure absorption de l'électrolyte, qui est induite par une meilleure mouillabilité, et à une forte adhésion du séparateur sur les surfaces du lithium grâce à la fonction catécholique, inspirée des moules, de la polydopamine (voir **figure I.28b** et **c**). Comme illustré en **figure I.28c**, l'amélioration de l'adhésion par les interactions catécholiques (points rouges) libère (flèches) la tension de surface du métal de Li pendant le cyclage de la batterie et supprime ainsi la croissance des dendrites de Li.

4.4.3. Entrave mécanique de la croissance dendritique

Les stratégies qui consistent à entraver la croissance dendritique font usage d'un séparateur rigide ou d'un électrolyte solide. Elles emploient donc des matériaux dont le module de Young est élevé. D'après la théorie proposée par Monroe et Newman, pour que l'entrave mécanique des dendrites de lithium soit efficace, ce module doit être approximativement deux fois supérieur à celui du lithium. [225]

Les séparateurs conventionnels ont généralement pour but premier d'isoler la cathode de l'anode. Ils sont fabriqués à partir de polymères et ils possèdent de grandes conductivités ionique et thermique, ainsi qu'une bonne flexibilité et stabilité thermique. Cependant, comme nous avons pu le voir dans la section précédente (*cf* **figure I.27b** et **c**), le séparateur peut aussi jouer un rôle important dans la rétention du comportement dendritique. En effet, plusieurs propriétés du séparateur influent sur le comportement de l'anode de lithium, telles que la taille de pores [220], les performances mécaniques [221], la nature thermiquement conductrice [222] ou encore la diffusion des ions au sein du séparateur [218,223]. Les séparateurs ont fait l'objet de plusieurs travaux dans le but d'améliorer ces propriétés. [224] Nous nous intéressons particulièrement ici à un séparateur dont les propriétés mécaniques ont fait l'objet d'optimisation.

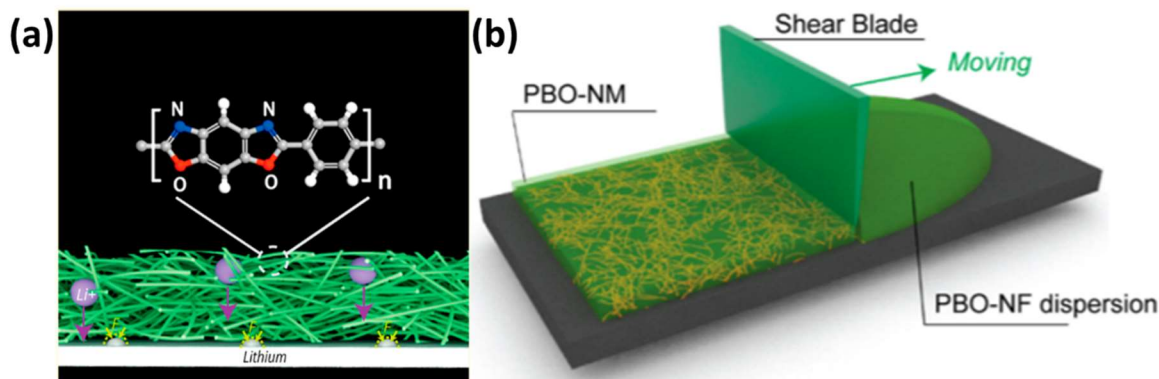


Figure I.29. (a) Représentation schématique de la membrane nanoporeuse de poly(p-phénylène benzobisoxazoline) (PBO-NM) développée par Hao et coll.. (b) Schéma de la préparation du PBO-NM par la méthode de coulée par lame. [221]

Hao et coll. [221] ont développé des membranes en nanofibres de polyoxazoline ultrarésistantes (cf. **figure I.29**) pour prévenir la croissance des dendrites et la pénétration de celle-ci au sein du séparateur. Ces membranes possèdent des résistances ultimes de 525 MPa, des modules de Young de 20 GPa, une stabilité thermique jusqu'à 600 °C et une faible résistance ionique. De plus, ces membranes sont synthétisées à l'aide d'une méthode simple de coulée et d'étalement à l'aide d'une lame (cf. **figure I.29b**). Cependant, ce matériau a été testé dans un électrolyte de type Li-ion et les densités de courant appliquées sont bien plus faibles de celles utilisées dans les conditions commerciales. Des analyses plus poussées et plus spécifiques aux conditions de cyclage réelles sont nécessaires pour juger de la plus-value d'un tel séparateur.

Les séparateurs sont principalement utilisés dans les cellules contenant un électrolyte liquide. Or, les électrolytes solides possèdent des modules de Young élevés. De plus, leur utilisation permet de faire abstraction du séparateur conventionnel et des inconvénients liés aux électrolytes liquides organiques. En effet, bien que la plupart des batteries rechargeables contiennent des électrolytes liquides, celles-ci présentent plusieurs problématiques de sécurité dues à la nature de l'électrolyte utilisée telles que les risques de fuite, l'instabilité chimique, et l'inflammabilité. Ainsi, remplacer ces électrolytes par un électrolyte solide permet de supprimer ces problèmes tout en entravant efficacement la croissance des dendrites de lithium. Les électrolytes solides peuvent être divisés en trois catégories : les inorganiques, les polymères (ou gel) et les hybrides. [219]

Le **tableau I.2** présente les principaux électrolytes solides, ainsi que le résumé de leurs propriétés physiques et chimiques. Les conductivités ioniques de ces matériaux sont nettement inférieures par rapport aux électrolytes liquides. Cependant, il existe encore une marge

d'amélioration et des efforts d'optimisation de ce paramètre sont en cours. [24,225] De plus, les sulfures cristallins ont une conductivité ionique à température ambiante ($10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) proche des électrolytes liquides organiques. [226]

Tableau I.2. Tableau récapitulatif des différents électrolytes solides et de leurs principales propriétés. [219]

	Type	Conductivité ionique (S cm^{-1})	Propriétés physiques	Propriétés chimiques
Électrolytes solides inorganiques	Oxydes : $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ $\text{Li}_{3,3}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ $\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_{1,4}\text{Ta}_{0,6}\text{O}_{13}$ $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0,2}\text{O}_{12}$ Li_xPOyNz etc.	$\sim 10^{-5} - 10^{-3}$	• Résistance mécanique élevée • Non flexible • Haute conductivité	• Stabilité thermique • Stabilité à l'air • Haute stabilité électrochimique
	Sulfures : $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ $\text{Li}_{10}\text{GePS}_{12}$ $\text{Li}_{9,54}\text{Si}_{1,74}\text{P}_{1,44}\text{S}_{11,7}\text{Cl}_{0,3}$ $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$.etc.	$\sim 10^{-4} - 10^{-2}$	• Bonne résistance mécanique • Haute conductivité	• Sensible à l'humidité • Faible stabilité à l'oxydation • Mauvaise compatibilité avec le lithium métal
Électrolytes solides polymères	PEO (Poly(oxyde d'éthylène)) PMMA (Poly(méthacrylate de méthyle)) PAN (Poly(acrylonitrile)) PVDF (Polyfluorure de vinylidène) PVC (Polychlorure de vinyle) , etc.	$\sim 10^{-7} - 10^{-3}$	• Haute flexibilité mécanique • Faible résistance mécanique • Ductilité élevée	• Stabilité thermique limitée • Stable avec le lithium métal • Grande stabilité à l'oxydation • Stabilité à l'air

Chaque type d'électrolyte solide possède ses avantages et ses inconvénients et il est difficile de réunir l'ensemble des propriétés souhaitées dans un même matériau. Par exemple, les électrolytes inorganiques possèdent une bonne résistance mécanique et une conductivité ionique relativement haute, cependant ils souffrent d'un manque de flexibilité. D'autre part, certains d'entre eux ont une faible stabilité à l'oxydation, alors qu'ils possèdent les meilleures conductivités ioniques. Aussi, les électrolytes polymères ont une faible conductivité, une faible résistance mécanique, mais ils possèdent une haute flexibilité et une grande stabilité à

l'oxydation. Ainsi, dans le but de pallier ce dilemme, une stratégie consiste à élaborer des électrolytes composites hybrides inorganiques/polymères. Pour ce faire, la voie classiquement utilisée consiste à doper une matrice polymère avec des particules de céramique, souvent de type Garnet ($\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0,2}\text{O}_{12}$ (LLZO)) comme illustré en **figure I.30**. [227,228]

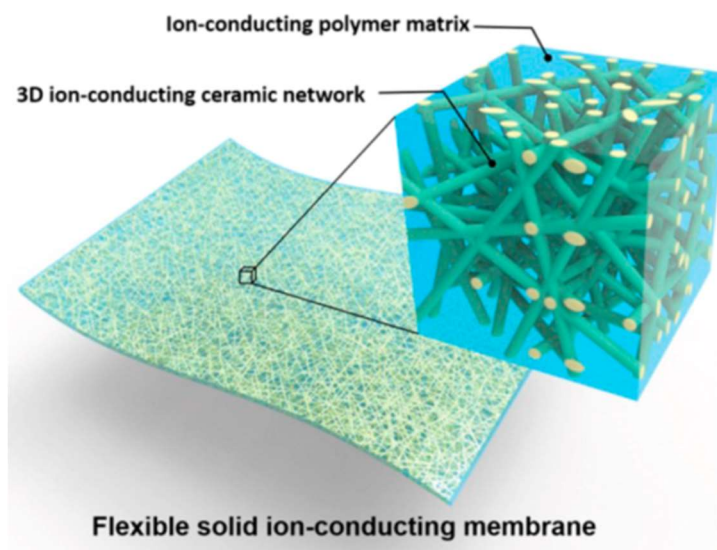


Figure I.30. Schéma de l'électrolyte composite hybride à l'état solide, dans lequel les nanofibres de Garnet céramique servent de renfort et le polymère conducteur d'ions de lithium sert de matrice. Le réseau de nanofibres de Garnet entrelacées fournit un chemin continu de conduction des ions dans la membrane de l'électrolyte. [228]

Une telle stratégie permet d'obtenir un électrolyte solide avec une haute conductivité et de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, il reste à établir un processus clair de diffusion des ions au sein du composite pour mieux appréhender les paramètres d'optimisation. Aussi, des efforts sont à fournir pour améliorer le contact avec l'électrode de lithium. [24]

4.4.4. Élaboration d'électrodes de lithium métallique structurées

Une des stratégies les plus appropriées et prometteuses visant à solutionner les problématiques liées à l'anode est certainement l'intégration du Li dans une matrice rigide tridimensionnelle (3D) poreuse. En effet, une telle structure d'électrode offre de multiples avantages par rapport à une électrode de Li conventionnelle massique et bidimensionnelle :

- une surface effective élevée induisant une diminution de la densité de courant favorable à une diminution de la croissance dendritique ;
- la présence de nombreux chemins de conduction électronique et ionique susceptibles de favoriser un transport homogène et rapide des électrons et des ions ;
- la possibilité de confiner la croissance dendritique au sein de l'électrode, limitant ainsi les risques de court-circuit ;
- la présence d'une matrice structurante permettant de limiter la déconnexion électronique des dendrites de lithium et donc d'augmenter l'efficacité coulombique de l'électrode ;
- la possibilité d'améliorer l'affinité du lithium au collecteur de courant en jouant sur la nature du substrat ;
- l'absence de variation volumique de l'électrode et donc de stress mécanique susceptible de conduire à la délamination du collecteur de courant et/ou du séparateur ;
- la possibilité d'améliorer la stabilité de la SEI en limitant les stress mécaniques et/ou en jouant sur sa composition ;
- la possibilité de contrôler de nombreux paramètres (taille, nombre et forme des pores, tortuosité, épaisseur de l'électrode, nature de la matrice...), permettant d'ajuster précisément ses caractéristiques à l'application visée.

Ces différents points font de cette stratégie une voie très adaptable. Pourtant, les efforts fournis dans ce champ d'expertise sont relativement récents, ce qui en fait un domaine dont la marge de développement est encore importante.

Dans la littérature, on peut identifier trois approches principales pour la mise en place de cette stratégie : **[24, 229]**

- (i) Construction d'un squelette 3D flexible et/ou conducteur comme hôte pour le Li métallique ;
- (ii) Conception d'un collecteur de courant structuré ;
- (iii) Développement d'anodes composites nanostructurées en alliage de lithium.

(i) Construction d'un squelette 3D flexible et/ou conducteur comme hôte pour le Li métallique :

Dans cette stratégie, il s'agit de fournir au Li une matrice tridimensionnelle dans laquelle les dépôts/dissolutions successives du Li prendront place. On trouve dans la littérature différentes morphologies de matrices utilisant divers matériaux.

Les matrices de carbone sont particulièrement intéressantes dans cette approche du fait de leur légèreté et de leur flexibilité. Aussi, dans la littérature, on retrouve des squelettes de formes variées telles que des sphères [230], des mousses [231,232], des nanotubes [233], des nanofibres [234,235] ou encore des monocouches de graphène [236] (voir **figure I.31**).

Ces différentes matrices permettent d'améliorer les performances de manière considérable. Par exemple, la mousse de carbone graphitique dopé à l'azote développée par Liu et coll. [232], et présentée en **figure I.31a** conduit à une nucléation et une croissance uniforme du lithium. Ces résultats sont expliqués par les auteurs comme étant dus à la fonctionnalisation du graphite par des sites azotés qui permet d'améliorer la distribution du dépôt et à la haute surface spécifique du squelette qui réduit la densité de courant effective. Aussi, les variations de volume de l'électrode sont minimisées grâce à la porosité qu'offre la matrice. Les avantages procurés par une telle structure permettent d'obtenir une efficacité coulombique élevée de 99,6 % et une durée de vie de la cellule prolongée. Des performances assez similaires ont été réalisées par une mousse de carbone poreuse non fonctionnalisée confectionnée par Hafez et coll. [231]. Cette matrice permet d'obtenir dans une cellule complète avec une cathode de LiFePO_4 une efficacité coulombique de 99,5 % après 200 cycles à un régime de 1 C. Cette fois-ci, les auteurs justifient les performances par la forme tubulaire de l'armature de la mousse qui octroie des voies de diffusion améliorées en plus des arguments présentés précédemment.

Les nanotubes et les nanofibres de carbone proposés par Sun et coll. [233], Zuo et coll. [234] et Niu et coll. [235], illustrés en **figure I.31**, sont à la fois robustes et souples tout en offrant une large surface spécifique. Ces structures permettent de prémunir l'électrode contre les variations de volumes tout en réduisant la densité de courant. Aussi, du fait de leur flexibilité, elles sont facilement adaptables à différentes géométries de cellule.

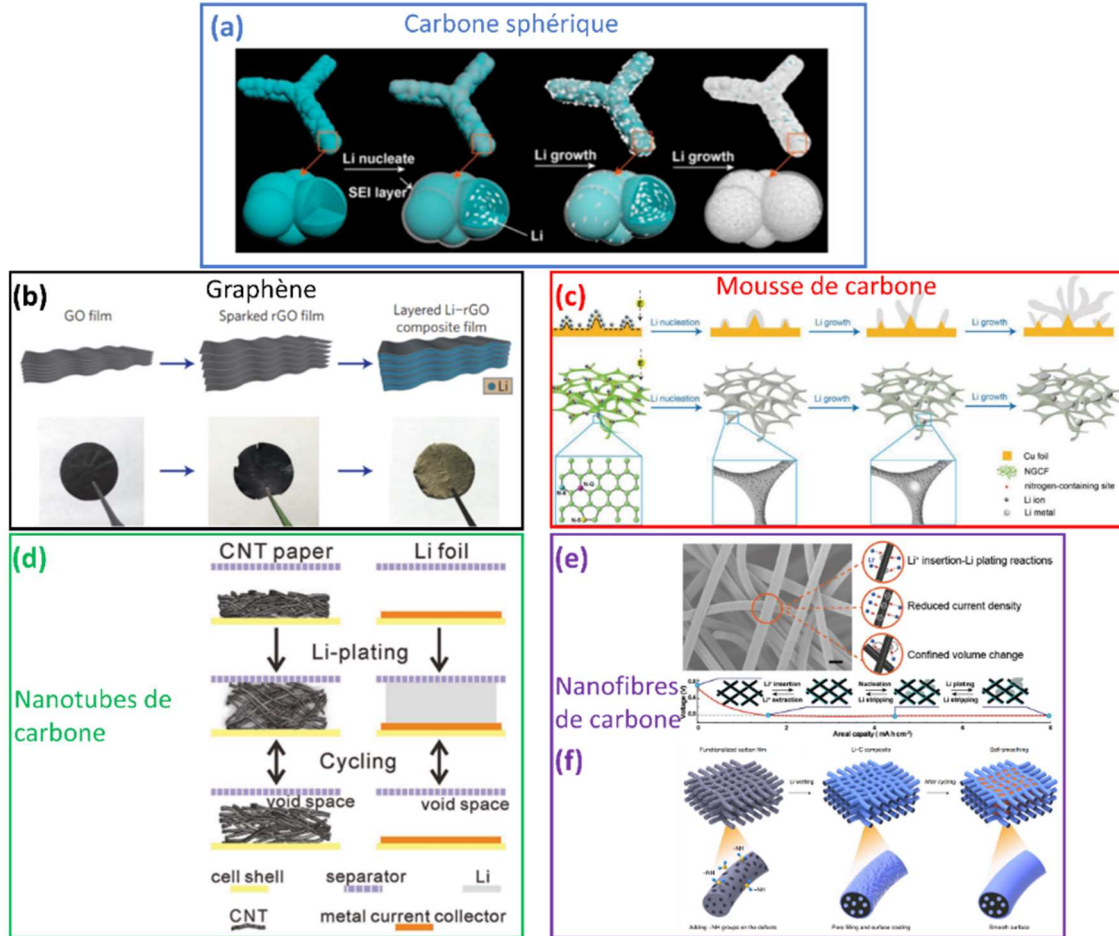


Figure I.31. Différentes morphologies de structure carbonée (a) Schémas montrant le processus de dépôt de Li sur une mousse de nickel modifiée au carbone [230]. (b) Schéma de la fabrication d'un film composite Li-oxyde de graphène réduit élaboré par Lin et coll. [236]. (c) Schémas montrant le processus de nucléation et de croissance du Li sur la feuille de Cu et la mousse 3D de carbone graphitique avec dopage à l'azote in situ [232]. (d) Schéma de l'expansion du volume d'un nanotube de carbone/Li et d'une feuille de Li métal pendant le dépôt/dissolution de Li [233]. (e) Image de microscopie électronique à balayage de fibre de carbone graphitée autoportante (GCF) et illustration de la polyvalence de l'électrode GCF [234]. (f) Illustration du comportement autolissant dans l'anode Li-C développée par Niu coll. [235].

D'autres matrices composées de nanofibres de matériaux non conducteurs ont aussi été présentées dans la littérature. Nous pouvons citer, par exemple, les travaux menés par Cheng et coll. [237] qui proposent de placer un papier de fibres de verre contenant des groupements fonctionnels polaires (Si-O, O-H, O-B) à la surface d'un collecteur de courant de cuivre conventionnel (*cf* figure I.32). La plus-value de cette matrice à base de fibres de verre, contrairement aux matrices de carbone conducteur, n'est pas liée à la diminution de la densité de courant. L'effet bénéfique provient des fonctions polaires, dont l'énergie de liaison avec le lithium est plus élevée que celle entre le cuivre et le lithium. Ainsi, les ions lithium vont préférer les

interactions avec les sites fonctionnalisés situés sur la matrice de fibres de verre plutôt qu'avec les irrégularités de surface du cuivre. De ce fait, les ions lithium ne s'accumulent pas au niveau des protubérances, ce qui empêche la formation de dendrites de Li. Cette stratégie conduit à une amélioration de l'efficacité coulombique à différentes densités de courant (0,5/1/2/5 et 10 mA/cm², les CE sont de 98, 97, 96, 93 et 91 % pendant 90, 70, 65, 50 et 40 cycles respectivement). D'autres matrices isolantes à base de fibres de verre [238] ou encore de polyacrylonitrile [239] ont été utilisées dans le même but.

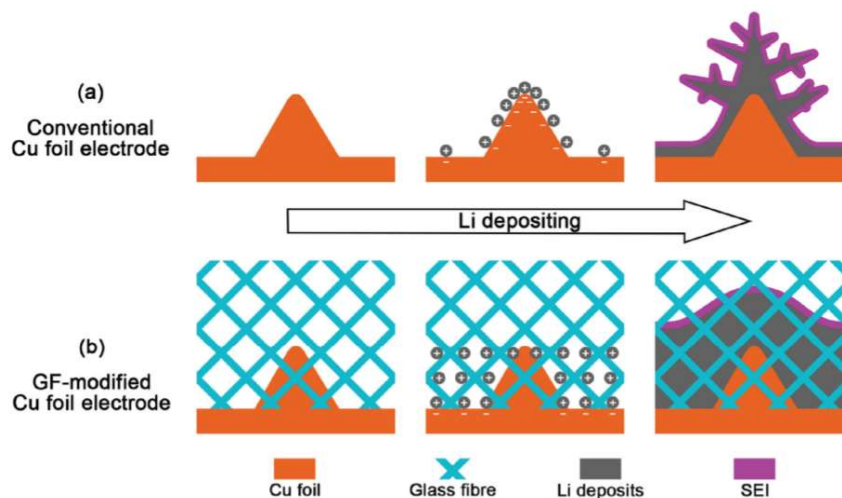


Figure I.32. Représentations schématiques du dépôt de Li sur (a) une électrode 2D conventionnelle d'une feuille de cuivre et (b) un tissu de fibre de verre contenant divers groupes fonctionnels polaires (Si-O, O-H, O-B) lors du dépôt (Cheng et coll. [237]).

(ii) Conception d'un collecteur de courant structuré :

Une autre approche consiste à structurer le collecteur de courant. Les travaux de Yang et coll. [240] en font une bonne démonstration. Ils proposent un collecteur de courant 3D de cuivre possédant un squelette submicronique permettant d'atteindre une surface électro-active élevée. Cette stratégie permet, entre autres, d'améliorer la distribution des charges sur la surface du collecteur de courant grâce à un champ électrique plus uniforme comme l'illustre la **figure I.33**. Ainsi, les performances s'y retrouvent améliorées avec un cyclage de plus de 600 h sans aucun court-circuit avec une impédance stable et faible. [240]

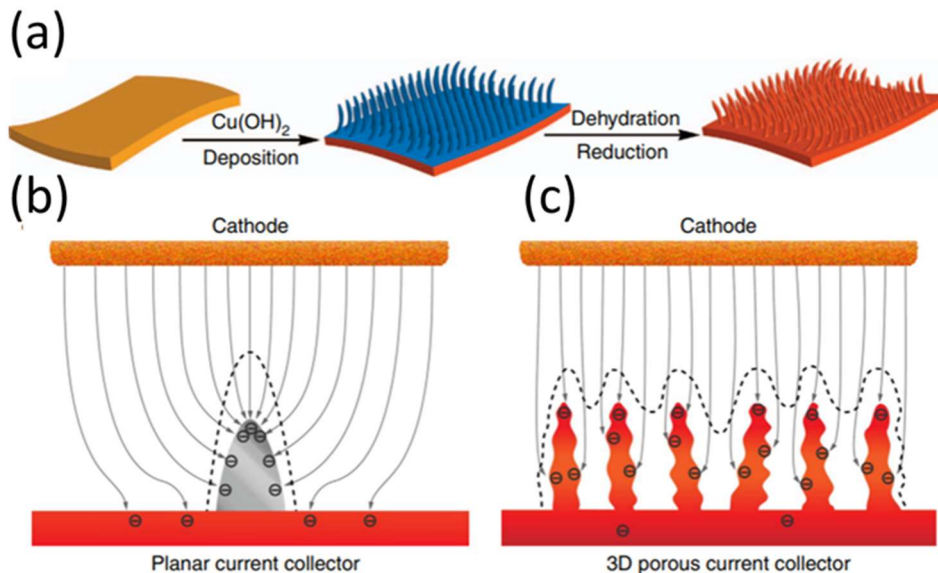


Figure I.33. (a) Représentation schématisée des procédures de préparation d'une feuille de Cu poreuse 3D à partir d'une feuille de Cu plane. Illustration des processus de dépôt électrochimique proposés pour le métal Li sur (b) un collecteur de courant planaire et (c) un collecteur de courant 3D. La distribution des électrons dans le champ électrique est présentée schématiquement. (Yang et coll. [240])

(iii) Développement d'anodes composites nanostructurées en alliage de lithium :

Comme nous avons pu le rapporter précédemment, le développement de substrat à base d'un élément pouvant former des alliages de Li présente de nombreux avantages dont la formation d'une SEI artificielle stable, la réduction de la barrière d'énergie de nucléation du lithium et la possibilité d'accéder à un autre mécanisme de stockage des ions lithium supplémentaire au niveau de l'interface de l'alliage. Ainsi, l'association de cette approche à l'élaboration de structures tridimensionnelles semble être une stratégie judicieuse. En effet, étant donné qu'il existe plusieurs matériaux potentiellement utilisables (Sn, In, Zn, Al, Si, Ag...) et qu'il est possible d'obtenir différentes morphologies de matrice (réseaux de fibres, structures en éponge, grillages...), cette méthode offre donc une large plage de combinaisons. De plus, les éléments utilisés pour former des alliages sont des composés lithiophiles. Cette propriété permet d'améliorer la mouillabilité de ces structures au lithium fondu. Ainsi, l'imprégnation de lithium dans la structure dans le but de précharger l'anode en lithium, en évitant un dépôt électrochimique, présente un bénéfice évident.

Un exemple d'application de cette approche est proposé par Liu et coll. [241] Il consiste en une matrice non conductrice de fibres de polyimide remplie de lithium. Grâce à une couche

lithiophile de ZnO obtenue par ALD (Atomic Layer Deposition), l'imprégnation homogène de lithium au sein de la matrice de polyimide est rendue possible. Il a été constaté que les fibres non conductrices présentes en surface et exposées lors de la dissolution du lithium empêchent le dépôt du lithium directement à la surface de l'électrode, ce qui conduit à un confinement du dépôt de Li au sein de la matrice (*cf.* **figure I.34**). De cette manière, un cyclage exempt de dendrites et de faibles variations de volume est atteint. Les propriétés de l'électrode obtenue permettent d'atteindre des profils de tension plats et un cyclage prolongé et cela même à une densité de courant élevée de 5 mA/cm².

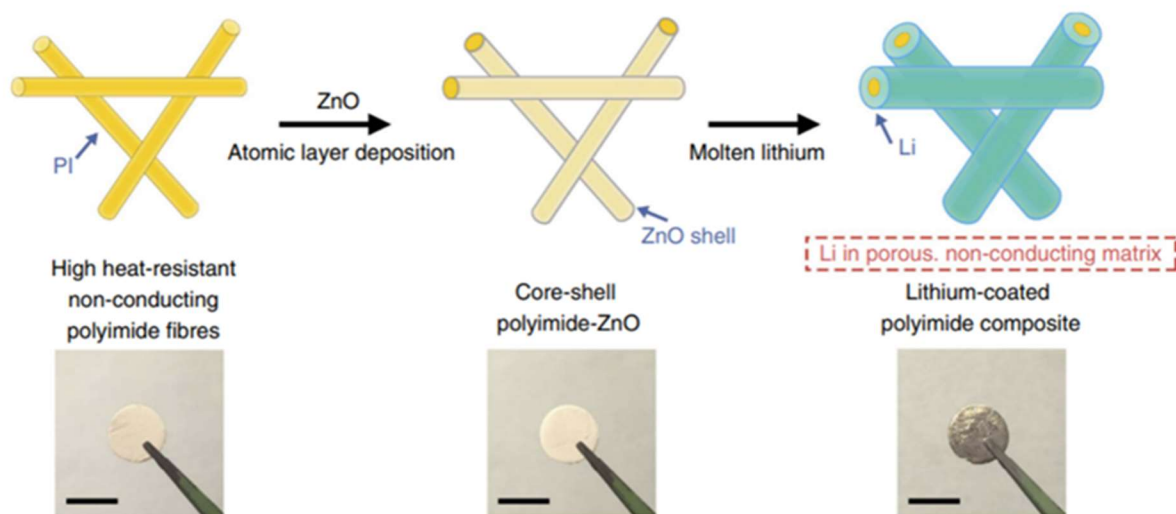


Figure I.34. Schéma de la fabrication de la matrice de polyimide revêtue de lithium (Liu et coll. [241]).

Yan et coll. [242] ont développé des capsules de carbone creuses, dispersées sur un substrat de cuivre, dont la surface intérieure est ornée de site de nanoparticules d'or (*cf.* **figure I.35a** et **b**). Les nanoparticules d'or permettent d'abaisser l'énergie interfaciale avec le lithium et de favoriser la nucléation du Li au niveau des grains d'or. Les coquilles de carbone assurent à la fois le confinement et la protection du métal Li, ainsi que les canaux de conduction pour les électrons et les ions lithium (voir la **figure I.35a**). Dans cette étude, les contributions de chaque composant (substrat de cuivre, capsules de carbone, nanoparticules d'or) dans l'amélioration des performances du cyclage de ce matériau ont été évaluées ensemble et séparément (**figure I.35c**). À une densité de 0,5 mA/cm² et à une capacité de 1 mAh/cm², les capsules de carbone et le film d'Au séparément obtiennent de meilleures CE que la feuille de cuivre, mais les durées de vie des électrodes restent assez identiques. Cependant, la

combinaison des capsules de carbone et des nanoparticules d'Au permet d'atteindre une CE stable d'environ 98 % dans un électrolyte de carbonate pendant 300 cycles (**figure I.34c**).

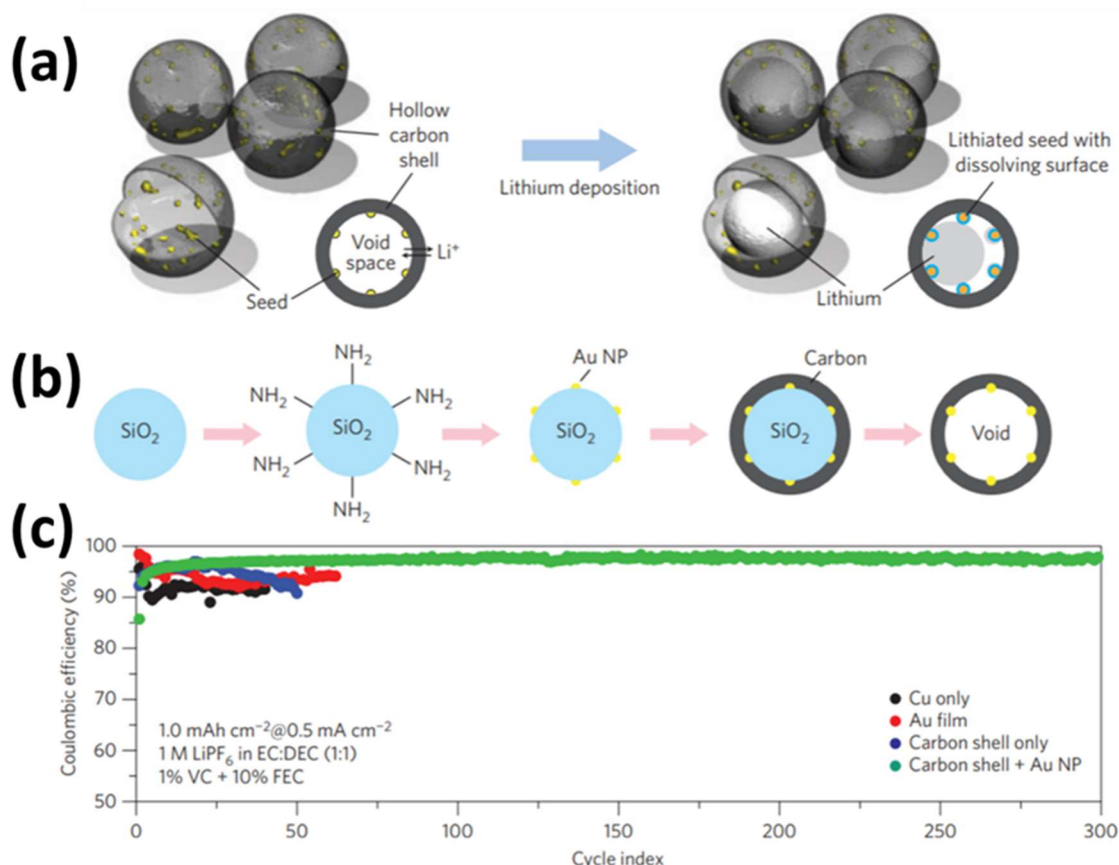


Figure I.35. (a) Schéma de conception des nanocapsules de métal Li. (b) Procédure de synthèse des coquilles de carbone creuses ornées de NP d'or à l'intérieur. (c) Les efficacités coulombiques de différentes électrodes lors d'un cyclage dans un électrolyte de carbonate d'alkyle (Yan et coll. [242]).

Le dernier exemple que nous souhaitons présenter dans cette section concerne les travaux de Ye et coll. [243] portant sur un substrat composite 3D en mousse de cuivre recouverte d'une couche d'alliage de Li-Zn obtenue grâce une méthode électrochimique (cf **figure I.36**). Dans un premier temps, une couche de Zn est électrodéposée sur la structure de cuivre en mousse, puis cette couche de Zn est lithiée à une faible densité de courant (0,05 mA/cm²) comme l'illustre la **figure I.36a**. Le substrat composite obtenu (Li-Zn@Cu) permet un dépôt homogène du Li dans la structure grâce notamment à une diminution de la barrière énergétique de nucléation du Li. Comparé au substrat en mousse de Cu nu, le substrat 3D en mousse Li-Zn@Cu régule parfaitement le dépôt de Li pendant le cyclage à l'aide de son revêtement de LiZn. En effet, il résout le problème du dépôt irrégulier du Li observé au niveau des nœuds de la mousse de Cu

en raison du grand flux d'électrons en ces points. Les performances au cyclage sont significativement améliorées et la croissance dendritique est inhibée (*cf* **figure I.36b** et **c**). Par conséquent, le substrat 3D Li-Zn@Cu présente une CE moyenne de 97,8 % pour 260 cycles à 1 mA/cm² avec une capacité de 1 mAh/cm² et il démontre également une stabilité exceptionnelle à une capacité très élevée de 10 mAh/cm². Dans les cellules symétriques, l'électrode en mousse 3D Li@Li-Zn@Cu ainsi préparée atteint 430 heures de stabilité en cyclage à une densité de courant de 1 mA/cm².

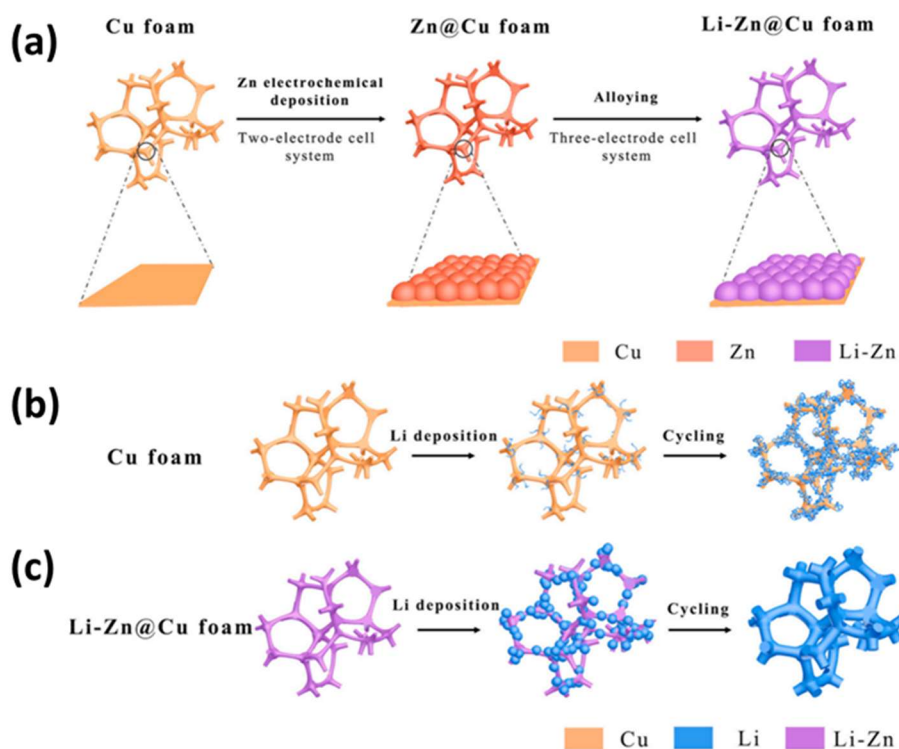


Figure I.36. (a) Illustration schématique de la fabrication d'un système 3D Li-Zn@Cu. Schéma de l'étape de dépôt de Li sur des substrats : (b) mousse de Cu et (c) mousse de Cu recouvert d'un alliage de Li-Zn. [243]

Pour conclure cette sous-partie, nous avons pu voir que la stratégie qui consiste à élaborer une structure hôte est certainement l'approche la plus prometteuse, car elle offre de nombreuses possibilités de combinaisons d'architecture, de compositions et de méthodes de synthèse. Le champ de développement de ces matrices est vaste et de nombreuses plus-values sont envisageables. Aussi, en plus des avantages avancés précédemment en début de section, cette voie offre la possibilité de précharger l'électrode en Li sans passer par la voie électrochimique. Ainsi, il est possible de préserver la surface de l'électrode de Li des irrégularités et défauts que l'on observe généralement lors d'une précharge électrochimique. C'est donc pour ces nombreuses raisons que nous avons décidé de nous investir dans cette stratégie.

4.5. Méthodes de caractérisations avancées des électrodes de lithium métallique

Dans cette partie, il s'agit de présenter et d'offrir au lecteur un panorama des techniques de caractérisation de pointe qui donnent accès des informations précieuses à l'étude des électrodes de Li et qui aide à la compréhension des performances de ces dernières. Il s'agira aussi d'effectuer une critique constructive de ces techniques dans le but de mettre en évidence les inconvénients. L'accent sera mis sur les méthodes d'analyse qui offrent des modes de caractérisations *in situ* (dans le système de fonctionnement) ou *operando* (en fonctionnement).

Tout d'abord, il est possible de faire la distinction entre les techniques de caractérisation morphologiques et chimiques de manière générale. Dans le cas du lithium métal, comme on a pu le mettre en évidence dans les sections précédentes, la problématique de la croissance dendritique est intimement liée à ces deux aspects. Cependant, notre projet s'intéressant à l'utilisation de matrices pour l'amélioration des performances des électrodes à base de lithium métallique, l'aspect morphologique est beaucoup plus déterminant pour des raisons évidentes. C'est pourquoi dans cette section, les techniques permettant l'analyse de la morphologie seront exclusivement abordées.

4.5.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est, sans aucun doute, la technique de caractérisation morphologique la plus usuelle dans l'étude du Li. Elle permet, de manière simple, d'observer les variations morphologiques à la surface et de visualiser le comportement dendritique du lithium. 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. [64]

On retrouve une utilisation majoritairement *ex situ* de cette technique de caractérisation et les utilisations *in situ* sont beaucoup plus rares. Pour les caractérisations *ex situ*, les échantillons à base de Li doivent être nécessairement lavés, séchés et transférés de la cellule de cyclage à un dispositif permettant de maintenir une atmosphère inerte pour préserver l'échantillon des contaminations/réactions dues à l'air. Néanmoins, l'ensemble de ces étapes peuvent provoquer des modifications critiques des échantillons. Pour pallier ce problème, des travaux d'observation *in situ* ont été menés. Les études d'Orsini et coll. [244] sont parmi les premières à

observer des batteries à anode de lithium métallique dans des conditions quasi *in situ*. Les observations sont possibles entre autres grâce à un électrolyte polymère hybride constitué d'une matrice polymère imbibée dans une solution de sel de lithium et les images obtenues sont des vues transversales. Dans ces travaux, l'exposition à l'air a été évitée grâce à un système spécial conçu par Philips, qui a permis le transfert de la cellule d'une boîte à gants au MEB à l'aide d'un sas mobile. De plus, l'échantillon a été refroidi à -20 °C pour minimiser tout dommage ou évaporation de l'électrolyte dû au vide dans l'antichambre pendant l'observation. Par la suite, d'autres études ont été menées sur la base du MEB *in situ*, cependant aucune amélioration n'est constatée vis-à-vis des contraintes de cette technique. En effet, ces observations sont uniquement praticables avec un électrolyte solide du fait du vide qui règne dans la chambre d'observation du MEB. Or, la plupart des batteries sont des systèmes à électrolyte liquide. Ainsi, les observations obtenues ne sont pas fidèles à la réalité de la plupart des applications. Aussi, du fait de l'aménagement de la batterie, les observations en surface des électrodes sont rendues compliquées et seules les vues transversales sont accessibles. Pour finir, bien qu'il s'agisse d'observation (quasi) *in situ*, le système est statique et ne rend pas compte de la dynamique en temps réel de la cellule. De ce fait, certains aspects critiques de la défaillance du système ne sont pas traités.

4.5.2. [Microscopie électronique à transmission](#)

La microscopie électronique à transmission (MET) bénéficie d'une haute résolution (qui peut atteindre quelques centièmes de nanomètre). Cette résolution est nettement supérieure à celle du MEB ou de la microscopie optique. Pourtant, dans le domaine des batteries, la MET est une technique d'imagerie beaucoup moins utilisée. Les contraintes liées à l'épaisseur de l'échantillon expliquent en partie cela. En effet, cette technique de caractérisation nécessite des échantillons extrêmement minces (quelques dizaines de nanomètres) ce qui limite son utilisation dans ce champ d'expertise et son application *in situ*.

Durant la dernière décennie, quelques travaux faisant usage de MET *in situ* pour la caractérisation du lithium métallique et la croissance dendritique ont émergé. [198-204] En raison du vide poussé régnant dans la chambre d'observation, l'électrolyte utilisé est souvent un liquide ionique ou un électrolyte solide. Or, ces électrolytes sont très différents de ceux classiquement utilisés dans les batteries à base de Li métal. Ainsi, les observations obtenues dans ces conditions ne sont pas fidèles à la réalité des applications répandues. En effet, l'électrolyte conditionne entre autres la composition et la morphologie de la SEI, ce qui a un impact significatif sur les performances de l'électrode de lithium et le comportement dendritique. [245-247]

Récemment, le développement d'une cellule électrochimique spécifiquement confectionnée pour le MET a permis de réaliser des observations dans des conditions *operando*. Cette cellule permet l'usage d'électrolyte liquide, mais le design de la cellule s'écarte nettement des batteries communément utilisées. De plus, elle diminue la résolution des images obtenues. **[248-251]** Néanmoins, cette technique a permis d'observer les premières étapes de la formation de la SEI et de la croissance dendritique dans un électrolyte liquide (type Li-ion). Elle ouvre donc la possibilité à de nombreux progrès dans la compréhension des performances des anodes de Li. Cependant, il est nécessaire d'apporter de nombreuses optimisations (résolution, architecture de cellule, temps d'acquisition...) pour atteindre cet objectif.

4.5.3. [Microscopie optique](#)

La microscopie optique (MO), tout comme la MEB, est une technique très utilisée pour l'observation des batteries et plus particulièrement des électrodes de lithium métal et de leur comportement dendritique. Cette technique a facilement été adaptée aux analyses *operando*. Son utilisation est plus souvent faite pour des caractérisations en vues de tranche, mais des observations de la surface sont aussi possibles. Cet aspect dépend principalement de l'architecture de la cellule. Sa facilité d'utilisation et sa capacité d'adaptation permettent des observations dans des cellules assez proches des montages conventionnels. Cependant, la résolution de l'ordre du micromètre est nettement inférieure à celle du MEB ou du MET. Néanmoins, elle reste suffisante pour étudier le phénomène dendritique. Elle a permis notamment à Brissot et coll. **[53]** d'étudier l'impact de la densité de courant sur la morphologie des dendrites de lithium dans un électrolyte polymère (voir **figure I.11b, c et d**).

4.5.4. [Tomographie RX](#)

La tomographie aux rayons X (TRX) est une technique d'imagerie permettant de reconstruire le volume d'un objet. Ces analyses consistent en un balayage de l'échantillon en rotation par des rayons X qui vont être atténués en fonction de la densité et de l'homogénéité des milieux qu'ils traversent. Ainsi, il est possible d'obtenir plusieurs centaines/milliers d'images en section de l'objet dont la superposition fournit une représentation 3D. Cette manipulation est schématisée à la **figure I.37**. Après un traitement poussé des images obtenues, cette technique donne accès à de nombreuses informations importantes telles que la morphologie externe et interne, la porosité, l'épaisseur, la tortuosité, etc. L'obtention d'images de haute résolution nécessite l'emploi d'une source de rayonnement synchrotron. Une alternative avec une source RX de laboratoire existe, mais la résolution y est nettement inférieure.

Cette technique trouve de nombreuses applications dans le domaine des matériaux d'électrode (anode de silicium, cathode de soufre...). [252-258] Elle présente la possibilité de reconstruire les matériaux *in situ* en utilisant par exemple des cellules en perfluoroalkoxyalcanes (PFA).

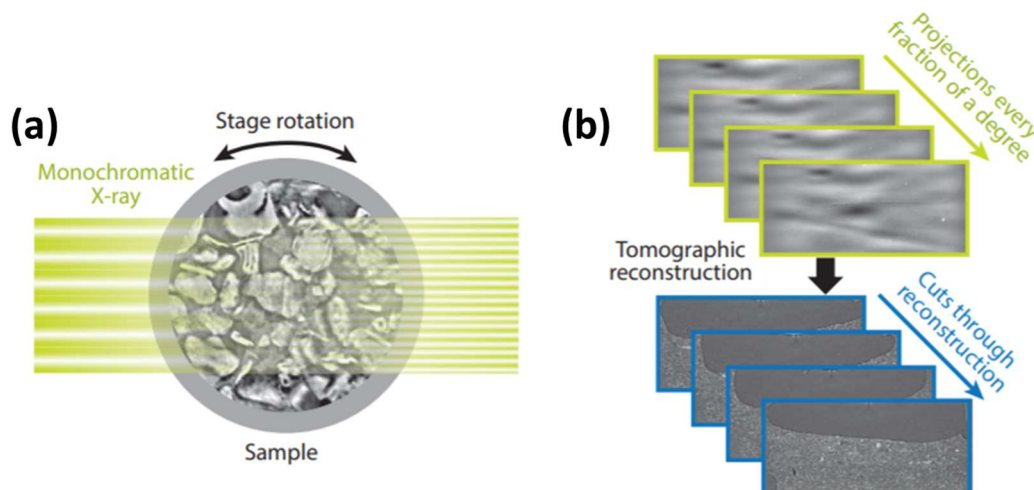


Figure I.37. (a) Vue schématique d'un échantillon exposé à un faisceau de RX et (b) les projections et coupes correspondantes après imagerie par tomographie RX. [252]

Dans le cas des anodes de lithium, des études dans des conditions *in situ* de la croissance dendritique ont été récemment menées. À partir de 2013, les travaux de Harry et coll. [259,260] conduits dans une cellule symétrique Li-polymère cyclé à 90 °C ont permis de mettre en évidence la présence de structures cachées situées à l'intérieur même de l'électrode de lithium sous chaque dendrite émanant de la SEI. Ces résultats sont d'autant plus intéressants que cet aspect est trop souvent négligé, car la majorité des travaux portant sur les anodes de lithium ne s'intéresse qu'à la suppression des protubérances apparaissant à la surface de l'électrode.

La tomographie TX est donc une technique puissante de caractérisation et donne accès à beaucoup plus d'informations sur la morphologie des électrodes que l'ensemble des techniques décrites dans cette partie. Cependant, l'accessibilité à une source RX synchrotron est difficile du fait de la demande importante et des coûts très onéreux d'un tel instrument. De plus, le traitement des données obtenues est laborieux et nécessite une maîtrise de plusieurs disciplines (mathématique, physique, chimie et programmation informatique) ainsi que l'utilisation de machines puissantes pour le traitement d'images. Ainsi, pour quelques analyses effectuées, plusieurs mois de travaux sont indispensables pour obtenir des résultats interprétables.

4.5.5. Dilatométrie électrochimique.

La dilatométrie est une technique analytique qui consiste à mesurer et suivre les variations de volume d'un matériau. Dans le cas spécifique de la dilatométrie électrochimique, il s'agit de la mesure *operando* des variations de volumes d'un système soumis à des changements morphologiques provoqués par des réactions électrochimiques. Le principe de cette technique est basé sur l'utilisation d'un capteur de déplacement généralement intégré dans une cellule électrochimique spécialement conçu pour cette application.

Il existe plusieurs études utilisant la dilatométrie électrochimique comme outil de caractérisation pour comprendre les changements dimensionnels dans divers dispositifs électrochimiques, incluant les batteries. [261-268] La dilatométrie est utilisée depuis les années 70 pour l'étude des matériaux d'intercalation comme le graphite. [267,268] Plus récemment, la dilatométrie a été utilisée pour l'étude de matériaux d'alliage du lithium tels que le silicium. Ces matériaux souffrent d'une expansion très importante lors de leur lithiation, soulevant de nombreuses problématiques comme la délamination du matériau actif de l'électrode ou la dilatation de la cellule. Tranchot et coll. ainsi que Karkar et coll. ont travaillé sur l'impact de la formulation et de la procédure de préparation des électrodes de silicium sur les performances électrochimiques et ils les ont corrélées avec succès aux expansions mesurées. Ils ont pu, entre autres, mettre en évidence l'impact de la taille des particules de silicium et du liant ainsi que l'importance du pH de la solution utilisée lors de la fabrication de l'encre des électrodes sur les propriétés mécaniques et les performances électrochimiques. Des travaux utilisant la dilatométrie pour l'étude de nouvelles formulations d'électrode pour le silicium sont en cours au sein de notre équipe.

De récentes études ont été menées par Li et coll. [266] et Lemarié et coll. [257,258] portant sur l'étude dilatométrique des cathodes de soufre. Les travaux de Lemarié et coll. se concentrent sur l'impact du liant dans la dégradation morphologique de l'électrode de soufre à l'aide de différentes techniques de caractérisation *in situ* dont l'émission acoustique, la tomographie des rayons X et la dilatométrie. Les résultats de cet ensemble de méthodes de caractérisation ont rendu possible une meilleure compréhension des mécanismes de défaillances des différentes formulations d'électrode de soufre.

Bien qu'on trouve de nombreuses études dilatométriques appliquées aux batteries, les travaux concernant les anodes de lithium métallique manquent cruellement. Pourtant, les variations morphologiques de l'électrode de lithium ont un impact significatif sur les performances électrochimiques. De plus, pour les quelques relativement récents articles recensés dans la

littérature, les études de variations de volume ne ciblent pas exclusivement l'anode de Li, mais des suivis de l'épaisseur sont effectués sur l'ensemble de l'empilement qui compose la batterie. De ce fait, les résultats et conclusions dégagés de ces études ne renseignent pas de façon suffisamment précise sur le comportement de l'électrode de Li métal, car les contributions des différents éléments qui composent la batterie (anode, cathode, séparateur et électrolyte) sont additionnées sans pouvoir les distinguer les unes des autres. [269-272] Des représentations schématiques des dispositifs de mesure dilatométrique de différentes publications portant sur le Li métallique sont présentées en **figure I.38**. Comme le suggère l'assemblage de ces dispositifs, les mesures dilatométriques sont effectuées sur l'empilement des différents éléments qui composent la batterie.

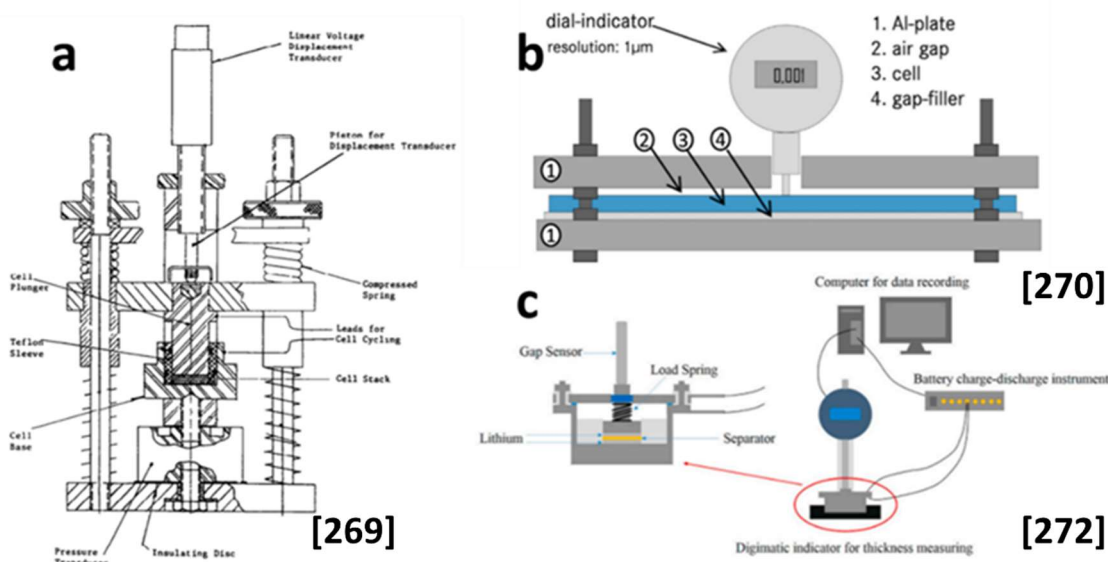


Figure I.38. Designs de différentes cellules dilatométriques issues de la littérature. (a) Wilkinson et coll. [269] (b) Bitzer et coll. [270] et (c) Sheng et coll. [272]

En conclusion, cette technique non destructive et peu coûteuse appliquée à des mesures *operando* permet d'accéder à des informations clés pour la compréhension des performances des systèmes électrochimiques. En fonction de l'instrument utilisé, il est possible de mesurer les variations d'épaisseur de l'électrode de travail ou de l'ensemble de la cellule au cours du cyclage. Ainsi, les comportements électrochimiques sont aisément associés aux variations de volume. La méthode a majoritairement été utilisée dans le secteur des systèmes Li-ion, mais son application aux anodes de Li métallique reste rare et n'a pas encore montré son plein potentiel.

Conclusions

La course au développement technologique et le contexte environnemental mondial exigent des systèmes de stockage d'énergie de plus en plus performants. Les batteries Li-ion atteignant les limites de leur essor, les batteries à anodes de lithium métal sont, sans aucun doute, des candidats prometteurs pour répondre à cette demande. Parmi elles, la technologie Li-S se distingue par l'imminence de sa commercialisation en comparaison de la technologie Li-air. Cependant, les problématiques liées à l'anode de lithium demeurent un verrou majeur à son exploitation, en plus des problèmes spécifiques à la cathode de soufre liée à la dissolution et la diffusion de la matière active. Bien que présentant de nombreux avantages en termes de capacité, de densité et de potentiel redox, les anodes de lithium souffrent de la formation incontrôlée de dendrites. Ces dendrites causent des variations morphologiques importantes de l'électrode lors du cyclage, induisent la perte de matière active et une instabilité de la SEI et provoquent des courts-circuits aboutissant à la défaillance de la batterie.

Diverses stratégies ont été explorées dans le but de résoudre ces inconvénients. Dans la littérature, des travaux portent majoritairement soit sur la SEI, soit sur la régulation des flux d'ions ou encore sur l'utilisation de séparateur ou électrolyte solide. Cependant, ces études ne s'intéressent souvent qu'à un unique aspect de la problématique en négligeant les autres paramètres. Récemment, une quatrième stratégie émergente propose d'utiliser une matrice tridimensionnelle permettant de traiter l'ensemble de ces paramètres. Aussi, cette voie étant relativement nouvelle, de nombreux progrès et optimisations sont encore possibles. C'est pourquoi nous avons choisi, lors de cette thèse, d'élaborer et d'étudier des matrices structurantes pour leur utilisation pour les anodes de lithium métal.

Les performances des électrodes de lithium étant intimement liées aux variations morphologiques au cours du cyclage, il est primordial d'évaluer l'impact de ces matrices à l'aide de méthodes de caractérisation *operando* peu coûteuses et accessibles à l'échelle du laboratoire telle que la dilatométrie électrochimique. Alors qu'elle est largement utilisée pour d'autres matériaux d'électrodes de batteries (graphite, silicium), cette technique n'a été que très peu utilisée dans l'étude d'anodes de lithium.

Par conséquent, nous proposons dans cette thèse l'étude de deux catégories de matrices structurantes : la première est composée de tissus de fibres de carbone et la seconde de structures métalliques. Les variations d'épaisseur des électrodes à base de tissus carbonés lors

de le dépôt/dissolution du lithium seront suivies par dilatométrie *operando* afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de défaillances des différentes électrodes. Ces informations cruciales provenant de cette étude aideront à mieux expliquer les performances des électrodes tout en les associant aux propriétés de chacune. Aussi, une technique originale de dépôt électrochimique de métaux sera utilisée pour confectionner des matrices métalliques tridimensionnelles. Un travail d'optimisation sera effectué en jouant sur l'affinité du lithium avec le squelette métallique de l'électrode.

Références bibliographiques

- [1] GIEC, Réchauffement planétaire de 1,5°C, 2018.
- [2] *L'Accord de Paris*, disponible à : <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/changements-climatiques/accord-paris.html>
- [3] P. Friedlingstein *et al.*, *Global Carbon Budget 2021*, Earth Syst. Sci. Data Discuss., vol. 2021, p. 1-191, nov. 2021, doi: [10.5194/essd-2021-386](https://doi.org/10.5194/essd-2021-386).
- [4] *En 2021, les émissions mondiales de carbone repartent vers leurs niveaux d'avant le Covid*. Disponible à : <https://www.geo.fr/environnement/en-2021-les-emissions-mondiales-de-carbone-repartent-vers-leurs-niveaux-davant-le-covid-206911> (Accédé le 30 Avril 2022)
- [5] *Chiffres clés de l'énergie ÉDITION 2021*. Disponible à : <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-energie-2021/11-international> (Accédé le 30 Avril 2022)
- [6] *Chiffres clés du climat France, Europe et Monde ÉDITION 2021*. Disponible à : <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-du-climat/7-repartition-sectorielle-des-emissions-de#:~:text=Origine%20des%20%C3%A9missions%20de%20CO,combustion%20d'%C3%A9nergie%20en%202018&text=En%202018%2C%20la%20production%20d,%2C%20y%20compris%20la%20construction> (Accédé le 30 Avril 2022)
- [7] *The European Commission regulatory proposal for post-2020 CO₂ targets for cars and vans | International Council on Clean Transportation*. Disponible à : <https://theicct.org/publications/ec-proposal-post-2020-co2-targets-briefing-20180109>
- [8] *Inventaire québécois des émissions de gaz à effet de serre*. Disponible à : <http://www.environnement.gouv.qc.ca/changements/ges/> (Accédé le 26 Juillet 2019)
- [9] *L'hydroélectricité, une source d'énergie propre et renouvelable*. Disponible à : <http://www.hydroquebec.com/a-propos/notre-energie.html> (Accédé le 25 Juillet 2019)
- [10] *Le Québec franchit le cap des 100 000 véhicules électriques et hybrides rechargeables*. Disponible à : <https://www.environnement.gouv.qc.ca/infuseur/communiqu.asp?no=4567> (Accédé le 25 juillet 2019).
- [11] Park, G., Rosing, T., Todd, M. D., Farrar, C. R., & Hodgkiss, W. (2008). *Energy Harvesting for Structural Health Monitoring Sensor Networks*. Journal of Infrastructure Systems, 14(1), 64–79. doi:10.1061/(asce)1076-0342(2008)14:1(64)
- [12] Schlachter, F. (2013). *No Moore's Law for batteries*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 110(14), 5273–5273. doi:10.1073/pnas.1302988110
- [13] Dunn, B., Kamath, H., & Tarascon, J.-M. (2011). *Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices*. Science, 334(6058), 928–935. doi:10.1126/science.1212741
- [14] Evarts, E. C. (2015). *Lithium batteries: To the limits of lithium*. Nature, 526(7575), S93–S95. doi:10.1038/526s93a
- [15] Tarascon, J.-M., & Armand, M. (2001). *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 414(6861), 359–367. doi:10.1038/35104644
- [16] Meesala, Y., Jena, A., Chang, H., & Liu, R.-S. (2017). *Recent Advancements in Li-Ion Conductors for All-Solid-State Li-Ion Batteries*. ACS Energy Letters, 2(12), 2734–2751. doi:10.1021/acsenenergylett.7b00849
- [17] Abraham, K. M. (2015). *Prospects and Limits of Energy Storage in Batteries*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(5), 830–844. doi:10.1021/jz5026273
- [18] "Basic research needs for electrical energy storage" (Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy, Washington, DC, July 2007).

- [19] Nikolic, Z., & Zivanovic, Z. (2012). *The Contribution and Prospects of the Technical Development on Implementation of Electric and Hybrid Vehicles*. New Generation of Electric Vehicles, 27–66. doi:10.5772/51771
- [20] Goodenough, J. B., & Park, K.-S. (2013). *The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective*. Journal of the American Chemical Society, 135(4), 1167–1176. doi:10.1021/ja3091438
- [21] Van Noorden, R. (2014). *The rechargeable revolution: A better battery*. Nature, 507, 26–28.
- [22] Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J., & Tarascon, J.-M. (2012). *Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage*. Nature Materials, 11(1), 19–29. doi:10.1038/nmat3191
- [23] Girishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A. C., Swanson, S., & Wilcke, W. (2010). *Lithium–Air Battery: Promise and Challenges*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 1(14), 2193–2203. doi:10.1021/jz1005384
- [24] Cheng, X.-B., Zhang, R., Zhao, C.-Z., & Zhang, Q. (2017). *Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review*. Chemical Reviews, 117(15), 10403–10473. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00115
- [25] Mikhaylik, Y. V., Kovalev, I., Schock, R., Kumaresan, K., Xu, J., & Affinito, J. (2010). *High energy rechargeable Li-S cells for EV application. status, remaining problems and solutions*. ECS Trans. 25, 23–34. doi:10.1149/1.3414001
- [26] Zhai, P.-Y., Peng, H.-J., Cheng, X.-B., Zhu, L., Huang, J.-Q., Zhu, W., & Zhang, Q. (2017). *Scaled-up fabrication of porous-graphene-modified separators for high-capacity lithium–sulfur batteries*. Energy Storage Materials, 7, 56–63. doi:10.1016/j.ensm.2016.12.004
- [27] Imanishi, N., & Yamamoto, O. (2019). *Perspectives and challenges of rechargeable lithium–air batteries*. Materials Today Advances, 4, 100031. doi:10.1016/j.mtadv.2019.100031
- [28] Herbert, D.; Ulam, J. (1962) *Electric dry cells and storage batteries*. U.S. Patent 3043896.
- [29] Angulakshmi, N. & Stephan, A. M. (2015) *Efficient Electrolytes for lithium-Sulfur Batteries*. Frontiers in Energy Research, 3. doi:10.3389/fenrg.2015.00017
- [30] Zhu, K., Wang, C., Chi, Z., Ke, F., Yang, Y., Wang, A., ... Miao, L. (2019). *How Far Away Are Lithium-Sulfur Batteries From Commercialization?* Frontiers in Energy Research, 7. doi:10.3389/fenrg.2019.00123
- [31] Ji, X., Lee, K. T. & Nazar, L. F. (2009) *A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries*. Nature Materials 8, 500–506.
- [32] Dahl, C.; Prange, A.; Steudel, R. (2005) *Metabolism of Natural Polymeric Sulfur Compounds*. Biopolymers Online; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, p 35.
- [33] Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S.-H., Zu, C., & Su, Y.-S. (2014). *Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries*. Chemical Reviews, 114(23), 11751–11787. doi:10.1021/cr500062v
- [34] Sun, Z., Zhang, J., Yin, L., Hu, G., Fang, R., Cheng, H.-M., & Li, F. (2017). *Conductive porous vanadium nitride/graphene composite as chemical anchor of polysulfides for lithium-sulfur batteries*. Nature Communications, 8, 14627. doi:10.1038/ncomms14627
- [35] Tan, J., Liu, D., Xu, X., & Mai, L. (2017). *In situ/operando characterization techniques for rechargeable lithium–sulfur batteries: a review*. Nanoscale, 9(48), 19001–19016. doi:10.1039/c7nr06819k
- [36] Li, Z., He, Q., Xu, X., Zhao, Y., Liu, X., Zhou, C., ... Mai, L. (2018). *A 3D Nitrogen-Doped Graphene/TiN Nanowires Composite as a Strong Polysulfide Anchor for Lithium-Sulfur Batteries with Enhanced Rate Performance and High Areal Capacity*. Advanced Materials, 1804089. doi:10.1002/adma.201804089

- [37] Airbus DS and Sion Power Enter Into Collaborative Agreement. Disponible à : <https://sionpower.com/2015/airbus-ds-and-sion-power-enter-into-collaborative-agreement/> (Accédé le 15 Avril 2020)
- [38] OXIS Energy. Disponible à : <https://oxisenergy.com/> (Accédé le 15 Avril 2020)
- [39] NOHMs. Disponible à : <http://www.nohms.com/> (Accédé le 15 Avril 2020)
- [40] Cha, E., Patel, M., Bhoyate, S., Prasad, V., & Choi, W. (2020). *Nanoengineering to achieve high efficiency practical lithium-sulfur batteries*. Nanoscale Horizons. doi:10.1039/c9nh00730j
- [41] Mikhaylik, Y. V., Kovalev, I., Schock, R., Kumaresan, K., Xu, J., & Affinito, J. (2010). *High Energy Rechargeable Li-S Cells for EV Application: Status, Remaining Problems and Solutions*. doi:10.1149/1.3414001
- [42] Whittingham, M. S. U.S. Patent US 4009052 A, 1977.
- [43] Zhang, J.-G.; Xu, W.; Henderson, W. A. (2016) *Lithium Metal Anodes and Rechargeable Lithium Metal Batteries*; Springer.
- [44] Dey, A. (1970) *Film Formation on Lithium Anode in Propylene Carbonate*. Journal of the Electrochemical Society, 117, C248.
- [45] Peled, E. (1979) *The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems-the Solid Electrolyte Interphase Model*. Journal of the Electrochemical Society, 126, 2047–2051.
- [46] Hao, F., Verma, A., & Mukherjee, P. (2018). *Mechanistic Insight into Dendrite-SEI Interactions for Lithium Metal Electrodes*. Journal of Materials Chemistry A. doi:10.1039/c8ta07997h
- [47] Lin, D., Liu, Y., & Cui, Y. (2017). *Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries*. Nature Nanotechnology, 12(3), 194–206. doi:10.1038/nnano.2017.16
- [48] Wranglén, G. (1960). *Dendrites and growth layers in the electrocrystallization of metals*. Electrochimica Acta, 2(1-3), 130–143. doi:10.1016/0013-4686(60)87010-7
- [49] Yamaki, J., Tobishima, S., Hayashi, K., Keiichi Saito, Nemoto, Y., & Arakawa, M. (1998). *A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in an organic electrolyte*. Journal of Power Sources, 74(2), 219–227. doi:10.1016/s0378-7753(98)00067-6
- [50] Steiger, J., Kramer, D., & Mönig, R. (2014). *Mechanisms of dendritic growth investigated by in situ light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium*. Journal of Power Sources, 261, 112–119. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.03.029
- [51] Stark, J. K., Ding, Y., & Kohl, P. A. (2013). *Nucleation of Electrodeposited Lithium Metal: Dendritic Growth and the Effect of Co-Deposited Sodium*. Journal of The Electrochemical Society, 160(9), D337–D342. doi:10.1149/2.028309jes
- [52] Shi, F., Pei, A., Vailionis, A., Xie, J., Liu, B., Zhao, J., ... Cui, Y. (2017). *Strong texturing of lithium metal in batteries*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 114(46), 12138–12143. doi:10.1073/pnas.1708224114
- [53] Brissot, C., Rosso, M., Chazalviel, J.-N., Baudry, P., & Lascaud, S. (1998). *In situ study of dendritic growth in lithium/PEO-salt/lithium cells*. Electrochimica Acta, 43(10-11), 1569–1574. doi:10.1016/s0013-4686(97)10055-x
- [54] Park, M. S., Ma, S. B., Lee, D. J., Im, D., Doo, S.-G., & Yamamoto, O. (2014). *A Highly Reversible Lithium Metal Anode*. Scientific Reports, 4(1). doi:10.1038/srep03815
- [55] Steiger, J., Kramer, D., & Mönig, R. (2014). *Microscopic observations of the formation, growth and shrinkage of lithium moss during electrodeposition and dissolution*. Electrochimica Acta, 136, 529–536. doi:10.1016/j.electacta.2014.05.120
- [56] Sano, H., Sakaebe, H., Senoh, H., & Matsumoto, H. (2014). *Effect of Current Density on Morphology of Lithium Electrodeposited in Ionic Liquid-Based Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 161(9), A1236–A1240. doi:10.1149/2.0331409jes

- [57] Pei, A., Zheng, G., Shi, F., Li, Y., & Cui, Y. (2017). *Nanoscale Nucleation and Growth of Electrodeposited Lithium Metal*. *Nano Letters*, 17(2), 1132–1139. doi:10.1021/acs.nanolett.6b04755
- [58] Cohen, Y. S., Cohen, Y., & Aurbach, D. (2000). *Micromorphological Studies of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions Using in Situ Atomic Force Microscopy*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(51), 12282–12291. doi:10.1021/jp002526b
- [59] Seong, I. W., Hong, C. H., Kim, B. K., & Yoon, W. Y. (2008). *The effects of current density and amount of discharge on dendrite formation in the lithium powder anode electrode*. *Journal of Power Sources*, 178(2), 769–773. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.12.062
- [60] Liu, Z., Abedin, S. Z. E., & Endres, F. (2013). *Electrodeposition of zinc films from ionic liquids and ionic liquid/water mixtures*. *Electrochimica Acta*, 89, 635–643. doi:10.1016/j.electacta.2012.11.077
- [61] Sahaym, U., Miller, S. L., & Norton, M. G. (2010). *Effect of plating temperature on Sn surface morphology*. *Materials Letters*, 64(14), 1547–1550. doi:10.1016/j.matlet.2010.04.036
- [62] Kuwata, H., Sonoki, H., Matsui, M., Matsuda, Y., & Imanishi, N. (2016). *Surface Layer and Morphology of Lithium Metal Electrodes*. *Electrochemistry*, 84(11), 854–860. doi:10.5796/electrochemistry.84.854
- [63] Gireaud, L., Grugeon, S., Laruelle, S., Yrieix, B., & Tarascon, J.-M. (2006). *Lithium metal stripping/plating mechanisms studies: A metallurgical approach*. *Electrochemistry Communications*, 8(10), 1639–1649. doi:10.1016/j.elecom.2006.07.037
- [64] Ota, H., Wang, X., & Yasukawa, E. (2004). *Characterization of Lithium Electrode in Lithium Imides/Ethylene Carbonate, and Cyclic Ether Electrolytes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(3), A427. doi:10.1149/1.1644136
- [65] Han, Y., Jie, Y., Huang, F., Chen, Y., Lei, Z., Zhang, G., ... Jiao, S. (2019). *Enabling Stable Lithium Metal Anode through Electrochemical Kinetics Manipulation*. *Advanced Functional Materials*, 1904629. doi:10.1002/adfm.201904629
- [66] Ishikawa, M., Kanemoto, M., & Morita, M. (1999). *Control of lithium metal anode cyclability by electrolyte temperature*. *Journal of Power Sources*, 81-82, 217–220. doi:10.1016/s0378-7753(98)00213-4
- [67] Nishida, T., Nishikawa, K., Rosso, M., & Fukunaka, Y. (2013). *Optical observation of Li dendrite growth in ionic liquid*. *Electrochimica Acta*, 100, 333–341. doi:10.1016/j.electacta.2012.12.131
- [68] Love, C. T., Baturina, O. A., & Swider-Lyons, K. E. (2014). *Observation of Lithium Dendrites at Ambient Temperature and Below*. *ECS Electrochemistry Letters*, 4(2), A24–A27. doi:10.1149/2.0041502eel
- [69] Akolkar, R. (2014). *Modeling dendrite growth during lithium electrodeposition at sub-ambient temperature*. *Journal of Power Sources*, 246, 84–89. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.07.056
- [70] Barai, P., Higa, K., & Srinivasan, V. (2016). *Effect of Initial State of Lithium on the Propensity for Dendrite Formation: A Theoretical Study*. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(2), A180–A189. doi:10.1149/2.0661702jes
- [71] Hirai, T. (1994). *Influence of Electrolyte on Lithium Cycling Efficiency with Pressurized Electrode Stack*. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(3), 611. doi:10.1149/1.2054778
- [72] Chang HJ, Trease NM, Ilott AJ, Zeng D, Du L-S, Jerschow A, Grey CP (2015) *Investigating Li microstructure formation on Li anodes for lithium batteries by in situ ⁶Li/⁷Li NMR and SEM*. *Journal of Physical Chemistry C* 119 (29):16443–16451. doi:10.1021/acs.jpcc.5b03396

- [73] Tobishima, S.-I., Hayashi, K., Nemoto, Y., & Yamaki, J.-I. (1998). *Multi-component nonaqueous electrolytes for rechargeable lithium cells*. *Electrochimica Acta*, 43(8), 925–933. doi:10.1016/s0013-4686(97)00264-8
- [74] Monroe, C., & Newman, J. (2003). *Dendrite Growth in Lithium/Polymer Systems*. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(10), A1377. doi:10.1149/1.1606686
- [75] Chazalviel, J.-N. (1990). *Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits*. *Physical Review A*, 42(12), 7355–7367. doi:10.1103/physreva.42.7355
- [76] Brissot, C., Rosso, M., Chazalviel, J.-N., & Lascaud, S. (1999). *Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells*. *Journal of Power Sources*, 81-82, 925–929. doi:10.1016/s0378-7753(98)00242-0
- [77] Rosso, M., Gobron, T., Brissot, C., Chazalviel, J.-N., & Lascaud, S. (2001). *Onset of dendritic growth in lithium/polymer cells*. *Journal of Power Sources*, 97-98, 804–806. doi:10.1016/s0378-7753(01)00734-0
- [78] Sand, H. J. S. (1901). *III. On the concentration at the electrodes in a solution, with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid*. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1(1), 45–79. doi:10.1080/14786440109462590
- [79] Li, Z., Huang, J., Yann Liaw, B., Metzler, V., & Zhang, J. (2014). *A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries*. *Journal of Power Sources*, 254, 168–182. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.12.099
- [80] Barton, J. L., & Bockris, J. O. (1962). *The Electrolytic Growth of Dendrites from Ionic Solutions*. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 268(1335), 485–505. doi:10.1098/rspa.1962.0154
- [81] Monroe, C., & Newman, J. (2004). *The Effect of Interfacial Deformation on Electrodeposition Kinetics*. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(6), A880. doi:10.1149/1.1710893
- [82] Witten, T. A., & Sander, L. M. (1981). *Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon*. *Physical Review Letters*, 47(19), 1400–1403. doi:10.1103/physrevlett.47.1400
- [83] Rosso, M., Brissot, C., Teyssot, A., Dollé, M., Sannier, L., Tarascon, J.-M., ... Lascaud, S. (2006). *Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells*. *Electrochimica Acta*, 51(25), 5334–5340. doi:10.1016/j.electacta.2006.02.004
- [84] Li, W., Zheng, H., Chu, G., Luo, F., Zheng, J., Xiao, D., ... Chen, L. (2014). *Effect of electrochemical dissolution and deposition order on lithium dendrite formation: a top view investigation*. *Faraday Discussions*, 176, 109–124. doi:10.1039/c4fd00124a
- [85] Peled, E. (1997). *Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(8), L208. doi:10.1149/1.1837858
- [86] Goodenough, J. B., & Kim, Y. (2010). *Challenges for Rechargeable Li Batteries†*. *Chemistry of Materials*, 22(3), 587–603. doi:10.1021/cm901452z
- [87] Aurbach, D.; Talyosef, Y.; Markovsky, B.; Markevich, E.; Zinigrad, E.; Asraf, L.; Gnanaraj, J. S.; Kim, H.-J. (2004) *Design of Electrolyte Solutions for Li and Li-ion Batteries: A Review*. *Electrochimica Acta*, 50, 247–254.
- [88] Shi, S., Lu, P., Liu, Z., Qi, Y., Hector, L. G., Li, H., & Harris, S. J. (2012). *Direct Calculation of Li-Ion Transport in the Solid Electrolyte Interphase*. *Journal of the American Chemical Society*, 134(37), 15476–15487. doi:10.1021/ja305366r
- [89] Hong, S.-T., Kim, J.-S., Lim, S.-J., & Yoon, W. Y. (2004). *Surface characterization of emulsified lithium powder electrode*. *Electrochimica Acta*, 50(2-3), 535–539. doi:10.1016/j.electacta.2004.03.065

- [90] Pinson, M. B., & Bazant, M. Z. (2012). *Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction*. Journal of the Electrochemical Society, 160(2), A243–A250. doi:10.1149/2.044302jes
- [91] Ploehn, H. J., Ramadass, P., & White, R. E. (2004). *Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 151(3), A456. doi:10.1149/1.1644601
- [92] Soto, F. A., Ma, Y., Martinez de la Hoz, J. M., Seminario, J. M., & Balbuena, P. B. (2015). *Formation and Growth Mechanisms of Solid-Electrolyte Interphase Layers in Rechargeable Batteries*. Chemistry of Materials, 27(23), 7990–8000. doi:10.1021/acs.chemmater.5b03358
- [93] Aurbach, D. (1994). *The Surface Chemistry of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 141(1), L1. doi:10.1149/1.2054718
- [94] Aurbach, D. (2000). *Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries*. Journal of Power Sources, 89(2), 206–218. doi:10.1016/s0378-7753(00)00431-6
- [95] Fang, C., Li, J., Zhang, M., Zhang, Y., Yang, F., Lee, J. Z., ... Meng, Y. S. (2019). *Quantifying inactive lithium in lithium metal batteries*. Nature, 572(7770), 511–515. doi:10.1038/s41586-019-1481-z
- [96] Cheng, X.-B., Zhang, R., Zhao, C.-Z., Wei, F., Zhang, J.-G., & Zhang, Q. (2015). *A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode*. Advanced Science, 3(3), 1500213. doi:10.1002/advs.201500213
- [97] Wang, X. (1999). *Electrochemical Behavior of Lithium Imide/Cyclic Ether Electrolytes for 4 V Lithium Metal Rechargeable Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 146(11), 3992. doi:10.1149/1.1392581
- [98] Pappenfus, T. M., Henderson, W. A., Owens, B. B., Mann, K. R., & Smyrl, W. H. (2004). *Complexes of Lithium Imide Salts with Tetraglyme and Their Polyelectrolyte Composite Materials*. Journal of The Electrochemical Society, 151(2), A209. doi:10.1149/1.1635384
- [99] Yoshida, K., Nakamura, M., Kazue, Y., Tachikawa, N., Tsuzuki, S., Seki, S., ... Watanabe, M. (2011). *Oxidative-Stability Enhancement and Charge Transport Mechanism in Glyme–Lithium Salt Equimolar Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 133(33), 13121–13129. doi:10.1021/ja203983r
- [100] Jasinski, R. (1967) *High Energy Batteries*; Plenum Press: New York.
- [101] Besenhard, J. O., & Eichinger, G. (1976). *High energy density lithium cells*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 68(1), 1–18. doi:10.1016/s0022-0728(76)80298-7
- [102] Rauh, R. D., & Brummer, S. B. (1977). *The effect of additives on lithium cycling in propylene carbonate*. Electrochimica Acta, 22(1), 75–83. doi:10.1016/0013-4686(77)85057-3
- [103] Koch, V. R., & Brummer, S. B. (1978). *The effect of desiccants on the cycling efficiency of the lithium electrode in propylene carbonate-based electrolytes*. Electrochimica Acta, 23(1), 55–62. doi:10.1016/0013-4686(78)87033-9
- [104] Harris, William Sidney. Thu . "Electrochemical studies in cyclic esters". United States. doi:10.2172/4305596. <https://www.osti.gov/servlets/purl/4305596>.
- [105] Selim, R., & Bro, P. (1974). *Some Observations on Rechargeable Lithium Electrodes in a Propylene Carbonate Electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, 121(11), 1457. doi:10.1149/1.2401708
- [106] Elliott, W. Report No. 1, Contract NAS 3-6015 (N 65-11518), Sept 1964.
- [107] Abraham, K. M. (1984). *Long Cycle-Life Secondary Lithium Cells Utilizing Tetrahydrofuran*. Journal of The Electrochemical Society, 131(9), 2197. doi:10.1149/1.2116049

- [108] Geronov, Y. (1990). *Rechargeable Compact Li Cells with $\text{Li}_x\text{Cr}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{S}_2$ and $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ Cathodes and Ether-Based Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 137(11), 3338. doi:10.1149/1.2086219
- [109] Subbarao, S., Shen, D. H., Deligiannis, F., Huang, C.-K., & Halpert, G. (1990). *Advances in ambient temperature secondary lithium cells*. Journal of Power Sources, 29(3-4), 579–587. doi:10.1016/0378-7753(90)85027-a
- [110] Takami, N. (1992). *The Impedance of Lithium Electrodes in LiPF_6 -Based Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 139(7), 1849. doi:10.1149/1.2069510
- [111] Arakawa, M. (1986). *Ethylene Carbonate/2-Methyltetrahydrofuran Electrolyte for Li/Amorphous V_2O_5 - P_2O_5 Secondary Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 133(7), 1527. doi:10.1149/1.2108959
- [112] Surampudi, S., Shen, D. H., Huang, C.-K., Narayanan, S. R., Attia, A., Halpert, G., & Peled, E. (1993). *Effect of cycling on the lithium/electrolyte interface in organic electrolytes*. Journal of Power Sources, 43(1-3), 21–26. doi:10.1016/0378-7753(93)80098-a
- [113] Fong, R. (1990). *Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 137(7), 2009. doi:10.1149/1.2086855
- [114] Zhang, S. S. (1993). *Polyacene as an Anode in Lithium Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 140(7), L107.
- [115] Yamaura, J., Ozaki, Y., Morita, A., & Ohta, A. (1993). *High voltage, rechargeable lithium batteries using newly-developed carbon for negative electrode material*. Journal of Power Sources, 43(1-3), 233–239. doi:10.1016/0378-7753(93)80119-a
- [116] Guyomard, D. (1992). *Li Metal-Free Rechargeable LiMn_2O_4 /Carbon Cells: Their Understanding and Optimization*. Journal of The Electrochemical Society, 139(4), 937. doi:10.1149/1.2069372
- [117] Tarascon, J. M., Guyomard, D., & Baker, G. L. (1993). *An update of the Li metal-free rechargeable battery based on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathodes and carbon anodes*. Journal of Power Sources, 44(1-3), 689–700. doi:10.1016/0378-7753(93)80220-j
- [118] Ebner, W., Fouchard, D., & Xie, L. (1994). *The LiNiO_2 /carbon lithium-ion battery*. Solid State Ionics, 69(3-4), 238–256. doi:10.1016/0167-2738(94)90413-8
- [119] Dahn, J. R. (1991). *Rechargeable LiNiO_2 /Carbon Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 138(8), 2207. doi:10.1149/1.2085950
- [120] Ohzuku, T. (1993). *Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 140(9), 2490. doi:10.1149/1.2220849
- [121] Huang, S. Y. (1995). *Rocking Chair Lithium Battery Based on Nanocrystalline TiO_2 (Anatase)*. Journal of The Electrochemical Society, 142(9), L142. doi:10.1149/1.2048726
- [122] Guyomard, D. (1993). *Rechargeable $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /Carbon Cells with a New Electrolyte Composition*. Journal of The Electrochemical Society, 140(11), 3071. doi:10.1149/1.2220987
- [123] Tarascon, J., & Guyomard, D. (1994). *New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon Li-ion cells*. Solid State Ionics, 69(3-4), 293–305. doi:10.1016/0167-2738(94)90418-9
- [124] Aurbach, D. (1995). *The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 142(9), 2882. doi:10.1149/1.2048659
- [125] Koetschau, I. (1995). *Orthorhombic LiMnO_2 as a High Capacity Cathode for Li-Ion Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 142(9), 2906. doi:10.1149/1.2048663

- [126] Peled, E. (1998). *An Advanced Tool for the Selection of Electrolyte Components for Rechargeable Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 145(10), 3482. doi:10.1149/1.1838831
- [127] Ein-Eli, Y. (1996). *Ethylmethylcarbonate, a Promising Solvent for Li-Ion Rechargeable Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 143(12), L273. doi:10.1149/1.1837293
- [128] Ein-Eli, Y. (1997). *Methyl Propyl Carbonate: A Promising Single Solvent for Li-Ion Battery Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 144(7), L180. doi:10.1149/1.1837792
- [129] Sekai, K., Azuma, H., Omaru, A., Fujita, S., Imoto, H., Endo, T., ... Yokogawa, M. (1993). *Lithium-ion rechargeable cells with LiCoO₂ and carbon electrodes*. Journal of Power Sources, 43(1-3), 241–244. doi:10.1016/0378-7753(93)80120-e
- [130] Koch, V. R. (1978). *The Stability of the Secondary Lithium Electrode in Tetrahydrofuran-Based Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 125(9), 1371. doi:10.1149/1.2131680
- [131] Koch, V. R. (1979). *Reactions of Tetrahydrofuran and Lithium Hexafluoroarsenate with Lithium*. Journal of The Electrochemical Society, 126(2), 181. doi:10.1149/1.2129002
- [132] Koch, V. R. (1982). *Specular Lithium Deposits from Lithium Hexafluoroarsenate/Diethyl Ether Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 129(1), 1. doi:10.1149/1.2123756
- [133] Koch, V. R., & Young, J. H. (1979). *2-Methyltetrahydrofuran--Lithium Hexafluoroarsenate: A Superior Electrolyte for the Secondary Lithium Electrode*. Science, 204 (4392), 499–501. doi:10.1126/science.204.4392.499
- [134] Goldman, J. L. (1980). *Structure-Reactivity Relationships of Methylated Tetrahydrofurans with Lithium*. Journal of The Electrochemical Society, 127(7), 1461. doi:10.1149/1.2129931
- [135] Desjardins, C. D. (1985). *Lithium Cycling Performance in Improved Lithium Hexafluoroarsenate/2-Methyl Tetrahydrofuran Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 132(3), 529. doi:10.1149/1.2113881
- [136] Foos, J. S. (1983). *Lithium Cycling in Polymethoxymethane Solvents*. Journal of The Electrochemical Society, 130(3), 628. doi:10.1149/1.2119767
- [137] Foos, J. S. (1988). *A New Ether Solvent for Lithium Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 135(11), 2769. doi:10.1149/1.2095427
- [138] Abraham, K. M. (1982). *Characterization of Ether Electrolytes for Rechargeable Lithium Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 129(11), 2404. doi:10.1149/1.2123556
- [139] Aurbach, D. (1988). *Identification of Surface Films Formed on Lithium in Dimethoxyethane and Tetrahydrofuran Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 135(8), 1863. doi:10.1149/1.2096170
- [140] Aurbach, D., Daroux, M., McDougall, G., & Yeager, E. B. (1993). *Spectroscopic studies of lithium in an ultrahigh vacuum system*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 358(1-2), 63–76. doi:10.1016/0022-0728(93)80431-g
- [141] Xu, K. (2004). *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*. Chemical Reviews, 104(10), 4303–4418. doi:10.1021/cr030203g
- [142] Gofer, Y., Ben-Zion, M., & Aurbach, D. (1992). *Solutions of LiAsF₆ in 1,3-dioxolane for secondary lithium batteries*. Journal of Power Sources, 39(2), 163–178. doi:10.1016/0378-7753(92)80135-x
- [143] Besenhard, J. O.; von Werner, K.; Winter, M. US. Patent 5,-916,708, 1999
- [144] Choi, J.-W., Kim, J.-K., Cheruvally, G., Ahn, J.-H., Ahn, H.-J., & Kim, K.-W. (2007). *Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes*. Electrochimica Acta, 52(5), 2075–2082. doi:10.1016/j.electacta.2006.08.016

- [145] Barchasz, C., Leprêtre, J.-C., Patoux, S., & Alloin, F. (2013). *Revisiting TEGDME/DIOX Binary Electrolytes for Lithium/Sulfur Batteries: Importance of Solvation Ability and Additives*. Journal of The Electrochemical Society, 160(3), A430–A436. doi:10.1149/2.022303jes
- [146] Kim, H.-S.; Jeong, C.-S (2011). *Electrochemical Properties of Binary Electrolytes for Lithiumsulfur Batteries*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 32, 3682–3686.
- [147] Ding, F., Xu, W., Chen, X., Zhang, J., Engelhard, M. H., Zhang, Y., ... Zhang, J.-G. (2013). *Effects of Carbonate Solvents and Lithium Salts on Morphology and Coulombic Efficiency of Lithium Electrode*. Journal of the Electrochemical Society, 160(10), A1894–A1901. doi:10.1149/2.100310jes
- [148] Tobishima, S.-I., Hayashi, K., Saito, K.-I., & Yamaki, J.-I. (1995). *Ethylene carbonate-based ternary mixed solvent electrolytes for rechargeable lithium batteries*. Electrochimica Acta, 40(5), 537–544. doi:10.1016/0013-4686(95)00004-x
- [149] Herr, R. (1990). *Organic electrolytes for lithium cells*. Electrochimica Acta, 35(8), 1257–1265. doi:10.1016/0013-4686(90)90059-9
- [150] Aurbach, D., Gofer, Y., Ben-Zion, M., & Aped, P. (1992). *The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: The major factors that influence Li cycling efficiency*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 339(1-2), 451–471. doi:10.1016/0022-0728(92)80467-i
- [151] Jurng, S., Brown, Z. L., Kim, J., & Lucht, B. L. (2018). *Effect of electrolyte on the nanostructure of the solid electrolyte interphase (SEI) and performance of lithium metal anodes*. Energy & Environmental Science. doi:10.1039/c8ee00364e
- [152] Markevich, E., Salitra, G., Chesneau, F., Schmidt, M., & Aurbach, D. (2017). *Very Stable Lithium Metal Stripping–Plating at a High Rate and High Areal Capacity in Fluoroethylene Carbonate-Based Organic Electrolyte Solution*. ACS Energy Letters, 2(6), 1321–1326. doi:10.1021/acsenenergylett.7b00300
- [153] Zhang, X.-Q., Cheng, X.-B., Chen, X., Yan, C., & Zhang, Q. (2017). *Fluoroethylene Carbonate Additives to Render Uniform Li Deposits in Lithium Metal Batteries*. Advanced Functional Materials, 27(10), 1605989. doi:10.1002/adfm.201605989
- [154] Lu, Y., Tu, Z., & Archer, L. A. (2014). *Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes*. Nature Materials, 13(10), 961–969. doi:10.1038/nmat4041
- [155] Fan, L., Zhuang, H. L., Gao, L., Lu, Y., & Archer, L. A. (2017). *Regulating Li deposition at artificial solid electrolyte interphases*. Journal of Materials Chemistry A, 5(7), 3483–3492. doi:10.1039/c6ta10204b
- [156] Nie, M., Abraham, D. P., Chen, Y., Bose, A., & Lucht, B. L. (2013). *Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) of Lithium Ion Battery Characterized by Microscopy and Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 117(26), 13403–13412. doi:10.1021/jp404155y
- [157] Rauh, R. D. (1978). *Efficiencies of Cycling Lithium on a Lithium Substrate in Propylene Carbonate*. Journal of The Electrochemical Society, 125(2), 186. doi:10.1149/1.2131410
- [158] Yoshimatsu, I. (1988). *Lithium Electrode Morphology during Cycling in Lithium Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 135(10), 2422. doi:10.1149/1.2095351
- [159] Aurbach, D. (1995). *The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 142(9), 2873. doi:10.1149/1.2048658
- [160] Matsuda, Y. (1984). *Solvent Mixing Effects on the Electrode Characteristics of Secondary Li/TiS₂ Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 131(9), 1991. doi:10.1149/1.2116006

- [161] Matsuda, Y. (1984). *Conductivity of the LiBF₄/Mixed Ether Electrolytes for Secondary Lithium Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 131(12), 2821. doi:10.1149/1.2115416
- [162] Takata, K. (1985). *Cycling Characteristics of Secondary Li Electrode in LiBF₄/Mixed Ether Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 132(1), 126. doi:10.1149/1.2113743
- [163] Ue, M. (1995). *Mobility and Ionic Association of Lithium Salts in a Propylene Carbonate-Ethyl Methyl Carbonate Mixed Solvent*. Journal of The Electrochemical Society, 142(8), 2577. doi:10.1149/1.2050056
- [164] Myung, S.-T., Hitoshi, Y., & Sun, Y.-K. (2011). *Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry, 21(27), 9891. doi:10.1039/c0jm04353b
- [165] Mikhaylik, Y. V., & Akridge, J. R. (2004). *Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System*. Journal of The Electrochemical Society, 151(11), A1969. doi:10.1149/1.1806394
- [166] Busche, M. R., Adelhelm, P., Sommer, H., Schneider, H., Leitner, K., & Janek, J. (2014). *Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates*. Journal of Power Sources, 259, 289–299. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.075
- [167] Malik, Y., Aurbach, D., Dan, P., & Meitav, A. (1991). *The electrochemical behaviour of 2-methyltetrahydrofuran solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 282(1-2), 73–105. doi:10.1016/0022-0728(91)85091-3
- [168] Selim, R., & Bro, P. (1974). *Some Observations on Rechargeable Lithium Electrodes in a Propylene Carbonate Electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, 121(11), 1457. doi:10.1149/1.2401708
- [169] Rauh, R. D., & Brummer, S. B. (1977). *The effect of additives on lithium cycling in methyl acetate*. Electrochimica Acta, 22(1), 85–91. doi:10.1016/0013-4686(77)85058-5
- [170] Aurbach, D., & Granot, E. (1997). *The study of electrolyte solutions based on solvents from the “glyme” family (linear polyethers) for secondary Li battery systems*. Electrochimica Acta, 42(4), 697–718. doi:10.1016/s0013-4686(96)00231-9
- [171] Arakawa, M., Tobishima, S., Hirai, T., & Yamaki, J. (1999). Journal of Applied Electrochemistry, 29(10), 1191–1196. doi:10.1023/a:1003798702417
- [172] Togasaki, N., Momma, T., & Osaka, T. (2014). *Enhancement effect of trace H₂O on the charge–discharge cycling performance of a Li metal anode*. Journal of Power Sources, 261, 23–27. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.03.040
- [173] Qian, J., Xu, W., Bhattacharya, P., Engelhard, M., Henderson, W. A., Zhang, Y., & Zhang, J.-G. (2015). *Dendrite-free Li deposition using trace-amounts of water as an electrolyte additive*. Nano Energy, 15, 135–144. doi:10.1016/j.nanoen.2015.04.009
- [174] Kanamura K, Shiraishi S, Takehara Z-I (1994) *Electrochemical deposition of uniform lithium on an Ni substrate in a nonaqueous electrolyte*. Journal of the Electrochemical Society, 141(9), L108–L110
- [175] Shiraishi, S. (1999). *Surface Condition Changes in Lithium Metal Deposited in Nonaqueous Electrolyte Containing HF by Dissolution-Deposition Cycles*. Journal of The Electrochemical Society, 146(5), 1633. doi:10.1149/1.1391818
- [176] Kuwata, H., Sonoki, H., Matsui, M., Matsuda, Y., & Imanishi, N. (2016). *Surface Layer and Morphology of Lithium Metal Electrodes*. Electrochemistry, 84(11), 854–860. doi:10.5796/electrochemistry.84.854
- [177] Heine, J., Hilbig, P., Qi, X., Niehoff, P., Winter, M., & Bieker, P. (2015). *Fluoroethylene Carbonate as Electrolyte Additive in Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether Based Electrolytes for Application in Lithium Ion and Lithium Metal Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 162(6), A1094–A1101. doi:10.1149/2.0011507jes

- [178] Guo, J., Wen, Z., Wu, M., Jin, J., & Liu, Y. (2015). *Vinylene carbonate–LiNO₃: A hybrid additive in carbonic ester electrolytes for SEI modification on Li metal anode*. *Electrochemistry Communications*, 51, 59–63. doi:10.1016/j.elecom.2014.12.008
- [179] Sano, H., Sakaebe, H., & Matsumoto, H. (2011). *Observation of electrodeposited lithium by optical microscope in room temperature ionic liquid-based electrolyte*. *Journal of Power Sources*, 196(16), 6663–6669. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.12.023
- [180] Markevich, E., Salitra, G., & Aurbach, D. (2017). *Fluoroethylene Carbonate as an Important Component for the Formation of an Effective Solid Electrolyte Interphase on Anodes and Cathodes for Advanced Li-Ion Batteries*. *ACS Energy Letters*, 2(6), 1337–1345. doi:10.1021/acsenergylett.7b00163
- [181] Ota, H., Shima, K., Ue, M., & Yamaki, J. (2004). *Effect of vinylene carbonate as additive to electrolyte for lithium metal anode*. *Electrochimica Acta*, 49(4), 565–572. doi:10.1016/j.electacta.2003.09.010
- [182] Ota, H., Sakata, Y., Inoue, A., & Yamaguchi, S. (2004). *Analysis of Vinylene Carbonate Derived SEI Layers on Graphite Anode*. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10), A1659. doi:10.1149/1.1785795
- [183] Zhang, X.-Q., Chen, X., Cheng, X.-B., Li, B.-Q., Shen, X., Yan, C., ... Zhang, Q. (2018). *Highly Stable Lithium Metal Batteries Enabled by Regulating the Solvation of Lithium Ions in Nonaqueous Electrolytes*. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(19), 5301–5305. doi:10.1002/anie.201801513
- [184] Aurbach, D., Pollak, E., Elazari, R., Salitra, G., Kelley, C. S., & Affinito, J. (2009). *On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(8), A694. doi:10.1149/1.3148721
- [185] Xiong, S., Xie, K., Diao, Y., & Hong, X. (2014). *Characterization of the solid electrolyte interphase on lithium anode for preventing the shuttle mechanism in lithium–sulfur batteries*. *Journal of Power Sources*, 246, 840–845. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.041
- [186] Yan, C., Cheng, X.-B., Zhao, C.-Z., Huang, J.-Q., Yang, S.-T., & Zhang, Q. (2016). *Lithium metal protection through in-situ formed solid electrolyte interphase in lithium–sulfur batteries: The role of polysulfides on lithium anode*. *Journal of Power Sources*, 327, 212–220. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.07.056
- [187] Zhang, H., Eshetu, G. G., Judez, X., Li, C., Rodriguez-Martínez, L. M., & Armand, M. (2018). *Electrolyte additives for lithium metal anodes and rechargeable lithium metal batteries: progresses and perspectives*. *Angewandte Chemie International Edition*. doi:10.1002/anie.201712702
- [188] Li, W., Yao, H., Yan, K., Zheng, G., Liang, Z., Chiang, Y.-M., & Cui, Y. (2015). *The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth*. *Nature Communications*, 6(1). doi:10.1038/ncomms8436
- [189] Xiong, S., Xie, K., Diao, Y., & Hong, X. (2013). *On the role of polysulfides for a stable solid electrolyte interphase on the lithium anode cycled in lithium–sulfur batteries*. *Journal of Power Sources*, 236, 181–187. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.02.072
- [190] Zu, C., & Manthiram, A. (2014). *Stabilized Lithium–Metal Surface in a Polysulfide-Rich Environment of Lithium–Sulfur Batteries*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(15), 2522–2527. doi:10.1021/jz501352e
- [191] Miao, R., Yang, J., Feng, X., Jia, H., Wang, J., & Nuli, Y. (2014). *Novel dual-salts electrolyte solution for dendrite-free lithium-metal based rechargeable batteries with high cycle reversibility*. *Journal of Power Sources*, 271, 291–297. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.08.011
- [192] Jia, W., Fan, C., Wang, L., Wang, Q., Zhao, M., Zhou, A., & Li, J. (2016). *Extremely Accessible Potassium Nitrate (KNO₃) as the Highly Efficient Electrolyte Additive in Lithium Battery*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(24), 15399–15405. doi:10.1021/acsami.6b03897

- [193] Han, G.-B., Lee, J.-N., Lee, D. J., Lee, H., Song, J., Lee, H., ... Lee, Y. M. (2014). *Enhanced cycling performance of lithium metal secondary batteries with succinic anhydride as an electrolyte additive*. *Electrochimica Acta*, 115, 525–530. doi:10.1016/j.electacta.2013.11.015
- [194] Xiang, H., Shi, P., Bhattacharya, P., Chen, X., Mei, D., Bowden, M. E., ... Xu, W. (2016). *Enhanced charging capability of lithium metal batteries based on lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-lithium bis(oxalato)borate dual-salt electrolytes*. *Journal of Power Sources*, 318, 170–177. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.017
- [195] Liu, S., Li, G.-R., & Gao, X.-P. (2016). *Lanthanum Nitrate As Electrolyte Additive To Stabilize the Surface Morphology of Lithium Anode for Lithium–Sulfur Battery*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(12), 7783–7789. doi:10.1021/acsami.5b12231
- [196] Jeong, J., Lee, J.-N., Park, J.-K., Ryou, M.-H., & Lee, Y. M. (2015). *Stabilizing effect of 2-(triphenylphosphoranylidene) succinic anhydride as electrolyte additive on the lithium metal of lithium metal secondary batteries*. *Electrochimica Acta*, 170, 353–359. doi:10.1016/j.electacta.2015.04.168
- [197] Li, N.-W., Yin, Y.-X., Li, J.-Y., Zhang, C.-H., & Guo, Y.-G. (2016). *Passivation of Lithium Metal Anode via Hybrid Ionic Liquid Electrolyte toward Stable Li Plating/Stripping*. *Advanced Science*, 4(2), 1600400. doi:10.1002/adv.201600400
- [198] Fang, Z., Ma, Q., Liu, P., Ma, J., Hu, Y.-S., Zhou, Z., ... Chen, L. (2016). *Novel Concentrated Li[(FSO₂)(n-C₄F₉SO₂)N]-Based Ether Electrolyte for Superior Stability of Metallic Lithium Anode*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(5), 4282–4289. doi:10.1021/acsami.6b03857
- [199] Miao, R., Yang, J., Xu, Z., Wang, J., Nuli, Y., & Sun, L. (2016). *A new ether-based electrolyte for dendrite-free lithium-metal based rechargeable batteries*. *Scientific Reports*, 6(1). doi:10.1038/srep21771
- [200] Choudhury, S., Wan, C. T.-C., Al Sadat, W. I., Tu, Z., Lau, S., Zachman, M. J., ... Archer, L. A. (2017). *Designer interphases for the lithium-oxygen electrochemical cell*. *Science Advances*, 3(4), e1602809. doi:10.1126/sciadv.1602809
- [201] Wu, H., Cao, Y., Geng, L., & Wang, C. (2017). *In Situ Formation of Stable Interfacial Coating for High Performance Lithium Metal Anodes*. *Chemistry of Materials*, 29(8), 3572–3579. doi:10.1021/acs.chemmater.6b05475
- [202] Hu, Z., Zhang, S., Dong, S., Li, W., Li, H., Cui, G., & Chen, L. (2017). *Poly(ethyl α -cyanoacrylate)-Based Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer for Enhanced Interface Stability of Li Metal Anodes*. *Chemistry of Materials*, 29(11), 4682–4689. doi:10.1021/acs.chemmater.7b00091
- [203] Ye, H., Yin, Y.-X., Zhang, S.-F., Shi, Y., Liu, L., Zeng, X.-X., ... Wan, L.-J. (2017). *Synergism of Al-containing solid electrolyte interphase layer and Al-based colloidal particles for stable lithium anode*. *Nano Energy*, 36, 411–417. doi:10.1016/j.nanoen.2017.04.056
- [204] Yu, H., Zhao, J., Ben, L., Zhan, Y., Wu, Y., & Huang, X. (2017). *Dendrite-Free Lithium Deposition with Self-Aligned Columnar Structure in a Carbonate–Ether Mixed Electrolyte*. *ACS Energy Letters*, 2(6), 1296–1302. doi:10.1021/acsenergylett.7b00273
- [205] Cheng, X.-B., Yan, C., Chen, X., Guan, C., Huang, J.-Q., Peng, H.-J., ... Zhang, Q. (2017). *Implantable Solid Electrolyte Interphase in Lithium-Metal Batteries*. *Chem*, 2(2), 258–270. doi:10.1016/j.chempr.2017.01.003
- [206] Koch, S. L., Morgan, B. J., Passerini, S., & Teobaldi, G. (2015). *Density functional theory screening of gas-treatment strategies for stabilization of high energy-density lithium metal anodes*. *Journal of Power Sources*, 296, 150–161. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.07.027

- [207] Wu, M., Wen, Z., Liu, Y., Wang, X., & Huang, L. (2011). *Electrochemical behaviors of a Li_3N modified Li metal electrode in secondary lithium batteries*. Journal of Power Sources, 196(19), 8091–8097. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.05.035
- [208] Zhang, Y. J., Wang, W., Tang, H., Bai, W. Q., Ge, X., Wang, X. L., ... Tu, J. P. (2015). *An ex-situ nitridation route to synthesize Li_3N -modified Li anodes for lithium secondary batteries*. Journal of Power Sources, 277, 304–311. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.12.023
- [209] Ma, G., Wen, Z., Wu, M., Shen, C., Wang, Q., Jin, J., & Wu, X. (2014). *A lithium anode protection guided highly-stable lithium–sulfur battery*. Chem. Commun., 50(91), 14209–14212. doi:10.1039/c4cc05535g
- [210] Li, N.-W., Yin, Y.-X., Yang, C.-P., & Guo, Y.-G. (2015). *An Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer for Stable Lithium Metal Anodes*. Advanced Materials, 28(9), 1853–1858. doi:10.1002/adma.201504526
- [211] Zheng, G., Lee, S. W., Liang, Z., Lee, H.-W., Yan, K., Yao, H., ... Cui, Y. (2014). *Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes*. Nature Nanotechnology, 9(8), 618–623. doi:10.1038/nnano.2014.152
- [212] Wang, L., Wang, Q., Jia, W., Chen, S., Gao, P., & Li, J. (2017). *Li metal coated with amorphous Li_3PO_4 via magnetron sputtering for stable and long-cycle life lithium metal batteries*. Journal of Power Sources, 342, 175–182. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.11.09
- [213] Kozen, A. C., Lin, C.-F., Pearse, A. J., Schroeder, M. A., Han, X., Hu, L., ... Noked, M. (2015). *Next-Generation Lithium Metal Anode Engineering via Atomic Layer Deposition*. ACS Nano, 9(6), 5884–5892. doi:10.1021/acsnano.5b02166
- [214] Kazyak, E., Wood, K. N., & Dasgupta, N. P. (2015). *Improved Cycle Life and Stability of Lithium Metal Anodes through Ultrathin Atomic Layer Deposition Surface Treatments*. Chemistry of Materials, 27(18), 6457–6462. doi:10.1021/acs.chemmater.5b02789
- [215] Bucur, C. B., Lita, A., Osada, N., & Muldoon, J. (2016). *A soft, multilayered lithium–electrolyte interface*. Energy & Environmental Science, 9(1), 112–116. doi:10.1039/c5ee03056k
- [216] Liang, X., Pang, Q., Kochetkov, I. R., Sempere, M. S., Huang, H., Sun, X., & Nazar, L. F. (2017). *A facile surface chemistry route to a stabilized lithium metal anode*. Nature Energy, 2(9), 17119. doi:10.1038/nenergy.2017.119
- [217] Ding, F., Xu, W., Graff, G. L., Zhang, J., Sushko, M. L., Chen, X., ... Zhang, J.-G. (2013). *Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism*. Journal of the American Chemical Society, 135(11), 4450–4456. doi:10.1021/ja312241y
- [218] Ryou, M.-H., Lee, D. J., Lee, J.-N., Lee, Y. M., Park, J.-K., & Choi, J. W. (2012). *Excellent Cycle Life of Lithium-Metal Anodes in Lithium-Ion Batteries with Mussel-Inspired Polydopamine-Coated Separators*. Advanced Energy Materials, 2(6), 645–650. doi:10.1002/aenm.201100687
- [219] Wang, Z., Liu, J., Wang, M., Shen, X., Qian, T., & Yan, C. (2020). *Toward safer solid-state lithium metal batteries: a review*. Nanoscale Advances, 2(5) 1828–1836. doi:10.1039/d0na00174k
- [220] Tung, S.-O., Ho, S., Yang, M., Zhang, R., & Kotov, N. A. (2015). *A dendrite-suppressing composite ion conductor from aramid nanofibres*. Nature Communications, 6(1). doi:10.1038/ncomms7152
- [221] Hao, X., Zhu, J., Jiang, X., Wu, H., Qiao, J., Sun, W., ... Sun, K. (2016). *Ultrastrong Polyoxazole Nanofiber Membranes for Dendrite-Proof and Heat-Resistant Battery Separators*. Nano Letters, 16(5), 2981–2987. doi:10.1021/acs.nanolett.5b05133
- [222] Na, W., Lee, A. S., Lee, J. H., Hwang, S. S., Kim, E., Hong, S. M., & Koo, C. M. (2016). *Lithium Dendrite Suppression with UV-Curable Polysilsesquioxane Separator Binders*. ACS Applied Materials & Interfaces, 8(20), 12852–12858. doi:10.1021/acsami.6b02735

- [223] Kim, J.-K., Kim, D. H., Joo, S. H., Choi, B., Cha, A., Kim, K. M., ... Jin, J. (2017). *Hierarchical Chitin Fibers with Aligned Nanofibrillar Architectures: A Nonwoven-Mat Separator for Lithium Metal Batteries*. ACS Nano, 11(6), 6114–6121. doi:10.1021/acsnano.7b02085
- [224] Pan, Y., Chou, S., Liu, H. K., & Dou, S. X. (2017). *Functional membrane separators for next-generation high-energy rechargeable batteries*. National Science Review, 4(6), 917–933. doi:10.1093/nsr/nwx037
- [225] Liu, X., Ding, G., Zhou, X., Li, S., He, W., Chai, J., ... Cui, G. (2017). *An interpenetrating network poly(diethylene glycol carbonate)-based polymer electrolyte for solid state lithium batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 5(22), 11124–11130. doi:10.1039/c7ta02423a
- [226] Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., ... Mitsui, A. (2011). *A lithium superionic conductor*. Nature Materials, 10(9), 682–686. doi:10.1038/nmat3066
- [227] Zhang, J., Zhao, N., Zhang, M., Li, Y., Chu, P. K., Guo, X., ... Li, H. (2016). *Flexible and ion-conducting membrane electrolytes for solid-state lithium batteries: Dispersion of garnet nanoparticles in insulating polyethylene oxide*. Nano Energy, 28, 447–454.
- [228] Fu, K. (Kelvin), Gong, Y., Dai, J., Gong, A., Han, X., Yao, Y., ... Hu, L. (2016). *Flexible, solid-state, ion-conducting membrane with 3D garnet nanofiber networks for lithium batteries*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 113(26), 7094–7099. doi:10.1073/pnas.1600422113
- [229] Liu, D.-H., Bai, Z., Li, M., Yu, A., Luo, D., Liu, W., ... Chen, Z. (2020). *Developing high safety Li-metal anodes for future high-energy Li-metal batteries: strategies and perspectives*. Chemical Society Reviews, 49(15), 5407–5445. doi:10.1039/c9cs00636b
- [230] Ye, H., Xin, S., Yin, Y.-X., Li, J.-Y., Guo, Y.-G., & Wan, L.-J. (2017). *Stable Li Plating/Stripping Electrochemistry Realized by a Hybrid Li Reservoir in Spherical Carbon Granules with 3D Conducting Skeletons*. Journal of the American Chemical Society, 139(16), 5916–5922. doi:10.1021/jacs.7b01763
- [231] Hafez, A. M., Jiao, Y., Shi, J., Ma, Y., Cao, D., Liu, Y., & Zhu, H. (2018). *Stable Metal Anode enabled by Porous Lithium Foam with Superior Ion Accessibility*. Advanced Materials, 30(30), 1802156. doi:10.1002/adma.201802156
- [232] Liu, L., Yin, Y.-X., Li, J.-Y., Wang, S.-H., Guo, Y.-G., & Wan, L.-J. (2018). *Uniform Lithium Nucleation/Growth Induced by Lightweight Nitrogen-Doped Graphitic Carbon Foams for High-Performance Lithium Metal Anodes*. Advanced Materials, 30(10), 1706216. doi:10.1002/adma.201706216
- [233] Sun, Z., Jin, S., Jin, H., Du, Z., Zhu, Y., Cao, A., ... Wan, L.-J. (2018). *Robust Expandable Carbon Nanotube Scaffold for Ultrahigh-Capacity Lithium-Metal Anodes*. Advanced Materials, 30(32), 1800884. doi:10.1002/adma.201800884
- [234] Zuo, T.-T., Wu, X.-W., Yang, C.-P., Yin, Y.-X., Ye, H., Li, N.-W., & Guo, Y.-G. (2017). *Graphitized Carbon Fibers as Multifunctional 3D Current Collectors for High Areal Capacity Li Anodes*. Advanced Materials, 29(29), 1700389. doi:10.1002/adma.201700389
- [235] Niu, C., Pan, H., Xu, W., Xiao, J., Zhang, J.-G., Luo, L., ... Liu, J. (2019). *Self-smoothing anode for achieving high-energy lithium metal batteries under realistic conditions*. Nature Nanotechnology. doi:10.1038/s41565-019-0427-9
- [236] Lin, D., Liu, Y., Liang, Z., Lee, H.-W., Sun, J., Wang, H., ... Cui, Y. (2016). *Layered reduced graphene oxide with nanoscale interlayer gaps as a stable host for lithium metal anodes*. Nature Nanotechnology, 11(7), 626–632. doi:10.1038/nnano.2016.32
- [237] Cheng, X.-B., Hou, T.-Z., Zhang, R., Peng, H.-J., Zhao, C.-Z., Huang, J.-Q., & Zhang, Q. (2016). *Dendrite-Free Lithium Deposition Induced by Uniformly Distributed Lithium Ions*

- for Efficient Lithium Metal Batteries. *Advanced Materials*, 28(15), 2888–2895. doi:10.1002/adma.201506124
- [238] Chen, Y., Yue, M., Liu, C., Zhang, H., Yu, Y., Li, X., & Zhang, H. (2019). *Long Cycle Life Lithium Metal Batteries Enabled with Upright Lithium Anode*. *Advanced Functional Materials*, 1806752. doi:10.1002/adfm.201806752
- [239] Matsuda, S., Kubo, Y., Uosaki, K., & Nakanishi, S. (2017). *Insulative Microfiber 3D Matrix as a Host Material Minimizing Volume Change of the Anode of Li Metal Batteries*. *ACS Energy Letters*, 2(4), 924–929. doi:10.1021/acseenergylett.7b00149
- [240] Yang, C.-P., Yin, Y.-X., Zhang, S.-F., Li, N.-W., & Guo, Y.-G. (2015). *Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes*. *Nature Communications*, 6(1). doi:10.1038/ncomms9058
- [241] Liu, Y., Lin, D., Liang, Z., Zhao, J., Yan, K., & Cui, Y. (2016). *Lithium-coated polymeric matrix as a minimum volume-change and dendrite-free lithium metal anode*. *Nature Communications*, 7, 10992. doi:10.1038/ncomms10992
- [242] Yan, K., Lu, Z., Lee, H.-W., Xiong, F., Hsu, P.-C., Li, Y., ... Cui, Y. (2016). *Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth*. *Nature Energy*, 1(3), 16010. doi:10.1038/nenergy.2016.10
- [243] Ye, Y., Liu, Y., Wu, J., & Yang, Y. (2020). *Lithiophilic Li-Zn alloy modified 3D Cu foam for dendrite-free lithium metal anode*. *Journal of Power Sources*, 472, 228520. doi:10.1016/j.jpowsour.2020.22852
- [244] Orsini, F., Du Pasquier, A., Beaudoin, B., Tarascon, J., Trentin, M., Langenhuizen, N., Notten, P. (1998). *In situ Scanning Electron Microscopy (SEM) observation of interfaces within plastic lithium batteries*. *Journal of Power Sources*, 76(1), 19–29. doi:10.1016/s0378-7753(98)00128-1
- [245] Liu, X. H., Zhong, L., Zhang, L. Q., Kushima, A., Mao, S. X., Li, J., ... Huang, J. Y. (2011). *Lithium fiber growth on the anode in a nanowire lithium ion battery during charging*. *Applied Physics Letters*, 98(18), 183107. doi:10.1063/1.3585655
- [246] Ghassemi, H., Au, M., Chen, N., Heiden, P. A., & Yassar, R. S. (2011). *Real-time observation of lithium fibers growth inside a nanoscale lithium-ion battery*. *Applied Physics Letters*, 99(12), 123113. doi:10.1063/1.3643035
- [247] Huang JY, Zhong L, Wang CM, Sullivan JP, Xu W, Zhang LQ, Mao SX, Hudak NS, Liu XH, Subramanian A, Fan H, Qi L, Kushima A, Li J (2010) *In situ observation of the electrochemical lithiation of a single SnO₂ nanowire electrode*. *Science*, 330, 1515–1520.
- [248] Gu, M., Parent, L. R., Mehdi, B. L., Unocic, R. R., McDowell, M. T., Sacci, R. L., ... Wang, C.-M. (2013). *Demonstration of an Electrochemical Liquid Cell for Operando Transmission Electron Microscopy Observation of the Lithiation/Delithiation Behavior of Si Nanowire Battery Anodes*. *Nano Letters*, 13(12), 6106–6112. doi:10.1021/nl403402q
- [249] Mehdi BL, Gu M, Parent LR, Xu W, Nasybulin EN, Chen X, Unocic RR, Xu P, Welch DA, Abellan P, Zhang JG, Liu J, Wang CM, Arslan I, Evans J, Browning ND (2014) *In-situ electrochemical transmission electron microscopy for battery research*. *Microsc Microanal* 20 (2):484–492. doi:10.1017/S1431927614000488
- [250] Mehdi, B. L., Qian, J., Nasybulin, E., Park, C., Welch, D. A., Faller, R., ... Browning, N. D. (2015). *Observation and Quantification of Nanoscale Processes in Lithium Batteries by Operando Electrochemical (S)TEM*. *Nano Letters*, 15(3), 2168–2173. doi:10.1021/acs.nanolett.5b00175
- [251] Sacci, R. L., Dudney, N. J., More, K. L., Parent, L. R., Arslan, I., Browning, N. D., & Unocic, R. R. (2014). *Direct visualization of initial SEI morphology and growth kinetics during lithium deposition by in situ electrochemical transmission electron microscopy*. *Chemical Communications*, 50(17), 2104. doi:10.1039/c3cc49029g

- [252] Pietsch, P., & Wood, V. (2017). *X-Ray Tomography for Lithium Ion Battery Research: A Practical Guide*. Annual Review of Materials Research, 47(1), 451–479. doi:10.1146/annurev-matsci-070616-123957
- [253] Vanpeene, V., Etiemble, A., Bonnin, A., Maire, E., & Roué, L. (2017). *In-situ X-ray tomographic study of the morphological changes of a Si/C paper anode for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 350, 18–27. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.03.04
- [254] Vanpeene, V., King, A., Maire, E., & Roué, L. (2018). *In situ characterization of Si-based anodes by coupling synchrotron X-ray tomography and diffraction*. Nano Energy, 56, 799–812. doi:10.1016/j.nanoen.2018.11.079
- [255] Vanpeene, V., Villanova, J., King, A., Lestriez, B., Maire, E., & Roué, L. (2019). *Dynamics of the Morphological Degradation of Si-Based Anodes for Li-Ion Batteries Characterized by In Situ Synchrotron X-Ray Tomography*. Advanced Energy Materials, 1803947. doi:10.1002/aenm.201803947
- [256] Vanpeene, V., Villanova, J., Suuronen, J.-P., King, A., Bonnin, A., Adrien, J., ... Roué, L. (2020). *Monitoring the morphological changes of Si-based electrodes by X-ray computed tomography: A 4D-multiscale approach*. Nano Energy, 74, 104848. doi:10.1016/j.nanoen.2020.104848
- [257] Lemarié, Quentin (2020). [Développement et caractérisation in situ d'électrodes positives pour batteries Lithium/Soufre](#). Thèse. Québec, Doctorat en sciences de l'énergie et des matériaux, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique - Université de Lyon, INSA, 231 p.
- [258] Lemarié, Q., Idrissi, H., Maire, E., Thivel, P.-X., Alloin, F., & Roué, L. (2020). *Impact of the binder nature on the morphological change of sulfur electrodes upon cycling investigated by in situ characterization methods*. Journal of Power Sources, 477, 228374. doi:10.1016/j.jpowsour.2020.22837
- [259] Harry, K. J., Hallinan, D. T., Parkinson, D. Y., MacDowell, A. A., & Balsara, N. P. (2013). *Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes*. Nature Materials, 13(1), 69–73. doi:10.1038/nmat3793
- [260] Harry, K. J., Liao, X., Parkinson, D. Y., Minor, A. M., & Balsara, N. P. (2015). *Electrochemical Deposition and Stripping Behavior of Lithium Metal across a Rigid Block Copolymer Electrolyte Membrane*. Journal of The Electrochemical Society, 162(14), A2699–A2706. doi:10.1149/2.0321514jes
- [261] Mazouzi, D., Delpuech, N., Oumellal, Y., Gauthier, M., Cerbelaud, M., Gaubicher, J., ... Lestriez, B. (2012). *New insights into the silicon-based electrode's irreversibility along cycle life through simple gravimetric method*. Journal of Power Sources, 220, 180–184. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.08.00
- [262] Tranchot, A., Idrissi, H., Thivel, P. X., & Roué, L. (2016). *Impact of the Slurry pH on the Expansion/Contraction Behavior of Silicon/Carbon/Carboxymethylcellulose Electrodes for Li-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 163(6), A1020–A1026. doi:10.1149/2.1071606jes
- [263] Tranchot, A., Idrissi, H., Thivel, P.-X., & Roué, L. (2016). *Influence of the Si particle size on the mechanical stability of Si-based electrodes evaluated by in-operando dilatometry and acoustic emission*. Journal of Power Sources, 330, 253–260. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.09.01
- [264] Karkar, Z., Mazouzi, D., Hernandez, C. R., Guyomard, D., Roué, L., & Lestriez, B. (2016). *Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass loading and nature of carbon conductive additive*. Electrochimica Acta, 215, 276–288. doi:10.1016/j.electacta.2016.08.1
- [265] Karkar, Z., Jaouhari, T., Tranchot, A., Mazouzi, D., Guyomard, D., Lestriez, B., & Roué, L. (2017). *How silicon electrodes can be calendered without altering their mechanical*

- strength and cycle life.* Journal of Power Sources, 371, 136–147. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.10.04
- [266] Lemarié, Q., Idrissi, H., Maire, E., Thivel, P.-X., Alloin, F., & Roué, L. (2020). *Impact of the binder nature on the morphological change of sulfur electrodes upon cycling investigated by in situ characterization methods.* Journal of Power Sources, 477, 228374. doi:10.1016/j.jpowsour.2020.22837
- [267] Michael, H., Jervis, R., Brett, D. J. L., & Shearing, P. R. (2021). *Developments in Dilatometry for Characterisation of Electrochemical Devices.* Batteries & Supercaps, 4(9), 1378–1396. doi:10.1002/batt.202100027
- [268] Biberacher, W., Lerf, A., Besenhard, J. O., Möhwald, H., & Butz, T. (1982). *A high resolution dilatometer for in situ studies of the electrointercalation of layered materials.* Materials Research Bulletin, 17(11), 1385–1392. doi:10.1016/0025-5408(82)90223-9
- [269] Wilkinson, D. P., Blom, H., Brandt, K., & Wainwright, D. (1991). *Effects of physical constraints on Li cyclability.* Journal of Power Sources, 36(4), 517–527. doi:10.1016/0378-7753(91)80077-b
- [270] Bitzer, B., & Gruhle, A. (2014). *A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness.* Journal of Power Sources, 262, 297–302. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.03.14
- [271] Kuzmina, E., Karaseva, E., Ivanov, A., Kolosnitsyn, D., Mochalov, S., Kumar, R. V., & Kolosnitsyn, V. (2019). *Mitigating strategy in lithium dendrite formation in a Li–S cell in accelerated cycling tests.* Electrochimica Acta, 135007. doi:10.1016/j.electacta.2019.135007
- [272] Sheng, S., Sheng, L., Wang, L., Piao, N., & He, X. (2020). *Thickness variation of lithium metal anode with cycling.* Journal of Power Sources, 476, 228749. doi:10.1016/j.jpowsour.2020.228749

Chapitre II : Techniques et procédures expérimentales

Dans ce chapitre, nous présenterons l'ensemble des techniques et procédures expérimentales utilisées. Nous rappellerons, pour chacune d'entre elles, le principe théorique de l'expérience, puis nous spécifierons les conditions expérimentales générales des expériences menées au cours de cette thèse.

1. Électrodépôt par méthode DHBT

1.1. Principe

L'électrodépôt par la méthode DHBT (*dynamic hydrogen bubble template*) est une technique de dépôt électrochimique permettant d'obtenir des architectures d'électrodes tridimensionnelles de haute porosité et de surface spécifique élevée. Elle consiste en l'application d'un courant électrique ou d'un potentiel électrochimique conduisant à la croissance d'un dépôt, d'un ou plusieurs métaux, autour de bulles d'hydrogène dynamiques servant de gabarit. Cela mène à la formation de macropores alvéolaires micrométriques dont l'ensemble conduit à une structure en nid d'abeille (voir **figure II.1**).

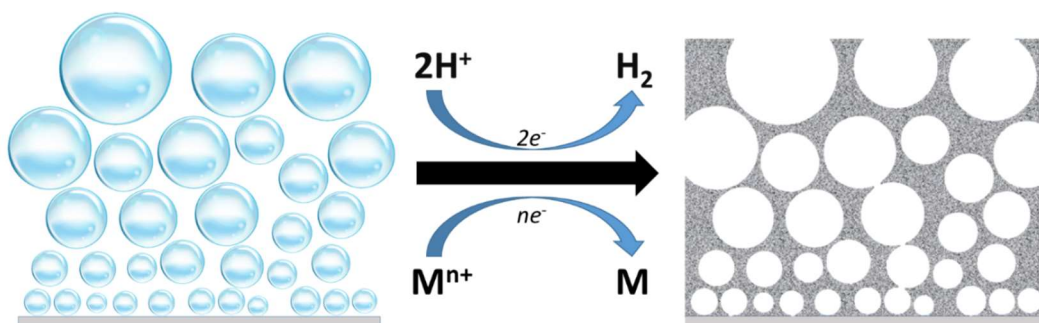


Figure II.1. Schéma du processus de dépôt d'un métal par DHBT.

La production d'hydrogène est issue de la réduction des ions hydrogène présents dans la solution électrolytique venant s'adsorber sur la surface du substrat. Un pH acide de la solution électrolytique est souhaitable afin de faciliter le processus de production de bulle d'hydrogène. La densité de courant appliquée doit être suffisamment importante pour permettre un dépôt de métal et une production d'hydrogène en simultané.

Cette technique présente de nombreux avantages notamment d'être modulable en faisant varier différents paramètres comme la nature et la concentration des précurseurs métalliques présents dans l'électrolyte, la densité de courant, le temps de dépôt ou encore la nature du substrat. Elle permet aussi d'augmenter considérablement la surface électrochimiquement active. C'est pour cette raison que cette technique a souvent été utilisée dans différents champs

d'applications comme dans l'énergie (batteries, supercondensateurs), la catalyse, la modulation des propriétés de surface et les capteurs.

1.2. Montage

Une photo et un schéma de la cellule utilisée pour l'élaboration d'électrodes structurées par DHBT sont présentés à la **figure II.2**. L'ensemble des dépôts obtenus lors de cette étude ont été effectués sur une feuille de nickel de 25 μm d'épaisseur. La surface du substrat de nickel exposé à l'électrolyte est un disque possédant un rayon de 0,8 cm (soit une surface $\sim 2\text{ cm}^2$). La contre-électrode est une grille de platine d'une surface apparente de 3 cm^2 . L'électrode de référence utilisée pour l'ensemble de ces expériences est une électrode de calomel saturée (ECS). Le courant est délivré et contrôlé par un potentiostat/galvanostat VMP3 de la marque BioLogic Instruments couplé à un amplificateur du même fournisseur. Les compositions des différents électrolytes utilisées pour la synthèse des divers films par DHBT sont spécifiées dans les sections des résultats expérimentaux dédiées.

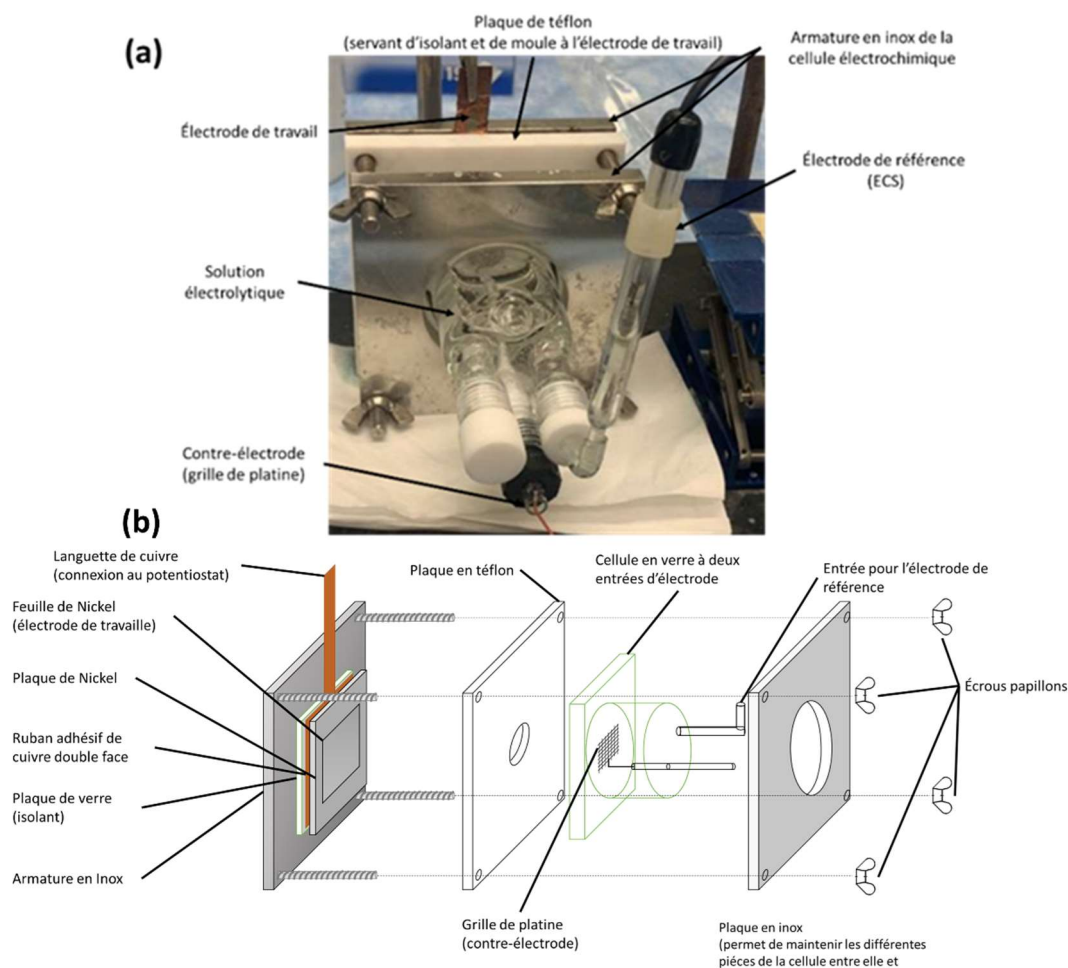


Figure II.2. Photo (a) et schéma (b) de la cellule électrochimique utilisée pour les dépôts DHBT.

2. Imprégnation et test de mouillabilité au lithium fondu.

Les tests d'imprégnation et de mouillabilité au lithium fondu ont été effectués dans une boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon (taux O_2 et H_2O < 0,5 ppm). Les échantillons sont placés au centre d'une plaque chauffante recouverte d'une plaque d'inox. Un morceau de lithium est placé sur l'échantillon testé. On chauffe l'ensemble à une température de 300 °C. La température est contrôlée à l'aide d'un thermomètre infrarouge. Les cinétiques de diffusion sont suivies à l'aide d'une caméra numérique. Le traitement des images et l'évaluation des surfaces imprégnées sont effectués avec le logiciel Fiji.

3. Caractérisation électrochimique

3.1. Montage des demi-cellules électrochimiques

Les tests de cyclage électrochimique sont réalisés dans des cellules de type pile bouton CR 2032 (MTI). Les cellules sont montées en boîte à gants sous atmosphère d'argon contrôlée (<0,5 ppm d' O_2 et H_2O). L'électrode de travail a un diamètre de 1 cm et correspond au substrat choisi pour le dépôt/dissolution du lithium (feuilles de cuivre ou de nickel, papiers carbonés, structures métalliques 3D). La contre-électrode est un disque de lithium de 1 cm de diamètre et de 0,7 mm d'épaisseur. Elles sont séparées par un séparateur en polypropylène (Celgard 2400) de 25 μm d'épaisseur. L'ensemble est imbibé de 125 μl d'électrolyte. L'électrolyte utilisé pour les substrats étudiés par dilatométrie (Chapitre III) consiste en 1 M de sel de lithium bis (trifluorométhane sulfonyl) imide (LiTFSI, 99,95 %, Solvay) et d'un additif de nitrate de lithium 0,1 M (Aldrich) dissous dans du tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME, 99%, Aldrich) et du 1,3-dioxolane (DIOX, anhydre, 99,8%, Aldrich) dans un rapport volumique de 1/1. Dans le chapitre IV, l'électrolyte est identique en tout point à l'exception du TEGDME qui est remplacé par du diméthoxyéthane (DME). Une cale en inox et un ressort sont ajoutés pour garantir un bon contact des différents éléments composant la cellule au cours du cyclage (voir **figure II.3**).

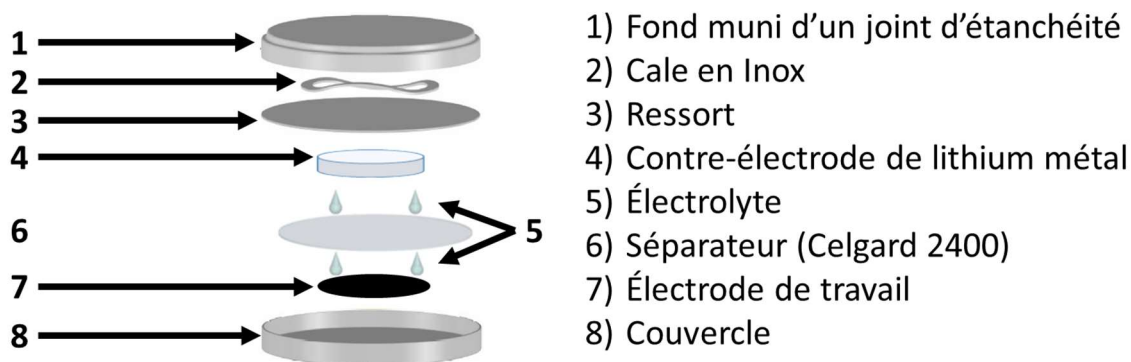


Figure II.3. Schéma d'une cellule de type pile bouton.

3.2. Conditions de cyclage

Les cyclages en pile bouton ont été menés sur un cycleur multivoie BTS4000 de la marque Neware. Les conditions de cyclage sont spécifiées dans les parties résultats des électrodes concernées.

4. La dilatométrie électrochimique

4.1. Principe de fonctionnement

La dilatométrie est une technique d'analyse qui permet de mesurer les variations d'épaisseur/volume. La dilatométrie électrochimique utilisée dans le cadre de notre étude est donc une technique de suivi des variations d'épaisseur à l'électrode de travail au cours du cyclage. En ce sens, il s'agit donc d'une technique de caractérisation *operando*. Le lithium étant sujet à des dépôts/dissolutions inhomogènes, il est intéressant de pouvoir suivre les variations de volume d'une électrode de lithium. Les travaux présentés dans cette thèse sont, à notre connaissance, les premiers à suivre les variations d'épaisseur *operando* de l'électrode de lithium seule.

Les variations d'épaisseur sont mesurées à l'aide d'un transformateur différentiel variable linéaire (*Linear Variable Differential Transformer* en anglais ou LVDT). Le schéma d'un capteur de type LVDT est présenté dans la **figure II.4**. Ce capteur est composé d'un cœur ferromagnétique mobile entouré de trois bobines alignées. Il y a une bobine primaire au centre bardée par deux bobines secondaires qui sont connectées entre elles. L'objet de la mesure induit des variations de position du noyau ferromagnétique cylindrique qui glisse le long de l'axe du

tube. Un courant alternatif est appliqué à la bobine primaire, ce qui induit un champ magnétique qui entraîne une tension induite dans les deux bobines secondaires. Cette tension induite dépend de la position du cœur ferromagnétique. Lorsque le cœur est au centre (de manière symétrique), les tensions à chaque bobine secondaire sont identiques. Lorsque le cœur ferromagnétique se déplace vers l'une des deux bobines secondaires, la tension de celle-ci augmente alors que l'autre décroît. Il en résulte une variation de la tension de sortie (V_{out}). Ces variations de tension de sortie sont proportionnelles au déplacement. Le courant alternatif en sortie est ensuite transformé en un courant continu à l'aide d'un démodulateur. Il est ensuite possible de déterminer le sens du mouvement grâce au déphasage.

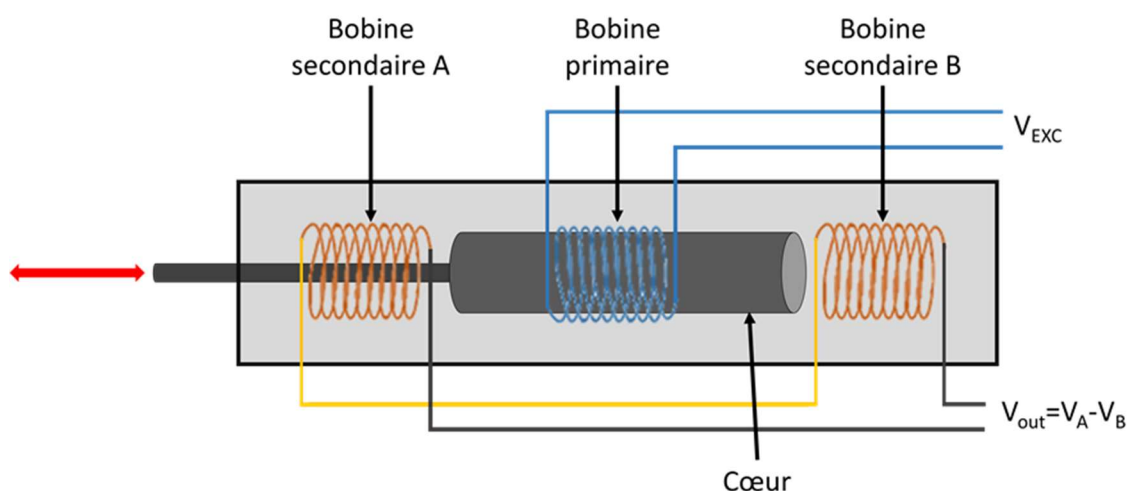


Figure II.4. Schéma de fonctionnement d'un capteur LVDT.

4.2. Montage

Les mesures de dilatométrie électrochimique ont été effectuées à l'aide d'un dilatomètre électrochimique ECD-2 de la compagnie EI-Cell (Allemagne). Une illustration schématique de la cellule est présentée dans la **Figure II.5**. L'électrode de travail est un disque de 1 cm de diamètre en Cu seul ou recouvert de papier carbone commercial TFP ou EP40 (leurs spécificités sont présentées dans le chapitre III). L'électrode de référence est un fil de Li placé près de l'électrode de travail. La contre-électrode est un disque de lithium métal (1 cm diam., 0,75 mm d'épaisseur) séparé de l'électrode de travail par un fritté de verre rigide, qui a une position fixe. Une membrane de polypropylène (grade Celgard 2400, 25 μ m d'épaisseur] a été placée entre l'électrode de travail et le fritté de verre afin d'empêcher la pénétration des dendrites de Li se développant à partir de l'électrode de travail dans les pores du fritté de verre, ce qui affecte les mesures de dilatométrie, comme observé dans nos expériences préliminaires réalisées sans le séparateur

Celgard. L'arrière de l'électrode de travail est scellé par une fine feuille de métal, qui transmet tout changement de hauteur de l'électrode de travail au capteur LVDT sans aucune interférence de la contre-électrode. Un transducteur de déplacement à haute résolution détecte les changements dimensionnels allant de 50 nm à 500 μm . La cellule est remplie de 1,2 ml d'électrolyte standard pour les batteries Li-S, composé de sel de lithium bis(trifluorométhane sulfonyl)imide 1 M (LiTFSI, 99,95 %, Solvay) et d'un additif de nitrate de lithium 0,1 M (Aldrich) dissous dans de l'éther diméthylque de tétraéthylène glycol (TEGDME, 99%, Aldrich) et du 1,3-dioxolane (DIOX, anhydre, 99,8%, Aldrich) dans un rapport volumique de 1/1. La cellule dilatométrique est montée et scellée dans une boîte à gants remplie d'argon. La cellule est contrôlée par un potentiostat/galvanostat multicanaux VMP3 (Bio-Logic). Les cycles électrochimiques ont été réalisés à température ambiante après une période en circuit ouvert de 8 h pour atteindre une dérive stable de la cellule dilatométrique ($\leq 0,1 \mu\text{m h}^{-1}$). Les cycles de dépôt/dissolution de Li ont été réalisés à une densité de courant constante de 1 mA cm^{-2} avec un temps de dépôt de Li fixé à 1 h (soit une capacité de 1 mAh cm^{-2}) et avec une tension de coupure de $-1,0 \text{ V vs Li/Li}^+$, tandis que l'électrodissolution de Li a été réalisée avec une tension de coupure de $1,0 \text{ V vs Li/Li}^+$ pendant environ 30 à 50 cycles.

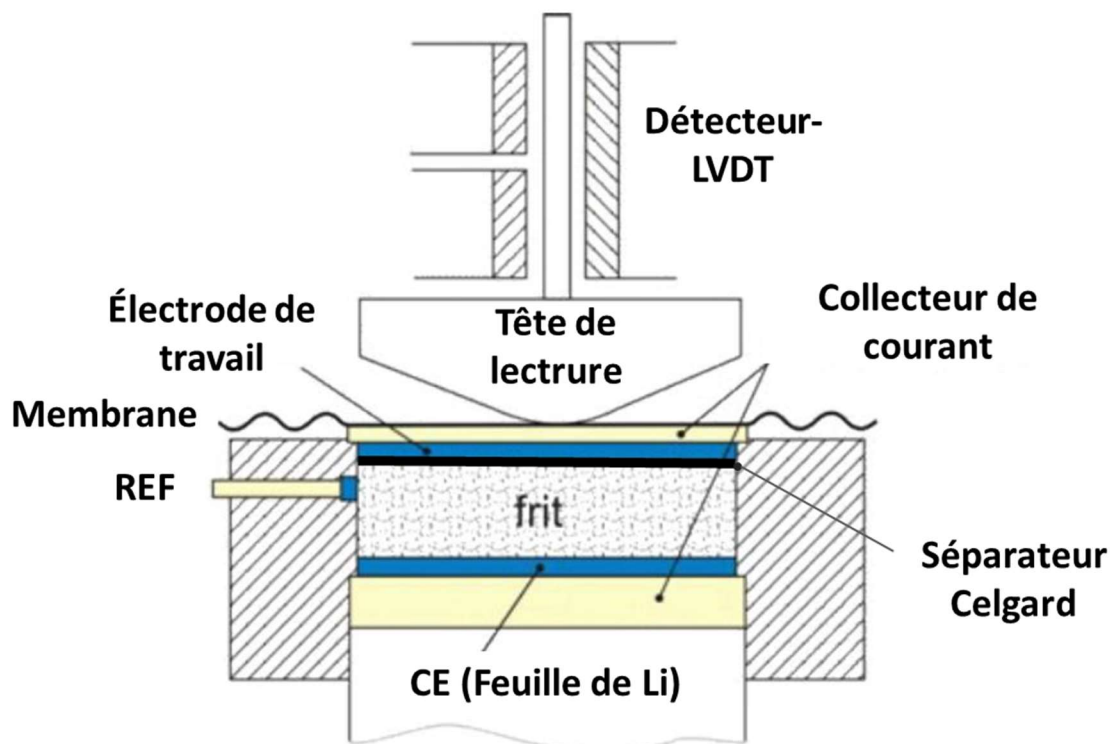


Figure II.5. Vue schématique de la cellule de dilatométrie ECD-2.

5. Microscopie optique *Operando*.

Les mesures de microscopie optique *operando* ont été réalisées à l'aide d'une cellule ECC-Opto-Std de la compagnie EI-Cell. Une illustration schématique de la cellule est présentée dans la **Figure II.6**. L'électrode de travail (disque de 1 cm de diamètre en papier carbone TFP ou EP40) est placée juste en dessous de la fenêtre optique de 1 cm de diamètre en verre borosilicate. La contre-électrode/électrode de référence est un disque de 1 cm de diamètre en métal Li (0,75 mm d'épaisseur) séparée de l'électrode de travail par un séparateur en fibre de verre. L'assemblage de la cellule et le remplissage avec 1 mL d'électrolyte ont été effectués à l'intérieur d'une boîte à gants remplie d'argon. Un microscope optique Reichert MeF 4M connecté à une caméra Leica DFC 320 a été utilisé pour acquérir des images optiques. Les logiciels Image pros Plus 5.1 et ImageJ ont été utilisés pour l'acquisition et le traitement des images, respectivement. La cellule est contrôlée par un potentiostat/galvanostat SP-300 (Bio-Logic). La composition de l'électrolyte et les conditions de cyclage étaient les mêmes que pour les mesures de dilatométrie électrochimique.

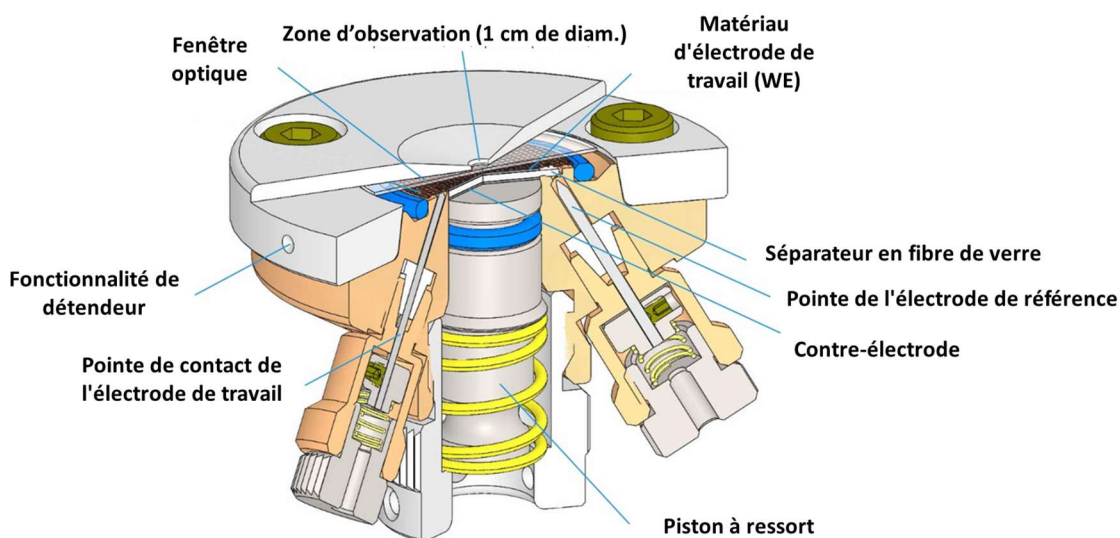


Figure II.6. Vue schématique de la cellule optique.

6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

6.1. Principe et fonctionnement

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie électronique qui permet l'observation de la surface des matériaux à haute résolution. Cette technique s'appuie sur le principe des interactions électrons-matière. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons, appelés électrons primaires. L'interaction entre certains électrons primaires et la matière génère des électrons de plus basses énergies dits électrons secondaires. Ils sont issus de l'ionisation des atomes de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont attirés en grand nombre vers un détecteur. Ces électrons renseignent de la topographie de la surface de l'échantillon analysé. En effet, ils sont émis à de très faibles profondeurs et la moindre variation de la surface modifie le signal.

D'autres électrons primaires sont déviés par la matière tout en conservant leur énergie cinétique. Cette interaction est alors élastique et donne des électrons qu'on appelle rétrodiffusés. Le rendement d'électrons rétrodiffusés dépend uniquement de la nature chimique des éléments présents à la surface. Ainsi, un élément plus lourd apparaîtra plus clair qu'un élément plus léger. Les électrons rétrodiffusés permettent donc d'obtenir un contraste chimique.

La **figure II.7** présente le schéma d'un microscope électronique à balayage. Il est composé de trois parties principales. Il y a tout d'abord le canon à électrons qui permet d'émettre le faisceau d'électrons primaires. La source de ces électrons est un matériau conducteur (ex. : tungstène) sur lequel est appliquée une forte tension. Les électrons extraits sont alors accélérés à l'aide d'un champ électrique vers la colonne électronique sous la forme de faisceau d'électrons. Les lentilles électromagnétiques composent la seconde partie principale d'un MEB. Elles servent à condenser le faisceau électronique. Enfin, nous avons un générateur de balayage. Celui-ci est composé de bobines permettant de déplacer le faisceau de manière horizontale.

Une fois que le faisceau sort de la colonne électronique, il bombarde l'échantillon se trouvant dans la chambre. Les électrons réémis rejoignent les détecteurs présents sur les parois de la chambre (pour les électrons secondaires) et à la sortie de la colonne (pour les électrons rétrodiffusés).

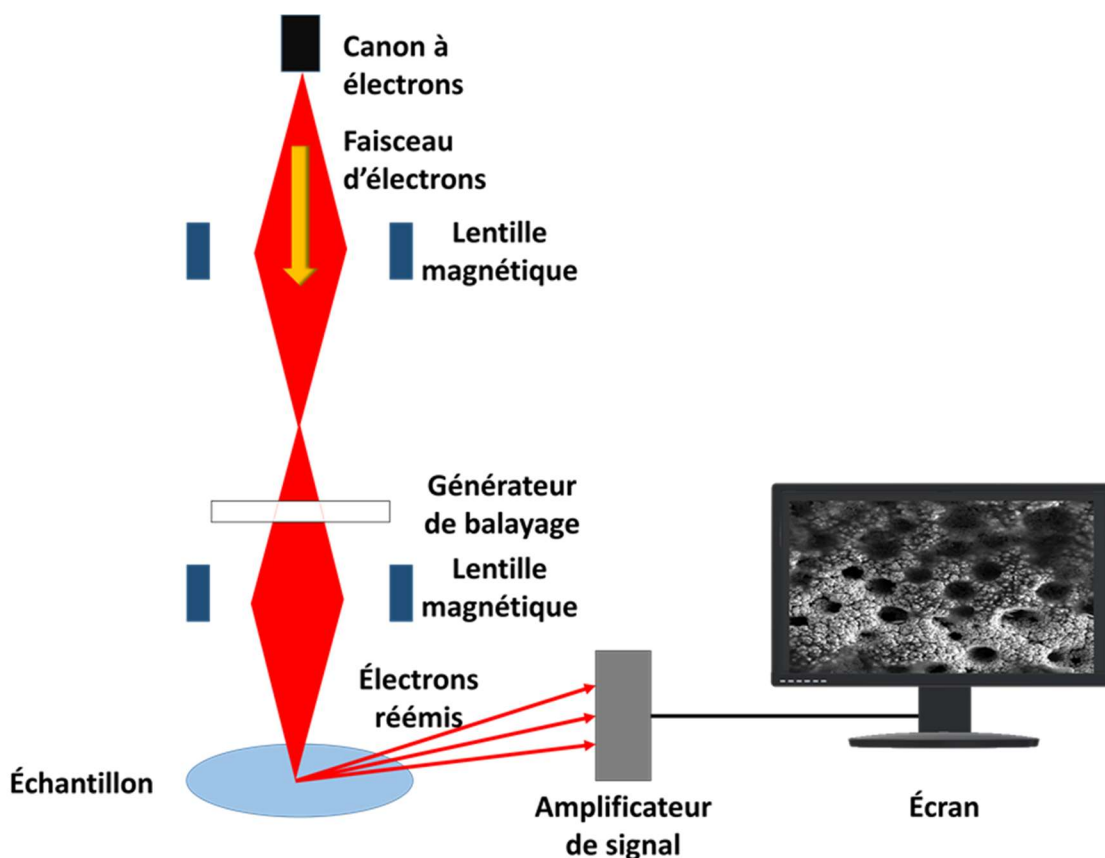


Figure II.7. Schéma d'un microscope électronique balayage.

6.2. Montage et préparation des échantillons

Les piles boutons sont désassemblées en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon. Les électrodes cyclées sont lavées dans du DMC deux fois pendant 30 minutes pour chaque lavage. Elles sont ensuite séchées sous vide dans le sas de la boîte à gant. Les échantillons manipulés contiennent du lithium métallique qui réagit brutalement en présence d'oxygène et d'humidité. Les électrodes sont alors placées dans une chambre de transfert qui permet de les sceller sous vide et ainsi de le déplacer jusqu'à la chambre du MEB sans qu'elles rentrent en contact à aucun moment avec l'air ambiant. Une fois qu'un vide plus important est atteint dans la chambre du MEB, le dispositif s'ouvre donnant accès aux échantillons sensibles. Ce dispositif permet donc de préserver l'intégrité des échantillons et d'assurer la sécurité de leur transport. Le schéma de cette chambre de transfert est présenté en **figure II.8**. Les observations ont été effectuées sur un microscope Tescan Vega 3 avec une tension d'accélération de 15 kV à 20 kV.

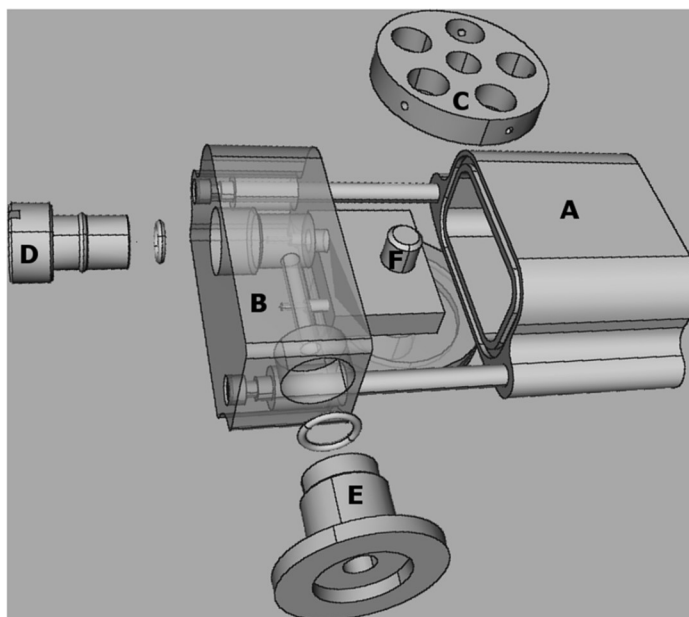


Figure II.8. Vue explosée de la chambre de transfert : (A) Tiroir (B) Pièce centrale (C) Porte-échantillons (D) Obturateur fileté (E) Bride de pompage (F) Axe fileté.

7. Diffraction des rayons X.

7.1. Principe et fonctionnement.

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés. Des faisceaux de rayons X monochromatiques sont envoyés sur l'échantillon. Les rayons sont alors déviés par les atomes. La diffraction de ces rayons est élastique. Les directions de diffraction des rayons X sont déterminées par la longueur et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin (**figure II.9**). La diffraction de ces rayons suit la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n \times \lambda$$

avec d étant la distance interréticulaire, θ le demi-angle de diffraction, n l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde des rayons X.

Il est donc possible d'obtenir les dimensions de la maille et les symétries de la structure cristalline à partir des angles et des intensités mesurées.

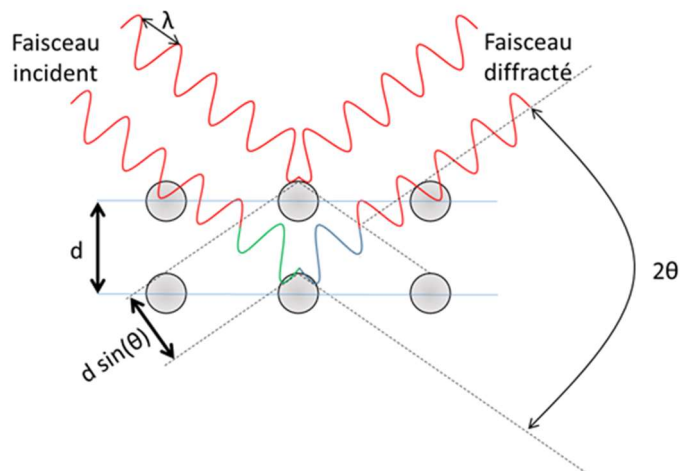


Figure II.9. Schéma des interactions des rayons X - matière.

7.2. Montage et préparation des échantillons.

Les échantillons post-cyclage subissent le même lavage que pour les caractérisations MEB. Une fois les échantillons prêts à être analysés, ils sont placés en boîte à gants sur un porte-échantillon de DRX muni d'une coupole étanche. Ce dispositif, présenté en **figure II.10a**, a pour but de préserver les échantillons sensibles à l'air durant le temps d'analyse. Pour vérifier l'étanchéité de ce porte-échantillon, une série d'analyse d'un morceau de lithium métallique à intervalle de temps régulier a été réalisée. Les mesures ont été effectuées entre 30 et 38°, intervalle dans lequel la majorité des pics les plus importants des phases d'oxyde et d'hydroxyde de lithium sont localisés. Les résultats de ce test sont présentés en **figure II.10b**. Au fur et à mesure du temps, il n'y a pas de formation significative d'hydroxyde de lithium. Ces résultats témoignent d'une cinétique lente de réaction et donc de l'efficacité du porte-échantillon utilisé.

Les analyses DRX ont été effectuées à l'aide d'un Brüker D8 advance avec une source de cuivre pour une longueur d'onde de $\lambda_{K\alpha 1} = 0,15406$ nm.

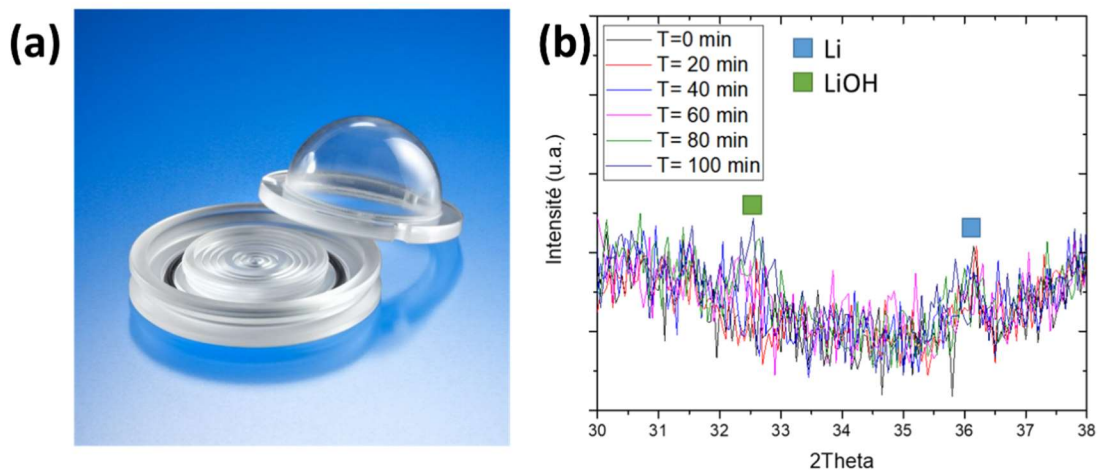


Figure II.10. Photo du porte-échantillon DRX et (b) série d'analyse DRX d'un morceau de lithium en utilisant le porte échantillon susnommé.

Chapitre III : Étude de l'électro-dépôt/dissolution du lithium métallique sur des substrats 3D à base de fibres de carbone.

1. Introduction et rappels

Dans cette partie, nous abordons les premiers résultats expérimentaux obtenus lors de cette thèse. Nous commencerons par rappeler les termes de ce sujet et le contexte dans lequel s'inscrit notre étude. Puis nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des feuilles de fibres de carbone en utilisant une technique de dilatométrie électrochimique. Nous aborderons également les difficultés rencontrées dans l'application de la stratégie envisagée.

Comme nous avons pu le voir lors du chapitre I, en raison de sa capacité théorique très élevée (3861 mA h g^{-1} ou $2062 \text{ mA h cm}^{-3}$) et de son faible potentiel redox ($-3,04 \text{ V}$ par rapport à une électrode d'hydrogène standard), le lithium métallique est l'un des matériaux anodiques les plus intéressants pour les batteries. Cependant, son utilisation dans les batteries rechargeables est difficile en raison de la formation incontrôlée de dendrites de lithium pendant les cycles de charge/décharge répétés, ce qui induit divers problèmes tels que le court-circuit de la cellule, l'aggravation des réactions indésirables, la formation de Li mort, l'augmentation de la polarisation et des changements importants de volume, ce qui entraîne des problèmes de sécurité et de faibles efficacités coulombiques. **[1]** Diverses stratégies ont été développées pour contourner la croissance des dendrites de Li et les problèmes connexes, comme le résumant les revues récentes. **[1-5]** Cependant, l'élaboration de substrats 3D en tant que matériaux structurants est certainement l'approche la plus judicieuse, car elle traite les différents aspects de la problématique (amélioration de la diffusion des ions Li^+ , diminution de la densité de courant effective, rétention des variations de volume, confinement du Li dans une porosité...).

Dans la littérature, diverses techniques de caractérisation morphologique dédiées à l'étude des électrodes de Li métal sont proposées telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie à force atomique et la microscopie optique. **[4,5]** Ces techniques de caractérisation sont pratiquées *post-mortem*, *ex situ*, *in situ* mais dans des conditions statiques (pas lors du cyclage), ou *operando* mais en utilisant une cellule ouverte nécessitant un électrolyte non volatile, ce qui donne des informations limitées sur la dynamique de la croissance du Li dans les systèmes réels. Des travaux récents font usage de la tomographie à rayons X synchrotron *operando* pour visualiser l'évolution morphologique des électrodes de Li métal dans diverses cellules (*par exemple*, cellule Li-O_2 **[6,7]**, cellule symétrique à électrolyte Li-polymère **[8]** cellule symétrique à électrolyte Li-solide **[9]**, cellule symétrique à électrolyte Li-liquide **[10,11]**, cellule à électrolyte Li-liquide/Si **[10]**, cellule Li-S **[12,13]**). Cependant, l'accès limité aux sources de rayons X synchrotron et les difficultés de traitement des données rendent son usage délicat.

Dans la présente partie, une méthode simple et peu coûteuse est utilisée pour suivre la variation de l'épaisseur de l'électrode associée au processus de dépôt/dissolution du Li. Cette technique, appelée « dilatométrie électrochimique », consiste à intégrer un transducteur de déplacement dans la cellule électrochimique pour mesurer le déplacement vertical de l'électrode de travail pendant son cyclage. Elle a été appliquée avec succès pour étudier le comportement d'expansion/contraction de diverses électrodes de batterie [14-17] telles que les électrodes à base de Si pour les batteries Li-ion [15], les électrodes en graphite pour les batteries Na-ion [16] et les électrodes de soufre des batteries Li/S [17]. À notre connaissance, la dilatométrie électrochimique n'a jamais été appliquée à l'étude des électrodes de Li métal spécifiquement (c.-à-d. qu'aucun travail n'a étudié exclusivement les variations de volume de l'électrode de Li seule). Ici, des expériences de dilatométrie électrochimique sont réalisées sur différents systèmes en faisant varier la nature du substrat (à savoir une feuille de Cu et deux papiers carbone différents), confirmant leur impact majeur sur le processus de dépôt/dissolution du Li. Ces résultats sont complétés par des observations en microscopie optique *operando* et par des tests de cyclage conventionnels dans des piles boutons.

2. Substrats pour l'électrodépôt du lithium

Les trois substrats différents qui ont été utilisés pour l'électrodépôt du lithium sont :

- (i) une feuille de cuivre (~25 μm d'épaisseur, de MTI).
- (ii) un papier carbone (grade Optiveil 20301A de TFP) ayant une épaisseur de 120 μm , une porosité de 96 %, une masse surfacique de 8 g m^{-2} et une surface BET de 0,02 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Il est composé de fibres de carbone non tissées de 6-12 mm de longueur et de ~7 μm de diamètre obtenu par carbonisation du polyacrylonitrile. Une image MEB de ce papier carbone (nommé TFP) est présentée à la **Fig. III.1a**.
- (iii) un papier carbone (grade AvCarb EP40 de Fuel Cell Store) ayant une épaisseur de 160 μm , une porosité de 82 %, une masse surfacique de 34 g m^{-2} et une surface BET de 4,23 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Il est composé de fibres de carbone non tissées (~5-10 mm de longueur ~8 μm de diamètre) liées par un liant incorporant des particules de carbone micrométriques. Une image MEB de ce papier carbone (nommé EP40) est présentée sur la **figure III.1b**. Contrairement au papier TFP, le papier EP40 est partiellement graphitisé, comme le confirme l'analyse DRX (**Fig. III.1c**).

Les méthodes de caractérisation utilisées ont été décrites précédemment dans le chapitre II qui porte sur les protocoles expérimentaux.

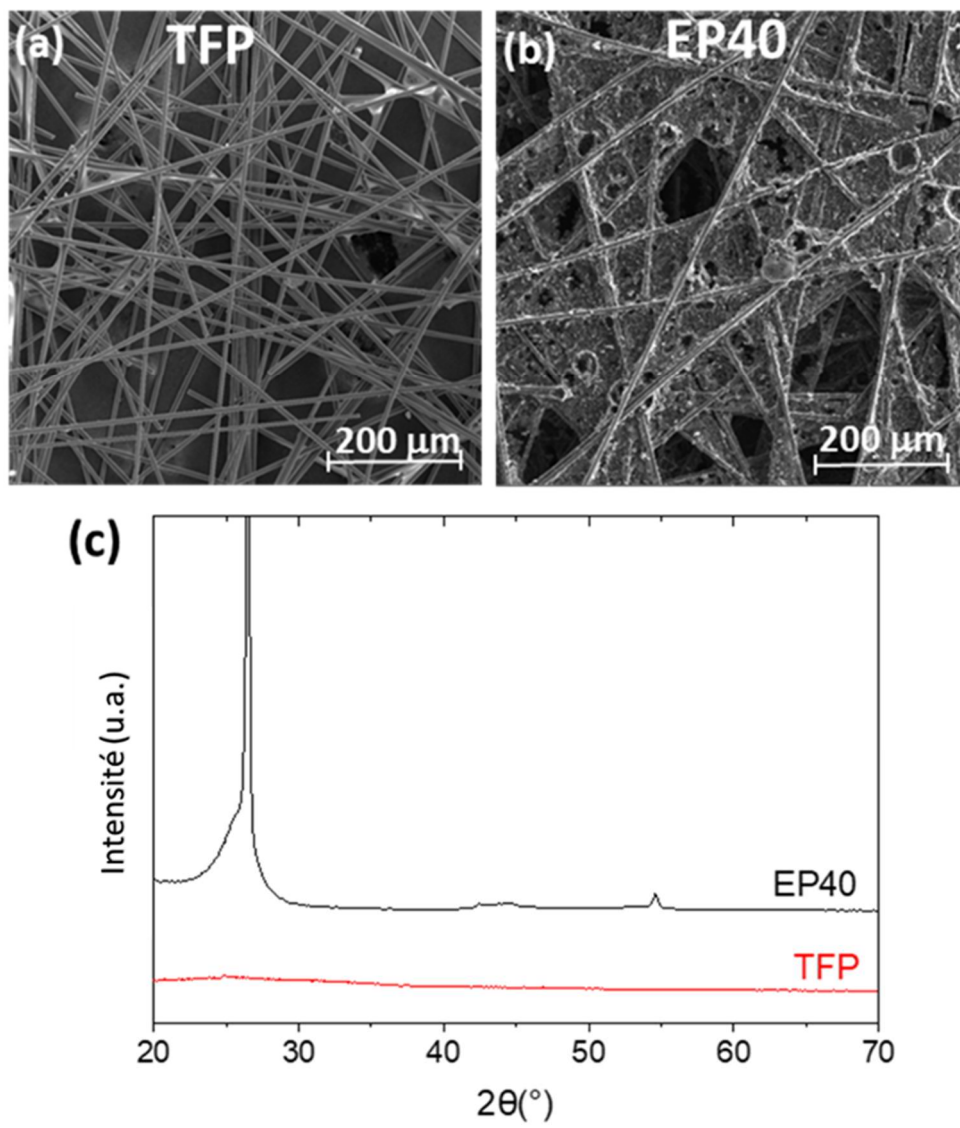


Figure III.1. (a,b) Images MEB et (c) diagrammes DRX des papiers carbone TFP et EP40.

3. Étude *operando* des papiers de fibres de carbone

3.1. Dilatométrie électrochimique

La **figure III.2** montre l'évolution de la densité de courant (courbes bleues), du potentiel (courbes rouges) et de la variation de l'épaisseur de l'électrode (courbes noires) enregistrés lors d'expériences de dilatométrie électrochimique réalisées sur des substrats Cu (**figure III.2a**), TFP (**figure III.2b**) et EP40 (**figure III.2c**) pendant environ 30-50 cycles de dépôt/dissolution de Li à une densité de courant de 1 mA cm^{-2} et avec une charge de dépôt de Li fixée à 1 mAh cm^{-2} . Des limites de potentiel de -1 V et 1 V (vs Li/Li^+) ont été appliquées pour le dépôt et la dissolution, respectivement. Pour plus de clarté, les courbes de dilatométrie électrochimique se concentrant sur les premiers et derniers cycles sont également montrées pour chaque électrode.

Plusieurs caractéristiques extraites des courbes de dilatométrie électrochimique sont comparées en fonction du nombre de cycles dans la **Fig. III.3**, à savoir (i) l'efficacité coulombique (CE) définie comme le rapport charge de dissolution de Li/charge de dépôt de Li (**Fig. III.3a-c**), (ii) l'expansion et la contraction de l'épaisseur de l'électrode mesurées à la fin de chaque étape de dépôt et de dissolution du Li (**Fig. III.3d-f**), et (iii) l'expansion irréversible cumulée de l'épaisseur de l'électrode au cours des cycles (courbes noires), qui est comparée à la capacité irréversible cumulée (courbes rouges) définie comme la somme au fur et à mesure des cycles de la différence entre la charge de dépôt de Li appliquée et la charge d'extraction de Li récupérée mesurée à chaque cycle (**Fig. III.3g-i**).

Une diminution importante de la CE est observée après le 25^{ème} cycle pour l'électrode de Cu (**Fig. III.3a**) en même temps qu'une diminution significative du potentiel de dépôt du Li qui atteint la valeur limite de -1 V (**Fig. III.2a**), ce qui a entraîné l'interruption de l'expérience de dilatométrie électrochimique après seulement 29 cycles. Pour l'électrode TFP, un comportement similaire est observé, mais plus tard au cours du cyclage, c'est-à-dire à partir du 38^{ème} cycle environ (**Fig. III.3b et 2b**). En revanche, l'électrode EP40 présente une meilleure stabilité en cyclage avec une valeur de CE se stabilisant autour de 80 % (**Fig. III.3c**) et aucune diminution significative du potentiel de dépôt du Li après 52 cycles (**Fig. III.2c**), lorsque l'expérience est volontairement interrompue.

Comme attendu, l'épaisseur de l'électrode de Cu augmente pendant le dépôt de Li et diminue pendant la dissolution de Li (**Fig. III.2a**). En moyenne, l'expansion/contraction de l'épaisseur de l'électrode est d'environ $+8/-6 \text{ }\mu\text{m}$ entre les cycles 2 et 25, comme le montre la **Fig. III.3d**. Cependant, on peut noter que l'expansion/contraction de l'épaisseur de l'électrode est

plus faible pendant le 1^{er} cycle par rapport aux cycles suivants. En effet, une expansion de l'épaisseur de l'électrode de 4,8 μm est mesurée à la fin du premier dépôt de Li, ce qui est en accord avec la valeur théorique déterminée à partir de la formule :

$$h_{theo}(\mu\text{m}) = \frac{3.6 \cdot 10^4 \times Q \times M_{Li}}{F \times \rho_{Li}} = 4,8 \mu\text{m} \quad (\text{III.1})$$

où Q est la charge surfacique de dépôt de Li (1 mAh cm^{-2}), M_{Li} est la masse molaire du Li (6,94 g mol^{-1}), F est la constante de Faraday (96 485 A s mol^{-1}) et ρ_{Li} est la masse volumique du lithium (0,534 g cm^{-3}). Ceci suggère qu'un film de Li uniforme et dense (*c.-à-d.* sans dendrite) est initialement électrodéposé sur l'électrode de Cu. À la fin de la première dissolution de Li, une contraction de l'épaisseur de l'électrode de 3,4 μm est observée, conduisant à une expansion irréversible de l'épaisseur de 1,4 μm , ce qui est proche de la valeur attendue sur la base de la CE de 73 % mesurée au premier cycle (*c.-à-d.* 4,8 $\mu\text{m} \times (1-0,73) = 1,3 \mu\text{m}$). Au 2^{ème} cycle, une expansion d'épaisseur beaucoup plus importante (7,9 μm) est observée, suggérant la formation d'un film de Li poreux (dendritique) sur l'électrode de Cu très tôt pendant le cyclage. La porosité du dépôt de Li est estimée à 39 % selon la formule :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{h_{theo}}{h_{app}}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{4.8}{7.9}\right) \times 100 = 39.2 \% \quad (\text{III.2})$$

La contraction de l'épaisseur à la 2^{ème} électrodissolution de Li est de 5,9 μm , ce qui signifie une expansion irréversible de l'épaisseur de 2 μm , ce qui concorde toujours avec la CE mesurée de 77 % (*c.-à-d.* 7,9 $\mu\text{m} \times (1-0,77) = 1,8 \mu\text{m}$). Comme le montre la **Fig. III.3d**, on peut observer que l'épaisseur du film de Li électrodéposé augmente encore après 20 cycles pour atteindre 9,6 μm au 27^{ème} cycle, ce qui correspond à une porosité du film de 50 % selon l'Éq.III.2. Ceci est suivi par une diminution abrupte de l'épaisseur du film de Li déposé qui atteint 5,8 μm (17 % de porosité) au 29^{ème} cycle. Cela peut indiquer l'effondrement du film de Li dendritique après avoir atteint une porosité critique de 50 %, induisant une instabilité marquée du potentiel de l'électrode qui résulte en l'interruption de la mesure de dilatométrie électrochimique (**Fig. III.2a**). De plus, comme le montre la **Fig. III.3g**, l'augmentation progressive de l'expansion irréversible cumulée de l'épaisseur de l'électrode avec le cyclage (atteignant 74 μm après 29 cycles, correspondant à un taux moyen d'environ 2,5 μm par cycle) suit la même tendance que l'augmentation de la capacité irréversible cumulée avec le cyclage (atteignant 7,3 mAh cm^{-2} après 29 cycles, correspondant à un taux moyen d'environ 0,25 mAh cm^{-2} par cycle). En supposant que la capacité irréversible résulte principalement de la déconnexion électrique de certaines dendrites de Li, cela suggère que l'expansion irréversible de l'épaisseur de l'électrode est principalement due à

l'accumulation de dendrites de Li mortes (déconnectées) sur le substrat de Cu. Selon la littérature, la formation de dendrites de Li " mort " peut résulter (i) d'une électrodissolution plus rapide au niveau des cols fins de dendrites [18] et (ii) de la croissance d'une couche isolante de SEI sur les dendrites, accentuée par leur surface élevée [1]. Cela signifie que l'accumulation de produits de la SEI au cours du cycle peut également participer à l'expansion irréversible de l'épaisseur observée. Cependant, le film de SEI ne peut pas croître constamment en raison de l'énorme résistance de diffusion des ions Li à travers ce film et par conséquent, le film SEI formé sur le métal Li a généralement une épaisseur allant de quelques à plusieurs centaines de nanomètres. [1] Ceci est très faible comparé à l'expansion irréversible de l'épaisseur de 74 μm mesurée ici par dilatométrie, et on peut donc supposer qu'elle provient principalement de l'accumulation de dendrites de Li mort plutôt que de la croissance de la couche de SEI au cours du cyclage.

En ce qui concerne l'électrode TFP (**Fig. III.2b**), le potentiel diminue lentement pendant les 15 premières minutes de l'étape initiale de dépôt du Li, ce qui peut être lié à la formation de la SEI sur les fibres de carbone. Une hystérésis de tension plus importante (définie comme la différence entre les tensions de dépôt et de dissolution du Li) est également observée avec l'électrode TFP (~ 650 mV *contre* ~ 200 mV sur l'électrode Cu pour le 1^{er} cycle). L'électrode TFP montre une contraction de l'épaisseur d'environ 2 μm pendant la 1^{ère} étape de dépôt du Li (**Fig. III.2b** et **Fig. III.3e**). Ce comportement inattendu peut être expliqué par le réarrangement (déplacement) des fibres de carbone du papier TFP souple tel qu'observé par microscopie optique *operando* (voir plus loin). À partir du 2^{ème} cycle, une expansion/contraction de l'électrode TFP est observée pendant le dépôt/dissolution du Li, qui augmente progressivement avec le nombre de cycles pour atteindre une valeur maximale de ~ 10 μm en expansion et ~ 6 μm en contraction après environ 15-20 cycles (**Fig. III.3e**). Il est important de noter que pendant les 7 premiers cycles, l'expansion de l'épaisseur de l'électrode est inférieure à la valeur théorique de 4,8 μm attendue pour la formation d'un dépôt de Li totalement dense (Éq.III.1). Ceci suggère que pendant les premiers cycles, le dépôt de Li se produit préférentiellement dans les pores du papier carbone TFP. Cependant, après environ 15 cycles, l'expansion/contraction de l'épaisseur de l'électrode atteint des valeurs d'environ $+8/-6$ μm , similaires à celles observées avec l'électrode du Cu nu. Il semble donc que l'effet bénéfique de la porosité du substrat diminue avec le cyclage et que la formation de dendrites de Li se produise progressivement sur le dessus du substrat TFP. Une dégradation de la cyclabilité de l'électrode est observée à partir d'environ 38 cycles, comme le souligne la diminution concomitante de la CE (**Fig. III.3b**), du potentiel de dépôt du Li (**Fig. III.3b**) et de l'expansion/contraction de l'épaisseur de l'électrode (**Fig. III.3e**). De plus,

comme le montre la **Fig. III.3h**, une augmentation du taux d'expansion irréversible moyen de l'électrode TFP est observée après environ 15 cycles, qui est de 3,5 μm par cycle après le 15^{ème} cycle comparé à 1,5 μm par cycle avant le 15^{ème} cycle. Contrairement à l'électrode de Cu, il n'y a pas de corrélation évidente entre l'évolution de la capacité irréversible cumulée et l'expansion irréversible cumulée de l'électrode, ce qui signifie que cette dernière ne peut pas être uniquement attribuable à l'accumulation de dendrites de Li mortes.

Pour l'électrode EP40 (**Fig. III.2c**), une très forte expansion de 38 μm est observée pendant les premières ~0,5 h de cyclage (*c.-à-d.* lorsque le potentiel de l'électrode est supérieur à 0 V). Cela est attribué à la co-intercalation lithium-solvant dans la partie graphitique du substrat EP40. Cette explication est soutenue par l'étude récente de Kim et coll. [19] montrant à partir d'une analyse DRX *ex situ* que la co-intercalation lithium-éther dans le graphite induit une expansion le long de l'axe c de 334 %. Dans le cas présent, l'expansion relative du substrat EP40 attribuée à la réaction initiale de co-intercalation lithium-solvant est de 24 %, car il contient une quantité limitée de carbone graphitique, probablement présente dans les particules micrométriques de carbone présentes entre les fibres de carbone (**Fig. III.1b**). Il faut également noter que l'expansion initiale de l'électrode EP40 est irréversible, contrairement à ce qui a été observé par Kim et coll. qui ont étudié une électrode en graphite naturel. [19] Après le premier cycle, le dépôt/dissolution de Li sur l'électrode EP40 induit une expansion/contraction de l'épaisseur de +2,7/-0,8 μm à partir du 2^{ème} cycle, qui diminue progressivement avec le nombre de cycles pour atteindre +0,8/-0,3 μm au 52^{ème} cycle (**Fig. III.3f**). Ces valeurs sont plus faibles que celles observées avec l'électrode TFP (**Fig. III.3e**), et également plus faibles que la valeur de 4,8 μm attendue pour la croissance d'une couche de Li totalement dense (Éq.III.1). Ceci suggère que le papier carbone EP40 est capable de confiner le dépôt de Li à l'intérieur de l'électrode pendant un cyclage prolongé, contrairement à l'électrode TFP. Cela peut être lié à sa surface spécifique beaucoup plus élevée (4,23 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ pour l'EP40 contre 0,02 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ pour le TFP), favorisant un dépôt de Li plus uniforme. Cependant, cela n'empêche pas totalement la formation de dendrites de Li mortes, comme le suggère l'augmentation continue de l'expansion irréversible cumulée et de la capacité irréversible cumulée de l'électrode EP40 au cours du cyclage (**Fig. III.3i**). Notons qu'à la fin du test de cyclage, la courbe dilatométrique de l'électrode EP40 (voir **Fig. III.2c** focalisée sur les cycles 48-52) montre une contraction inattendue de l'électrode d'environ -1,5 μm au début de la période de charge (*c.-à-d.* lorsque le potentiel diminue de 1,0 à environ -0,2 V), qui est suivie d'une expansion inattendue d'environ +1,5 μm à la fin de la période de décharge (*c.-à-d.* lorsque le potentiel augmente d'environ 0,2 à 1,0 V). L'origine de ce

phénomène, observé uniquement avec l'électrode EP40 et qui tend à s'accroître avec le cyclage, n'est actuellement pas claire.

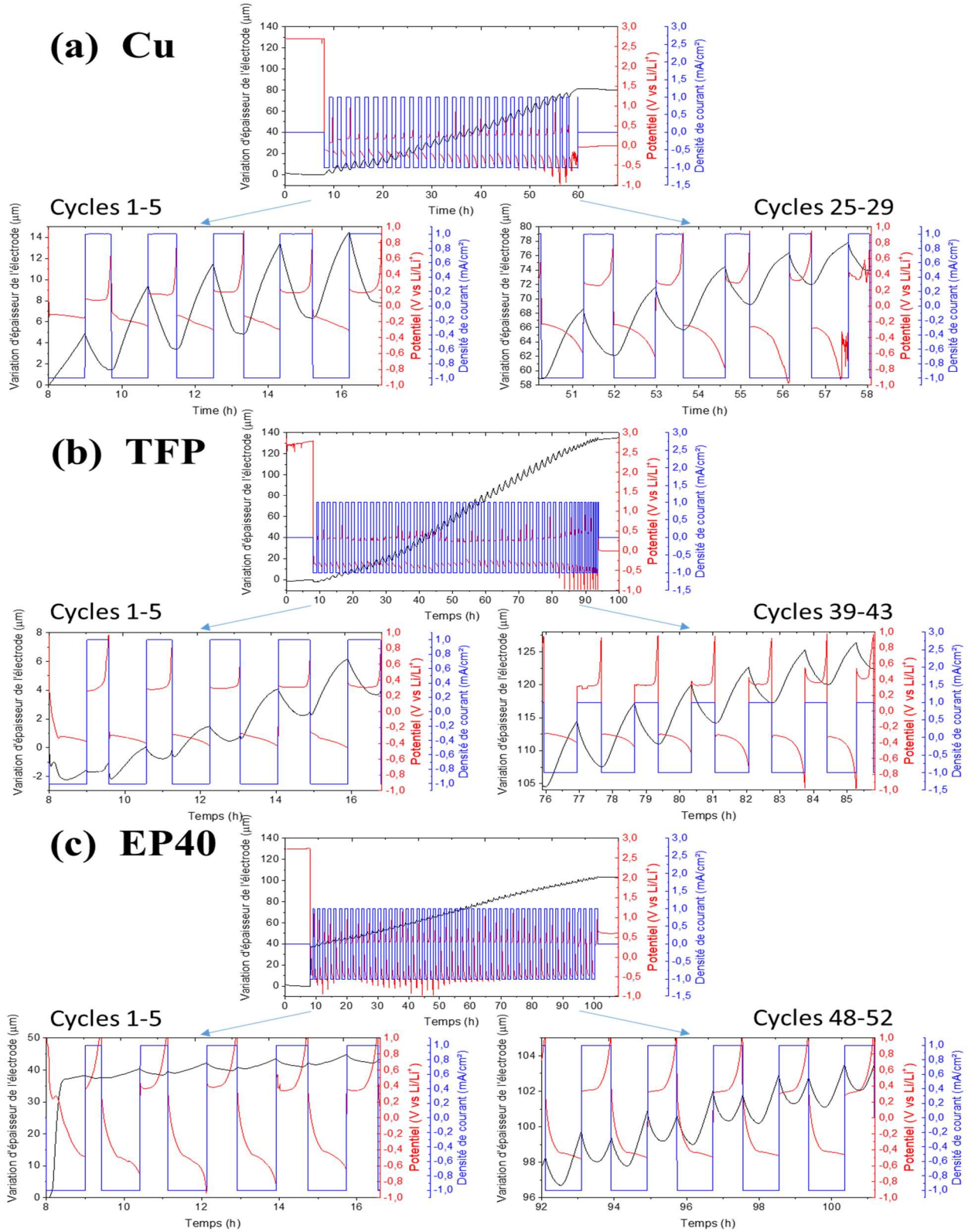


Figure III.2. Courbes de dilatométrie électrochimique du dépôt/dissolution du Li sur des électrodes de **(a)** Cu, **(b)** TFP et **(c)** EP40 pendant ~30-50 cycles à une densité de courant de 1 mA cm⁻² avec une capacité de dépôt de Li de 1 mAh cm⁻². Les courbes focalisées sur les 5 premiers et les 5 derniers cycles sont également représentées pour plus de clarté.

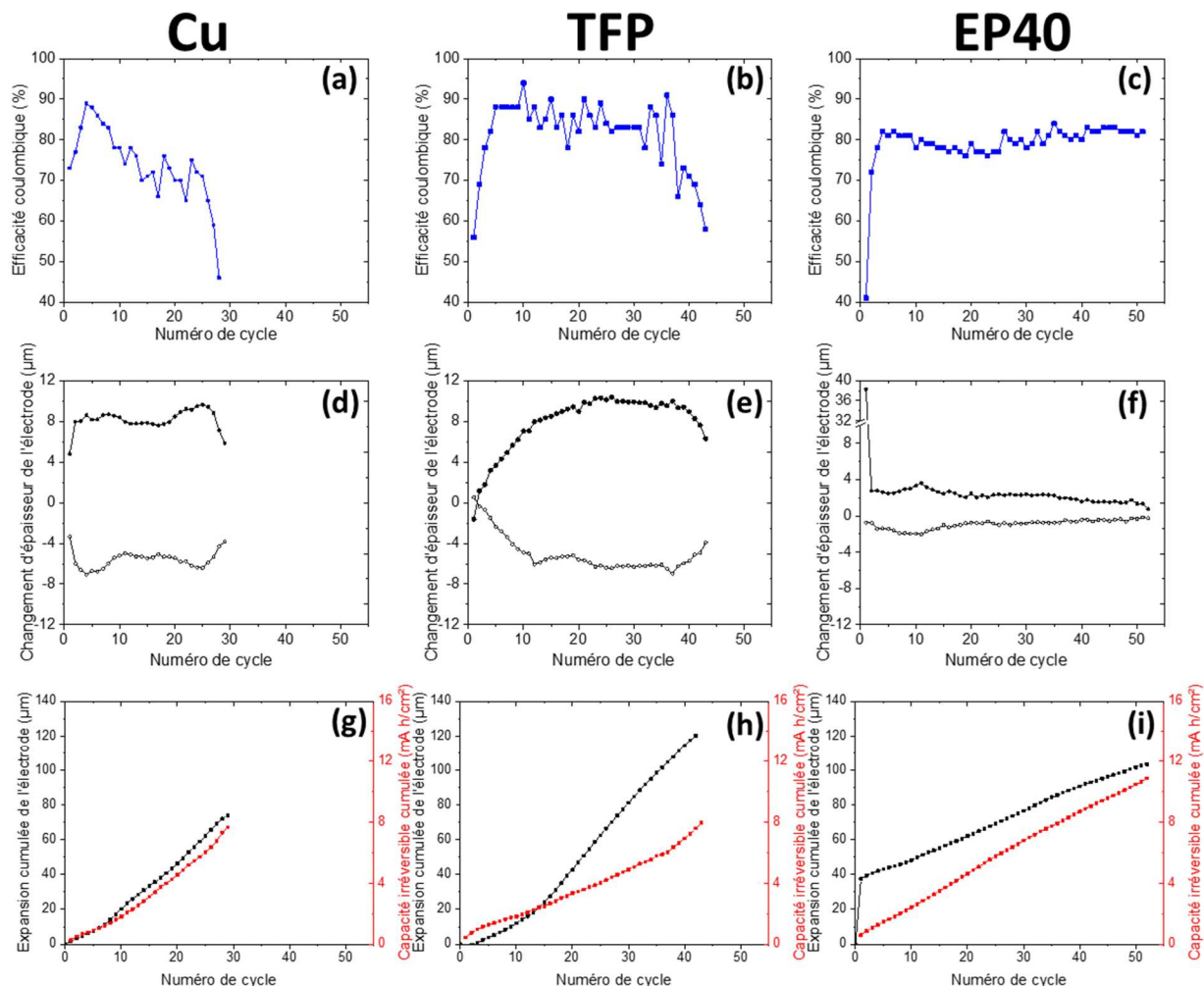


Figure III.3. Évolution pendant le cyclage de dépôt/dissolution du Li sur les électrodes (a, d, g) Cu, (b, e, f) TFP et (c, f, g) EP40 de (a-c) l'efficacité Coulombique, de (d-f) la variation de l'épaisseur de l'électrode et de (g-i) l'expansion irréversible cumulée de l'épaisseur de l'électrode (courbes noires) et de la capacité irréversible cumulée (courbes rouges). Les données sont extraites des courbes dilatométriques électrochimiques présentées à la Fig. III.2.

Afin de confirmer que l'expansion initiale importante et irréversible de l'électrode EP40 est liée à la co-intercalation lithium-solvant, une expérience de dilatométrie électrochimique a été réalisée avec une tension de coupure de décharge fixée à 5 mV vs Li/Li⁺, comme le montre la **figure III.4a**, qui se concentre sur les 5 premiers cycles. Dans ces conditions de cyclage où aucune dépôt/dissolution du Li métal ne se produit, la première capacité de décharge liée à la lithiation du substrat EP40 est de 0,4 mAh cm⁻² (équivalent à 120 mAh g⁻¹ de EP40) alors que sa première capacité de charge (délithiation) n'est que de 0,05 mAh cm⁻² (15 mAh g⁻¹). Au cours de ce premier cycle, une expansion irréversible de l'épaisseur de 33 μm est observée (*soit* 20 % d'expansion relative de l'épaisseur). Pour les cycles suivants, une capacité stable et réversible

d'environ $0,06 \text{ mAh cm}^{-2}$ est mesurée, induisant une très faible variation d'épaisseur réversible d'environ $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ par cycle, correspondant à une très faible variation relative de l'épaisseur de l'EP40 ($\sim 0,1 \%$). De plus, une expérience similaire a été réalisée dans un électrolyte standard pour les batteries Li-ion, à savoir le LP30 composé de 1 M de LiPF_6 dans du carbonate d'éthylène (EC) et du carbonate de diméthyle (DMC) dans un rapport volumique de $1/1$. Dans ce cas, comme le montre la **Fig. III.4b**, une expansion/contraction de l'épaisseur presque réversible d'environ $3 \text{ }\mu\text{m}$ est observée au 1^{er} cycle, qui diminue progressivement avec le cycle pour atteindre environ $1 \text{ }\mu\text{m}$ au 5^{ème} cycle, de manière concomitante avec la diminution de la capacité de lithiation/délithiation de l'électrode EP40 d'environ $0,5 \text{ mAh cm}^{-2}$ au 1^{er} cycle à $0,25 \text{ mAh cm}^{-2}$ au 5^{ème} cycle. Ceci est une confirmation supplémentaire que l'expansion initiale importante et irréversible de l'électrode EP40 observée dans l'électrolyte à base d'éther est liée à l'intercalation du solvant dans le graphite, ce qui ne se produit pas avec un électrolyte à base de carbonate.

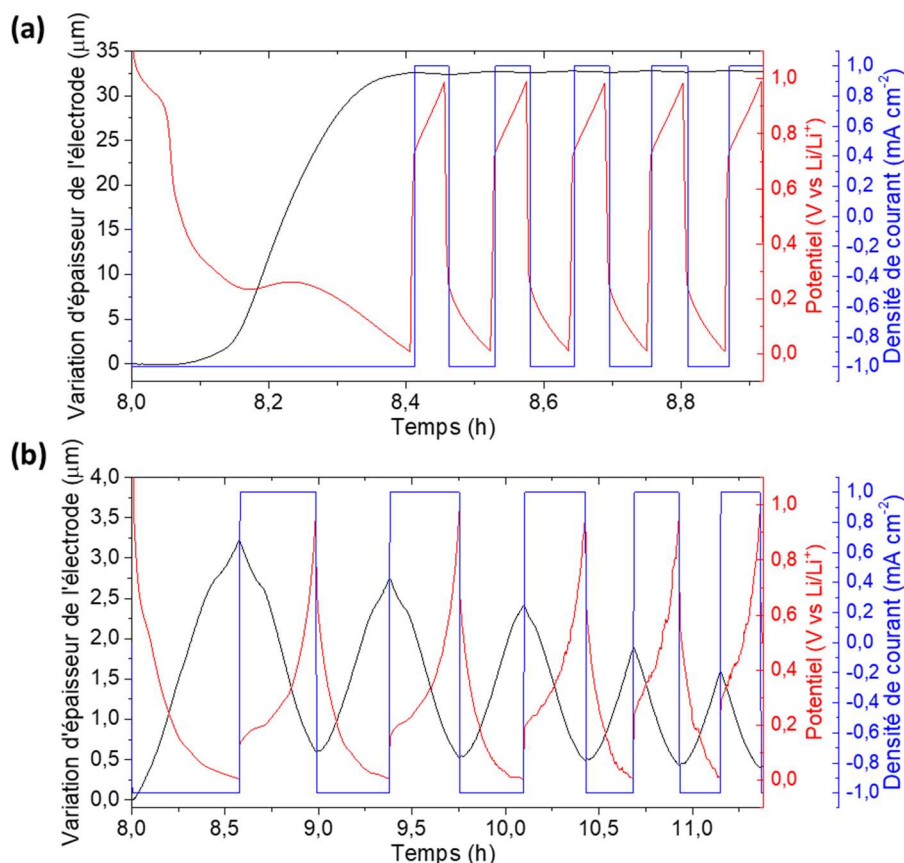


Figure III.4. Courbe de dilatométrie électrochimique dans (a) un électrolyte à base d'éther et (b) un électrolyte à base de carbonate d'une électrode EP40 pour les 5 premiers cycles réalisés à une densité de courant de 1 mA cm^{-2} avec un potentiel de coupure de décharge et de charge fixés à 5 mV et 1 V vs Li/Li^+ , respectivement.

3.2. Microscopie optique

Les expériences de microscopie optique *operando* réalisées avec l'électrode TFP montrent clairement la formation de dépôts de lithium mousseux sur certaines parties de l'électrode après seulement 4 cycles (voir la **figure III.5a** et les **vidéos S1-S3**). Le mouvement des fibres de carbone peut également être observé lors du cyclage dans la **vidéo S1**. La croissance de la mousse et des dendrites de Li est bien visible dans les **vidéos S2 et S3** enregistrées à plus fort grossissement lors de le dépôt de Li pendant 1 h à 1 mA cm^{-2} . En comparaison, le dépôt de Li sur l'électrode EP40 semble plus uniforme et aucun dépôt de Li mousseux/dendritique n'est observé pendant les 4 premiers cycles (**vidéo S4**) et même après environ 40 cycles (**vidéo S5** et **Fig. III.5b**).

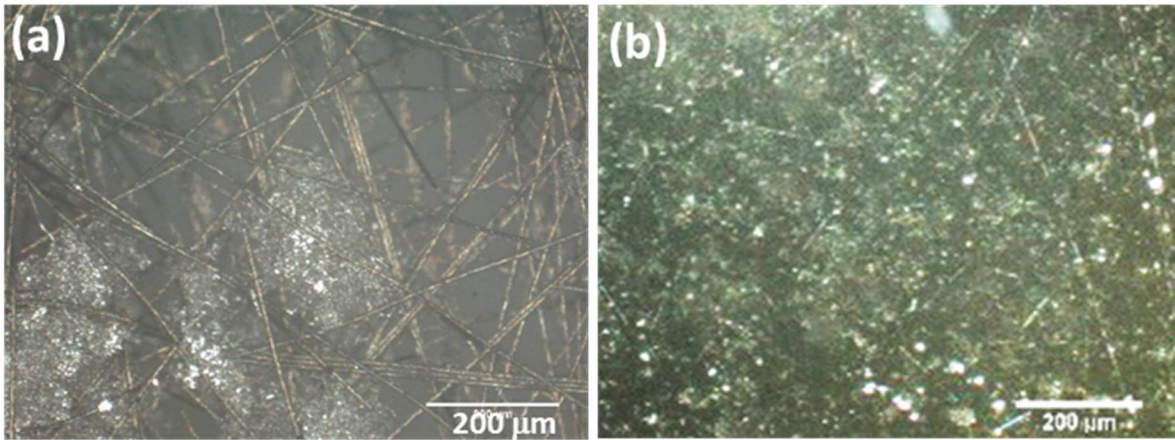


Figure III.5. Images de microscopie optique de (a) l'électrode TFP enregistrée à la fin de la 4^{ème} charge et de (b) l'électrode EP40 enregistrée à la fin de la 41^{ème} charge.

Vidéo S1 :

https://drive.google.com/file/d/1Vy0g4qIZExG1U7553mm-SK4OwbKG_-VY/view?usp=sharing



Vidéo S2 :

<https://drive.google.com/file/d/1qJ7K-sXbpoyxuTCe8kBeO0aBR5H3pEc3/view?usp=sharing>



Vidéo S3 :

https://drive.google.com/file/d/1-cvpWIJjLqbinT_fbVG3Z7q7dqOvBCNy/view?usp=sharing



Vidéo S4 :

<https://drive.google.com/file/d/1m6Yng05OEnNrbpnSC6UlrAOQ7b0HQrFa/view?usp=sharing>



Vidéo S5 :

<https://drive.google.com/file/d/1Wr-Va6Jd7IBCpZ5EBn4eCByTN2lOomF7/view?usp=sharing>



3.3. Cyclage en pile bouton

La **Fig. III.6** montre l'évolution de la CE sur environ 300 cycles pour les électrodes de Cu (**Fig. III.6a**), TFP (**Fig. III.6b**) et EP40 (**Fig. III.6c**) cyclées dans des piles boutons à une densité de courant de 1 mA cm^{-2} avec une capacité de charge surfacique fixée à 1 mAh cm^{-2} . Les valeurs de CE sont différentes de celles extraites des expériences dilatométriques (**Fig. III.3a**), mais l'ordre de stabilité au cyclage ($\text{EP40} > \text{TFP} > \text{Cu}$) est comparable. Ceci confirme la meilleure cyclabilité de l'électrode EP40, qui est capable de maintenir une $\text{CE} \geq 80 \%$ pendant environ 280 cycles alors que les électrodes Cu et TFP présentent une diminution significative de la CE à partir d'environ 5 et 50 cycles, respectivement.

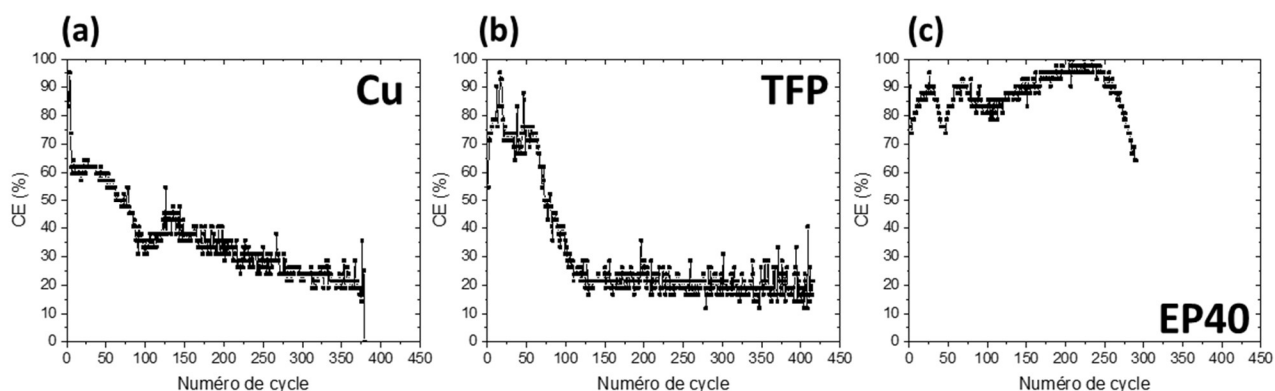


Figure III.6. Évolution de la CE des électrodes (a) Cu, (b) TFP et (c) EP40 cyclées dans des piles boutons à une densité de courant de 1 mA cm^{-2} avec une capacité de charge surfacique fixée à 1 mAh cm^{-2} .

4. Imprégnation au lithium fondu

4.1. Amélioration de la lithiophilie des structures carbonées

Après avoir démontré dans la partie précédente le bénéfice d'utiliser un substrat carboné poreux, en particulier le EP40, nous avons souhaité précharger en Li nos papiers carbone dans le but d'effectuer leur cyclage en cellule complète. Deux voies sont principalement envisageables pour cela : (i) les précharger électrochimiquement en Li et (ii) les imprégner avec du Li fondu. La précharge électrochimique est une méthode très courante dans la littérature, car elle présente l'avantage d'être simple et accessible. Cependant, le processus électrochimique peut conduire à la formation de protubérances ou de défauts qui peuvent nuire et aggraver le comportement dendritique du lithium. C'est pour cette raison que nous avons écarté cette stratégie et nous nous sommes donc orientés vers l'imprégnation au Li fondu qui assure une surface de lithium plus immaculée. Pour appliquer cette méthode, il est nécessaire d'améliorer l'affinité des substrats carbonés avec le Li. Il est possible, pour ce faire, d'ajouter aux structures de fibres de C un élément lithiophile. Les éléments (tels que le silicium, l'étain, le zinc, le bismuth, l'or, l'argent, etc.) qui forment des alliages avec le lithium sont d'excellents candidats. [20-22] Nous avons choisi dans le cadre de notre étude d'utiliser le zinc (Zn). Pour effectuer un recouvrement par du Zn des fibres de C, nous nous sommes orientés vers une technique d'électrodépôt dont le montage est exposé en **figure III.7**. L'électrodépôt du Zn a été menée dans un électrolyte contenant 1 M de chlorure de zinc (ZnCl_2), 0,4 M d'acide borique et du triton X100 ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{9-10}\text{OH}$). Le ZnCl_2 est le précurseur de zinc. Cette source de zinc est renouvelée grâce à une contre-électrode composée de deux barres cylindriques de zinc positionnées en vis-à-vis des deux surfaces qui composent le papier carboné pour assurer l'homogénéité du dépôt. L'acide borique ($\text{pK}_a=9,15$) permet de limiter le dégagement d'hydrogène et donc réduire la formation de bulles. Ainsi, on souhaite obtenir un dépôt dense. Le Triton X100 est un surfactant qui limite la formation des dendrites de zinc au sein du dépôt. L'électrode de pseudo-référence est une électrode de platine et l'électrode de travail est le papier carboné (TFP ou EP40) d'une dimension de $3,8 \text{ cm}^2$. Un courant de -100 mA est appliqué pendant 2 h. Les images MEB des tissus carbonés recouverts de zinc sont présentées en **Fig. III.8**.

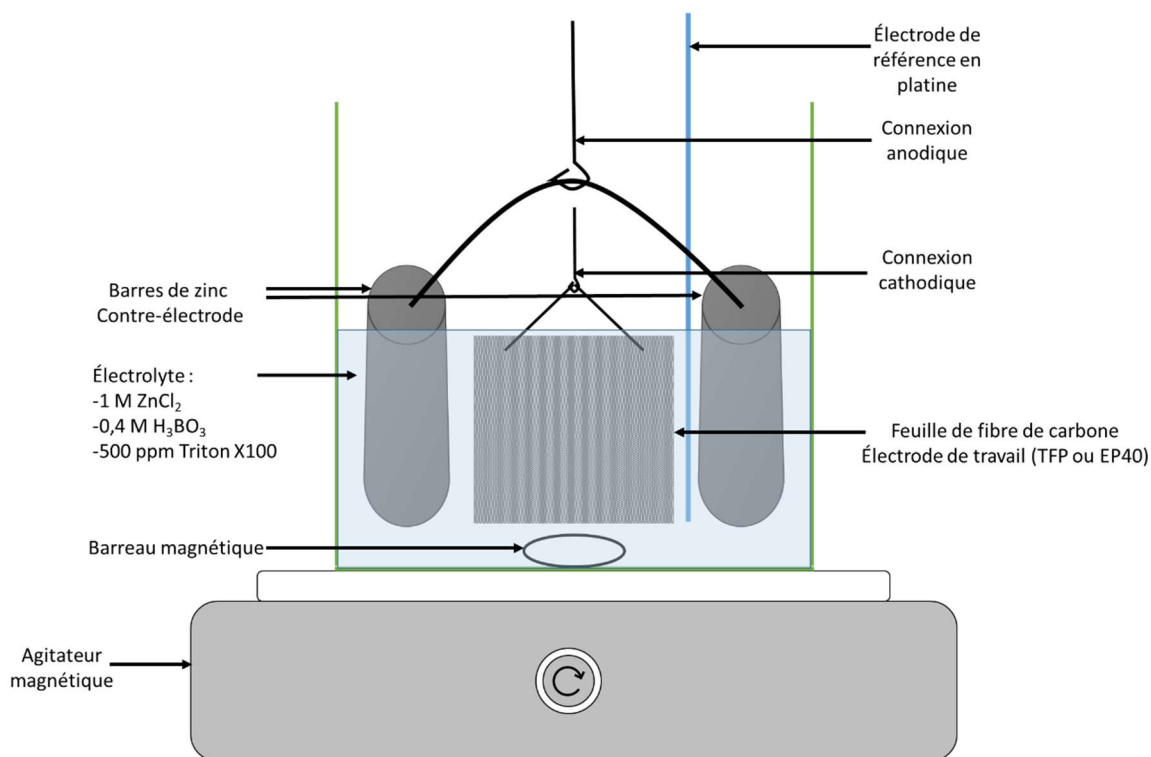


Figure III.7. Schéma du montage du dispositif d'électrodépôt du zinc sur nos papiers de fibres de carbone.

Les images MEB des papiers carbonés ayant subi une électrodépôt de zinc montrent un recouvrement complet des fibres de C (**Fig. III.8c et 8d**). Les fibres de C, qui initialement ont un diamètre de 7-8 μm , sont recouvertes d'un dépôt de zinc d'une épaisseur d'environ 20 μm . On note aussi que le revêtement présente une forte rugosité de surface pour les deux papiers de C.

TFP

EP40

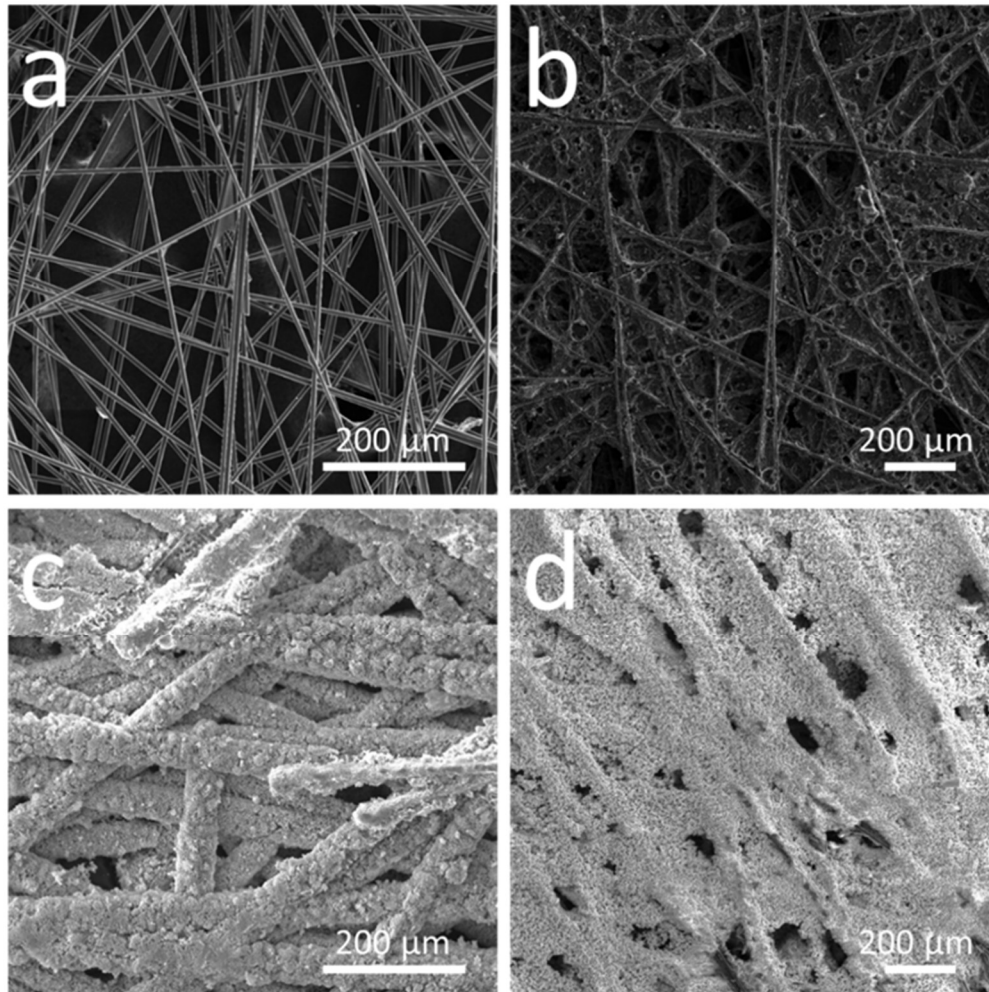


Figure III.8. Images MEB du (a, c) TFP et (b,d) EP40 nus et recouverts de zinc.

4.2. Problématiques liées à l'imprégnation

Une fois le revêtement de Zn obtenu, nous avons effectué des tentatives d'imprégnation au Li fondu de ces substrats. Pour cela, nous avons mis en contact du lithium fondu à 300 °C pendant une demi-heure. Un exemple d'une imprégnation au lithium fondu d'un tissu de fibres de C de type TFP recouvert de Zn est exposé à la **figure III-9**.

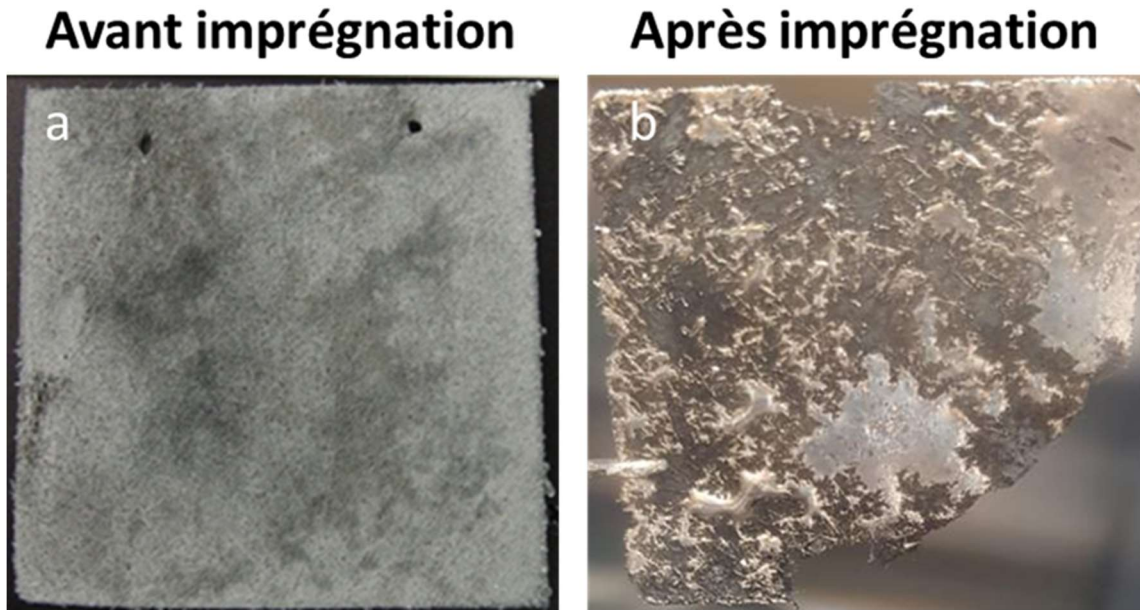


Figure III.9. Photographie d'un TFP recouvert de Zn (a) avant et (b) après imprégnation au Li fondu.

Lors de cette procédure, nous avons été confrontés à deux problématiques. La première est que l'imprégnation n'est pas homogène sur l'ensemble du papier carboné. La deuxième est liée à la tenue mécanique du papier carbone. En effet, on constate une détérioration de la résistance mécanique du papier carboné mis en contact avec le lithium fondu. Elle a été observée lors de simples manipulations des papiers carbonés imprégnés au lithium fondu qui conduisent à la détérioration complète (morcellement) de l'échantillon. Par la suite, nous avons effectué des tests de tenue mécanique des substrats carbonés après exposition à différentes températures (sans Zn and sans Li fondu). Ces expériences ont démontré que la résistance des papiers carbonés est endommagée par la hausse de température. Cela nous a conduit à abandonner cette voie.

5. Conclusions.

Cette étude a montré que la dilatométrie électrochimique (*operando*) peut donner des informations pertinentes sur le processus de dépôt/dissolution du Li en fonction de la nature du substrat. Les réponses dilatométriques ont suggéré que la formation de dendrites de Li se produit précocement lors du cyclage et que le dépôt poreux de Li résultant tend à s'effondrer après seulement ~30 cycles, lorsque sa porosité atteint une valeur critique estimée à 50 %. Il a également été démontré que l'utilisation d'un substrat de papier carbone avec une porosité de 82 % et une surface spécifique de $4,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ favorise la formation d'un dépôt de Li plus uniforme à l'intérieur de l'électrode, comme le confirme la microscopie optique *operando*. En conséquence, une meilleure cyclabilité a été observée dans une pile bouton conventionnelle. Cependant, la formation de Li mort n'est pas totalement empêchée, comme le suggère l'augmentation continue au cours du cycle de l'expansion irréversible cumulée de l'électrode et de la capacité irréversible cumulée correspondante. Ces travaux ont donné lieu à un article publié dans J. Applied Electrochem. [23]

Les tentatives d'imprégnation au lithium fondu des tissus carbonés ont rencontré des problématiques liées principalement à la faible tenue mécanique des substrats de C après leur traitement thermique. Ces difficultés nous ont encouragés à écarter les papiers de fibres de carbone à la faveur de substrats métalliques que nous traiterons dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] Cheng XB, Zhang R, Zhao CZ, Zhang Q (2017) *Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review*. Chem Rev 117:10403–10473
- [2] Choi JW, Aurbach D (2016) *Promise and reality of post-lithiumion batteries with high energy densities*. Nat Rev Mater 1:16013
- [3] Cheng XB, Huang JQ, Zhang Q (2018) *Review-Li metal anode in working lithium-sulfur batteries*. J Electrochem Soc 165:A6058–A6071
- [4] Xu W, Wang J, Ding F, Chen X, Nasybulin E, Zhang Y, Zhang JG (2014) *Lithium metal anodes for rechargeable batteries*. Energy Environ Sci 7:513–537
- [5] Lin D, Liu Y, Cui Y (2017) *Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries*. Nat Nanotechnol 12:194–206
- [6] Shui JL, Okasinski JS, Kenesei P, Dobbs HA, Zhao D, Almer JD, Liu DJ (2013) *Reversibility of anodic lithium in rechargeable lithium–oxygen batteries*. Nat Commun 4:2255
- [7] Sun F, Gao R, Zhou D, Osenberg M, Dong K, Kardjilov N, Hilger A, Markotter H, Bieker PM, Liu X, Manke I (2019) *Revealing hidden facts of Li anode in cycled lithium-oxygen batteries through X-ray and neutron tomography*. ACS Energy Lett 4:306–316
- [8] Harry KJ, Hallinan DT, Parkinson DY, MacDowell AA, Balsara NP (2014) *Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled metal electrodes*. Nat Mater 13:69–73
- [9] Seitzman N, Guthrey H, Sulas DB, Platt HAS, Al-Jassim M, Pylypenko S (2018) *Toward all-solid-state lithium batteries: threedimensional visualization of lithium migration in β - Li_3PS_4 ceramic electrolyte*. J Electrochem Soc 165:A3732–A3737
- [10] Sun F, Ziekle L, Markotter H, Hilger A, Zhou D, Moroni R, Zengerle R, Thiele S, Banhart J, Manke I (2016) *Morphological evolution of electrochemically plated/stripped lithium microstructures investigated by synchrotron X-ray phase contrast tomography*. ACS Nano 10:7990–7997
- [11] Sun F, Moroni R, Dong K, Markotter H, Zhou D, Hilger A, Ziekle L, Zengerle R, Thiele S, Banhart J, Manke I (2017) *Study of the mechanism of internal circuit in a Li/Li cell by synchrotron X-ray phase contrast tomography*. ACS Energy Lett 2:94–104

- [12] Torin G, Vaughan G, Boucher R, Alloin F, Di Michiel M, Boutafa L, Colin JF, Barchasz C (2017) *Multiscale characterization of lithium/sulfur battery coupling operando X-ray tomography and partially-resolved diffraction*. Sci Rep 7:2755
- [13] Sun F, Osenberg M, Dong K, Zhou D, Hilger A, Jafta CJ, Risse S, Lu Y, Markotter H, Mamke I (2018) *Correlating morphological evolution of Li electrodes with degrading electrochemical performance of Li/LiCoO₂ and Li/S battery systems: Investigated by synchrotron X-ray phase contrast tomography*. ACS Energy Lett 3:356–365
- [14] Michael H, Jervis R, Brett DJL, Shearing PR (2021) *Developments in dilatometry for characterization of electrochemical devices*. Batteries Supercaps 4:1–20
- [15] Tranchot A, Thivel PX, Idrissi H, Roue L (2016) *Impact of the slurry pH on the expansion/contraction behavior of silicon/carbon/carboxymethylcellulose electrodes for Li-ion batteries*. J Electrochem Soc 163:A1020–A1026
- [16] Karimi N, Varzi A, Passerini S (2019) *A comprehensive insight into the volumetric response of graphite electrodes upon sodium co-intercalation in ether-based electrolytes*. Electrochim Acta 304:474–486
- [17] Lemarie Q, Idrissi H, Maire E, Thivel PX, Alloin F, Roue L (2020) *Impact of the binder nature on the morphological change of sulfur electrodes upon cycling investigated by in situ characterization methods*. J Power Sources 477:228374
- [18] Aryanfar A, Brooks DJ, Colussi AJ, Hoffman MR (2014) *Quantifying the dependence of dead lithium losses on the cycling period in lithium metal batteries*. Phys Chem Chem Phys 16:24965
- [19] Kim H, Lim K, Yoon G, Park JH, Ku K, Lim HD, Sung YE, Kang K (2017) *Exploiting lithium-ether co-intercalation in graphite for high-power lithium-ion batteries*. Adv Energy Mater 7:1700418
- [20] Liang, X., Pang, Q., Kochetkov, I. R., Sempere, M. S., Huang, H., Sun, X., & Nazar, L. F. (2017). *A facile surface chemistry route to a stabilized lithium metal anode*. Nature Energy, 2(9), 17119. doi:10.1038/nenergy.2017.119
- [21] Yan, K., Lu, Z., Lee, H.-W., Xiong, F., Hsu, P.-C., Li, Y., ... Cui, Y. (2016). *Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth*. Nature Energy, 1(3), 16010. doi:10.1038/nenergy.2016.10
- [22] Wang, J., Wang, H., Xie, J., Yang, A., Pei, A., Wu, C.-L., ... Cui, Y. (2018). *Fundamental study on the wetting property of liquid lithium*. Energy Storage Materials, 14, 345–350. doi:10.1016/j.ensm.2018.05.021

- [23] Fatahine M., Guay D., Roué L. (2022) Study of lithium metal-based electrodes by electrochemical dilatometry, *J. Appl. Electrochem.* 52 (2022) 149-157.

Chapitre IV : Étude de l'électro-dépôt/dissolution du lithium métallique sur des substrats 3D à base de matrices métalliques élaborées par DHBT.

1. Synthèse des matrices métalliques

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de matrices tridimensionnelles structurantes à partir de métaux. Cette approche a été entre autres encouragée par les résultats obtenus sur les structures carbonées, étudiées lors du chapitre III, et tout particulièrement à la suite des difficultés rencontrées lors des tentatives d'imprégnation au lithium fondu. En effet, la principale raison pour laquelle nous avons abandonné les structures carbonées est due à la mauvaise tenue mécanique de ces structures lors des tentatives d'imprégnation. En utilisant des matrices métalliques, nous visons ainsi des structures plus conformes à nos attentes du point de vue des propriétés mécaniques. De plus, pour rendre les tissus de carbone lithiophiles, une phase d'électrodépôt était nécessaire pour améliorer l'affinité des papiers carbonés pour le lithium. En confectionnant par nous-mêmes des structures métalliques poreuses, nous pourrions nous abstenir de cette étape supplémentaire en choisissant judicieusement le matériau dès la première étape. La matrice pourrait donc être réalisée en une seule et unique étape avec les propriétés attendues (lithiophilie, rigidité mécanique, porosité, etc.) en choisissant le métal et la méthode de fabrication adéquate.

Les matériaux à base de métaux présentent l'avantage d'offrir différentes méthodes de préparation telles que le dépôt sous vide (dépôt physique en phase vapeur, dépôt chimique en phase vapeur) [1-3], des méthodes métallurgiques par fonte (coulée, moulage, etc.) [4], ou encore des méthodes chimiques plus communes au laboratoire [5,6] (comme la technique sol-gel, le dépôt chimique en solution, la technique de pyrolyse en spray, l'électrodépôt). [7] Ici, nous avons choisi de nous orienter vers une méthode de dépôt électrochimique pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'électrodépôt de métaux est une technique accessible tant à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle industrielle. Elle ne nécessite pas de conditions d'utilisation drastiques et ne demande pas d'équipement extrêmement coûteux. D'autre part, le dépôt par voie électrochimique est une technique adaptable et modulable. En effet, il est possible d'effectuer des dépôts sur des substrats conducteurs de diverses natures et architectures. Aussi, la nature du dépôt peut être aisément modifiée en variant la composition en précurseurs au sein du bain électrolytique. Pour finir, la morphologie du dépôt peut être modulée en faisant varier certains paramètres tels que la densité de courant et le temps d'électrodépôt.

Dans le cadre de nos travaux, l'élaboration de structures poreuses à haute surface spécifique est un objectif primordial pour améliorer la cyclabilité du lithium métallique. L'augmentation de la surface spécifique de l'électrode a un effet bénéfique sur la cyclabilité du lithium. En effet, elle permet de diminuer la densité de courant effective et ainsi améliorer la

nucléation et la croissance du lithium. [8,9] Aussi, comme nous pouvons le constater dans la littérature, la porosité permet d'offrir un volume de confinement du lithium qui facilite sa récupération. [9-11] Nous sommes d'ailleurs arrivés à cette conclusion à partir des travaux rapportés dans le chapitre III. De plus, l'épaisseur de cette structure poreuse doit être suffisamment importante pour contenir et stocker le lithium dans son volume. [10,11] Pour cela, nous avons opté pour une méthode d'électrodépôt par modèle de bulle d'hydrogène. Dans la suite de cette thèse, nous allons référer à cette technique sous son vocable anglais ("Dynamic Hydrogen Bubble Templating, DHBT") Cette méthode d'électrodépôt permet d'obtenir des films de haute porosité avec des surfaces électrochimiquement actives 270 fois plus importantes à celle d'un substrat 2D. [12] De plus, ces propriétés peuvent être aisément modifiées en modulant la densité de courant et le temps de dépôt principalement.

D'autre part, comme le rapportent clairement certaines études, le choix du matériau est important pour la bonne nucléation et croissance du lithium. [15-17] Pour la composition de base des matrices, notre choix s'est trouvé balancé entre le cuivre et le nickel qui sont des métaux largement utilisés comme collecteur de courant pour les anodes de Li du fait de leur excellente conductivité électronique. De plus, ces deux matériaux ne réagissent pas avec le lithium et ne forment donc pas d'alliage à température ambiante. [18] Aussi, les surpotentiels de nucléation du lithium sur ces substrats sont proches et la différence n'est donc pas significative (~ 50 mV pour Cu contre ~ 30 mV pour Ni à une densité de courant de $10 \mu\text{A cm}^{-2}$). [18] Nous avons décidé d'écarter le cuivre en raison de ses interactions particulières avec le soufre en sachant que nos électrodes visent tout particulièrement des applications Li/S. En effet, la problématique de corrosion du cuivre par le soufre a déjà été soulevée dans le domaine des appareils électriques, tels que les transformateurs de puissance ou les réacteurs de dérivation, où ce phénomène provoque une usure prématurée de ces systèmes. [13] Le nickel est aussi sujet à la corrosion par le soufre, cependant, contrairement au cuivre, son impact néfaste sur l'anode de lithium n'a pas été démontré. Une étude de Sun et coll. [14] démontre l'impact des sulfures de cuivre dans la défaillance de la batterie. Ils justifient ces résultats par la dissolution de CuS et le dépôt de Cu_2S qui s'ensuivent sur la surface du Li qui augmente la consommation de soufre actif à la surface de l'anode sous forme de dépôt de Li_2S , contribuant à la diminution importante de la capacité de l'électrode Li-S. De plus, les travaux menés par Quentin Lemarié au sein de notre laboratoire ont mis en évidence la mauvaise cyclabilité des électrodes de soufre en présence d'un collecteur de courant de cuivre. Ces observations n'ont pas fait l'objet d'une publication, mais elles nous ont confortés sur notre choix de débiter avec une structure à base de nickel.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à améliorer l'affinité des substrats avec le lithium. L'un des avantages de la technique de dépôt utilisée est de pouvoir faire varier la composition du matériau, pour optimiser l'interaction avec le lithium, en plus d'obtenir des architectures poreuses. La voie que nous avons choisie pour cela est d'incorporer au sein des électrodes un élément lithiophile : le zinc. **[11,15-17]** Cet élément peut en effet former avec le lithium de nombreux alliages. **[11,15-17,19,36]** Cependant, la formation de ces alliages s'accompagne d'expansions volumiques importantes qui conduisent à l'effondrement complet ou partiel de l'électrode. **[19]** Nous avons donc cherché à formuler des électrodes constitués d'alliages de Ni-Zn. Aussi, il est primordial que les matériaux que nous souhaitons étudier soient des alliages de Ni-Zn pour deux raisons principales. Tout d'abord, la formation d'un alliage de Ni-Zn nous assure une répartition homogène du zinc au sein de la structure. Alors que la formation de deux phases distinctes de Ni et de Zn peut laisser envisager un dépôt inhomogène des centres de nucléation préférentiels du Li et ce qui aurait donc pour contre coup une mauvaise cyclabilité. En second lieu, du fait que le zinc est inclus dans un réseau de nickel, nous espérons préserver plus efficacement la structure de l'électrode des expansions volumiques lors de la formation des alliages de Li-Zn au cours du cyclage. Ainsi, le zinc pourra apporter l'affinité avec le lithium recherchée conduisant à un dépôt homogène du Li, alors que le nickel assurera la stabilité mécanique de l'édifice de l'électrode. En faisant varier la composition des précurseurs de Zn et de Ni dans le bain électrolytique, nous espérons obtenir diverses formulations d'électrode et ainsi investiguer les différents alliages présents dans le diagramme de phase Ni-Zn (*cf. figure IV.1*). Il nous sera alors possible de déterminer parmi ces différents alliages une structure optimale permettant d'offrir la meilleure affinité au lithium tout en préservant une bonne tenue mécanique. **[19]**

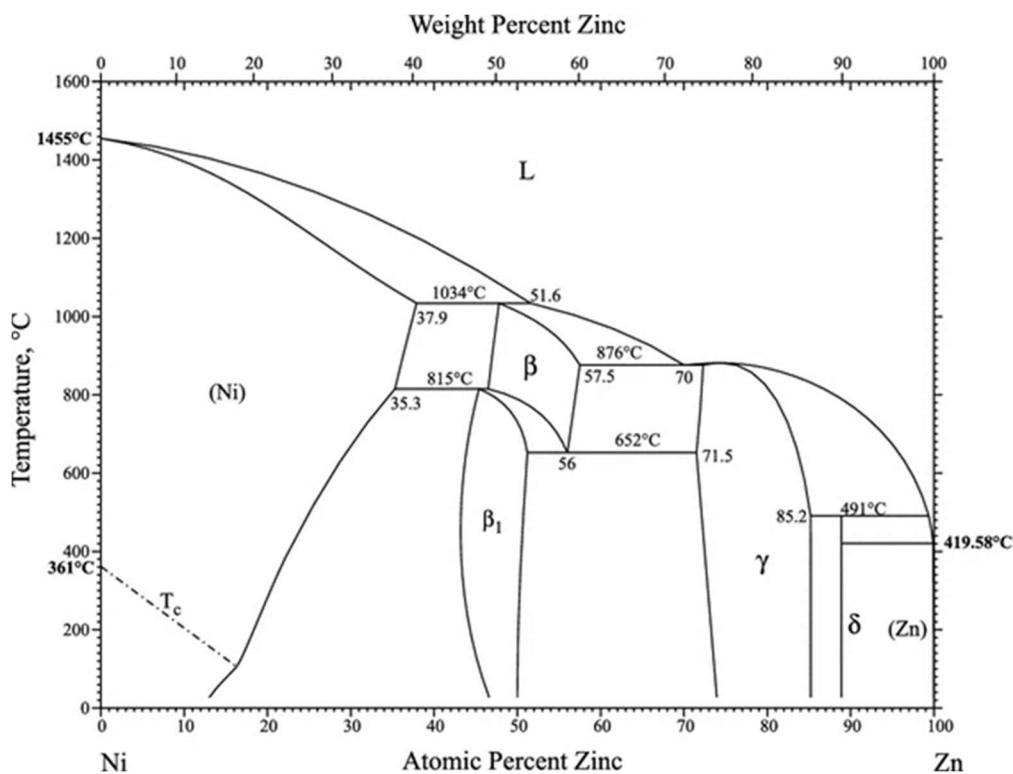


Figure IV.1. Diagramme de phase du système Ni-Zn. [20]

1.1. Nickel DHBT

1.1.1. Conditions de synthèse

Dans cette sous-section, nous allons détailler les conditions expérimentales de l'électrodépôt DHBT des électrodes à base de nickel. Nous avons commencé par étudier les conditions de dépôt pour les électrodes à base de nickel que nous avons d'abord optimisées dans un premier temps, car les électrodes de nickel constituent notre référence dans cette étude.

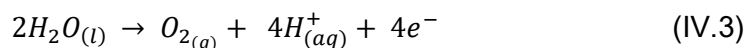
Le protocole et les conditions de dépôt du nickel obtenu par DHBT (Ni_{DHBT}) sont inspirées des travaux menés au sein de notre laboratoire par Minghui Hao et coll. [12]. Nous avons alors préparé une solution à partir du chlorure de nickel hexa-hydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) de concentrations 0,1 M et 2 M respectivement. Le NiCl_2 est le précurseur de nickel et le NH_4Cl permet d'obtenir une solution suffisamment acide pour la formation de bulle d'hydrogène. Le dépôt s'effectue dans une cellule à trois électrodes qui compte une contre-électrode de platine, une électrode de référence au calomel saturée et une électrode de travail qui est une feuille de nickel (préalablement nettoyées à l'acétone).

Le principe et le montage de synthèse des différentes formulations sont communs et spécifiés de manière détaillée dans le chapitre II qui porte sur les protocoles expérimentaux.

Les réactions qui interviennent lors de ces synthèses au niveau de la cathode (substrat de nickel) sont les suivantes :



À l'anode, les réactions suivantes prennent place :



Dans le but de déterminer les meilleures conditions de dépôt, notamment en ce qui concerne la morphologie, nous avons effectué une série de synthèses en faisant varier le temps de dépôt (50/100/250/450 s) et la densité de courant (0,3/1/1,5 A/cm²).

Lors des différentes synthèses, on observe la formation de bulles au niveau de l'électrode de travail et de la contre-électrode. Un dépôt noir apparaît à la surface du substrat de nickel. Cette apparence du dépôt du nickel témoigne de la porosification et de la texturation du dépôt de nickel. Une fois le dépôt finalisé, l'électrode est abondamment et précautionneusement rincée à l'eau distillée puis séchée à l'air libre à température ambiante du laboratoire pendant un temps minimum de 24 heures. Une fois les électrodes séchées, celles-ci sont pesées et les épaisseurs des films sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse micrométrique.

1.1.2. Caractérisations morphologiques et structurales

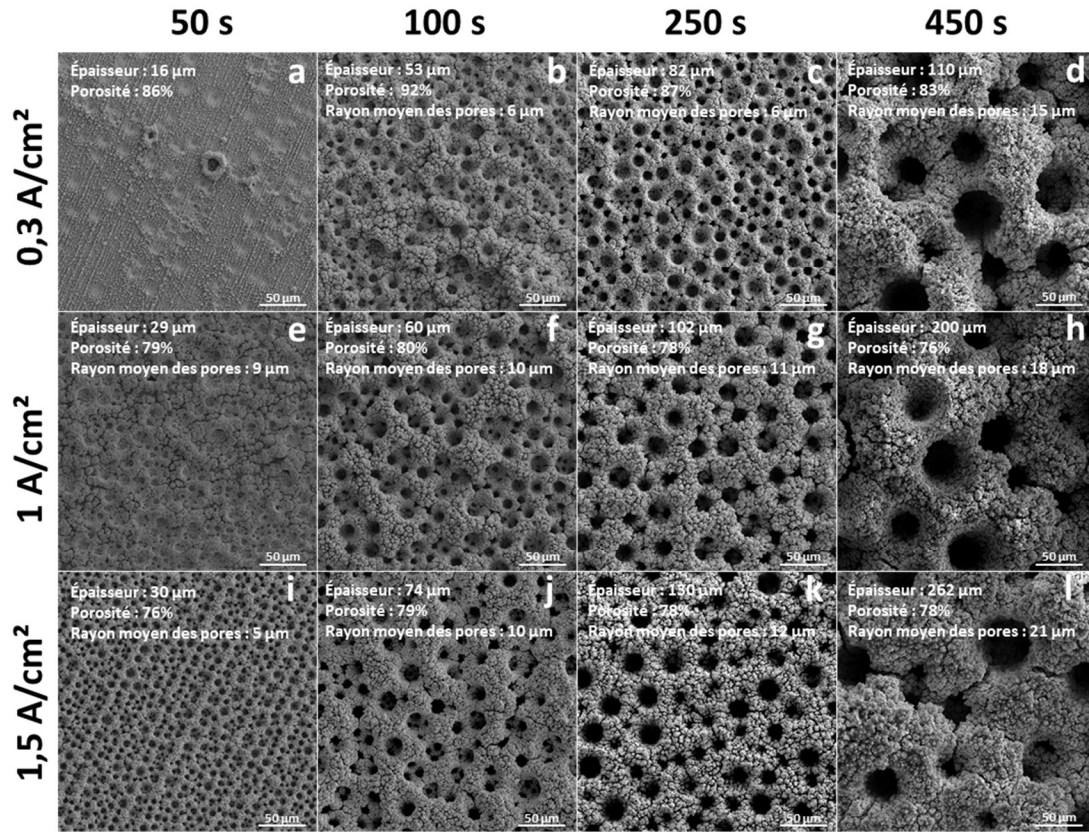


Figure IV.2. Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des dépôts réalisés à différents temps d'électrodépôt et densités de courant mettant en évidence les caractéristiques morphologiques du NiOHT . Les différentes synthèses sont réalisées dans un bain électrolytique contenant 0,1 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 2 M NH_4Cl .

Les morphologies des différents films synthétisés sont présentées à la **figure IV.2**. Ils sont obtenus à partir de la même composition de bain électrolytique, mais avec différents temps de dépôt (50/100/250/450 s) et de densités de courant (0,3/1/1,5 A/cm²). On peut distinguer la présence de structures à l'aspect de « chou-fleur » qui forment les parois des pores. Ces murs délimitent des pores de tailles micrométriques. La taille de ces pores varie graduellement en fonction des conditions de dépôt. On distingue donc la porosité apportée par la formation des bulles d'hydrogène, dont certains pores sont apparents en surface et forme des orifices circulaires, et la porosité présente au sein du dépôt (qui constituent « les parois » de la structure). À partir de l'épaisseur et de la masse de dépôt, nous avons estimé la porosité totale. Les valeurs de porosité sont calculées à partir de l'expression suivante :

$$\%Porosit  = 100. \left(1 - \frac{Masse\ de\ dépôt}{Surface\ de\ dépôt \times \acute{E}paisseur \times Densit \ du\ nickel} \right) \quad (IV.5)$$

où la surface de l'électrode est la même pour tous les dépôts (1 cm ) et la densité du Ni est de 8,9 g cm . Les évolutions de la porosité, de l'épaisseur et de la masse des films obtenus en fonction des paramètres d'électrodépôt sont présentées à la **figure IV.3**.

D'après les **figures IV.3a** et **3b**, l'épaisseur et la masse des films s'accroissent avec le temps de dépôt pour un même courant. De même, on constate que pour un même temps de dépôt, elles augmentent avec la densité de courant. Cela est plus clairement marquée pour les temps d'électrodépôt les plus longs comme à 450 secondes.

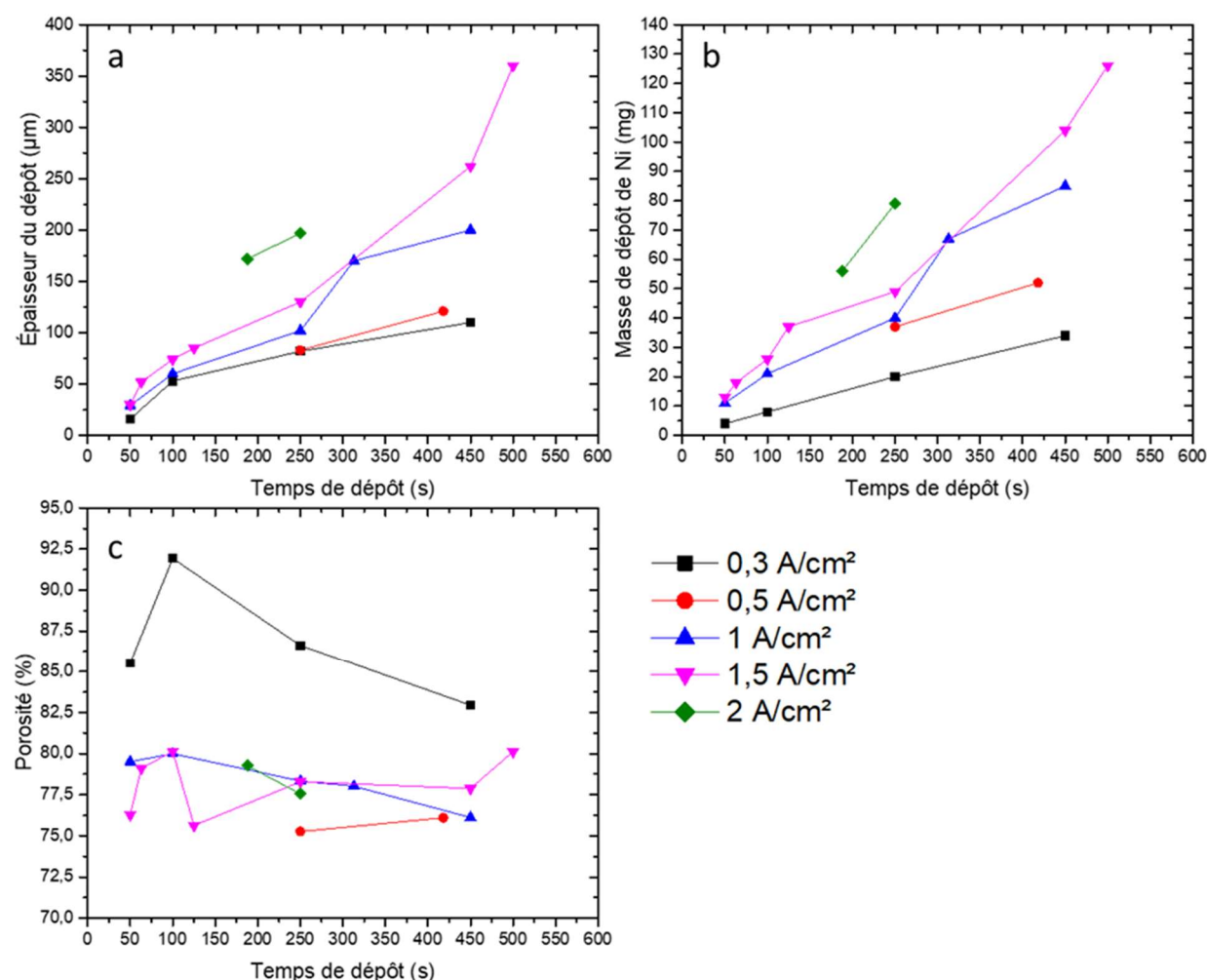


Figure IV.3.  volution des (a)  paisseurs, (b) des masses et (c) des porosités des films en fonction du temps de dépôt et de la densité de courant, dans un bain électrolytique contenant 0,1 M de NiCl .6H O et 2 M NH Cl.

Hormis les matériaux obtenus à une densité de courant de 0,3 A/cm , l'ensemble des films possèdent une porosité similaire comprise entre 75 % et 80 % (**figure IV.3c**). Les porosités des

échantillons réalisés à $0,3 \text{ A/cm}^2$ sont nettement surévaluées au vu des images MEB présentées en **figure IV.2**. Elles peuvent s'expliquer par une structuration de surface inhomogène qui conduit à une mesure d'épaisseur supérieure à la valeur moyenne réelle sur l'ensemble de l'échantillon.

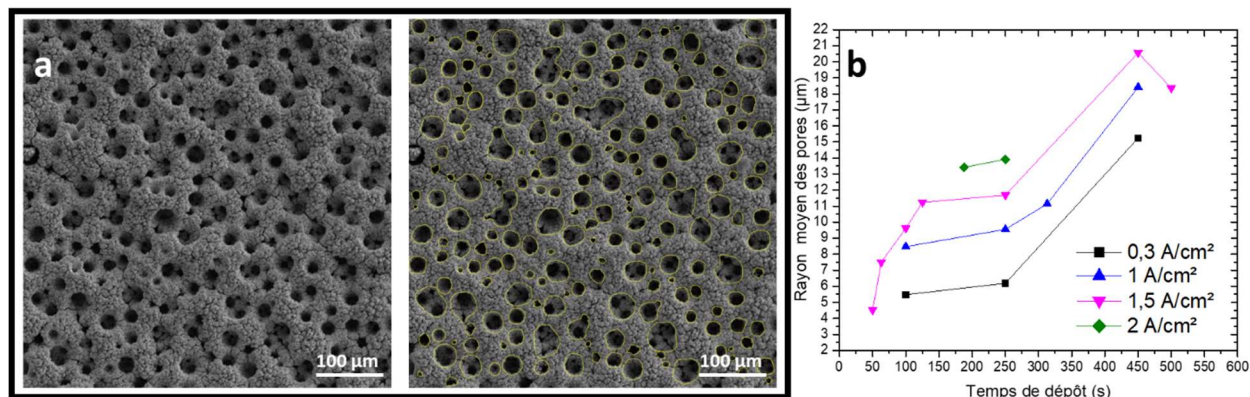


Figure IV.4. (a) Exemple des pores sélectionnés sur les images MEB (entourés en jaune sur l'image de droite) pour le calcul des rayons moyens des pores en surface. Les images de droite et de gauche sont identiques. (b) Évolution des rayons moyens des pores en fonction du temps de dépôt et de la densité de courant, dans un bain électrolytique contenant 0,1 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 2 M NH_4Cl .

Concernant les tailles moyennes des pores, celles-ci ont été obtenues par le traitement des images MEB de chaque échantillon à l'aide du logiciel de traitement d'images ImageJ (Fiji) et sont présentées en **figure IV.4**. Comme il est possible de constater à la **figure IV.4a**, les formes des pores sélectionnés ne correspondent pas à des cercles parfaits. Cependant, la surface contenue dans les objets jaunes présentés en **figure IV.4a** ont été assimilés des disques parfaits et il est ainsi possible d'approximer les rayons des pores. Concernant l'augmentation du rayon des pores avec le temps de dépôt à un courant donné observée à la **figure IV.4b**, elle témoigne de la coalescence des bulles d'hydrogène lors de la formation des films. En effet, plus le temps de dépôt est long, plus les bulles coalescent, ce qui augmente ainsi la taille des pores en surface. De même, on observe une augmentation de la taille des pores avec la densité de courant. Cela est particulièrement visible pour le temps de dépôt de 250 s (voir **fig.IV.4b**). Ceci s'explique par l'augmentation du courant alloué au dégagement d'hydrogène ce qui augmente la taille des bulles formées.

Les échantillons de Ni_{DHT} obtenus à des temps de dépôt supérieurs à 250 secondes montrent une mauvaise tenue mécanique. C'est pour cette raison qu'ils ont été écartés dans la suite de l'étude. Aussi, les dépôts réalisés à des temps de 50 et 100 secondes sont inhomogènes. Ainsi, les structures synthétisées à 250 secondes semblent les plus intéressantes, et tout

particulièrement l'échantillon obtenu à 1,5 A/cm². En effet, celui-ci démontre une bonne homogénéité ainsi qu'une épaisseur élevée offrant ainsi un grand volume de pores. À la lumière de ces observations, la condition de dépôt d'une densité de courant de 1,5 A/cm² pendant 250s a été donc retenue pour la synthèse du Ni_{DHBT} dans le reste de ces travaux.

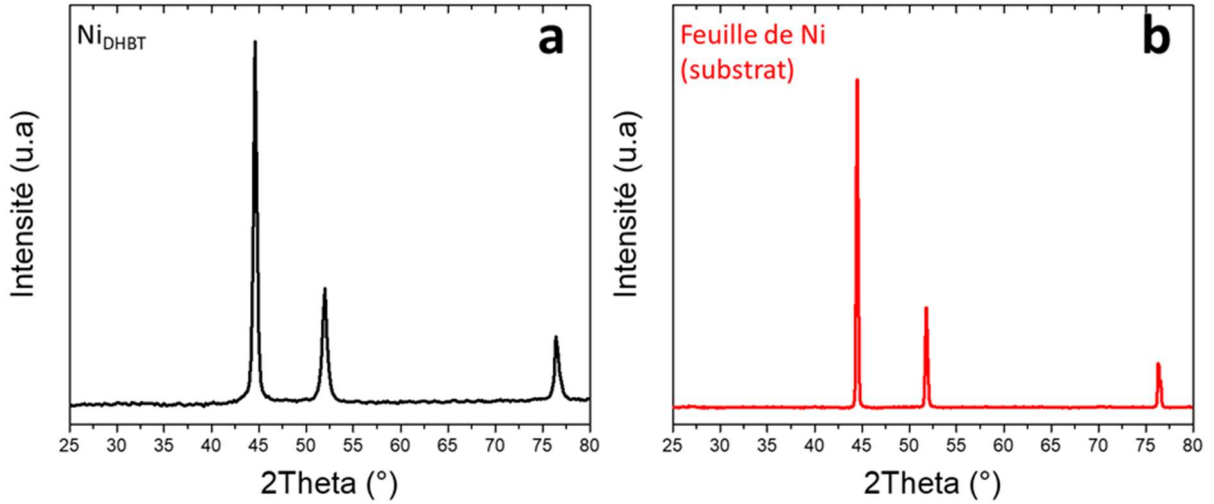


Figure IV.5. Diffractogramme du (a) Ni_{DHBT} obtenu à 1,5 A/cm² pendant 250 s dans bain électrolytique contenant 0,1 M de NiCl₂·6H₂O et 2 M NH₄Cl (b) et de la feuille de nickel (substrat).

L'analyse DRX du Ni_{DHBT} (**figure IV.5a**) confirme la présence d'une phase unique de nickel de structure cubique face centrée. Le Ni_{DHBT} et le substrat de Ni possèdent la même structure (**figure IV.5a** et **5b**). Cependant, on constate que les pics du dépôt de Ni_{DHBT} (**figure IV.5a**) sont plus larges que les pics du substrat de Ni (**figure IV.5b**). À partir de ces pics et de l'équation de Scherrer, nous avons calculés la tailles moyennes des cristallites. L'équation de Scherrer est la suivante :

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda}{w_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{IV.6})$$

avec t la taille de cristallite en Å, λ la longueur d'onde du faisceau (ici $\lambda = 1,5406$ Å), w_{hkl} la largeur à mi-hauteur du pic et θ_{hkl} l'angle du pic.

Les tailles moyennes des cristallites sont de 32 nm pour la feuille de Ni et 20 nm pour le Ni_{DHBT}. La taille moyenne des cristallites est donc plus petite dans le cas de Ni_{DHBT} ce qui confirme que le signal obtenu en **figure IV.5.a** correspond au dépôt.

1.2. Zinc DHBT

1.2.1. Conditions de Synthèse

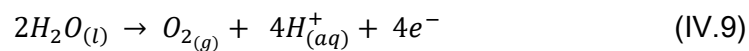
Dans cette sous-section, nous traitons de l'élaboration des matrices à base de zinc grâce à la méthode DHBT (Zn_{DHBT}). Le principe est identique à celui présenté précédemment et seul le bain électrolytique est modifié pour être adapté au dépôt de zinc. Ici, nous avons utilisé une solution de sulfate de zinc hepta-hydraté ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) à une concentration de 0,250 M. Le bain électrolytique contient également du citrate de sodium ($Na_3C_6H_5O_7$) et du sulfate d'ammonium (NH_4SO_4) à des concentrations de 0,3 M et 1 M respectivement. Le sulfate d'ammonium, tout comme le chlorure d'ammonium dans la section précédente, permet de diminuer le pH et donc d'augmenter la concentration en ion H^+ dans la solution de manière à favoriser la formation de bulles d'hydrogène à la cathode.

De même, le dépôt s'effectue dans une cellule à trois électrodes contenant une contre-électrode de platine, une électrode de référence au calomel saturée et une électrode de travail qui est une feuille de nickel (préalablement nettoyées à l'acétone).

Les réactions prenant place à la cathode sont les suivantes :



Alors qu'à l'anode survient la réaction suivante :



Le potentiel d'équilibre du dépôt de zinc est enregistré autour de -4 V (vs ECS) pour une densité de courant de 0,3 A/cm². Or le potentiel standard de dépôt du zinc est de -0,762 V (vs ESH) soit -0,762-0,241= -1,003 V (vs ECS). La polarisation de la cellule élevée (-4V vs ECS) s'explique par une densité de courant importante qui conduit à l'apparition d'une résistance en grande partie due aux transferts d'ions.

1.2.2. Caractérisations morphologiques et structures.

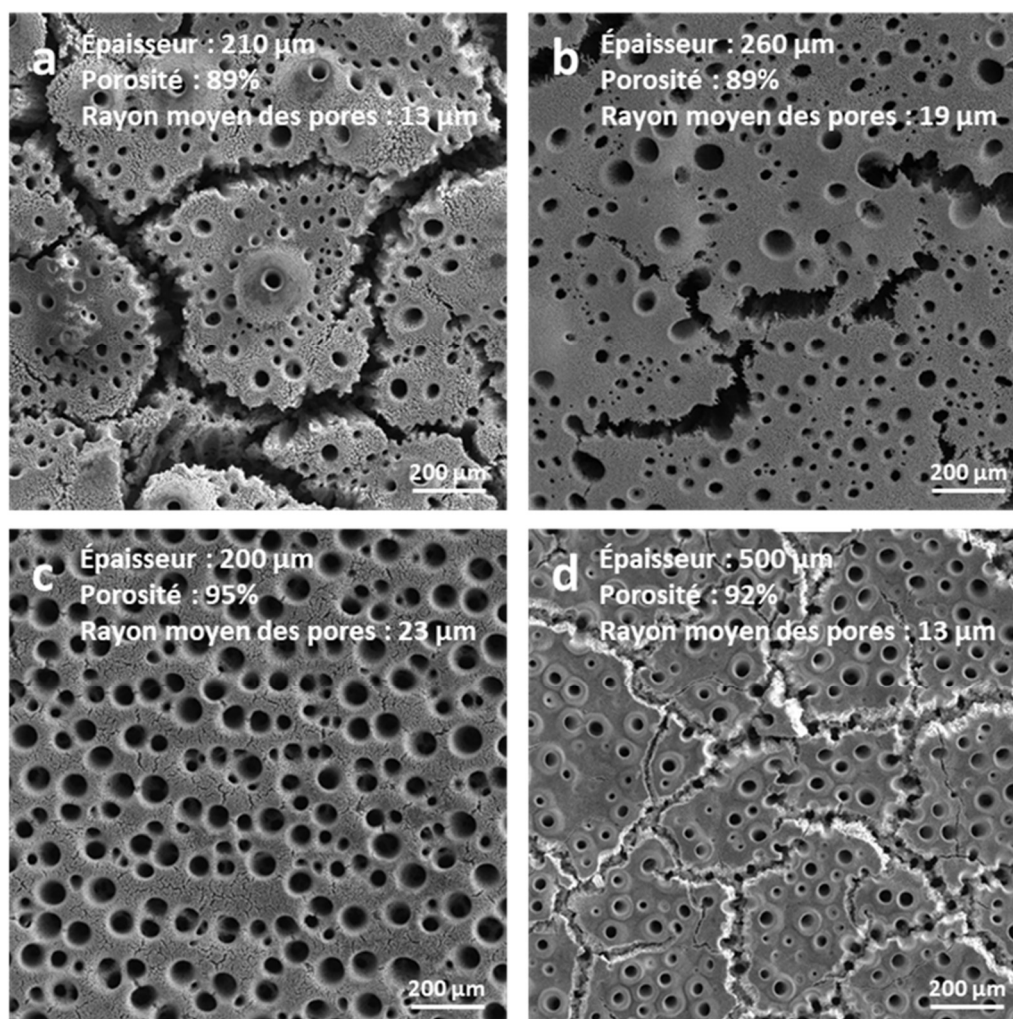


Figure IV.6. Images MEB des dépôts de Zn DHBT (a) 0,3 A/cm² pendant 4 min ; (b) 1 A/cm² pendant 4 min ; (c) 1,5 A/cm² pendant 60 s et (d) 1,5 A/cm² pendant 250 s obtenus dans un bain électrolytique contenant 0,250 M de ZnSO₄·7H₂O, 0,3 M de Na₃C₆H₅O₇ et 1 M de NH₄SO₄.

Différentes conditions de préparation des films ont été explorées (dans le bain électrolytique décrit précédemment). Les combinaisons de densité de courant et de temps de dépôt pratiquées sont au nombre de 4 : 0,3 A/cm² pendant 4 min ; 1 A/cm² pendant 4 min ; 1,5 A/cm² pendant 60 s et 1,5 A/cm² pendant 250 s. Les images MEB des échantillons obtenus dans ces conditions sont présentées en **figure IV.6**. En comparaison avec les films de nickel exposés dans la section précédente, les motifs en forme de « chou-fleur » sont remplacés dans le cas des films de zinc par des parois qui semblent plus denses et plus plates. De manière générale, les différentes conditions de dépôt permettent d'obtenir des films parsemés de pores

de taille micrométrique, et ils possèdent une porosité similaire (entre 89 et 95 %). Cependant, le dépôt obtenu à $1,5 \text{ A/cm}^2$ pendant 60 s se distingue par des pores plus homogènes et plus denses. De plus, on constate l'absence de fissures au sein de ce dépôt à l'opposé des autres films. Les images MEB témoignent ainsi de l'instabilité mécanique des films obtenus à des temps de dépôt long (240 s et 250 s). À la lumière de ces observations, les paramètres de dépôt retenus pour le Zn_{DHBT} sont donc une densité de courant appliquée de $1,5 \text{ A/cm}^2$ pendant un temps de 60 s.

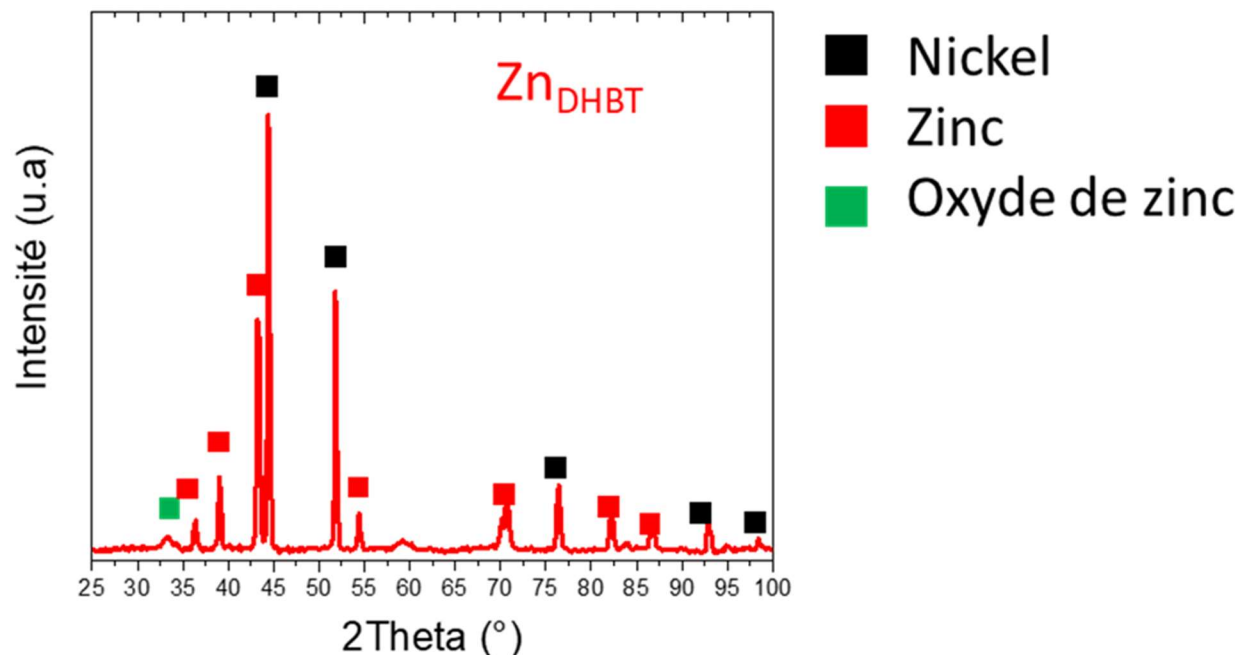


Figure IV.7. Driffractogramme de Zn_{DHBT} .

Le diffractogramme du Zn_{DHBT} présenté en **figure IV.7** nous indique la présence de plusieurs phases. Tout d'abord, nous avons une phase de zinc de structure hexagonale ainsi qu'une phase de ZnO . On retrouve aussi les pics du nickel qui sont issus du substrat.

1.3. Zinc/Nickel DHBT

1.3.1. Conditions de synthèse

Dans cette sous-partie, nous nous intéressons aux matrices contenant du zinc et du nickel obtenues par DHBT ($\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$). Nous avons utilisé, pour cette série de synthèse, une solution contenant du sulfate de nickel (NiSO_4), du sulfate de zinc hepta hydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), du citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) et du sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Le citrate de sodium et le sulfate d'ammonium sont en quantité constante dans les différentes solutions préparées et leur

concentration est 0,3 M et 1 M respectivement. La somme des concentrations du sulfate de zinc et du sulfate de nickel dans chaque formulation est égale à 0,250 M. Les ratios de Zn/Ni en précurseur étudiés sont 1/0, 2/1 (66%at. Zn), 1/1 (50%at. Zn), 1/2 (33%at. Zn) et 0/1. Les concentrations des précurseurs correspondant à ces ratios sont présentées au **tableau IV.1**.

Tableau IV.1. Concentrations des précurseurs en fonction des ratios atomiques Zn/Ni en solution.

<i>Ratio Zn/Ni</i>	<i>Concentration ZnSO₄.7H₂O (mol.L⁻¹)</i>	<i>Concentration NiSO₄ (mol.L⁻¹)</i>
1/0	0,250	0
2/1	0,167	0,083
1/1	0,125	0,125
1/2	0,083	0,167
0/1	0	0,250

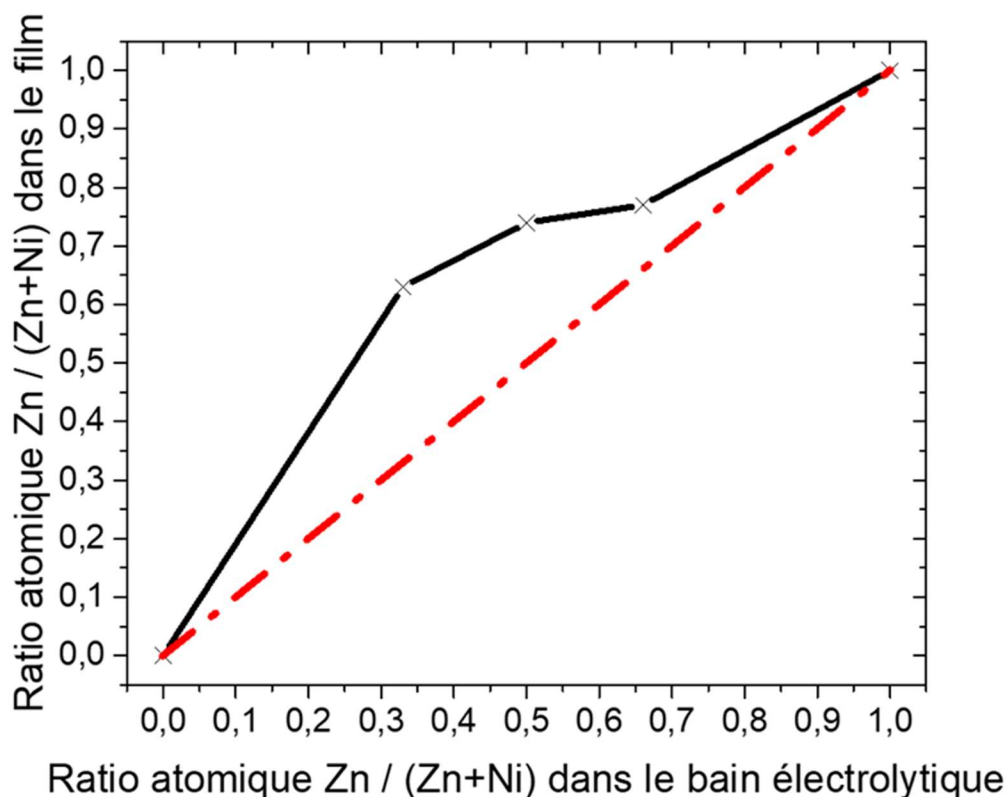


Figure IV.8. Composition en zinc des films en fonction de la composition de la solution d'électrolyte obtenus à densité de courant de 0,3 A/cm² pendant 240 s. La ligne pointillée et hachurée correspond à la ligne d'équicomposition codépôt/électrolyte.

Pour obtenir différentes compositions d'électrode, nous avons fait varier le ratio des précurseurs dans la solution électrolytique et nous avons déterminé la proportion des éléments composant les différents films par EDX. Les résultats de ces mesures sont présentés à la **figure IV.8**. Dans un premier temps, on remarque que la proportion de zinc dans les matériaux synthétisés en fonction de la proportion de précurseurs de zinc dans le bain électrolytique ne suit pas une règle de proportionnalité. Ces résultats sont contre-intuitifs, mais ils sont en adéquation avec de nombreuses observations faites dans la littérature. **[21,23]** En effet, ce phénomène est appelé codépôt anormale. Il consiste en une électrodépôt préférentielle du métal le moins noble (ici le zinc, car $E^0_{Ni^{2+}/Ni} > E^0_{Zn^{2+}/Zn}$ avec $E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,24$ V/ESH et $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ V/ESH). **[21]** Plusieurs explications différentes sont avancées dans la littérature. L'un des mécanismes avancés est basé sur la formation d'une couche d'hydroxyde de zinc qui joue le rôle de barrière par rapport au nickel. Cette explication est rejetée par un grand nombre d'auteurs qui associent plutôt ce phénomène aux cinétiques de réduction de chaque métal. Par exemple, pour Yur'ev et Volkov **[22]**, la réduction du nickel est inhibée à la fois par la forte surtension du nickel sur le zinc et par la structure considérablement modifiée de la double couche au niveau de la cathode lorsque les ions zinc et nickel coexistent. De nombreux travaux viennent appuyer la thèse liée à la cinétique de réduction de zinc et de nickel tout en apportant à cette explication de légères nuances. **[23,25]**

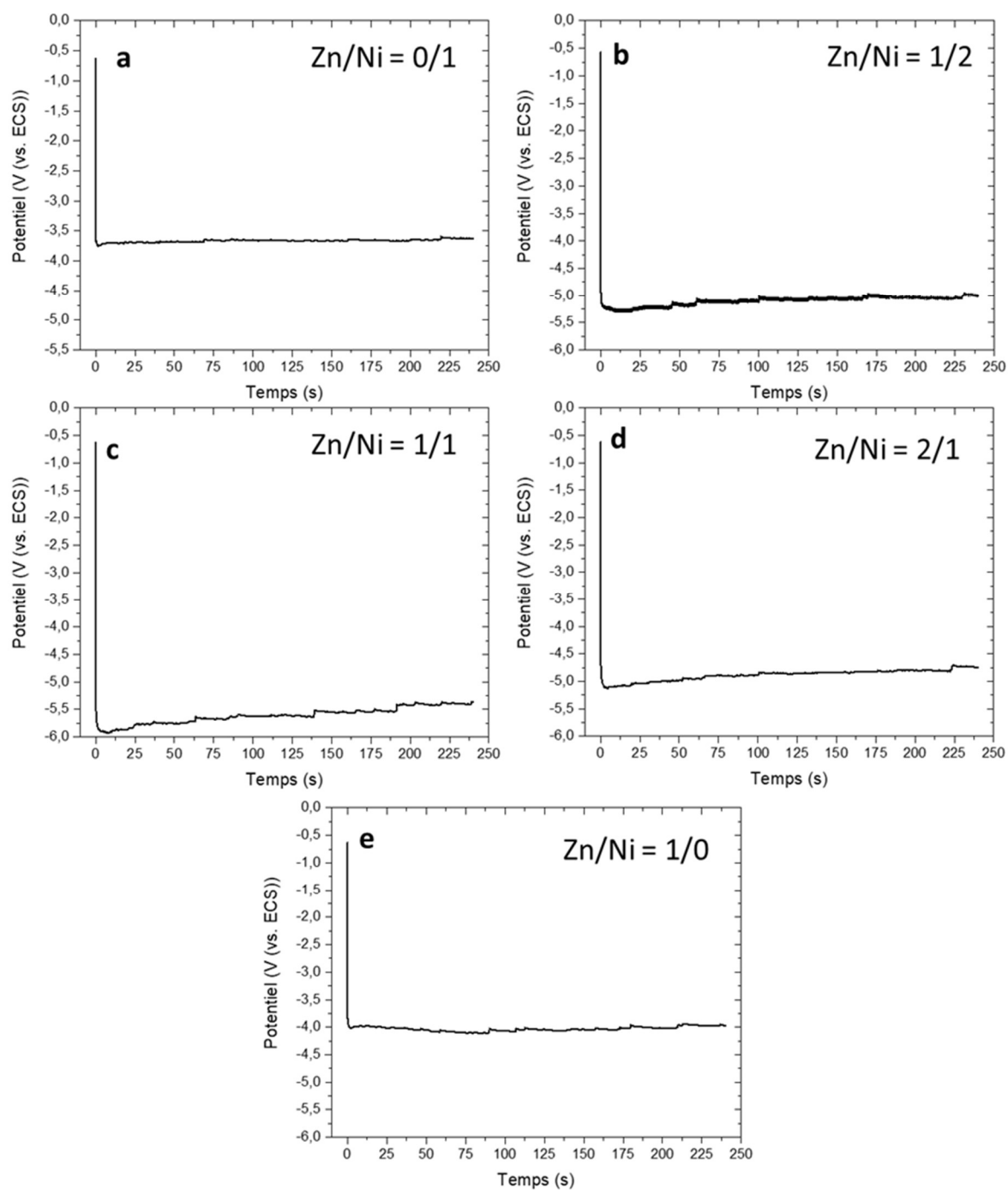
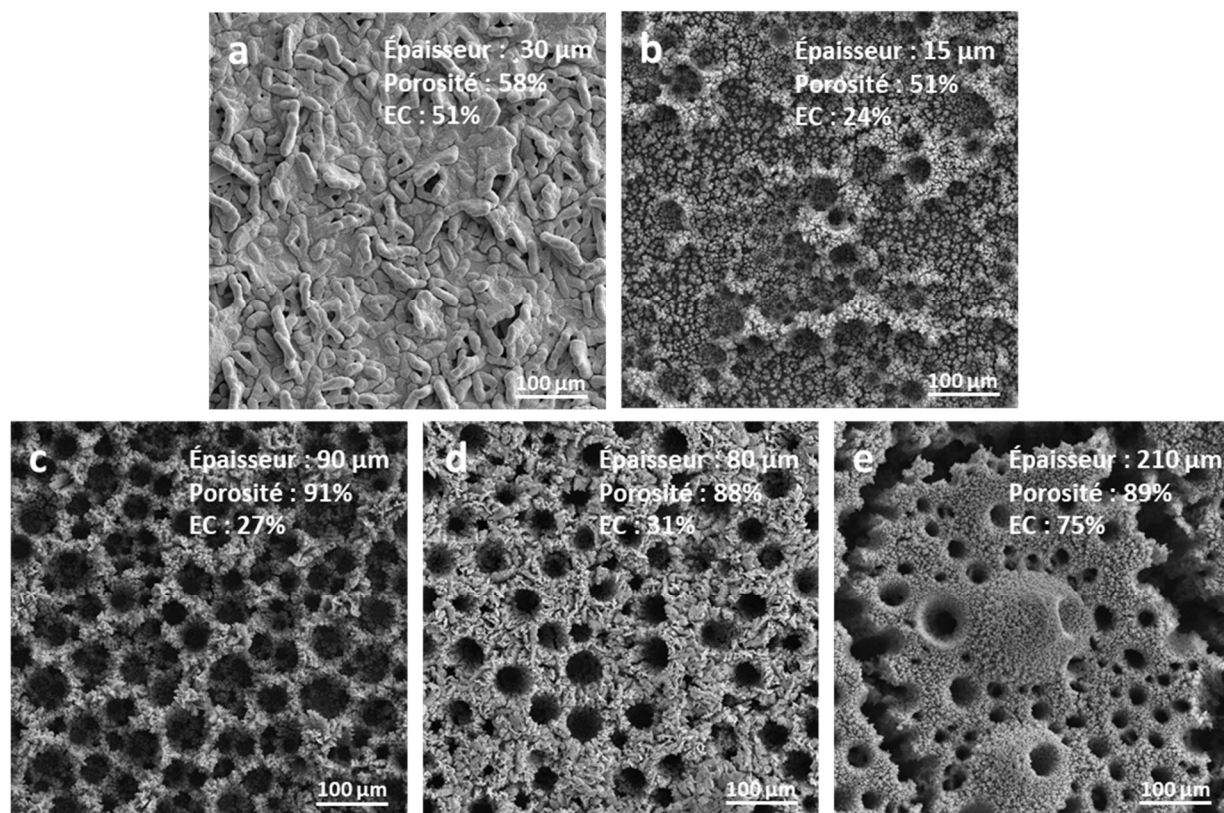


Figure IV.9. Potentiels de dépôt dans les bains contenant un rapport atomique de Zn/Ni de (a) 0/1, (b) 1/2, (c) 1/1, (d) 2/1 et (e) 1/0 obtenus à une densité de courant de 0,3 A/cm².

Les potentiels d'électrodépôt dans les différentes compositions de bain électrolytique nous indiquent que les potentiels d'électrodépôt du nickel (*cf* **figure IV.9a**) et du zinc (*cf* **figure IV.9e**), à une densité de courant de 0,3 A/cm², sont respectivement -3,75 V (vs ECS) et -4,0 V (vs ECS).

Les bains contenant un ratio de Zn/Ni de 1/2 (cf **figure IV.9b**), 1/1 (cf **figure IV.9c**) et 2/1 (cf **figure IV.9d**) montrent, dans les mêmes conditions, des potentiels de -5,2 V (vs ECS), -5,75 V (vs ECS) et -5,0 V (vs ECS) respectivement. Ces valeurs de potentiel sont bien plus négatives que celles du nickel et du zinc. Or, pour que deux cations métalliques différents puissent se réduire simultanément à la cathode en un alliage, le potentiel de la cathode doit être plus négatif que le potentiel de dépôt du métal le moins noble. Ainsi, cette différence observée entre les potentiels enregistrés lors des dépôts des espèces pures (Ni et Zn) et lors des codépôts de Zn-Ni laisse envisager la formation d'alliages avec les solutions contenant les précurseurs des deux métaux. [21]

1.3.2. Caractérisations morphologiques et structures.



*EC = Efficacité de courant

Figure IV.10. Images MEB des films obtenues à une densité de courant de 0,3 A/cm² pendant 4 min à partir des bains électrolytiques contenant un rapport atomique de Zn/Ni de (a) 0/1, (b) 1/2, (c) 1/1 (d) 2/1 et (e) 1/0.

Les morphologies des films obtenues dans les bains contenant un mélange de nickel et de zinc ont été caractérisées par imagerie MEB et sont présentées en **figure IV.10**. On observe des différences notables sur le dépôt en fonction des ratios des précurseurs de Zn/Ni en solution.

Tout d'abord, on constate que le dépôt de nickel en **figure IV.10a** ne présente pas de pores en surface apparentés à la formation des bulles d'hydrogène malgré une porosité calculée de 58 %. À noter que les films présentés en **figure IV.10a** et **figure IV.2c** sont réalisés à une densité de courant et un temps de dépôt identiques, mais dans des électrolytes différents. En effet, le film en **figure IV.2c** est obtenu dans électrolyte de chlorure de nickel alors que le film en **figure IV.10a** est obtenu dans un électrolyte à base de sulfate de nickel ce qui explique les différences morphologiques observées. D'autre part, on remarque que parmi les films déposés à partir des solutions contenant un mélange de Zn et de Ni, les pores en surface provenant de la structuration par les bulles d'hydrogène sont nettement moins présents sur le film obtenu de la solution riche en Ni (c.-à-d. 1/2) que sur les films issus des bains contenant un ratio de 1/1 et 2/1 de Zn/Ni (**figure IV.10b, c et d**). De plus, le dépôt provenant de la solution contenant un 1/2 de Zn/Ni possède une porosité de seulement 51 % (**figure IV.10b**) contre 91 % et 88 % pour 1/1 (**figure IV.10c**) et 2/1 (**figure IV.10d**) respectivement. Le film de Zn a une porosité de 89 % et la porosification résultant des bulles d'hydrogène est aisément observable (**figure IV.10e**). Nous pouvons en déduire que la présence d'ions Ni en solution impacte négativement le processus de porosification du dépôt. Dans le but de mieux comprendre l'origine de ces observations, les efficacités coulombiques/faradiques (EC) ont été calculées dans chacune des conditions.

L'efficacité de courant lors de l'électrodépôt a été calculées à partir de l'expression suivante :

$$EC = \frac{m_{mesurée}}{m_{théorique}} \times 100 = \frac{m_{mesurée}}{\frac{It}{Fz} \times (M_{Zn}r_{Zn} + M_{Ni}r_{Ni})} \times 100 \quad (IV.10)$$

avec $m_{mesurée}$ étant la masse mesurée de dépôt obtenue en g, r_{Zn} et r_{Ni} les ratios atomiques de Zn et Ni respectivement, I le courant imposé en Ampère, t le temps d'application du courant en heure, z la valence de la substance (ici $z = +2$), F la constante de Faraday (soit 96485 C mol^{-1}) et M_{Zn} et M_{Ni} les masses molaires de Zn et Ni ($65,38 \text{ g/mol}$ et $58,69 \text{ g/mol}$ respectivement).

À partir des EC calculées, on observe une diminution de l'efficacité de courant avec l'augmentation du nickel dans les bains électrolytiques contenant un mélange de Zn et Ni, ce qui signifie que le dégagement d'hydrogène à la surface de la cathode est plus important dans le cas des bains riches en nickel. Dans le cas des films de métaux purs, le dépôt de Ni obtient une EC de 51 % contre 75 % pour le Zn. Ainsi, les EC obtenues démontrent la différence importante de cinétique de dépôt des deux ions métalliques. En effet, la présence de nickel dans la solution diminue la quantité de dépôt et augmente le dégagement d'hydrogène. Cette observation a été rapporté dans la littérature par Gaziof et Gao [25] pour des bains électrolytiques contenant des

mélanges de sulfate de nickel et de sulfate de zinc. La présence de sulfate de nickel dans le bain favorise donc la formation d'hydrogène au détriment du dépôt, ce qui pourrait expliquer l'absence de la structuration du dépôt par les bulles d'hydrogène dans le bain riche en sulfate de nickel décrit précédemment et observée à la **figure IV.10b**, alors que les films produits dans les bains plus riches en zinc présentent bien la morphologie attendue (**figures IV.10c et 10d**).

Pour les films obtenus dans des électrolytes contenant un ratio de Ni/Zn de 1/1 (**figure IV.10c**) et 1/2 (**figure IV.10d**), bien que l'on constate une porosité apparente typique du DHBT, il existe cependant une différence importante entre les deux morphologies observées. En effet, les parois des pores qui constituent le film de la **figure IV.10c** sont nettement plus fines que ceux du film de la **figure IV.10d**. En effet, le dépôt est plus dense dans l'électrolyte contenant le plus de zinc. Cela corrèle d'ailleurs avec l'observation d'une meilleure tenue mécanique de ce film constaté lors de sa manipulation en laboratoire.

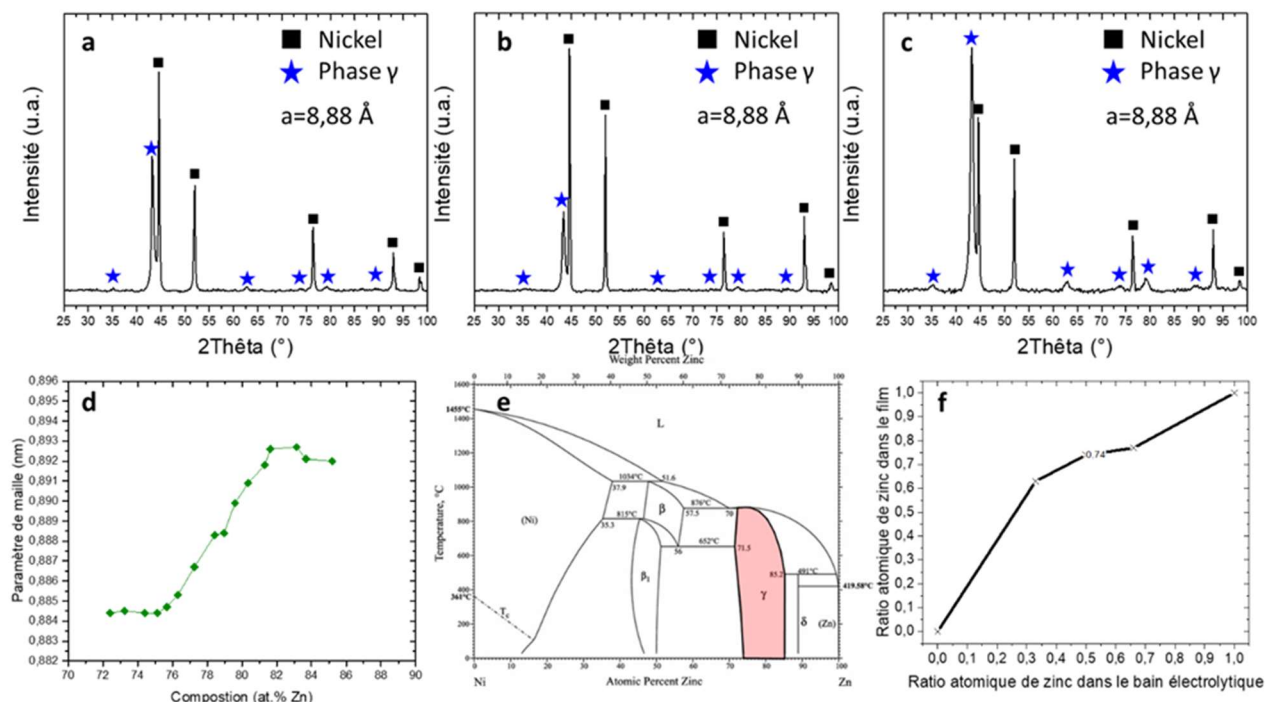


Figure IV.11. Analyses DRX des films obtenus à une densité de courant de 0,3 A/cm² pendant 4 min à partir des bains électrolytiques contenant un rapport atomique de Zn/Ni de (a) 1/2, (b) 1/1 et (c) 2/1. Figures présentant (d) l'évolution du paramètre de maille de la phase γ en fonction de la composition atomique de zinc [24], (e) le diagramme de phase Ni-Zn [20] et (f) la composition en zinc des films en fonction de la composition de la solution d'électrolyte obtenus à une densité de courant de 0,3 A/cm² pendant 240 s.

À la suite des mesures EDX présentées en **figure IV.8**, des analyses DRX complémentaires ont été effectuées, dans le but de nous renseigner sur les différentes phases présentes dans les dépôts. Les résultats de ces analyses sont exposés en **figure IV.11**. Tous les

diffractogrammes des films de $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ présentent deux phases distinctes. La première est une phase de nickel qui est principalement issue du substrat. La seconde est un alliage de nickel et de zinc correspondant à la phase γ du diagramme de phase de Ni-Zn (zone rouge sur la **figure IV.11e**). Cette phase a un pourcentage atomique de zinc compris entre 72 % et 85,2 % pour une température de 25 °C. À partir de la position des pics de cette phase, un paramètre de maille est calculé pour chaque dépôt et une valeur unique $a = 8,88 \text{ \AA}$ est obtenue. À partir de cette valeur et de données expérimentales issues de la littérature compilée à la **figure IV.11d**, la composition atomique de cette phase peut être estimée à partir du paramètre de maille de phase γ . [12] Ainsi on évalue la proportion de zinc à environ 78 % dans la phase. Or, les mesures EDX (**figure IV.11e**) montrent que les dépôts contiennent 63 %, 73 % et 77 % d'atomes de zinc pour des électrolytes possédant un rapport de Zn/Ni de 1/2, 1/1 et 2/1 respectivement. Pour les cas des films contenant 63 % et 73 % d'atome de zinc, on peut supposer un ajout de nickel issu de l'électrodépôt de Ni non-allié, car ces proportions de zinc sont nettement inférieures à celles estimées à partir du paramètre de maille de la phase γ . En effet, à partir de ces résultats, on peut conclure que la phase de Ni pur issue de l'électrodépôt représente 20 % (pour le film contenant 63 % de Zn) et 7 % (pour le film contenant 73 % de Zn). Pour le film contenant 77 % de zinc, on peut conclure que la phase γ constitue l'ensemble du dépôt et que le nickel issu de l'électrodépôt de Ni non-allié au zinc est négligeable.

Au vu des observations morphologiques et des analyses structurales, nous avons décidé de retenir l'électrolyte contenant un rapport Zn/Ni de 2/1, car il nous permet d'obtenir une matrice hautement poreuse possédant une stabilité mécanique convenable. De plus, les conditions de dépôt mènent à la formation d'un unique alliage de Ni-Zn (phase γ), ce qui induit une répartition homogène des centres de nucléation potentiels du lithium.

Par la suite, nous avons déterminé la densité de courant et le temps de dépôt nécessaire pour obtenir une épaisseur de film du même ordre de grandeur que le Ni_{DHBT} et le Zn_{DHBT} (entre 100 et 250 μm). À la suite d'une série de conditions explorées, nous avons décidé de retenir une densité de courant de 1,5 A/cm² et un temps de dépôt de 250 s (**figure IV.12c**). Ces conditions de synthèse n'influencent pas la composition mesurée par EDX et le paramètre de maille de la phase γ .

1.3.3. [Résumé et comparaisons morphologiques et structurales entre \$\text{Ni}_{\text{DHBT}}\$, \$\text{Zn}_{\text{DHBT}}\$ et \$\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}\$](#)

Dans cette sous-section, nous allons résumer l'ensemble des caractéristiques des différents films retenus pour leur étude en tant que matrice structurante pour le cyclage du lithium

métallique. Une comparaison est présentée pour appuyer les principales différences entre ces électrodes.

Du point de vue morphologique, on constate de nombreuses différences entre les différentes formulations d'électrode. D'après la **figure IV.12**, on peut constater, dans un premier temps, que les rayons des pores sont plus élevés dans les matériaux contenant du zinc. En effet, le substrat de Zn et ZnNi_{DHBT} exhibent des tailles de pores respectivement trois fois et six fois plus élevées que le Ni_{DHBT}. De même, l'épaisseur des films est plus importante pour les formulations contenant du zinc (autour de 200 μm) et leur porosité avoisine les 90 %. Aussi, les parois des dépôts y semblent beaucoup plus épaisses. En effet, alors que les parois ne mesurent en surface qu'une dizaine de micromètres pour le Ni_{DHBT}, les parois qui constituent le dépôt de Zn et ZnNi_{DHBT} atteignent une centaine de micromètres.

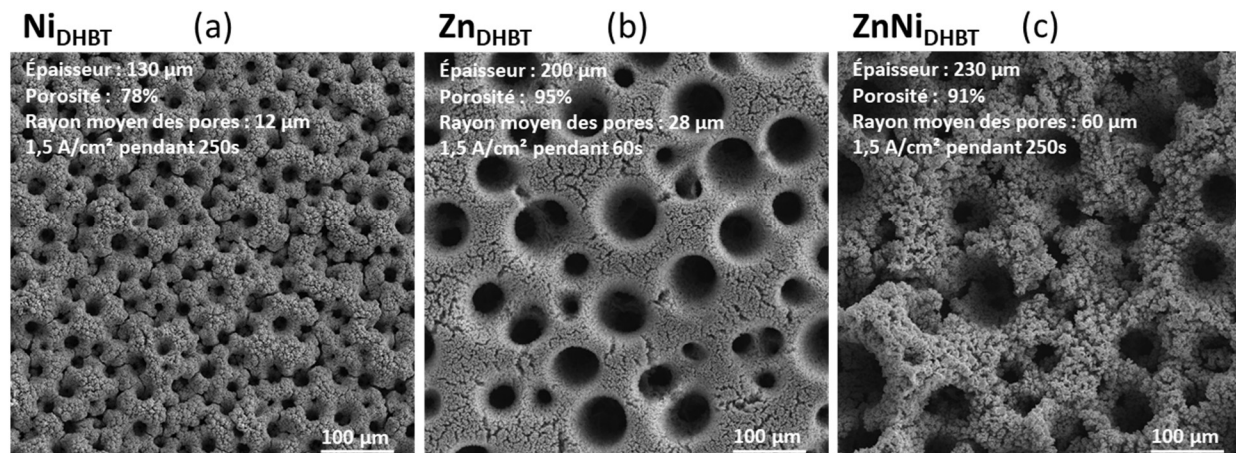


Figure IV.12. Images MEB de (a) Ni_{DHBT} déposé dans un bain électrolytique contenant 0,1 M de NiCl₂·6H₂O et 2 M NH₄Cl à 1,5 A/cm² pendant 250 s, (b) Zn_{DHBT} déposé dans un bain électrolytique contenant 0,250 M de ZnSO₄·7H₂O, 0,3 M de Na₃C₆H₅O₇ et 1 M de (NH₄)₂SO₄ à une densité de courant de 1,5 A/cm² pendant 60 s et (c) ZnNi_{DHBT} déposé dans un bain électrolytique contenant 0,167 M de ZnSO₄·7H₂O, 0,083 M de NiSO₄, 0,3 M de Na₃C₆H₅O₇ et 1 M de (NH₄)₂SO₄ à une densité de courant de 1,5 A/cm² pendant 250 s.

Les analyses DRX des trois films distincts sont compilées à la **figure IV.13**. Comme attendu, pour le Ni_{DHBT}, la seule phase qu'on observe est un nickel γ de structure cubique face centrée qui correspond aux trois pics observables. Le diffractogramme du Zn_{DHBT} présente aussi du nickel γ . Cette phase provient de la feuille de nickel utilisée en tant que substrat pour les dépôts. On identifie aussi des pics de diffraction d'une phase de zinc hexagonal. Pour le ZnNi_{DHBT}, un patron de diffraction bien différent des précédents est obtenu. En effet, bien qu'on y retrouve les pics associés à la phase de nickel (qu'on attribue aussi au substrat), le zinc hexagonal est absent. À la place, un alliage de NiZn correspondant à la phase γ du diagramme de phase du Zn-

Ni est observé. La structure de ce dernier est cubique centrée. Aussi, en mesurant l'angle des pics de cette phase, il est possible de calculer le paramètre de maille qui est ici égal à 8,88 Å. À partir de cette valeur et de données expérimentales issues de la littérature, [24] la composition en zinc de la phase γ est estimée à 78 %. D'après la caractérisation par EDX et les analyses DRX du $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$, nous sommes en mesure de conclure que la phase γ constitue l'ensemble du dépôt obtenu lors de l'électrodépôt.

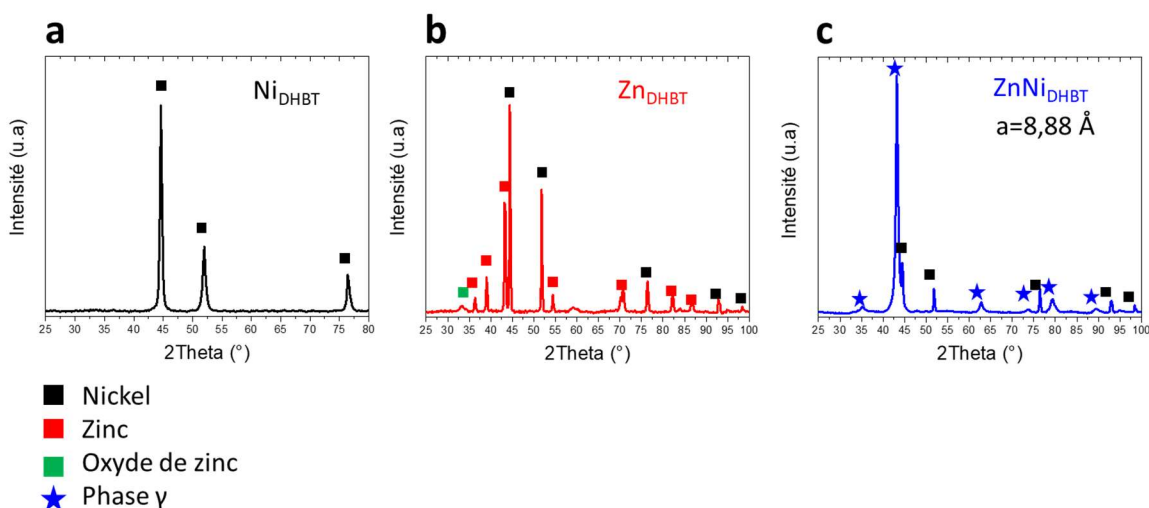


Figure IV.13. Analyses DRX des structures de (a) Ni_{DHBT} Ni_{DHBT} déposé dans un bain électrolytique contenant 0,1 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 2 M NH_4Cl à 1,5 A/cm² pendant 250 s, (b) Zn_{DHBT} déposé dans un bain électrolytique contenant 0,250 M de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,3 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ et 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à une densité de courant de 1,5 A/cm² pendant 60 s et (c) $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ déposé dans un bain électrolytique contenant 0,167 M de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,083 M de NiSO_4 , 0,3 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ et 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à une densité de courant de 1,5 A/cm² pendant 250 s

2. Tests de mouillabilité

Pour évaluer la lithiophilie de ces trois formulations, des tests de mouillabilité au lithium fondu ont été effectués. Ces expériences ont été menées sur les échantillons ayant été préalablement montés en cellule bouton afin d'évaluer l'affinité des substrats dans l'état le plus proche de celui de leur utilisation. En effet, la mise en cellule conduit à des modifications de l'architecture des électrodes obtenues par DHBT. Il est donc important de prendre en considération ces changements, car ils correspondent à la forme finale de l'électrode sur laquelle s'effectue le cyclage.

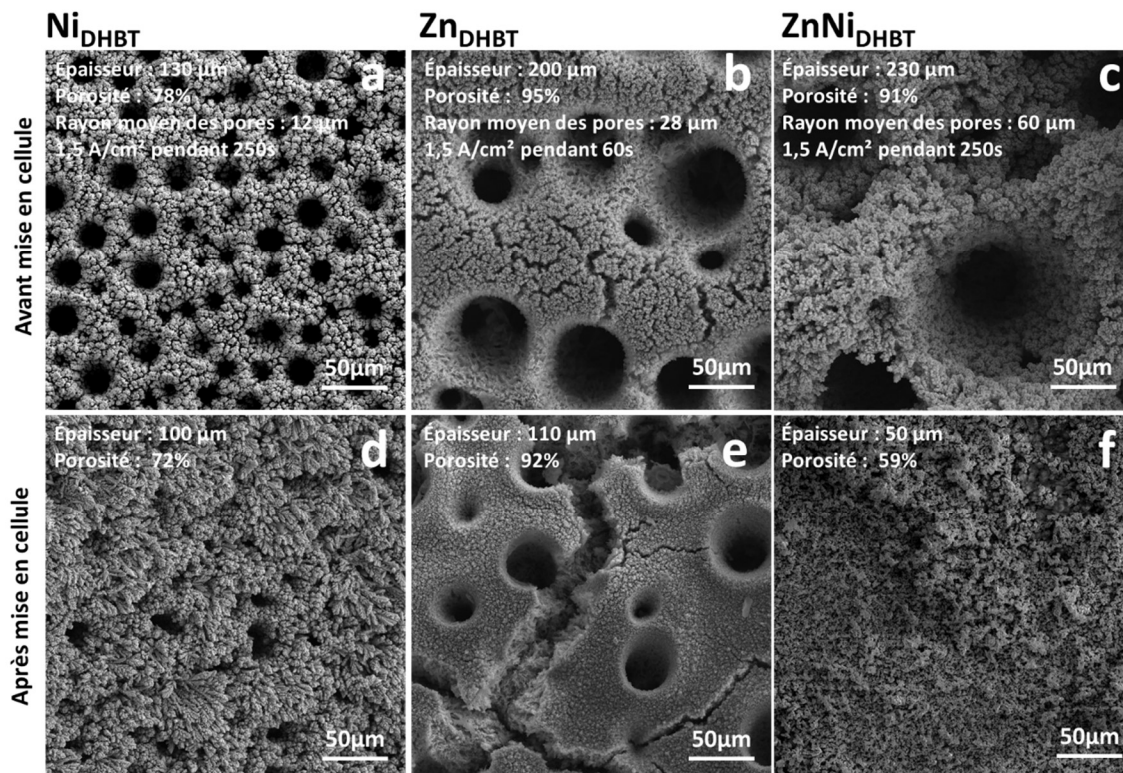


Figure IV.14. Images MEB du (a) Ni_{DHBT}, (b) Zn_{DHBT} et (d) ZnNi_{DHBT} avant et après (d,e,f) mise en cellule

Les images MEB présentées en **figure IV.14** permettent de rendre compte des modifications morphologiques induites par l'opération de mise en cellule de l'électrode. Concernant le Ni_{DHBT}, une modification de la morphologie de surface est observable. Elle s'exprime par la disparition d'une partie des pores en surface issus du DHBT. Cependant, la porosité diminue très peu (perte de 6 %). Cela se justifie par une faible modification de l'épaisseur de l'échantillon qui diminue de seulement 30 μm. On observe donc principalement des modifications de surface.

Pour le Zn_{DHBT} , contrairement au Ni_{DHBT} , les pores en surfaces sont clairement distinguables et ils sont assez similaires à ceux observés sur une électrode non montée en cellule. Toutefois, des craquèlements d'une dizaine de micromètres sont observables et l'épaisseur globale de l'échantillon est réduite de quasi-moitié. Malgré cela, la porosité diminue que de 3 %.

Le montage en cellule a un impact plus marqué sur les électrodes de $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$. En effet, d'après la **figure IV.14c** et **14f**, on constate un effondrement de l'architecture initiale et il n'est plus possible de distinguer des pores de surface. La compression de l'électrode conduit à une diminution drastique de la porosité. Initialement à 92 %, elle se retrouve réduite à une valeur de 59 % dû à la baisse de l'épaisseur. En effet, le dépôt de 230 μm se comprime pour former un film de seulement 50 μm d'épaisseur.

C'est donc sur ces échantillons modifiés par le montage en cellule que les tests de mouillabilité au lithium fondu ont été réalisés. Pour ce faire, les substrats sont placés sur une plaque chauffante à 300°C. On y place au milieu du dépôt une boule de lithium de 15-20 mg débarrassée de sa couche d'oxyde native. Les différentes expériences sont filmées à l'aide d'une caméra. Les images de ces films à différents temps de l'expérience sont présentées à la **figure IV.15**.

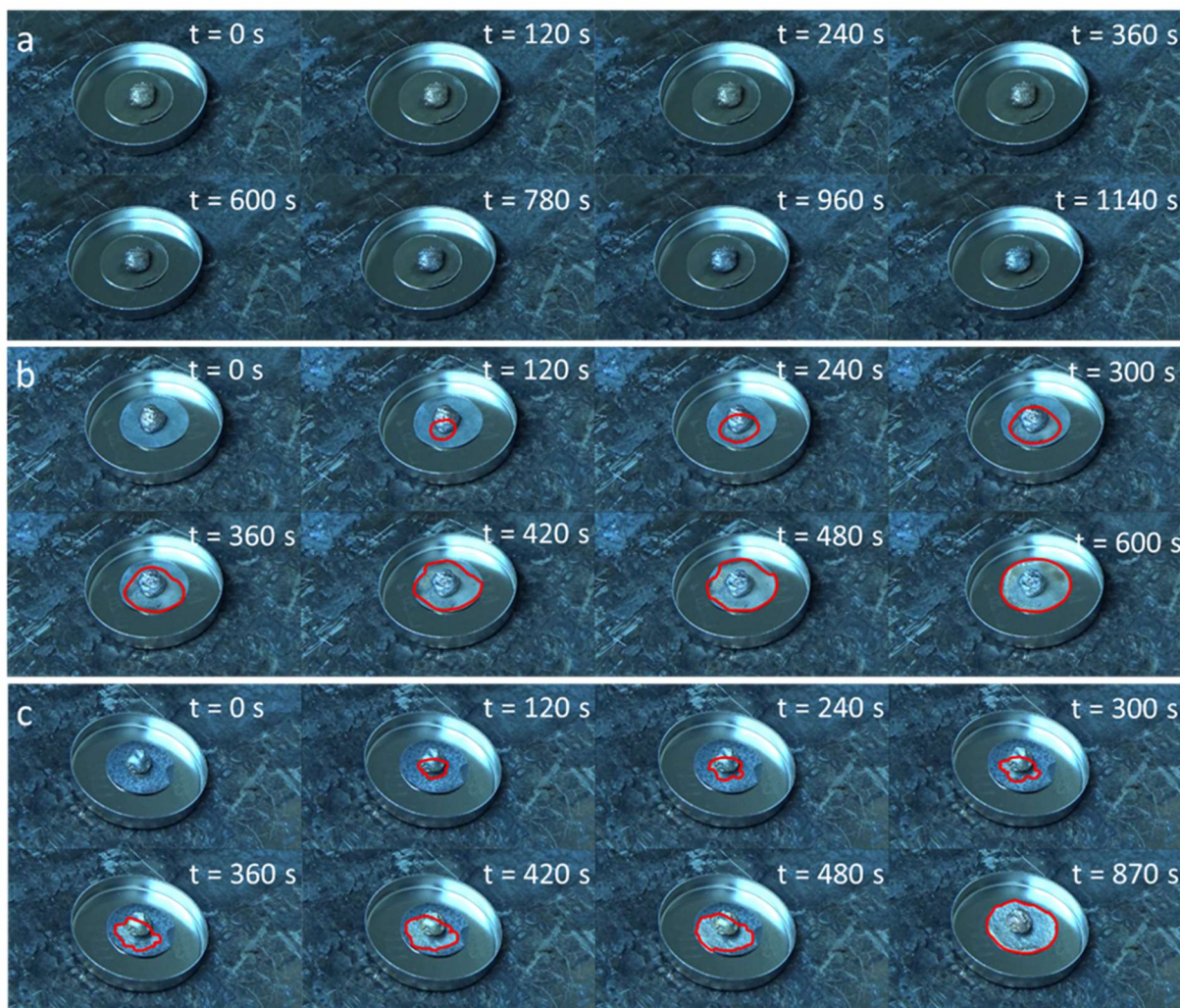


Figure IV.15. Images des tests de mouillabilité au lithium fondu à différents temps du (a) Ni_{DHBT} , (b) Zn_{DHBT} et (c) $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$.

D'après la **figure IV.15a**, le lithium fondu ne diffuse pas sur le substrat de Ni_{DHBT} . Après 19 minutes d'expérience, aucun changement n'est observé. Ceci est cohérent au fait que le nickel n'a aucune affinité particulière avec le lithium. [17] Contrairement au Ni_{DHBT} , le lithium diffuse à la surface des électrodes contenant du zinc (**figures IV.15b et c**). Cela constitue une démonstration de la lithiophilie qu'octroie le zinc aux matériaux de Zn et $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$. Pour déterminer avec plus de précision la cinétique de propagation du lithium, les surfaces imprégnées de lithium (délimité en rouge sur la **figure IV.15**) ont été mesurées à partir des images à différents temps de l'expérience issues des vidéos à l'aide du logiciel de traitement d'image Fiji. La méthode et les résultats de traitement de ces images sont détaillés et présentés à la **figure IV.16**.

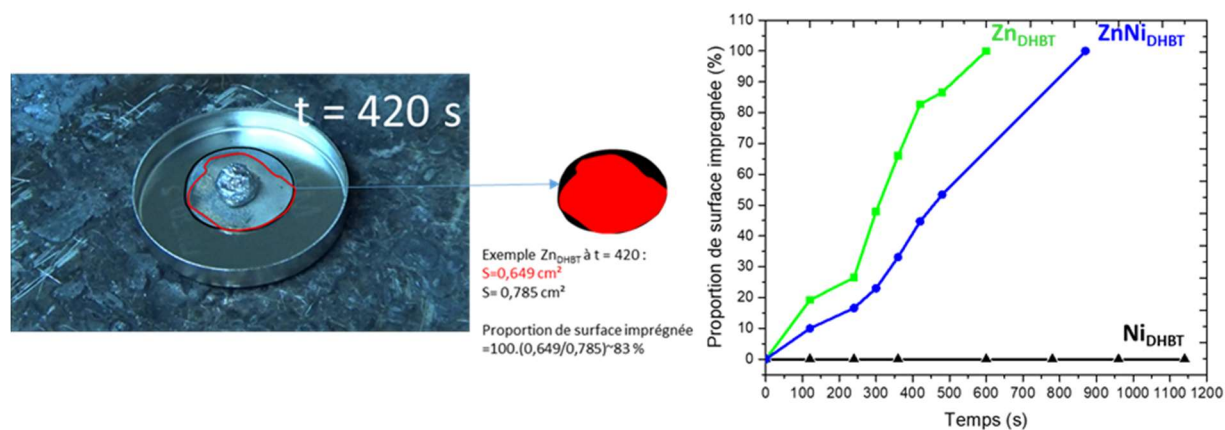


Figure IV.16. Évolution de la surface imprégnée par le lithium fondu en fonction du temps du Zn_{DHBT} et $ZnNi_{DHBT}$. À partir du front de diffusion du lithium sur l'électrode (entouré en rouge), on détermine la surface d'électrode imprégnée de lithium à l'aide du logiciel de traitement d'image Fiji. Cette valeur de surface estimée est rapportée à la surface totale de l'électrode (entouré en noir).

La cinétique de diffusion entre les deux films contenant du zinc est tout de même un peu différente. La propagation du lithium est plus rapide pour l'échantillon ne contenant que du zinc. En effet, la vitesse moyenne de diffusion du lithium pour le Zn_{DHBT} est de $0,094 \text{ cm}^2/\text{min}$ contre $0,054 \text{ cm}^2/\text{min}$ pour le $ZnNi_{DHBT}$.

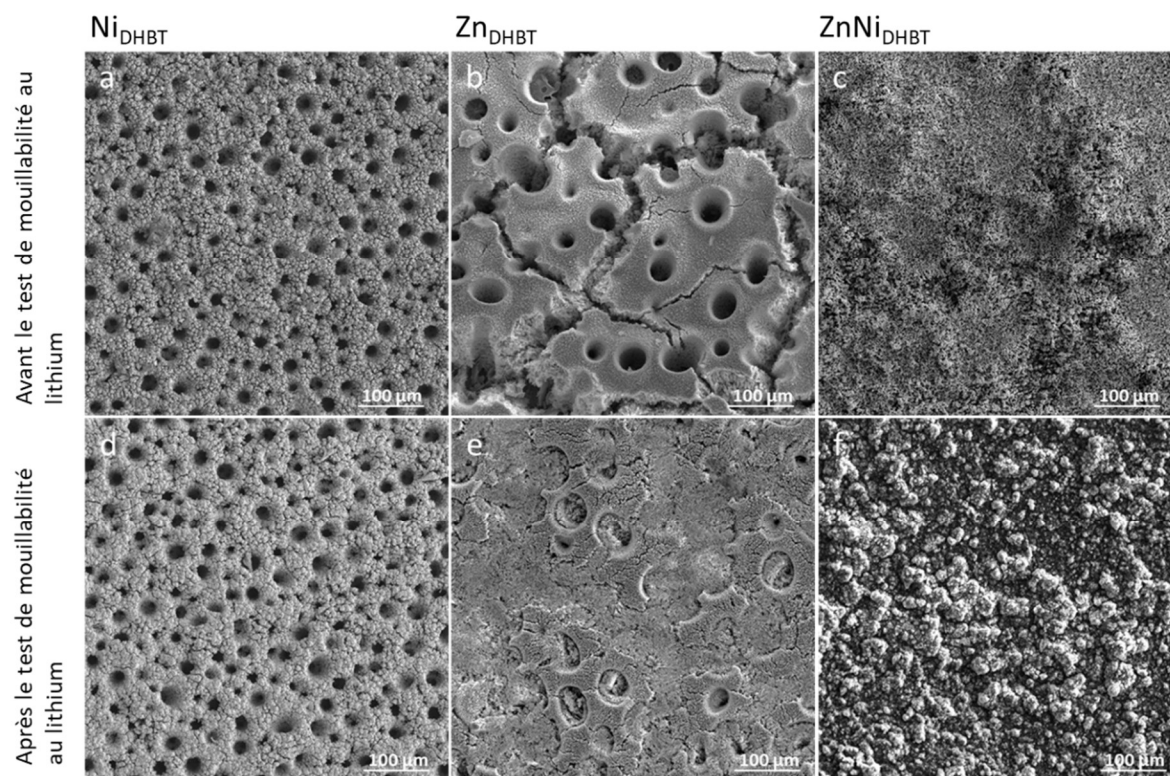


Figure IV.17. Impact de l'imprégnation au lithium fondu des différents substrats obtenus par DHBT. Images MEB avant et après imprégnation des électrodes mise en cellule (a,d) Ni_{DHBT} ; (b,e) Zn_{DHBT} ; (c,f) $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ respectivement.

Les images MEB de la **figure IV.17** permettent de rendre compte de l'imprégnation, ou non, des différents substrats. On constate clairement l'absence de modification de l'échantillon de nickel après le test d'imprégnation. Par contre, des variations significatives sont observables sur les deux autres matériaux. Dans le cas du Zn_{DHBT} (**figure IV.17e**), le lithium s'est introduit dans la porosité et a accentué les craquements déjà présents. Alors que pour le $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ (**figure IV.17f**), la surface est complètement recouverte par le lithium.

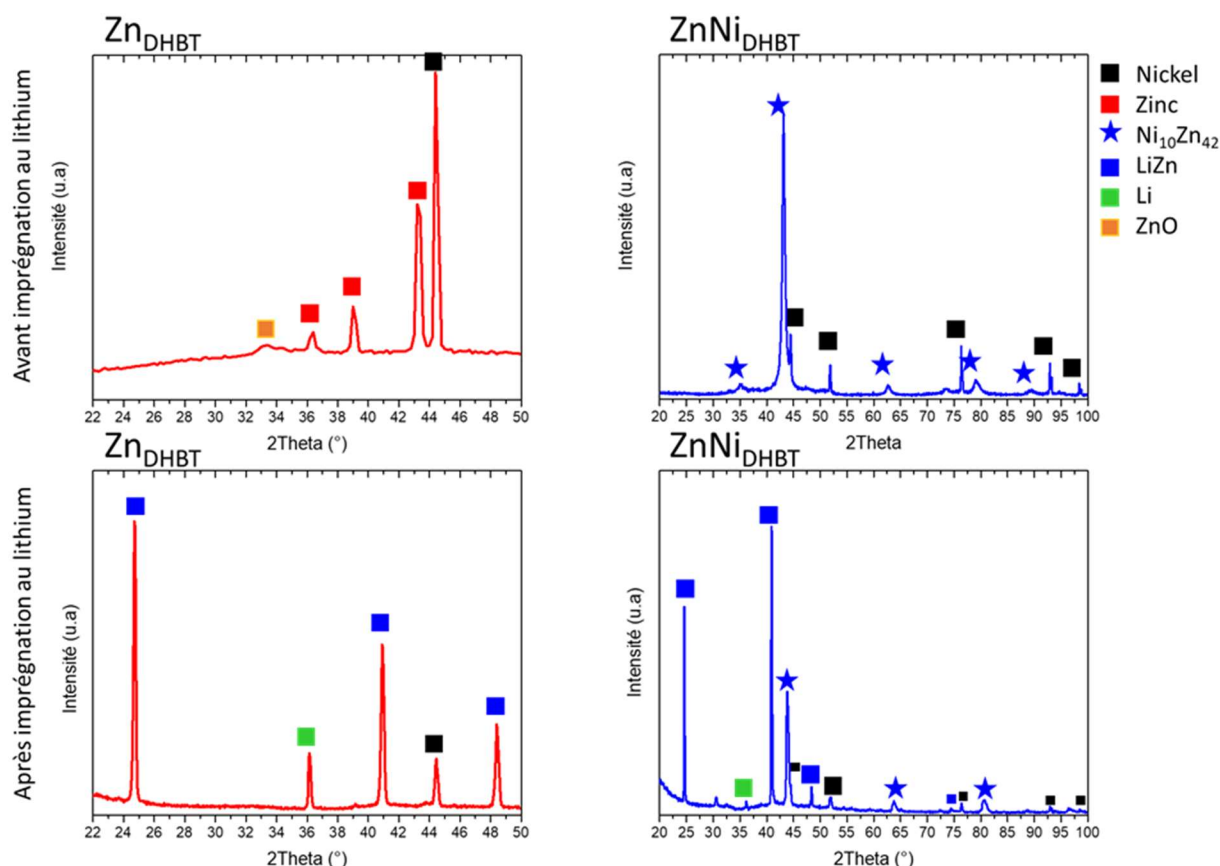


Figure IV.18. Modifications des patrons de DRX des Zn_{DHBT} et $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ après imprégnation au lithium.

Des analyses DRX sur les échantillons imprégnés par le lithium ont été menées et sont exposées à la **figure IV.18**. Pour le Zn_{DHBT} , le diffractogramme de l'échantillon tel que synthétisé présente les pics de diffraction d'une phase de zinc hexagonal. Une fois l'électrode mouillée par le lithium fondu, on constate la formation de LiZn par la présence des pics caractéristiques de cette phase notamment à $24,76^\circ$ et à 41° . D'un autre côté, les pics correspondant à la phase de zinc ont disparu, alors que le pic issu de la feuille de nickel (substrat) est encore clairement identifiable. On peut donc en déduire que le zinc, initialement présent, s'est allié au lithium fondu pour former du zinc lithié (LiZn).

Les analyses DRX du $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ présentent des résultats assez différents de ceux du Zn_{DHBT} . Tout d'abord, il est nécessaire de rappeler que, lors de la synthèse, nous obtenons une phase γ du diagramme de phase du Zn-Ni. La phase γ a une organisation cubique centrée. Sur le patron de DRX de l'échantillon de $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ ayant été imprégné au lithium fondu, les pics de la phase LiZn sont clairement identifiables. En effet, on observe la présence des pics les plus intenses de cette phase à $24,6^\circ$ et $40,99^\circ$. On remarque aussi un déplacement des pics de la

Figure 1 consists of five panels (a-e) illustrating the structural and phase characteristics of ZnNi alloys.

- Panel a:** XRD pattern for the (330) reflection. The black curve represents $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ and the red curve represents $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}} + \text{Li}$. The peak for $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}} + \text{Li}$ is shifted to a higher 2θ value compared to $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$.
- Panel b:** XRD pattern for the (600) reflection. The black curve represents $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ and the red curve represents $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}} + \text{Li}$. The peak for $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}} + \text{Li}$ is shifted to a higher 2θ value compared to $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$.
- Panel c:** XRD pattern for the (633) reflection. The black curve represents $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ and the red curve represents $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}} + \text{Li}$. The peak for $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}} + \text{Li}$ is shifted to a higher 2θ value compared to $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$. The lattice parameter $a = 8.75 \text{ \AA}$ is indicated.
- Panel d:** Plot of the lattice parameter (nm) versus composition (at. % Zn). The data points (green circles) show a linear increase in the lattice parameter with increasing Zn content. A dashed line represents the linear fit.
- Panel e:** Phase diagram showing Temperature ($^{\circ}\text{C}$) versus Atomic Percent Zinc. The diagram includes the liquid phase (L) and various solid phases: β , β_1 , γ , δ (Zn), and δ_1 . Key temperatures and compositions are marked: 1459°C (melting point of Zn), 1034°C , 815°C , 876°C , 852°C , 691°C , and 419.5°C (melting point of Zn). The composition of the δ phase is indicated as 83.3 at. % Zn.

156

3. Caractérisation électrochimique

Dans cette sous-partie, nous discuterons l'ensemble des performances électrochimiques des différents substrats métalliques développés dans la partie précédente.

3.1. Choix du solvant, TEGDME ou DME ?

Nous commencerons cette partie en nous intéressant à l'électrolyte que nous allons utiliser dans la suite de l'étude. Jusqu'alors, l'ensemble des tests électrochimiques ont été effectués dans un électrolyte contenant 1M de LiTFSI, 0,1 M de LiNO_3 dans un mélange de solvants contenant du tétraéthylène glycol diméthyle éther (TEGDME) et 1,3 dioxolane (DIOX) avec un ratio volumique de 50/50. Les raisons pour lesquelles le TEGDME a été utilisé comme co-solvant lors de la première partie de cette thèse sont multiples. Tout d'abord, au sein de notre laboratoire, des travaux portant sur la cathode de soufre ont été menés en parallèle. L'électrolyte contenant du TEGDME a été choisi initialement car il est plus adapté aux problématiques du soufre. Nous avons donc entamé notre étude dans les conditions optimisées pour la cathode de soufre pour des raisons évidentes.

Bien que de nombreuses publications dans la littérature relayent les avantages et les inconvénients d'un tel mélange de solvant du point de vue de la cathode de soufre, ces effets sur l'anode de lithium métallique sont beaucoup moins étudiés. [26-29] De plus, la majorité des études portant sur l'anode de lithium métallique sont menées dans un électrolyte en tout similaire au précédent à l'exception du co-solvant utilisé. En effet, le 1,2 diméthoxyéthane (DME) y est préféré au TEGDME. De ce fait, nous rencontrons des difficultés à comparer nos résultats avec ceux de la littérature. De plus, nous constatons des problèmes de reproductibilité avec l'électrolyte à base de TEGDME.

Dans un premier temps, nous avons donc décidé de vérifier lequel des deux co-solvants (TEGDME ou DME) sera utilisé dans le reste de l'étude. Pour ce faire, nous avons effectué des séries de dépôt/dissolution électrochimique du lithium dans les deux électrolytes. Ces tests ont été effectués sur une feuille de nickel et Ni_{DHT} . Les résultats de ces expériences sont présentés en **figure IV.20**. La densité de courant appliquée est de 1 mA/cm^2 et une capacité de 1 mAh/cm^2 de lithium est déposée.

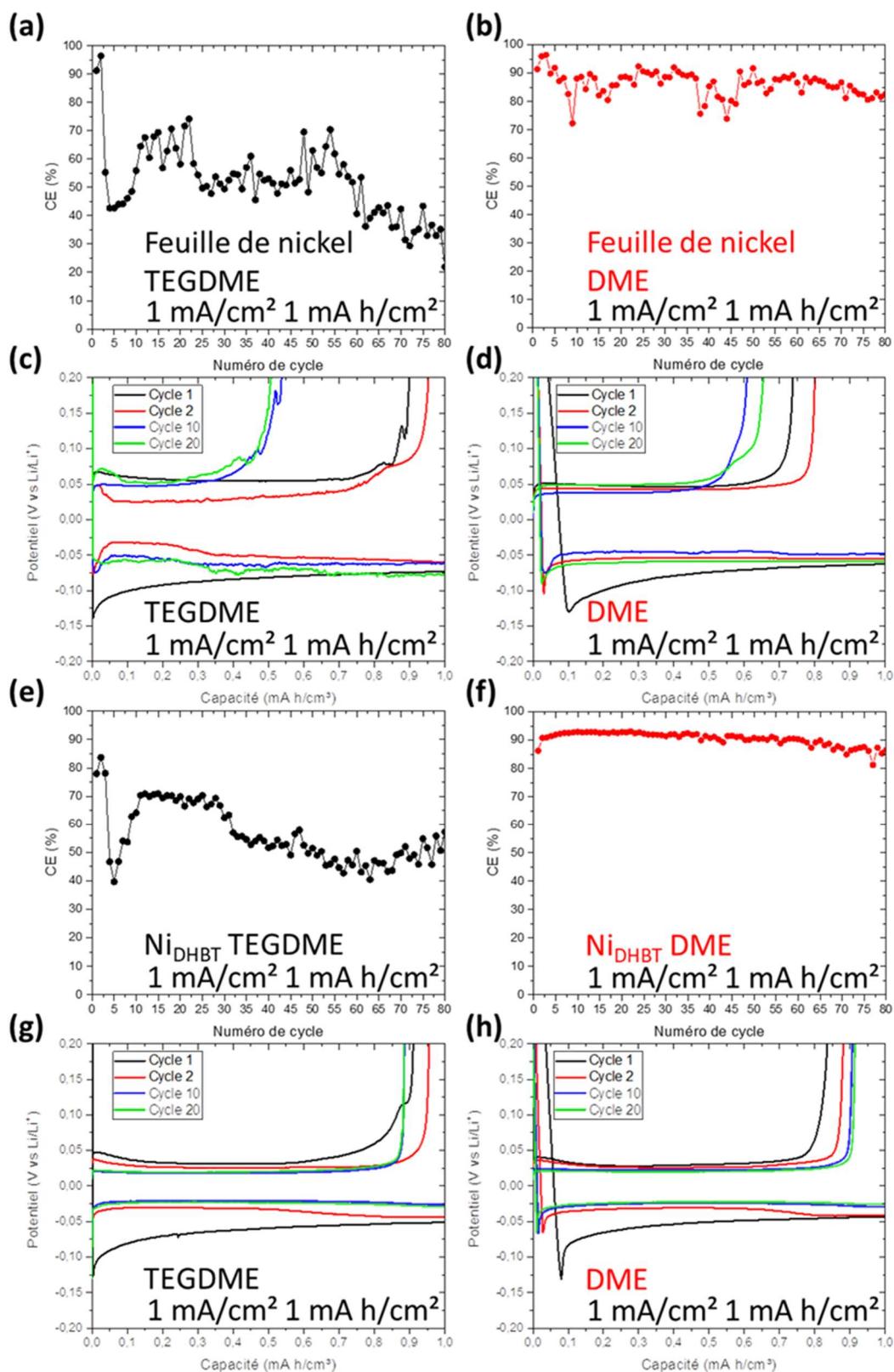


Figure IV.20. Efficacités coulombiques (CE) de la (a,b) feuille de nickel et de (e,f) Ni_{DHT} dans un électrolyte contenant du (a,e) TEGDME (noir) ou (b,h) DME (rouge). Profils de voltage de (c,d) la feuille de nickel et (g,h) Ni_{DHT} dans TEGDME et DME respectivement.

La **figure IV.20a et 20b** présente les efficacités coulombiques (CE) de la feuille de nickel dans le TEGDME (en noir) et dans le DME (en rouge). Les CE des cyclages électrochimiques sont calculées comme suit :

$$(Éq.IV.11) \quad CE = \frac{\text{Temps de dissolution du Li}}{\text{Temps de dépôt du Li}} \times 100$$

On constate que la stabilité de CE obtenue dans le DME est nettement supérieure à celle dans le TEGDME. En effet, alors que la courbe rouge se maintient aux environs de 90 % pendant au moins 80 cycles, la courbe noire passe d'une valeur de ~94 % à des valeurs autour de 60 % à partir du 5^{ème} cycle. De plus, la fluctuation de la CE est beaucoup plus importante dans le TEGDME. Les mêmes observations sont effectuées sur le Ni_{DHBT} à la **figure IV.20e et 20f**. La CE de ce dernier dans le DME est stable pendant plus de 80 cycles avec une valeur avoisinant 92 %. Tandis que la CE dans le TEGDME chute dès le 3^{ème} cycle à des valeurs fluctuantes autour de 60 %.

D'autre part, on peut voir aussi de nettes différences sur les profils de voltage (voir **figure IV.20c, 20d, 20g et 20h**). Tout d'abord, on peut voir que les plateaux de voltage sont mieux définis et plus stables dans le DME. L'hystérésis de potentiel, qui est défini comme étant la différence entre les plateaux de dépôt et dissolution du lithium, est sensiblement plus grande dans le TEGDME. Par exemple, sa valeur pour la feuille de nickel est d'environ ~85 mV lors du 2^{ème} cycle dans le TEGDME contre seulement ~57 mV dans le DME. La même tendance est observée sur le Ni_{DHBT}. Cela signifie que la résistance de la cellule est plus grande dans l'électrolyte contenant du TEGDME que celui contenant du DME. Dans la littérature [2, 5, 6 15, 30, 31, 32], une polarisation plus faible indique un meilleur transport de charge à travers la couche de passivation (SEI). Donc, le profil de voltage stable des deux substrats dans le DME et la faible hystérésis de la cellule sont attribuables à un meilleur gradient de concentration des ions lithium, à un meilleur transfert de charge et donc à une SEI plus stable et fine.

À la lumière de ces résultats, l'utilisation du DME à la place du TEGDME en tant que co-solvant dans l'électrolyte semble plus intéressante. Ainsi, il nous sera possible de mieux dégager des tendances sur les comportements électrochimiques et de facilement les attribuer aux substrats utilisés. Par la suite, l'ensemble des cyclages électrochimiques seront donc effectués dans un électrolyte contenant 1 M de LiTFSI, 0,1 M de LiNO₃ dans un mélange de DME et de DOL de ratio volumique 1/1.

3.2. Performances électrochimiques

Après avoir déterminé la formulation de l'électrolyte la plus adéquate, nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'évaluation des substrats 3D élaborés par la technique DHBT. Pour ce faire, nous avons effectué des séries de cyclage de dépôt/dissolution du lithium dans différentes conditions. Avant d'effectuer ce cyclage, les substrats sont soumis à une étape préliminaire, qu'on appelle précyclage. Cette étape consiste en une série de 5 cycles de charge/décharge. Durant ces 5 cycles, une densité de courant de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ est appliquée et la tension est limitée à 0 V en charge et +1 V (vs Li^+/Li) en décharge. Les objectifs du précyclage sont de nettoyer la surface des impuretés, de réduire les oxydes et d'améliorer le processus de formation de la SEI et de la stabiliser. Cela nous permet, entre autres, de nous placer dans des conditions de cyclage conventionnelles et ainsi de nous comparer à des publications portant sur des structures similaires. [30,31]

Sur l'ensemble des cyclages effectués par la suite, des limites de voltage de -0,5 V et 0,5 V ont été appliqués. Les phases de dépôt et dissolution du lithium ont aussi été limitées en temps en fonction de la capacité souhaitée. La **figure IV.21** présente l'évolution de l'efficacité coulombique (CE) des différents substrats (feuille de nickel, Ni_{DHBT} , Zn_{DHBT} et $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$) dans différentes conditions de cyclage. L'efficacité coulombique dans ces expériences rend compte de la capacité qu'a le substrat de restituer le lithium déposé. Ainsi, une CE élevée et stable est synonyme d'un dépôt homogène et réversible.

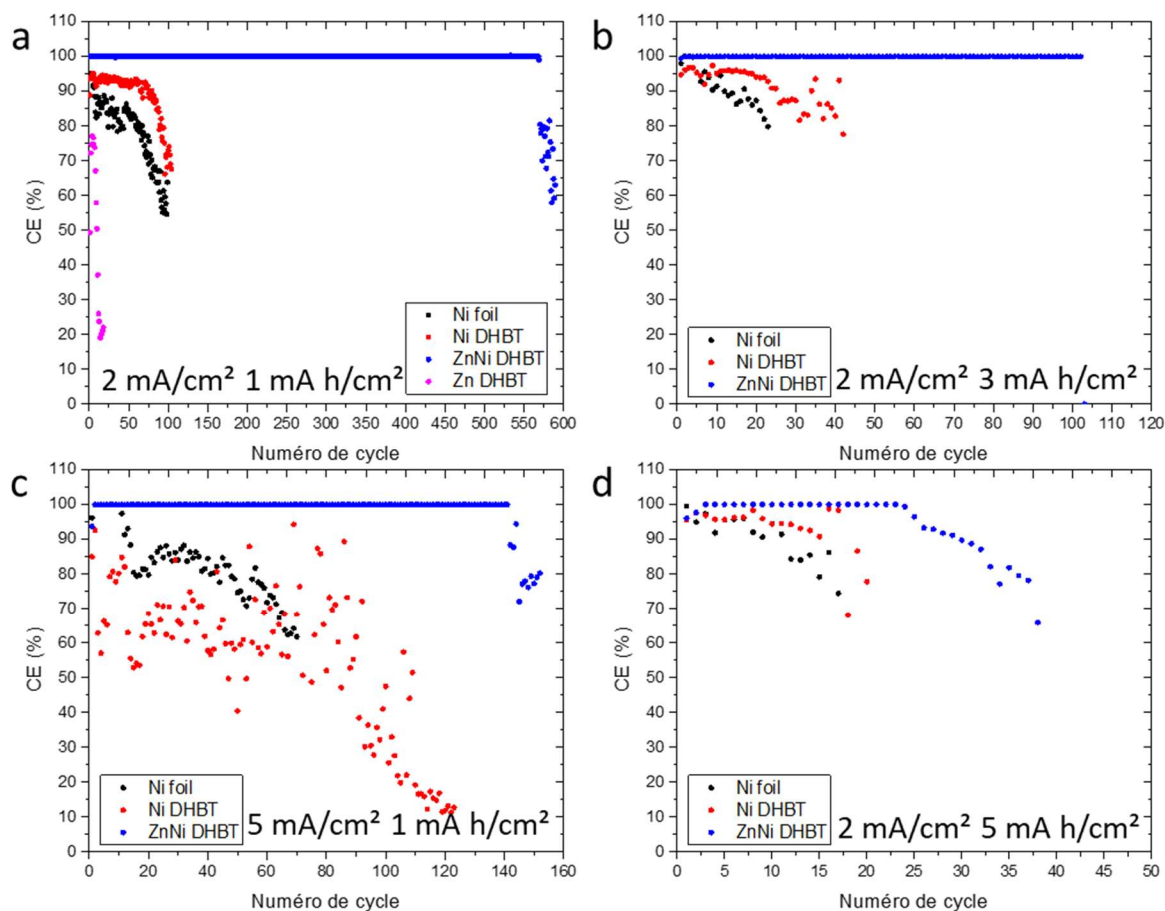


Figure IV.21. Efficacités coulombiques des différentes électrodes lors des cyclages à (a) 2 mA/cm² 1 mA h/cm² (b) 2 mA/cm² 3 mA h/cm² (c) 5 mA/cm² 1 mA h/cm² et (d) 2 mA/cm² 5 mA h/cm².

Nous allons, lors de cette discussion, prendre comme conditions de référence le cyclage effectué à 2 mA/cm² avec une capacité limite de 1 mAh/cm² présenté en **figure IV.21a**. Pour chacun des substrats, les résultats sont très divers. Tout d'abord, pour la feuille de nickel, les CE obtenues sont assez fluctuantes lors du cyclage. Au premier cycle, la CE a pour valeur 95,2 %. Puis elle augmente et se maintient à 99,9 % lors des 4 cycles suivants. Par la suite, celle-ci chute progressivement avec des variations comprises entre ~80 % et ~90 %. La feuille de nickel connaît un effondrement drastique de la CE à partir du 60^{ème} cycle. Ces résultats sont en accord à des observations faites dans la littérature. [30]

À l'exception du Zn_{DHBT}, les autres substrats ont de meilleurs résultats du point de vue de l'efficacité coulombique par rapport à la feuille de nickel. En effet, le Ni_{DHBT} possède une valeur de CE qui est stable dont la moyenne sur les 50 premiers cycles est de ~93,3 % (contre ~82,2 % pour la feuille de nickel). Cette stabilité perdure sur ~90 cycles avant la chute des performances.

Le Zn_{DHBT} obtient des CE nettement en dessous des autres substrats ($\sim 75\%$) et la défaillance complète de l'électrode survient prématurément au bout du 8^{ème} cycle. Le $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ enregistre une CE de $\sim 100\%$ sur plus de 550 cycles. Cela signifie que la capacité récupérée lors de l'électrodissolution du lithium est identique à celle préalablement fournie lors du dépôt. Ce comportement est peu commun au vu des problématiques liées à l'irréversibilité du lithium. Cependant, il est impossible de les écarter ou de les remettre en doute, car les résultats sont reproductibles et observables dans plusieurs conditions de cyclage (voir **figure IV.21**). Aussi, on retrouve dans la littérature quelques travaux faisant état des CE de $\sim 100\%$. Elles sont observées sur des substrats « hybrides » pouvant insérer du lithium. [32] Plus récemment, l'équipe de Wagemaker et coll. [34] ont publié une communication concernant l'utilisation d'un collecteur de courant en Cu recouvert d'un échafaudage poreux en BaTiO_3 hautement diélectrique pour supprimer les gradients de champ électrique qui provoquent des inhomogénéités morphologiques pendant le décapage/placage du Li métallique. [34] Les tests en demi-cellule de ce matériau montrent des CE de 100% dans différentes conditions de cyclage. Ils suggèrent que pendant les premiers cycles, une réserve de Li métallique mort est accumulée ($\text{CE} < 100\%$), qui peut être utilisée dans les cycles suivants ($\text{CE} \geq 100\%$) parce qu'elle est reconnectée pendant le placage. Cela épuise à nouveau la réserve de métal Li, ce qui conduit à un cycle de placage/décapage avec une CE plus faible, ce qui augmente à nouveau la réserve de Li métallique mort. Cette situation ne peut être maintenue que si la fraction de la perte de capacité due à la formation irréversible de SEI est faible. Dans notre cas, nous pouvons donc supposer qu'une partie de la capacité restituée est issue des alliages de zinc-lithium obtenus lors du précyclage, mais aussi des réserves de lithium métallique mort accumulées au fur et à mesure des cycles. Ces points seront discutés plus loin dans une partie dédiée dans ce chapitre.

Ainsi, à partir des CE obtenues dans ces conditions de cyclage, il est possible de dire que $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}} > \text{Ni}_{\text{DHBT}} > \text{Feuille de nickel} > \text{Zn}_{\text{DHBT}}$ en termes de stabilité et de temps de vie. Ceci démontre deux points. Premièrement, la structuration du nickel par DHBT apporte une plus-value évidente sur la qualité du cyclage. Deuxièmement, la plus-value apportée en termes de cyclabilité par le zinc présent dans le $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ est encore plus importante. Néanmoins, pour que le zinc soit effectif, il est nécessaire que l'électrode ne contienne pas uniquement du zinc, car, autrement, les performances sont beaucoup moins bonnes, et cela même en les comparant à ceux d'une feuille de nickel standard. Pour mémoire, on rappellera que le Zn est réputé ne pas être stable lors des cycles de charge/décharge en raison de la variation de volume importante qui survient lors de la formation des alliages de Li-Zn. [19, 36]

Lorsqu'on applique une densité de courant plus drastique de 5 mA/cm² (**figure IV.21c**), on observe une diminution du temps de vie des électrodes et de leur stabilité au cours du cyclage. Pour le substrat 2D de nickel, bien que la moyenne de CE soit de 87,1 % sur 50 cycles avec des valeurs de CE variant entre 75 % et 100 %, la CE commence sa chute à partir du 40^{ème} cycle. Pour le Ni_{DHBT}, la CE est complètement chaotique. Les valeurs d'efficacité coulombique varient entre ~40 % et ~90 % avec une moyenne de 66,7 % sur 50 cycles. Un effondrement accentué de la CE est observable à partir du ~85^{ème} cycle. Concernant l'électrode de ZnNi_{DHBT}, elle exhibe toujours une CE stable de 100 %. Cependant, la chute de la CE survient à partir du 140^{ème} cycle. Cela est plus précoce que lors du cyclage réalisé à plus faible densité de courant et à capacité identique.

À une densité de courant de 2 mA/cm², le Ni_{DHBT} présente une plus-value par rapport au substrat 2D de nickel. Cette plus-value n'existe plus à une densité de courant de 5 mA/cm². La forte densité de courant affecte plus les performances du Ni_{DHBT} que les autres matériaux d'électrode utilisés dans cette étude. Le ZnNi_{DHBT} conserve sa supériorité en termes de valeur de CE (100 %) et de temps de vie de l'électrode (140 cycles), bien que les performances soient amoindries par la forte densité de courant. Ces résultats sont cohérents avec les observations recensées dans la littérature [30,31], où lorsque la densité de courant augmente, la stabilité de cyclage diminue. Ainsi, globalement, l'augmentation de la densité de courant diminue la tenue au cyclage des électrodes. Cependant, l'effet est particulièrement accentué sur l'électrode de Ni_{DHBT} et dans une autre mesure sur la feuille de nickel. Le ZnNi_{DHBT} est sans équivoque le substrat qui résiste le mieux à l'augmentation de la densité de courant appliquée.

Pour évaluer l'impact de la capacité de lithium déposée sur les performances électrochimiques, nous avons réalisé des cyclages à 3 mAh/cm² et 5 mAh/cm² en appliquant une densité de courant de 2 mA/cm² dans les deux conditions. Les efficacités coulombiques de ces cyclages sont exposées à la **figure IV.21b** et **d** respectivement. Dans un premier temps, on constate que la CE stabilisée du ZnNi_{DHBT} demeure de 100 %. Pour la feuille de nickel et le Ni_{DHBT}, une augmentation des CE en fonction de la capacité est observée. En effet, à 3 mAh/cm², la CE de la feuille de nickel et le Ni_{DHBT} varient autour d'une valeur de ~92 % et ~95 % respectivement, alors qu'à 1 mAh/cm² celles-ci varient autour de ~85 % et ~92 %. De même à 5 mAh/cm² les CE des substrats 2D et 3D de nickel fluctuent légèrement autour de 96 %. Cependant, le nombre de cycles durant lequel la CE est relativement stable diminue avec l'augmentation de la capacité. À 1 mA h/cm², pour la feuille de nickel, le Ni_{DHBT} et le ZnNi_{DBHT}, la chute importante de CE débute au 40^{ème}, 85^{ème} et 570^{ème} cycle respectivement. À 3 mAh/cm², elle est observée à partir du ~20^{ème},

~40^{ème} et ~100^{ème} cycle. Finalement, à 5 mA/cm², le temps de stabilité de la CE diminue pour atteindre seulement le ~15^{ème}, ~20^{ème} et ~30^{ème} cycle. Ceci est cohérent avec ce qui est rapporté dans la littérature. Les travaux d'Adams et coll. [34] portant particulièrement sur l'étude de l'efficacité coulombique du lithium font état des mêmes observations. Cela peut s'expliquer en partie par le fait que lorsqu'on augmente la capacité (quantité) de lithium déposé, la portion de lithium consommée par la formation de SEI est plus faible lors des premiers cycles. On obtient donc des CE initialement un peu plus élevées. Cependant, Jiao et coll. [35] expliquent que lorsque la capacité augmente, une plus grande quantité de lithium frais est déplacée. Ainsi, la détérioration de la cyclabilité est due à l'augmentation des réactions indésirables avec l'électrolyte. Aussi, ils observent d'importantes fissures dans la couche de dégradation du lithium conduisant à une délamination du Li massif. Ainsi, la chute brutale de la CE survient plus précocement. Malgré ces observations, la capacité n'impacte pas sur l'ordre des performances des substrats qui demeurent ZnNi_{DHBT} > Ni_{DHBT} > Feuille de nickel.

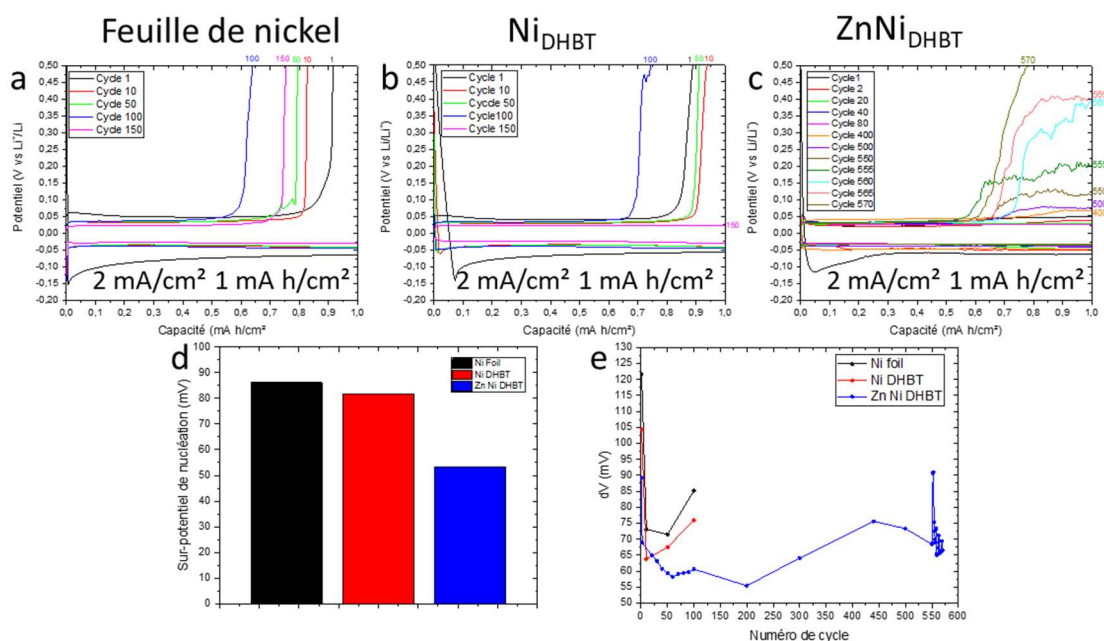


Figure IV.22. Profils de voltage de (a) la feuille de nickel, (b) Ni_{DHBT} et (c) ZnNi_{DHBT} (d) Surpotentiels de nucléation calculés et (e) hystérésis au cours du cyclage des différents substrats lors d'un cyclage à une densité de courant de 2 mA/cm² et une capacité de 1 mA h/cm².

Pour mieux comprendre ces résultats, il est indispensable de se pencher sur les potentiels de cyclage et sur les diverses informations qu'on peut en extraire. La figure IV.22 présente ces résultats dans les conditions de 2 mA/cm² et 1 mAh/cm². Les figures IV.22a, b et c

correspondent respectivement aux potentiels électrochimiques à différents moments du cyclage de la feuille de nickel, Ni_{DHBT} et $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$. On remarque que les substrats 2D et 3D de nickel ont des réponses électrochimiques assez similaires. Celle du $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ est différente des précédentes sur plusieurs aspects. Premièrement, lors des premiers cycles, on observe des plateaux de dissolution du lithium plat sans aucune augmentation à la fin du cycle contrairement aux deux autres substrats. Cela justifie une valeur de CE de 100 %, car l'étape de dissolution du lithium atteint la limite de temps fixée sans qu'on enregistre la moindre augmentation de potentiel. Lors des ~200 derniers cycles, on observe l'apparition d'un second plateau de potentiel qui survient lors du dernier tiers de la capacité fixée. Ce potentiel augmente progressivement au cours du cyclage jusqu'à atteindre la limite de voltage imposée (0,5 V vs Li/Li^+). Ces résultats supposent qu'une ou plusieurs réactions ont lieu en plus de l'électrodissolution du lithium.

À partir de ces courbes de potentiel, il est aussi possible de déterminer le surpotentiel de nucléation. Le surpotentiel de nucléation est défini comme la différence de tension entre la chute de tension survenant au début du dépôt de lithium et le plateau de dépôt stable. Cette valeur reflète l'amplitude de la barrière énergétique qui doit être surmontée pour la nucléation des atomes de lithium à la surface du substrat. **[10,15,30,31,36]** Par exemple, pour la feuille de nickel, la surtension est de -152,5 mV et le plateau de dépôt est de ~-66,3 mV. Ainsi, le surpotentiel de nucléation $\mu_n = -66,3 - (-152,5) = 86,2$ mV. Pour le Ni_{DHBT} et le $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$, les surpotentiels de nucléation sont de 81,8 mV et 53,3 mV respectivement (voir **fig. IV.22d**). Les valeurs des substrats 2D et 3D de nickel sont très proches du fait qu'ils possèdent la même composition. **[10]** Cependant, le surpotentiel de nucléation du $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ est nettement plus faible. Or une plus grande énergie de liaison peut rendre une barrière de nucléation de Li plus faible et, par conséquent, un surpotentiel de nucléation plus petit. Cela signifie que le lithium a une meilleure affinité avec l'électrode de $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ du fait de la présence d'atome de zinc. Aussi, un faible surpotentiel de nucléation témoigne d'une diminution du champ électrique local, d'une nucléation du lithium plus uniforme et donc d'un dépôt plus homogène. **[15,30,31,36]**

Les hystérésis de potentiel entre le plateau d'électrodépôt et d'électrodissolution du lithium ont été déterminées au cours du cyclage et sont présentées à la **figure IV.22e**. Cela témoigne de la polarisation de la cellule contenant les différents substrats au cours du cyclage. L'hystérésis calculée pour la feuille de nickel est de ~122 mV au premier cycle, puis celle-ci diminue au deuxième cycle à ~72 mV et se stabilise autour de cette valeur pendant une cinquantaine de cycles. À partir du 50^{ème} cycle, l'hystérésis augmente progressivement jusqu'à atteindre ~85 mV. L'hystérésis du Ni_{DHBT} suit un schéma assez similaire à la feuille de nickel. Au premier cycle, elle

a pour valeur ~ 105 mV, puis elle diminue au deuxième cycle à ~ 64 mV et elle finit par augmenter progressivement au cours du cyclage pour atteindre une valeur de ~ 75 mV au 100^{ème} cycle. Le $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ enregistre une plus faible hystérésis au cours du cyclage. En effet, au premier cycle, sa valeur est de ~ 89 mV puis diminue progressivement pour se stabiliser autour de ~ 60 mV pendant plus de 200 cycles. Puis on observe une augmentation lente de l'hystérésis pour fluctuer autour de ~ 70 mV à la fin du cyclage. Ainsi, on constate que la polarisation est plus faible et plus stable pour le $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ au cours du cyclage comparé aux autres matériaux d'électrodes. Or, comme cela est expliqué dans de nombreux articles, la polarisation de la cellule est corrélée avec la résistance interne de la cellule et au transfert de charge. Une faible et stable hystérèse de voltage au cours du cyclage est un indicateur d'une SEI stable, d'une faible consommation de l'électrolyte et d'un dépôt homogène du lithium (moins de dendrites). [2,5,6,15,30,31,32] On peut supposer que cette observation est dû à la présence du Zn dans la structure qui améliore la qualité du dépôt et stabilise la SEI. Pour les substrats à base de nickel, l'augmentation de la polarisation est induite par une augmentation de la résistance qui peut être due à un épaissement accru de la SEI et/ou à la consommation de l'électrolyte. Cela implique des dépôts/décapages du lithium inhomogène et une formation dendritique plus importante au cours du cyclage.

3.3. Impact de la porosité

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'importance de la porosité sur les performances du $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$. Pour mettre en lumière l'impact de la structuration octroyée par le DHBT, nous avons réduit considérablement la porosité en laminant l'électrode à l'aide d'un laminoir à doubles rouleaux. Initialement, le dépôt de ZnNi possédait une épaisseur de $295 \mu\text{m}$ et une porosité de 92 %. Après laminage, le dépôt ne mesure que $\sim 30 \mu\text{m}$ (soit une réduction de ~ 90 % de l'épaisseur) et la porosité finale est de ~ 20 %. À noter que cette réduction de la porosité est nettement plus importante que celle obtenue par le simple montage en cellule de l'électrode dont la porosité est de 59 %. La **figure IV.23** permet la comparaison morphologique entre une électrode de $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ classique après mise en cellule et une électrode laminée. Les **figures IV.23a** et **23b** montrent des images MEB des surfaces des deux électrodes respectivement. Une rugosité plus importante est observable sur l'échantillon mis en cellule sans laminage préalable alors que l'électrode laminée est lisse et plus compacte. De plus, l'électrode mise en cellule sans laminage préalable est constituée de gros amas de particules de ZnNi d'une dizaine de micromètres distinguable alors que le dépôt laminé semble complètement agrégé. Cela est plus facilement observable sur les vues en tranches aux **figures IV.23c et 23d**. Les deux électrodes perdent effectivement la morphologie initialement obtenue par la technique DHBT

avec une diminution importante de la porosité. Cependant, les modifications induites par le laminage sont nettement plus importantes.

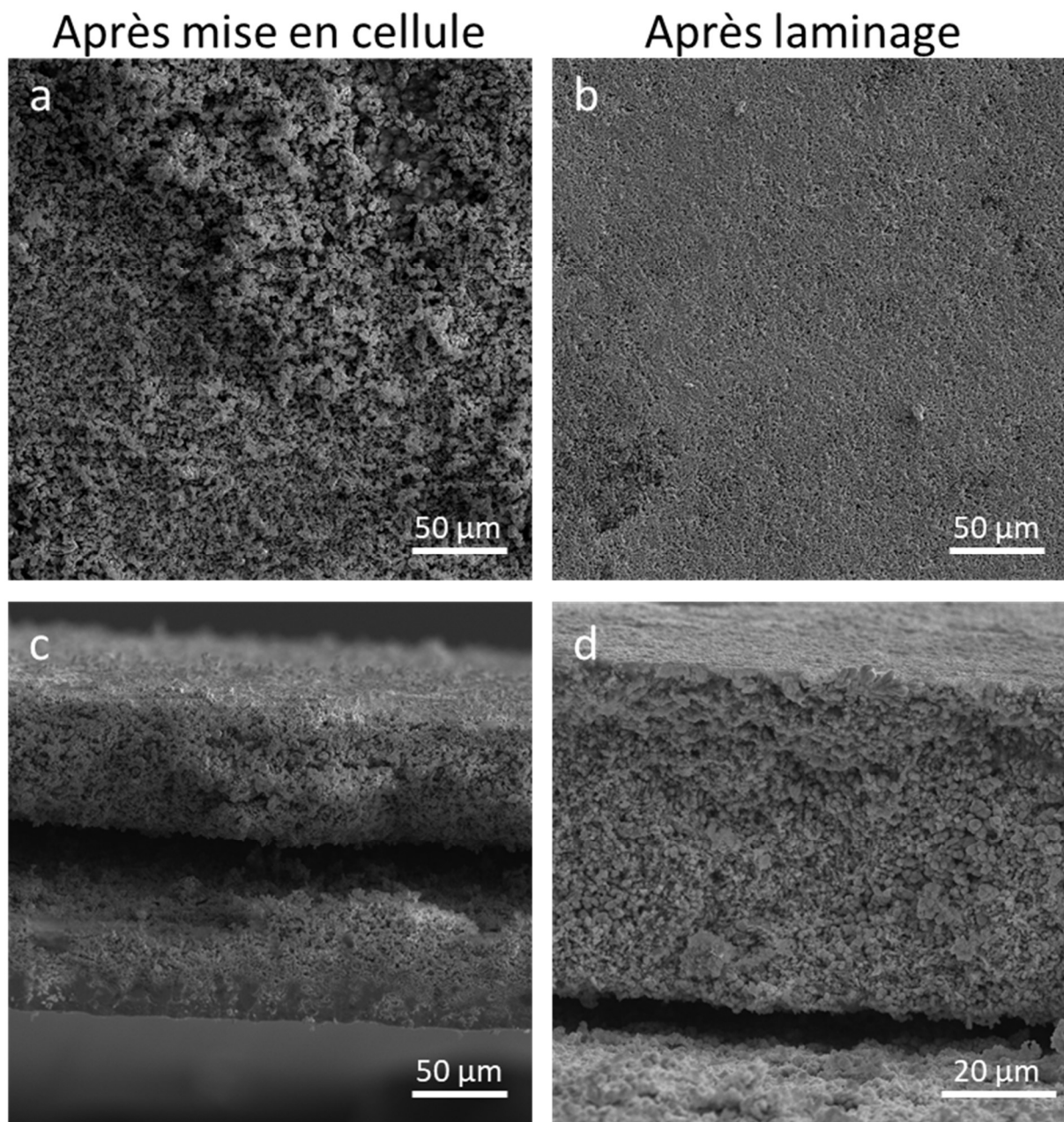


Figure IV.23. Images MEB des surfaces des électrodes de ZnNiDHBt (a) après mise en cellule et (b) après laminage ainsi que les vues en tranches (c) après mise en cellule et (d) après laminage.

Un cyclage de dépôt/dissolution du lithium est effectué après avoir préalablement soumis l'électrode laminée à un précyclage de 5 cycles à une densité de courant de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et en limitant le potentiel à 0V en charge et +1 V (vs Li^+/Li) en décharge. Lors du cyclage, on applique

une densité de courant de 2 mA/cm^2 avec une capacité limite de 1 mAh/cm^2 . Les résultats électrochimiques de ce cyclage sont présentés à la **figure IV.24**. L'évolution de la CE exposée à la **figure IV.24a** permet la comparaison d'une électrode de ZnNi_{DHT} telle que synthétisée (en bleu) et laminée (en noir). On constate une nette diminution de la cyclabilité de l'électrode laminée. En effet, bien que la valeur de CE stabilisée reste de 100 %, celle-ci chute précocement à partir d'une vingtaine de cycles seulement, alors que l'électrode telle que synthétisée comptabilise plus de 500 cycles.

Si l'on analyse le profil de potentiel en **figure IV.24b**, tout d'abord, on constate que le surpotentiel de nucléation est de $\sim 43,1 \text{ mV}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que le surpotentiel précédemment obtenu pour une électrode de ZnNi_{DHT} telle que synthétisée. Donc on obtient toujours un processus de nucléation uniforme du fait de la bonne affinité avec le lithium octroyé par les atomes de zinc présents dans la structure. De plus, on observe aussi des plateaux de dépôt/dissolution relativement stables. À partir du 15^{ème} cycle, le potentiel augmente progressivement à la fin de phase de dissolution du lithium. La réaction liée à ce potentiel fournit le dernier cinquième de la capacité. La valeur du potentiel augmente au cours des cycles pour finalement atteindre le potentiel limite de 0.5 V au 19^{ème} cycle. Ce phénomène a aussi été observé sur l'électrode telle que synthétisée à l'exception du fait qu'il survient plus tard dans le cyclage et qu'il dure plus longtemps avant d'atteindre 0.5 V . Sachant qu'on associe ce potentiel à des réactions de délithiation du zinc, on peut dire que le laminage réduit l'accès à cette capacité « compensatoire ». La perte de performance peut être aussi associée à la perte d'espace de confinement du lithium. Il est donc nécessaire de préserver un minimum de porosité pour obtenir le plein potentiel de l'électrode de ZnNi_{DHT} . La valeur critique de porosité n'a pas été déterminée. Cependant, on peut dire qu'une porosité de $\sim 60 \%$ est suffisante, car elle correspond aux meilleures performances enregistrées qui sont issues d'une électrode de ZnNi_{DHT} directement cyclée en pile bouton.

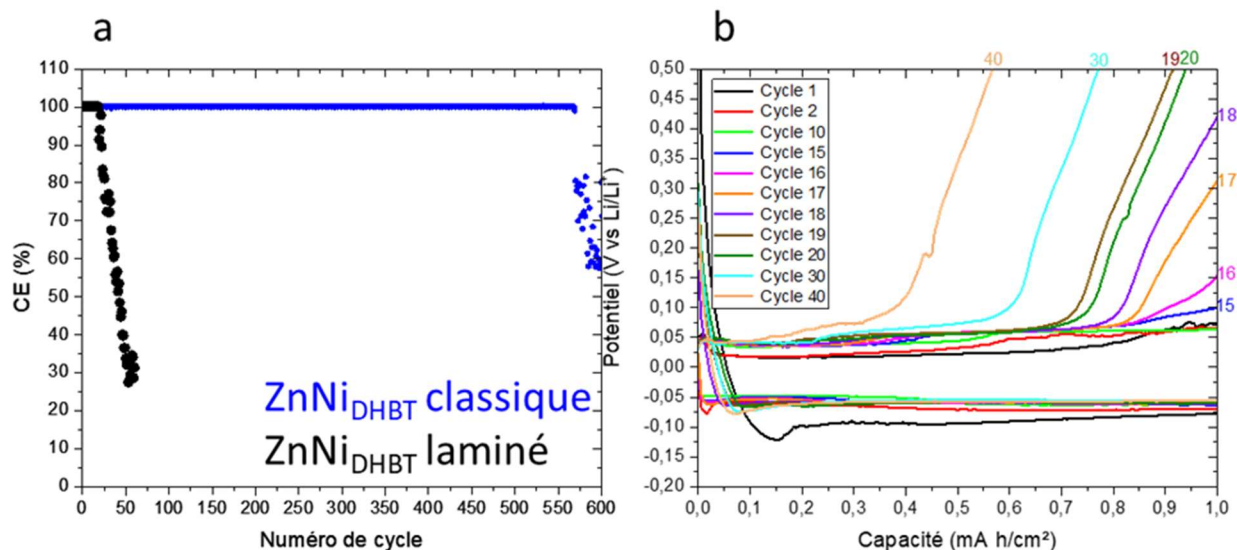


Figure IV.24. (a) Évolution de l'efficacité coulombique du ZnNi_{DHBT} sans (noir) et avec laminage (bleu) lors d'un cyclage à une densité de courant de 2 mA/cm² et une capacité de 1 mA h/cm². (b) Évolution du profil de potentiel de l'électrode laminée.

3.4. Importance du précyclage et impacts sur les performances

Après la porosité, nous nous sommes aussi intéressés à l'implication du précyclage sur les performances électrochimiques du ZnNi_{DHBT}. Pour mettre en évidence ce point, nous avons effectué un cyclage d'une électrode de ZnNi_{DHBT} sans précyclage en appliquant un courant de 2 mA/cm² et une capacité limite de 1 mAh/cm². Les résultats électrochimiques sont présentés à la **figure IV.25**. La **figure IV.25a** permet la comparaison des courbes d'évolution des efficacités coulombiques d'une électrode précyclée (en bleu) et non précyclée (en vert). Dans un premier temps, on constate clairement que les performances sont nettement amoindries sans précyclage. En effet, bien que l'électrode non précyclée atteigne bien une CE de 100 %, cette valeur est maintenue jusqu'au 30^{ème} cycle uniquement. Puis la CE diminue à une valeur de ~93 % pendant une dizaine de cycles et finit par s'effondrer au 38^{ème} cycle.

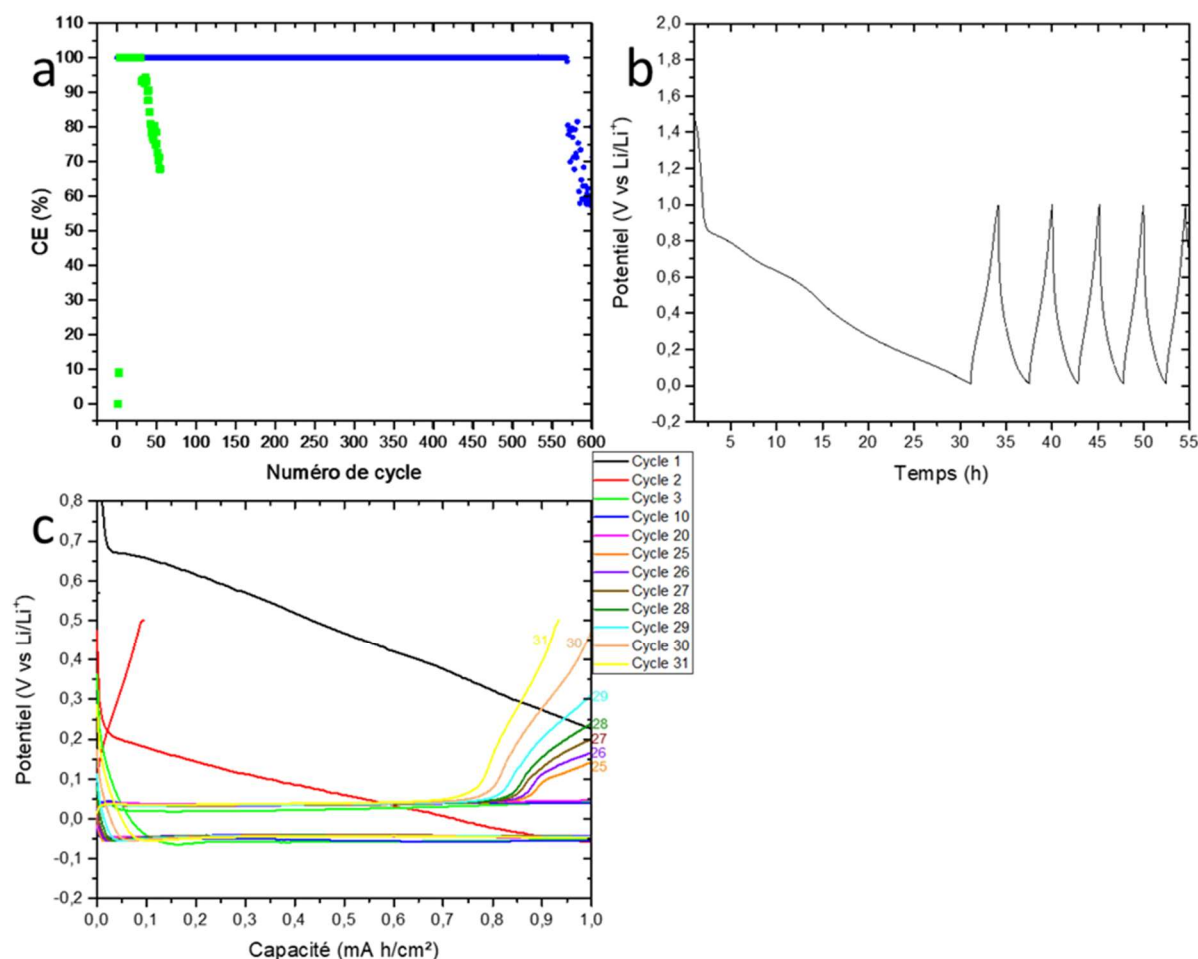


Figure IV.25. (a) Évolution de l'efficacité coulombique d'une électrode de ZnNiDHT précyclée (en bleu) et non-précyclée (en vert) lors d'un cyclage à une densité de courant de 2 mA/cm² et une capacité de 1 mA h/cm². (b) Évolution du potentiel en fonction du temps lors de l'étape de précyclage d'une électrode ZnNiDHT. (c) Profil de potentiel au cours du cyclage d'une électrode de ZnNiDHT non-précyclée.

Aussi, lors des deux premiers cycles, on observe une CE de ~0 % puis ~9 %. Si l'on se concentre sur les courbes des potentiels de ces deux cycles à la **figure IV.25c**, on remarque que lors de la décharge, le potentiel diminue progressivement de 0,7 V (vs Li⁺/Li) à ~0 V (vs Li⁺/Li). Cet intervalle de voltages correspond aux différents potentiels de lithiation du zinc. [36] On peut donc supposer que durant cette période, il y a une lithiation électrochimique du Zn de l'alliage Ni-Zn. La capacité impliquée dans la lithiation du zinc correspond donc à 1,9 mAh/cm² soit 1,5 mAh en absolu. Si l'on compare cette valeur à celle obtenue à partir de la courbe de potentiel lors du précyclage à la **figure IV.25b**, on constate qu'elles sont du même ordre de grandeur. En effet, l'électrode précyclée a une capacité de lithiation de 1,17 mAh soit 1,49 mAh/cm². Si l'on rapporte ces valeurs par rapport à la masse de dépôt de ZnNi de chaque électrode, on obtient 135 mAh g⁻¹

¹ pour l'électrode non précyclée et 113 mAh g⁻¹ pour l'électrode non précyclée. On peut donc dire que l'électrode précyclée et non-précyclée ont un niveau de lithiation du zinc similaire.

Comme pour les précédentes courbes de voltages du ZnNi_{DHBT}, lors des derniers cycles, on retrouve en fin de décharge un potentiel que l'on associe à de la délithiation du zinc. Ce potentiel augmente progressivement jusqu'à atteindre la limite de potentiel imposée.

À partir de ces données expérimentales, on peut conclure qu'une CE de 100 % est atteinte sans précyclage de l'électrode de ZnNi_{DHBT}. Néanmoins, la durabilité de l'électrode est faible (~40 cycles). Il est donc nécessaire de précycler la cellule pour obtenir une bonne cyclabilité (~600 cycles). Aussi, si l'on suppose que la capacité qui permet d'atteindre un rendement de 100 % est octroyée en partie par la délithiation du zinc, alors la lithiation doit se faire à des courants très faibles (-50 µA/cm²) pour pouvoir être restituée. Cependant, la raison pour laquelle le lithium allié au zinc est récupérable à de fortes densités de courant et non pas à une densité de courant plus faible (i.e. durant le précyclage) demeure inconnue. Il n'en reste pas moins que le précyclage est une phase d'activation nécessaire pour exploiter pleinement les performances du ZnNi_{DHBT}.

3.5. Caractérisation post-mortem

Afin de mieux comprendre les raisons qui expliquent les performances électrochimiques du ZnNi_{DHBT}, nous avons effectué des analyses DRX post-mortem à différentes périodes du cyclage. Les diffractogrammes des électrodes telles que synthétisées (en noire), précyclées (en rouge), ayant atteint le 10^{ème} cycle (en bleu) et en fin de cyclage (en vert), c'est-à-dire lorsqu'on observe une chute de la CE, sont réunis à la **figure IV.26a**. Nous remarquons qu'aucune variation évidente des pics n'est observée à l'exception d'un pic apparaissant sur les diffractogrammes des 10^{ème} et dernier cycles correspondant à un pic de lithium. Cela nous indique tout d'abord qu'aucune modification de la phase γ n'intervient lors du précyclage et du cyclage. La lithiation intervenant lors du précyclage ne modifie pas l'organisation cristalline de la phase γ de Ni-Zn. On en conclut que cette lithiation prend lieu en dehors de la maille (c.-à-d. en surface) et n'affecte pas le cœur de la structure, c'est la raison pour laquelle aucun changement n'est observé dans le patron de diffraction de cette phase. Aussi, étant un phénomène de surface, il est possible que le zinc lithié ait été éliminé lors de l'étape de rinçage des échantillons ce qui expliquerait l'absence de pics clairs d'alliage de LiZn. Ainsi, pour vérifier cette éventualité, le solvant de rinçage peut être analysé ou bien des analyses DRX des électrodes menées in situ peuvent être une autre voie. Par la suite, nous proposerons d'autres éventualités permettant potentiellement de justifier la formation de phases de zinc lithié à partir de ces analyses DRX.

Dans le but de confirmer que la quantité de lithium stockée lors du précyclage provoquerait des changements significatifs des pics de la phase γ (que ce soit par insertion dans la maille ou par appauvrissement en Zn de la maille), il est possible d'estimer le nombre d'atomes de lithium par atome de zinc à l'aide des données électrochimiques obtenues à partir de la **figure IV.25b**. En effet, on sait que la capacité de lithiation est de 1,17 mAh en absolue lors de la phase d'activation (précyclage). Cette capacité équivaut en terme de charge à 4,2 C. Or, la masse du dépôt de la phase γ est de $13,35 \cdot 10^{-3}$ g. On assimile la phase γ à la formule brute $\text{Ni}_{10}\text{Zn}_{42}$. La masse d'un atome de nickel et de zinc sont respectivement de $9,746 \cdot 10^{-23}$ g et $10,86 \cdot 10^{-23}$ g. Donc la masse d'une maille élémentaire est égale à $10 \times 9,746 \cdot 10^{-23} + 42 \times 10,86 \cdot 10^{-23} = 553,58 \cdot 10^{-23}$ g.

Il y a donc $13,35 \cdot 10^{-3} / 553,58 \cdot 10^{-23} \approx 2,4 \cdot 10^{18}$ mailles élémentaires. Si l'on suppose que pour chaque maille, un unique atome de lithium est introduit, on a donc $2,4 \cdot 10^{18}$ atomes de lithium, or 1 C correspond à $6,24 \cdot 10^{18}$ charges élémentaires. Il faut donc $2,4 \cdot 10^{18} / 6,24 \cdot 10^{18} \approx 0,38$ C. Si l'on compare cette valeur à celle de 4,2 C obtenue lors du précyclage, il aurait fallu donc qu'il y ait environ 11 atomes de lithium par maille élémentaire de $\text{Ni}_{10}\text{Zn}_{42}$, soit 0,26 atome de lithium par atome de zinc si l'ensemble de la charge est dédié à la lithiation (soit environ 1 Li pour 4 Zn). Or, 11 atomes de lithium s'insérant par maille élémentaire ou un appauvrissement de 4 Zn pour 1 Li induisent nécessairement une modification du paramètre de maille similaire à celle observée pour le ZnNi_{DHT} imprégné au Li fondu (voir **fig.IV.19**). De plus, lors de l'imprégnation au Li fondu, des pics DRX confirment la formation d'une phase de LiZn, or en **figure IV.26a**, on n'observe pas de pic bien défini et clair à l'angle $40,99^\circ$ (pic le plus intense de la phase LiZn). Cependant, un **Pment** est présent entre $\sim 38^\circ$ et 42° (voir **figure IV.26a**). Or, cet intervalle regroupe les principaux pics des différents alliages formés lors d'une lithiation électrochimique du Zn (qui sont LiZn_4 , Li_2Zn_5 , LiZn_2 , Li_2Zn_3 et LiZn). [36] Une analyse plus affinée de ces angles et un traitement par déconvolution des pics sont nécessaires pour déterminer avec précision l'origine de cet épaulement. Cela permettrait éventuellement de confirmer la formation d'alliage de lithium de zinc lors du précyclage électrochimique. À la lumière de ces observations, nous supposons que l'activation consiste en un phénomène de surface qui n'affecte pas la structure de la phase γ et il ne s'agit donc pas d'un phénomène d'insertion dans cette phase. Pour confirmer et déterminer la présence et la nature des alliages de zinc lithié, des analyses par XPS (Spectrométrie photoélectronique X) et Raman peuvent être préconisées.

D'autre part, le pic du lithium sur les cycles avancés démontre la présence de lithium résiduel. Cela indique donc que la valeur de CE de 100 % ne signifie pas que l'ensemble du

lithium métallique est dissout lors de la décharge. En outre, cette observation est un argument supplémentaire à l'idée qu'une partie de la capacité est potentiellement fournie par le lithium allié au zinc produit lors de l'activation.

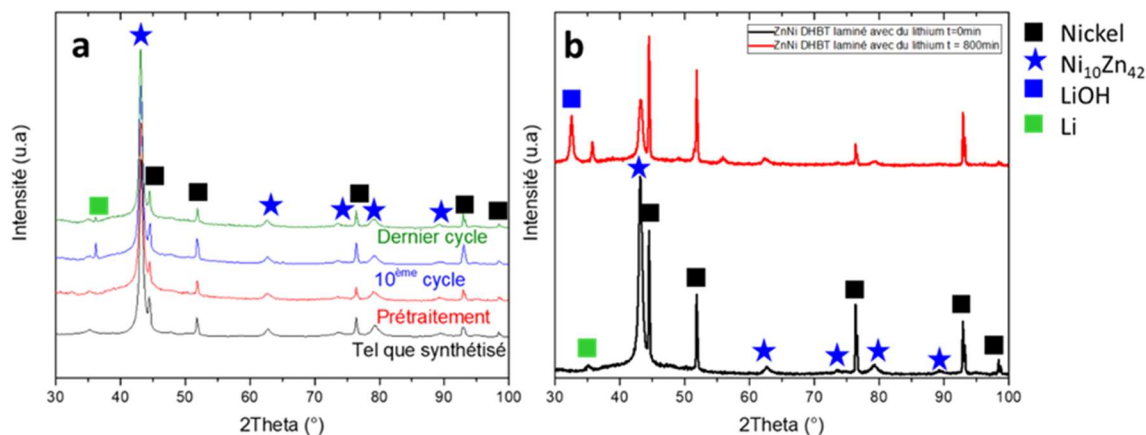


Figure IV.26. (a) Diffractogrammes de l'électrode de ZnNi_{DHBT} à différentes périodes du cyclage. (b) Diffractogramme d'une électrode de ZnNi_{DHBT} laminée avec du lithium.

Pour évaluer la réactivité du lithium avec le zinc de la phase γ , et ainsi éliminer l'éventualité de potentielles réactions entre du Li et du ZnNi_{DHBT} par simple contact, nous avons laminé une électrode de ZnNi_{DHBT} avec un morceau de lithium qui recouvre l'ensemble de la surface du film. Nous avons ensuite effectué des analyses DRX (**figure IV.26b**) à $t=0$ min, correspondant au moment où le lithium a été laminé sur l'électrode, et $t=800$ min après le laminage. On constate qu'aucun changement ne concerne les pics de la phase γ . Seule l'apparition d'un pic de LiOH est observée. La mise en contact du lithium avec l'électrode et la lithiation par électrochimie ne permettent pas d'accéder au zinc présent dans la masse de la phase γ . Ainsi, seul le processus d'imprégnation au lithium fondu donne accès au zinc dans la structure de la phase γ . On peut donc en déduire que cela est rendu possible grâce à la température élevée appliquée lors de ces expériences ($\sim 300^\circ\text{C}$) et/ou à l'état liquide du lithium. Lors du processus électrochimique, un phénomène différent prend lieu. La lithiation du Zn qu'on observe électrochimiquement (voir **figure IV.25b**) peut passer par la déstructuration de la phase γ (désalliage) qui conduit à la formation d'alliage de zinc lithié et de Ni. Cependant aucun pic d'alliage de zinc lithié n'est clairement observable sur les résultats des analyses DRX effectuées. Comme mentionné précédemment, pour vérifier ces hypothèses, des analyses DRX plus poussées sont nécessaires ainsi que des caractérisations XPS et Raman sont à envisager.

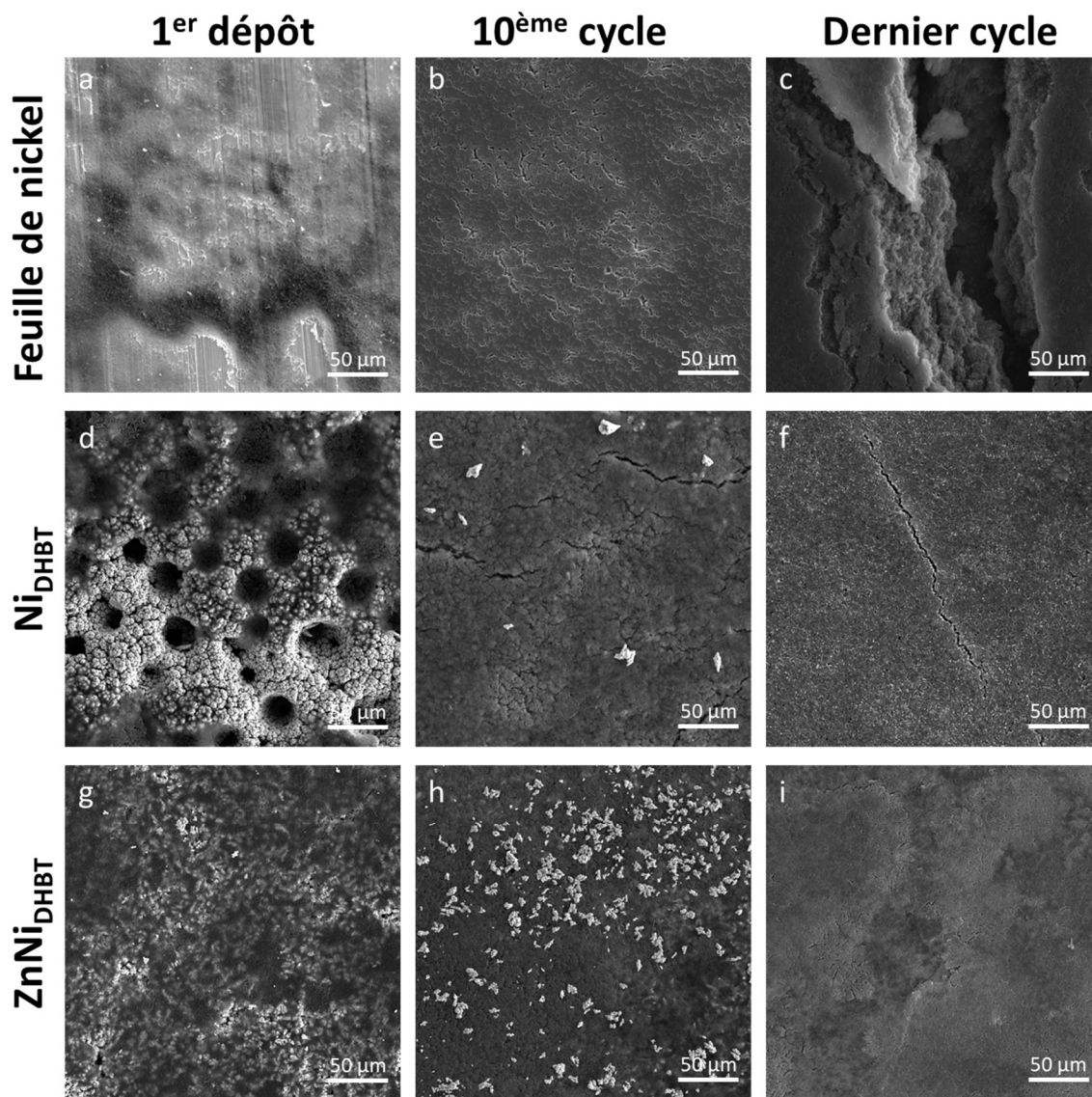


Figure IV.27. Images MEB post-mortem de (a,b,c) la feuille de nickel, (d,e,f) Ni_{DHBT} et (g,h,i) ZnNi_{DHBT} lors du (a,d,g) 1^{er} dépôt de lithium, du (b,e,h) 10^{ème} cycle et au (c,f,i) cycle où l'on observe une chute drastique des performances du cyclage à 2 mA/cm² et 1 mAh/cm².

Pour supporter ces analyses DRX, des images MEB post-mortem d'électrodes de ZnNi_{DHBT} à différents moments du cyclage ont été effectuées et sont présentées à la **figure IV.27**. Les **figures IV.27a, 27d et 27g** présentent les différents substrats lors du premier dépôt de Li. On remarque que le dépôt de lithium est plus homogène dans le cas du ZnNi_{DHBT}, alors que celui-ci est plus rugueux pour les deux autres substrats. Le même constat est possible sur les autres étapes du cyclage. Cependant, un phénomène de craquellement dû à une accumulation du dépôt de lithium de plus en plus poreux est observable au cours des cycles les plus avancés pour les

substrats 2D et 3D de nickel (**figures IV.27b-c et 27e-f**). Ce phénomène s'accroît au cours du cyclage et il est plus important dans le cas de la feuille de nickel. On peut alors supposer que la morphologie de l'électrode de Ni_{DHBt} permet de ralentir l'apparition de ces craquellements. Celle-ci peut être attribuée à la porosité de l'électrode qui conduit à une meilleure tenue mécanique du dépôt. En effet, on peut constater que le lithium est en partie déposé dans la porosité (**fig. IV.27d**) ce qui permet une meilleure stabilité du dépôt.

Le $\text{ZnNi}_{\text{DHBt}}$ octroie au dépôt de lithium une meilleure homogénéité et une texture plus lisse sans porosité apparente. Cependant, on observe une accumulation du lithium en surface au cours du cyclage (**fig. IV.27h et 27i**), ce qui est contre intuitif avec les résultats électrochimiques obtenus notamment par rapport à la CE de 100 %, mais en accord avec les analyses DRX précédentes. Ceci mène à envisager une autre source de capacité que le lithium métallique. Comme supposé dans les parties précédentes, l'une des possibilités est qu'une lithiation du Zn en surface effectuée lors du précyclage peut être la source de cette capacité supplémentaire, sans qu'on puisse détecter de modification du paramètre de maille de la phase γ . Il n'en reste pas moins que le $\text{ZnNi}_{\text{DHBt}}$ améliore la morphologie du dépôt le rendant plus homogène et dense. Aussi, on peut envisager que ce réservoir de lithium cumulé au fur et à mesure du cyclage est plus facilement récupérable, parce qu'il est plus dense et homogène. Ainsi, comme suggéré par Wagemaker et coll. [33], une réserve de Li métallique mort est accumulée, et peut être utilisée dans les cycles subséquents parce qu'elle est reconnectée pendant le dépôt. Cette explication ne peut être maintenue que si la perte de capacité due à la formation irréversible de SEI est faible. Or, on observe ici que le lithium accumulé est lisse, dense et homogène, supportant ainsi l'hypothèse d'une SEI stable. Cependant, cette explication est suffisante pour l'ensemble des conditions de cyclage étudiées (2 mA/cm^2 3 mA h/cm^2 , 5 mA/cm^2 1 mA h/cm^2 et 2 mA/cm^2 5 mA h/cm^2) à l'exception de la condition 2 mA/cm^2 1 mA h/cm^2 (voir **figure IV.21**). En effet, lors des premiers cycles des CE inférieures à 100 % sont observées hormis pour l'électrode cyclée à 2 mA/cm^2 1 mA h/cm^2 qui enregistre des CE de 100 % dès les premiers cycles. Ainsi, il reste nécessaire d'identifier d'autres phénomènes susceptibles d'expliquer l'ensemble de ces résultats.

4. Conclusion

L'étude développée dans cette partie a montré que la technique de dépôt par DHBT est une méthode efficace et modulable pour l'élaboration de matériaux structurants à base de métaux pour les anodes de lithium métallique. En fonction de la composition du bain électrolytique, des courants et des temps de dépôt appliqués, différents films ont été synthétisés. Nous avons pu améliorer l'affinité avec le lithium en faisant varier la composition des films et en y ajoutant du zinc. L'ensemble des ratios des précurseurs de Zn/Ni explorée (hormis 1/0 et 0/1) conduisent à la formation de la phase γ ($\text{Ni}_{10}\text{Zn}_{42}$) du diagramme de phase Ni-Zn. Ainsi, trois types d'électrodes sont obtenues : Ni_{DHBT} , $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ et Zn_{DHBT} .

Les propriétés lithiophiles des différents dépôts ont été mises en évidence par un test de mouillabilité au lithium fondu. La cinétique de diffusion du lithium fondu à la surface du substrat permet de rendre compte de l'affinité de chaque structure avec le lithium. Le lithium fondu diffuse sur les deux substrats contenant du zinc, mais aucune diffusion n'est observée sur le substrat de nickel. Cependant, la diffusion est légèrement plus lente dans le cas du $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$. On peut classer comme suit les différents matériaux par ordre d'affinité croissant avec le lithium : $\text{Ni}_{\text{DHBT}} < \text{ZnNi}_{\text{DHBT}} < \text{Zn}_{\text{DHBT}}$. Le contact du lithium fondu avec les substrats de $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ et Zn_{DHBT} conduit à la formation d'un alliage de LiZn. Dans le cas du $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$, le zinc provient de la phase γ . La lithiation appauvrit donc en zinc cette phase jusqu'à atteindre une composition atomique de 69 % en zinc conduisant à une diminution du paramètre de maille, mais tout en maintenant la même structure. Celle-ci est métastable, car cette composition est en dehors de la zone de stabilité de la phase γ .

Du point de vue des performances électrochimiques, tout d'abord, le dépôt de Ni_{DHBT} a démontré une plus-value intéressante par rapport à un substrat de nickel 2D. En effet, il a permis d'améliorer considérablement la cyclabilité du lithium en atteignant une CE autour de 93 % pendant une centaine de cycles à une densité de courant de 2 mA/cm^2 et une capacité de 1 mAh/cm^2 . On peut donc conclure que la structuration d'un substrat 3D par DHBT permet d'améliorer les performances électrochimiques.

Cependant, à forte densité de courant (5 mA/cm^2), le Ni_{DHBT} a une cyclabilité inférieure à celle d'une feuille de nickel. Ce qui n'est pas le cas du $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$. En effet, cette formulation d'électrode possède une CE de 100 % pendant plus de 550 cycles à 2 mA/cm^2 et 1 mAh/cm^2 , mais il présente la même valeur de CE à 5 mA/cm^2 et 1 mAh/cm^2 sur 140 cycles. Quant au Zn_{DHBT} , sa cyclabilité est la moins bonne, et cela, même en comparaison avec la feuille de nickel. On peut

donc ranger les électrodes par ordre de performances électrochimiques comme suit : $\text{Zn}_{\text{DHBT}} < \text{Ni} < \text{Ni}_{\text{DHBT}} < \text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$.

Il a pu aussi être mis en évidence que la porosité et le précyclage électrochimique ont une importance majeure sur la bonne tenue au cyclage du $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$. Ainsi, l'absence de précyclage et la diminution drastique de sa porosité (à ~20%) conduisent à une diminution significative des performances électrochimiques notamment en termes de durée de vie de l'électrode. En outre, les bonnes performances du $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ sont possiblement liées au phénomène de lithiation du zinc à la surface de l'électrode.

Cependant, les analyses post-mortem des électrodes à différents moments du cyclage n'ont pas permis de mettre en évidence des arguments structurels et/ou morphologiques clairs qui expliqueraient la CE de 100 %, ni la bonne cyclabilité de l'électrode. Des analyses plus approfondies de la surface de l'électrode par XPS et Raman sont envisageables pour mieux comprendre le comportement de celle-ci. Des études électrochimiques plus approfondies par voltampérométrie cyclique ou linéaire permettraient aussi de mieux comprendre les mécanismes électrochimiques mis en jeu.

Aussi, il serait sans doute possible d'améliorer encore ces performances si la morphologie octroyée à l'électrode de ZnNi par la méthode DHBT est préservée lors de l'assemblage en cellule. Un traitement thermique dans le but d'augmenter la tenue mécanique du matériau est donc à préconiser.

Références bibliographiques

- [1] Liu, Y., Lin, D., Liang, Z., Zhao, J., Yan, K., & Cui, Y. (2016). *Lithium-coated polymeric matrix as a minimum volume-change and dendrite-free lithium metal anode*. Nature Communications, 7, 10992. doi:10.1038/ncomms10992
- [2] Zhang, R., Li, Y., Qiao, L., Li, D., Deng, J., Zhou, J., ... Kong, B. (2021). *Atomic layer deposition assisted superassembly of ultrathin ZnO layer decorated hierarchical Cu foam for stable lithium metal anode*. Energy Storage Materials, 37, 123–134. doi:10.1016/j.ensm.2021.01.028
- [3] Cha, E., Patel, M. D., Park, J., Hwang, J., Prasad, V., Cho, K., & Choi, W. (2018). *2D MoS₂ as an efficient protective layer for lithium metal anodes in high-performance Li–S batteries*. Nature Nanotechnology, 13(4), 337–344. doi:10.1038/s41565-018-0061-y
- [4] Ye, H., Liu, X. Y., & Hong, H. (2008). *Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding—A review*. Journal of Materials Processing Technology, 200(1-3), 12–24. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.10
- [5] Huang, K., Li, Z., Xu, Q., Liu, H., Li, H., & Wang, Y. (2019). *Lithiophilic CuO Nanoflowers on Ti-Mesh Inducing Lithium Lateral Plating Enabling Stable Lithium-Metal Anodes with Ultrahigh Rates and Ultralong Cycle Life*. Advanced Energy Materials, 9(19), 1900853. doi:10.1002/aenm.201900853
- [6] Jilani, A., Abd Ke, X., Cheng, Y., Liu, J., Liu, L., Wang, N., Liu, J., ... Guo, Z. (2018). *Hierarchically Bicontinuous Porous Copper as Advanced 3D Skeleton for Stable Lithium Storage*. ACS Applied Materials & Interfaces, 10(16), 13552–13561. doi:10.1021/acsami.8b01978el-wahab
- [7] M. S., & Hammad, A. H. (2017). *Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating*. Modern Technologies for Creating the Thin-Film Systems and Coatings. doi:10.5772/65702
- [8] Brissot, C., Rosso, M., Chazalviel, J.-N., & Lascaud, S. (1999). *Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells*. Journal of Power Sources, 81-82, 925–929. doi:10.1016/s0378-7753(98)00242-0
- [9] Yang, C.-P., Yin, Y.-X., Zhang, S.-F., Li, N.-W., & Guo, Y.-G. (2015). *Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes*. Nature Communications, 6(1). doi:10.1038/ncomms9058

- [10] Liu, Y., Zhai, Y., Xia, Y., Li, W., & Zhao, D. (2021). *Recent Progress of Porous Materials in Lithium-Metal Batteries*. Small Structures, 2(5), 2000118. doi:10.1002/ssstr.202000118
- [11] Zhao, F., Zhou, X., Deng, W., & Liu, Z. (2019). *Entrapping lithium deposition in lithiophilic reservoir constructed by vertically aligned ZnO nanosheets for dendrite-free Li metal anodes*. Nano Energy. doi:10.1016/j.nanoen.2019.04.087
- [12] Hao, M., Charbonneau, V., Fomena, N. N., Gaudet, J., Bruce, D., Garbarino, S., ... Guay, D. (2019). *Hydrogen Bubble Templating of Fractal Ni catalysts for Water Oxidation in Alkaline Media*. ACS Applied Energy Materials. doi:10.1021/acsaem.9b00860
- [13] Griffin, Paul J., Lance R. Lewand and Doble. "UNDERSTANDING CORROSIVE SULFUR PROBLEMS IN ELECTRIC APPARATUS." (2007).
- [14] Sun, K., Su, D., Zhang, Q., Bock, D. C., Marschilok, A. C., Takeuchi, K. J., ... Gan, H. (2015). *Interaction of CuS and Sulfur in Li-S Battery System*. Journal of The Electrochemical Society, 162(14), A2834–A2839. doi:10.1149/2.1021514jes
- [15] Liang, X., Pang, Q., Kochetkov, I. R., Sempere, M. S., Huang, H., Sun, X., & Nazar, L. F. (2017). *A facile surface chemistry route to a stabilized lithium metal anode*. Nature Energy, 2(9), 17119. doi:10.1038/nenergy.2017.119
- [16] Yan, K., Lu, Z., Lee, H.-W., Xiong, F., Hsu, P.-C., Li, Y., ... Cui, Y. (2016). *Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth*. Nature Energy, 1(3), 16010. doi:10.1038/nenergy.2016.10
- [17] Wang, J., Wang, H., Xie, J., Yang, A., Pei, A., Wu, C.-L., ... Cui, Y. (2018). *Fundamental study on the wetting property of liquid lithium*. Energy Storage Materials, 14, 345–350. doi:10.1016/j.ensm.2018.05.021
- [18] Yan, K., Lu, Z., Lee, H.-W., Xiong, F., Hsu, P.-C., Li, Y., ... Cui, Y. (2016). *Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth*. Nature Energy, 1(3), 16010. doi:10.1038/nenergy.2016.10
- [19] Varzi, A., Mattarozzi, L., Cattarin, S., Guerriero, P., & Passerini, S. (2017). *3D Porous Cu-Zn Alloys as Alternative Anode Materials for Li-Ion Batteries with Superior Low T Performance*. Advanced Energy Materials, 8(1), 1701706. doi:10.1002/aenm.201701706
- [20] Okamoto, H. (2012). *Ni-Zn (Nickel-Zinc)*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 34(2), 153–153. doi:10.1007/s11669-012-0154-5
- [21] Elisabeth Chassaing, *Alliages électrodéposés*, disponible dans le technique d'ingénieur, réf : M1 620 (2006).
- [22] L.V. Volkov, B.P. Yur'ev, Russian Transactions of LPI, 1970, p. 90.

- [23] Ashassi-Sorkhabi, H., Hagrah, A., Parvini-Ahmadi, N., & Manzoori, J. (2001). *Zinc–nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current*. Surface and Coatings Technology, 140(3), 278–283. doi:10.1016/s0257-8972(01)01032-5
- [24] A.G. Malaruka et V.D. Melihov, *Change in the Structure and Properties of the γ -Phase of a Nickel-Zinc System*, Proc. Nucl. Phys. Inst., Akad. Nauk Kazakh, SSR, 9, 78-87 (1969). (Crys Structure; Experimental)
- [25] Ghaziof, S., & Gao, W. (2014). *Electrodeposition of single gamma phased Zn–Ni alloy coatings from additive-free acidic bath*. Applied Surface Science, 311, 635–642. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.127
- [26] Cheon, S.-E., Ko, K.-S., Cho, J.-H., Kim, S.-W., Chin, E.-Y., & Kim, H.-T. (2003). *Rechargeable Lithium Sulfur Battery*. Journal of The Electrochemical Society, 150(6), A800. doi:10.1149/1.1571533
- [27] RYU, H., AHN, H., KIM, K., AHN, J., LEE, J., & CAIRNS, E. (2005). *Self-discharge of lithium–sulfur cells using stainless-steel current-collectors*. Journal of Power Sources, 140(2), 365–369. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.08.03
- [28] Ryu, H.-S., Ahn, H.-J., Kim, K.-W., Ahn, J.-H., Cho, K.-K., Nam, T.-H., ... Cho, G.-B. (2006). *Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature*. Journal of Power Sources, 163(1), 201–206. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.12.06
- [29] Kim, H. S., Jeong, T.-G., Choi, N.-S., & Kim, Y.-T. (2013). *The cycling performances of lithium–sulfur batteries in TEGDME/DOL containing LiNO_3 additive*. Ionics, 19(12), 1795–1802. doi:10.1007/s11581-013-0943-9
- [30] Xu, Y., Menon, A. S., Harks, P. P. R. M. L., Hermes, D. C., Haverkate, L. A., Unnikrishnan, S., & Mulder, F. M. (2018). *Honeycomb-like porous 3D nickel electrodeposition for stable Li and Na metal anodes*. Energy Storage Materials, 12, 69–78. doi:10.1016/j.ensm.2017.11.011
- [31] Ye, Y., Liu, Y., Wu, J., & Yang, Y. (2020). *Lithiophilic Li-Zn alloy modified 3D Cu foam for dendrite-free lithium metal anode*. Journal of Power Sources, 472, 228520. doi:10.1016/j.jpowsour.2020.22852
- [32] Yan, C., Xu, T., Ma, C., Zang, J., Xu, J., Shi, Y., ... Wang, Y. (2019). *Dendrite-Free Li Metal Plating/Stripping Onto Three-Dimensional Vertical-Graphene@Carbon-Cloth Host*. Frontiers in Chemistry, 7. doi:10.3389/fchem.2019.00714

- [33] Wang, C., Liu, M., Thijs, M., Ooms, F.G.B., Ganapathy, S., Wagemaker, M.(2021). *High dielectric barium titanate porous scaffold for efficient Li metal cycling in anode-free cells*. Nat Commun, 12(1), 6536. doi:10.1038/s41467-021-26859-8
- [34] Adams, B. D., Zheng, J., Ren, X., Xu, W., & Zhang, J.-G. (2017). *Accurate Determination of Coulombic Efficiency for Lithium Metal Anodes and Lithium Metal Batteries*. Advanced Energy Materials, 8(7), 1702097. doi:10.1002/aenm.201702097
- [35] Jiao, S., Zheng, J., Li, Q., Li, X., Engelhard, M. H., Cao, R., ... Xu, W. (2018). *Behavior of Lithium Metal Anodes under Various Capacity Utilization and High Current Density in Lithium Metal Batteries*. Joule, 2(1), 110–124. doi:10.1016/j.joule.2017.10.007
- [36] Hwa, Y., Sung, J. H., Wang, B., Park, C.-M., & Sohn, H.-J. (2012). *Nanostructured Zn-based composite anodes for rechargeable Li-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry, 22(25), 12767. doi:10.1039/c2jm31776a
- [37] Liu, Y., Qin, X., Zhang, S., Zhang, L., Kang, F., Chen, G., ... Li, B. (2019). *A scalable slurry process to 3D lithiophilic and conductive framework for high performance lithium metal anode*. Journal of Materials Chemistry A. doi:10.1039/c9ta01929d

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse visait en premier lieu à élaborer et tester des matrices structurantes afin d'améliorer la cyclabilité du lithium. Cet objectif a été atteint. Ainsi, nous avons pu améliorer les performances des électrodes de lithium en comparaison à un substrat 2D en utilisant des structures de fibres de carbone (TFP et EP40) et des films métalliques obtenues par électrodépôt par modèle de bulles d'hydrogène (Ni_{DHBT} , et $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$). En second lieu, nous avons voulu démontrer l'intérêt de la dilatométrie électrochimique dans la compréhension des mécanismes de défaillance des électrodes de Li métal. Cette démarche a également été concluante dans l'étude des substrats carbonés. Cependant, des difficultés tant dans la réalisation de certains objectifs (comme l'imprégnation au lithium fondu des papiers de carbone) que dans la compréhension et l'explication des performances des électrodes, en particulier métalliques, n'ont pu aboutir.

Tout d'abord, l'utilisation pour la première fois de la dilatométrie électrochimique *operando* pour mesurer exclusivement les variations de l'électrode de lithium a pu être réalisée. Cette technique, couplée à des observations au microscope optique (*operando*), a permis d'expliquer la plus-value des papiers carbonés TFP et EP40 sur le cyclage du Li métallique. Pour une électrode 2D à base de cuivre, les résultats dilatométriques montrent que la formation de dendrites de lithium se produit très tôt lors du cyclage (2^{ème} cycle), et conduit à un dépôt poreux et à un effondrement rapide de l'électrode. Il a pu être démontré que les papiers carbonés permettent un dépôt du lithium à l'intérieur de la porosité fournissant un délai à la défaillance des électrodes. En effet, il a été observé qu'une fois le dépôt prenant place à la surface du papier carboné (au bout d'une quinzaine de cycles pour le TFP), un comportement similaire au substrat 2D de cuivre est constaté. Aussi, une plus grande surface spécifique du substrat EP40 conduit à l'observation d'un dépôt plus uniforme du lithium par microscopie optique *operando*, permettant une meilleure tenue au cyclage que TFP. Cependant, la formation de Li mort n'est pas totalement empêchée, comme le suggère l'augmentation continue au cours du cycle de l'expansion irréversible cumulée de l'électrode et de la capacité irréversible cumulée correspondante. L'impact de l'électrolyte utilisé sur les variations de volume du papier contenant du graphite a aussi été étudié. Les tentatives d'imprégnation au lithium fondu des tissus carbonés ayant échoué du fait de leur faible résistance thermique, nous nous sommes orientés vers des substrats plus résistants à base métallique.

Ainsi, des films poreux de Ni, Zn et Zn/Ni ont été élaborés en utilisant une méthode d'électrodépôt par modèle de bulles d'hydrogène (DHBT). Le travail d'optimisation des caractéristiques (épaisseurs, porosité, tailles de pores, stabilité mécanique, composition) des matrices métalliques a démontré la simplicité et l'adaptabilité de cette technique de synthèse. Nous avons pu synthétiser des films dont les compositions en zinc et en nickel varient, tout en possédant des porosités et des épaisseurs similaires. Le dépôt du film de $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ mène à la formation d'une phase γ de stœchiométrie $\text{Ni}_{10}\text{Zn}_{42}$ alors que les deux autres matrices métalliques sont composées de nickel et zinc purs. Le principal intérêt d'utiliser ce matériau en tant que matrice pour le cyclage est de pouvoir profiter de la stabilité mécanique du nickel et de la lithiophilie du zinc. La lithiophilie des différents substrats a pu être évaluée par un suivi cinétique de la diffusion du lithium fondu et l'ordre d'affinité obtenu est le suivant $\text{Ni}_{\text{DHBT}} \ll \text{ZnNi}_{\text{DHBT}} < \text{Zn}_{\text{DHBT}}$. Les analyses DRX du $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ imprégné au lithium fondu démontrent que la formation de LiZn appauvrit en zinc la phase γ jusqu'en dessous de sa limite d'existence décrite par le diagramme de phase Ni-Zn, conduisant à une diminution du paramètre de maille, tout en maintenant la même structure. Ces résultats confirment la stabilité d'une telle structure face à la formation d'alliage de zinc lithié. Ainsi, l'intérêt de former un alliage de Ni-Zn a pu être démontré.

L'évaluation des performances électrochimiques des substrats métalliques a permis deux principaux constats. Premièrement, la porosité octroyée par le DHBT au Ni permet une amélioration de la cyclabilité du lithium par rapport à la feuille de nickel 2D. Deuxièmement, le $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ obtient des résultats au cyclage exceptionnels avec une efficacité coulombique de 100 % pendant plus de 550 cycles à une densité de courant de 2 mA cm^{-2} pour une capacité de 1 mAh/cm^2 , alors que le Zn_{DHBT} enregistre une faible cyclabilité ($\text{CE} < 80 \%$ sur une dizaine de cycles). Ces observations confirment l'impact de la phase γ sur la cyclabilité du lithium. Aussi, elle tend à confirmer qu'il est préférable de privilégier des matériaux hybrides dont la composition permet d'allier sagement plusieurs propriétés intéressantes. Néanmoins l'obtention d'une efficacité coulombique de 100 % est un phénomène singulier, d'autant plus que des traces de lithium résiduel en MEB et en DRX sont observées au cours du cyclage. Toutefois, diverses pistes d'explication (pouvant se compléter et se combiner) sont proposées telles que la reconnexion de lithium mort issu des cycles précédents ou encore la formation d'alliages de zinc-lithium lors du précyclage de l'électrode formant un réservoir de capacité latent utilisé au fur et à mesure du cyclage. Il a d'ailleurs été observé qu'en l'absence de précyclage ou de porosité suffisante, les performances de $\text{ZnNi}_{\text{DHBT}}$ sont nettement amoindries. Cependant, l'origine et les mécanismes d'une telle cyclabilité restent non élucidés et des analyses structurales, morphologiques, chimiques et électrochimiques supplémentaires sont nécessaires pour les clarifier.

Les études réalisées lors de cette thèse ont frayé un chemin vers d'éventuels futurs travaux sur les électrodes de lithium métal. L'utilisation de la dilatométrie sur les substrats carbonés a démontré l'intérêt de cette technique de caractérisation qui donne accès à des informations pertinentes encourageant ainsi son usage pour d'autres électrodes et en particulier pour les matrices métalliques développées lors de cette thèse. L'étude de l'impact de l'électrolyte sur les variations de volume du lithium semble aussi intéressante considérant son influence notable sur les performances des électrodes de lithium. D'autres techniques d'analyse *operando* accessibles à l'échelle du laboratoire comme l'émission acoustique sont aussi recommandables. Pour conclure, la caractérisation et l'optimisation des électrodes de lithium dans un système complet Li-S (ou Li/NMC) sont les futurs objectifs à atteindre.