

Les batteries « tout solide »

Résumé Simple effet d'annonce ou réelle rupture technologique, force est de constater que les batteries « tout solide » semblent devoir révolutionner le stockage électrochimique de l'énergie. À partir de la description de la technologie « Li-métal tout solide », les contraintes en termes de matériaux et surtout d'interfaces électrochimiques contrôlant les transferts de charges entre les différents constituants sont présentées dans cet article. Le résumé des principaux résultats obtenus par une approche sciences des matériaux combinant aspect scientifiques et technologiques permet de justifier les différentes familles de matériaux utilisés et d'identifier leurs avantages et inconvénients. La dynamique autour de la thématique et les avancées déjà réalisées permettent de rester optimiste quant à l'arrivée prochaine de cette technologie sur le marché.

Mots-clés Énergie, stockage électrochimique, batteries tout solide, électrolytes solides, interfaces électrochimiques.

Abstract All-solid-state batteries

Whether it is an announcement or a real breakthrough, it is clear that all-solid-state lithium batteries are claimed to revolutionize the electrochemical storage of energy. In this article, the description of the technology is used to identify bottlenecks in terms of materials and electrochemical interfaces which govern charge carrier transfers between all components of the cell. The summary of main results obtained following a typical material sciences approach combining scientific and technologic aspects justifies selected materials and allows identifying pros and cons. The worldwide interest for this technology and recent advances allow being confident in the near future commercialization of all-solid-state batteries.

Keywords Energy, electrochemical storage, all-solid-state batteries, solid electrolytes, electrochemical interfaces.

Le contexte actuel autour du réchauffement climatique a incité la plupart des pays à développer des solutions permettant la production « décarbonée » de l'énergie. Si les pistes pour répondre à cette demande sont nombreuses, celles concernant l'électricité nécessitent de trouver des solutions permettant son stockage. À l'heure actuelle, les accumulateurs Li-ion (schématisés *figure 1a*) apparaissent comme la solution la plus adaptée pour répondre à la diversité des utilisations envisagées telles que le stockage stationnaire ou les véhicules électriques. S'ils présentent effectivement le meilleur compromis entre densité d'énergie (autonomie) et puissance (accélération ou vitesse de charge), ils utilisent un électrolyte liquide organique qui, inflammable, est à l'origine de problèmes de sécurité. Les exemples d'explosion de smartphone ou d'incendie de véhicules électriques, s'ils sont heureusement rares, illustrent les risques liés à l'utilisation des accumulateurs Li-ion à électrolyte liquide et sont à l'origine de restrictions drastiques tant dans leur stockage après production que dans leur acheminement vers les utilisateurs. L'optimisation des conditions de fonctionnement de ces accumulateurs a permis de limiter les risques mais entraîne des contraintes d'utilisation – régulation thermique, restriction de la vitesse de charge ou de la puissance délivrée par exemple – sans toutefois les supprimer.

Afin de répondre à la demande de systèmes permettant de fortes capacités de stockage pour des utilisations grand public et résoudre ces problèmes de sécurité, le remplacement de l'électrolyte liquide organique par un électrolyte solide ininflammable stable thermiquement apparaît comme la seule solution. Cette nouvelle technologie, dite « tout solide » (*figure 1b*), présente des avantages englobant, outre la résolution des problèmes de sécurité, l'augmentation de la gamme de températures de fonctionnement (aucune nécessité de refroidissement) et l'absence de risque de fuite [1]. Connue depuis des décennies, elle est longtemps restée

dans l'ombre suite aux difficultés scientifiques et verrous technologiques. C'est la découverte récente d'électrolytes solides présentant des conductivités proches de celles des liquides (*figure 1c*) qui a relancé l'intérêt pour cette technologie. Les progrès réalisés ont depuis été relayés par les industriels, principalement du secteur automobile, promettant la commercialisation imminente des premiers véhicules équipés de batteries tout solide supplantant les systèmes actuels. Si de réelles avancées ont été faites, la prudence reste de mise. L'émergence de nouveaux problèmes, notamment en matière d'interfaces et de leur tenue, lors de l'assemblage puis au cours du fonctionnement, montre que remplacer l'électrolyte liquide par un électrolyte solide implique de repenser dans son ensemble la constitution de la cellule, les techniques d'assemblage et la gestion des nouvelles contraintes lors du fonctionnement. Si les défis sont nombreux, le récent regain d'intérêt pour répondre à la demande de plus en plus pressante a permis de voir émerger des solutions dans chacun de ces domaines.

Les matériaux

Si l'argument « sécurité » est primordial, le développement des accumulateurs « tout solide » ne pourra être viable économiquement que s'il s'accompagne d'une maîtrise des coûts de fabrication (coût matière et procédés d'élaboration) et s'il permet un niveau de performances au moins équivalent à celui des accumulateurs Li-ion actuels. La comparaison des densités d'énergie des cellules complètes « tout solide » et conventionnelles montre ainsi la nécessité d'abandonner la configuration Li-ion et de remplacer l'électrode négative en graphite par du lithium métallique (*figure 1*). Le gain de capacité spécifique (de 372 mAh.g^{-1} pour le graphite à 3860 mAh.g^{-1} pour Li) permet de réduire d'autant l'encombrement de la négative et d'augmenter de 19 et 8 %

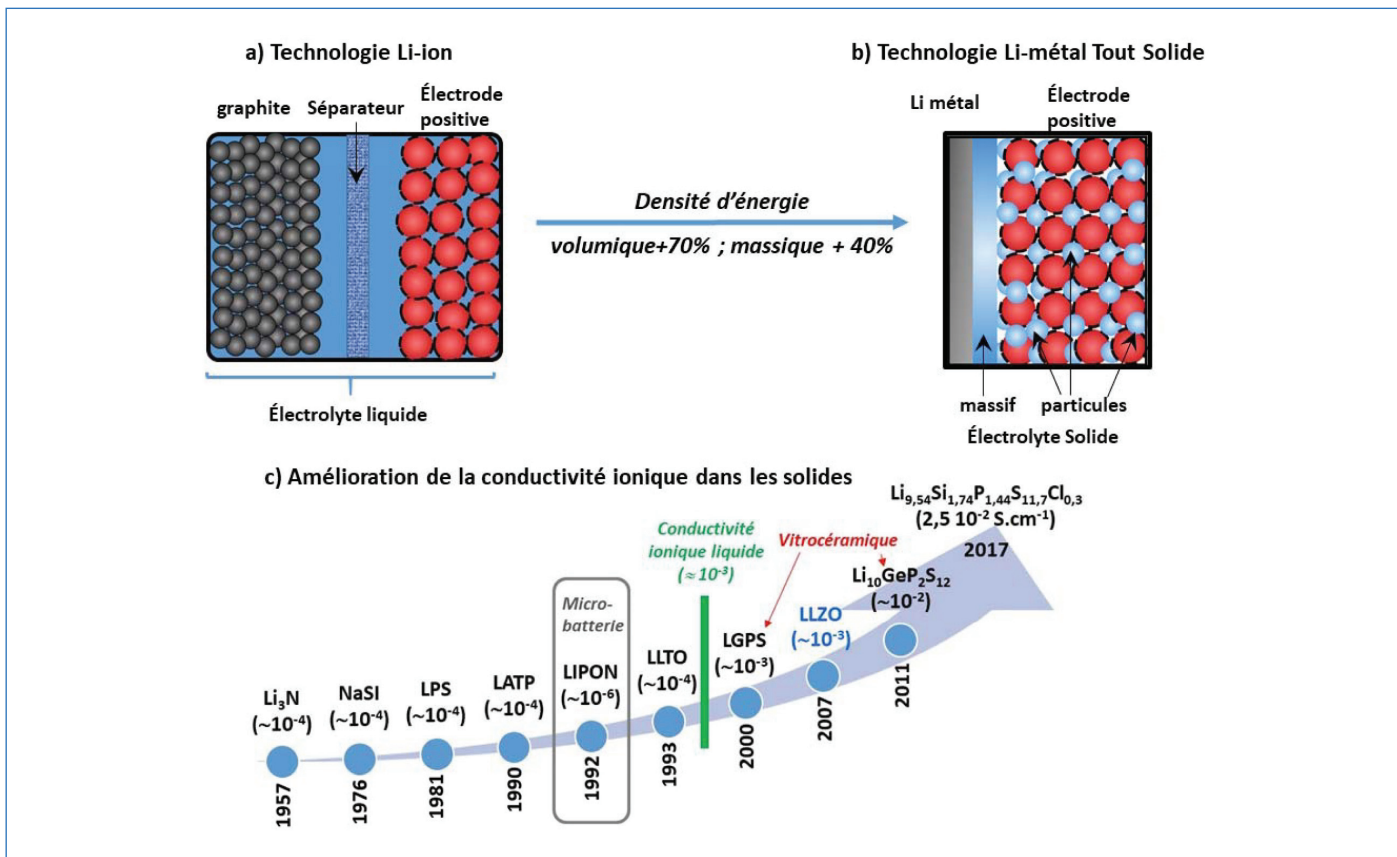


Figure 1 - Comparaison schématique des technologies Li-ion (a) et Li-métal tout solide (b). D'un point de vue performance (densité d'énergie volumique et massique), la configuration tout solide n'a de sens que si une électrode négative en Li-métal est utilisée. Pour supprimer les risques de courts-circuits internes dus à la croissance dendritique du lithium, à l'origine de l'abandon de la technologie Li-métal au profit de la technologie Li-ion, un massif d'électrolyte solide assurant un rôle de barrière mécanique est nécessaire. Le remplacement de l'électrolyte liquide (imprégnant l'ensemble de la cellule) par un électrolyte solide n'assurant aucune imprégnation, les interfaces sont limitées aux seuls contacts solide-solide. c) Historique de l'amélioration de la conductivité ionique des solides. Les verres et vitrocéramiques à base de soufre sont sélectionnés pour la technologie tout solide car présentant, à l'heure actuelle, les meilleures conductivités. Les composés de type grenat $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ (LLZO), bien que moins conducteurs que leurs homologues vitreux, sont sélectionnés en raison de leur grande stabilité (électro)chimique.

respectivement les densités volumique et massique [1]. Du côté de l'électrode positive, l'adaptation aux contraintes du « tout solide » des matériaux actifs développés et optimisés depuis des décennies pour les systèmes Li-ion (tels que les lamellaires LCO ou NMC) est privilégiée, au moins dans une première étape permettant de valoriser les filières de fabrication actuelle. Dans une seconde étape, afin d'accroître la densité d'énergie, et grâce à la stabilité électrochimique des électrolytes solides, le recours à des matériaux fonctionnant à des potentiels élevés comme le spinelle $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ sera envisagé. Dans le domaine des matériaux, c'est donc bien l'électrolyte qui, depuis des décennies, a été le point bloquant au développement de la technologie tout solide. Les progrès dans le domaine de la conduction ionique des solides ont ainsi gouverné les avancées de cette technologie (figure 1c) jusqu'à la découverte de matériaux présentant des conceptions proches de celles des liquides. Ces progrès ne seront pas détaillés ici et seuls les électrolytes optimisés et présélectionnés comme candidats à la réalisation des accumulateurs « tout solide », à savoir oxydes cristallisés et verres ou vitrocéramiques à base de soufre, sont présentés.

Électrolytes oxydes

Concernant les oxydes cristallisés, si des matériaux présentant des conceptions ioniques satisfaisantes ou une bonne stabilité vis-à-vis du lithium ont été rapportés depuis des décennies (figure 1c), ce n'est que récemment que des compromis entre stabilité et conductivité ont été découverts. Ainsi, bien que les

composés à structure type $LiSiCON$ ($Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP) ou vitrocéramiques oxydes de type $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ (LAGP) présentent une conductivité ionique de l'ordre de 0,1 mS/cm, ils sont facilement réduits au contact du lithium métallique et ne peuvent donc pas être utilisés. À l'inverse, le LIPON ($Li_xPO_yN_z$) est stable vis-à-vis du lithium et a donc été utilisé dans des systèmes tout solide commercialisés, mais sa faible conductivité intrinsèque (10^{-6} S/cm) a restreint son utilisation au domaine des micro-batteries qui, caractérisées par un assemblage de couches minces pour une épaisseur totale ne dépassant pas quelques dizaines de micromètres, permettent de compenser la faible conductivité ionique. Si ces caractéristiques peuvent être considérées comme un avantage pour certaines applications, les capacités (surfaciées) délivrées sont extrêmement limitées (100 à 200 $\mu Ah \cdot cm^{-2}$) et en tout cas bien éloignées des valeurs nécessaires pour les applications telles que véhicules électriques ou stockage stationnaire.

C'est finalement récemment qu'un compromis a été trouvé avec les composés à structure de type grenat de la famille $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. La variété cubique classiquement stabilisée à haute température présente en effet des chemins de diffusion des ions Li^+ permettant d'atteindre des conductivités élevées [2]. Type structural commun à beaucoup de systèmes chimiques, le choix d'éléments non actifs permet d'assurer la stabilité vis-à-vis du lithium, mais aussi de stabiliser à température ambiante la variété cubique conductrice. Les études reportées montrent qu'un optimum est

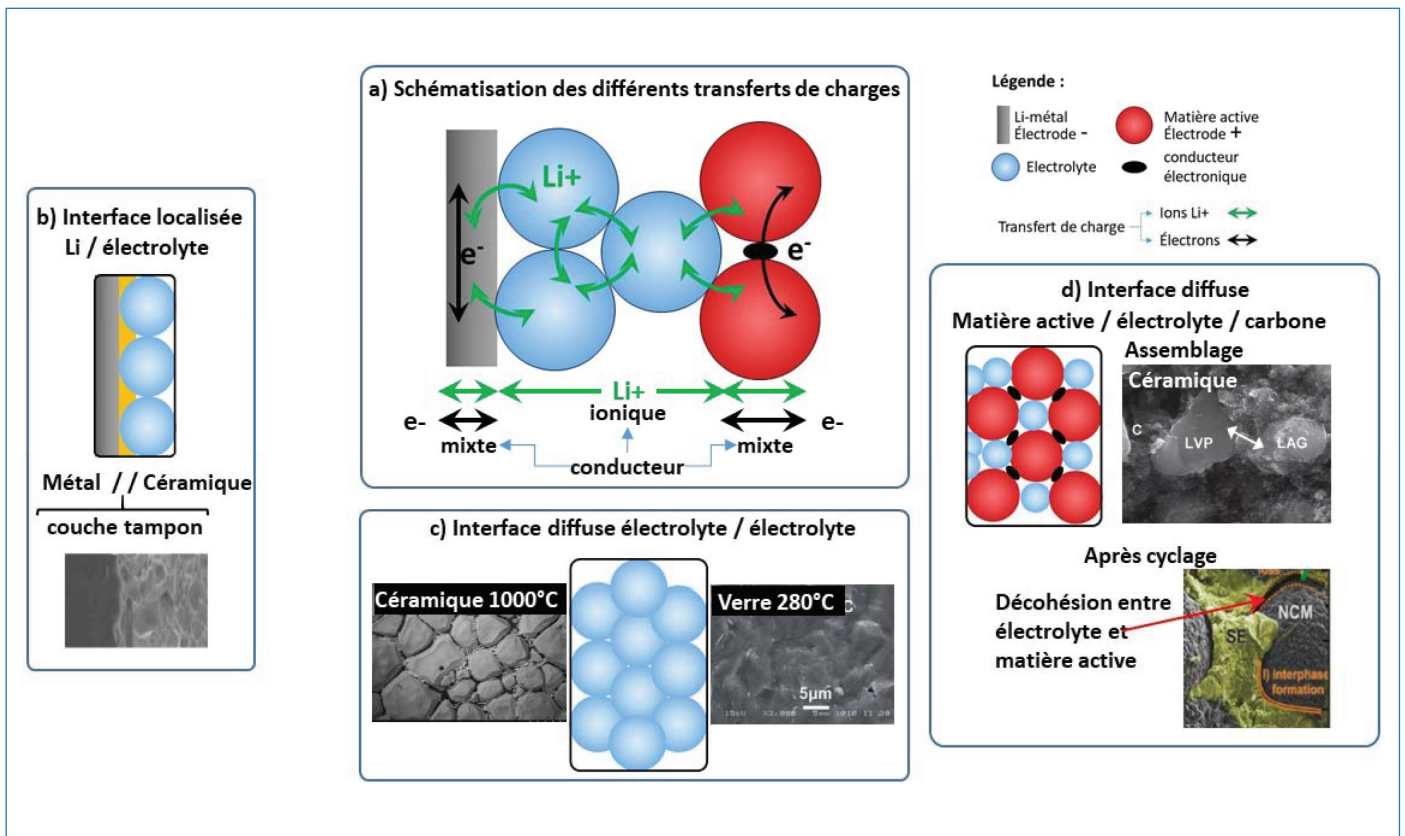


Figure 2 - a) Représentation schématique des différents types de transfert de charge à optimiser pour assurer le fonctionnement de la cellule. Les électrodes doivent présenter une conductivité mixte ionique électronique. L'électrolyte doit être très bon conducteur ionique mais aussi très bon isolant électronique. Les matériaux actifs d'électrode positive étant généralement faiblement conducteurs, des additifs conducteurs électroniques (carbone) et ionique (électrolyte) sont nécessaires. L'électrode positive est ainsi un composite de trois solides. Représentation schématique et illustration par microscopie électronique à balayage des différents types d'interfaces à considérer. b) Afin d'assurer une interface homogène et/ou stable entre le Li-métal et l'électrolyte, l'ajout d'une couche tampon est nécessaire. c) La nature (céramique/verre) de l'électrolyte conditionne les températures nécessaires à l'obtention d'un massif dense assurant la fonction de barrière mécanique. d) Les interfaces au sein du composite d'électrode positive doivent permettre le transfert des ions et des électrons et être stables vis-à-vis des variations mécaniques induites au cours du fonctionnement de la cellule.

obtenu pour la composition $\text{Li}_{6,5}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$ (LLZTO) [3] qui, hélas, s'avère aussi extrêmement réactive avec l'atmosphère ambiante (essentiellement H_2O et CO_2). Ces réactions parasites provoquent, par simple exposition de ces matériaux à l'air, la formation en surface de grains de dépôts plus ou moins épais de carbonate et/ou hydroxyde de lithium et de zirconates qui, isolants, induisent une dégradation des performances. Ainsi il n'est pas rare de voir reporté que si la conductivité intrinsèque du composé est de l'ordre de 1 mS/cm, celle du massif obtenu n'est plus que de 10^{-6} mS/cm, obligeant alors à optimiser les épaisseurs pour limiter la résistance interne de la cellule.

Afin de minimiser ces phénomènes, l'électrolyte peut être manipulé en atmosphère contrôlée, mais en compliquant les processus d'élaboration, ou bien des traitements particuliers permettant d'éliminer les phases secondaires peuvent être développés. Par exemple, il est montré qu'un traitement thermique sous argon sec permet d'éliminer Li_2CO_3 , ou encore que l'ajout de Li_3BO_3 permet après réaction avec Li_2CO_3 d'obtenir une phase de type $\text{Li}_{3-x}\text{B}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_3$ qui, fondant vers 700 °C, favorise le frittage et présente en plus de bonnes propriétés de conduction ionique [4]. Une autre solution est de limiter les durées de traitements thermiques nécessaires à l'obtention du matériau massif en utilisant notamment des techniques de frittage spécifiques parmi lesquelles le frittage flash (encore appelé « spark plasma sintering »). L'utilisation de cette technique, détaillée ultérieurement, permet

d'obtenir un massif dense (figure c) par traitement de quelques minutes à 1 000 °C à opposer aux 16 à 24 heures à 1 200 °C nécessaires par les techniques conventionnelles [5].

Électrolytes à base de soufre

Parmi les électrolytes à base de soufre potentiellement intéressants, certains appartiennent à la famille des verres et vitrocéramiques, impliquant que l'obtention d'un massif dense et conducteur relève d'une problématique différente des composés cristallisés. Généralement obtenus par refroidissement rapide d'un liquide, ils forment spontanément un solide homogène (sans joint de grain) et ce sans limite de forme. Ainsi, une densification maximale est obtenue par simple pressage à froid, sans altérer les propriétés de conduction ionique. Les massifs obtenus (figure 2c) présentent une conductivité ionique aussi élevée que celle des liquides, expliquant qu'à l'heure actuelle les verres et vitrocéramiques à base de soufre représentent l'option retenue pour assurer un développement rapide des accumulateurs tout solide. Ces électrolytes sont principalement issus des verres $x\text{Li}_2\text{S} (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ou $x\text{Li}_2\text{S} (100-x)\text{SiS}_2$ (où P_2S_5 et SiS_2 sont les formateurs de réseaux vitreux) et présentent des conductivités de l'ordre de 1 mS/cm [6]. L'étude des composés de type argyrodite Li_7PS_6 et notamment l'addition d'halogénures aux thiophosphates pour donner la famille de formule $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X : Cl, Br, I) a permis d'atteindre des conductivités de l'ordre de 10^{-3} S/cm⁻¹, bien supérieures à celle de l'argyrodite

« parent » [7]. Pour terminer, la découverte en 2011 du composé $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) présentant une conductivité ionique de $1,2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$, dix fois supérieure à celle reportée pour tous les autres électrolytes solides [8], a relancé l'étude des composés cristallisés de type sulfure et, par substitution à la fois sur les réseaux cationique et anionique, a permis d'obtenir le composé $\text{Li}_{9,54}\text{Si}_{1,74}\text{P}_{1,44}\text{S}_{11,7}\text{Cl}_{0,3}$ présentant une conductivité record de $2,5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$ [9].

Que ce soit dans le domaine des composés oxydes ou à base de soufre, le verrou « historique » lié à la conduction ionique dans les solides est ainsi maintenant levé. Cependant, il a fait apparaître d'autres verrous liés cette fois aux contraintes de stabilité de ces composés vis-à-vis des matériaux d'électrode au cours de l'assemblage, puis du fonctionnement de l'accumulateur, qui peuvent tous se résumer à des problèmes d'interface.

Interfaces et stabilité

C'est bien dans le domaine du contrôle des interfaces et de leur stabilité au cours de l'assemblage puis du fonctionnement que réside la majorité des verrous technologiques freinant le développement des accumulateurs tout solide. Ces interfaces doivent permettre les échanges des ions Li^+ et des électrons sur l'ensemble du volume des électrodes, et seulement des ions Li^+ sur le volume de l'électrolyte et entre électrolyte et électrode (figure 2a). Le fonctionnement de l'accumulateur tout solide ne sera alors possible que si la surface d'échange est optimisée et stable, et si aucune phase isolante n'est formée lors de la mise en contact des différents matériaux ni au cours du fonctionnement. Les électrodes différant par leur nature, leurs spécificités de mise en forme mais aussi leur comportement au cours des cyclages, les contraintes liées à la création et optimisation des interfaces ainsi qu'à leur stabilité au cours du fonctionnement doivent être abordées séparément.

Li-électrolyte

L'électrolyte solide oxyde dérivé des composés $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, (LLZO), à structure de type grenat est sélectionné en raison, outre une conductivité ionique élevée, de sa très grande stabilité vis-à-vis du lithium métallique. Ainsi, l'assemblage électrolyte/électrode négative ne pose *a priori* aucun problème et est simplement réalisé par dépôt de lithium métallique fondu ($T_{\text{fusion}} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$) sur un disque d'électrolyte. En revanche, les électrolytes à base de soufre réagissent tous avec le lithium métallique pour former une zone de réaction interfaciale constituée essentiellement de Li_2S et Li_3P [10] qui, instable et résistive, entraîne une diminution des performances. De plus et ce dans les deux cas (oxyde, soufre), au cours des cycles de charges et décharges, la dissolution et le dépôt du lithium à l'interface Li-électrolyte se produisent de façon hétérogène provoquant l'existence de points chauds à l'origine de la croissance dendritique du lithium. Ces dendrites se propageant au travers du massif d'électrolyte, notamment par l'intermédiaire des joints de grain, entraînent sa destruction progressive au cours des cycles. L'origine de ce problème a été identifiée comme liée principalement à la rugosité de l'interface et résolue par dépôt préalable d'une couche intermédiaire tampon, par exemple de type Al_2O_3 pour les oxydes [11] ou LiF pour les sulfures [12]. Cette couche augmente la mouillabilité du lithium à la surface de l'électrolyte et rend homogène l'interface, supprimant la présence de points chauds et donc

la croissance de dendrites (figure 2b). De plus, dans le cas des électrolytes à base de soufre, la présence de la couche tampon stable (électro)chimiquement, à la fois vis-à-vis du lithium et de l'électrolyte, suffit à empêcher toute réaction de décomposition. Ces couches intermédiaires n'étant pas cependant de très bons conducteurs ioniques, il est nécessaire de contrôler l'épaisseur du dépôt de façon à optimiser l'effet stabilisant, tout en minimisant l'augmentation de la résistance à l'interface. Ce dépôt d'une très faible épaisseur (quelques nanomètres) est de ce fait généralement réalisé par la technique de dépôt par couche atomique (« atomic layer deposition », ALD).

Au sein de l'électrode positive

Concernant l'électrode positive, la problématique est tout autre et n'est pas encore à l'heure actuelle entièrement résolue. Si la gestion de l'interface séparateur électrolytique/composite d'électrode ne pose pas de problèmes spécifiques, celle des interfaces entre les différents constituants du composite d'électrode est beaucoup plus complexe à appréhender.

Malgré leur rôle essentiel comme réservoir à électrons et ions lithium, tous les matériaux actifs d'électrode positive présentent de faibles conductivités ioniques et électroniques. De ce fait, pour augmenter la quantité de matière réellement active et donc la quantité d'énergie stockée dans l'accumulateur, il est nécessaire d'ajouter des agents dits de percolation ionique et électronique, dont le rôle est d'assurer un transport de charge optimisé entre grains de matière active sans pénaliser les autres caractéristiques des accumulateurs. Traditionnellement, le carbone est utilisé comme agent de percolation électronique et, afin d'assurer une certaine continuité, l'électrolyte est choisi comme agent de percolation ionique. Ces additifs nécessaires sont la source d'interfaces complexes matériaux actifs/carbone/électrolyte dont la gestion lors de l'assemblage et/ou du fonctionnement est difficile (figure 2d). Dans le cas des systèmes oxydes, l'électrolyte et le matériau actif sont assemblés par frittage à hautes températures pour optimiser les interfaces et la tenue mécanique. L'électrolyte LLZO sélectionné est reporté comme présentant une bonne stabilité (électro)chimique face aux matériaux actifs de type LCO ou NMC mais uniquement jusqu'à $900 \text{ }^\circ\text{C}$, température au-delà de laquelle une réaction chimique intervient. Pour pallier ce problème, différents additifs d'aide au frittage ont été proposés comme Al_2O_3 ou Li_3BO_3 qui réagissent avec Li_2CO_3 , obtenu comme phase parasite de LLZO, pour former des composés (LiAlO_2 , ou $\text{Li}_{3-x}\text{B}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_3$) qui favorisent le frittage ($T_{\text{fusion}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$), sans pénaliser la conduction ionique [4]. Si le problème de stabilité chimique avec l'électrolyte peut ainsi être contourné, il n'en est pas de même concernant la présence du carbone nécessaire comme agent de percolation électronique. En effet, le carbone est un élément bien connu pour son pouvoir réducteur, notamment à haute température (carbo-réduction), qui se traduit lors des tentatives de mise en forme de l'électrode positive par la réduction du matériau actif (par exemple obtention de CoO à partir de LiCoO_2). À l'heure actuelle, aucune solution n'a été trouvée à ce problème.

Dans le cas des systèmes à base de soufre, la problématique est inversée. La possibilité d'assembler par pressage à froid l'électrode positive inhibe tout risque de réaction chimique, que ce soit entre le matériau actif et l'agent de percolation électronique ou ionique. Mais cette fois, c'est la faible stabilité électrochimique (entre $\approx 1,7$ et $2,2 \text{ V}$) qui est incompatible

avec la tension de fonctionnement élevée des matériaux de cathodes ($\geq 4,2$ V). Pour des tensions supérieures à 4,0 V, tous les électrolytes à base de soufre s'oxydent et une couche de passivation se forme [13]. Cette couche, très souvent elle-même instable, ne parvient pas à générer un effet de passivation et aboutit à la consommation totale de l'électrolyte. Il est cependant montré qu'interposer une couche d'oxyde conducteur ionique mais isolant électronique (par exemple Li_2SiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiNbO_3 ou LiAlO_2) permet de supprimer ou limiter ces phénomènes en créant des interfaces cathode/couche d'oxyde et couche d'oxyde/électrolyte à des potentiels chimiques égaux [14].

Ainsi, si quelques verrous persistent, notamment concernant les systèmes oxydes, des solutions peuvent être proposées pour assembler des cellules tout solide respectant le cahier des charges. Cependant, l'évolution des interfaces au cours du fonctionnement, problème commun aux systèmes oxydes ou à base de soufre, reste à être analysée.

En fonctionnement

Les cycles de charges et décharges correspondent à l'oxydation/réduction du lithium métal et entraînent un décollement progressif de l'électrode lié à l'accumulation des lacunes en des points particuliers de l'interface Li/électrolyte. Au niveau de l'électrode positive, les variations de volume des matériaux actifs lors des cycles d'insertion/désinsertion du lithium provoquent des contraintes mécaniques aboutissant à la perte irréversible du contact physique intergranulaire, réduisant rapidement la quantité de matière réellement active (figure 2d). Afin de limiter ces pertes de contact, des solutions au niveau des matériaux composant l'électrode, telles que l'ajout de polymères jouant un rôle tampon ou l'ajustement de la taille des particules du mélange d'électrode positive, ont été proposées sans pour autant donner de résultats suffisamment convaincants. D'autres solutions, cette fois technologiques, ont été proposées comme le maintien d'une pression constante sur l'ensemble de la cellule. Toutefois, ici encore, aucune n'apparaît actuellement suffisamment mature, principalement pour des raisons liées à l'encombrement à la fois volumique et massique du système assurant le maintien de la pression. Même si ces problèmes ne sont pas encore résolus, il n'en demeure pas moins que des solutions intégrant les différentes techniques proposées pour l'assemblage des accumulateurs tout solide sont actuellement à l'étude.

Techniques d'assemblage

De par leurs propriétés mécaniques intrinsèques, les techniques de mise en forme des batteries ne seront pas les mêmes que l'on utilise un électrolyte solide de type sulfure ou de type céramique. En effet, les sulfures sont des matériaux relativement mous, obtenus le plus souvent par mécanosynthèse ou synthèse en solution, alors que les électrolytes solides céramiques sont des matériaux durs, obtenus généralement par voie céramique (traitement thermique à haute température). Ainsi, les batteries sulfures sont assemblées pour la plupart par pressage à froid en empilant l'électrode composite positive, l'électrode composite négative et, au milieu, la couche électrolytique qui sert de séparateur (figure 3a). Le dispositif assure ensuite le maintien d'une pression constante au cours du fonctionnement, permettant à la fois l'optimisation des interfaces physiques et la stabilité mécanique.

À l'inverse, l'assemblage par traitement thermique (frittage) des batteries tout solide céramiques permet d'atteindre des interfaces physiques optimisées et de bonne tenue mécanique ne nécessitant pas le maintien d'une pression au cours du fonctionnement. Pour optimiser ces batteries dites autosupportées, différentes techniques de frittage ont été étudiées parmi lesquelles la technique dite de frittage flash semble parmi les plus prometteuses (figure 3b). Technique de frittage sous pression et par application de pulses de courant de forte intensité, elle permet un frittage très rapide – quelques minutes, contrairement aux heures nécessaires par voie conventionnelle – à des températures plus basses que celles des frittages conventionnels, limitant ainsi les réactions parasites et la décomposition de matériaux. Un avantage supplémentaire est l'obtention de bons contacts entre les grains et des interfaces très bien définies (sans interdiffusion d'éléments, figure 3b) entre les différentes couches de la batterie [15-17].

Ces deux techniques d'assemblage actuellement privilégiées en laboratoire de recherche seront cependant certainement difficiles à transposer pour la production à l'échelle industrielle. Pour pallier ce problème, des études visant le transfert des techniques développées et utilisées pour la production des batteries Li-ion conventionnelles comme le procédé de type coulée et laminage en continu (« roll to roll ») (figure 3c) sont également actuellement mises en œuvre. Si l'intérêt est évident en permettant d'utiliser les chaînes de production actuelles, de nombreuses optimisations, notamment de la synthèse en solution des électrolytes solides ou bien la maîtrise de l'imprégnation des électrodes par l'électrolyte solide, seront néanmoins nécessaires.

Quelle que soit la technique d'assemblage, de nombreux verrous restent encore à lever sur le maintien des caractéristiques en fonctionnement de ces batteries, le plus compliqué restant la gestion de l'expansion volumique de la matière active au cours des processus d'insertion/extraction du lithium.

Quel avenir pour les batteries « tout solide » ?

Plus sûres, plus denses en énergie, les batteries tout solide sont présentées comme la solution du futur et intéressent les acteurs du véhicule électrique, du stockage stationnaire et de l'aéronautique. Cette technologie fait l'objet actuellement d'une recherche conséquente dans le monde académique comme industriel, que ce soit du domaine des batteries, des fournisseurs de matériaux ou dans le cadre de consortiums internationaux. L'Europe souhaite ainsi se positionner sur le marché des batteries et, à travers un consortium associant dix-sept industriels et sept États membres, a lancé un vaste projet de production européenne de batteries, l'European Battery Alliance (EBA) [18] – souvent nommé l'Airbus des batteries –, dans lequel le groupe français de production de batteries SAFT a intégré le développement de la technologie « tout solide ».

L'enjeu est tel que les annonces se multiplient, tant du côté des détracteurs martelant qu'il est illusoire de trouver une solution à chaque problème rencontré, que du côté des optimistes annonçant le démarrage de la production. Sans donner de détails sur les technologies qu'ils utilisent (tant du choix des matériaux que des techniques d'assemblages), TerraWatt, filiale du constructeur sino-américain SF Motors, annonce un prototype présentant une densité d'énergie de 432 Wh/kg,

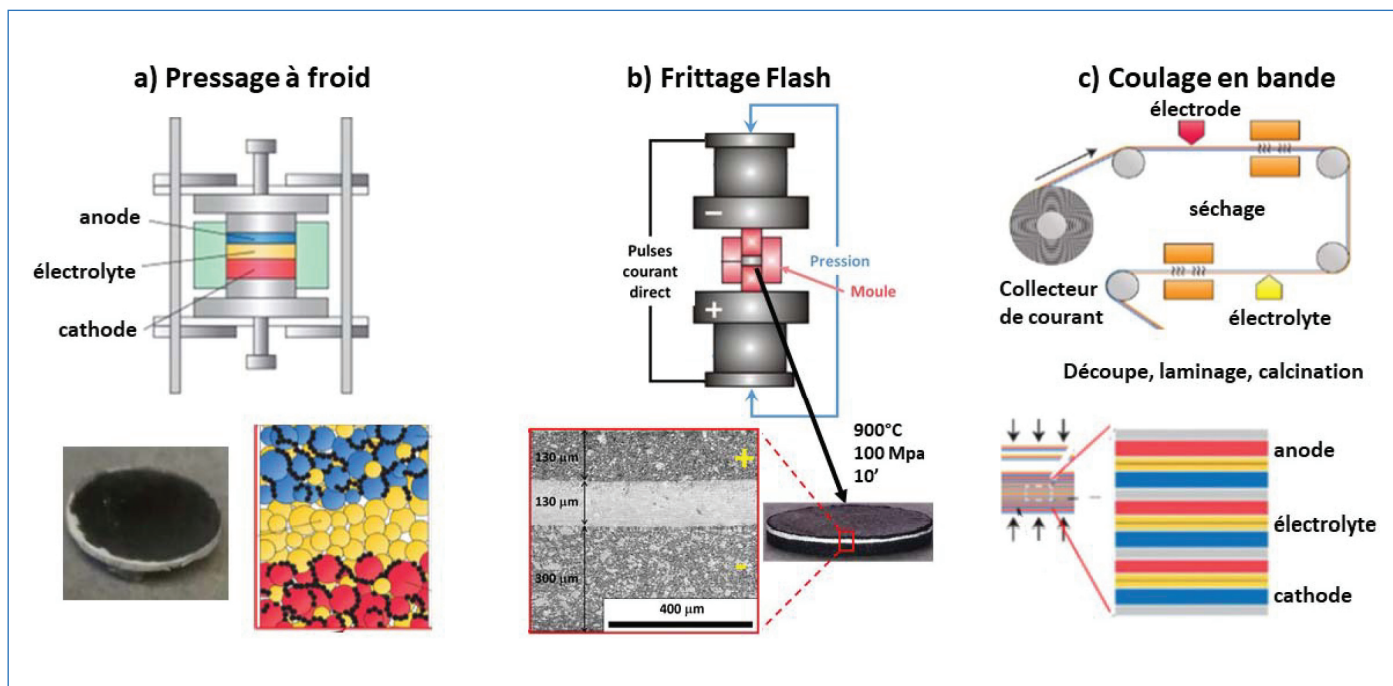


Figure 3 - Techniques de mise en forme des batteries « tout solide ». **a)** Pressage à froid : technique adaptée pour les systèmes verres et vitrocéramiques à base de soufre ne pouvant pas être frittés à haute température. La préservation des contacts et interfaces au cours du fonctionnement nécessite un dispositif assurant le maintien de la pression au cours des cycles. **b)** Frittage flash : technique adaptée aux systèmes céramiques. Les spécificités de cette technique permettent de densifier l'ensemble de la cellule en des temps très courts évitant la croissance granulaire et les réactions aux interfaces. Les cellules sont autosupportées et ne nécessitent aucun dispositif externe lors de l'utilisation. Toutefois, la technique est difficilement transposable pour la production à l'échelle industrielle. **c)** Coulage en bande : adaptée aux contraintes industrielles. Éprouvée pour la technologie Li-ion conventionnelle, elle nécessite d'être adaptée pour répondre aux exigences des systèmes tout solide et notamment la prise en compte des propriétés de résistances mécaniques imposées par le rôle barrière mécanique du massif d'électrolyte. Son développement permettrait la production à grande échelle d'empilement de séries de cellules élémentaires sans problème de court-circuit.

contre 250 Wh/kg pour les batteries lithium-ion conventionnelles. La société Qing Tao Energy Development (Chine) a annoncé avoir lancé la première ligne de production (densité d'énergie annoncée de 400 Wh/kg), même s'ils reconnaissent que la cadence de fabrication ne permet pas de diffuser cette technologie massivement. Simples effets d'annonces visant à décourager les concurrents ou réels progrès, l'absence de données détaillées ne permet pas de juger. Force est cependant de constater qu'en se basant sur la littérature scientifique, à ce jour, si peu de solutions pérennes et viables industriellement sont reportées dans le domaine du strictement tout solide, des versions « hybrides », véritables passerelles entre les technologies « liquide » et « tout solide », voient progressivement le jour. Associant une membrane assurant la fonction barrière mécanique et maintenant une faible quantité d'électrolyte liquide de nouvelle génération, les gains en termes de sécurité apparaissent corrects tout en maintenant un niveau de performance suffisant pour que ces solutions puissent être envisagées comme solution transitoire.

[1] A. Ulvestad, A brief review of current lithium ion battery technology and potential solid state battery technologies, **2018**, <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1803/1803.04317.pdf> (consulté le 31 janv. 2020).
 [2] H. Buschmann *et al.*, Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor "Li₇La₃Zr₂O₁₂", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, p. 19378-392.
 [3] V. Thangadurai *et al.*, Lithium ion conduction in garnet-type Li₅La₃M₂O₁₂ (M = Nb, Ta), *J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**, *86*, p. 437-440.
 [4] H. Fudong *et al.*, Interphase engineering enabled all-ceramic lithium battery, *Joule*, **2018**, *2*, p. 497-508.
 [5] S.-W. Baek *et al.*, Garnet related lithium ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries, *J. Power Sources*, **2014**, *249*, p. 197-206.
 [6] M. Tatsumisago *et al.*, Superionic glasses and glass-ceramics in the Li₂S-P₂S₅ system for all-solid-state lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, **2012**, *225*, p. 342.
 [7] H.-J. Deiseroth *et al.*, Li₆PS₅X: a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li⁺ mobility, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 755-758.

[8] N. Kamaya *et al.*, A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.*, **2011**, *10*, p. 682-686.
 [9] Y. Kato *et al.*, High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nat. Energy*, **2016**, *1*, art. 16030.
 [10] D.A.W. Sebastian Wenzel *et al.*, Interphase formation and degradation of charge transfer kinetics between a lithium metal anode and highly crystalline Li₇P₃S₁₁ solid electrolyte, *Solid State Ionics*, **2016**, *286*, p. 24-33.
 [11] K. Fu *et al.*, Toward garnet electrolyte-based Li metal batteries: an ultrathin, highly effective, artificial solid-state electrolyte/metallic Li interface, *Sci. Adv.*, **2017**, *3*(4), e1601659.
 [12] X. Fan *et al.*, Fluorinated solid electrolyte interphase enables highly reversible solid-state Li metal battery, *Sci. Adv.*, **2018**, *4*, EAAU9245.
 [13] J. Auvergniot *et al.*, Interface stability of argyrodite Li₆PS₅Cl toward LiCoO₂, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, and LiMn₂O₄ in bulk all-solid-state batteries, *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, p. 3883-90.
 [14] K. Takada, Interfacial nanoarchitectonics for solid-state lithium batteries, *Langmuir*, **2013**, *29*, p. 7538-41.
 [15] A. Aboulaich *et al.*, A new approach to develop safe all-inorganic monolithic Li-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2011**, *1*, p. 179-183.
 [16] G. Delaizir *et al.*, The stone age revisited: building a monolithic inorganic lithium-ion battery, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*, p. 2140-47.
 [17] F. Lalère *et al.*, An all solid state Nasicon sodium battery operating at 200°C., *J. Power Sources*, **2014**, *247*, p. 975-980.
 [18] https://ec.europa.eu/growth/industry/policy/european-battery-alliance_en

Patrick ROZIER*

Maitre de conférences, Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse (CIRIMAT), UMR CNRS 5085, Université Toulouse III Paul Sabatier, membre du Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E) et de l'Institut Européen de Recherche ALISTORE-ERI.

Vincent SEZNEC et Virginie VIALLET,

Maitres de conférences, Laboratoire de Réactivité et Chimie des solides (LRCS), Université Picardie Jules Verne, Amiens, membres du RS2E et de l'Institut Européen de Recherche ALISTORE-ERI.

* rozier@chimie.ups-tlse.fr