



HAL
open science

Etude et modélisation de l'interface graphite/électrolyte dans les batteries lithium-ion

Sarine Chhor

► **To cite this version:**

Sarine Chhor. Etude et modélisation de l'interface graphite/électrolyte dans les batteries lithium-ion. Autre. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI067 . tel-01153259

HAL Id: tel-01153259

<https://theses.hal.science/tel-01153259>

Submitted on 19 May 2015

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Sarine CHHOR

Thèse dirigée par **Gérard GEBEL** et
codirigée par **Sophie MAILLEY**

préparée au sein du **Laboratoire Structure et Propriétés
d'Architectures Moléculaires** et du **Laboratoire des Matériaux
pour les Batteries (CEA Grenoble)**

dans l'**École Doctorale Ingénierie-Matériaux, Mécanique
Energétique, Environnement, Procédés, Production (I-MEP²)**

Etude et modélisation de l'interface graphite/électrolyte dans les batteries lithium-ion

Thèse soutenue publiquement le **19 décembre 2014**,
devant le jury composé de :

M. Saïd SADKI

Professeur, CEA-CNRS-Université J. Fourier, Grenoble - Président

Mme Brigitte PECQUENARD

Professeur, IPB-ENSCBP, Bordeaux - Rapporteur

M. Hubert PERROT

Docteur, Université Pierre et Marie Curie, Paris - Rapporteur

Mme Claire HEROLD

Professeur, Université Poincaré, Nancy - Examineur

M. François TRAN VAN

Professeur, PCM2E, Tours - Examineur

M. Gérard GEBEL

Docteur, CEA/LITEN, Grenoble - Directeur de thèse

Mme Sophie MAILLEY

Docteur, CEA/LITEN, Grenoble - Co-directrice de thèse



*« Il y a bien des manières de ne pas réussir, mais la plus sûre est de ne jamais
prendre de risque. »*
- Benjamin Franklin

A mon père

Remerciements

Je tiens à remercier M. Jean-Pierre Travers, directeur du Laboratoire Structure et Propriétés d'Architectures Moléculaires et M. Sébastien Patoux, directeur du Laboratoire des Matériaux pour Batteries de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Je remercie M. Gérard Gébel pour la supervision de la thèse, son soutien et ses conseils pendant ces trois années de thèse et Mme Sophie Mailley pour l'encadrement de ce travail.

Je prie également Mme Brigitte Pecquenard et M. Hubert Perrot d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner ce travail. Je remercie également M. Saïd Sadki d'avoir présidé le jury et Mme Claire Hérold et M. François Tran Van d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Mme Sylvie Geniès pour le temps consacré à discuter de mes travaux mais aussi pour la relecture et les corrections apportées à ce manuscrit. Je la remercie tout particulièrement pour sa grande gentillesse et les conseils qu'elle a pu me donner.

Je voudrais aussi remercier M. Eric de Vito pour les analyses de spectroscopie de photo-électrons X et la simulation des spectres.

Je remercie également M. Pascal Mailley pour les discussions sur l'électrochimie et sur la spectroscopie d'impédance électrochimique.

J'adresse mes remerciements aux membres du LMB qui gèrent les salles où j'ai pu réaliser la majeure partie des expériences. Je remercie particulièrement Jessica, Tony, Bastien, Anaïs et Daniel pour m'avoir aidé dans les activités du laboratoire, Aurore et Mélanie pour leurs encouragements et les ex-collègues doctorants Sylwia et Charles.

Je tiens à remercier les membres de l'équipe Polymères Conducteurs Ioniques : Sandrine, Hakima, Laurent, Vincent, Quentin, Mathieu, Manuel, Armel, Govind, Stefano et bien sûr Isa et Emilie (merci pour la relecture du manuscrit!) pour leur amitié et leur soutien sans faille. Je saurais presque donner la définition d'un pic ionomère...

Je remercie également Mme Kim Jean, Mme Catherine Pascal et M. Charles Picot pour leur gentillesse et leur aide dans les tâches administratives.

Je remercie chaleureusement Anahi, Cathy et Thomas pour leur présence et leur soutien durant la soutenance.

Enfin, j'exprime ma plus profonde gratitude et mon affection à mon père, ma mère, ma soeur (merci pour le coaching pré-soutenance) et la Team Montgallet pour m'avoir soutenu dans tout ce que j'ai entrepris.

Table des matières

Introduction générale	1
1. Présentation de la batterie Lithium-ion	3
1.1. Généralités	3
1.2. Principales caractéristiques	3
1.3. Composants internes	7
1.3.1. Electrode négative : Graphite	7
1.3.1.1. Structure du graphite	7
1.3.1.2. Différents types de graphite pour intercaler le lithium	7
1.3.1.2.1. Carbones ordonnés	8
1.3.1.2.2. Carbones désordonnés	9
1.3.1.2.3. Nanostructures de carbone	10
1.3.1.3. Etapes d'intercalation	11
1.3.1.3.1. Stade 3, stade 4 et stade 1 dilué	11
1.3.1.3.2. Stade 2	11
1.3.1.3.3. Stade 1	12
1.3.2. Electrode positive : LFP	12
1.3.3. Electrolyte	15
1.3.3.1. Electrolyte liquide	15
1.3.3.2. Electrolyte polymère solide et électrolyte polymère gélifié	16
1.3.3.3. Liquides ioniques	17
1.3.3.4. Additifs	17
1.4. Particularité du graphite : Interface avec l'électrolyte (SEI)	18
1.5. Objectifs de la thèse	20
2. Choix et description des techniques expérimentales	25
2.1. Cellules expérimentales	25
2.1.1. Electrode négative : Graphite	25
2.1.1.1. Choix des matières actives	25
2.1.1.2. Composition de l'électrode	26
2.1.1.3. Préparation de l'électrode de graphite	28
2.1.2. Electrode positive : LFP	29
2.1.2.1. Composition	29
2.1.2.2. Elaboration de l'électrode de LFP	30
2.1.3. Electrolyte	31

2.1.4.	Assemblage	32
2.1.4.1.	En configuration demi-pile	32
2.1.4.2.	En configuration lithium-ion	33
2.2.	Techniques électrochimiques	33
2.2.1.	Cyclage galvanostatique	33
2.2.2.	Voltammétrie cyclique	37
2.2.3.	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	38
2.2.3.1.	Définition et principe	38
2.2.3.2.	Représentation des données [51]	40
2.2.3.3.	Notre protocole	42
2.3.	Techniques d'étude de la surface en post-mortem	46
2.3.1.	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	46
2.3.2.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	48
2.3.3.	Protocole de rinçage pour les échantillons post-mortem	49

3. Comportement du graphite en présence d'un électrolyte à base de carbonate de propylène **53**

3.1.	Détermination des potentiels de formation de la SEI et d'insertion du lithium dans le graphite	53
3.1.1.	Identification des potentiels liés à la formation de la SEI et à la lithiation du graphite	54
3.1.1.1.	Pics de voltammétrie cyclique	54
3.1.1.2.	Epaulements du cyclage galvanostatique	56
3.1.2.	Séparation de la décomposition de l'électrolyte et de l'insertion du lithium dans le graphite	57
3.1.3.	Evolution au cours du cyclage	59
3.2.	Facteurs extrinsèques influençant la SEI	61
3.2.1.	Effet des conditions expérimentales lors du 1 ^{er} cycle de formation	62
3.2.1.1.	Température	62
3.2.1.1.1.	Cas de l'électrolyte sans PC	62
3.2.1.1.2.	Cas de l'électrolyte avec PC	64
3.2.1.1.3.	Influence de PC	68
3.2.1.2.	Régime de formation	70
3.2.1.2.1.	Formation à des régimes plus lents ($<D/40$)	70
3.2.1.2.2.	Formation à des régimes plus rapides ($>D/40$)	72
3.2.2.	Effet des conditions expérimentales lors du cyclage	75
3.2.2.1.	Température	76
3.2.2.2.	Régime de cyclage	77
3.3.	Caractéristiques de la SEI (résistance, composition, comportement durant le cyclage)	78
3.3.1.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	78
3.3.2.	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	81

3.3.3.	Couplage cyclage galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique (GC-EIS)	84
3.3.3.1.	Durant le cycle de formation	85
3.3.3.1.1.	Formation de référence au régime D/40	86
3.3.3.1.2.	Formation à des régimes rapides D/20 et D/10	88
3.3.3.2.	Durant le cyclage	90
3.3.3.3.	Bilan de l'impédance	91
3.4.	Modèle de formation de la SEI et évolution durant le cyclage avec une électrode composite de graphite et l'électrolyte S2	94
3.4.1.	Description des phénomènes intervenant dans la formation de la SEI	94
3.4.2.	Modèle de la formation de la SEI pour le couple Graphite (P/F 50/50) / Electrolyte à base de PC	95
3.4.3.	Modèle de la formation de la SEI : mise en évidence de l'influence du régime de formation	99
3.4.4.	Nos modèles : leurs spécificités et leurs limites	101
4.	Action du carbonate de vinyène en tant qu'additif électrolytique	103
4.1.	Détermination des potentiels de réduction du VC	104
4.1.1.	Identification des potentiels de décomposition de l'électrolyte et d'insertion du lithium	104
4.1.1.1.	Pics de voltammétrie cyclique	105
4.1.1.2.	Epaulements du cyclage galvanostatique	106
4.1.2.	Séparation de la décomposition de l'électrolyte et de l'insertion du lithium dans le graphite	107
4.1.3.	Evolution au cours du cyclage	109
4.2.	Facteurs extrinsèques influençant la SEI	112
4.2.1.	Effet de la température du 1 ^{er} cycle de formation	112
4.2.2.	Effet des conditions expérimentales du cyclage	114
4.2.2.1.	Nature de l'électrolyte - cyclage à 40°C	115
4.2.2.2.	Régime de cyclage	116
4.3.	Caractéristiques de la SEI (résistance, composition, comportement durant le cyclage)	120
4.3.1.	Analyse XPS	120
4.3.2.	Couplage cyclage galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimiques (GC-EIS)	123
4.3.2.1.	Durant le 1 ^{er} cycle de formation	123
4.3.2.2.	Durant le cyclage	126
4.3.2.3.	Bilan de l'impédance	127
4.4.	Modèle de formation et d'évolution de la SEI	127

5. Influence de deux types de particules de graphite	133
5.1. Etude de différents ratios de graphite P et F en cyclage galvanostatique	134
5.1.1. Formation à 25°C	134
5.1.1.1. Cycle de formation	134
5.1.1.2. Cyclage à C/10	137
5.1.2. Formation à 40°C	139
5.1.2.1. Cycle de formation	139
5.1.2.2. Cyclage à C/10	140
5.2. Couplage cyclage galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique	143
5.2.1. Durant le cycle de formation	143
5.2.2. Durant le cyclage	147
5.3. Modélisation de l'action individuelle puis combinée des particules de graphite P et F	149
5.3.1. Comportement à 25°C	151
5.3.2. Comportement à 40°C	155
5.3.3. Comportement combiné à 25°C dans l'électrode mixte	157
6. Transposition au système Li-ion : critères à prendre en considération	163
6.1. Définition des protocoles expérimentaux	165
6.1.1. Effet de l'équilibrage	165
6.1.2. Régime de courant	167
6.1.3. Choix du protocole de formation et d'entraînement	168
6.2. Effet des conditions expérimentales	171
6.2.1. Effet de l'électrolyte	171
6.2.1.1. Durant la formation	171
6.2.1.2. Durant 10 cycles après la formation	173
6.2.1.3. Durant une centaine de cycles après la formation	175
6.2.1.4. Quelle est l'origine de la perte de capacité?	176
6.2.1.5. Observation par MEB des électrodes de graphite après 200 cycles	178
6.2.1.6. Comparaison des configurations Li métal et Li-ion	180
6.2.2. Taille de l'électrode positive	183
7. Conclusion générale	191
7.1. Résumé des chapitres	191
7.2. Principaux résultats	193
7.3. Perspectives	194
Références bibliographiques	199
A. Annexe	217
A.1. Formules	217
A.2. Programme d'impédance	218

A.3. Données complémentaires de la spectroscopie d'impédance	219
Résumé	223
Abstract	225

Introduction générale

La consommation énergétique mondiale en 2011 était selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), de 8.9 milliards de tep (tonnes équivalent pétrole) par an [101]. En 2030, en poursuivant le même mode de consommation, elle atteindrait un niveau équivalent à 16 milliards de tep (plus de 50% de croissance). Or, la production énergétique mondiale (énergie primaire) n'est que de 13,1 milliards de tep dont 82% provenant des combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz). La raréfaction de ressources et une demande toujours plus forte provoquent une flambée du prix du pétrole et des fluctuations sur les marchés gaziers. Cette situation est d'autant plus inquiétante que sur le plan climatique, les émissions de CO₂ pourraient augmenter de plus de 60% d'ici 2030. Ce gaz responsable de l'effet de serre contribue au réchauffement climatique de la planète, menaçant ainsi son équilibre écologique actuel.

Les rapports alarmants de l'AIE incitent les pays d'une part à améliorer l'efficacité énergétique et les économies d'énergie et d'autre part à diversifier et développer des sources d'énergie alternatives privilégiant les énergies non productrices de gaz à effet de serre et plus respectueuses de l'environnement : les énergies renouvelables (solaire, éolien, courants marins, etc.). Or, ces nouvelles énergies dépendent des conditions climatiques et nécessitent donc des dispositifs de stockage tels que les piles à combustible, les batteries, etc. Les batteries se retrouvent principalement dans des systèmes stationnaires de production, des dispositifs embarqués dans les véhicules électriques ou hybrides, les satellites, les dispositifs électroniques portatifs (micro-ordinateurs, téléphones cellulaires, caméscopes) et les composants mémoire pour des systèmes électriques. Le développement très rapide dans tous ces systèmes, ainsi que la perspective d'un marché pour les véhicules électriques, ont créé une très forte demande en générateurs électrochimiques rechargeables (batteries) à haute densité d'énergie permettant une autonomie suffisante pour une masse et un encombrement restreints.

Actuellement, les axes de recherche sont centrés sur l'amélioration des densités d'énergie, des performances en puissance et la sécurité des batteries lithium-ion, tout en diminuant les coûts de fabrication. De nombreuses études sont également menées pour comprendre et contrôler un paramètre critique dans les performances et la durée de vie des batteries : la SEI (Solid Electrolyte Interface), couche de passivation présente à l'interface de l'électrode négative et l'électrolyte.

La formation de cette couche est responsable d'une perte de capacité irréversible lors du premier cycle de formation. Il est donc essentiel de mieux comprendre les para-

mètres qui l'influencent pour pouvoir ainsi la contrôler et limiter la perte irréversible de capacité. Les performances en capacité de l'élément lithium-ion sont directement liées à cette valeur de capacité irréversible, elle doit être limitée afin de maximiser la quantité d'ions lithium échangée entre l'électrode négative et l'électrode positive. La stabilité de la SEI conditionne ensuite le comportement en cyclage de l'électrode au cours du temps.

Cette thèse a pour objectif de mieux comprendre le fonctionnement de l'électrode négative de graphite en étudiant le processus de formation de la SEI. Au travers des techniques de caractérisations électrochimiques associées à des techniques de caractérisation de surface, les résultats obtenus permettront de proposer un nouveau modèle de formation de la SEI.

Le premier chapitre est une étude bibliographique sur la batterie lithium-ion, ses composants (électrode négative de graphite, électrode positive et électrolyte) et la SEI. Le second chapitre décrit les cellules expérimentales, les techniques électrochimiques (cyclage galvanostatique, spectroscopie d'impédance) et les techniques de caractérisation de surface (spectroscopie de photoélectrons X, microscopie électronique à balayage) utilisées au cours de cette thèse. Le troisième chapitre propose une étude approfondie sur le comportement de l'électrode de graphite en présence d'un électrolyte à base de carbonate de propylène en faisant varier différents paramètres (profondeur de décharge, régime, température) dans un système face au lithium. Le quatrième chapitre présente une étude similaire pour élucider l'impact d'un additif (carbonate de vinylène) présent dans l'électrolyte. Le cinquième chapitre aborde l'effet de la morphologie et de la taille des particules de graphite. Les chapitres 3 à 5 sont basés sur des cellules électrochimiques face au lithium métal lorsque le graphite n'est pas limité par la quantité d'ions lithium. Le sixième chapitre est consacré au comportement du graphite dans le système lithium-ion où il se trouve face à une électrode positive limitée en ions lithium. Une comparaison entre le comportement de l'électrode de graphite en configuration Li métal et en configuration Li-ion permettra de mieux comprendre le fonctionnement de l'électrode de graphite et de l'interface électrode/électrolyte.

1. Présentation de la batterie Lithium-ion

1.1. Généralités

La commercialisation de la première batterie lithium-ion en 1991 par Sony a marqué le grand début de cette technologie. A cette époque, les batteries secondaires aux Nickel-Cadmium et Nickel-Métal Hydrure avaient le monopole dans le marché des systèmes légers et de petite taille ([Tableau 1.1](#)). En atteignant des densités volumiques et massiques de 300 Wh/L et 160 Wh/kg, le lithium-ion se positionne comme une technologie prometteuse capable de s'imposer dans l'électronique portable dont la demande ne cesse de croître dans les décennies à venir ([Figure 1.1](#)).

Le système lithium-ion peut supporter de nombreux cycles de charge/décharge. L'auto-décharge à température ambiante est limitée (vieillessement de 10% par an), par comparaison avec d'autres systèmes. De plus, le mécanisme conduisant à une perte de capacité à cause de la répétition de cycles incomplets appelé « effet mémoire » dans les batteries Ni-Cd n'existe pas dans les batteries lithium-ion.

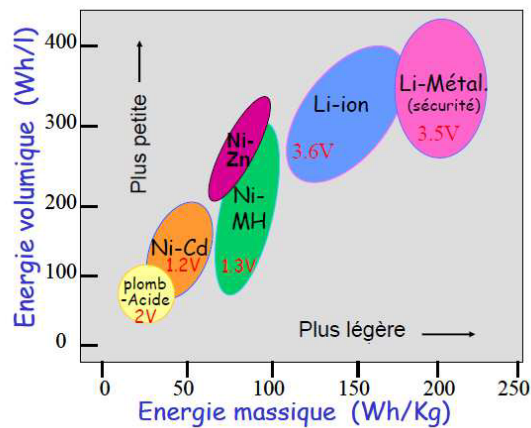
Par contre, les courants de décharge maximale autorisés sont relativement bas car l'électrolyte organique est moins conducteur qu'un électrolyte aqueux. Le vieillissement de la batterie dépend de la profondeur de décharge des cycles de charge / décharge, i.e. une batterie qui fonctionne sur des cycles incomplets vieillit moins vite qu'une batterie faisant des cycles complets. Le coût important de certains composants (sel LiPF_6 et matériaux positifs à base de Cobalt) doivent aussi être considérés [65]. Enfin, un packaging spécifique dû à la réactivité du lithium est nécessaire pour assurer la sécurité de la batterie.

1.2. Principales caractéristiques

La batterie lithium-ion est basée sur l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode positive et une électrode négative.

Tableau 1.1.: Performances des batteries lithium-ion, nickel-cadmium et nickel-métal hydrure (*Pour le système LiCoO₂/Graphite)

Caractéristiques	Lithium-ion	Nickel-Cadmium	Nickel-Métal hydrure
Potentiel à circuit ouvert	3.6 - 4.1 V	1.3 V	1.3 V
Gamme de potentiels	3.8 - 3 V	1.2 - 1.1 V	1.2 - 1.1 V
Densité volumique (Wh/L)	300 - 380	140 - 180	240 - 300
Densité massique (Wh/kg)	90 - 160	45 - 55	70 - 80
Nombre de cycles pour un cyclage à 100% de profondeur de décharge	1200	800	450
Auto-décharge après un mois à température ambiante	12 %	15 %	20 %
Température de fonctionnement	-20 à 60 °C	-20 à 45 °C	-10 à 40 °C
Régime de charge	1 C*	10 C	5 C

**Figure 1.1.:** Diagramme de Ragone

Electrode positive - (sous-section 1.3.2) C'est un oxyde de métal lithié LiMO₂ (M = Co, Ni), LiMn₂O₄, LiFePO₄ capable de fournir les ions lithium. Le processus d'intercalation dans ces composés se déroule à des hauts potentiels, autour de 4 V vs Li⁺/Li. Le matériau le plus utilisé est l'oxyde de cobalt lithié LiCoO₂ qui présente une structure cristalline stable et une capacité de 140 mAh/g mais il est coûteux. La nouvelle électrode positive qui devient standard est le phosphate de fer lithié LiFePO₄ qui est stable, moins cher à produire mais dont la densité d'énergie est plus faible. Le développement de nouveaux composés de plus haute énergie font l'objet d'une grande attention afin d'étendre la fenêtre de fonctionnement de la batterie.

Electrode négative - (sous-section 1.3.1) L'électrode négative la plus utilisée est le graphite qui peut intercaler le lithium à des potentiels très bas entre 0.5 V et 1 mV vs Li⁺/Li, proche du potentiel du lithium métallique. Aujourd'hui, d'autres matériaux sont utilisés comme le Li₄Ti₄O₁₂ (LTO) mais à cause de son potentiel

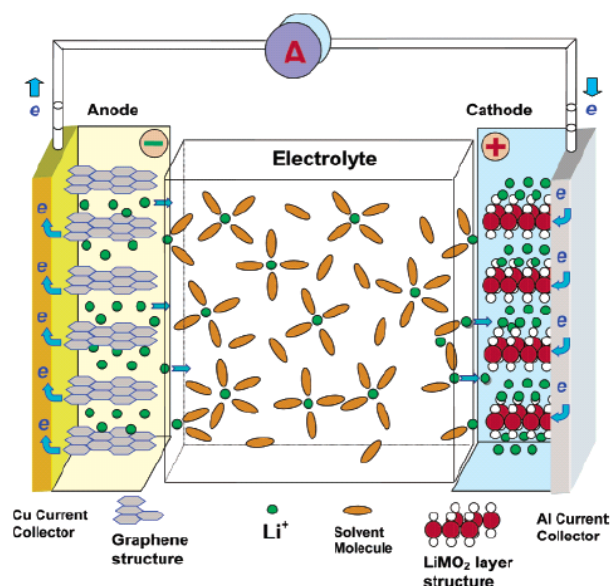


Figure 1.2.: Représentation d’une batterie lithium-ion composée d’une électrode négative de graphite et d’une électrode positive d’oxyde métallique lithié $LiMO_2$ [197]. La batterie est en cours de décharge.

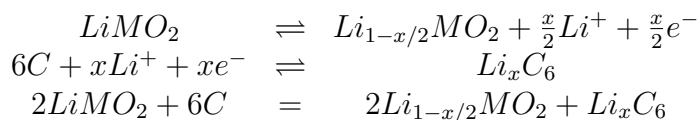
électrochimique plus élevé, la tension de cellule et la densité d’énergie sont plus faibles.

Electrolyte - (sous-section 1.3.3) L’électrolyte est un liquide organique aprotique du fait que l’électrode de graphite est instable en présence de composés possédant des hydrogènes labiles. Il est composé d’un sel de lithium ($LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiTFSI$) dissous dans un mélange de solvants organiques (carbonates).

Quand une batterie Li-ion se charge, les ions lithium se déplacent du pôle positif vers le pôle négatif dans l’électrolyte pendant que les électrons se déplacent du pôle positif vers le pôle négatif dans le circuit électrique. Le graphite se remplit donc d’ions lithium. Inversement, la batterie est en décharge quand les ions lithium sortent de la structure du graphite et se dirigent vers le pôle positif.

La **Figure 1.2** représente une batterie lithium-ion en cours de décharge.

Les 1/2 équations redox et l’équation générale de la batterie sont les suivantes :



La capacité théorique du graphite correspond à un état 100% lithié du graphite, ce qui équivaut au composé $Li_{x=1}C_6$, elle est calculée suivant la loi de Faraday :

$$Q_{th} = \frac{nxF}{3.6 \times 6 \times M_C} = \frac{1 \times 1 \times 96500}{3.6 \times 6 \times 12} = 372 \text{ mAh/g}$$

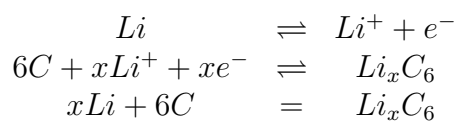
avec n : nombre d'électrons échangés, x : nombre de lithium, constante de Faraday $F = 96500$ C, masse molaire du carbone $M_C = 12$ g/mol et 3.6 correspond à la conversion des ampères.secondes en ampères.heures.

Pour l'électrode positive de LiFePO_4 , sa capacité théorique est de :

$$Q_{th} = \frac{nxF}{3.6 \times (M_{\text{LiFePO}_4})} = \frac{1 \times 1 \times 96500}{3.6 \times (6.9 + 55.8 + 31.0 + 4 \times 16.0)} = 170 \text{ mAh/g}$$

Pour étudier un matériau d'électrode positive ou négative, on travaille dans un système de demi-pile face à une électrode de lithium métallique. Le lithium métal a un potentiel très bas (-3 V vs ENH) et une capacité très importante (3.86 Ah/g), ce qui en fait une excellente électrode négative capable de fournir une quantité illimitée d'ions lithium. On peut dire que cette technologie contenant du lithium métallique était le précurseur des systèmes rechargeables au lithium mais elle a été abandonnée en raison de problèmes de sécurité. En effet, le lithium métal forme des dendrites au cours du cyclage, pouvant percer les séparateurs et créer des court-circuits. Dans un système demi-pile Graphite/Lithium, le graphite ayant un potentiel rédox plus élevé que le lithium métal, il se retrouve être le pôle positif de la pile.

Les 1/2 équations redox et l'équation bilan d'une demi-pile Graphite/Lithium sont les suivantes :



Ainsi, lors de la décharge, l'ion lithium s'insère dans le graphite (réduction) et s'oxyde sur l'autre électrode (Li métal). Lors de la charge, le lithium se désinsère du graphite (oxydation) et vient se réduire sur l'électrode de lithium métal.

Pour éviter toute confusion, on parlera d'étapes d'insertion et de désinsertion considérant l'électrode de graphite que nous étudierons dans le cas d'un système Graphite/Lithium.

1.3. Composants internes

1.3.1. Electrode négative : Graphite

1.3.1.1. Structure du graphite

Le graphite est constitué d'un empilement ABAB de couches de graphène. Le motif de répétition est une maille hexagonale dont les paramètres de maille sont $a = 2.46 \text{ \AA}$ et $c = 6.71 \text{ \AA}$ (Figure 1.3).

Dans cette structure, l'hybridation du carbone est sp^2 . Les orbitales atomiques $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ du carbone étant proches en énergie, elles sont en réalité hybridées et forment trois orbitales hybrides sp^2 . Le recouvrement axial de deux orbitales sp^2 d'atomes de carbone adjacents forme une liaison covalente forte σ . C'est cette liaison qui maintient les atomes de carbone ensemble, alignés sur un plan.

La dernière orbitale disponible $2p_z$ est orientée perpendiculairement aux couches de graphène. Le recouvrement latéral de deux orbitales $2p_z$ forme une liaison π . Les électrons π sont délocalisés sur les zones au-dessus ou en dessous de chaque couche de graphène, renforçant la stabilité de la couche. La densité électronique d'une couche entre en interaction avec les deux couches voisines créant ainsi une force de Van der Waals. C'est cette force qui maintient les plans de graphène adjacents, les uns au dessus des autres (Figure 1.4).

Le graphite possède deux types de surface : le plan basal et le plan prismatique (Figure 1.3a). Le plan basal contient majoritairement des atomes de carbone alors que le plan prismatique contient également des groupements oxygène et hydrogène.

1.3.1.2. Différents types de graphite pour intercaler le lithium

Le carbone provient de la décomposition thermique de composés organiques (pyrolyse). En appliquant un traitement thermique de 1000°C au charbon ou au pétrole, environ 90% de résidus carbonés sont obtenus. L'empilement des feuillets de graphène y est encore désorganisé.

Une étape de graphitisation à 3000°C pour former un ordre parfait dans la structure donnera des carbones graphitisés (ou mous). Les autres carbones obtenus à partir de précurseurs riches en oxygène ne pourront pas être ordonnés à cause des liaisons chimiques existantes entre les plans de graphène, on les appelle des carbones durs. En réalité, les matériaux carbonés sont composés d'un mélange de différents domaines où règnent des zones graphitisés et non graphitisés. Ces matériaux carbonés peuvent plus ou moins bien intercaler le lithium.

Nous allons donc présenter des études réalisées sur l'intercalation du lithium dans les trois catégories de carbones existantes : les carbones mous et ordonnés, les carbones durs et désordonnés et les carbones nanostructurés [19, 127].

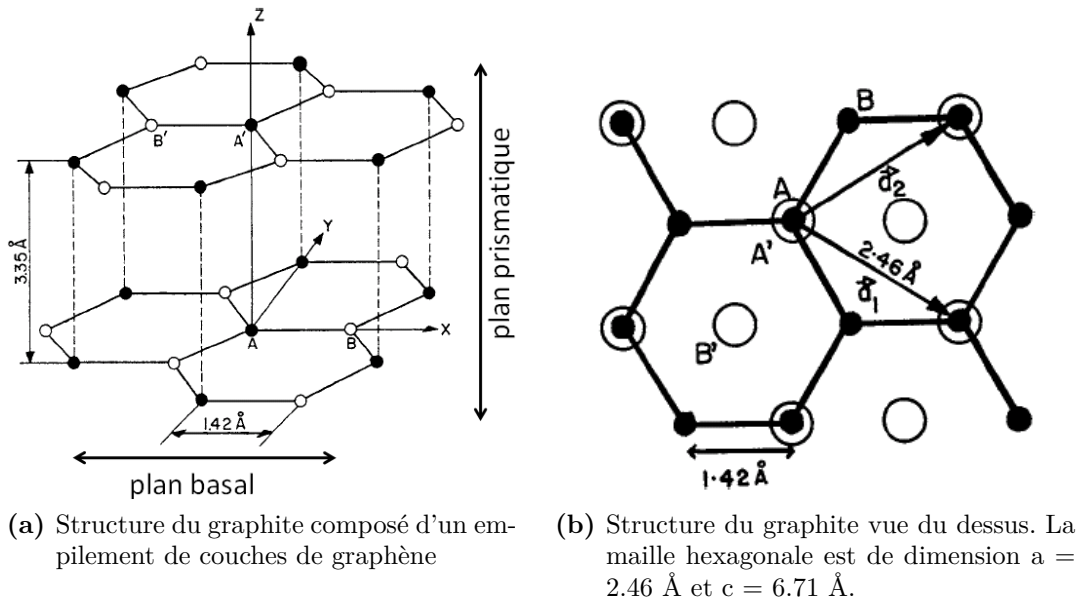


Figure 1.3.: Structure cristalline du graphite composé d'un réseau hexagonal de carbone [38]

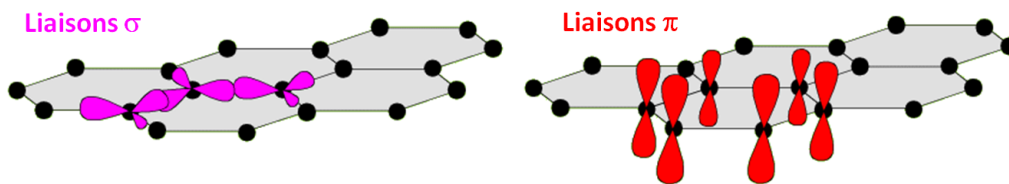


Figure 1.4.: Les liaisons σ et π sur un plan de graphène

1.3.1.2.1. Carbones ordonnés Les carbones ordonnés qu'ils soient naturels ou artificiels ont l'avantage de pouvoir insérer de façon réversible des ions lithium jusqu'à la composition maximale de LiC_6 (capacité théorique de 372 mAh/g), tout en ayant un faible volume d'expansion/contraction de 9% durant ces processus [94].

Le graphite existe dans une large variété de microstructures, textures, cristallinités, morphologies qui dépendent des procédés de fabrication et des matériaux précurseurs. Les caractéristiques physico-chimiques des particules de graphite ont une influence sur la formation de la couche d'interface électrolyte solide (SEI) et sur les performances électrochimiques de la batterie. Sachant que c'est la combinaison et les effets concomitants du carbone, de l'électrolyte et des conditions de fonctionnement de la pile qui dictent les propriétés de la SEI, nous avons recensé les principaux résultats de la littérature concernant les caractéristiques du carbone.

Winter et al. ont montré que la capacité irréversible est linéairement proportionnelle à la surface spécifique BET¹ au sein d'une même famille de graphite (graphites

1. La méthode BET se base sur l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface

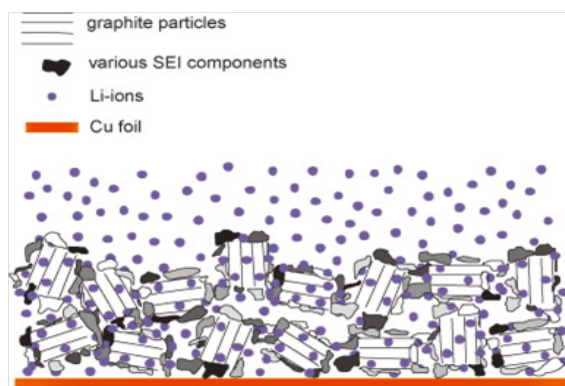


Figure 1.5.: Particules de graphite recouverte d'une SEI inhomogène : les composés inorganiques de la SEI sont en gris foncé et les composés organiques sont en gris clair [180]

synthétiques KS, SFG, T chez Timcal) [193]. Zheng et al. ont trouvé que la structure cristallographique et la morphologie des particules de graphite jouent également un rôle en plus de la surface spécifique : bien qu'ayant la même surface BET, les cokes et les poudres de graphite possèdent des capacités irréversibles différentes [217]. En effet, le graphite possède deux types de surface parmi lesquels les plans prismatiques qui sont le siège principal des réactions de dégradation de l'électrolyte, ce qui montre les limites des mesures BET. De plus, les imperfections sur les plans basaux et prismatiques comme les défauts, les crevasses et les sites actifs agissent comme des sites catalytiques pour la réduction du solvant. La concentration et la nature des défauts, le ratio des plans prismatiques et plans basaux sont aussi des facteurs critiques affectant les propriétés de la SEI [148]. Novák et al. introduisent la notion de quantité de surface active (ASA = active surface area) qui inclut tous les sites susceptibles de réduire le solvant. Ils ont ainsi réussi à corréliser la quantité de surface active à la quantité d'irréversible formée [128, 131, 174]. D'un point de vue chimique, la SEI sur la tranche de l'électrode et sur la périphérie des particules de graphite contiendrait plus de composés inorganiques comme LiF alors que la SEI sur les plans basaux contiendrait majoritairement des composés organiques (Figure 1.5). Quant à la structure cristallographique du carbone, elle joue sur l'exfoliation des feuillets de graphène et la co-intercalation des solvants [8, 12].

1.3.1.2.2. Carbones désordonnés Contrairement au graphite constitué d'un empilement régulier de feuillets de graphène, les carbones désordonnés ont une répartition irrégulière des feuillets. Dès 1994, Dahn et al ont émis l'hypothèse que si le lithium s'adsorbe des deux côtés d'un même feuillet de graphène, une capacité maximale de 740 mAh/g peut être atteinte dans ces types de carbones contenant une fraction importante de feuillets de graphène non ordonnés [43]. Ensuite, Matsumura et al. ont suggéré qu'en présence de carbones désordonnés ou de carbones ordonnés

solide et permet la mesure de la surface spécifique.

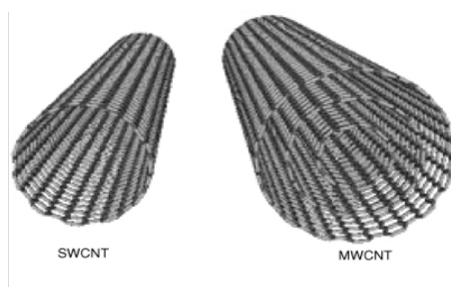


Figure 1.6.: Nanotubes de carbones à un feuillet (SWCNTs) et multifeuillets (MWCNTs) [162]

avec des cristallites de petite taille, le lithium s'insère à la fois entre les feuillets de graphène et sur la périphérie des feuillets (plan prismatique) ainsi que sur la surface des cristallites [120]. La capacité de ces carbones dépasse alors la capacité théorique du graphite en atteignant 450 mAh/g. En préparant des sphérules de carbones durs contenant des micropores, Wang et al. ont mesuré une capacité d'insertion de 680 mAh/g et une capacité de désinsertion de 430 mAh/g lors du 1^{er} cycle [188].

Plus récemment, d'autres groupes ont reporté des capacités inférieures à 410 mAh/g en utilisant des carbones sphériques [161], des fibres de carbones [205], des carbones vitreux [169], des graphites naturels recouverts d'une couche de carbone [132], et des graphites naturels sulfurisés par traitement thermique ou par broyage à haute énergie avec du soufre [114] et des graphites contenant de l'anthracite [32]. Leur comportement en cyclage est souvent décevant et une forte capacité irréversible lors du 1^{er} cycle réduit leur intérêt en cellule Li-ion.

1.3.1.2.3. Nanostructures de carbone Parmi les nanostructures de carbone, les nanotubes de carbones composés de feuillets de graphène enroulés pour former des cylindres peuvent conduire à une grande capacité d'insertion si tous les sites interstitiels (inter-tube, inter-cœur, inter-coquille) sont accessibles au lithium. Les nanotubes monofeuillets (SWCNT) purifiés ont produit plus de 1000 mAh/g de capacité d'insertion [72], tandis que des nanotubes multifeuillets (MWCNT) [122, 202] montrent des capacités entre 100 et 640 mAh/g (Figure 1.6). Guo et al. ont produit des nanofeuillets de graphène (GNS) de capacités d'insertion et de désinsertion de 1250 et 650 mAh/g respectivement [76]. Grâce à leur longueur, leur grande surface active et des chemins de transport réduits pour le lithium, les nanofibres de carbone (CNF) ont plus de 450 mAh/g après 50 cycles [91]. Chang et al. ont utilisé des nanobilles de carbone de taille comprise entre 100 et 200 nm pour réduire les chemins d'intercalation et ont obtenu 238 mAh/g en capacité [35]. Wu et al. ont trouvé avec des nanoressorts de carbones (CNS) une capacité réversible de 450 mAh/g [194].

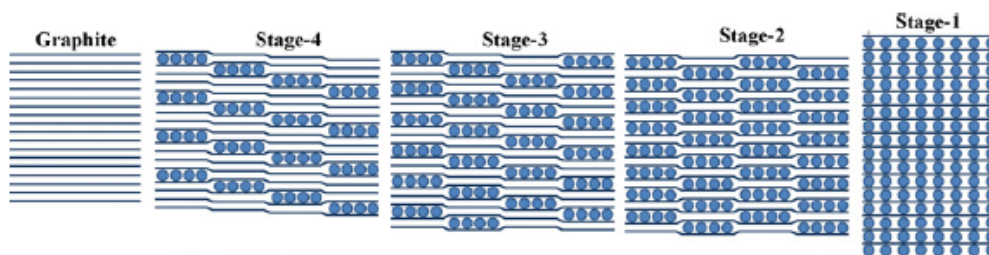


Figure 1.7.: Remplissage du lithium dans les feuillets du graphite à différents stades : stade 4, stade 3 (LiC_{32}), stade 2 (LiC_{12}), stade 1 (LiC_6) [164]

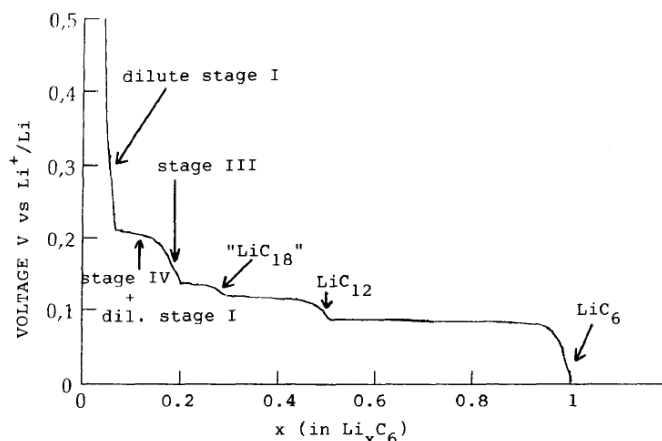


Figure 1.8.: Profil en tension lors de l'intercalation du lithium dans le graphite avec les phases Li_xC_6 [24]

1.3.1.3. Etapes d'intercalation

Le processus d'intercalation du lithium dans le graphite a lieu en plusieurs étapes notées « stade x » avec x représentant le nombre de couches de graphènes séparant de façon périodique deux rangées de lithium [59]. Les principales phases sont schématisées sur la [Figure 1.7](#).

Sur le profil en tension de l'intercalation du lithium dans le graphite en [Figure 1.8](#), les changements de pente correspondent à un seul composé et les plateaux indiquent des transitions de phase.

1.3.1.3.1. Stade 3, stade 4 et stade 1 dilué Pour des concentrations $x < 0.1$, le lithium se positionne de façon aléatoire sur un site hexagonal. La distance interfeuille est proche de celle du graphite pristine : on parle ici de stade 1 dilué. Pour $0.1 < x < 0.25$, on observe les stades 3 (LiC_{32}) et 4.

1.3.1.3.2. Stade 2 D'après la DRX [41, 42], le stade 2 associé au composé LiC_{12} est en réalité présent à différentes concentrations pour $0.25 < x < 1$ ([Figure 1.9a](#)).

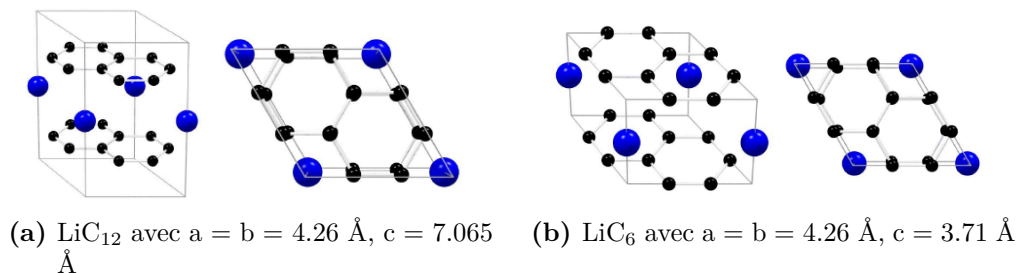


Figure 1.9.: Mailles des composés LiC_{12} et LiC_6 [156]

Il appartient au groupe d'espace $P6/mmm$, l'empilement est de type $A\alpha A A\alpha A$ avec un lithium inséré tous les deux plans de graphène [74]. La distance inter-feuillet contenant un atome de lithium est de 3.705 \AA (identique à celle observée lors du stade 1) et la distance entre deux feuillets sans lithium est de 3.355 \AA (identique au graphite pristine). A noter que la raie d_{002} observée par DRX, caractéristique du graphite montre une distance moyenne de 3.53 \AA .

Pour $0.25 < x < 5$, LiC_{12} est à l'équilibre avec un stade 2 dilué de composition moyenne LiC_{18} . LiC_{18} n'a pas une répartition ordonnée du lithium au sein de la structure du graphite [24], on parle souvent de stade 2 liquide noté stade 2L. L'empilement de LiC_{18} est de type $A\alpha AB\alpha BA$. Pour des compositions $0.5 < x < 1$, LiC_{12} est en équilibre avec le composé LiC_6 du stade 1.

1.3.1.3.3. Stade 1 Quand $x > 0.5$, le stade 1 correspond au composé LiC_6 qui commence à se former (Figure 1.9b). Il s'agit de l'empilement $A\alpha A\alpha A$ appartenant toujours au groupe d'espace $P6/mmm$. Il y a une couche de lithium entre chaque feuillet de graphène et la distance inter-feuillet est de 3.705 \AA .

Des phases intermédiaires entre les stades 2 et 1 ont également été reportées, comme le stade $3/2$ [60].

A noter qu'il est possible de suivre l'intercalation du lithium avec un microscope optique puisque l'électrode de graphite se colore en fonction du taux de lithium présent dans sa structure : couleur or pour le stade I, rose pour le stade 2, bleu pour le stade 2L, bleu foncé pour le stade 3 et noir au delà du stade 3 [24].

1.3.2. Electrode positive : LFP

Le phosphate de fer lithié a été introduit par Padhi et Goodenough en 1997 [140, 141] qui ont découvert ses propriétés d'intercalation et de désintercalation d'ions lithium. La structure olivine du LiFePO_4 se compose d'un réseau d'octaèdres de FeO_6 permettant aux ions lithium de diffuser entre les couches d'octaèdres sur une dimension (Figure 1.10). De ce fait, LiFePO_4 appartient à une famille de super

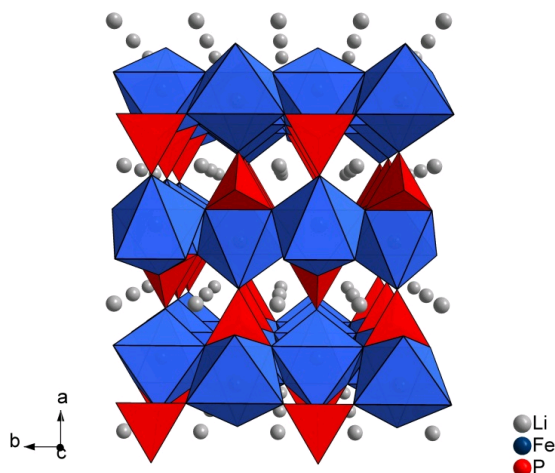
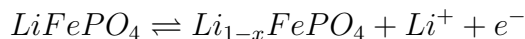


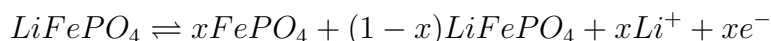
Figure 1.10.: Structure olivine du LiFePO_4

conducteurs ioniques appelés NaSICON qui sont utilisés en tant qu'électrolytes solides dans des cellules électrochimiques.

Les octaèdres sont connectés entre eux par les coins, les distances Fe-Fe sont importantes ($> 4 \text{ \AA}$) et rendent cette structure isolante électronique. Cette faible conduction électronique ($10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante) est la raison pour laquelle la délithiation du LiFePO_4 n'est pas réellement un processus diffusionnel basé sur une variation homogène du taux de lithium. Ce processus est décrit par la réaction d'échange suivante :



La littérature rapporte que l'échange de lithium conduit à la formation de deux phases où l'une est lithiée et l'autre non [140] :



Ce mécanisme n'est pas optimal puisque seuls les grains de surface sont réellement utilisés et cela conduit à une faible densité de courant. Si les processus de charge/décharge sont bien réversibles, c'est grâce à la similitude des structures de LiFePO_4 et FePO_4 (même groupe d'espace et variation de volume à l'échelle cristalline de seulement 6.81%).

La présence continue des deux phases conduit à un profil de tension avec un plateau autour de 3.3 V représenté dans la Figure 1.11. Le mécanisme proposé par Padhi et Goodenough [140] est le mécanisme cœur-coquille avec une juxtaposition des deux phases et le déplacement de la frontière entre ces deux phases.

D'autres modèles sont également avancés pour expliquer le comportement du matériau et font l'objet d'un grand débat. Sur la Figure 1.12, le modèle mosaïque suggère

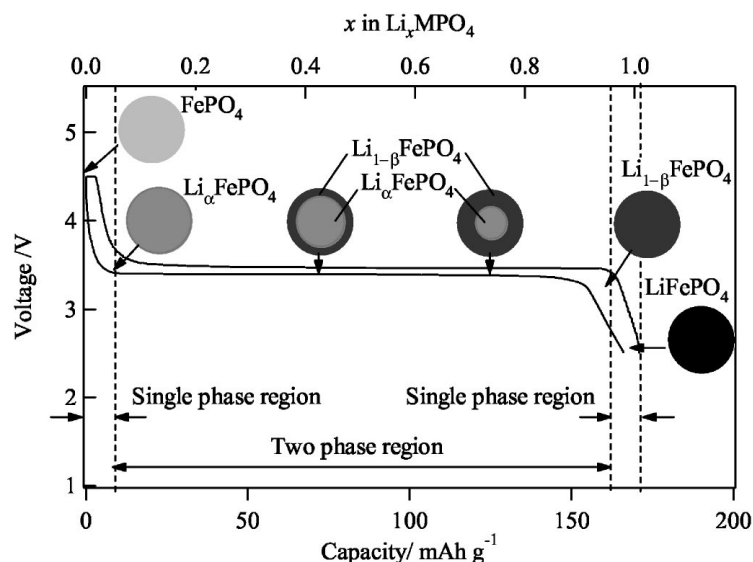


Figure 1.11.: Courbes de charge/décharge d'un système $\text{LiFePO}_4/\text{Carbone}$ accompagnées du mécanisme cœur-coquille de délithiation du LiFePO_4 [200]

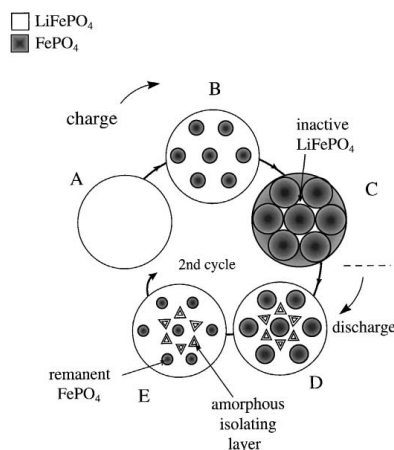


Figure 1.12.: Modèle mosaïque proposé par Andersson : la désinsertion du Li^+ commence sur différents sites de nucléation [5]

que l'extraction du lithium a lieu sur différents sites d'une même particule [5]. Le modèle domino-cascade de la Figure 1.13 se base sur l'existence de particules totalement lithiées ou totalement délithiées vues par DRX et MEB [45] et par MET [28].

Les avantages de ce matériau résident dans son importante capacité théorique (170 mAh/g) et sa stabilité thermique qui garantissent un fonctionnement stable de la batterie après de nombreux cycles. L'absence de matériaux critiques ou chers comme le Co diminue le coût de production. A noter qu'aujourd'hui, l'optimisation de ce matériau porte sur l'amélioration de la conduction électronique avec une diminution de la taille des particules ($< 1 \mu\text{m}$), un enrobage par une couche de carbone et/ou

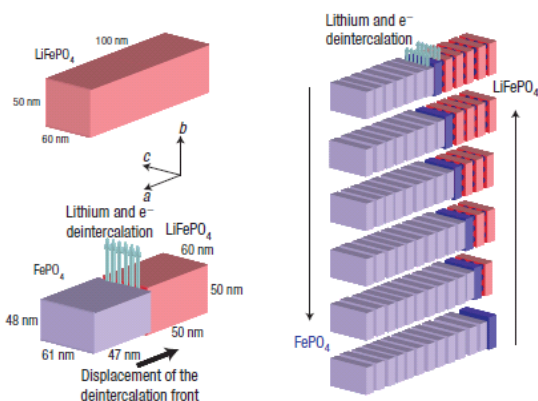


Figure 1.13.: Modèle domino-cascade proposé par Delmas : la désinsertion du Li^+ se produit comme une onde à travers le cristal [45]

le dopage avec des ions métalliques (Mg, Nb) [37, 68, 167].

1.3.3. Electrolyte













Dans les batteries lithium-ion, le fort caractère réducteur des matériaux d'électrode négative (lithium métal et graphite) et le fort caractère oxydant des matériaux de cathode (oxydes à base de métaux de transition) excluent l'utilisation de solvants protiques qui ont pourtant un excellent pouvoir de solvatation de sels. Les réactions redox des solvants protiques ont en effet lieu entre 2.0 et 4.0 V vs. Li^+/Li donc dans le domaine de potentiel où fonctionne la batterie entre 0 - 0.2 V et 3.0 - 4.5 V vs. Li^+/Li . Un bon électrolyte devra donc assurer une bonne solvatation du sel de lithium tout en offrant une bonne conductivité ionique. Seules les molécules organiques contenant les groupements carbonyle ($\text{C}=\text{O}$), nitrile ($\text{C}\equiv\text{N}$), sulfonyl ($\text{S}=\text{O}$) et éther ($-\text{O}-$) sont capables de dissocier des quantités suffisantes de sel de lithium.

Plusieurs catégories d'électrolytes répondent à ces conditions : liquide, polymère tout solide, polymère gélifié et les liquides ioniques. Des additifs sont également inclus dans l'électrolyte pour corriger certaines caractéristiques non souhaitables de l'électrolyte, pour améliorer la qualité de SEI ou pour renforcer la sécurité des batteries.

1.3.3.1. Electrolyte liquide

L'électrolyte liquide est constitué d'un sel de lithium (LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ou LiTFSI , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ou BETI) dans un mélange binaire ou ternaire de solvants. La combinaison de solvants est primordiale pour répondre aux conditions de fonctionnement de la batterie qui demande une bonne conductivité ionique (faible viscosité) et une bonne dissociation du sel (grande constante diélectrique). Or, un

Tableau 1.2.: Propriétés physico-chimiques de solvants de batteries [197] (a : la température de fusion de DEC a été corrigée depuis à - 43°C)

Solvent	Structure	M. Wt	T _m /°C	T _b /°C	η /cP 25 °C	ϵ 25 °C	Dipole Moment/debye	T _f /°C	d/gcm ⁻³ , 25 °C
EC		88	36.4	248	1.90, (40 °C)	89.78	4.61	160	1.321
PC		102	-48.8	242	2.53	64.92	4.81	132	1.200
BC		116	-53	240	3.2	53	4.23	97	1.199
γ BL		86	-43.5	204	1.73	39	4.29	81	1.057
γ VL		100	-31	208	2.0	34	4.52	110	1.17
NMO		101	15	270	2.5	78			
DMC		90	4.6	91	0.59 (20 °C)	3.107	0.76	18	1.063
DEC		118	-74.3 ^a	126	0.75	2.805	0.96	31	0.969
EMC		104	-53	110	0.65	2.958	0.89		1.006
EA		88	-84	77	0.45	6.02		-3	0.902
MB		102	-84	102	0.6			11	0.898
EB		116	-93	120	0.71			19	0.878

solvant seul ne peut guère satisfaire à ces conditions donc des solvants de propriétés physiques et chimiques différentes sont associés, parmi lesquels nous pouvons citer les carbonates cycliques, les carbonates linéaires et les éthers.

Le [Tableau 1.2](#) recense les propriétés physico-chimiques des principaux solvants rencontrés dans les batteries. Les solvants sont par souci de facilité d'écriture dénommés par leur abréviation (par exemple Ethylene Carbonate EC ou Carbonate d'Éthylène CE en français). Nous adopterons dans la suite de ce travail l'abréviation du nom en anglais (EC par exemple).

L'électrolyte standard que nous utiliserons dans l'étude est : 1M LiPF₆ dans le mélange de carbonates EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.). EC et PC ont de grandes constantes diélectriques mais des viscosités élevées qui sont compensées avec un carbonate linéaire. A noter que EC est solide à température ambiante et ne peut pas être utilisé seul. PC permet d'augmenter la fenêtre de fonctionnement en température de la batterie. Les composants de l'électrolyte devront aussi être compatibles avec les matériaux d'électrodes.

1.3.3.2. Electrolyte polymère solide et électrolyte polymère gélifié

Dans l'électrolyte polymère tout solide, le polymère joue le rôle de solvant pour dissocier le sel de lithium et assure également la tenue mécanique de la structure de l'électrolyte [6, 154, 166, 190].






Additive Structures	Host Electrolyte System	Remarks
CO ₂	LiAsF ₆ /MF	Non-effective for PC-suppression; internal pressure.
	LiAsF ₆ /EC/DMC etc.	
SO ₂	LiClO ₄ /EC/DME	Effective for PC-suppression; anodic stability unknown; corrosive; safety hazard.
	LiAsF ₆ /MF	
	LiAsF ₆ /DMC, LiAsF ₆ /PC etc.	
 12-crown-4	LiAsF ₆ /PC LiClO ₄ /EC/PC	Effective for PC-suppression; preferential solvation of Li ion; high concentration needed; toxic.
 18-crown-6	LiClO ₄ /EC/PC	Not as effective as 12-crown-4; high concentration needed; toxic.
 catecholate carbonate (CC)	LiPF ₆ /PC/DEC	Effective for PC-suppression; anodically stable.
 vinylene carbonate (VC)	LiIm/PC/EC/DMC	Effective for PC-suppression; increases SEI stability at high temp.; anodically stable.
	LiPF ₆ /PC	
	LiPF ₆ /DMC	
 ethylene sulfite (ES)	LiAsF ₆ /EC/DMC	Effective for PC-suppression; anodically stable.
	LiClO ₄ /PC	

Figure 1.14.: Les additifs électrolytiques pour modifier chimiquement la SEI [197]

L'électrolyte polymère gélifié est composé d'une matrice en polymère (PVdF = Polyfluorure de vinylidène) et un autre polymère (PEO = polyéthylène glycol) formant un gel avec un solvant organique et le sel de lithium [50, 173].

1.3.3.3. Liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels liquides à température ambiante et ils ont fait l'objet d'un grand nombre d'études ces dix dernières années [66, 159, 191, 209]. Il s'agit en général de sels d'ammonium quaternaire dont la faible pression de vapeur les rendent inflammables et ils possèdent une grande fenêtre de stabilité électrochimiques (> 4 V) d'où leur intérêt. Cependant, les liquides ioniques basés sur un cation d'ammonium quaternaire ne peuvent pas être directement utilisés, il faut dissoudre un sel de lithium $[Li^+][X^-]$ dans un liquide ionique $[A^+][X^-]$ pour former un nouveau liquide ionique $[Li^+]_m[A^+]_n[X^-]_{m+n}$ composé de deux cations [107].

1.3.3.4. Additifs

L'utilisation d'additifs dans les électrolytes est une alternative économique et efficace pour améliorer ou corriger certaines des propriétés des électrolytes standards. Utilisés à faible concentration, les additifs sont choisis pour cibler une fonction précise de l'électrolyte et peuvent être répartis suivant trois classes.

- **La modification chimique de la SEI :** La majeure partie de la recherche sur les additifs est centrée sur le contrôle de la chimie de l'interface électrode/électrolyte.

La quantité d'additifs doit être suffisante pour que les propriétés de l'électrolyte à l'interface soit différente de celle du volume (concentration en additif < 10 %). En général, ces additifs ont un potentiel de réduction plus élevé que les solvants de l'électrolyte afin d'être réduits préférentiellement. Une règle semi-empirique basée sur le niveau d'énergie de la plus basse orbitale moléculaire non-occupée (LUMO) peut prédire à quel potentiel sa réduction se produira [73, 126]. Le composé ayant la plus basse LUMO sera un meilleur accepteur d'électrons et donc le plus réactif en réduction à la surface de l'électrode négative. La [Figure 1.14](#) présente les principaux additifs rencontrés dans les batteries lithium-ion.

- **L'amélioration des propriétés de conductivité dans le volume de l'électrolyte** : Les éthers couronnes 12-couronne-4 et 15-couronne-5 ont été identifiés comme étant les ligands les plus efficaces dans les batteries lithium-ion, grâce à leur capacité à coordonner l'ion lithium [87].
- **La protection contre la surcharge des batteries** : La surcharge des batteries conduit à l'oxydation des solvants à la cathode créant un échauffement et une production intempestive de gaz. Abraham et al. [2, 81] ont proposé d'utiliser des navettes rédox qui ont un potentiel d'oxydation légèrement inférieur à ceux des solvants. Dans le cas où la cathode est surchargée, le réducteur du rédox shuttle s'oxyde à la cathode puis diffuse dans l'électrolyte pour être réduit à l'électrode négative. Ces réactions permettent ainsi de maintenir le potentiel de la batterie au potentiel d'oxydation du couple du rédox shuttle .

Cette thèse se positionne dans ce contexte. Elle a pour objectif de mieux comprendre le fonctionnement du système et se focalisera plus spécifiquement sur l'électrode négative de graphite et sur son interface avec l'électrolyte. Ce travail nous conduira à proposer des modèles pouvant expliquer comment se crée cette interface et à identifier les phénomènes qui entrent en jeu en faisant varier différents paramètres de conception et de mise en œuvre. Nous détaillerons les objectifs que nous nous sommes fixés plus largement dans la [section 1.5](#).

1.4. Particularité du graphite : Interface avec l'électrolyte (SEI)

La SEI résulte de la réaction entre l'électrode de graphite et l'électrolyte et elle est principalement composée des produits de décomposition de l'électrolyte. Elle contient à la fois des composés organiques et inorganiques. La partie organique de la SEI est imprégnée par l'électrolyte, elle est donc le milieu de transport des ions lithium. Les composés inorganiques considérés comme stables face à la réduction de l'électrolyte sont a priori responsables de la fonction protectrice de la SEI. Cette vision date du premier modèle de la SEI qui la considérait comme étant un « tamis » sélectif, seulement perméable aux ions lithium, mais imperméable aux autres composants de l'électrolyte susceptibles de réagir avec l'anode [46, 144]. De plus, la SEI doit agir comme isolant électronique. Les composés organiques de la SEI

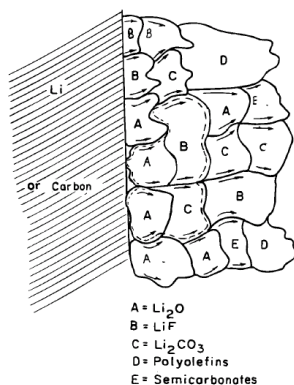


Figure 1.15.: Présentation schématique de l'assemblage hétéropolymicrophases de la SEI sur du lithium métallique ou du graphite [146]

pouvant être pénétrés par les solvants sont susceptibles de conduire à davantage de dégradation de l'électrolyte et n'assurent donc pas la fonction de protection de l'anode.

Peled imagine en 1997 [146] que la SEI est en réalité un assemblage de hétéropolymicrophases contenant d'un côté, les résidus inorganiques (Li₂O, LiF et Li₂CO₃) au plus près des plans prismatiques et de l'autre côté, les polyoléfines et les semicarbonates au plus près de l'électrolyte (Figure 1.15).

Bien que le concept de SEI soit généralement accepté et très étudié dans le domaine des batteries au lithium, la formation de la SEI est en réalité un processus fort complexe. Dans une revue de 2009 [192], Winter rappelle les points les plus importants et les moins compris sur la SEI, en faisant une analyse critique sur la manière dont est traitée la SEI. Deux raisons sont avancées pour expliquer pourquoi la SEI n'est pas bien comprise et est toujours étudiée aujourd'hui : (i) il y a un manque d'esprit critique dans l'analyse des résultats obtenus car peu d'intérêt est accordé à la complexité du film composite, sa sensibilité à l'air et sa capacité à être traversé par l'électrolyte, (ii) l'importance excessive des propriétés protectives de la SEI : les composés de la SEI qui sont considérés comme protecteurs, par exemple Li₂CO₃ ou LiF n'ont généralement pas de propriétés de transport d'ions lithium à température ambiante. En plus de ces composants protecteurs, la SEI composite doit inévitablement inclure des composés conducteurs d'ions lithium afin de remplir sa fonction d'« électrolyte ». La nature composite de la SEI lui garantit à la fois les fonctions de transport et de protection, chaque fonction étant assurée par différents composants de la SEI. Cela explique la performance limitée de la SEI, puisque les composants protecteurs sont peu (voire pas) conducteurs de lithium et les composés conducteurs sont eux, moins protecteurs.

De plus, il n'est pas possible de définir une limite entre la fin de la SEI et le début de l'électrolyte puisque ces deux milieux conducteurs ioniques sont interpénétrés. Ainsi lorsque l'on parle de l'épaisseur de la couche de SEI, il s'agit de l'épaisseur de la couche de résidus restante une fois que les composants volatiles se sont évaporés.

Il est également impossible de retirer cette couche de la surface du graphite.

Parmi les méthodes qui étudient la SEI en parallèle avec l'électrolyte ou après rinçage avec un solvant, un doute persiste sur l'appartenance des composés analysés en surface. Proviennent-ils de la SEI ou de l'électrolyte ou bien s'agit-il d'un produit généré par l'étape de rinçage? Quel impact a le rinçage (dissolution de certains composés ou pas)? De plus, les groupements chimiques et les composés de la SEI et de l'électrolyte sont similaires et difficiles à différencier. Il est aussi peu probable que la SEI soit identique entre le moment où elle existe dans la batterie et une fois passées toutes les étapes de démontage, rinçage, etc. Très sensibles à l'air et l'eau, les composés de la SEI viennent à réagir et à se dégrader durant ces procédures. ROCO_2Li et ROLi peuvent donner Li_2CO_3 en réagissant avec O_2 [10]. ROCO_2Li réagit avec l'eau pour former Li_2CO_3 , CO_2 et ROH [12]. Les alkylcarbonates de lithium réagissent avec l'eau pour former LiOH et Li_2CO_3 [11]. Li réagit avec O_2 pour former Li_2O , Li_2O_2 et LiO_2 . Tous sont des nucléophiles forts et réagissent davantage avec des solvants organiques et des semicarbonates pour former des carbonates et des alkoxides [11].

A cause de la faible épaisseur de la SEI ($\sim 20\text{\AA}$), les techniques les plus courantes pour identifier les composés organiques et inorganiques à l'interface électrode/électrolyte sont la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier et la spectroscopie de photoélectrons X.

Verma, au travers de son article de revue [180], nous fournit une liste des techniques déjà utilisées pour étudier la SEI (Tableau 1.3).

1.5. Objectifs de la thèse

Cette thèse a pour objectif de mieux comprendre le fonctionnement de l'électrode négative de graphite et de la SEI et ainsi proposer des modèles pouvant expliquer la formation de la SEI et les phénomènes qui entrent en jeu dans le fonctionnement de la batterie.

Dans cette thèse, nous avons choisi de nous focaliser sur les aspects les plus fondamentaux pour élaborer nos modèles tout en restant le plus proche possible du fonctionnement d'une vraie batterie. Seules les techniques nous garantissant d'être à l'abri de l'humidité et de l'oxygène ont été utilisées en complément des techniques électrochimiques habituelles.

La SEI étant à l'interface du graphite et de l'électrolyte liquide, nous allons donc évaluer l'influence de ces deux composants. Pour l'électrolyte, nous avons choisi de ne regarder que l'effet du solvant (le carbonate de propylène) et de l'additif (le carbonate de vinylène) dans les deux premiers chapitres. Pour l'électrode de graphite, le choix du type de particules de graphite est primordial puisque chaque catégorie de particules possède une chimie de surface spécifique (plan basal et plan prismatique) susceptible de réagir différemment vis-à-vis de l'électrolyte. Les particules de

Tableau 1.3.: Liste des techniques employées pour observer la SEI sur des matériaux modèles, des électrodes, des collecteurs de courant

Type d'information et techniques correspondantes		Références
<i>Éléments chimiques (composés chimiques), épaisseur, topographie</i>		
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X	[8, 3, 4, 20, 56, 95, 96, 125, 147, 216, 218]
AES	Spectroscopie d'Electrons Auger	[99, 125]
AFM	Microscopie de Force Atomique	[7, 33, 90, 88, 124]
TOF-SIMS	Spectromètre de masse à temps de vol	[148, 145, 135, 64]
STM	Microscopie à Effet Tunnel	[85, 149]
SPM	Microscopie à sonde locale	[89]
<i>Images du film de surface</i>		
MEB	Microscopie Electronique à Balayage	[99, 219]
MET	Microscopie Electronique à Transmission	[52, 170]
FIB et ELSA	Sonde Ionique Focalisée	[208]
<i>Fonctions de surface (vibrations des liaisons)</i>		
FT-IR	Spectroscopie Infra-Rouge - Transformée de Fourier	[12, 13]
IRAS	Spectroscopie d'Absorption Infra-Rouge	[125]
Raman	Spectroscopie Raman	[220]
<i>Résistance d'interface</i>		
EIS	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	[17, 86, 170, 184, 208, 212, 219, 220]
<i>Ordre et structure de la SEI</i>		
DRX	Diffraction des Rayons X	[3, 170, 220]
<i>Analyse thermique</i>		
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage	[55, 165, 215]
ARC	Calorimétrie à Vitesse Accélérée	[92, 158, 157, 182, 181]
TPD	Désorption à Température Programmée	[99, 128, 138]
<i>Composés de la SEI</i>		
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire	[44, 69, 170]
AAS	Spectroscopie d'Absorption Atomique	[99]
IC	Chromatographie Ionique	[99]
<i>Masse et charge des espèces adsorbées</i>		
EQCM	Microbalance à Quartz	[15]

graphite P et F, de taille et morphologie différentes, ont déjà été étudiées dans le domaine des batteries lithium-ion [30, 151]. La SEI du graphite sera observée dans deux systèmes électrochimiques : la demi-pile au lithium et la batterie lithium-ion. Une comparaison des deux systèmes permettra de mieux comprendre le fonctionnement de l'électrode de graphite et de l'interface électrode/électrolyte.

Comportement du graphite en présence d'un électrolyte à base de car-

bonate de propylène - (chapitre 3) A partir d'une électrode de graphite standard composée d'un mélange de particules P et F, nous avons réalisé une étude approfondie en présence de l'électrolyte standard contenant du carbonate de propylène. Ce solvant est reconnu pour former une mauvaise SEI car il s'intercale dans les feuillets du graphite. Il est pourtant présent dans les électrolytes pour augmenter la fenêtre de fonctionnement de la batterie. Nous avons commencé par une étude électrochimique consistant à identifier les potentiels de dégradation des solvants et les potentiels d'intercalation du lithium dans le graphite. Sachant qu'une demi-pile Graphite/Lithium fonctionne entre 0.5 mV et 1.5 V vs Li^+/Li , nous avons également évalué les capacités réversibles et irréversibles en fonction du potentiel atteint en décharge (donc à différents états de lithiation). L'impédance électrochimique durant la formation et le cyclage nous permettra de suivre l'évolution de la résistance de l'interface électrode/électrolyte. Les conditions de fonctionnement de la demi-pile comme le régime de cyclage mettront en évidence les conditions idéales permettant de minimiser la dégradation de l'électrolyte et d'optimiser la qualité du film. Les images MEB sur les électrodes de graphite vont signaler la présence d'une couche isolante sur la surface des particules et des résidus d'une centaine de nm. Les analyses XPS permettront d'identifier les composés organiques et inorganiques présents sur les quelques nanomètres de la surface du graphite. Les résultats (Electrochimie, EIS, MEB, XPS) seront recoupés afin de comprendre les phénomènes ayant lieu durant le 1^{er} cycle de formation et au cours du cyclage. Un modèle de la formation de la SEI et son évolution durant le cyclage sera présenté en fin de chapitre.

Action du carbonate de vinylène introduit en tant qu'additif électrolytique sur le comportement de l'électrode de graphite - (chapitre 4) Le carbonate de vinylène est un additif couramment utilisé pour améliorer les propriétés de la SEI. Nous avons réalisé une étude similaire à celle du chapitre précédent afin de mettre en évidence l'impact d'une molécule présente à seulement 2% dans l'électrolyte sur la morphologie des particules, les composés chimiques présents en surface et sur la résistance de la couche de passivation. Les résultats mettront en évidence la présence de composés à base d'oxygène conduisant à une résistance importante de la SEI assurant ainsi la stabilité de cette couche. Un nouveau modèle de formation de la SEI incluant l'effet du VC et son évolution durant le cyclage sera présenté en fin de chapitre.

Influence de deux types de particules de graphite - (chapitre 5) L'étude des électrolytes suggère une différence de réactivité entre les deux particules de graphite P et F, ce qui nous empêche de confirmer quelques hypothèses. Plusieurs ratios seront étudiés à deux températures de fonctionnement (25°C et 40°C) et permettront de mettre en évidence les réactions limitantes conduisant à une réactivité plus ou moins importante de l'électrolyte. Ces résultats couplés aux deux chapitres précédents vont permettre de mieux définir le rôle de chacun des composés.

Transposition au système Li-ion : critères à prendre en considération - (chapitre 6) Les chapitres précédents ont permis de comprendre le fonctionnement de l'électrode de graphite lorsqu'elle n'est pas limitée par la quantité d'ions lithium.

Dans la batterie lithium-ion, le graphite se trouve face à une électrode positive limitante en ions lithium. De nouvelles conditions standards seront d'abord mises en place, en particulier l'équilibrage (ratio de la capacité surfacique de l'électrode négative par rapport à celle de l'électrode positive) et le nombre de cycles de formation (correspondant à la stabilisation la couche de passivation). Nous observerons l'effet du solvant et des additifs en couplant les données électrochimiques et les analyses MEB. Ces images MEB pourront mettre en évidence l'inhomogénéité de la couche en surface due à une asymétrie des électrodes négatives et positives conduisant à des flux de courant inhomogènes au sein de la batterie. Une étude supplémentaire sur la taille de l'électrode de LFP par rapport à l'électrode de graphite confirmera notre hypothèse. Une comparaison entre le comportement de l'électrode de graphite en configuration Li métal et en configuration Li-ion permettra de mieux comprendre le fonctionnement de l'électrode de graphite et de l'interface électrode/électrolyte.

2. Choix et description des techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons le protocole expérimental et les techniques expérimentales utilisés. Ce chapitre est composé en trois sections :

- **section 2.1** : La cellule électrochimique choisie est le système pile bouton qui est le plus approprié pour étudier le comportement des électrodes de batteries. Nous expliquons nos choix sur la matière active de graphite et les composants de l'électrolyte. La préparation de l'électrode de graphite ainsi que l'assemblage en pile bouton sont présentés en détail dans cette section.
- **section 2.2** : Les techniques électrochimiques utilisées pour caractériser une cellule électrochimique sont le cyclage galvanostatique (capacité réversible et irréversible, cyclabilité), la voltammétrie cyclique (pics de réduction des solvants) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (résistance de la SEI et résistance de transfert de charge).
- **section 2.3** : Les techniques de surface qui permettent d'analyser la SEI à l'abri de l'air et de l'humidité sont la spectroscopie de photoélectrons X et la microscopie électronique à balayage.

2.1. Cellules expérimentales

Pour étudier les matériaux des batteries lithium-ion, le système pile bouton est le plus approprié. En effet, l'assemblage et le sertissage de la pile sont réalisés dans une boîte à gant (BAG) afin d'être à l'abri de l'humidité et de l'air et éviter une réaction violente entre le lithium métallique et l'eau. La pile sertie peut être alors manipulée en dehors de la BAG et subir des tests sans risque de contamination.

2.1.1. Electrode négative : Graphite

2.1.1.1. Choix des matières actives

Il existe une grande variété de composés synthétiques de graphite utilisés actuellement comme matériau d'intercalation dans les batteries lithium-ion. Les graphites sont des matériaux carbonés anisotropes qui présentent des surfaces prismatiques et basales. Or, les réactions au niveau des plans prismatiques contribuent davantage

à la perte de charge irréversible (cf. [sous-section 1.3.1](#) et [151]). La morphologie et la taille des particules de graphite sont les deux principales propriétés du matériau sur lesquelles nous nous sommes appuyés pour élaborer la composition de notre électrode.

Durant la thèse, nous avons travaillé avec les graphites suivants :

- Le graphite synthétique SLP30 (Timcal) possède une taille moyenne de 16 μm et une cristallinité supérieure à 200 nm ([Figure 2.1a](#)). C'est un graphite de forme patatoïde car ce matériau a subi un traitement industriel supplémentaire consistant à modifier sa morphologie et sa taille. Ce traitement breveté augmente ainsi la densité de matériau massif [175]. Ses performances dans les batteries lithium-ion montrent un faible taux d'irréversibilité lors du 1^{er} cycle de formation (15%) [151].
- Le graphite synthétique SFG6 (Timcal) avec une taille moyenne de 3.5 μm et une cristallinité supérieure à 100 nm a une forme de flocon ([Figure 2.1b](#)). Sa petite taille et sa morphologie fine et plate lui confèrent les bonnes propriétés d'agent de conduction à faible concentration dans des matériaux d'électrode, autres que le graphite [178]. Il s'agit avant tout d'un matériau d'intercalation du lithium qui peut fonctionner à des régimes rapides [30].

Le choix du graphite SLP30 s'explique par une volonté d'utiliser un matériau de graphite dont les performances peuvent atteindre celles du graphite de référence MCMB (MesoCarbon MicroBeads) dont la morphologie sphérique permet une meilleure accessibilité des plans de graphène pour la lithiation et une meilleure connexion électronique entre particules. La famille des graphites SLP (SLP30 et SLP50) est la seule à posséder une morphologie patatoïde, créée artificiellement pour ressembler à la particule de graphite « idéale » ronde MCMB. Or, le contact électronique n'est pas idéal pour ces particules. Il est nécessaire de les mélanger avec un agent de conduction de la famille des SFG (flocons) ou des KS (sphères) de Timcal. La famille SFG présente des capacités irréversibles plus faibles grâce à leur morphologie [193] et assure une capacité réversible supérieure à 360 mAh/g [93]. La plus petite particule SFG6 supporte mieux les régimes élevés jusqu'à C par rapport aux autres de sa famille [30] ([Tableau 2.1](#)).

Pour simplifier, on parlera de graphite F pour le SFG6 et de graphite P pour le SLP30. L'effet de ces particules fera l'objet d'une étude approfondie dans le [chapitre 5](#).

2.1.1.2. Composition de l'électrode

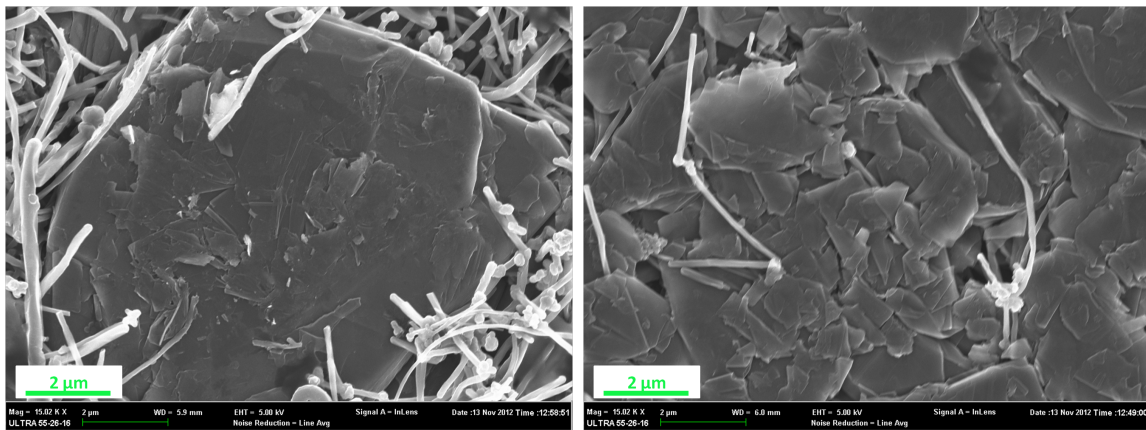
Une électrode de graphite est composée de sa matière active, d'un additif conducteur électronique et d'un liant pour assurer l'imprégnation de l'électrolyte et une bonne tenue mécanique de l'électrode.

Typiquement, l'électrode de graphite est généralement élaborée dans deux conditions :

2.1 Cellules expérimentales

Tableau 2.1.: Propriétés des graphites P et F (données du fournisseur Timcal). Le fabricant donne une distribution de la taille des particules : d_{90} signifie que 90% des particules ont une taille inférieure à d_{90} .

Caractéristiques	Graphite P (SLP30)	Graphite F (SFG6)
Densité de matériau massif (g/cm^3) par mesure Scott	0.320	0.070
Densité du matériau (g/cm^3) par mesure Xylène	2.26	2.26
Taille de particule d_{10} (μm)	8.0	1.7
Taille de particule d_{50} (μm)	16.0	3.5
Taille de particule d_{90} (μm)	32.0	6.5
Surface spécifique BET (m^2/g)	7.5	17
Cristallinité L_c (nm)	>200	> 100
Distance inter-couche (nm)	0.3354 - 0.3356	0.3354 - 0.3360



(a) Graphite SLP30 noté graphite P

(b) Graphite SFG6 noté graphite F

Figure 2.1.: Images MEB des électrodes de graphite

- dans un milieu organique en présence de solvants (la N-méthyl pyrrolidone = NMP) avec le polyfluorure de vinylidène (PVdF) comme liant. Les liaisons entre les hydrogènes du polymère se cassent en présence du solvant et se reforment quand le solvant s'évapore, ce qui permet de former un film solide autour des particules de graphite [204].
- dans un milieu aqueux, un mélange de deux liants composé d'un polymère à base de styrène et de butadiène (SBR) et d'une carboxy-méthylcellulose (CMC) est utilisé dans l'industrie car plus respectueux des exigences environnementales. Il y a peu de publications à ce sujet [103] car cela fait partie d'un « savoir-faire » industriel.

Une formulation aqueuse permet de baisser les coûts de fabrication tout en respectant l'environnement. C'est donc cette méthode d'élaboration que nous avons

Tableau 2.2.: Composition de l'électrode de graphite avec la quantité massique de l'extrait sec et la masse des composés dans l'extrait humide (*La CMC est une solution diluée à 20%.)

Matériaux	Proportion massique (%)	Masse (g)
Matière active de graphite	91	7.28
VGCF	5	0.40
CMC*	2	8
SB40-30	2	0.16

choisie.

Le [Tableau 2.2](#) présente la composition de l'électrode de graphite.

Les fibres de carbone (Vapor-Grown Carbon Fibers = VGCF) sont des fibres de 150 nm de diamètre et de 10 à 20 μm de longueur. Ces fibres sont couramment utilisées comme agent de conduction. Grâce à leur petite dimension, elles peuvent mieux connecter électriquement les particules entre elles. Leur proportion dans le mélange dépend du type de matériau utilisé. Généralement une matière active conductrice électronique nécessite peu ou pas d'agent de conduction.

La carboxy-méthyl cellulose (CMC) est un épaississant servant à ajuster la viscosité de l'encre et sert également de liant dans l'enduction à sec. Une quantité massique minimale de 2 % est nécessaire afin d'éviter que les particules des couches supérieures ne se détachent durant le cyclage [54].

Le latex copolymère de styrène et butadiène (référence SB 30-40) joue le rôle de liant en assurant la tenue mécanique de l'électrode et son adhésion sur le collecteur de courant.

Peu d'études existent sur l'utilisation de la CMC et des latex de type SBR dans des électrodes de graphite. Celles que nous avons recensées se focalisent sur les performances de ces nouvelles électrodes de formulation aqueuse en comparaison avec le PVdF [40, 54] et sur les performances dans les batteries Li-ion (Graphite/LiCoO₂ [102]).

2.1.1.3. Préparation de l'électrode de graphite

La préparation de l'électrode de graphite pour une enduction à sec de 8 g se réalise dans les conditions suivantes :

1. Pesée des poudres (graphite, VGCF) dans un bécher et mélange manuel pour bien répartir les fibres de VGCF
2. Ajout de la CMC et mélange grossier avec une spatule
3. Ajout de 4 g d'eau et mélange

Tableau 2.3.: Caractéristiques typiques d'une électrode de graphite de 14 mm de diamètre (*C'est une porosité théorique déterminée à partir de la densité de l'électrode et de son épaisseur, la formule est donnée en [section A.1.](#))

Masse de matière active (mg)	Epaisseur après calandrage (μm)	Porosité* (%)	Capacité théorique (mAh)	Capacité surfacique (mAh/cm ²)
13.1	70	35	4.89	3.18

4. Agitation mécanique dans un disperseur pendant 10 minutes
5. Ajout du latex et mélange avec une spatule
6. Agitation mécanique dans un disperseur pendant 1 à 2 minutes (jusqu'à que l'encre soit bien homogène et un peu visqueuse)
7. Dépôt de l'encre sur une feuille de cuivre placée sur une table à enduction. La hauteur de râcle est choisie selon la capacité surfacique recherché. Typiquement avec notre composition, les hauteurs de râcle varient de 280 à 320 μm pour des capacités surfaciques entre 2.7 et 3.4 mAh/cm².
8. Séchage pendant 1 jour dans une étuve à 55°C pour évaporer l'eau
9. Découpage des disques d'électrode de 14 mm de diamètre, pesée, mesure de l'épaisseur et calandrage d'une tonne. Les caractéristiques typiques (masse, capacité surfacique...) d'un disque de graphite sont données dans le [Tableau 2.3.](#)

Ce protocole a été optimisé pour un mélange de graphite P/F 50/50. Pour les autres compositions, la quantité d'eau doit être ajustée, soit à la hausse pour une poudre compacte comme le graphite F (environ 10 g d'eau pour une enduction à sec de 8 g), soit à la baisse pour une poudre moins compacte comme le graphite P (6.5 g d'eau pour une enduction à sec de 8 g). Selon la quantité d'eau, la durée du mélange de l'étape 6 et les hauteurs de râcle sont réajustées. La [Figure 2.2](#) montre une image MEB de l'électrode de graphite contenant les particules P et F et les fibres de carbone .

2.1.2. Electrode positive : LFP

2.1.2.1. Composition

L'électrode de LFP est une électrode composite élaborée à partir de la matière active de LFP entre 2 à 4 μm ¹ (produit par Pulead Technology Industry Co, Chine), un agent de conduction et un liant ([Tableau 2.4](#)). Les particules de LFP sont enrobées d'une couche de carbone (2%).

1. La répartition de la taille des particules (μm) est la suivante : $d_{90} = 2.0 - 4.0$ $d_{50} = 0.9 - 1.3$ et $d_{10} = 0.4 - 0.6$. (d_{90} signifie que 90% des particules ont une taille inférieure à 2 - 4 μm .)

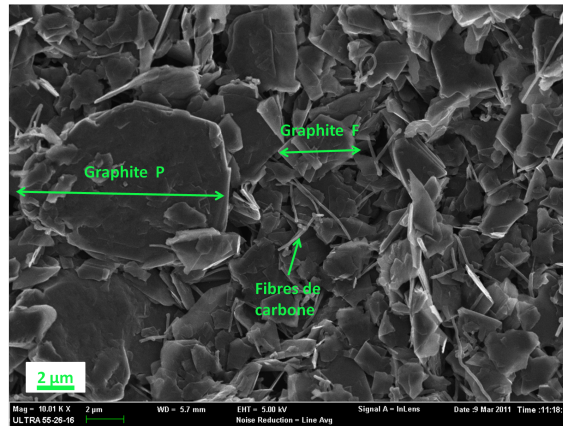


Figure 2.2.: Image MEB d'une électrode de graphite

Tableau 2.4.: Composition de l' électrode de LFP avec la quantité massique de l'extrait sec et la masse des composés dans l'extrait humide (*Le PVdF est dans une solution diluée à 12%.)

Matériaux	Proportion massique (%)	Masse (g)
LiFePO ₄	90.5	11.65
Super P	2.5	0.32
VGCF	2.5	0.32
PVdF*	4.5	4.83

Le Super P® est un noir de carbone utilisé comme agent de conduction. Ces petites particules forment un bon réseau conducteur électronique dans toute l'électrode, ainsi seulement 2.5 % en masse suffit contrairement au noir d'acétylène qui était ajouté à hauteur de 10 % en masse [67].

Les fibres de carbone (VGCF) sont également ajoutées en complément du Super P®.

Le Polyfluorure de vinylidène (PVdF) joue le rôle de liant, il permet d'assurer la tenue mécanique de l'électrode : un film bien solide est formé grâce à ce liant.

2.1.2.2. Elaboration de l'électrode de LFP

La **Figure 2.3** montre une électrode de LFP au MEB, on peut y voir des grandes et des petites particules de LFP, les petites particules de Super P® et les fibres de carbone.

La préparation d'une couche par enduction se réalise dans les conditions suivantes :

1. Pesée des poudres (LFP, VGCF et Super P) dans un bécher et transvasement dans un bol de broyage en agate avec ses billes

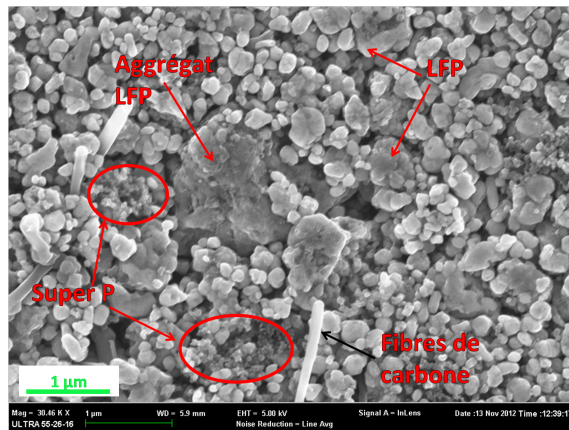


Figure 2.3.: Image MEB d'une électrode de LFP

Tableau 2.5.: Caractéristiques typiques d'une électrode de LFP de 14 mm de diamètre

Masse matière active (mg)	Epaisseur après calandrage (μm)	Porosité (%)	Capacité théorique (mAh)	Capacité surfacique (mAh/cm ²)
23.4	83	38	3.40	2.21

2. Ajout de la N-méthyl pyrrolidone (équivalent à 43 % massique de l'extrait à sec)
3. Mélange manuel puis mélange mécanique dans le broyeur pendant 1h
4. Ajout du liant polymère PVdF
5. Mélange mécanique pendant 5 min ou jusqu'à ce que l'encre soit fluide et homogène
6. Dépôt sur une feuille d'aluminium placée sur la table à enduction avec une hauteur de râcle à ajuster pour avoir la bonne capacité surfacique. Typiquement avec notre composition, les hauteurs de râcles varient de 300 à 450 μm pour des capacités surfaciques entre 1.4 et 2.5 mAh/cm².
7. Séchage pendant 1 jour dans une étuve à 55°C pour évaporer le solvant
8. Découpage des disques d'électrode de 14 mm de diamètre, pesée, mesure de l'épaisseur et calandrage d'une pression de 2.5 tonnes

Les caractéristiques typiques (masse, capacité surfacique...) d'un disque de LFP sont données dans le [Tableau 2.5](#).

2.1.3. Electrolyte

Nous avons choisi des électrolytes commerciaux S1 (Merck), S2 et S3 (Novolyte), utilisés dans les batteries lithium-ion dont les compositions sont données dans le

Tableau 2.6.: Noms et compositions des électrolytes

Noms	Compositions	Références
S1	1M LiPF ₆ dans EC/DMC (1/1 ratio vol.)	[13, 203]
S2	1M LiPF ₆ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.)	[98, 108, 109, 198]
S3	1M LiPF ₆ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.) + 2% VC	[136, 137, 139]
S4	1M LiPF ₆ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.) + 2% FEC	[123, 160]

Tableau 2.6.

Ils contiennent le sel LiPF₆, des carbonates cycliques (EC et PC) et linéaires (DMC). Notre objectif est principalement d'observer la réduction des solvants EC, PC et l'influence d'additifs tels que le carbonate de vinylène et le carbonate de fluoroéthylène (MTI Corporation, ce dernier est de plus en plus étudié dans la technologie silicium).

2.1.4. Assemblage

2.1.4.1. En configuration demi-pile

Pour l'étude d'un matériau, la contre-électrode dans la cellule électrochimique est le lithium métal. Ce dernier joue le rôle d'une pseudo-électrode de référence dans un système appelé une demi-pile. Les termes « pile entière » et batterie ne s'utilisent qu'en l'absence de Li métal.

Tous les composants de la batterie sont lavés à l'éthanol puis séchés dans un four de séchage (Buchi) sous vide à 60°C pendant 48h avant d'être introduits dans une boîte à gants. Les électrodes subissent le même séchage afin d'éliminer toutes traces d'eau et/ou solvant organique.

L'assemblage d'une pile bouton est réalisé en empilant les composants dans l'ordre suivant :

- une coupelle en acier inoxydable de 16 mm de diamètre
- un joint en polypropylène
- une cale en aluminium de 17 mm de diamètre
- l'électrode 1 de 14 mm de diamètre

On injecte ici 150 µL d'électrolyte.

- 3 séparateurs de 19 mm de diamètre dont deux de Celgard 2400 (polypropylène microporeux de 25µm d'épaisseur et 0.043 de taille de pores) et un Vilédon au milieu (permet de contenir l'électrolyte)
- l'électrode 2 de 16 mm de diamètre
- une cale en aluminium de 17 mm de diamètre
- un ressort en acier inoxydable
- une coupelle en acier inoxydable de 18 mm de diamètre.

La [Figure 2.4](#) montre les composants d'une pile bouton expérimentale et une pile bouton commerciale.

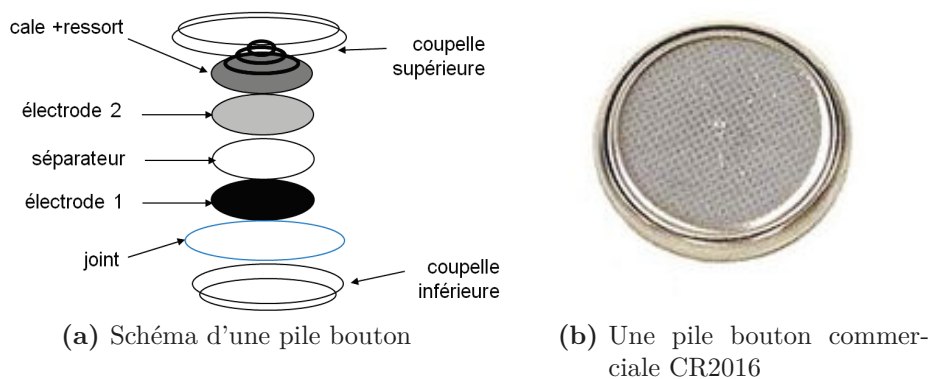


Figure 2.4.: La pile bouton

La pile est alors placée dans une sertisseuse qui applique une pression pour que les bords de la grande coupelle recouvrent la petite coupelle. L'étanchéité est assurée par le joint entre les deux coupelles. On vérifie que la pile est bien sertie, i.e qu'il n'y a pas d'espace entre la grande coupelle et le joint. On contrôle alors le potentiel à l'abandon ou potentiel à circuit-ouvert (OCP) qui est autour de 3 V pour un système Graphite/Lithium. La pile est alors prête à subir des tests.

2.1.4.2. En configuration lithium-ion

Pour s'assurer de la bonne reproductibilité des expériences dans le système Li-ion, il est nécessaire de travailler avec une capacité surfacique fixe pour les deux électrodes. L'électrode de LFP a une capacité théorique inférieure à celle de l'électrode de graphite (170 mAh/g vs 372 mAh/g). Dans ce cas, le graphite sera présent en excès dans la batterie, i.e. l'électrode de graphite aura un diamètre plus grand (16 mm contre 14 mm pour le LFP) et une capacité surfacique plus importante. On définit l'équilibrage comme étant le ratio entre la capacité surfacique de l'électrode de graphite et celle du LFP.

L'assemblage en pile bouton est réalisé selon le même mode opératoire qu'un système demi-pile.

2.2. Techniques électrochimiques

2.2.1. Cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique noté GC² (ou chronopotentiométrie) permet de mesurer la capacité d'une pile. Un courant constant est appliqué aux bornes de la pile et la réponse en potentiel en fonction du temps est mesurée.

2. L'abréviation est issue de l'anglais « Galvanostatic Cycling ».

Le courant appliqué est calculé à partir de la capacité théorique du matériau actif limitant, noté C . Dans les batteries, on utilise le terme de régime de cyclage C/n . A un régime C/n , la batterie doit se décharger complètement en n heures. Le calcul du courant à appliquer est expliqué dans la formule suivante :

$$I = \frac{C_{th} \times m}{t}$$

avec C_{th} : capacité théorique du matériau en mAh/g, m : masse de matière active en gramme et t : durée de la charge ou la décharge en heure.

Par exemple, pour un régime de $C/20$, le courant à appliquer aux bornes d'une pile Graphite/Lithium avec 13.1 mg de matière active de graphite est de :

$$I = \frac{372 \times 13.1 \times 10^{-3}}{20} = 0.244 \text{ mA}$$

Pour obtenir les capacités expérimentales Q_{charge} et $Q_{décharge}$ dans le cas du graphite, il suffit de noter la durée de l'étape t_{charge} et $t_{décharge}$ à la fin de chaque étape de charge et de décharge :

$$Q_{charge} = \frac{I \times t_{charge}}{m} \quad \text{et} \quad Q_{décharge} = \frac{I \times t_{décharge}}{m}$$

Dans un système électrochimique avec le lithium métallique, le potentiel est souvent rapporté au couple électrochimique Li^+/Li , par abus de langage. En réalité, il s'agit d'une différence de potentiel.

Dans les batteries lithium-ion, la procédure de cyclage typiquement utilisée est constituée d'une étape à courant constant et d'une étape à potentiel constant (« floating ») [93]. Elle est notée CC/CV (constant current/constant voltage).

La [Figure 2.5](#) représente la procédure CC/CV.

La première étape consiste à appliquer le courant I_s et à mesurer le potentiel E_{WE} jusqu'à atteindre un potentiel de coupure E_M . Le potentiel E_M est ensuite maintenu jusqu'au temps t_s ou jusqu'à ce que le courant I atteigne une valeur minimale. Cette étape supplémentaire en potentiel constant est utilisée afin de ne pas dépasser les limites de potentiel de la pile et de dégrader la pile (on évite de passer en surcharge), tout en laissant au système le temps de finir de se charger ou de se décharger. Ce mode n'est pas systématiquement utilisé dans notre étude et les procédures utilisées dans les systèmes Graphite/Lithium et LFP/Graphite sont présentées dans le [Tableau 2.7](#).

Etant donné que certains cycles ne sont pas symétriques, le régime d'une étape de charge est noté C et le régime d'une étape de décharge est noté D.

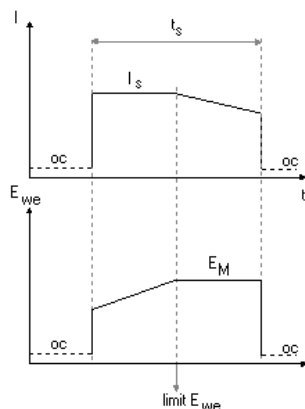


Figure 2.5.: Représentation d'une procédure CC/CV constituée d'une 1^{re} étape à courant constant I_s et d'une 2^{de} étape à potentiel constant E_M avec la durée de cette procédure qui ne doit pas dépasser le temps t_s , correspondant au régime de cyclage utilisé (Figure provenant du logiciel EC-Lab)

Tableau 2.7.: Procédures typiques utilisées dans ce manuscrit pour les systèmes Graphite/Lithium et LFP/Graphite

Système	Capacité théorique (mAh/g)	Conditions de formation	Conditions de cyclage
Graphite vs Lithium	372	D/40 jusqu'à 0.2 V, D/20 jusqu'à 0.5 mV, C/5 jusqu'à 1.5 V (vs Li^+/Li)	C/10 et floating de 1 mV jusqu'à $I < 100\mu\text{A}$, temps = 10h et D/10
LFP vs Graphite	170 (140 en pratique)	C/40 pendant 10h, C/20 jusqu'à 3.8 V, D/20 jusqu'à 2.6 V	C/10 et floating de 3.8V jusqu'à $I < 100\mu\text{A}$, temps = 10h et D/10 floating de 2.6 V jusqu'à $I > -100\mu\text{A}$, temps = 10h

Dans le système Graphite/Lithium, l'électrode de lithium a un potentiel électrochimique plus bas que celui du graphite. On parlera donc de décharge quand un courant négatif est appliqué aux bornes de la pile pour l'insertion du lithium et de charge lorsqu'un courant positif est appliqué pour la désinsertion du lithium dans le graphite (Figure 2.6a). Les demi-piles sont cyclées entre 0.5 mV vs Li^+/Li en fin de décharge et 1.5 V vs Li^+/Li en fin de charge. Les potentiels de coupure sont nécessaires afin d'éviter la surcharge de la pile. En dessous de 0 V vs Li^+/Li , le lithium sera électrodéposé sur la surface de l'électrode et non inséré dans le graphite. Et la limite de 1.5 V vs Li^+/Li permet une désinsertion complète du graphite, tout en évitant l'oxydation d'autres espèces.

Dans le système LFP/Graphite, le potentiel du graphite est plus bas que celui du LFP. La décharge (courant -I) représente la désinsertion du lithium dans le graphite et la charge (+I), l'insertion du lithium dans le graphite (Figure 2.6b). Les bornes

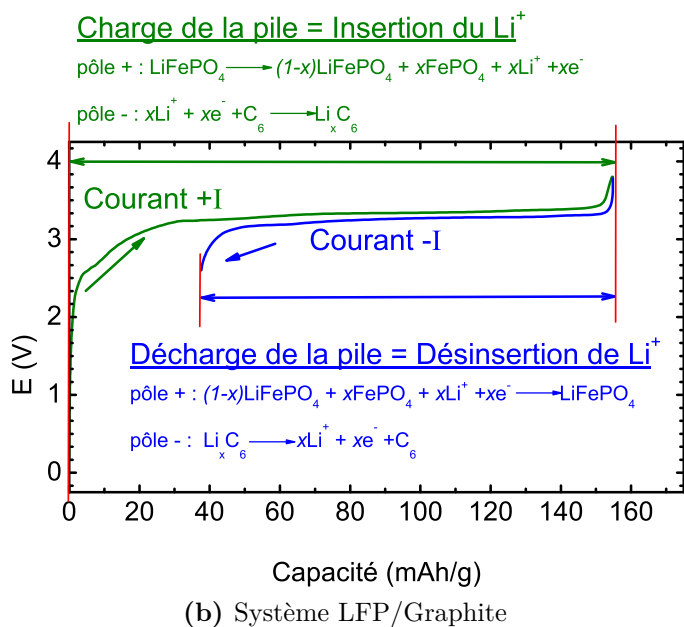
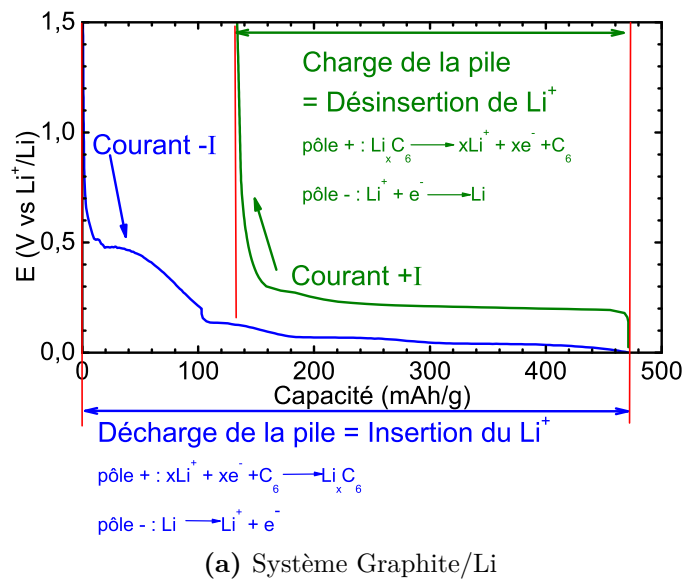


Figure 2.6.: Définitions de la charge et de la décharge dans les systèmes Graphite/Li et LFP/Graphite avec les réactions aux électrodes

de cyclage sont de [2.6 - 3.8 V].

Un vocabulaire spécifique est utilisé en cyclage galvanostatique dont voici les définitions :

- la capacité d'insertion C_{ins} : capacité d'insertion du lithium dans le graphite (i.e. capacité de décharge dans Graphite/Lithium et capacité de charge dans LFP/Graphite)
- la capacité de désinsertion $C_{dés}$: capacité de désinsertion du lithium dans le

graphite (i.e. capacité de charge dans Graphite/Lithium et capacité de décharge dans LFP/Graphite)

- la rétention de capacité η : rapport de la capacité du cycle n et la capacité du 2^e cycle
- le rapport coulombique : rapport entre la capacité de désinsertion et la capacité d'insertion
- la capacité irréversible C_{irr} : différence entre la capacité d'insertion et la capacité de désinsertion pour chaque cycle³
- la capacité irréversible cumulée $\sum C_{irr}(n)$: somme des capacités irréversibles sur n cycles.

Un cycleur de 64 voies (Arbin Instruments) est utilisé pour le cyclage galvanostatique. Tous les tests présentés dans le manuscrit ont été réalisés sur au moins deux piles, afin de s'assurer de la reproductibilité des données. Les piles choisies comme référence et présentées sont celles qui ont montré des comportements réguliers.

2.2.2. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (CV⁴) est la technique la plus utilisée pour suivre les réactions électrochimiques. Elle consiste à balayer une gamme de potentiels avec une vitesse de balayage définie et à mesurer le courant lié aux processus électrochimiques.

Une courbe de voltammétrie cyclique est représentée sur la [Figure 2.7](#) pour le couple $Fe^{III}(CN)_6^{3-}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ accompagnée d'un schéma expliquant la procédure. En partant du potentiel à circuit ouvert (OCP), les potentiels sont balayés en oxydation jusqu'à E_1 , puis dans le sens inverse en réduction jusqu'à E_2 , puis de nouveau en oxydation. Un potentiel d'arrêt E_f peut être défini pour arrêter la CV.

Quand le courant est positif, le Fe^{II} est oxydé et quand le courant est négatif, le Fe^{III} est réduit. Pour des processus simples comme les réactions d'oxydoréduction de Fe^{III}/Fe^{II} , les courants d'oxydation et de réduction correspondant aux pics d'oxydation et de réduction donnent les concentrations des espèces qui réagissent.

Les réactions électrochimiques ont évidemment leur propre cinétique. La vitesse de balayage dépendra du phénomène à observer. En l'occurrence, pour la formation de la SEI, une vitesse de balayage de 25 $\mu V/s$ entre 1.5 V et 0.5 mV vs Li^+/Li est suffisante puisque les réactions interfaciales sont rapides.

Pour les techniques électrochimiques comme la voltammétrie cyclique et l'impédance, nous avons utilisé des potentiostats VMP3 et SP300 (Biologic), pilotés par

3. La capacité irréversible est normalement définie pour le 1^{er} cycle. Dans ce manuscrit, nous utilisons cette définition pour les cycles suivants. On parlera de capacité irréversible par cycle et de capacité irréversible cumulée [77]. Nous avons également choisi de ne pas donner le taux en % de la capacité irréversible (défini par le rapport entre la capacité irréversible et la capacité réversible) parce nous souhaitons quantifier la perte irréversible au cours de la formation et du cyclage.

4. L'abréviation CV vient de l'anglais « Cyclic Voltammetry » à ne pas confondre avec VC qui est le carbonate de vinylène.

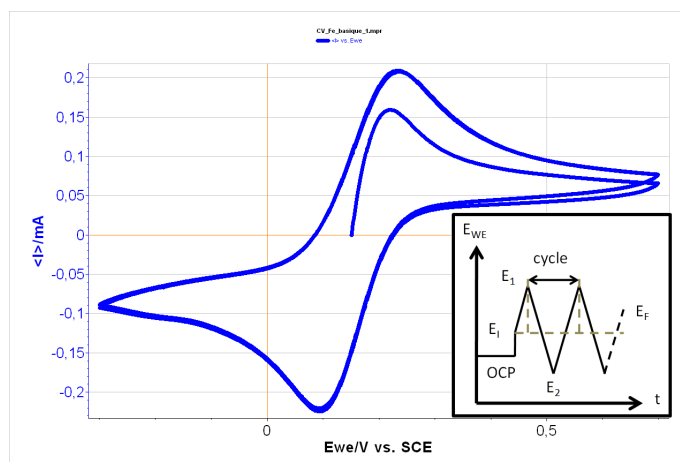


Figure 2.7.: Exemple d'une courbe de voltammétrie cyclique pour le couple $Fe^{III}(CN)_6^{3-}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ et schéma du procédé de voltammétrie cyclique. (Figures provenant du logiciel EC-Lab) La technique consiste à réaliser plusieurs cycles de balayage en oxydation, puis en réduction.

le logiciel EC-Lab.

2.2.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS⁵) est une technique bien adaptée à l'étude des batteries où de nombreuses réactions électrochimiques ont lieu. Elle permet d'observer les réactions limitantes comme les réactions d'interface et le transfert de charge. De nombreuses études existent sur le comportement des électrodes de graphite dans les piles Graphite/Lithium. Les mesures ont lieu dans des cellules à 2, voire 3 électrodes. L'assemblage d'une cellule à 2 électrodes est simple mais l'analyse des résultats est compliquée, à cause de la superposition des phénomènes des deux électrodes [133]. Une cellule à 3 électrodes permettraient en revanche de mieux séparer les contributions de chacune des électrodes à condition d'avoir une électrode de référence stable et d'une cellule électrochimique fiable [36, 201].

2.2.3.1. Définition et principe

La spectroscopie d'impédance repose sur la mesure de la résultante d'une fonction de transfert suite à une perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$. Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega) \times X(\omega)$. $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ sont respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

5. L'abréviation CV est issu de l'anglais pour éviter de confondre l'abréviation française SIE avec l'interface électrode/électrolyte SEI.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \phi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage ϕ . L'impédance électrochimique se définit comme étant un nombre complexe résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

où en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 et $\Delta I(\omega)$ est la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\phi(\omega)} \quad \text{ou} \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad \text{avec} \quad j^2 = -1.$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, Z_r la partie réelle et Z_{im} la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

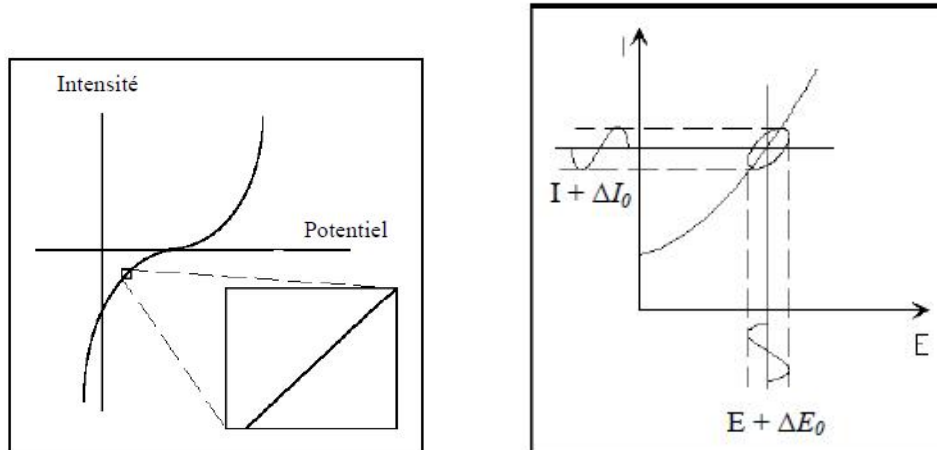
$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et} \quad \phi = \arctan \frac{Z_j}{Z_r} \quad \text{et} \quad Z_r = |Z| \cos \phi \quad Z_j = |Z| \sin \phi$$

Les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires, car doubler le potentiel n'induit pas nécessairement le doublement du courant. Toutefois, l'analyse de l'impédance ne peut être réalisée que sur des systèmes linéaires. La [Figure 2.8a](#) montre comment un système électrochimique peut être pseudo-linéaire. Lorsque l'on s'intéresse à une portion suffisamment petite d'une courbe intensité-potentiel, celle-ci semble être linéaire.

Ainsi, la mesure se fait normalement en imposant une faible amplitude d'excitation ΔE_0 (1 à 10 mV) pour que la réponse de la cellule soit pseudo-linéaire autour d'un point de fonctionnement. Ainsi, dans un système linéaire (pseudo-linéaire), la réponse à l'excitation est un courant d'intensité sinusoïdale $\Delta I(t)$ (de même fréquence, décalée en phase d'un angle ϕ) qui traverse l'ensemble de la cellule électrochimique : $\Delta I(t) = \Delta I_0 \cos(\omega t + \phi)$. La [Figure 2.8b](#) représente le principe de la mesure. Il est important de signaler que ce type de mesure ne peut se faire que dans les conditions où la composante continue I_0 du courant est stationnaire (I constant ou nul).

L'impédance ainsi mesurée correspond alors à la somme des impédances de l'électrode de travail, son interface avec l'électrolyte et la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Deux types de mesures d'impédance sont envisageables pour l'étude du comportement électrochimique d'une (des) électrode(s) d'un générateur électrochimique, le type de mesure est cependant dépendant de l'équipement et du logiciel utilisés [119] :

1. Mesure à courant nul au potentiel d'abandon après passage d'une certaine quantité d'électricité à un courant constant [53] ou à un potentiel imposé [119]



(a) Courbe intensité-potential montrant la zone de pseudo-linéarité (b) Relation entre la perturbation en tension sur la réponse en intensité

Figure 2.8.: Principe de la mesure d'impédance

2. Mesure à courant imposé en cours de cyclage du générateur, pour différents temps de cyclage [47, 48] et mesure en cours de décharge du générateur sur une charge extérieure (résistance) constante [48, 49].

2.2.3.2. Représentation des données [51]

L'expression de Z est composée d'une partie réelle et d'une partie imaginaire. Deux types de représentations existent :

- le diagramme de Nyquist où la partie imaginaire est représentée en fonction de la partie réelle dans un repère orthonormé. Chaque point correspond à l'impédance pour une fréquence donnée. Cependant cette dernière n'est pas directement lisible sur le diagramme, il est donc indispensable de reporter certaines fréquences caractéristiques pour disposer de toutes les informations.
- le graphe de Bode consiste à reporter le module de l'impédance $|\bar{Z}| = \frac{\Delta E_0}{\Delta I_0} = \sqrt{Z_r^2 + Z_{im}^2}$ et l'argument ϕ en fonction du logarithme de la fréquence.

Représentation idéale d'une interface électrode/électrolyte Une interface électrode/électrolyte se caractérise par les différents processus d'une réaction électrochimique qui y prennent place, comme le transfert électronique et le transfert de matière. En considérant un modèle idéalisé d'une interface électrode/électrolyte où l'on tient compte de la migration des espèces ioniques au sein de l'électrolyte, de la réaction de transfert de charge à l'électrode et d'une diffusion semi-infinie des espèces

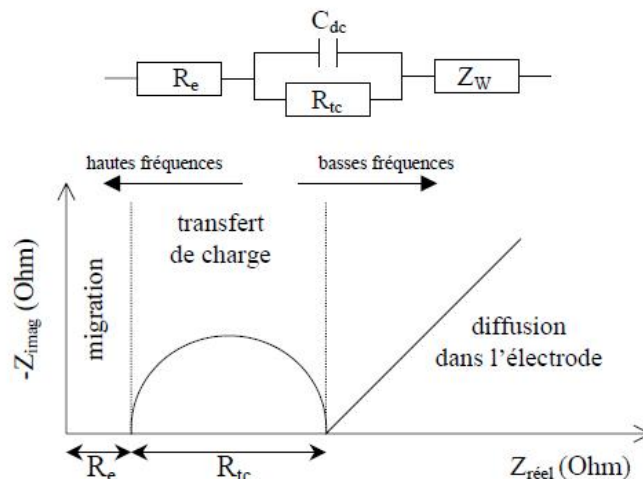


Figure 2.9.: Représentation d'une interface électrode/électrolyte idéale comportant une étape de transfert électronique et deux de transport de matière (migration et diffusion). (Figure provenant de [51])

dans le matériau d'électrode, sa représentation sous forme d'un circuit électrique et d'un diagramme de Nyquist est visible sur la [Figure 2.9](#). R_e représente la résistance de l'électrolyte, R_{tc} la résistance de transfert de charge associée à la capacité de double couche C_{dc} et Z_w l'impédance de diffusion semi-infinie dans l'électrode nommée impédance de Warburg qui est caractérisée par une droite inclinée à 45° aux basses fréquences et qui est modélisable par un CPE (Elément à Phase Constante qui caractérise l'écart à l'idéalité dans une électrode poreuse) dont $n = 0.5$.

Superposition des processus électrochimiques La [Figure 2.9](#) est évidemment une représentation idéale et que le diagramme de Nyquist d'un système réel est souvent bien plus compliqué, avec notamment un circuit équivalent comportant des CPE. Il arrive également que d'autres phénomènes interviennent à l'interface, ce qui peut se traduire parfois par l'apparition d'un demi-cercle supplémentaire, comme dans le cas de la formation d'un composé passivant à la surface de l'électrode. Le circuit électrique équivalent idéalisé à considérer comporte alors deux circuits R//C. Chacun d'entre eux possède sa fréquence de relaxation propre et donc sa constante de temps τ propre. Si le rapport $\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{R_2 C_2}{R_1 C_1} \geq 100$ alors les deux demi-cercles apparaissent bien distincts et l'interprétation des diagrammes en est facilitée. Plus ce rapport diminue et plus les demi-cercles se rapprochent et deviennent indistincts. La résistance totale des deux demi-cercles reste égale à $R_1 + R_2$ ([Figure 2.10](#)). Une déconvolution est alors nécessaire afin de remonter aux valeurs des résistances et des capacités.

Notons que ce type de chevauchement peut également se produire lorsque la diffusion est l'étape limitante, sa droite représentative peut alors masquer une partie du diagramme et il faut déconvoluer celui-ci pour remonter à l'ensemble des informations.

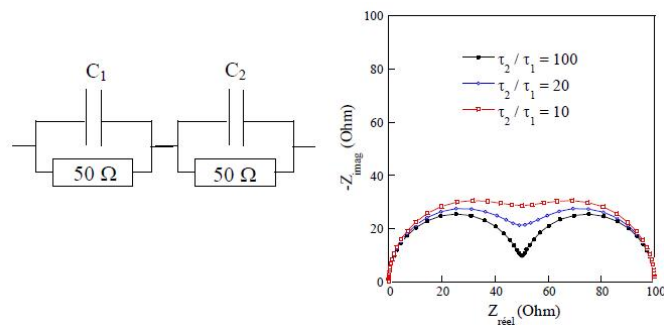


Figure 2.10.: Diagrammes de Nyquist de deux circuits R//C placés en série en fonction du rapport de leur constante de temps (τ_2/τ_1) (Figure provenant de [51])

On peut également voir ce type de recouvrement au cours de mesures en cellules 2 électrodes. En effet, il peut se produire une superposition de processus ayant lieu à chacune des électrodes et l'interprétation devient dans ce cas difficile dans la mesure où il faut alors tenir compte des deux électrodes simultanément. Des conditions de mesure adaptées et des précautions doivent être prises lors de l'interprétation des phénomènes.

2.2.3.3. Notre protocole

La spectroscopie d'impédance est réalisée sur des potentiostats VMP3 et SP300 Biologic. L'intérêt d'utiliser la spectroscopie d'impédance dans notre étude est de pouvoir suivre l'apparition des phénomènes et de déterminer la résistance de la SEI. Un programme type pour réaliser des mesures d'impédance à différentes profondeurs de décharge lors du 1^{er} cycle est donné en [section A.2](#). Ce programme a permis de suivre la formation de la SEI et l'insertion du lithium dans le graphite. Les gammes de fréquences sont comprises entre 200 kHz et 10 mHz. La perturbation en tension est de $\Delta V = 10mV$.

La spectroscopie d'impédance est un outil très puissant pour distinguer les processus et déterminer leur constante de temps, une fois un modèle décrivant le comportement du système choisi. L'analyse de la forme du spectre d'impédance peut aider à comprendre les processus électrochimiques se déroulant à la surface. Les difficultés viennent d'une grande probabilité à obtenir une bonne simulation à partir de données expérimentales identiques avec différents modèles. En effet, obtenir une bonne simulation ne signifie pas que le modèle utilisé est correct. Les ambiguïtés viennent de la forme du spectre car la forme est influencée par les processus électrochimiques à la surface et/ou par les facteurs géométriques de l'électrode. C'est spécialement vrai pour les électrodes poreuses utilisées dans les batteries lithium-ion.

La cellule électrochimique est une pile bouton à deux électrodes Graphite/Lithium. Le lithium fait office de contre-électrode et d'électrode de référence. Nous n'avons pas pu mettre en place une électrode de référence dans des conditions satisfaisantes

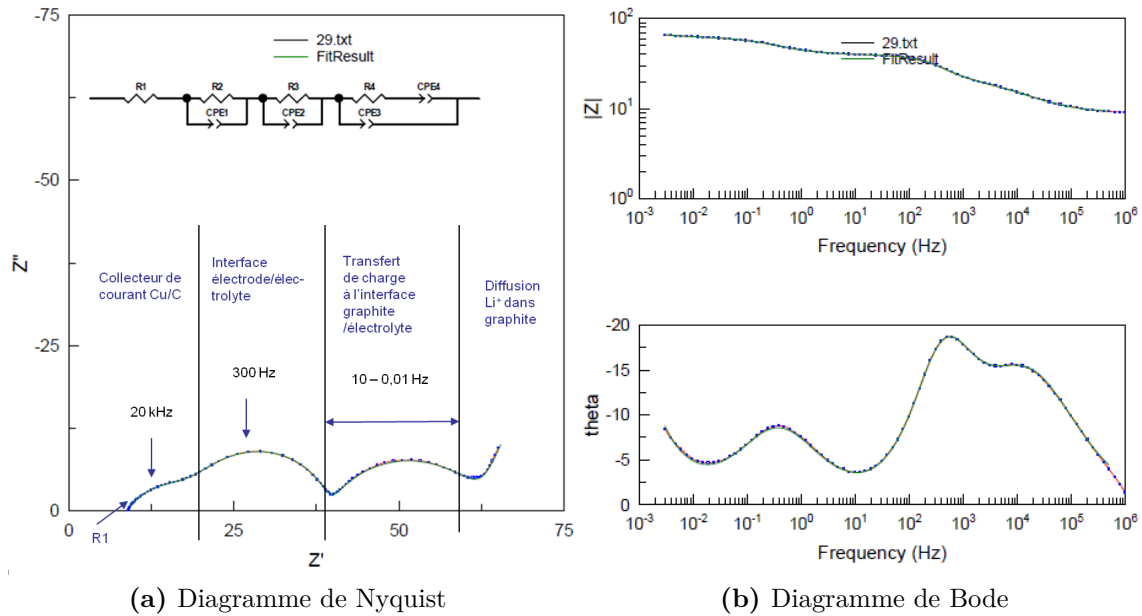


Figure 2.11.: Représentations des résultats de la spectroscopie d'impédance dans un système Graphite/Lithium

pour assurer une reproductibilité des résultats.

Nous avons donc réalisé une mesure d'impédance à l'état lithié du graphite sur une cellule ayant subi quelques cycles.

La gamme de fréquence scannée est large entre 1 MHz et 1 mHz afin d'observer tous les phénomènes présents. Plusieurs cellules ont été testées et donnent des spectres similaires à celui présenté par la suite.

La **Figure 2.11** montre un diagramme de Nyquist (**Figure 2.11a**) et un diagramme de Bode (**Figure 2.11b**) que nous obtenons dans un système Graphite/Lithium.

Le nombre de contributions est en général visible sur le diagramme de Nyquist (**Figure 2.11a**). On peut également s'appuyer sur l'évolution de theta du diagramme de Bode où les pics donnent la fréquence de relaxation des demi-cercles (**Figure 2.11b**).

Pour les diagrammes représentés dans la **Figure 2.11**, nous avons choisi un circuit électrique composé de :

- une résistance R pour la résistance série due aux contacts, à l'électrolyte
- un circuit $R//CPE$ pour simuler le demi-cercle de l'interface collecteur de courant/graphite à très haute fréquence à 20 kHz [36, 198].

Une contribution à très haute fréquence signifie que le phénomène a une constante de temps rapide : c'est donc une réaction interfaciale. Ce demi-cercle est rarement observé dans la littérature car les électrodes de graphite contenant du PVDF ont une excellente adhésion sur le collecteur de courant. Dans notre étude, nous avons opté pour un mélange de liant SBR + CMC qui ne permet pas une parfaite adhésion sur le cuivre. (Après démontage des piles, l'électrode de graphite se décolle

facilement du collecteur de courant.) Une seule publication reporte la présence d'une contribution à très haute fréquence dans le cas d'un graphite contenant du PTFE (Polytétrafluoroéthylène) sur des spectres réalisés sur des cellules à trois électrodes. Chang et al. [36] montrent que cette contribution ne dépend pas de la masse de matière et ni du potentiel entre 0.8 V et 0.08 V mais de la quantité de liant et de la surface de contact. Nous sommes en accord avec trois des quatre critères que proposent Chang, le dernier critère concernant la surface de contact n'a pas été étudié. Cette contribution à très haute fréquence est indépendante de la masse de matière active (Sur 26 échantillons dont on a réalisé une mesure d'impédance à un même état de charge, il n'y a pas de relation entre la masse et l'impédance, on obtient en moyenne une variation tolérable de $R_{Cu} = 7 \pm 2\Omega$ pour une masse de matière active $12 \pm 1 mg$), indépendante du potentiel (cf. étude de la formation dans le chapitre 3, **Figure 3.21**) mais dépendante du liant (Chang a utilisé un liant PTFE et nous un mélange SBR+CMC, ces liants ne sont pas aussi performants que le PVDF ce qui explique pourquoi nous observons cette contribution). Xu et al. [198] reportent également la présence d'un petit demi-cercle à très haute fréquence vers 10 kHz à l'OCP attribué à un film oxydé sur le collecteur de cuivre.

- un circuit R//CPE pour simuler le demi-cercle de l'interface graphite/électrolyte, i.e. la SEI à haute fréquence 300 Hz.

La gamme de fréquence autour d'une centaine de Hz correspond à l'interface électrode/électrolyte [22, 62, 63, 104, 113, 118, 150]. Selon Martinent et al. [119] qui étudient les réactions d'interface dans une cellule à trois électrodes, la contribution à haute fréquence inclut l'interface graphite/électrolyte et l'interface lithium/électrolyte. Dans une cellule à deux électrodes, les deux interfaces électrode/électrolyte apparaissent probablement dans une gamme de fréquence similaire et ne peuvent pas être décorrélées. Pour pouvoir attribuer ce demi-cercle uniquement à l'interface graphite/électrolyte, nous avons pris des précautions lors des essais pour ne pas impacter de façon significative l'interface lithium/électrolyte. Nous considérons que (i) les régimes utilisés (C/40 à C/10) n'accélèrent pas la formation de dendrites sur l'électrode de lithium pouvant causer une augmentation de résistance interfaciale lithium/électrolyte [18], (ii) la SEI du lithium ne dépend pas du potentiel puisqu'elle se forme dès que le lithium entre en contact avec l'électrolyte [144] et (iii) la contribution de la SEI du lithium est moins impactée par les conditions de test et elle peut être considérée comme constante (Si elle est présente, elle devrait être particulièrement visible à l'état graphite délithié et le lithium réduit, or ce n'est pas le cas, la résistance à haute fréquence est très faible cf. **Figure 3.23**)

- un circuit (R+CPE)//CPE pour simuler le demi-cercle dû au transfert de charge à moyenne fréquence 1 Hz et le début de la diffusion du lithium (basse fréquence). L'attribution du transfert de charge et de la diffusion du lithium est moins contestée dans la littérature, ce sont les gammes de fréquence habituelles pour observer ces phénomènes [22, 39, 62, 63, 104, 113, 118, 150].

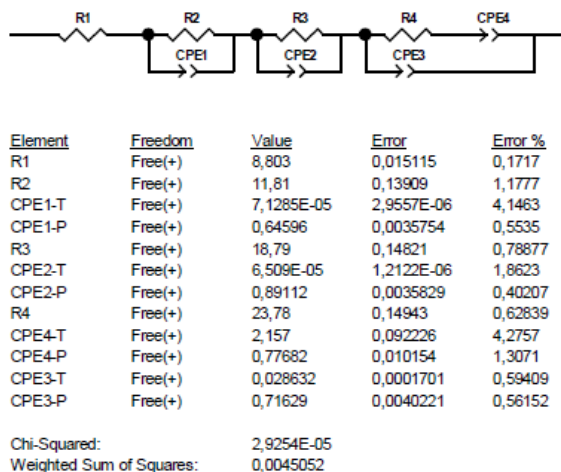


Figure 2.12.: Paramètres calculés par Zview

Le circuit électrique présenté dans la Figure 2.11a est souvent utilisé pour extraire la résistance de la SEI [14, 77, 82]. Il existe d'autres circuits électriques [63] plus complexes qui tiennent compte notamment de la porosité mais qui sont plus difficiles à simuler [100, 105, 146, 185].

Le logiciel Zview (Scribner) permet d'avoir simultanément les représentations de Nyquist et de Bode pour mieux lisser les spectres. On commence d'abord par simuler individuellement chaque contribution en utilisant la commande « Fit Circle ». Ensuite dans la fenêtre « Equivalent Circuits », nous rentrons les valeurs des paramètres R, CPE en bloquant certaines valeurs et en laissant d'autres libres pour une première simulation. Une deuxième simulation est indispensable en laissant cette fois-ci tous les éléments libres. Nous contrôlons la qualité de la simulation suivant le modèle de circuit équivalent utilisé, en minimisant le « Sum of Square » qui correspond à l'erreur moyenne en pourcentage entre les points expérimentaux et les valeurs calculées. Les paramètres simulés sont acceptés quand l'erreur moyenne est inférieure à 0.03%.

La Figure 2.12 présente les paramètres calculés grâce au logiciel.

Parmi les études présentées dans les chapitres 3 à 5, les mesures d'impédance ont été systématiquement réalisées dans une gamme de fréquence plus restreinte entre 200 kHz et 10 mHz pour assurer des temps d'acquisition raisonnables (25 min) afin d'éviter que l'interface graphite/électrolyte évolue, en particulier durant l'étape de formation de la SEI. C'est pourquoi, il ne sera pas possible de déterminer la diffusion du lithium à basse fréquence. Les circuits équivalents adaptés à ces spectres contiendront donc la résistance de contact et des circuits R//CPE suivant le nombre de demi-cercles présents.

2.3. Techniques d'étude de la surface en post-mortem

Pour limiter les risques de contamination conduisant à des altérations de la composition de la SEI, des outils spécifiques ont été développés. Pour procéder à ces analyses ex-situ, l'échantillon est transporté via une valise de transfert de la boîte à gant (sous argon) vers la chambre d'analyse en évitant ainsi tout contact avec l'air et l'humidité. Le design de ce type de valise est difficile et délicat pour des techniques tels l'XPS, le MEB et le MET qui fonctionnent sous ultravide car la valise doit pouvoir s'encaster sur l'appareil. Orsini et al. ont fabriqué un sas mobile pour observer la formation de dendrites sur le lithium au MEB [134]. Dollé et al. ont pu observer la SEI en MET et FT-IR [51, 52].

Deux techniques d'étude de surface compatibles avec un moyen de transport hermétique ont été utilisées :

- la spectroscopie de photoélectrons X : l'échantillon est installé dans une valise de transfert qui sera mise sous vide avant d'être installée sur l'appareil.
- la microscopie électronique à balayage : l'échantillon est enfermé dans un emballage sous Argon pour le transport, l'emballage est ensuite rapidement ouvert pour installer l'échantillon sur le porte-échantillon de l'appareil.

2.3.1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une analyse semi-quantitative pour caractériser l'extrême surface de tout matériau solide sur 10 nm environ.

La [Figure 2.13](#) représente le fonctionnement de la spectroscopie XPS.

Soumis à un flux de photons X (Energie incidente $E = h\nu$), les atomes du matériau sont ionisés et relarguent des électrons qui sont alors analysés en nombre (aspect quantitatif) et en énergie (identification des éléments et espèces chimiques).

Les analyses XPS permettent d'analyser la couche de SEI de quelques dizaines de nm d'épaisseur présente sur la surface du graphite. Les informations obtenues permettent :

- d'identifier tous les éléments de cette couche (sauf H) et de déterminer leur concentration atomique (détection limite 0,1 %)
- de déterminer la nature des liaisons, l'environnement local et le degré d'oxydation de la plupart des éléments .

La mesure de l'énergie cinétique E_C des différents photoélectrons émis permet de calculer l'énergie de liaison E_L correspondante et ainsi de déterminer la nature de l'élément d'où proviennent les électrons. En effet, l'énergie cinétique d'un photoélectron est directement reliée à l'énergie du faisceau de rayons X primaire par la relation :

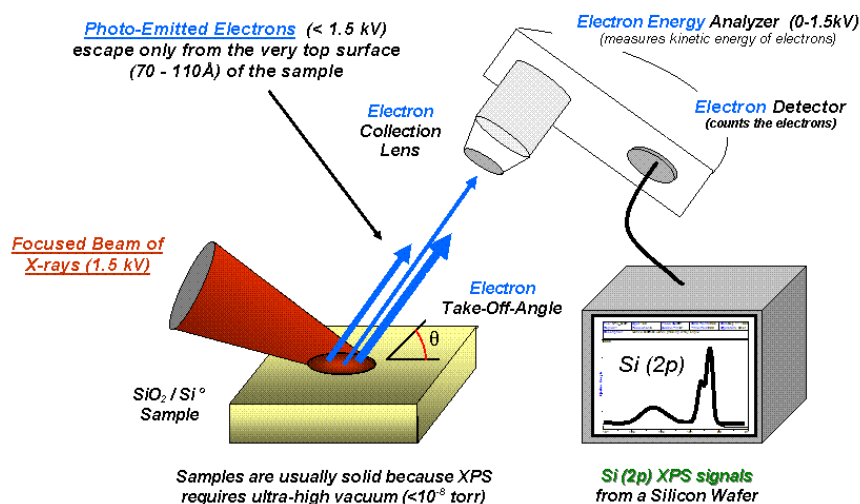


Figure 2.13.: Fonctionnement de la spectroscopie XPS [179]

$$E_L = h\nu - (E_C + W)$$

avec $h\nu$: énergie du faisceau de rayon X primaire, E_C : énergie cinétique du photoélectron émis par un élément donné, E_L : énergie de liaison de ce photoélectron et W : travail d'extraction du spectromètre (fonction de travail d'un spectromètre).

De ce fait, la profondeur d'analyse de la spectroscopie XPS dépend du libre parcours moyen λ des électrons dans le matériau. Le libre parcours moyen des électrons dépend de la nature du matériau (composé organique, minéral, métallique, polymère, cristal...) et de sa densité volumique. De façon générale, 95% du signal caractéristique provient d'une profondeur d'analyse de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Le dispositif expérimental est un spectromètre SSI – SProbe avec une source monochromatique $Al - K_\alpha$ ($h\nu = 1486.6$) selon un angle de 90° par rapport à la surface.

L'appareil est composé de deux chambres :

- le sas d'introduction des échantillons. Cette enceinte est mise sous vide grâce à un pompage secondaire permettant d'atteindre un vide inférieur à 10^{-7} mbar. Une fois ce vide atteint, l'échantillon est transféré en chambre d'analyse.
- la chambre d'analyse. Le vide dans cette chambre varie de 10^{-8} mbar à 10^{-11} mbar. Cette chambre est équipée d'une source X monochromatée, d'un analyseur hémisphérique avec multidétection (6 channeltrons) et d'un canon permettant le bombardement ionique des surfaces.

Le spectromètre est couplé à un ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition et du logiciel Analyse Hawk pour le traitement des données. Le logiciel Casa XPS est utilisé pour un traitement précis des données. Les données sont calculées à partir des

Tableau 2.8.: Déplacement chimique des principaux groupes fonctionnels que l'on trouve dans la SEI sur les spectres C 1s, O 1s, F 1s, Li 1s et P 2p [180]

Spectre	Groupe fonctionnel	Structure chimique	Energie de liaison (eV)
C _{1s}	Graphite	C-C	284.3-284.6
	Hydrocarbures	C-H, C-C	285.0
	Ether, alcool	C-O-C, C-O-H	286.5
	Cétone, aldéhyde	C-C=O, H-C=O	287.8
	Acide carboxylique, ester	-COOH, -COOR	289
	Carbonate	-OC(=O)-O	290.5
O _{1s}	Carbonyle	C=O, O-C=O	532.2
	Alcool, éther	C-O-H, C-O-C	532.8
	Ester	-O-C=O	533.7
F _{1s}	LiF	F...Li	684.8, 685, 685.2
Li _{1s}	LiF	Li...F	55.2-55.6
P _{2p}	phosphates, phosphonates	P=O	132-135

pics et les facteurs de sensibilité pour chaque élément. Les spectres sont calibrés par rapport au pic de C 1s à 284.5 eV. Tous les éléments présents dans l'échantillon, excepté l'hydrogène (qui ne possède pas d'électron de cœur), sont détectés par XPS. De plus, lorsqu'un élément est lié à une molécule ou dans un composé, les niveaux électroniques de cœur, qui ne participent pas directement à la formation de liaisons chimiques (établie par les électrons de valence uniquement), subissent une légère variation de leur énergie due à la modification de leur environnement chimique. Ce déplacement énergétique, de l'ordre de quelques dixièmes à quelques eV, appelé «déplacement chimique», est caractéristique de l'environnement moléculaire immédiat, de l'état de valence et/ou du degré d'oxydation de l'élément émetteur. La spectroscopie XPS permet donc une analyse élémentaire et chimique des différents éléments présents à la surface du matériau étudié. Le [Tableau 2.8](#) présente les énergies de liaison pour les éléments carbone, oxygène, fluor, lithium et phosphore extraites de la littérature.

Les piles sont démontées dans une BAG, les échantillons sont rapidement rincés à la DMC et sont transportés via une chambre de transfert sous Argon qui est mise sous vide avant d'être placée dans le montage du spectromètre. La spectroscopie XPS est une technique appréciée car elle apporte une analyse chimique de la SEI en évitant le contact de l'air.

2.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode expérimentale d'observation directe des particules de graphite et des dépôts résultants de la dégradation de l'électrolyte.

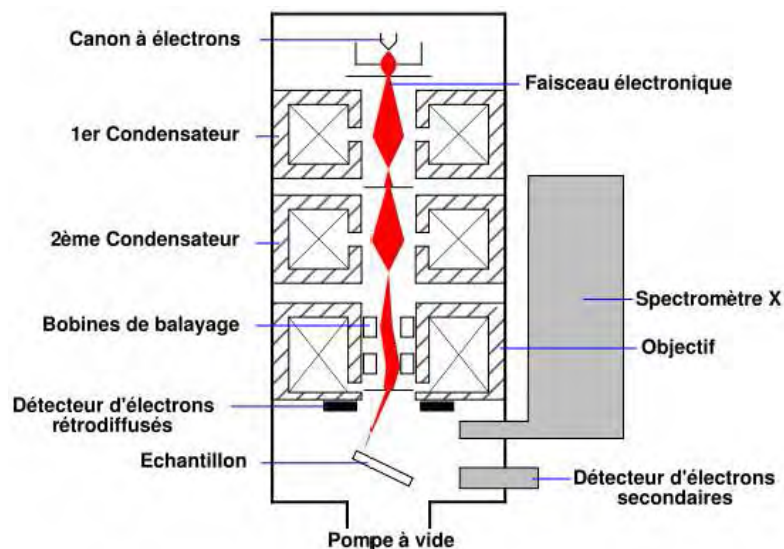


Figure 2.14.: Principe de la Microscopie Electronique à Balayage

La [Figure 2.14](#) illustre le principe de fonctionnement.

Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon qui génère en retour des électrons secondaires et rétrodiffusés, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons. A chaque point d'impact correspond alors un courant électrique dont l'intensité dépend de la nature de l'échantillon émetteur d'électrons. L'enregistrement simultané de ces électrons permet la formation d'une image représentative de la topographie de surface de l'échantillon (électrons secondaires) et de la répartition des éléments (contraste de profondeur, avec les électrons rétrodiffusés). Il est ainsi possible, en balayant l'échantillon avec le faisceau, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage MEB-FEG dont la tension d'accélération de travail peut atteindre 20 keV. Pour observer un contraste entre notre échantillon conducteur de graphite et les dépôts de SEI, nous avons travaillé dans une gamme de tension comprise entre 3 et 5 keV. Les échantillons sont préparés dans une BAG, transportés via une boîte remplie d'Argon. Les échantillons sont alors rapidement placés sur un porte-échantillon et installés dans l'équipement pour limiter l'exposition à l'air. La chambre d'analyse est sous ultra-vide.

La [Figure 2.15](#) montre le schéma d'une électrode de graphite et les endroits où nous prélevons des échantillons pour les analyser par MEB. L'électrode est ainsi observée sur ses deux faces (électrolyte et collecteur de courant), à différents endroits.

2.3.3. Protocole de rinçage pour les échantillons post-mortem

Dans un grand nombre de publications, les analyses post-mortem après démontage des batteries sont précédées d'une étape de rinçage des électrodes. L'objectif est

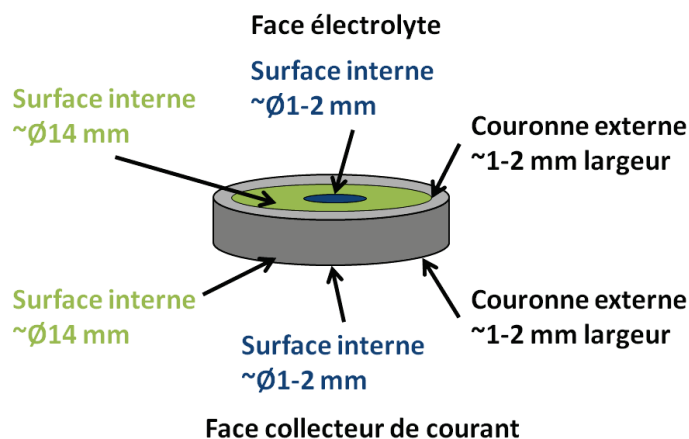


Figure 2.15.: Points d'observation au MEB d'une électrode de graphite

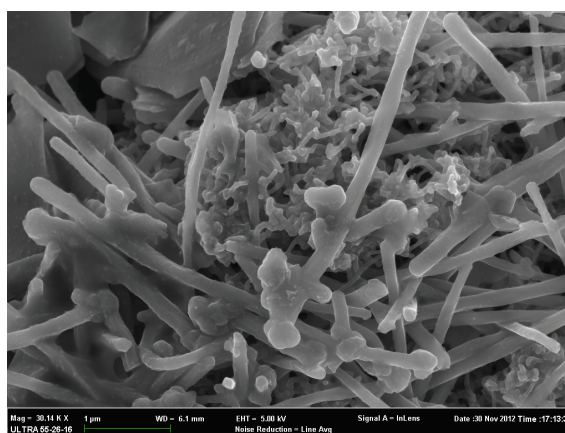


Figure 2.16.: Image MEB d'un amas de particules autour des fibres de VGCF

d'éliminer les traces du sel avec un solvant organique (DMC [111, 186], DME [136]) ou un mélange de solvants utilisé dans l'électrolyte [80]. Pour la technique XPS qui est semi-quantitative, le comptage des atomes présents est relatif, donc un excès de sel peut induire une mauvaise interprétation.

Au départ, cette étape de rinçage nous a paru nécessaire. Nous avons alors testé différents solvants (DMC, PC) et temps de rinçage (quelques secondes, 10 minutes) sur des échantillons ayant subi 200 cycles. Certaines observations étaient surprenantes :

- La surface des particules de graphite est parfois similaire à celles des électrodes neuves.
- Des dépôts sont présents sur la surface du graphite du côté du collecteur de courant mais absents du côté électrolyte.
- Des amas de résidus apparaissent près des fibres de VGCF (Figure 2.16). Ils se sont révélés être des résidus de dégradation de l'électrolyte, initialement présents sur les particules de graphite mais regroupés autour des fibres de VGCF à cause du rinçage.

Nous concluons alors que :

- les solvants DMC et PC enlèvent des résidus de la SEI.
- PC pénètre moins bien au sein des particules et ne nettoie pas les résidus du côté du collecteur de courant.
- les temps de rinçage n'ont pas d'influence visible par MEB.

Nous avons donc décidé d'analyser uniquement des échantillons n'ayant subi aucun rinçage mais uniquement un séchage sous vide pour faire évaporer l'électrolyte [115].

Pour information, nous tenons à signaler que dans le manuscrit :

- Une électrode à l'échelle du laboratoire est classiquement étudiée dans une configuration de cellule constituée par du lithium métallique pour la contre-électrode. On qualifie souvent une telle cellule de demi-pile. Dans les chapitres 3 à 5, le graphite a ainsi été étudié en demi-pile face à une électrode de lithium métallique. Nous donnons par la suite des valeurs de tension de cellule en Volt mais, considérant que le potentiel électrochimique du couple Li^+/Li est stable pendant les essais, les valeurs de tension sont égales au potentiel du graphite par rapport au potentiel du couple Li^+/Li . Les valeurs de tension correspondent donc implicitement à des Volts versus Li^+/Li . Pour en faciliter la lecture, nous avons choisi de faire apparaître l'unité en Volts (V) dans les chapitres 3 à 5 du manuscrit.
- Nous avons préféré des abréviations en anglais pour le nom des solvants, additifs et techniques utilisées (excepté pour le MEB).
- Les nombres décimaux sont écrits avec des points.
- Le manuscrit étant écrit sous le logiciel Lyx, les figures et les tableaux apparaissent en haut des pages.

3. Comportement du graphite en présence d'un électrolyte à base de carbonate de propylène

Ce chapitre est dédié à l'étude de la SEI sur une électrode composite de graphite (constituée de grosses particules P et de petites particules F) dans un électrolyte à base de carbonate de propylène.

A partir d'un ensemble d'expériences réalisées avec différentes techniques et différentes conditions expérimentales, nous tenterons de répondre à trois questions fondamentales pour mieux comprendre la SEI : quand se forme-t-elle ? de quoi dépend-elle ? de quoi est-elle composée ? Les réponses apportées nous permettront de présenter un modèle sur la formation de la SEI et les conditions de validité de ce modèle.

Le chapitre est divisé en 4 sections :

- **section 3.1** : Quand se forme-t-elle ? En combinant la voltammétrie cyclique et le cyclage galvanostatique, nous déterminerons les potentiels de formation de la SEI et d'insertion du lithium dans le graphite.
- **section 3.2** : De quoi dépend-elle ? En faisant varier les conditions expérimentales (température et régime de cyclage), nous évaluerons quels aspects de la SEI sont modifiés et quelle est l'influence des différents paramètres.
- **section 3.3** : De quoi est-elle composée ? Le MEB nous fournira des images du film, des dépôts présents en surface et de l'état des particules de graphite. L'analyse de XPS nous donnera la composition chimique de cette couche. Le couplage cyclage galvanostatique-spectroscopie d'impédance électrochimique (GC-EIS) au cours de la formation et du cyclage nous permettra de suivre l'évolution de la résistance de la SEI et du transfert de charge en fonction du potentiel atteint.
- **section 3.4** : Présentation d'un modèle dédié à la formation de la SEI et son évolution sous forme de schéma.

3.1. Détermination des potentiels de formation de la SEI et d'insertion du lithium dans le graphite

Dès qu'une batterie lithium-ion est polarisée, l'électrolyte se réduit à la surface du graphite. Il se forme alors une couche à l'interface de l'électrode et de l'électrolyte

(SEI) contenant les produits de décomposition de l'électrolyte. Dans le cas idéal, cette couche empêche une dégradation supplémentaire de l'électrolyte en bloquant le transport électronique tout en laissant passer les ions lithium au cours du cyclage.

Dans cette section, nous nous sommes demandés quand se forme la SEI durant le 1^{er} cycle et comment suivre son évolution au cours du cyclage.

Pour pouvoir identifier la formation de la SEI au cours du 1^{er} cycle, nous utilisons deux techniques électrochimiques (voltammétrie cyclique et cyclage galvanostatique). Il est également possible d'identifier la décomposition de l'électrolyte au cours du cyclage grâce à la capacité irréversible. Cette dernière correspond à la différence de capacité entre l'étape d'insertion et l'étape de désinsertion.

Nous allons donc identifier les potentiels de décomposition de l'électrolyte, puis quantifier la perte irréversible correspondant à chaque gamme de potentiel et enfin, suivre la perte irréversible durant le cyclage.

Nous avons choisi de travailler dans le système Graphite/Lithium et nous donnerons par la suite des valeurs de tension de cellule en Volt sachant qu'elles se réfèrent au couple Li^+/Li .

3.1.1. Identification des potentiels liés à la formation de la SEI et à la lithiation du graphite

Nous allons comparer deux électrolytes commerciaux : S1 = 1M LiPF_6 dans EC/DMC (1/1 ratio vol.) et S2 = 1M LiPF_6 dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.) afin d'identifier par voltammétrie cyclique et cyclage galvanostatique les potentiels de dégradation de deux solvants les plus couramment utilisés : EC et PC.¹

3.1.1.1. Pics de voltammétrie cyclique

Les courbes de voltammétrie cyclique sont représentées sur la [Figure 3.1](#) :

- [Figure 3.1a](#) : deux premiers cycles de CV de l'électrolyte S1
- [Figure 3.1b](#) : deux premiers cycles de CV de l'électrolyte S2
- [Figure 3.1c](#) : comparaison du 1^{er} cycle de CV entre 3 et 0 V de S1 et S2
- [Figure 3.1d](#) : comparaison du 1^{er} cycle de CV entre 1.5 et 0 V de S1 et S2.

Sur les deux premiers cycles de CV des électrolytes S1 et S2 ([Figures 3.1a](#) et [3.1b](#)), les pics d'insertion et de désinsertion sont très intenses et ces réactions sont réversibles. Les pics à très faible amplitude ($I < 200 \mu\text{A}$) du 1^{er} cycle qui disparaissent au cycle suivant sont attribués à des réactions interfaciales avec passivation, en l'occurrence la réduction de l'électrolyte [100].

1. La DMC est un co-solvant dans les électrolytes S1 et S2 car elle permet de solubiliser EC qui est solide à température ambiante. L'influence de la DMC ne fait pas l'objet de notre étude.

3.1 Détermination des potentiels de formation de la SEI et d'insertion du lithium dans le graphite

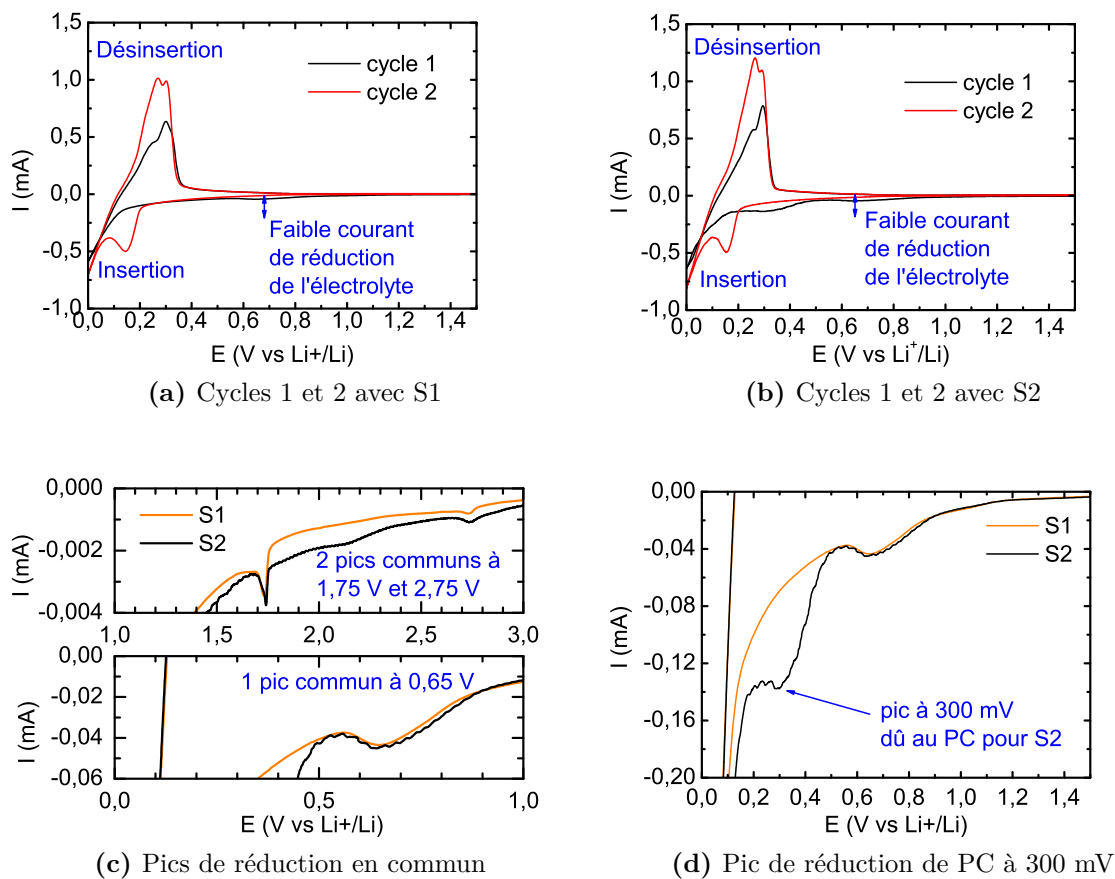


Figure 3.1.: Courbes de voltammétrie cyclique (vitesse de balayage de 25 mV/s) des deux premiers cycles des électrolytes (a) S1 et (b) S2 et une comparaison du 1^{er} cycle (c) entre 3 et 0 V et (d) entre 1.5 et 0 V. Le pic à 0.65 V est attribué à EC et le pic à 0.30 V à PC.

En zoomant sur les pics dus à la réduction de l'électrolyte, les pics en commun à 2.75, 1.75 et 0.65 V correspondent à une réaction commune de EC, LiPF₆ et DMC (Figure 3.1c). Jeong et al. [90] observent également un pic à 2.3 V qu'ils attribuent à la formation de composés qui se ressolubilisent dans l'électrolyte. Le pic à 0.65 V est attribué à la dégradation de EC² [100, 130, 136] et le pic à 0.30 V, seulement visible avec l'électrolyte S2 est attribué à PC (Figure 3.1d) [163, 196]. En revanche, La Mantia et al. [100] reportent un pic à 0.35 V en présence de l'électrolyte S1 qu'ils ont attribué à la formation de la SEI couplée avec l'exfoliation de certaines particules de graphite. La présence d'un pic à 0.30 V signifie donc que le graphite composite étudié est probablement exfolié en présence de PC.

2. En utilisant l'électrolyte à 1M LiPF₆ dans EC/DEC (1/1 ratio vol.), on retrouve le pic à 0.65 V.

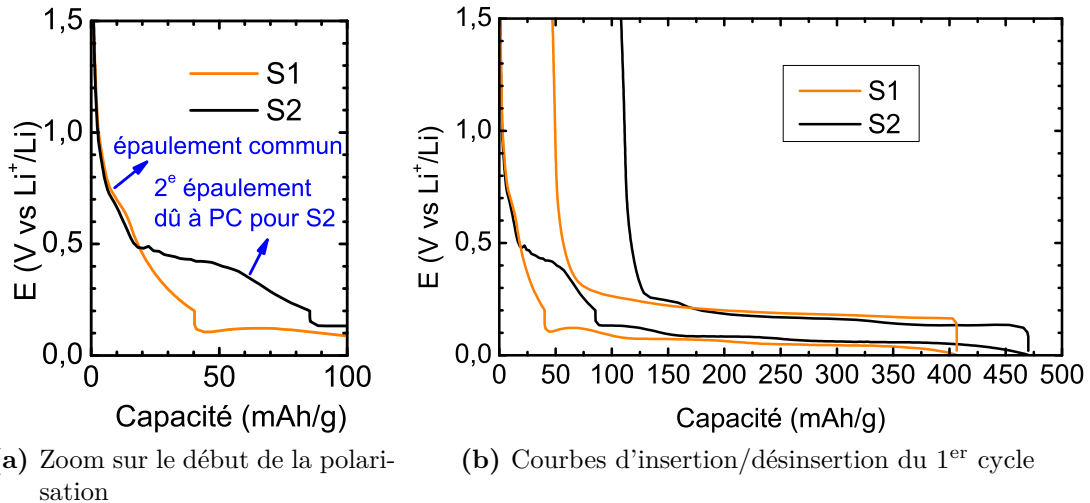


Figure 3.2.: Courbes d'insertion/désinsertion du 1^{er} cycle des électrolytes S1 et S2. La réduction de PC a lieu à 0.5 V. L'électrolyte S2 contenant PC conduit à une capacité irréversible plus importante.

3.1.1.2. Épaulements du cyclage galvanostatique

En mode galvanostatique, nous choisissons d'imposer un courant faible aux bornes de la cellule pour observer la formation de la SEI. Le protocole consiste à appliquer un courant négatif de D/60 jusqu'à 0.2 V, puis D/20 jusqu'à 0.5 mV et un courant positif de C/5 jusqu'à 1.5 V.

La **Figure 3.2** représente les courbes d'insertion/désinsertion du cycle de formation des électrolytes S1 et S2.

Sur la **Figure 3.2a**, l'épaulement commun aux deux électrolytes à 0.8 V correspond à EC et l'épaulement à 0.5 V seulement présent pour l'électrolyte S2 est attribué au PC.³ Un épaulement large est typiquement caractéristique de l'exfoliation des feuillets de graphène dont est responsable PC [196]. Les épaulements à 0.2, 0.1 et 0.07 V sont liés à l'intercalation du lithium.

Le cyclage galvanostatique apporte deux nouvelles informations concernant les réactions liées à la décomposition de l'électrolyte lors du 1^{er} cycle :

- l'allure du 1^{er} cycle d'insertion/désinsertion sur la **Figure 3.2b** montre que l'électrolyte S2 engendre une capacité irréversible plus importante,
- des quantités d'électricité associées à une gamme de potentiels spécifique sont extraites à partir des données du cyclage galvanostatique.

Le **Tableau 3.1** présente les principales données extraites du 1^{er} cycle :

3. Les potentiels de réduction sont décalés suivant la technique utilisée. Les réactions sont caractérisées par des pics en voltammétrie cyclique et par des changements de pente (début d'un épaulement) en mode galvanostatique.

3.1 Détermination des potentiels de formation de la SEI et d'insertion du lithium dans le graphite

Tableau 3.1.: Quantités d'électricité consommées en mAh/g lors du 1^{er} cycle de formation des électrolytes S1 et S2

Electrolyte	$\Delta Q_{OCP \rightarrow 0.2V}$ (mAh/g)	$\Delta Q_{0.2V \rightarrow 0.5mV}$ (mAh/g)	C_{ins} (mAh/g)	$C_{dés}$ (mAh/g)	C_{irr} (mAh/g)
S1	40	366	406	359	47
S2	85	385	470	362	108

- $\Delta Q_{OCP \rightarrow 0.2V}$: quantité d'électricité consommée avant l'apparition du 1^{er} plateau de lithiation correspondant à la formation du composé stade 4 - LiC_{36} (un atome de lithium tous les 4 feuillets de graphène) [193]
- $\Delta Q_{0.2V \rightarrow 0.5mV}$: quantité d'électricité consommée entre la formation du composé stade 4 - LiC_{36} et du dernier composé stade 4 - LiC_6
- les capacités d'insertion, désinsertion et irréversible ⁴

On constate que :

- La capacité réversible (en désinsertion) est identique pour les deux électrolytes et proche de la valeur théorique (372 mAh/g). La lithiation du graphite est pratiquement complète.
- La capacité réversible est inférieure à $\Delta Q_{0.2V \rightarrow 0.5mV}$, ce qui signifie qu'une partie des ions lithium a servi à décomposer l'électrolyte entre 0.2 V et 0.5 mV. La décomposition de l'électrolyte a donc eu lieu tout au long de l'étape de décharge.
- L'électrolyte S2 présente des valeurs ΔQ plus importantes sur les deux gammes de potentiels [OCP - 0.2 V] et [0.2 V - 0.5 mV] par rapport à l'électrolyte S1. Le solvant PC est responsable de cette différence.

La décomposition de l'électrolyte a bien eu lieu durant la 1^{re} polarisation de la pile, c'est pourquoi le 1^{er} cycle en cyclage galvanostatique est appelé cycle de formation. Une séparation à 0.2 V entre la réduction de l'électrolyte et l'insertion du lithium n'est pas clairement établie. En effet, selon Aurbach [12], si les potentiels de réduction de l'électrolyte sont dans la plupart des cas supérieurs à ceux de l'insertion, la décomposition de l'électrolyte ne s'arrête qu'une fois l'électrode de graphite passivée par la SEI. Sur la base de l'évolution de la capacité irréversible au cours du cyclage, il semble que la présence de PC ne permette pas de former une couche passive dès le 1^{er} cycle.

3.1.2. Séparation de la décomposition de l'électrolyte et de l'insertion du lithium dans le graphite

Les potentiels de dégradation de l'électrolyte et de l'insertion du lithium dans le graphite sont proches et la limite à 0.2 V entre les deux phénomènes est discutable. Nous posons alors l'hypothèse de la coexistence des deux phénomènes sur certaines

4. Les définitions des principales données pouvant être extraites du cyclage galvanostatique sont données dans la [sous-section 2.2.1.](#)

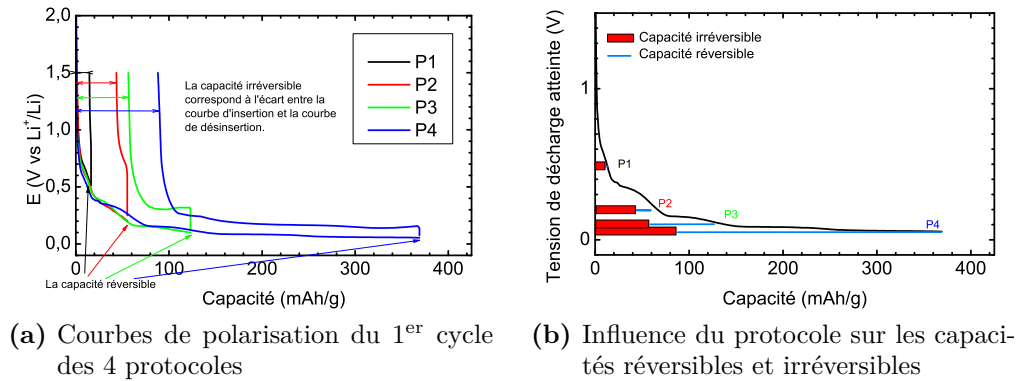


Figure 3.3.: Influence du potentiel de décharge atteint au cours de l'étape de décharge du 1^{er} cycle sur les capacités réversible et irréversible avec l'électrolyte S3. A partir des a) courbes d'insertion/désinsertion, la capacité réversible et la capacité irréversible sont extraites pour chaque protocole. Ces valeurs permettent d'obtenir b) un profil en tension accompagnée de l'évolution de la capacité réversible et de la capacité irréversible au cours de l'étape de décharge d'une demi-pile. La dégradation de l'électrolyte et l'insertion du lithium ont bien lieu en parallèle. La séparation des deux phénomènes, souvent définie autour de 0.2 V n'est pas tout à fait exacte.

gamme de potentiels. Ainsi, les zones de potentiels identifiées précédemment signifieraient que la dégradation de l'électrolyte serait prédominante entre l'OCP et 0.2 V alors que l'insertion du lithium serait majoritaire entre 0.2 V et 0.5 mV.

Pour ce faire, nous continuons de travailler en configuration de type demi-pile. Le protocole de test proposé consiste à interrompre la polarisation négative de la cellule à différents potentiels pour ensuite la polariser positivement jusqu'à 1.5 V vs Li⁺/Li. Nous avons ensuite calculé les capacités irréversible et réversible pour chaque potentiel d'arrêt. L'étude est réalisée sur l'électrolyte S2.

Les quatre protocoles testés sont les suivants :

- P1 : décharge à D/40 jusqu'à 0.5 V puis charge à C/5 jusqu'à 1.5 V.
- P2 : décharge à D/40 jusqu'à 0.2 V puis charge à C/5 jusqu'à 1.5 V.
- P3 : décharge à D/40 jusqu'à 0.1 V puis charge à C/5 jusqu'à 1.5 V.
- P4 : décharge à D/40 jusqu'à 0.07 V puis charge à C/5 jusqu'à 1.5 V. (0.07 V correspond au potentiel atteint par la cellule après 40 heures)

Deux piles sont testées pour chaque condition de test.

La **Figure 3.3** présente l'allure des courbes de polarisation obtenue lors du 1^{er} cycle (**Figure 3.3a**) et le profil en tension accompagné de l'évolution de la capacité réversible et de la capacité irréversible durant la décharge (**Figure 3.3b**).

Sur la **Figure 3.3b**, la lithiation du graphite a lieu entre 0.5 V et 0.07 V où la capacité réversible (ligne bleue) augmente progressivement au cours de l'étape de décharge. La dégradation de l'électrolyte est présente tout au long de la polarisation de la pile.

3.1 Détermination des potentiels de formation de la SEI et d'insertion du lithium dans le graphite

Tableau 3.2.: Taux d'irréversibilité (%) par rapport à la capacité irréversible totale (88 mAh/g) du 1^{er} cycle en fonction de la gamme de potentiel concernée pour l'électrolyte S2

Gamme de potentiel (vs Li ⁺ /Li)	τ_{irr} (%)	Etapes de lithiation correspondantes	Interprétation
OCP \rightarrow 0.51 V	17	-	Formation d'une
0.51 V \rightarrow 0.2 V	33	$C_6 \rightarrow$ <i>stage 1 dilué</i>	1 ^{re} couche de SEI
0.2 V \rightarrow 0.1 V	14	<i>stage 1 dilué</i> \rightarrow <i>stage 2L</i>	Formation d'une
0.1 V \rightarrow 0.07 V	36	<i>stage 2L</i> \rightarrow <i>stage 2</i>	2 ^{de} couche de SEI

Le **Tableau 3.2** présente la répartition de la perte irréversible (taux d'irréversibilité τ_{irr} en %) en fonction de la gamme de potentiels.

On constate que les deux gammes de potentiels [OCP - 0.2 V] et [0.2 - 0.07 V] représentent chacune 50% de la perte irréversible. Une formation de la SEI en deux grandes étapes apparaît souvent dans la littérature [193]. Par exemple, Zhang et al. [210] reportent également que les deux gammes de potentiels [OCP - 0.25 V] et [0.25 V - 0.04 V] sont chacune responsables de 50% de la perte irréversible du 1^{er} cycle dans des conditions expérimentales proches des nôtres (électrolyte avec PC, courant et température ambiante)⁵. Ils l'expliquent par la formation d'une 1^{re} couche de SEI poreuse et très résistive avant 0.25 V et d'une 2^{de} couche stable, compacte et très conductrice qui apparaît entre [0.25 V - 0.04 V], simultanément avec la lithiation du graphite. En fait, les potentiels 0.25 V ou 0.20 V sont parfois choisis par souci de simplification, pour marquer la fin de la décomposition de l'électrolyte et le début de l'insertion du lithium dans la littérature [93] car le premier plateau correspondant à la transition de phase *stage 1 dilué* \rightarrow *stage 2L* apparaît sur la courbe de polarisation. Cette limite se révèle particulièrement inadéquate dans notre cas parce que nos matériaux de graphite sont susceptibles d'être exfoliés et donc la formation d'une SEI passivante sur les particules de graphite paraît moins évidente.

3.1.3. Evolution au cours du cyclage

La SEI peut se dissoudre et/ou évoluer au cours du cyclage. Une SEI efficace et stable est donc nécessaire pour assurer une bonne durée de vie de la batterie [130].

Nous allons donc suivre le comportement en cyclage de deux cellules contenant l'électrolyte S1 (sans PC) et l'électrolyte S2 (avec PC) afin d'observer l'évolution des capacités réversibles et irréversibles.

La **Figure 3.4** suit la cyclabilité des électrolytes durant 10 cycles à travers plusieurs paramètres (a) la capacité d'insertion, (b) la capacité de désinsertion, (c) la capacité irréversible par cycle et (d) la capacité irréversible cumulée.

5. La nature du graphite n'est pas connue, elle provient de la société SAFT.

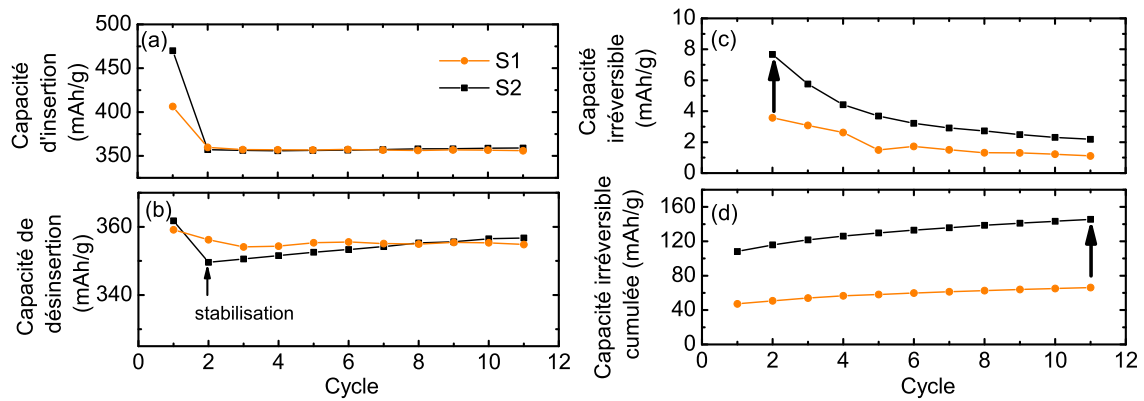


Figure 3.4.: Evolution durant le cyclage à C/10 à 25°C des capacités (a) d'insertion, (b) de désinsertion, (c) irréversible et (d) irréversible cumulée pour les électrolytes S1 et S2. La présence de PC dans l'électrolyte S2 conduit à une augmentation importante de la capacité irréversible.

Tableau 3.3.: Capacité d'insertion, capacité irréversible cumulée et rétention de capacité après 10 cycles

Electrolyte	C_{ins} (mAh/g)	$\sum C_{irr}$ (mAh/g)	η (%)
S1	356	66	96
S2	359	146	96

Les deux électrolytes ont des capacités d'insertion et de désinsertion stables autour de 355 mAh/g. Par contre, une différence de comportement est visible entre les deux électrolytes, à travers les capacités irréversibles par cycle et cumulée qui sont légèrement plus importantes pour l'électrolyte S2.

Le **Tableau 3.3** regroupe quelques données caractéristiques du cyclage dont la rétention de capacité qui correspond au rapport de la capacité d'insertion du 11^e cycle et la capacité d'insertion du 2^e cycle.

Ce tableau montre que les données habituelles (capacité d'insertion, rétention) décrivant le comportement des cellules en Graphite/Lithium ne sont pas suffisantes, il est nécessaire d'y ajouter la capacité irréversible. En effet, pour atteindre une capacité d'insertion similaire à l'électrolyte S1, l'électrolyte S2 a une perte irréversible deux fois plus importante.

Un autre critère de sélection pour évaluer la cyclabilité de cellules Graphite/Lithium constitue à déterminer le nombre de cycles réalisés jusqu'à une perte de rétention de 15%.

La **Figure 3.5** représente l'évolution de la rétention pour les deux électrolytes.

Une perte de 15% de la rétention apparaît au bout de 37 et 24 cycles pour les électrolytes S1 et S2 respectivement. Par ailleurs, on remarque des allures de courbe différentes : à partir du 20^e cycle, l'électrolyte S1 montre une diminution progressive

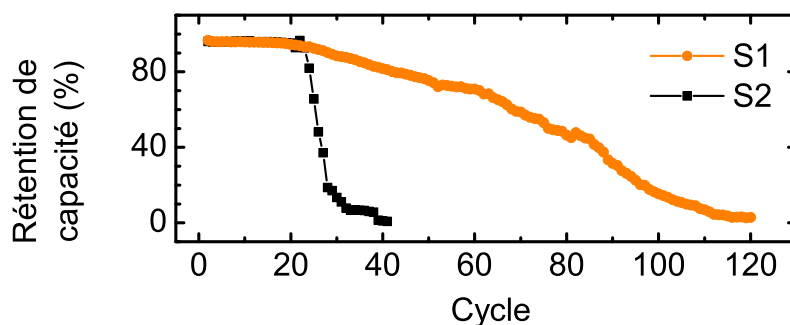


Figure 3.5.: Evolution de la rétention en capacité durant un cyclage à C/10. L'électrolyte S2 à base de PC montre une brusque chute de la rétention au bout d'une vingtaine de cycle

de la rétention, alors que l'électrolyte S2 montre une brusque chute. Cette perte de capacité peut provenir soit de l'électrode de graphite, soit de l'électrode de lithium. En observant l'état des électrodes après le démontage des cellules, les électrodes de graphite sont visiblement intactes mais elles se décollent facilement du collecteur de courant. L'électrode de graphite est probablement isolée électriquement à cause des cycles répétés de charge/décharge selon Jeong et al. [90] qui observent également une brusque perte de capacité. Les électrodes de lithium métallique sont recouvertes de dépôts grisâtres parce que le lithium Li^0 se redépose sur le lithium métallique sous forme de dendrites peu conductrices lors de la réaction de réduction à l'électrode de lithium métal. Il est probable que ces deux phénomènes aient lieu simultanément et expliquent la mauvaise cyclabilité des cellules.

Cette section 3.1 montre que la SEI n'est clairement pas stable après sa formation et évolue au cours du cyclage. Sa stabilité dépend des conditions de formation qui doivent être optimisées suivant l'électrolyte et le graphite utilisés, ce qui est l'objet de l'étude présentée dans la section suivante.

3.2. Facteurs extrinsèques influençant la SEI

La température et le régime de cyclage sont deux facteurs connus qui conditionnent la SEI. Des courants lents ($\sim C/40$) et des températures intermédiaires ($25^\circ - 55^\circ \text{C}$) sont souvent reportés dans la littérature et permettent d'optimiser la formation du film et d'assurer une bonne stabilité au cours du cyclage [71, 117, 116, 213].

L'objectif de cette section est d'étudier les relations entre les conditions de formation et les propriétés de la SEI dans le but d'optimiser sa formation dans le cas d'un graphite contenant le mélange de particules P et F (50/50) et de l'électrolyte S2 et de mettre en évidence l'influence de PC.

Cette section se divise en deux parties :

- **sous-section 3.2.1** : Effet des conditions expérimentales lors du 1^{er} cycle

Tableau 3.4.: Quantités d'électricité consommées en mAh/g lors du 1^{er} cycle de formation à 25 et 40°C en présence de l'électrolyte S1.

T (°C)	$\Delta Q_{OCP \rightarrow 0.2V}$ (mAh/g)	$\Delta Q_{0.2V \rightarrow 0.5mV}$ (mAh/g)	C_{ins} (mAh/g)	$C_{dés}$ (mAh/g)	C_{irr} (mAh/g)
25	33	342	375	329	46
40	58	371	429	357	72

– **sous-section 3.2.2** : Effet des conditions expérimentales lors du cyclage.

Nous continuons de travailler dans le système Graphite/Lithium. Deux températures (25 et 40°C) et plusieurs régimes de cyclage (D/100 à D/10) pour le 1^{er} cycle de formation et le cyclage ont été testés. Le protocole est le suivant : le 1^{er} cycle à une température donnée, à un régime donné entre l'OCP et 0.2 V, puis D/20 jusqu'à 0.5 mV et C/5, suivi d'un cyclage de 10 cycles à un régime donné. (L'utilisation de deux régimes pour la 1^{re} décharge est indispensable pour une comparaison rigoureuse des conditions de tests au cours desquels la lithiation complète du graphite est atteinte.)

3.2.1. Effet des conditions expérimentales lors du 1^{er} cycle de formation

3.2.1.1. Température

La température est un paramètre clé dans l'étape de formation des batteries. Elle dépend des composants de la batterie, en particulier de la composition de l'électrolyte. Nous présenterons le cas d'un électrolyte sans PC, puis d'un électrolyte avec PC et nous montrerons que l'optimisation des conditions de formation, en particulier de la température, dépend de la nature de l'électrolyte.

Lorsqu'une formation est réalisée à 40°C, les cellules sont placées dans une étuve à 40°C pendant 2 h avant l'application du courant.

3.2.1.1.1. Cas de l'électrolyte sans PC L'électrolyte utilisé est S1 = 1M LiPF₆ dans EC/DMC (1/1 ratio vol.).

La **Figure 3.6** présente les courbes d'insertion/désinsertion obtenues lors du 1^{er} cycle. L'épaulement à 0.8 V est plus prononcé à 40°C (**Figure 3.6a**) ce qui conduit à une capacité irréversible plus importante (**Figure 3.6b**).

Le **Tableau 3.4** présente les principales données extraites du 1^{er} cycle.

D'après le **Tableau 3.4**, l'importante capacité irréversible de la cellule à 40°C provient de la gamme de potentiels [OCP - 0.2V]. En contre-partie, la température a permis d'améliorer la capacité réversible (désinsertion).

La **Figure 3.7** suit le comportement des cellules durant le cyclage.

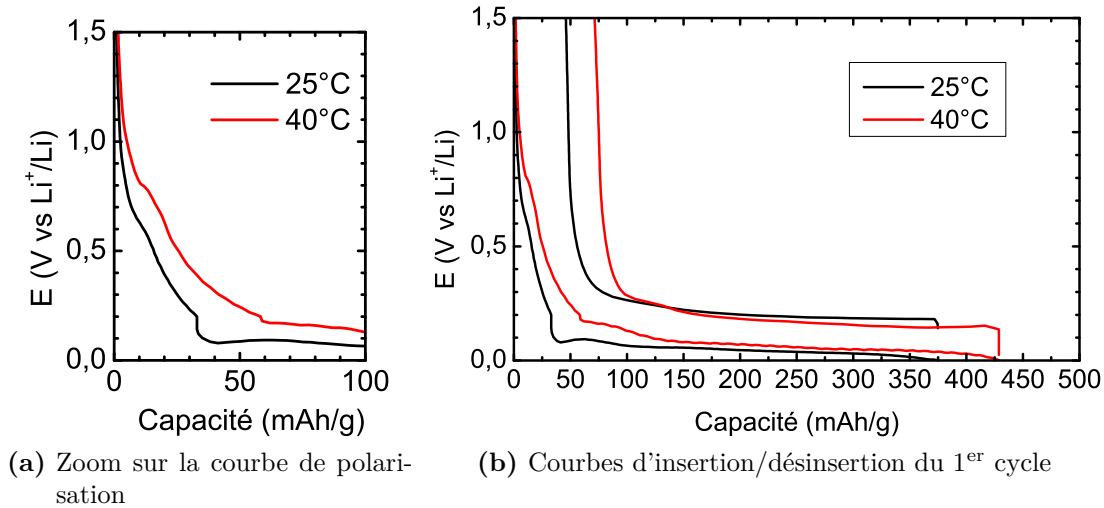


Figure 3.6.: Influence de la température sur les courbes d'insertion/désinsertion du 1^{er} cycle pour l'électrolyte S1. A 40°C, l'épaule liée à la formation de la SEI est plus prononcée conduisant à une capacité irréversible plus importante.

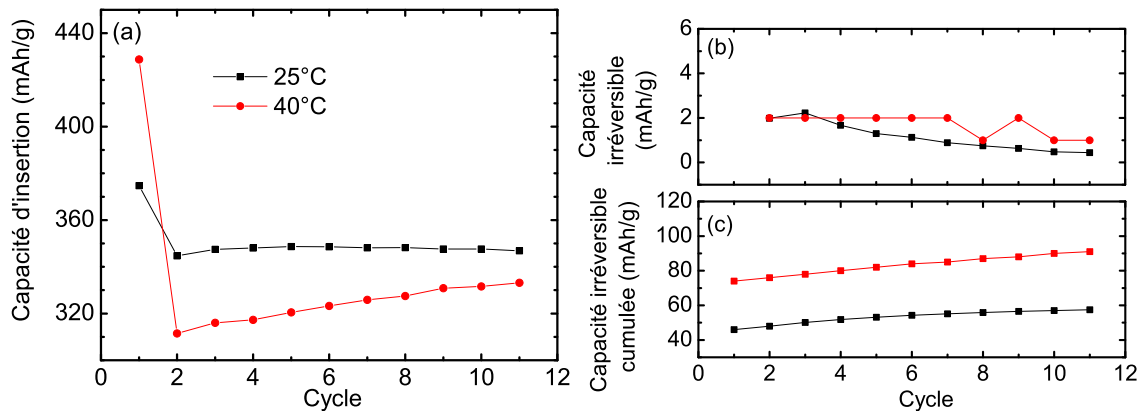
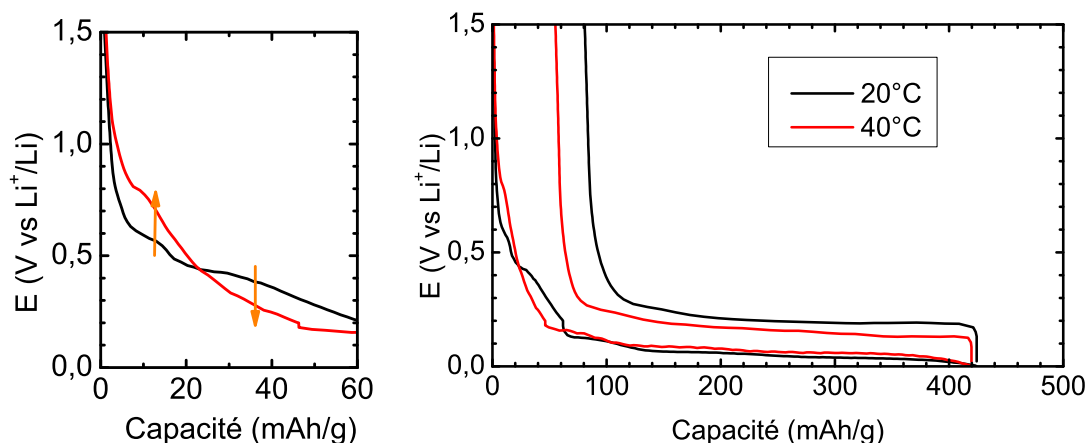


Figure 3.7.: Influence de la température du cycle de formation sur l'évolution durant le cyclage à C/10 à 25°C des capacités (a) d'insertion, (b) irréversible et (c) irréversible cumulée dans le cas de l'électrolyte S1. La formation à 25°C permet une stabilisation rapide de la capacité d'insertion.

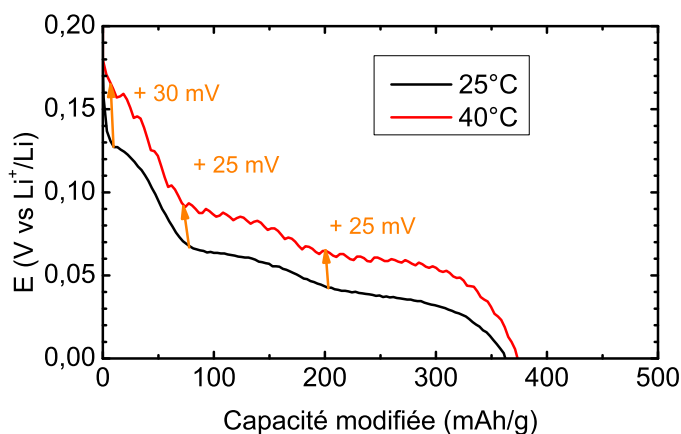
On constate que la formation à 25°C permet une stabilisation rapide de la capacité d'insertion (Figure 3.7a) sans réel impact sur la capacité irréversible sur 10 cycles (Figure 3.7b et Figure 3.7c).

La température n'a donc pas un effet bénéfique sur la SEI dans le cas d'un électrolyte sans PC. Nos résultats sont en accord avec ceux présentés par Zhang [213] qui utilise la même composition d'électrolyte. Pour des températures de formation entre 25°C à 45°C, il observe une très légère amélioration de la capacité réversible mais une augmentation de la capacité irréversible lors du 1^{er} cycle.



(a) Zoom sur la courbe de polarisation

(b) Courbes d'insertion/désinsertion du 1^{er} cycle



(c) Potentiels d'intercalation des courbes d'insertion à 25 et 40°C. L'origine des capacités est prise à 0.2 V pour plus de clarté.

Figure 3.8.: Influence de la température sur les courbes d'insertion/désinsertion du 1^{er} cycle pour l'électrolyte S2. A 40°C, l'apparition précoce de l'épaulement de EC, la disparition de l'épaulement de PC et le décalage des plateaux d'insertion vers les hauts potentiels conduisent à une diminution de la capacité irréversible du 1^{er} cycle.

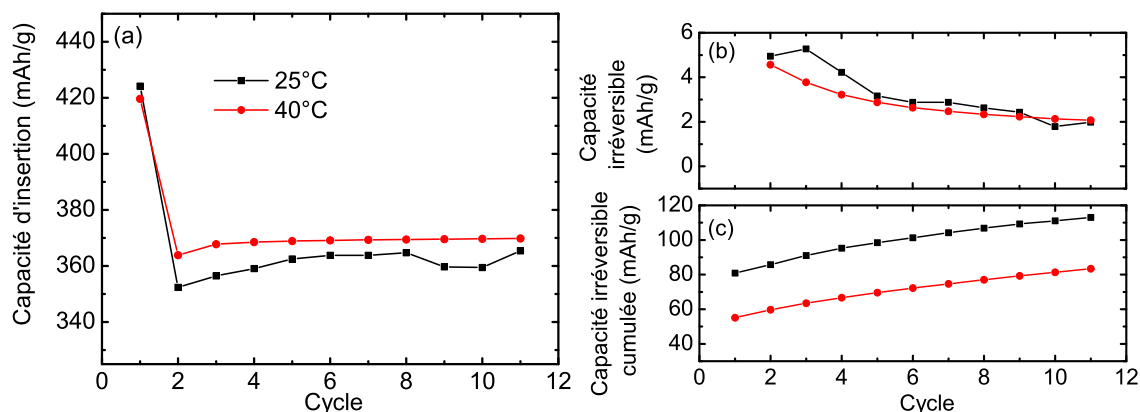
3.2.1.1.2. Cas de l'électrolyte avec PC L'électrolyte utilisé est S2 = 1M LiPF₆ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.).

La Figure 3.8 présente les courbes d'insertion/désinsertion obtenues lors du 1^{er} cycle : (a) un zoom sur l'allure de la courbe au début de la polarisation, (b) les courbes complètes et (c) un zoom sur les plateaux d'intercalation.

Sur la Figure 3.8a, la courbe en noir à 25°C présente deux épaulements à 0.6 et 0.45 V. A 40°C, la courbe en rouge ne révèle qu'un seul épaulement à 0.8 V. En

Tableau 3.5.: Quantités d'électricité consommées en mAh/g lors du 1^{er} cycle de formation à 25 et 40°C en présence de l'électrolyte S2

T (°C)	$\Delta Q_{OCP \rightarrow 0.2V}$ (mAh/g)	$\Delta Q_{0.2V \rightarrow 0.5mV}$ (mAh/g)	C_{ins} (mAh/g)	$C_{dés}$ (mAh/g)	C_{irr} (mAh/g)
25	62	362	424	343	81
40	46	374	420	364	55

**Figure 3.9.:** Influence de la température du cycle de formation sur l'évolution durant le cyclage à C/10 à 25°C des capacités (a) d'insertion, (b) irréversible et (c) irréversible cumulée dans le cas de l'électrolyte S2. L'augmentation de la température permet de stabiliser rapidement la capacité d'insertion.

augmentant la température, les réactions liées à la décomposition de l'électrolyte commencent plus tôt en potentiel, provoquant une baisse de la capacité irréversible, comme on peut le voir sur la courbe complète d'insertion/désinsertion de la [Figure 3.8b](#) [196]. La température empêche donc l'exfoliation des plans de graphène causée PC ce qui diminue globalement la perte irréversible du 1^{er} cycle.

Sur la [Figure 3.8c](#), les potentiels de formation des composés stade 2L - LiC_{18} , stade 2 - LiC_{12} et stade 1 - LiC_6 augmentent légèrement de 25 à 30 mV à cause de la température. L'augmentation de la température permet donc de former plus facilement les composés lithiés du graphite en présence ou en l'absence de PC. Levi et al. [106] l'expliquent par une meilleure stabilité du composé stade 2L - LiC_{18} .

Le [Tableau 3.5](#) présente les principales données extraites du 1^{er} cycle.

D'après le [Tableau 3.5](#), la faible capacité irréversible de la cellule formée à 40°C s'explique par une quantité d'électrolyte dégradée entre [OCP - 0.2 V] plus faible et une amélioration de la capacité réversible (désinsertion). Au final, la formation à 40°C a permis de diminuer d'un tiers la capacité irréversible par rapport à la formation à 25°C.

La [Figure 3.9](#) suit le comportement des cellules durant le cyclage.

On constate que la formation à 40°C permet une stabilisation rapide de la capacité

Tableau 3.6.: Bilan MEB de l'état de surface d'électrodes de graphite formées à 25°C et 40° en présence de l'électrolyte S2

Température de formation	Observations à l'œil nu sur l'électrode	Observations MEB : côté séparateur	Observations MEB : côté collecteur de courant
25°C	Graphite noir et cassant	Dépôts blancs taille 50 nm, effet de bord	Dépôts blancs taille 100-300 nm, effet de bord
40°C	Graphite gris et lisse	Dépôts blancs taille < 150 nm, pas d'effet de bord	Dépôts blancs taille 50-300 nm, pas d'effet de bord

d'insertion ([Figure 3.9a](#)) sans réel impact sur la capacité irréversible ([Figure 3.9b](#) et [Figure 3.9c](#)).

Dans le cas d'un électrolyte à base de PC, la température a donc un effet bénéfique sur la SEI : elle se forme en décomposant moins l'électrolyte et permet à la cellule d'atteindre rapidement une capacité d'insertion stable.

A partir d'images prises par MEB à des endroits stratégiques d'une électrode de graphite (au centre, au milieu, à la périphérie de l'électrode) des deux côtés de l'électrode (côté séparateur et côté collecteur de courant), une schématisation de l'état de surface de l'électrode peut être réalisée (cf. protocole dans la [sous-section 3.3.1](#)). Nous comparons ici la surface de deux électrodes de graphite à l'état délithié formées à 25°C et 40°C.

Le [Tableau 3.6](#) résume les principales observations.

On constate que :

- Les plans basaux sont recouverts de dépôts blancs (i.e. peu conducteurs par contraste avec les particules de graphite). En effet, Jeong et al. [88] reportent sur un graphite pyrolytique très orienté (HOPG), la formation du film implique deux processus : (i) l'intercalation d'ions lithium solvatés et leur décomposition entre les feuillets de graphène et (ii) la décomposition de molécules de solvant sur le plan basal formant une couche avec des précipités. Etant donné que les particules de graphite contiennent à la fois des plans basaux et des plans prismatiques, il n'est donc pas étonnant d'observer une couche sur les plans basaux de nos particules. Ces dépôts sont attribués à des composés principalement inorganiques selon certains auteurs [83, 138, 206].
- Des dépôts sont présents aussi bien sur la surface de l'électrode du côté séparateur que du côté collecteur de courant de cuivre. En effet, la réduction de l'électrolyte a lieu sur toutes les surfaces au même potentiel, en particulier sur le collecteur de courant. Cependant à cause de la plus faible surface de contact du cuivre en

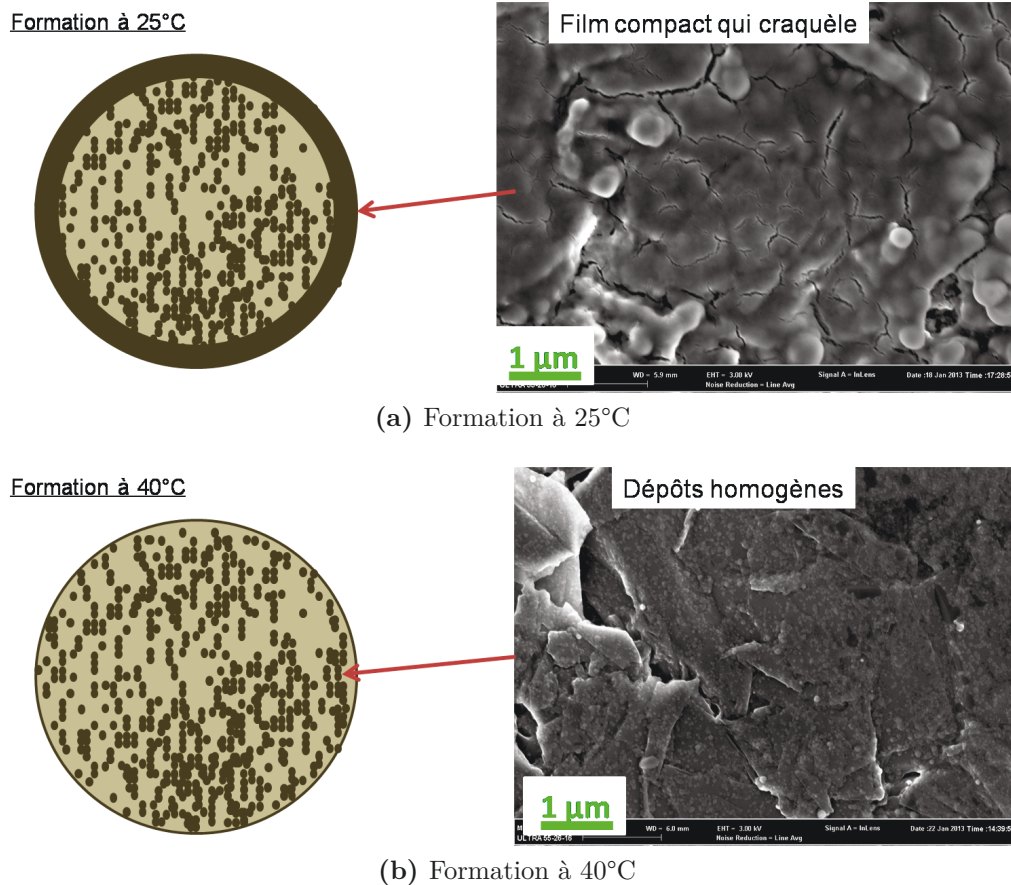


Figure 3.10.: Représentation de la surface de l'électrode de graphite accompagnée de l'image MEB prise à la périphérie de l'électrode Influence de la température de formation sur l'homogénéité des dépôts en surface du graphite par MEB. La principale différence observée se situe à la périphérie de l'électrode : les dépôts sont très compacts à 25°C, alors qu'ils sont plus homogènes à 40°C.

comparaison avec la totalité de la surface des particules de graphite, la réaction sur le graphite est prédominante [180].

- Le point commun entre les deux électrodes est la présence de dépôts de taille variable (entre 20 à 300 nm) sur toute la surface des électrodes.
- La principale différence réside dans l'existence d'un effet de bord sur l'électrode formée à 25°C (surface non homogène).

Par la suite, seules sont présentées les images MEB mettant en évidence la principale différence entre les conditions testées. Ainsi la **Figure 3.10** regroupe les images MEB prises à la périphérie de l'électrode accompagnées des représentations schématiques de la surface du graphite à 25°C et 40 °C.

A 25°C, la surface n'est pas homogène car à la périphérie de l'électrode, le dépôt recouvre totalement les particules (**Figure 3.10a**). A 40°C, les particules de graphite

sont bien visibles et quelques dépôts sont présents (Figure 3.10b). Dans la littérature, des études mentionnent l'existence d'une SEI différente sur les plans basaux et les plans prismatiques [88]. Par contre, peu d'études reportent un film hétérogène sur l'ensemble de l'électrode de graphite car dans la plupart d'entre elles, les analyses MEB ont été réalisées sur des électrodes rincées dont les possibles dépôts de la SEI ont été partiellement dissous. C'est pourquoi nous allons exposer notre théorie dans le paragraphe suivant qui explique l'existence d'un film hétérogène à 25°C et d'un film homogène à 40°C en présence de l'électrolyte à base de PC.

3.2.1.1.3. Influence de PC Dans le cas de l'électrolyte S2 contenant PC, l'augmentation de la température de 25°C à 40°C conduit à (i) modifier l'allure de la courbe de polarisation obtenue lors du 1^{er} cycle (épaulement précoce de EC, disparition de l'épaulement de PC cf. Figure 3.8), (ii) diminuer d'un tiers la capacité irréversible du 1^{er} cycle (cf. Tableau 3.5) et (iii) stabiliser rapidement la capacité d'insertion pendant le cyclage (cf. Figure 3.9).

Il faut savoir que la formation de la SEI est accompagnée de deux processus réversibles : la croissance et la dissolution dans l'électrolyte. Lorsque le sel et les solvants sont réduits à la surface du graphite, les produits issus de leur décomposition apparaissent à l'interface électrode/électrolyte. Ces nouveaux composés vont soit participer à de nouvelles réactions électrochimiques et être inclus dans le processus de croissance, soit se dissoudre dans le milieu électrolytique et être inclus dans le processus de dissolution [213]. Ces deux processus ont lieu simultanément et ne consomment pas nécessairement des ions lithium de façon irréversible.

Zhang et al. [213] considèrent que la température (25 - 55°C) affecte peu le processus de croissance mais augmente fortement la dissolution de la SEI dans le milieu électrolytique dans le cas d'un électrolyte sans PC. Or ce solvant a la particularité d'être sensible à la température. En effet, en utilisant un solvant contenant du PC (jusqu'à 30% en masse), Xiang et al. [196] montrent qu'une cellule activée à 50°C supprime l'épaulement visible sur la courbe de polarisation, diminuant ainsi la capacité irréversible. Cette formation permet d'améliorer la capacité réversible et même les performances de la cellule en cyclage. Il observe par MEB, une couche lisse sur les particules de graphite et par FT-IR la présence de Li_2CO_3 et la disparition de ROCO_2Li . A l'inverse des composés organiques, le carbonate de lithium facilite la formation d'une SEI compacte.

Dans notre cas avec le graphite P+F et l'électrolyte S2 contenant du PC, nos résultats sont en accord avec ceux de Xiang. Nous considérons que l'augmentation de la température favorise surtout certaines réactions électrochimiques en particulier celles amenant à la formation de composés inorganiques stabilisant la SEI. Ceci se fait au détriment des réactions de co-intercalation de PC conduisant à l'exfoliation des feuillets de graphène et à la formation de composés organiques de type alkylcarbonates de lithium.

Pour expliquer l'effet de bord qui n'est pas un phénomène abordé dans la littérature,

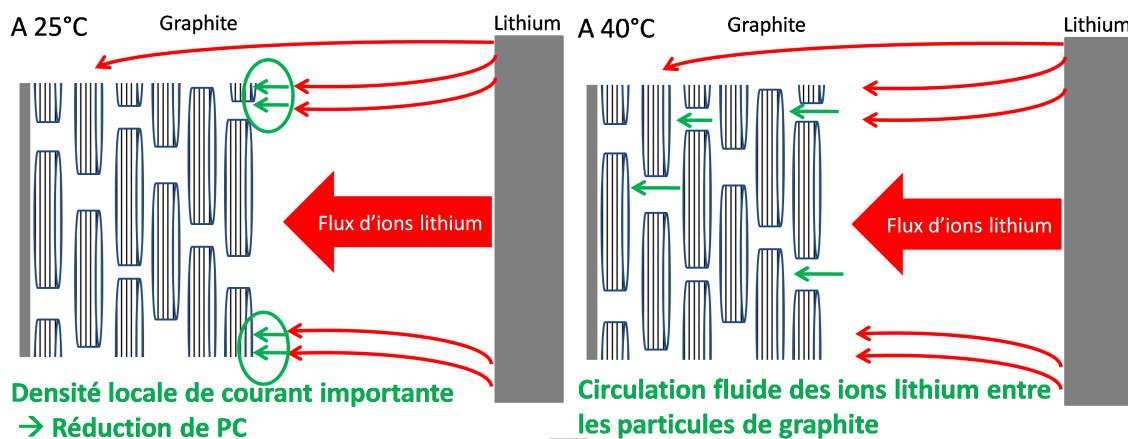


Figure 3.11.: Comparaison des flux d'ions lithium à 25°C (gauche) et à 40°C (droite). A 25°C, le surdimensionnement de l'électrode de lithium métal par rapport à l'électrode de graphite provoque à une densité locale de courant plus importante à la périphérie de l'électrode. L'augmentation de la température permet une meilleure circulation des ions lithium entre les particules de graphite et évite une surconsommation inutile d'ions lithium sur la périphérie de l'électrode.

nous proposons qu'il provient de (i) la configuration de cellule pile bouton où les électrodes sont plaquées l'une sur l'autre et (ii) la présence de PC (20% en volume) dans l'électrolyte. Lorsque PC est présent à forte concentration dans l'électrolyte, il crée des alkylcarbonates de lithium peu passivants et peu protecteurs de la couche de SEI [14]. En revanche, lorsqu'il est présent à faible concentration, PC peut former le carbonate de lithium qui protège la SEI [12].

La **Figure 3.11** représente schématiquement les flux d'ions lithium arrivant à la surface du graphite à deux températures 25°C et 40°C.

Dans la configuration Li-métal, l'électrode de lithium a un diamètre légèrement supérieur à l'électrode de graphite (16 mm vs 14 mm) car l'électrode ayant la capacité surfacique la plus importante est toujours en excès. Dans le schéma de gauche de la **Figure 3.11**, la densité de courant locale est plus importante à la périphérie de l'électrode de graphite. En revanche, dans le schéma de droite de la **Figure 3.11**, la conductivité de l'électrolyte étant meilleure à 40°C⁶, la circulation des ions lithium entre les particules de graphite est plus fluide. Les alkylcarbonates de lithium se forment moins, les carbonates de lithium se forment davantage et la couche apparaît lisse et plus uniforme.

Les batteries contenant des électrolytes à base de EC, PC et DMC devront préférentiellement être activées à des températures supérieures à 40°C pour favoriser la formation des carbonates de lithium et empêcher un surplus d'alkylcarbonates de

6. Imposer une température de 40°C induit une augmentation de 30% de la conductivité de l'électrolyte S2 ($\sigma_{S2} = 11.6 \text{ mS/cm}$ à 25°C).

lithium. Pour les batteries contenant des électrolytes à base de carbonates EC et DMC, il semble qu'il faut éviter d'utiliser une température élevée car elle favoriserait la dissolution de la première couche de SEI formée contenant des carbonates de lithium.

3.2.1.2. Régime de formation

Dans l'électrolyte à base de PC, les réactions de décomposition de l'électrolyte conduisent soit à la réaction de passivation (formation de la SEI), soit à la co-intercalation de solvant. Il existe donc une compétition cinétique entre les deux réactions électrochimiques [71, 176]. L'application d'un régime de formation adapté pourrait alors favoriser la réaction de passivation au détriment d'une exfoliation du graphite.

L'électrolyte utilisé est $S2 = 1M LiPF_6$ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.).

Sachant que la dégradation de l'électrolyte est prédominante sur l'insertion du lithium entre l'OCP et 0.2 V (cf. [sous-section 3.1.2](#)), seule cette gamme de potentiels va subir une variation du régime. Notre choix s'explique par deux raisons : d'une part, notre intérêt concerne principalement les réactions liées à la SEI, et d'autre part, l'insertion du lithium doit être réalisée à régime constant pour pouvoir comparer les conditions expérimentales.

Le protocole du 1^{er} cycle est le suivant :

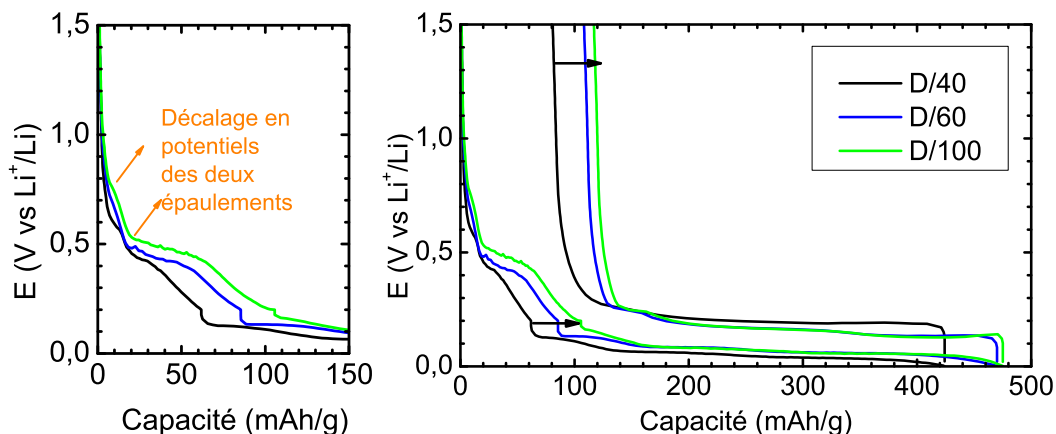
- Etape de décharge : un régime variable (D/100 à D/10) entre l'OCP et 0.2 V, puis un régime fixe de D/20 jusqu'à 0.5 mV,
- Etape de charge : un régime fixe de C/5 en désinsertion jusqu'à 1.5 V.

Nous pouvons alors évaluer l'influence du régime de cyclage grâce à l'allure des courbes de polarisation du 1^{er} cycle et les capacités irréversibles. Ainsi, il sera possible d'identifier le régime de cyclage minimisant à la fois la capacité irréversible lors du 1^{er} cycle et la capacité irréversible cumulée sur 11 cycles.

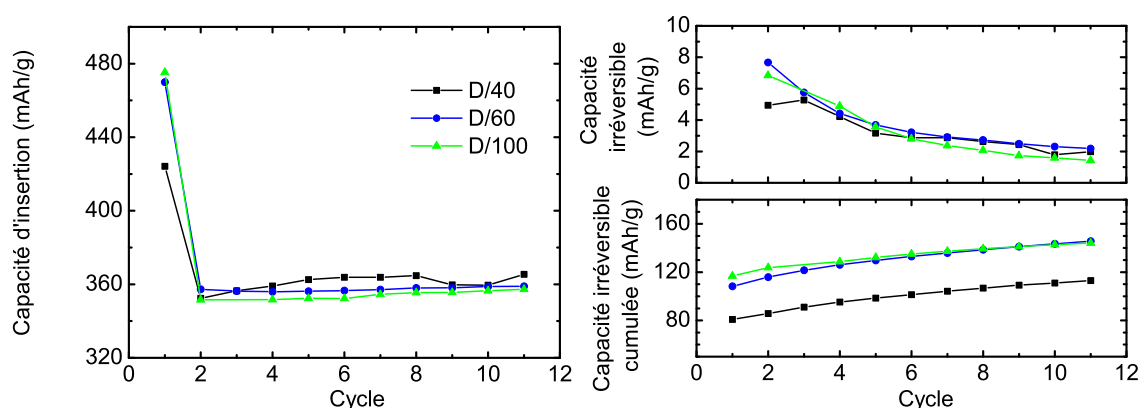
3.2.1.2.1. Formation à des régimes plus lents (<D/40) Nous commençons par comparer deux régimes lents à D/60 et D/100 avec la référence à D/40.

La [Figure 3.12](#) présente les courbes d'insertion/désinsertion obtenues lors du 1^{er} cycle ([Figure 3.13a](#)) et l'évolution des capacités réversibles et irréversibles au cours du cyclage ([Tableau 3.7](#)).

Au niveau de l'allure de la courbe de polarisation ([Figure 3.12a](#)), les deux épaulements liés à EC et PC sont bien présents mais décalés vers des hauts potentiels lorsque le régime est plus lent. Cet écart de quelques centaines de mV entre les épaulements s'explique par la surtension causée par la résistance de la cellule : plus le courant est faible, moins la surtension est importante. Goers et al. [71] reportent qu'après correction de la chute ohmique, le potentiel marquant le début de la formation de la SEI est bien linéairement proportionnel à l'échelle semi-logarithmique avec



(a) Courbes d'insertion/désinsertion du 1^{er} cycle (zoom à gauche sur les épaulements dus à la SEI)



(b) Evolution durant le cyclage des capacités d'insertion, irréversible et irréversible cumulée

Figure 3.12.: Influence du régime de formation (de D/40 à D/100 appliqué entre l'OCP et 0.2 V durant la 1^{re} décharge de la cellule). Les régimes lents ($<D/40$) ont une capacité irréversible importante provenant surtout du 1^{er} cycle.

la densité de courant. Par ailleurs, l'épaule entre $[\text{OCP} - 0.2 \text{ V}]$ est également plus large avec un régime plus faible et il conduit donc logiquement à augmenter la capacité irréversible. Ainsi, lors du 1^{er} cycle de formation, la diminution du régime de cyclage amène une décomposition précoce et globalement plus importante de l'électrolyte.

En suivant l'évolution des piles durant le cyclage (Figure 3.12b), les trois conditions testées ont un comportement similaire : une stabilisation de la capacité d'insertion dès le 2^e cycle, une variation de la capacité irréversible/cycle entre 2 et 8 mAh/g et donc une croissance progressive de la capacité irréversible cumulée.

Le [Tableau 3.7](#) rapporte les données caractéristiques de ces conditions.

Au 1^{er} cycle, il y avait une tendance linéaire entre le courant appliqué et la capacité irréversible. Par contre, ce n'est plus le cas au 11^e cycle puisque les régimes à D/60 et

Tableau 3.7.: Influence du régime (de D/40 à D/100) sur les quantités d'électricité consommées en mAh/g lors des 1^{er} et 11^e cycles

Régime	Au 1 ^{er} cycle					Au 11 ^e cycle	
	$\Delta Q_{OCP \rightarrow 0.2V}$ (mAh/g)	$\Delta Q_{0.2V \rightarrow 0.5mV}$ (mAh/g)	$C_{ins}(1)$ (mAh/g)	$C_{dés}(1)$ (mAh/g)	$C_{irr}(1)$ (mAh/g)	$C_{ins}(11)$ (mAh/g)	$\sum C_{irr}(11)$ (mAh/g)
D/40	62	362	424	343	81	365	113
D/60	85	385	470	362	108	359	146
D/100	106	369	475	358	117	360	145

D/100 ont la même capacité irréversible cumulée, bien supérieure à celle du régime à D/40 .

Les régimes lents à D/60 et D/100 sont comparables entre eux mais néfastes pour la stabilité de la SEI par rapport à la référence D/40.

3.2.1.2.2. Formation à des régimes plus rapides (>D/40) Une étude similaire est réalisée pour les régimes rapides à D/20, D/10 et D/5.

La **Figure 3.13** présente les courbes d'insertion/désinsertion obtenues lors du 1^{er} cycle (**Figure 3.13a**) ainsi que l'évolution des capacités d'insertion et irréversible au cours du cyclage (**Figure 3.13b**).

Sur la **Figure 3.13a**, les courbes de polarisation sont différentes selon le régime. La courbe obtenue à D/20 (en marron) présente les deux épaulements caractéristiques de la réduction de EC et PC mais à des potentiels légèrement inférieurs à ceux observés avec la référence D/40. Pour les deux autres régimes D/10 et D/5, aucun épaulement n'est présent (le pic à 0.2 V sur la courbe à D/5 correspond au changement brutal du régime qui passe à D/20). Goers et al. [71] observent également un décalage progressif vers les bas potentiels pour le 1^{er} épaulement entre des régimes [C/400 - C/2] et pour le 2nd épaulement à partir de C/4.

Par ailleurs, l'écart entre les courbes d'insertion et de désinsertion est assez faible : les régimes à D/10 et D/5 produisent moins de capacité irréversible que les régimes à D/20 et D/40.

Durant le cyclage (**Figure 3.13b**), les conditions testées montrent des comportements similaires. Les capacités d'insertion se stabilisent dès le 2^e cycle. La capacité irréversible par cycle diminuent de 9 à 1 mAh/g au cours de cyclage, ce qui provoque une faible croissance de la capacité irréversible cumulée. Le régime D/10 se distingue des autres par sa faible capacité irréversible et sa faible évolution de la capacité irréversible cumulée.

Le **Tableau 3.8** rapporte les données caractéristiques de ces conditions.

On constate que :

- Le régime D/20 a un comportement similaire à D/40 ($\Delta Q_{OCP \rightarrow 0.2V}$ et les capacités irréversibles sont très proches). La variation de la densité de courant surfacique

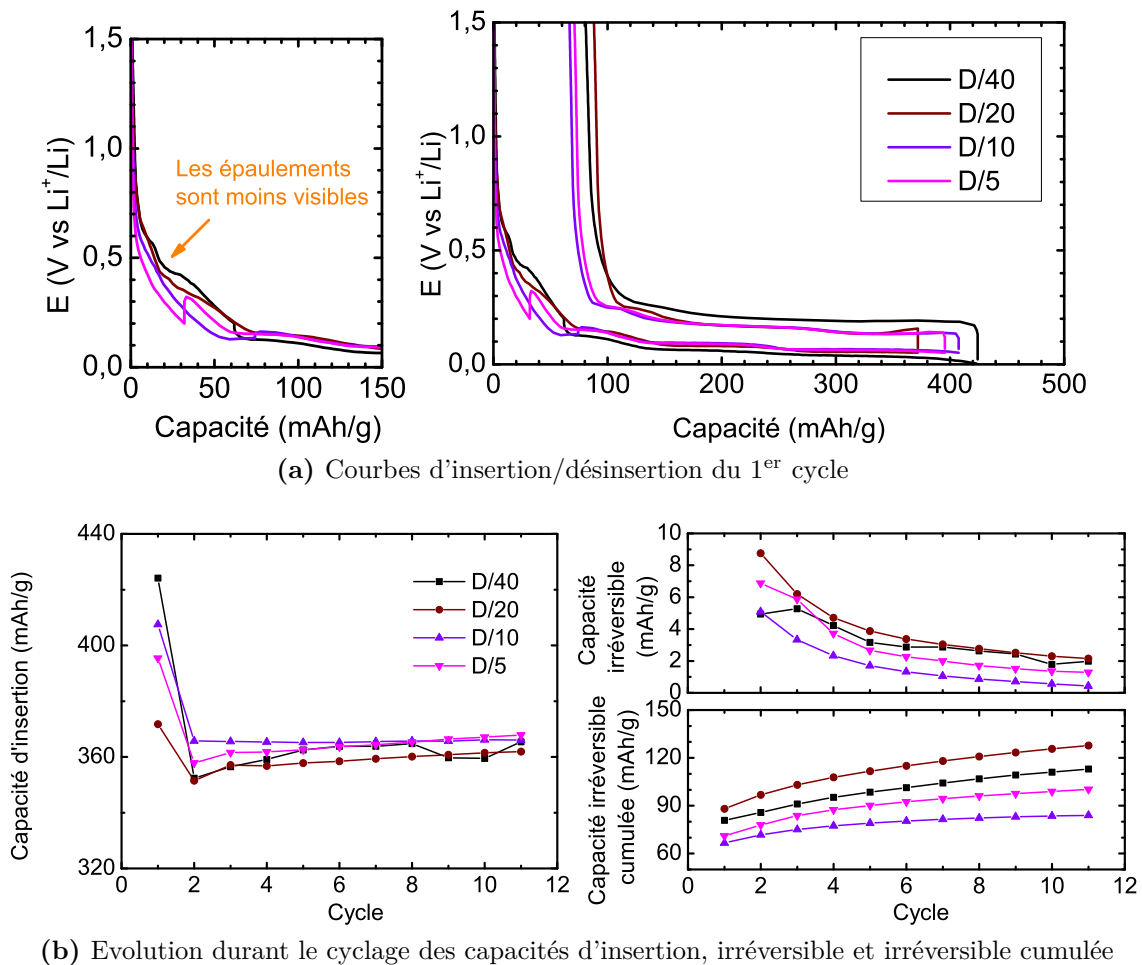


Figure 3.13.: Influence du régime de formation (de D/40 à D/5 appliqué entre l'OCP et 0.2 V durant la 1^{re} décharge de la cellule). Les régimes rapides ($>D/40$) font diminuer la capacité irréversible, en particulier D/10.

entre $D/20 \sim 136 \mu A/cm^2$ et $D/40 \sim 78 \mu A/cm^2$ n'est pas suffisante pour observer un effet du régime.

- A partir du régime D/10 ($\Delta Q_{OCP \rightarrow 0.2V}$ et les capacités irréversibles sont plus faibles), le courant imposé est suffisamment important pour faire disparaître les épaulements et donc diminuer la réduction de l'électrolyte entre l'OCP et 0.2 V (en particulier celle de PC). (Pour ces tests, nous nous sommes basés sur les courbes de polarisation à D/40 pour fixer la tension de rupture à 0.2 V. En réalité, cette tension dépend du régime puisqu'elle caractérise le moment où l'insertion va prédominer par rapport à la dégradation de l'électrolyte. Elle n'est pas adéquate pour le régime à D/5 au vu du pic à 0.2 V qui montre bien que la décomposition de l'électrolyte se poursuit en dessous de 0.2 V. La capacité irréversible atteint un minimum de 66 mAh/g en utilisant le régime à D/10. Il est possible de trouver un régime ($<D/5$) qui diminue la capacité irréversible à condition d'adapter la

Tableau 3.8.: Quantités d'électricité consommées en mAh/g lors des cycles 1 et 11 pour les régimes de formation D/40, D/20, D/10 et D/5 ($\Delta Q_{OCP \rightarrow 0.2V}$ pour D/20 est très faible car l'insertion n'est pas totale, les autres conditions testées utilisaient deux régimes pour l'étape de décharge afin de favoriser la lithiation complète du graphite.)

Régime	Au 1 ^{er} cycle					Au 11 ^e cycle	
	$\Delta Q_{OCP \rightarrow 0.2V}$ (mAh/g)	$\Delta Q_{0.2V \rightarrow 0.5mV}$ (mAh/g)	$C_{ins}(1)$ (mAh/g)	$C_{dés}(1)$ (mAh/g)	$C_{irr}(1)$ (mAh/g)	$C_{ins}(11)$ (mAh/g)	$\sum C_{irr}(11)$ (mAh/g)
D/40	62	362	424	343	81	365	113
D/20	62	310	372	284	88	362	128
D/10	53	354	407	341	66	366	84
D/5	41	354	395	324	71	365	100

tension de coupure au régime appliqué.)

En complément du cyclage galvanostatique, les électrodes de graphite formées à D/5 et D/100 ont été observées par MEB. Les images MEB sont semblables à celles de la référence D/40 avec la présence de légers dépôts peu conducteurs et d'un film. Malgré la présence d'un épaulement à 0.5 V pour les régimes à D/100 et D/40, les particules de graphite ne sont pas fortement exfoliées mais seulement un peu abîmées sur les bords, ce qui est en accord avec leurs bonnes performances en cyclage. En revanche, pour d'autres types de graphite subissant des régimes de formation similaires, les images MEB montrent des particules de graphite exfoliées expliquant leur perte de capacité en cyclage [116]. Le type de particules de graphite influence également les réactions de décomposition de l'électrolyte et fera l'objet d'une étude dans le chapitre 5.

Un régime mixte composé de D/10 jusqu'à 0.2V puis D/20 jusqu'à 0.5 mV est idéal pour minimiser la capacité irréversible tout en ayant une excellente capacité d'insertion. L'exfoliation du graphite peut donc être supprimée dans un électrolyte contenant PC en appliquant un régime de formation élevé. La décomposition de l'électrolyte conduisant à la formation d'un film compact a lieu au détriment de la co-intercalation de solvant [116].

Bilan de l'effet des conditions expérimentales du cycle de formation

La [Figure 3.14](#) présente un schéma sur l'influence de la température et du régime de formation sur la capacité irréversible cumulée au 11^e cycle (donnée qui caractérise le mieux la consommation irréversible de lithium).

Pour des densités de courant surfacique comprises entre 20 et 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, on distingue 3 zones :

- pour des faibles densités de courant $< 60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, il y a une surconsommation d'ions lithium liée à l'exfoliation des plans de graphène.
- pour des densités de courant intermédiaires entre 60 et 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, il y a une consommation excessive d'ions lithium à cause de la formation de ROCO_2Li

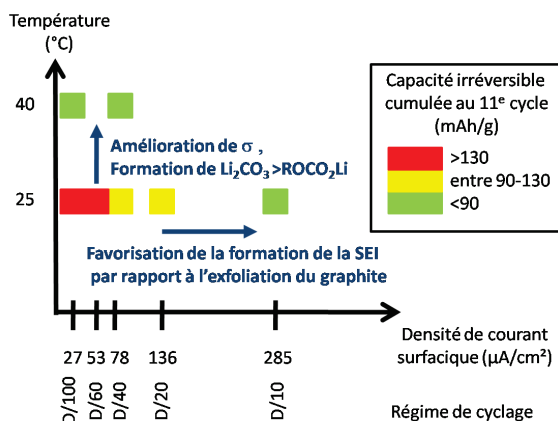


Figure 3.14.: Synthèse de l'influence de la température et du régime du 1^{er} cycle sur la capacité irréversible cumulée au 11^e cycle. L'augmentation de la température et du régime de formation évite une surconsommation inutile d'ions lithium.

- pour des densités de courant $> 150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, il y a consommation modérée d'ions lithium pour décomposer l'électrolyte et former un film stable.

Pour former un film de SEI stable en présence du couple Graphite P/F 50/50 et l'électrolyte à base de PC, il faudrait par exemple, soit réaliser une formation à 40°C, soit utiliser un régime rapide (D/10). Une optimisation des conditions expérimentales du cycle de formation imposerait de limiter la décomposition de PC et de favoriser l'insertion du lithium, par exemple on pourrait étudier d'autres températures jusqu'à 55°C et des régimes mixtes dont les potentiels de coupure seraient mieux adaptés. Ceci ne fait pas partie de notre étude.

Les régimes mixtes pour la formation sont rarement reportés dans la littérature, mais ils sont probablement utilisés dans l'industrie pour minimiser les durées de formation des éléments lithium-ion.

3.2.2. Effet des conditions expérimentales lors du cyclage

La perte en ions lithium pour décomposer l'électrolyte est maximale lors du 1^{er} cycle (capacité irréversible pouvant atteindre 120 mAh/g). Or, la capacité irréversible par cycle au cours du cyclage est non négligeable, comprise entre 2 et 10 mAh/g. Selon Xu [197], la SEI se détruit et se reconstruit au cours des cycles. Une SEI instable pourrait se fissurer et/ou se dissoudre avec le temps ou durant le cyclage ; ces deux processus donneraient alors lieu à une consommation supplémentaire d'ions lithium lors des cycles suivants. La perte de charge durant le cyclage doit donc être minimisée en choisissant les bonnes conditions de cyclage.

Dans cette sous-section, nous étudierons l'influence de deux températures et de quatre régimes sur les capacités réversible et irréversible au cours du cyclage.

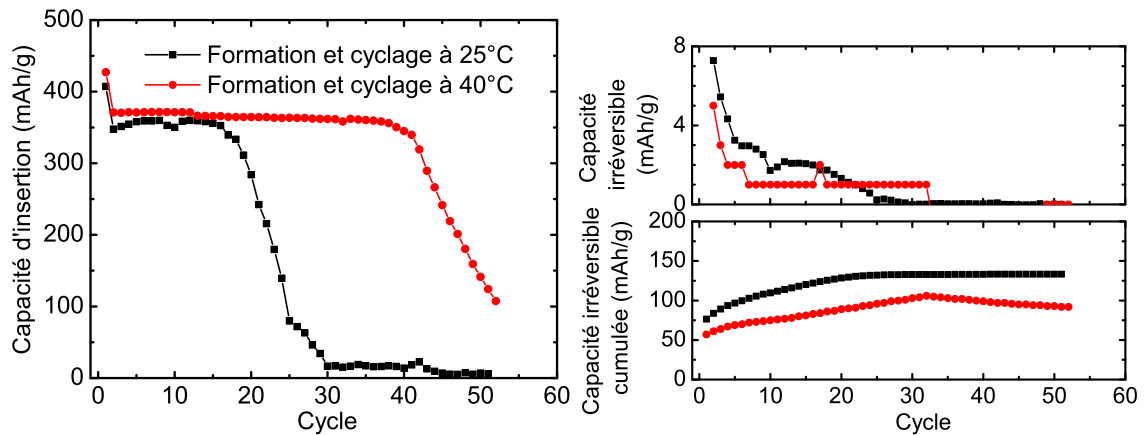


Figure 3.15.: Influence de la température sur les capacités d'insertion, irréversible et irréversible cumulée durant le cyclage. Le cyclage à 40°C permet d'améliorer la cyclabilité d'une quarantaine de cycle et de diminuer la capacité irréversible par cycle.

L'électrolyte utilisé est $S2 = 1M LiPF_6$ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.).

3.2.2.1. Température

La température du 1^{er} cycle de formation est un paramètre clé conditionnant la qualité de la SEI. A 40°C, la SEI se forme en consommant moins d'ions lithium et contient plus de composés protégeant le graphite. Nous comparons deux températures de cyclage, 25°C et 40°C, sachant que les cellules sont formées à 25°C et 40°C respectivement. Le protocole de cyclage est : décharge/charge à régime C/10 entre les bornes de tension [1.5 V – 0.5 mV].

La **Figure 3.15** représente l'évolution des capacités réversible (en insertion), irréversible (non cumulée et cumulée) en fonction du nombre de cycles.

Sur la **Figure 3.15**, la cellule testée à 40°C montre une capacité d'insertion stable sur 40 cycles et sa cyclabilité est meilleure par rapport à la cellule testée à 25°C. De plus, la capacité irréversible par cycle est deux fois plus faible. Le cyclage à 40°C permet donc d'atteindre des capacités réversibles stables, d'améliorer la cyclabilité des cellules et de diminuer la perte d'ions lithium au cours du cyclage. Une température de 40°C favoriserait les processus de croissance et de dissolution de la SEI à chaque cycle et améliorerait les échanges réversibles d'ions lithium entre les deux électrodes.

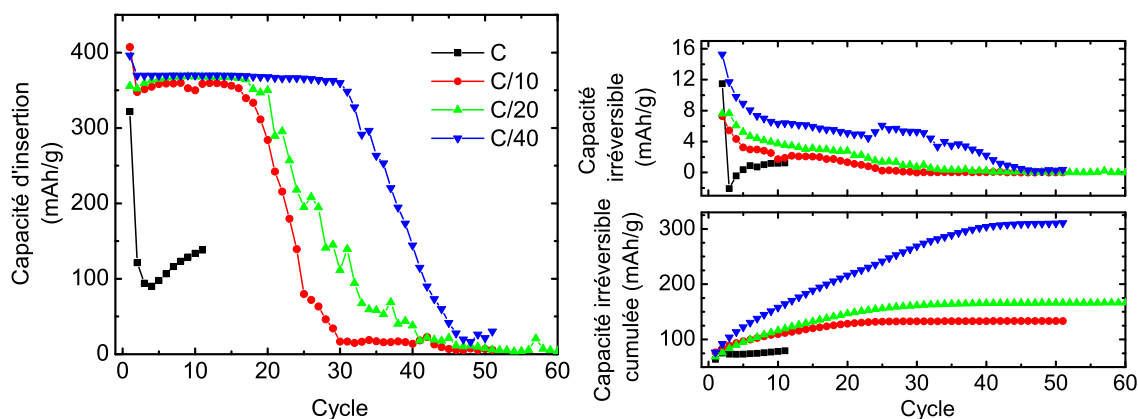


Figure 3.16.: Influence du régime de cyclage (C à C/40) sur la capacité d'insertion, la capacité irréversible et la capacité irréversible cumulée durant le cyclage. Le régime à C marque la limite pour faire cycliser l'électrode composite de graphite. De C/10 à C/40, plus le régime est lent, plus il produit de capacité irréversible. Le régime à C/10 est idéal pour suivre la cyclabilité de l'électrode composite de graphite.

3.2.2.2. Régime de cyclage

Dans cette partie, nous allons regarder l'influence du régime de cyclage. Ici, les cellules ont été formées à 25°C avec un protocole standard. Les régimes de cyclage testés varient de C à C/40. Le protocole de cyclage est : décharge/charge entre les bornes de tension [1.5 V – 0.5 mV].

La [Figure 3.16](#) trace l'évolution des capacités réversible (en insertion), irréversible (non cumulée et cumulée) en fonction du nombre de cycles.

On constate que :

- Le régime C/40 permet d'atteindre des capacités d'insertion stables et d'améliorer la cyclabilité des cellules jusqu'à 30 cycles. En contre-partie, la capacité irréversible devient plus importante.
- Les régimes C/10 et C/20 ont un comportement similaire avec une capacité d'insertion fluctuante autour de 360 mAh/g. Leur cyclabilité est limitée à 20 cycles et la capacité irréversible par cycle est plus faible qu'à C/40.
- Seul le régime C montre une perte importante de capacité qui provient de l'électrode de graphite incapable de supporter un régime rapide. Mais la cellule n'est pas irréversiblement dégradée puisqu'en appliquant un régime de C/10 aux bornes de la cellule, on retrouve une capacité de 360 mAh/g (non présenté ici).

Les électrodes de graphite ont été observées par MEB après 10 et 60 cycles mais cette technique ne permet pas de différencier les conditions testées. Sur la surface des électrodes apparaissent un film et des dépôts de 20 à 50 nm, parfois très compacts.

Le régime de cyclage a donc une influence sur la cyclabilité du graphite. Au delà du régime C, l'électrode de graphite ne peut pas cycliser à 100% de sa capacité. Le régime de cyclage à C/40 améliore la cyclabilité des cellules car les contraintes sont moins fortes lors de l'écartement des plans de graphène durant l'insertion. En revanche, ce régime consomme des ions lithium au cours du cyclage à cause d'une possible formation d'alkylcarbonates de lithium. Le régime à C/10 est idéal pour limiter la consommation non désirée d'ions lithium, tout en conservant une bonne cyclabilité du graphite.

Conclusion sur l'influence des facteurs extrinsèques sur la SEI

Les paramètres permettant d'assurer une bonne cyclabilité du graphite et une faible capacité irréversible sont : (i) une formation à 40 °C, (ii) un régime de D/10 entre [OCP- 0.2 V] et (iii) un cyclage à 40°C avec un régime de C/10. L'idéal aurait été de combiner ces trois paramètres.

Les conditions expérimentales (température et régime) ont une influence considérable sur le comportement de l'électrode de graphite et sur la dégradation de l'électrolyte : quelques degrés dans la salle de test et une vingtaine de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ peuvent jouer sur l'allure de la courbe de polarisation du cycle de formation et les capacités irréversibles durant le formation et le cyclage. En effet, cette forte sensibilité à de faibles variations en température et régime en présence du couple {graphite composite et électrolyte S2 contenant du PC} provient de la coexistence des réactions d'insertion et des réactions liées à la décomposition de l'électrolyte (formation d'un film et co-intercalation de solvant) sur des gammes de potentiel proches. Augmenter la température et utiliser un régime de C/10 permet de favoriser la formation d'un film stable au détriment de l'exfoliation des feuillets de graphène.

Dans la section suivante, nous essaierons de mieux comprendre ces phénomènes en utilisant la microscopie électronique à balayage pour l'état de surface, la spectroscopie d'impédance pour la résistance de la SEI et la spectroscopie XPS pour l'analyse chimique de surface.

3.3. Caractéristiques de la SEI (résistance, composition, comportement durant le cyclage)

Ce chapitre se propose de caractériser la SEI sur un plan morphologique (MEB), électrique (GC-EIS) et chimique (XPS).

3.3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

3.3 Caractéristiques de la SEI (résistance, composition, comportement durant le cyclage)

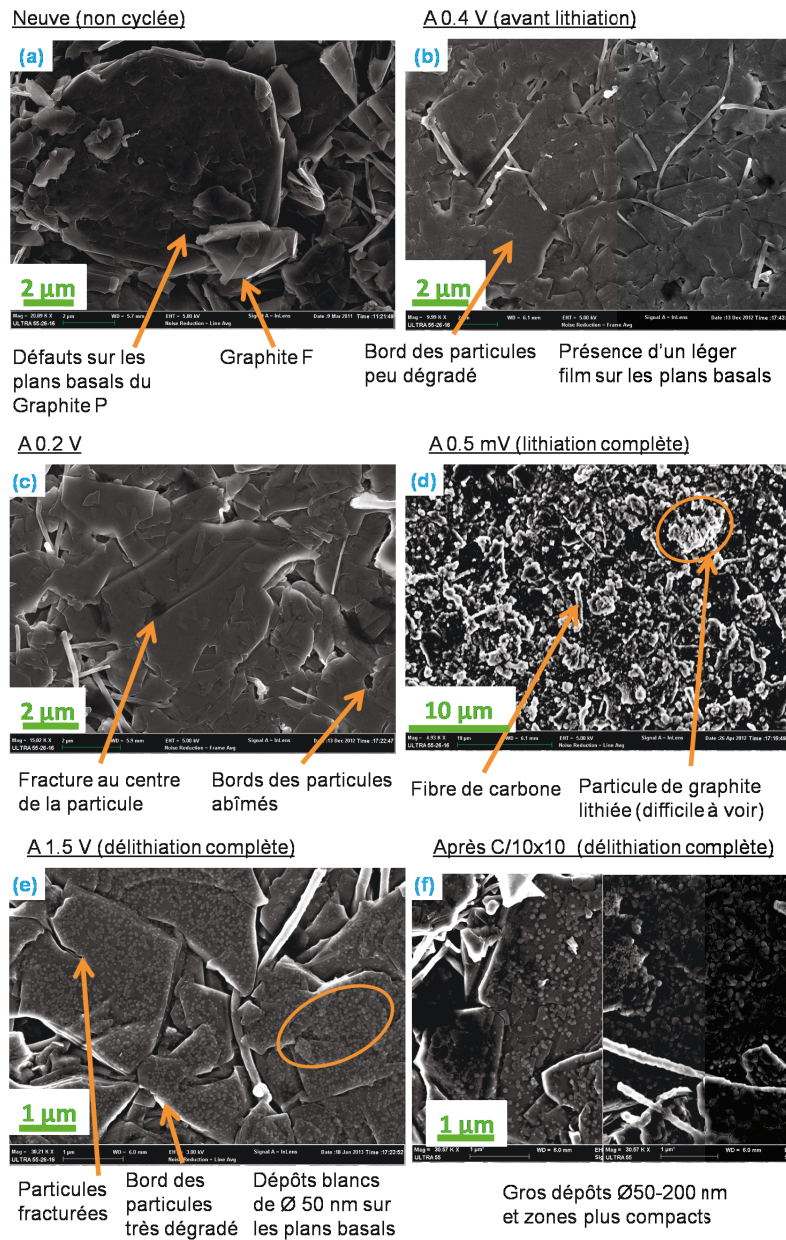


Figure 3.17.: Images MEB des particules de graphite à différentes étapes (a) neuve, au cours du 1^{er} cycle : (b) à 0.4 V, (c) à 0.2 V, (d) à 0.5 mV (état lithié), (e) à 1.5 V (état dé lithié) et (f) après 10 cycles à C/10 (état dé lithié). Durant l'étape de lithiation, les particules possèdent un léger film sur les plans basaux et sur le bord des particules. Après dé lithiation, on voit de plus en plus de particules fracturées et des dépôts sur les plans basaux. Après 10 cycles, la répartition des dépôts est plus hétérogène.

Le protocole utilisé pour préparer les échantillons pour les analyses MEB a été présenté dans la sous-section 2.3.2. L'intérêt du MEB est de pouvoir observer l'état de surface des particules et la présence ou non d'un film et de dépôts. L'électrode

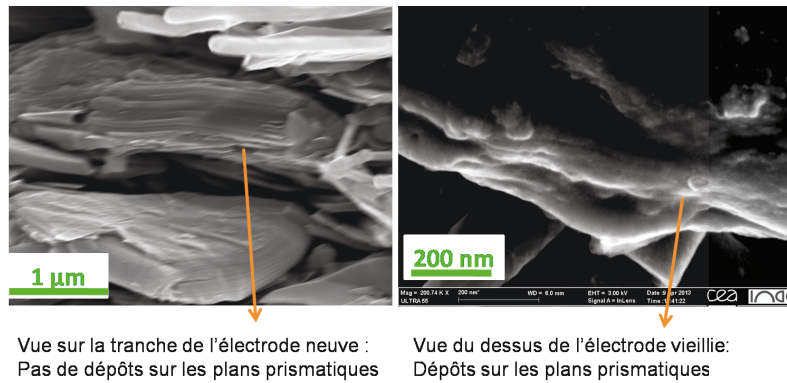


Figure 3.18.: Images MEB des plans prismatiques. Sur l'électrode neuve, les plans de graphène sont bien empilés et aucun dépôt n'est présent sur les plans prismatiques. Sur l'électrode cyclée, les plans de graphène sont toujours bien empilés mais les bords sont cassés et un dépôt isolant recouvre les plans prismatiques.

de graphite est caractérisée à différents stades du 1^{er} cycle de formation et après cyclage en présence de l'électrolyte S2 dans des conditions standards. La formation est composée d'une étape de décharge à D/40 jusqu'à 0.2 V, puis D/20 jusqu'à 0.5 mV et d'une étape de charge à C/5. Le cyclage est réalisé à C/10 pendant 10 cycles entre [1.5 V - 0.5 mV]. Les images MEB de la surface de l'électrode de graphite sont présentées dans la **Figure 3.17** (vue sur les plans basaux) et la **Figure 3.18** (vue sur les plans prismatiques).

On constate que :

- Sur l'électrode neuve, les particules de graphite P ont des défauts sur les plans basaux. Les particules de graphite F, plus fines et plus petites n'ont pas de défaut visible sur les plans basaux (**Figure 3.17a**).
- A 0.4 V, un film est visible sur les plans basaux et le bord des particules est parfois cassé (**Figure 3.17b**).
- A 0.2 V, le bord des particules est souvent cassé et on observe également une fracture au centre de la particule (**Figure 3.17c**).
- A l'état totalement lithié, il est impossible de discerner les particules de graphite à cause d'un dépôt trop important en surface puisque même les fibres de carbone en sont recouvertes (**Figure 3.17d**).
- A l'état totalement délithié, le bord des particules est fortement dégradé (souvent cassé dans l'épaisseur et dans la longueur), les particules sont également fracturées de l'intérieur et des dépôts peu conducteurs d'environ 50 nm sont présents sur les plans basaux (**Figure 3.17e**).
- Après 10 cycles, sur l'électrode de graphite délithiée, des gros dépôts entre 50 et 200 nm sont présents et répartis de façon hétérogène sur toute la surface (**Figure 3.17f**). Les plans prismatiques sont cassés et recouverts d'un dépôt isolant (**Figure 3.18**).

La formation de la SEI a lieu progressivement au cours du 1^{er} cycle avec l'apparition

3.3 Caractéristiques de la SEI (résistance, composition, comportement durant le cyclage)

Tableau 3.9.: Composition élémentaire des 4 échantillons de graphite à différentes étapes de cyclage

N°	Cycle	Etat graphite	O	C	F	Li	P
1	0	délithié	10.6	89.4	0	0	0
2	1	lithié	18.5	78.2	3.3	0	0
3	1	délithié	26.9	45.6	10.8	14.9	1.7
4	11	lithié	19.4	28.5	21	28.4	2.7

d'un film (0.4 V), des fractures au centre et sur les bords des particules (0.2 V) et un dépôt très important en fin de lithiation (0.5 mV). Après délithiation, les dépôts sont plus petits et moins importants sur la surface. Enfin, après 10 cycles, les dépôts sont plus nombreux et parfois très concentrés dans certaines zones. Il apparaît que les particules sont fortement abîmées probablement à cause de la formation de gaz et de la co-intercalation de solvant [12]. Les dépôts sont moins nombreux à l'état délithié qu'à l'état lithié mais plus nombreux après cyclage.

3.3.2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'intérêt de l'analyse XPS est de connaître les composés chimiques présents sur une surface. Tout d'abord, en réalisant un spectre de survol de l'échantillon, on pourra identifier les éléments chimiques présents. Ensuite, sur les spectres haute résolution, on pourra déterminer les composés chimiques en se basant sur les nombreuses données de la littérature.

Quatre échantillons de graphite sont analysés : une électrode neuve qui n'a pas été montée en pile et trois électrodes ayant subies un cyclage (une totalement lithiée lors du 1^{er} cycle, une totalement délithiée lors du 1^{er} cycle et une totalement lithiée lors du 11^e cycle). Un protocole standard de formation et de cyclage a été appliqué en présence de l'électrolyte S2. Les électrodes de graphite ont été rincées à la DMC, préalablement à l'analyse.

Le [Tableau 3.9](#) donne la composition élémentaire obtenue à partir des spectres de survol réalisés sur les échantillons. Les spectres de survol permettent d'avoir une estimation de la composition de surface pour chacun des échantillons et de confirmer la détection des différents éléments attendus de la SEI. La SEI s'enrichit davantage de composés inorganiques (F, Li et P) que de composés organiques (C, O).

Les spectres C 1s, O 1s, F 1s, P 2p et Li 1s de l'électrode de graphite à différentes étapes du cyclage sont présentés sur la [Figure 3.19](#).

Les spectres du carbone, fluor et phosphore nous donnent des informations sur les composés de la SEI. En revanche, les spectres de l'oxygène et du lithium fournissent peu d'informations car les espèces présentes sur la surface contribuent certes aux

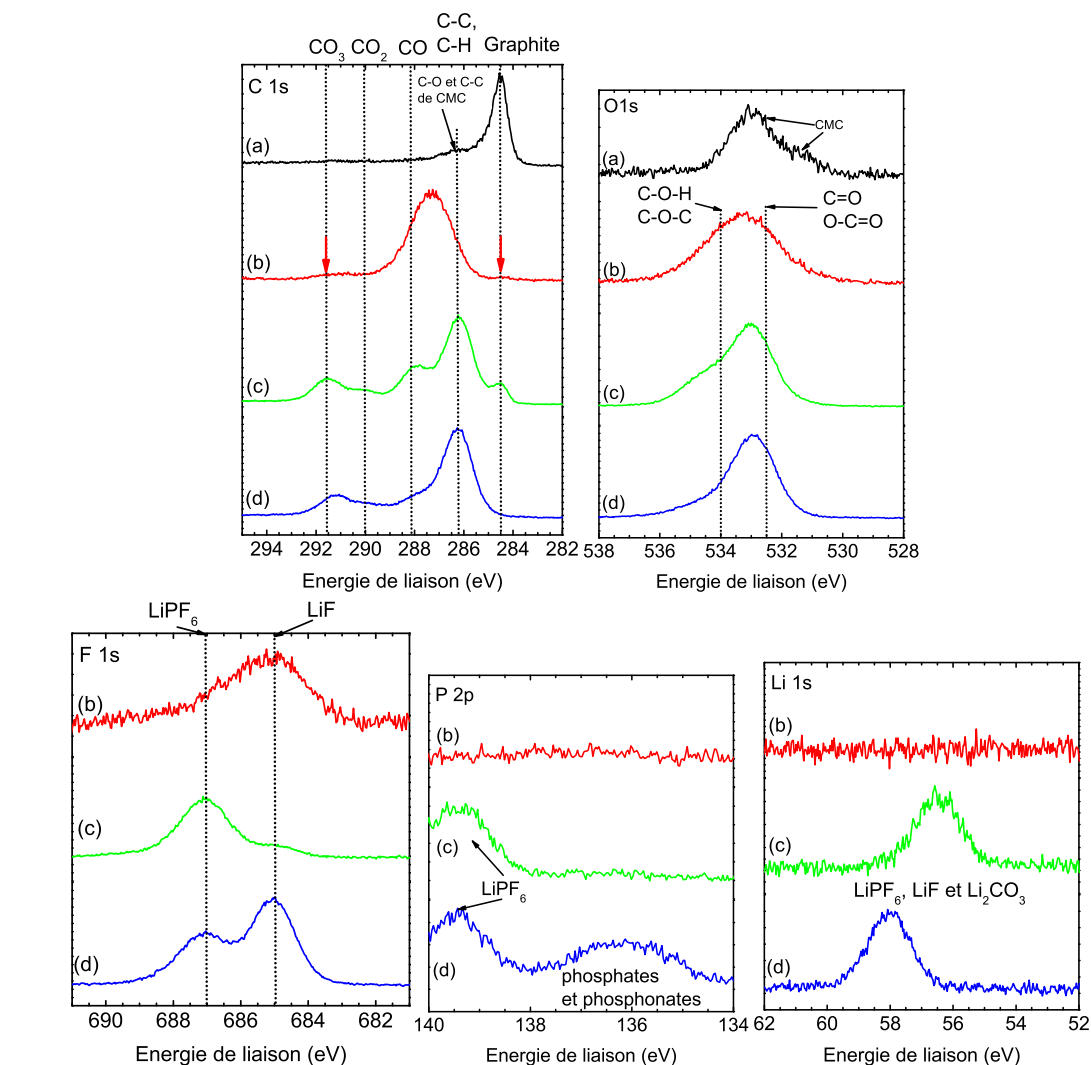


Figure 3.19.: Spectres XPS C 1s, O 1s, F 1s, P 2p et Li 1s de l'électrode de graphite à différents états : (a) neuve, (b) lithié lors du 1^{er} cycle, (c) délithié lors du 1^{er} cycle et (d) lithié lors du 11^e cycle. Les flèches indiquent la présence d'un pic visible lors de la simulation des spectres. La SEI est très épaisse après une première étape d'insertion, elle s'amincit après l'étape de désinsertion, puis s'épaissit durant le cyclage. L'interface électrolyte/graphite n'est pas stable, elle se restructure durant les cycles d'insertion/désinsertion. Durant le cyclage, elle s'enrichit davantage de composés inorganiques issus de la dégradation de LiPF₆ que de composés organiques.

spectres observés mais avec très peu de variations dans leur énergie de liaison, ce qui rend leur identification difficile.

Spectre C 1s

Le spectre de l'échantillon (a) montre un pic fin et intense à 284.5 eV attribué au graphite [56, 103]. Les autres contributions à hautes énergies correspondent aux liaisons $C-O$ et $C=O$ de la CMC (Carboxy-méthyl-cellulose) utilisée dans l'électrode de graphite en tant que liant [58, 102].

Sur les spectres suivants, l'intensité du pic du graphite va diminuer pendant que de nouvelles contributions à hautes énergies apparaissent, suggérant qu'une SEI est bien présente sur la surface du graphite. Le pic du graphite disparaît après une étape de lithiation (visible lors de la simulation, mais peu intense), réapparaît après l'étape de délithiation et disparaît après dix cycles. L'épaisseur de la SEI dépend de l'état de charge et du nombre de cycles : elle est plus épaisse à l'état lithié qu'à l'état délithié [29] et elle s'épaissit durant le cyclage.

A l'état lithié du 1^{er} cycle, un pic large est présent à 287.5 eV constitué de deux pics, attribué à des composés à base de $C-C$, $C-H$ et $C-O$, par exemple ROLi, ROCO₂Li et les poly(oxyde d'éthylène). La simulation fait apparaître un pic peu intense attribué à des composés contenant CO₃.

A l'état délithié du 1^{er} cycle, on distingue clairement plusieurs contributions à :

- 286.2 eV ($C-C$, $C-H$) : les diverses chaînes carbonées [56]
- 288 eV ($C-O$) : ROLi, des oligomères de poly(oxyde d'éthylène) ($-O-\underline{C}H_2-\underline{C}H_2-O-$)_n [3, 4], les alkylcarbonates de lithium $R-\underline{C}H_2-O-CO_2Li$ [102]
- 290 eV ($C=O$) : les oxalates $R-(C=O)-R$ [102] et les esters $O-C-O$.
- 291.5 eV (CO₃) : les alkylcarbonates de lithium $R-O-\underline{C}O_2Li$ [3, 20, 102, 216, 218], et les sels de lithium Li_2CO_3 [3, 102, 216].

Après cyclage, le spectre du carbone (d) est très semblable au spectre (c) avec une diminution relative de la contribution $C-O$ par rapport aux autres pics.

D'après le [Tableau 3.9](#), la proportion de carbone par rapport aux autres éléments diminue beaucoup au cours des cycles de charge/décharge.

Spectre F 1s

Le spectre du fluor sur les trois échantillons (b), (c) et (d) est composé de deux pics. Le premier à 687.0 eV est attribué au sel LiPF₆ [103, 129], le deuxième à 685.0 eV à LiF [103, 129]. Leur proportion relative dépend de l'état de charge du graphite [103]. A l'état lithié (spectres b et d), la proportion de LiF est plus importante. En effet, ce composé se retrouve principalement du côté de la SEI proche de l'électrolyte [102] car il se dépose vers la fin de la lithiation du graphite [103].

Spectre P 2p

Le spectre du phosphore des échantillons (c) et (d) est composé de deux pics. La première contribution à 138-140 eV est attribué à LiPF₆ [103] et la seconde à 136 eV correspond aux phosphates et phosphonates provenant de la dégradation de LiPF₆. Les phosphates sont des composés à base de phosphore entouré de quatre atomes

d'oxygène et ils se retrouvent dans la SEI sous forme PO_4^{3-} ou $OP(OR)_3$. Les phosphonates sont entourés de trois atomes d'oxygène $OP(OR)_2(R)$.

Les quantités de LiF et phosphates ont toutes deux augmenté au cours du cyclage car la dégradation de $LiPF_6$ est plus importante.

Bilan

A partir de ces quatre échantillons, nous pouvons conclure que :

- Des composés issus de la dégradation de l'électrolyte sont bien présents à la surface du graphite. Ils se répartissent en deux catégories : les composés organiques comme $ROLi$, les poly(oxyde d'éthylène) $(-O-CH_2-CH_2-O-)_n$, les alkylcarbonates de lithium $R-CH_2-O-CO_2Li$ et les oxalates $R-(C=O)-R$ et les composés inorganiques $LiPF_6$, LiF , phosphates, phosphonates et Li_2CO_3 .
- La SEI est très épaisse après une première étape d'insertion, elle s'amincit après l'étape de désinsertion, puis s'épaissit de nouveau durant le cyclage. L'interface entre le graphite et l'électrolyte n'est pas stable, elle se restructure durant les cycles d'insertion/désinsertion.
- Durant le cyclage, l'électrolyte continue de se dégrader et la SEI s'enrichit davantage de composés inorganiques issus de la dégradation de $LiPF_6$ [102] que de composés organiques.
- Ces échantillons étant rincés, seuls les composés non solubles dans la DMC à savoir des alkylcarbonates de lithium et divers sels de lithium peuvent être analysés. Le rinçage a partiellement enlevé des sels [102] dont LiF présent sous forme de petits et larges cristaux [56, 211]. De plus, comme il n'est pas possible de déconvoluer le spectre du lithium, certaines espèces Li_2O , $LiOH$ qui ont été identifiées dans la littérature ne peuvent pas être visibles en XPS.

Une estimation de l'épaisseur de la SEI peut être faite sur la base de l'observation du graphite de l'échantillon (c). En considérant la traversée des photoélectrons d'énergie 1200 eV (C 1s) d'une couche organique, on peut estimer leur libre parcours moyen entre 3 à 4 nm. Comme 95% du signal provient de trois fois ce libre parcours moyen, on peut dire que la SEI est inférieure à une épaisseur de 12 nm, probablement entre 5 et 10 nm. Dans les cas où le pic du graphite est absent, on considère que l'épaisseur de la SEI est supérieure à cette valeur, sans toutefois pouvoir donner une valeur plus précise.

3.3.3. Couplage cyclage galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique (GC-EIS)

Le couplage GC-EIS a deux intérêts :

- Grâce aux potentiostats VMP et SP300, il est possible de faire des analyses par spectroscopie d'impédance en alternance avec les perturbations de courant du cyclage galvanostatique sur un même appareil de mesure.

3.3 Caractéristiques de la SEI (résistance, composition, comportement durant le cyclage)

- La mesure d'impédance est réalisée à un état où la pile est considérée comme stable en potentiel (durée de stabilisation de 3h maximum ou jusqu'à $\frac{\Delta V}{\Delta t} < 1 \text{ mV/h}$), ce qui permet de s'assurer que les variations en tension et courant mesurées pendant les mesures d'impédance proviennent uniquement de la perturbation en tension appliquée et non de la relaxation du système. La mesure est également rapide (25 minutes entre 200 kHz et 10 mHz) pour éviter une évolution importante du système durant le balayage en fréquence.

Les mesures sont réalisées dans une cellule à deux électrodes Graphite/Lithium sachant que les deux interfaces électrode/électrolyte apparaissent probablement dans une gamme de fréquence similaire et ne pourront pas être décorrélées. Nous n'avons pas pu mettre en place une électrode de référence dans des conditions satisfaisantes pour assurer une reproductibilité des résultats. C'est pourquoi nous avons pris des précautions lors des essais dans une cellule à deux électrodes afin de ne pas impacter de façon significative l'interface lithium/électrolyte. Nous considérons que (i) les régimes utilisés (C/40 à C/10) et la température (25°C) n'accélèrent pas la formation de dendrites sur l'électrode de lithium pouvant causer une augmentation de résistance interfaciale lithium/électrolyte [18], (ii) la SEI du lithium ne dépend pas du potentiel puisqu'elle se forme dès que le lithium entre en contact avec l'électrolyte [144] (iii) la contribution de la SEI du lithium est moins impactée par les conditions de test (Formation entre [OCP - 1 mV] et à l'état Graphite lithié/Lithium réduit au cours du cyclage) par rapport à la contribution de la SEI du graphite (qui consomme des ions lithium pour se former et se structurer d'après le [paragraphe 3.1.1.2](#)).

Les caractérisations ont été menées au cours de la 1^{re} étape de décharge et à chaque fin de décharge au cours du cyclage (cf. protocole dans la [section A.2](#)).

Parmi un même lot de piles ayant subi des conditions de tests identiques, les diagrammes de Nyquist à un même état de charge et les valeurs des résistances ne sont pas totalement identiques. Il existe une certaine erreur due à la quantité de matière active, à la percolation des particules, etc. Par contre, l'allure et l'évolution des diagrammes de Nyquist (caractérisées par la diminution de la taille des demi-cercles durant l'étape de décharge de la formation puis au cours du cyclage) sont similaires pour toutes les piles d'un même lot. Les résultats présentés proviennent des piles les plus représentatives de leur lot.

3.3.3.1. Durant le cycle de formation

Nous allons étudier la corrélation entre l'impédance de cellule et la tension de cellule en mesurant l'impédance à différentes tensions durant la 1^{re} décharge de la demi-pile Graphite/Lithium. Les potentiels d'arrêt correspondent à des étapes clés de la formation : avant/après la réduction de EC, après la réduction de PC et à différents états de lithiation. Ces valeurs de potentiel et la durée d'application des courants ont été déterminées préalablement à partir d'une cellule de référence ayant subi une formation à 25°C à un régime de D/40 pendant 40h. L'électrolyte utilisé est S2.

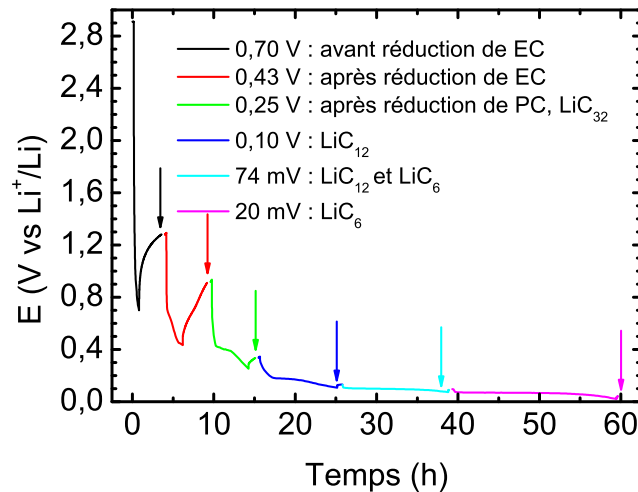


Figure 3.20.: Profil en tension du couplage GC-EIS à un régime de D/40 avec l'électrolyte S2. Les flèches indiquent la réalisation des mesures EIS. Les potentiels atteints correspondent à des états caractéristiques de la formation de la SEI et des composés lithiés de graphite.

Pour l'étude du 1^{er} cycle de formation en GC-EIS, nous présenterons d'abord les diagrammes de Nyquist obtenus dans le cas du régime de référence D/40. Etant donné qu'un régime rapide permet de diminuer la capacité irréversible, nous montrerons également les résultats obtenus à des régimes de formation D/20 et D/10.

3.3.3.1.1. Formation de référence au régime D/40 La **Figure 3.20** représente le profil de tension en fonction du temps, de la décharge à D/40. La décharge a été interrompue à différents potentiels puis une phase de relaxation de 3 h maximum a été réalisée avant de procéder à des mesures EIS. Les potentiels donnés par la suite correspondent aux potentiels atteints lors de la décharge. Les mesures d'impédance ont été réalisées à des potentiels stables indiqués sur la **Figure 3.20** par des flèches (cf. **Tableau A.1** de l'annexe). La relaxation en tension est très importante aux deux premiers paliers de potentiel 0.70 V et 0.43 V. Pour les paliers suivants, la relaxation est plus modérée, le système électrochimique est plus stable.

La **Figure 3.21** présente les diagrammes de Nyquist obtenus, répartis en trois groupes ⁷ :

- **Figure 3.21a** : groupe constitué par les spectres d'impédance obtenus à 0.70 V et 0.43 V
- **Figure 3.21b** : groupe constitué par le spectre d'impédance mesuré à 0.25 V
- **Figure 3.21c** groupe constitué par les spectres d'impédance obtenus à 0.11 V, 74 mV et 20 mV.

7. Pour rappel, le choix des circuits équivalents, l'attribution des phénomènes et la simulation des spectres ont été expliqués dans la **sous-section 2.2.3**.

3.3 Caractéristiques de la SEI (résistance, composition, comportement durant le cyclage)

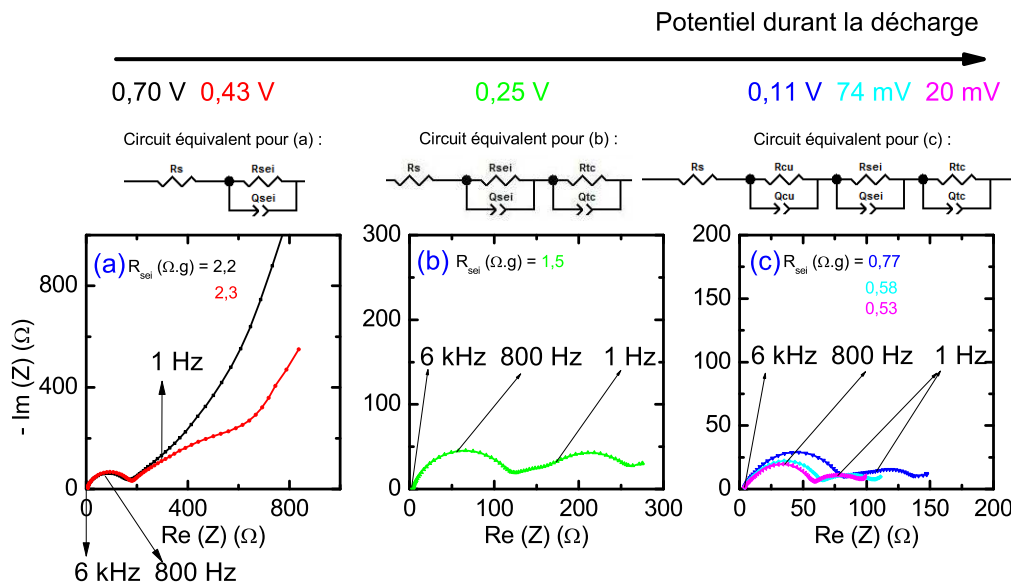


Figure 3.21.: Diagrammes de Nyquist durant la 1^{re} étape de décharge à D/40 (formation SEI et insertion Li⁺) avec l'électrolyte S2 accompagnés des fréquences caractéristiques des phénomènes et des circuits équivalents. La résistance de la SEI est donnée en $\Omega.g$. (a) Formation de la SEI (b) Apparition du transfert de charge indiquant le début de la lithiation (c) Suite de la lithiation et diminution de la résistance de la SEI. L'évolution des spectres est progressive avec l'apparition du transfert de charge à 0.25 V et la diminution de la résistance de la SEI.

Les principales informations que nous pouvons tirer de ces spectres sont :

- Le spectre à 0.70 V présente trois contributions. D'après l'étude bibliographique présentée dans le chapitre 2 (cf. sous-section 2.2.3), nous proposons l'attribution suivante : une résistance série due à l'électrolyte et aux contacts, un demi-cercle à haute fréquence (800 Hz) lié à la SEI et une droite à basse fréquence liée au phénomène d'électrode bloquante (absence de transfert de charge).
- A 0.43 V s'ajoute une nouvelle contribution à 1 Hz, un 2^e demi-cercle très aplati qui indique le début de la lithiation.
- A 0.25 V et pour les états de charge plus faibles, un 2^e demi-cercle bien visible apparaît à basse fréquence (1 Hz), il s'agit du transfert de charge lié aux réactions d'insertion du lithium dans le graphite.
- La taille des demi-cercles diminue en fin de lithiation et une nouvelle contribution est visible à très haute fréquence attribuée à l'interface graphite/collecteur de courant⁸.

Une SEI très résistive est présente sur le spectre à 0.70 V et existe donc pour

8. Le MEB montre que la surface de l'électrode de graphite directement en contact avec le collecteur possède un film et les mêmes dépôts provenant de la dégradation de l'électrolyte. Lorsque cette contribution à très haute fréquence est visible dans les diagrammes de Nyquist, elle n'évolue ni en fonction du potentiel, ni en fonction du cyclage et ne sera pas abordée dans cette étude.

des potentiels supérieurs à 0.70 V. L'insertion du lithium dans le graphite débute bien parallèlement à la dégradation de l'électrolyte entre 0.7 et 0.43 V. La SEI devient moins résistive durant la 1^{re} décharge de la cellule. Une évolution similaire de la résistance de la SEI est observée par Zhang et al. [210] lorsqu'ils utilisent un électrolyte de composition 1M LiPF₆ dans PC/EC/EMC (1/1/3 ratio massique) et un régime de formation de C/28.

3.3.3.1.2. Formation à des régimes rapides D/20 et D/10 Deux régimes de décharge sont étudiés : (a) le régime D/20 (b) le régime mixte D/10 jusqu'à 0.17 V puis D/20 jusqu'à 1 mV. Nous avons utilisé un régime mixte pour le cas (b) car un régime de décharge D/10 ne permet pas d'observer les paliers d'intercalation en dessous de 0.17 V. Les courbes de polarisation et les données relatives aux séquences GC-EIS (durée, potentiel stabilisation sont données dans la [section A.3](#)).

La [Figure 3.22](#) présente les diagrammes de Nyquist pour des régimes à D/20 ([Figure 3.22a](#)) et D/10 ([Figure 3.22b](#)).

Les principaux points communs avec la référence à D/40 sont :

- la taille des diagrammes de Nyquist : 2000 Ω pour les graphes (a) et 500 Ω pour les graphes (b) et (c),
- une forte diminution de la taille des demi-cercles jusqu'à 0.10 V, puis une faible diminution de leur taille en dessous de 0.10 V.

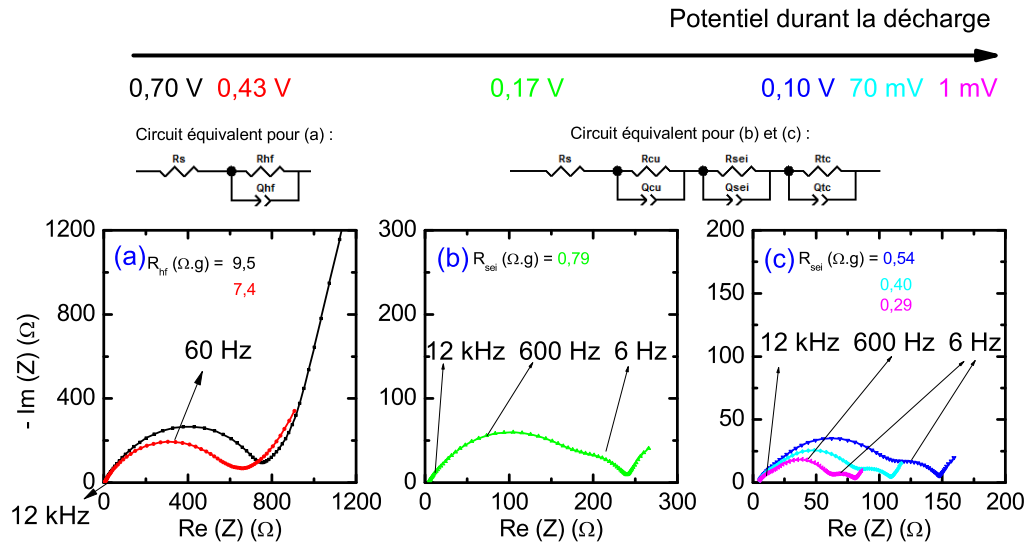
Indépendamment du régime appliqué, la SEI est très résistive jusqu'à 0.4 V. La dégradation de l'électrolyte, puis la lithiation du graphite conduisent à diminuer la résistance de cette couche.

Les principales différences par rapport à la référence résident dans les graphes (a) et (b), avant 0.10 V :

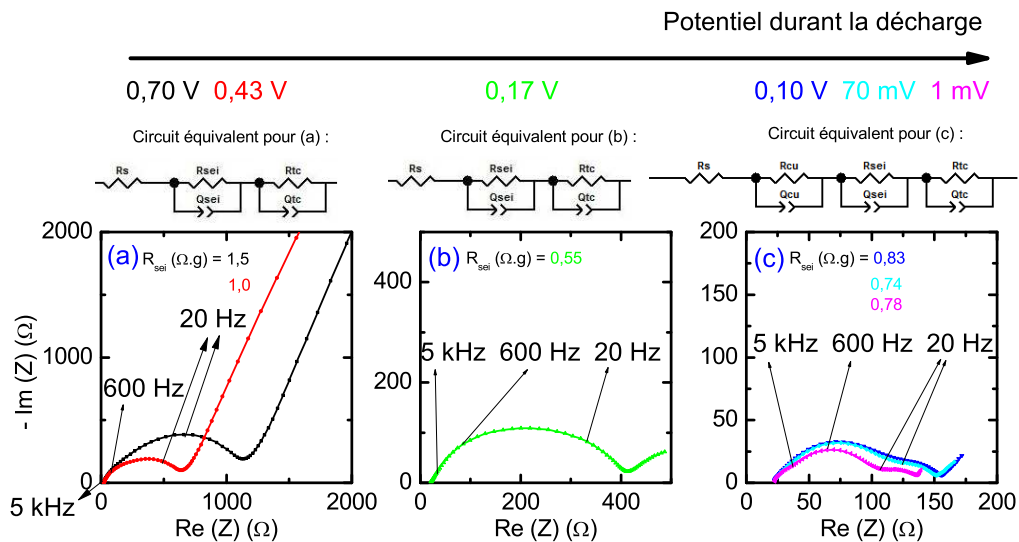
- Le transfert de charge est déjà présent à 0.7 V. Pour le régime à D/20, sur le graphe (a) de la [Figure 3.22a](#), le très grand demi-cercle à 60 Hz cache deux contributions (la SEI et le transfert de charge) qui ne peuvent être dissociées lors de la simulation. La déconvolution ne sera possible qu'à partir du spectre à 0.17 V sur le graphe (b) de la [Figure 3.22a](#) : la composante liée à la SEI se situe à 600 Hz et le transfert de charge à 6 Hz. Les mêmes observations sont valables pour le régime à D/10 mis à part une déconvolution plus aisée des spectres du graphe (a) de la [Figure 3.22b](#)
- Les fréquences de relaxation du transfert de charge sont de 1, 6 et 20 Hz pour les régimes de D/40, D/20 et D/10. Ce léger décalage vers de plus hautes fréquences signifient que les réactions de transfert de charge sont plus rapides lorsqu'un régime rapide a été utilisé pour la dégradation de l'électrolyte entre [OCP-0.17 V].

Le [Tableau 3.10](#) présente les capacités de décharge, charge et irréversible du cycle de formation obtenues durant le couplage GC-EIS pour des régimes de D/40 à D/10. La tendance est flagrante : un régime rapide conduit à une faible capacité irréversible.

3.3 Caractéristiques de la SEI (résistance, composition, comportement durant le cyclage)



(a) Etape de décharge réalisée à D/20. (a) Double contribution à moyenne fréquence (SEI + transfert de charge) (b) Déconvolution des contributions liées à la SEI et au transfert de charge (c) Diminution des spectres durant la lithiation.



(b) Etape de décharge réalisée à D/10. (a) Contributions de la SEI, transfert de charge et de la diffusion (b) et (c) Diminution des demi-cercles et meilleure déconvolution.

Figure 3.22.: Diagrammes de Nyquist durant la 1^{re} étape de décharge (formation SEI + insertion Li^+) avec l'électrolyte S2 accompagnés des fréquences caractéristiques des phénomènes, des résistances R_{SEI} obtenues après simulation et des circuits équivalents. Avec un régime rapide, le transfert de charge apparaît plus tôt en potentiel signifiant une lithiation du graphite dès 0.7 V.

Avec le régime de référence, seule la formation de la SEI a lieu entre l'OCP et 0.4 V, l'insertion du lithium apparaît en dessous de 0.40 V. Un régime plus rapide (D/20,

Tableau 3.10.: Capacités d'insertion, désinsertion et irréversible du cycle de formation pour des régimes de D/40, D/20 et D/10 durant le couplage GC-EIS

Régime	C_{ins} (mAh/g)	$C_{dés}$ (mAh/g)	C_{irr} (mAh/g)
D/40	462	360	101
D/20	402	332	70
D/10	382	329	52

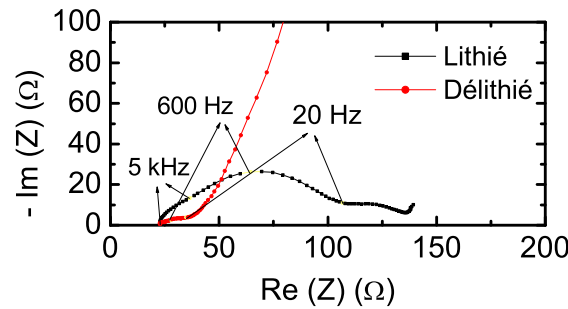


Figure 3.23.: Comparaison des diagrammes de Nyquist du 1^{er} cycle de formation à l'état lithié et délithié. A l'état délithié, la résistance de la SEI à 600 Hz a fortement diminué

D/10) favorise la lithiation du graphite à des potentiels plus élevés. Sachant qu'il existe une concurrence entre la co-intercalation de solvant et l'insertion du lithium dans le graphite, l'application d'un courant important permet de favoriser l'insertion du lithium au détriment de la co-intercalation de solvant [1]. De plus, il semble que la SEI formée par un régime rapide est efficace (transfert de charge liée à la lithiation rapide). Enfin, la SEI a été formée en consommant moins d'ions lithium.

La **Figure 3.23** compare les diagrammes de Nyquist à l'état lithié et à l'état délithié. Le graphite a été lithié suivant le protocole de décharge D/10 jusqu'à 0.17 V puis D/20 jusqu'à 1 mV. Puis, il a été délithié à un régime de charge C/5 jusqu'à 1.5 V.

Après la 1^{re} délithiation, la SEI (demi-cercle à 600 Hz) devient moins résistive et le transfert de charge est absent (puisque la délithiation est totale). En effet, durant cette étape, la SEI se dissout partiellement, les composés restants sont peu résistifs.

3.3.3.2. Durant le cyclage

Lors d'essais de cyclage à C/10, nous avons suivi l'évolution des diagrammes de Nyquist. Les mesures d'impédance ont été réalisées en fin d'insertion (graphite lithié) après stabilisation du potentiel des piles.

L'ensemble des diagrammes de Nyquist est présenté dans la **Figure 3.24**.

3.3 Caractéristiques de la SEI (résistance, composition, comportement durant le cyclage)

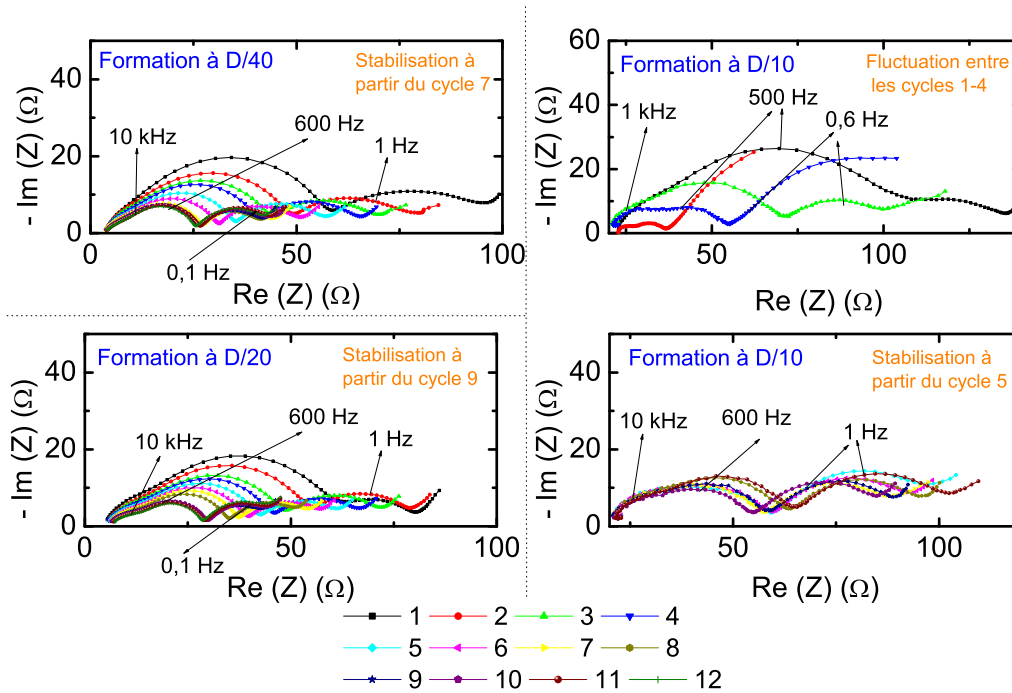


Figure 3.24.: Evolution durant un cyclage des diagrammes de Nyquist pour des piles formées à D/40, D/20 et D/10. Les mesures d'impédance sont réalisées en fin d'insertion (graphite lithié). La résistance de la SEI diminue globalement après le cycle de formation et elle se stabilise au bout de quelques cycles. Le régime D/10 permet une stabilisation au bout de 5 cycles.

L'évolution des spectres est similaire pour les formations à D/40 et D/20 : la résistance de la SEI et la résistance de transfert de charge diminuent progressivement jusqu'à une stabilisation au bout du 7^e et 9^e cycle respectivement. La forme du transfert de charge change également puisque le demi-cercle est moins aplati. Dans les deux cas, la SEI se stabilise donc au cours du cyclage et le transfert de charge est aussi plus rapide .

Par contre, l'évolution des spectres d'impédance pour la formation à D/10 est assez anormale : une fluctuation des spectres sur 4 cycles et une stabilisation à partir du 5^e cycle. La fluctuation ne provient pas de l'état de charge de la cellule qui est identique à chaque cycle. Malgré ce comportement, une diminution des résistances de la SEI et du transfert de charge est bien flagrante entre le cycle de formation (en noir) et le 5^e cycle.

3.3.3.3. Bilan de l'impédance

Pour interpréter l'évolution de la résistance de la SEI, nous supposons que :

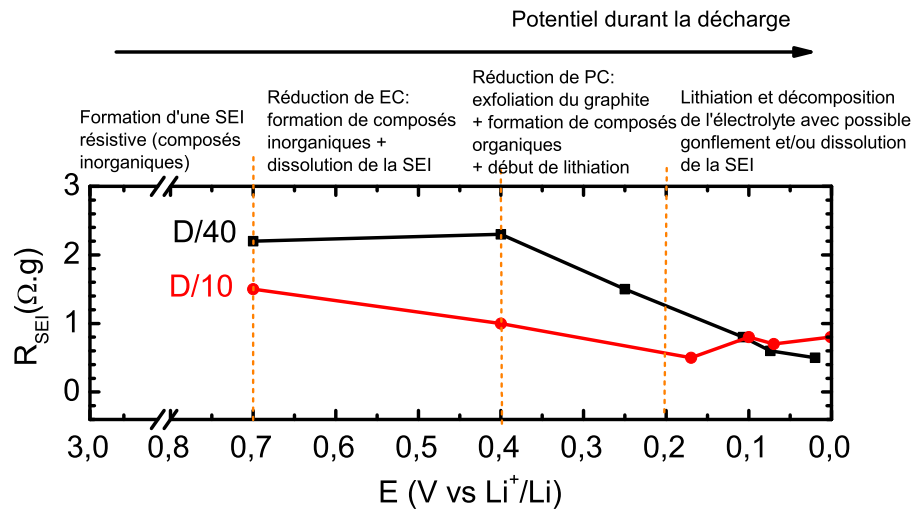


Figure 3.25.: Influence du régime (D/40 et D/10) sur la résistance de la SEI durant la 1^{re} décharge de la demi-pile. La résistance de la SEI a été normalisée par la quantité de matière active. La formation de composés inorganiques est responsable de l'augmentation de la résistance de la SEI, tandis que la formation de composés organiques et la lithiation du graphite sont responsables de la diminution de la résistance de la SEI.

- la lithiation du graphite a une influence sur la diminution de la résistance de la SEI. Comme la SEI est présente sur les plans prismatiques où ont lieu des réactions électrochimiques, la lithiation conduit à l'écartement des plans de graphène pour accueillir le lithium. L'étirement de la SEI la rend donc moins résistive.
- Les composés inorganiques (divers sels de lithium LiF, Li₂O, Li₂CO₃) sont plus résistifs que les composés organiques (polyoléfinés et les alkylcarbonates).

La **Figure 3.25** compare l'évolution de la résistance de la SEI entre les régimes D/40 et D/10 durant la 1^{re} décharge de la cellule afin de mettre en évidence l'effet du régime D/10.⁹

D'après la **Figure 3.25**, le processus de la formation de la SEI serait le suivant :

1. Entre l'OCP et 0,7 V, une SEI très résistive se forme à partir de composés inorganiques.
2. Entre 0,7 et 0,4 V, après la réduction de EC, la SEI contient toujours des composés inorganiques très résistifs. La valeur élevée de R_{SEI} et sa légère augmentation à 0,4 V s'explique par une majorité de produits issus de la décomposition de l'électrolyte qui sont solubles dans le milieu électrolytique. Seuls les produits insolubles composent un film de SEI résistif et peu compact. Le régime élevé à D/10 force la lithiation du graphite ce qui peut expliquer la diminution de R_{SEI} .

9. Seuls les régimes D/40 et D/10 sont représentés car la décorrélation des demi-cercles de la SEI et du transfert de charge n'est pas possible à certains potentiels pour le régime D/20.

3.3 Caractéristiques de la SEI (résistance, composition, comportement durant le cyclage)

Tableau 3.11.: Résistance de la SEI obtenue en réalisant des simulations des diagrammes de Nyquist et capacité irréversible cumulée à des étapes spécifiques (*Valeur correspondante à 20 mV pour le régime D/40 qui correspond au potentiel atteint en fin de lithiation)

Données	Conditions	D/40 sur [OCP - 20 mV]	D/20 sur [OCP - 1 mV]	D/10 sur [OCP - 0.17 V] puis D/20 sur [0.17 V - 1 mV]
R_{SEI} ($\Omega.g$)	Cycle 1 à 0.2 V	1.5	0.79	0.55
	Cycle 1 à 1 mV	0.53*	0.29	0.78
	Cycle 12 à 1 mV	0.18	0.17	0.31
$\sum C_{irr}$ (mAh/g)	Cycle 1	101	70	52
	Cycle 12	121	94	58

3. Entre 0.4 et 0.2 V, à D/40, la baisse de la résistance de la SEI s'explique par (i) la forte décomposition de PC qui engendre une exfoliation des feuillets de graphite et la formation de composés organiques (alkylcarbonates de lithium) et (ii) la lithiation du graphite.

A D/10, la décomposition de PC est limitée ce qui explique une diminution de R_{SEI} moins importante.

4. Entre 0.2 V et 20 mV, à D/40, la baisse de R_{SEI} s'explique par (i) une possible dissolution des composants inorganiques de la SEI, (ii) un gonflement de la SEI par la polymérisation de composés organiques et (iii) l'écartement des plans de graphène lors de l'insertion du lithium (augmentation de la surface de la SEI).

Entre 0.2 V et 1 mV, pour le régime noté D/10, la lithiation entre 0.2 V et 1 mV a eu lieu à un régime plus faible D/20¹⁰, ce qui peut expliquer pourquoi R_{SEI} augmente. Nous pensons que le régime D/10 a permis de favoriser l'insertion du lithium dans le graphite au détriment d'une co-intercalation des molécules de solvant. Cependant toutes les fonctions réductrices du graphite n'ont pas été neutralisées. Par conséquent en dessous de 0.2 V, le lithium va soit s'insérer dans le graphite, soit réagir et former des composés inorganiques qui augmentent alors la résistance de la SEI.

Le **Tableau 3.11** rassemble les valeurs de la résistance R_{SEI} obtenues après simulation des diagrammes de Nyquist pour les trois conditions de formation étudiées à trois étapes clés de l'évolution de la SEI.

Les régimes D/40 et D/20 présentent à la fois une forte diminution de R_{SEI} après cyclage et une importante capacité irréversible cumulée en comparaison avec le régime D/10. Nous proposons l'hypothèse suivante pour expliquer le comportement de la SEI formée à D/10. A D/10, une insertion précoce du lithium dans le graphite

10. Lorsque l'on applique un régime de D/10 en dessous de 0.2 V, le potentiel chute rapidement et atteint le potentiel de rupture à 0.5 mV.

a empêché les nouveaux ions lithium arrivant à la surface du graphite de réagir excessivement avec PC qui est responsable de l'exfoliation du graphite. Le lithium non inséré a donc à la fois servi à neutraliser les fonctions réductrices du graphite mais aussi à former des produits de dégradation majoritairement inorganiques. Ces derniers assurent ainsi la protection du graphite pour les cycles suivants. Comme la SEI formée est protectrice et contient moins de produits instables, la quantité de lithium consommée irréversiblement est donc moins importante.

Le couplage GC-EIS confirme que la SEI se forme en plusieurs étapes durant l'étape de lithiation, se dissout lors de l'étape de délithiation, puis se restructure durant le cyclage et se stabilise au bout de quelques cycles. Il apparaît qu'un régime rapide permet de former un film plus résistif et protecteur et permet ainsi de diminuer le nombre de cycles nécessaire pour stabiliser la SEI. En effet, une formation à régime rapide a empêché la réduction de PC qui est responsable de l'apparition de nouvelles surfaces en contact avec l'électrolyte et de la présence de composés instables susceptibles de dégrader l'électrolyte au cours du cyclage.

Le couplage GC-EIS permet donc une meilleure compréhension des réactions aux interfaces à condition de respecter le même protocole pour tous les tests et d'identifier préalablement les principales réactions limitantes et leur fréquence de relaxation à partir de la littérature. Ces résultats vont être couplés avec ceux obtenus dans les autres sections et permettre d'élaborer un modèle expliquant la formation de la SEI dans la section suivante.

3.4. Modèle de formation de la SEI et évolution durant le cyclage avec une électrode composite de graphite et l'électrolyte S2

3.4.1. Description des phénomènes intervenant dans la formation de la SEI

Le processus de formation de la SEI implique de nombreux phénomènes interdépendants :

- la formation de composés organiques et inorganiques qui consomme des ions lithium
- une croissance de la couche formée lorsque l'interface électrolyte/solide est plus concentrée en composés inorganiques et/ou organiques que l'électrolyte
- une dissolution de la couche formée dans l'électrolyte lorsque l'interface électrolyte/solide n'est pas suffisamment concentrée
- un gonflement de la couche à cause de la polymérisation de certains composés organiques
- l'exfoliation des feuillets de graphène lorsque le graphite n'est pas suffisamment bien protégé par un film compact et résistif.

Le mécanisme de l'exfoliation du graphite est expliqué dans la littérature par l'intercalation d'ions lithium solvatés, par exemple dans le cas d'un électrolyte à base de PC, la formation de composés ternaires d'intercalation de lithium dans le graphite $[Li^+(PC)_yC_n^-]$ [23, 39, 183]. La réduction électrochimique de ces espèces de courte vie forme des gaz entre les feuillets de graphène et des micro-craquements à l'intérieur des particules de graphite qui entraînent alors la désintégration de l'électrode de graphite. Dans les électrolytes sans PC, l'intercalation d'ions lithium solvatés a lieu dans les plans de graphène, puis les ions lithium solvatés se décomposent et une couche de passivation est ainsi construite à partir des composés issus de la décomposition [8, 61]. A l'opposé des ions solvatés par EC, la réduction électrochimique du complexe ionique $Li(PC)_y^+$ est cinétiquement défavorable. Ainsi la formation d'un film électriquement isolant et perméable à Li^+ n'est pas souvent observée [39]. En l'absence d'une SEI efficace, la barrière énergétique pour l'intercalation d'ions lithium solvatés est seulement de 25 kJ/mol, alors que l'intercalation de lithium sans sa sphère de solvation (désolvaté) a une plus grande barrière énergétique de 53-59 kJ/mol [1]. Ces chiffres signifient qu'en l'absence de considération thermodynamique (potentiels thermodynamiques d'insertion), une faible surtension à densité de courant constante doit conduire à la co-intercalation de solvant privilégiant ainsi l'exfoliation [71].

3.4.2. Modèle de la formation de la SEI pour le couple Graphite (P/F 50/50) / Electrolyte à base de PC

Le **Tableau 3.12** rapporte les principales données clés pour expliquer la formation de la SEI : le taux d'irréversibilité, la résistance de la SEI et les images MEB.

En couplant ces données, deux gammes de tension ont un important taux d'irréversibilité. Ceci s'explique par l'exfoliation du graphite qui crée de nouvelles zones de décomposition de l'électrolyte entre [0.4 - 0.2 V] et par la formation de composés organiques entre [0.1 - 0.07 V].

Le **Tableau 3.13** résume les principales observations en GC EIS, MEB et XPS.

A l'état délithié, les composés non solubles dans l'électrolyte (composés à base d'oxygène et des sels) sont responsables de la faible résistance de la SEI. Au cours du cyclage, l'état des particules de graphite (bords cassés et recouverts de SEI) expliquent la forte capacité irréversible cumulée car les ions lithium sont consommés pour créer une SEI aux endroits où les particules sont cassées ou pour faire croître la SEI.

A partir des résultats présentés, nous avons pu élaborer un modèle de la formation de la SEI et son évolution sur une particule de graphite (**Figure 3.26**). Ce modèle n'est représentatif que d'une électrode de graphite composée de particules P et F (ratio 50/50) en présence de l'électrolyte 1M $LiPF_6$ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.).

Tableau 3.12.: Taux d'irréversibilité formé (%) par rapport à la capacité irréversible totale du 1^{er} cycle pour l'électrolyte S2 en fonction de la gamme de potentiel concernée. Les valeurs de la résistance sont normalisées par la quantité de matière active.

Gamme de potentiel (vs Li ⁺ /Li)	τ_{irr} (%)	R_{SEI} ($\Omega.g$)	MEB	Interprétation
<i>OCP</i> → 0.7 V	17	2.2	Film	Formation de la SEI (présence de composés résistifs) et possible dissolution des composés solubles dans l'électrolyte
0.7 V → 0.4 V		2.3		
0.4 V → 0.2 V	33	1.5	Fracture particules	Formation de composés organiques et exfoliation du graphite
0.2 V → 0.1 V	14	0.77	Dépôt important	Dissolution des composés inorganiques et/ou gonflement de la SEI par polymérisation de composés organiques
0.1 V → 0.07 V	36	0.58		Formation de nouveaux composés organiques et gonflement de la SEI
0.07 V → 20 mV	-	0.53	-	-

Sur la [Figure 3.26](#), les principales étapes de la formation de la SEI et de l'insertion du lithium réalisées à un régime de D/40 sont les suivantes :

Lors du cycle de formation :

OCP Sur la particule de graphite, une SEI très résistive est déjà présente (bleu clair) sur le plan prismatique. En effet, en observant de plus près les plans de graphène, le bord de chaque feuillet est particulièrement réducteur (orange). C'est pourquoi au contact de l'électrolyte, certaines fonctions chimiques ont déjà réagi et forment une SEI préliminaire à la surface du graphite. Dans ce schéma se trouvent également l'ion lithium (en rouge) solvatoé par EC (en bleu) ou l'ion lithium solvatoé par PC (en vert). L'anion PF_6^- et la molécule de DMC ne sont pas représentés par souci de simplification.

0.7 V Le régime appliqué de D/40 impose un flux lent d'ions lithium. La couche présente au départ se dissout partiellement ($R_{SEI} = 2.2 \Omega.g$). Ainsi, comme cette couche n'est pas assez compacte, le lithium et sa sphère de solvation de EC pénètrent dans la SEI et arrive à la surface du graphite. Ils s'intercalent dans les plans de graphène qui s'écartent : il y a formation d'un complexe d'intercalation de lithium dans le graphite GIC : $[Li^+(EC)_yC_n^-]$ (présence de pics à 2.8 et 1.8 V en CV).

0.4 V Le sel et EC se sont décomposés (τ_{irr} [OCP -0.4 V] = 17%) et forment des gaz (dont l'éthylène) et divers composés organiques (alkylcarbonates) et inor-

3.4 Modèle de formation de la SEI et évolution durant le cyclage avec une électrode composite de graphite et l'électrolyte S2

Tableau 3.13.: Synthèse des observations GC, MEB, XPS et EIS dans le cas d'une formation à D/40 jusqu'à 0.2 V puis D/20 jusqu'à 0.5 mV en insertion et C/5 en désinsertion suivie de 10 cycles à C/10 pour l'électrolyte S2

	GC	MEB	XPS	EIS
Etape d'insertion	Large épaulement à 0.5 V	Particules non visibles par MEB, dépôt important	Disparition du pic du graphite et enrichissement en C-O, C-C, C-H et LiF	SEI moins résistive
Etape de désinsertion	Capacité irréversible très importante	Particules de graphite visibles avec présence d'un film et de dépôts blancs	Réapparition du pic de graphite et enrichissement relatif en O, Li, F, P	SEI moins résistive
Après cyclage	Capacité irréversible cumulée très importante	Particules cassées et dépôts plus grands et SEI visible sur les plans prismatiques	Disparition du pic du graphite et moins de résidus carbonés mais plus de LiF et de phosphates	SEI moins résistive

ganiques (Li_2CO_3). Les composés non solubles dans l'électrolyte se déposent et une nouvelle couche de SEI très résistive ($R_{SEI} = 2.3 \Omega.g$) apparaît à l'interface électrode/électrolyte (en bleu) [210]. Dans les zones insuffisamment protégées par la SEI, le lithium et sa sphère de solvation de PC pénètrent dans la SEI et s'intercalent dans les plans de graphène : il y a formation d'un complexe d'intercalation de lithium dans le graphite : le GIC $[\text{Li}^+(\text{PC})_y\text{C}_n^-]$.

0.2 V En se décomposant, le GIC $[\text{Li}^+(\text{PC})_y\text{C}_n^-]$ a cassé des feuilletts de graphène créant alors de nouvelles zones pour la décomposition de l'électrolyte ($\tau_{irr} [0.4 - 0.2 \text{ V}] = 33\%$). Il y a formation de gaz (propylène), de divers composés organiques (alkylcarbonates) et inorganiques (Li_2CO_3). Les composés non solubles dans l'électrolyte se déposent et une nouvelle couche de SEI apparaît sur le plan prismatique (en vert). La SEI est moins résistive ($R_{SEI} = 1.5 \Omega.g$) de par la présence de composés organiques (bandes rouges) et/ou par l'écartement des plans de graphène. Quelques atomes de lithium se sont insérés aléatoirement sur des sites hexagonaux et le stade 1 dilué du graphite est formé. Ce composé va permettre à la lithiation de se poursuivre.

En fin de lithiation à 0.5 mV La lithiation du graphite passe par la formation successive des composés stage 2L- LiC_{18} , stage 2- LiC_{12} et stage 1- LiC_6 . La résistance de la SEI a encore diminué ($R_{SEI} = 0.53 \Omega.g$). Cela s'explique par des phéno-

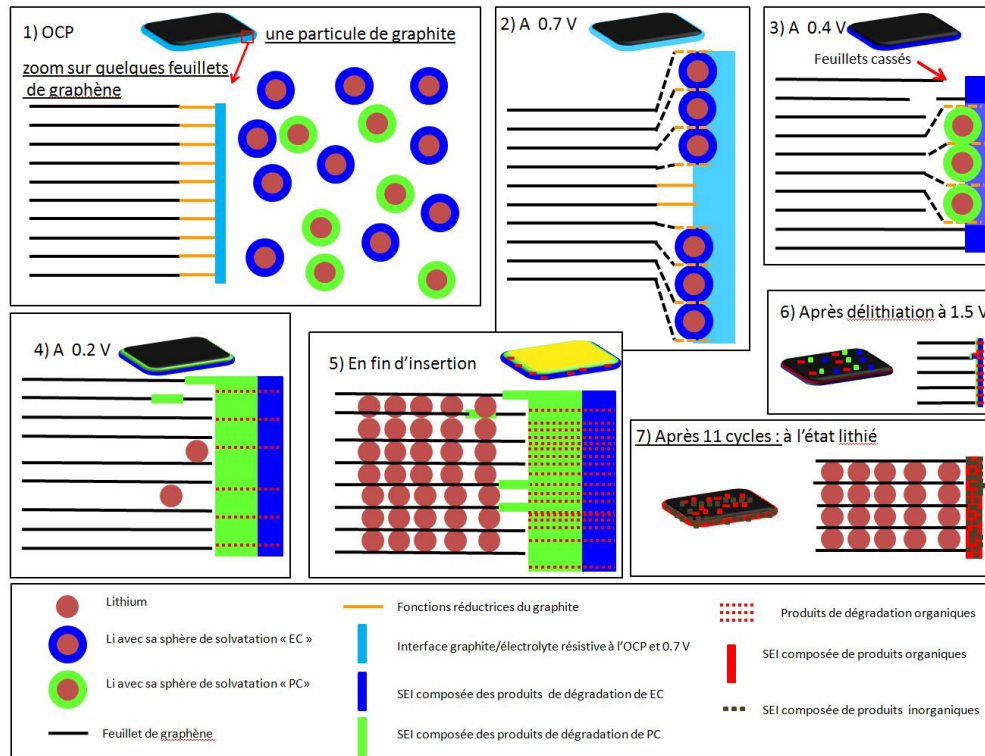


Figure 3.26.: Modèle de formation de la SEI à D/40 en présence de l'électrolyte S2 à base de PC.

A chaque étape, il y a deux schémas : (i) la particule de graphite et sa SEI (ii) un zoom sur le bord des feuillets de graphène pour mettre en évidence les réactions qui ont lieu.

La SEI se forme progressivement, par décomposition du sel est des solvants. Elle se réarrange au cours des étapes d'insertion/désinsertion.

mènes concomitants tels que (i) une possible dissolution de certains composés, (ii) la formation d'alkylcarbonates causant le gonflement de la SEI (τ_{irr} [0.2 V - 74 mV] = 50%) et (iii) la contraction puis la dilatation du graphite pendant la lithiation [153] conduisant à casser des feuillets de graphène. Selon Zhang [210], la forte diminution de R_{SEI} et la présence d'un fort taux d'irréversibilité s'expliquent par le développement d'un film de SEI compact et conducteur. Ce film formé serait protecteur du graphite et de l'électrolyte. L'analyse XPS nous a confirmé la présence d'une épaisse couche (absence du pic de graphite) et l'image MEB de l'électrode montre un fort dépôt (composés inorganiques) sur l'électrode.

1.5 V après délithiation La résistance de la SEI diminue considérablement à l'état délithié montrant que la SEI s'est partiellement dissoute durant le processus de charge. Les feuillets de graphène ont retrouvé leur écart d'origine mais cela ne suffit pas à expliquer la faible résistance de la SEI. L'analyse XPS a montré que la SEI est plus fine qu'à l'état lithié et contient davantage de LiF. Des

images MEB montrent de petits dépôts de 50 nm sur les plans basaux qui étaient absents à 0.4 et 0.2 V lors de la lithiation et peuvent s'expliquer par deux raisons : (i) un redéploiement des résidus provenant des plans prismatiques sur les plans basaux puisque les plans de graphène retrouvent leur écart d'origine, (ii) les défauts sur les plans basaux sont également responsables de la décomposition de l'électrolyte. Certaines particules de graphite sont cassées au cours du cycle de formation, créant de nouvelles zones pour la décomposition de l'électrolyte.

Etat lithié après cyclage L'évolution de l'impédance a montré que la SEI n'est pas stable et se réarrange durant le cyclage en consommant une quantité importante d'ions lithium. La diminution de la résistance suggère que la SEI s'enrichit de composés organiques (alkylcarbonates de lithium et polyoléfines). L'analyse XPS montre que la SEI après cyclage possède les mêmes composés que le cycle de formation, avec en plus, un enrichissement en composés inorganiques. La SEI se redissout et se redépose au fil des cycles et donc une nouvelle répartition des composants de la couche peut expliquer ces observations contradictoires. Une abrasion progressive par Ar^+ aurait pu confirmer ou non nos hypothèses. La SEI près des plans de graphène contient davantage de polymères qui se sont formés au cours du cyclage. Par conséquent la SEI proche de l'électrolyte s'est enrichi en composés inorganiques.

Ce modèle est valable pour l'électrode composite de graphite contenant un mélange 50/50 de particules P et F avec l'électrolyte S2 contenant du PC dans les conditions de formation à 25°C à des régimes compris entre D/100 et D/40 lors de la 1^{re} étape d'insertion et un régime de cyclage à 25°C, C/10.

3.4.3. Modèle de la formation de la SEI : mise en évidence de l'influence du régime de formation

La [Figure 3.27](#) présente le modèle de formation de la SEI pour le régime D/10.

Les principales étapes de la formation de la SEI et de l'insertion du lithium réalisées sont les suivantes :

1. Pour le régime D/10, le flux d'ions lithium est plus important que le régime D/40.
2. Quand les ions lithium solvatés par EC arrivent à la surface du graphite, ils pénètrent dans les plans de graphène qui s'écartent et réagissent avec les liaisons réductrices du graphite. Contrairement à D/40, les ions ne vont pas seulement servir à décomposer l'électrolyte. Le flux d'ions lithium étant très important, quelques lithium (état d'oxydation 0) vont s'insérer dans le graphite.
3. Une couche s'est formée à l'interface graphite/électrolyte provenant de la dégradation du sel et de EC. Les fonctions réductrices restantes réagissent avec le lithium solvaté. Comme du lithium est déjà inséré dans certains plans de

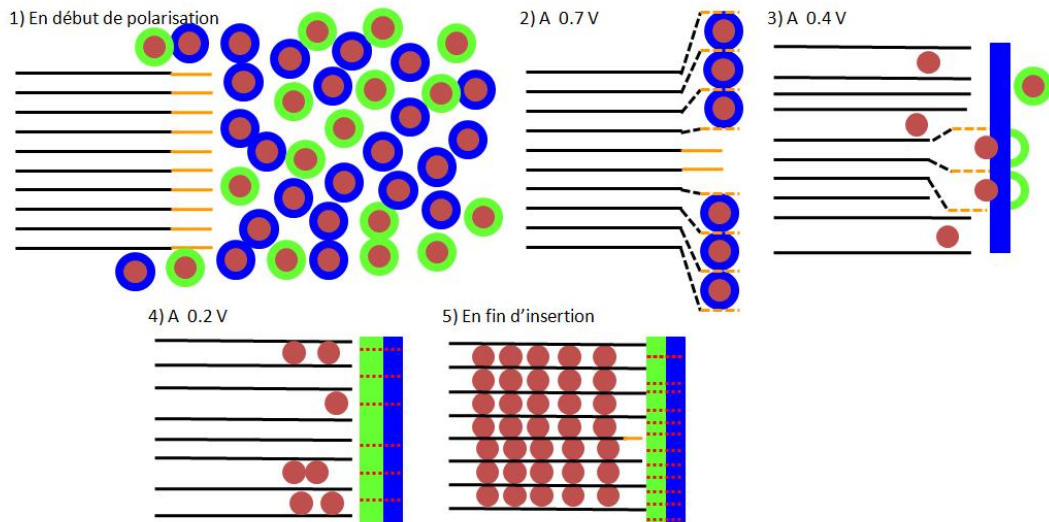


Figure 3.27.: Modèle de formation de la SEI à D/10 jusqu'à 0.17V puis D/20 jusqu'à la fin de l'insertion, avec l'électrolyte S2 (légende identique à la [Figure 3.26](#))

graphène, l'écartement des plans favorise l'insertion d'autres lithium. De plus, à cause d'une concentration élevée d'ions lithium dans la zone électrolytique proche de la SEI, la couche formée de composés inorganiques (en bleu) ne se redissout pas entièrement. Elle empêche une intercalation massive d'ions lithium solvatés par PC qui sont responsables de l'exfoliation du graphite.

4. Le lithium s'est positionné sur des sites hexagonaux de façon aléatoire. Une autre couche (en vert) se forme à l'interface graphite/électrolyte provenant de la dégradation du sel et de PC. La couche est a priori plus fine puisque la dégradation de l'électrolyte est moins importante et le bord des plans de graphène n'est pas abîmé.
5. Peu de feuillets de graphène se cassent durant l'insertion donc moins de zones sont susceptibles d'engendrer une dégradation supplémentaire de l'électrolyte durant les prochains cycles. De plus, les composés organiques issus de la dégradation de PC sont moins importants et donc ne consommeront pas de lithium pour polymériser. La couche à l'interface électrode/électrolyte croît légèrement durant l'insertion.

L'intérêt d'utiliser un régime rapide est de :

1. maintenir une concentration importante d'ions lithium dans la zone électrolytique près de la SEI pour éviter une dissolution de la SEI,
2. favoriser les réactions de formation d'une SEI compacte et efficace,
3. forcer l'insertion de lithium désolvaté au détriment d'une co-intercalation de solvant qui est la réaction thermodynamiquement plus favorable.

L'argument 1 est évident. L'argument 2 s'appuie sur l'existence de différents mécanismes de décomposition de EC et PC à un ou deux électrons qui conduisent à différents composés. Ota et al. [138] proposent que les molécules de solvants suivent un mécanisme de réduction à un et deux électrons suivant le régime appliqué, lent et rapide, respectivement. L'injection d'un électron prend du temps lorsque le courant est lent et la réaction suit donc un mécanisme à un électron parce que la durée de vie du radical anion est trop courte, comparée au temps nécessaire pour une injection à deux électrons. Par contre, l'injection à deux électrons est facilement réalisée lorsque le courant est rapide. Dans le cas de la molécule de carbonate de vinyl éthylène (VEC) dont la structure est proche de EC et PC, un processus à un électron conduit à des alkylcarbonates ROCO_2Li et un processus à deux électrons conduit à un composé protecteur Li_2CO_3 [83, 84]. L'argument 3 est confirmé d'une certaine manière par Hu et al. [83] : dans le cas d'un graphite rond (MCMB) susceptible d'être exfolié en présence d'un électrolyte à base de PC et d'un additif, une formation rapide (D/5) peut être utilisée pour le 1^{er} cycle pour éviter le plateau lié à l'exfoliation du graphite suivie de quelques cycles lents (C/10) pour former un film plus compact et stable.

3.4.4. Nos modèles : leurs spécificités et leurs limites

Pour réaliser nos modèles, nous avons bien évidemment étudié les nombreux modèles décrivant la formation de la SEI sur une électrode de graphite. Tous se basent sur la décomposition des composants de l'électrolyte par réduction qui conduit alors à la formation d'un film protecteur sur l'électrode négative.

Les modèles les plus connus sont les suivants :

- le modèle de Peled [143] qui crée le concept de la SEI sur le lithium ; Dahn le réutilise pour les matériaux carbonés [61]. La formation de la SEI se déroule par étapes avec une réduction sélective de certains composants de l'électrolyte : un film de passivation à deux dimensions est créé via une réaction de surface.
- le modèle de Besenhard [23] qui introduit l'existence du composé d'intercalation de graphite ternaire : le GIC $[\text{Li}(\text{solvant})_x\text{C}_y]$. Le solvant se co-intercale dans les couches de graphène avant de s'y décomposer et le film ainsi formé peut pénétrer dans la structure du graphite (schéma de [197]).
- le modèle mosaïque de Peled [146] qui décrit la SEI comme un assemblage de micro-régions de différentes natures. Les réactions entre la surface de l'électrode négative et les nombreux composants de l'électrolyte ont lieu simultanément et entraînent un dépôt organisé par petites régions de produits insolubles.
- le modèle de Ein-Eli [57] qui conçoit la SEI comme une capacité double couche. Les produits de décomposition, en particulier les alkylcarbonates de lithium adhèrent à la surface de l'électrode négative grâce aux interactions coulombiques.
- le modèle d'Aurbach [16] qui fait un compromis entre la co-intercalation de solvant et les mécanismes de réaction de surface. La surface du graphite dans les électrolytes à base de carbonates (EC, PC) est couverte d'un film de surface. L'équilibre

entre les cinétiques de précipitation pour un film compact et les cinétiques de production de gaz déterminera si le film est compact.

Ces modèles diffèrent dans le mécanisme de formation de la SEI, en particulier sur l'existence ou non des GIC. Malgré l'existence de preuves pour appuyer chacune de ces théories, il semble que le modèle de Besenhard soit le plus approuvé par la communauté des chercheurs des batteries lithium-ion. En effet, la plupart des résultats obtenus s'expliquent grâce à ce modèle bien que la formation électrochimique des GIC n'ait jamais été confirmée expérimentalement.

Notre modèle se rapproche plus du modèle de Besenhard dont le concept de GIC explique clairement nos résultats et du modèle d'Aurbach dont les conditions expérimentales et les matériaux d'électrode et d'électrolyte sont similaires aux nôtres. La spécificité des modèles de ce chapitre réside dans une présentation simplifiée étape par étape de la formation de la SEI, en se focalisant particulièrement sur les plans prismatiques d'une particule de graphite. Ils ont pour but de mettre en évidence la compétition entre la formation de la SEI, la co-intercalation des solvants et l'insertion du lithium dans le graphite. Les modèles ont été réalisés pour couple Graphite P et F (ratio 50/50)/Electrolyte ternaire avec PC. Ils sont surtout adaptés pour expliquer le comportement d'un mélange de graphite susceptible de subir de l'exfoliation en présence d'un électrolyte ternaire à base de carbonates, à faible concentration de PC ($\sim 20\%$) et sans additif.

Pour compléter ce chapitre, des études complémentaires pourront être menées concernant (i) l'épaisseur de la SEI (par MET) et l'identification des composés de la SEI par FT-IR (identification des composés non visibles par XPS) et RMN ^1H , ^{13}C (identification des chaînes alkyles des polycarbonates de lithium) [129], (ii) la délithiation (processus durant lequel la SEI se dissout) et (iii) les cas où la SEI en présence de PC est stable (formation à D/10 et formation à 40°C).

Nous poursuivrons l'étude de la SEI en nous focalisant sur l'influence d'un additif électrolytique dans le chapitre 4 et l'influence des particules de graphite dans le chapitre 5 .

4. Action du carbonate de vinylène introduit en tant qu'additif électrolytique sur le comportement de l'électrode de graphite

Ce chapitre est dédié à l'étude de la SEI sur une électrode composite de graphite (constituée de particules patatoïdes P et flocons F) dans un électrolyte à base de carbonate de propylène et du carbonate de vinylène en tant qu'additif.

Dans le chapitre précédent, nous avons noté qu'en présence de l'électrolyte S2 (1 M LiPF_6 dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.)), la capacité irréversible est très importante ($\sim 120 \text{ mAh/g}$, soit 33% de perte irréversible¹) lorsque le régime standard est utilisé pour le 1^{er} cycle de formation. Pour minimiser cette capacité irréversible, nous avons travaillé à l'optimisation des conditions expérimentales (température et régime) car dans le système Graphite/Lithium, la contre-électrode en Li métal peut bien s'en accommoder. Mais une fois dans un système complet, l'électrode positive ne peut pas toujours supporter les températures et les régimes qui ont été optimisés pour le graphite. Il faut donc trouver d'autres alternatives pour réduire cette perte irréversible en lithium, qu'elles soient applicables en configuration de cellule face au lithium ou en configuration Li-ion.

Le moyen simple et généralement utilisé pour corriger une importante capacité irréversible est de modifier chimiquement la SEI en ajoutant dans l'électrolyte, un additif susceptible de se réduire avant les autres composants de l'électrolyte. Le VC est l'additif le plus connu dans le domaine des batteries lithium-ion ; il est très prisé des industriels au vu des nombreux brevets [21, 168] mais relativement moins présent dans la littérature. C'est un carbonate cyclique dont la structure est proche de l'EC et du PC et il est présent à des taux compris entre 2 et 10% selon la composition de l'électrolyte [9, 139, 177]. L'électrolyte utilisé dans ce chapitre est un électrolyte commercial noté S3 : 1 M LiPF_6 dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.) + 2% VC, i.e. l'électrolyte S2 auquel sont ajoutés les 2% de VC.

1. Le pourcentage d'irréversibilité est le rapport entre la capacité irréversible et la capacité réversible.

Dans ce chapitre, nous conservons la même structure que le chapitre 3 pour mettre en évidence l'effet du VC sur la formation de la SEI et son évolution. Le chapitre est subdivisé ainsi en 3 sections :

- **section 4.1** : A quels potentiels la SEI se forme-t-elle? La présence de VC est-elle susceptible de modifier les potentiels de décomposition des solvants et d'insertion du lithium? En utilisant les techniques de voltammétrie cyclique et de cyclage galvanostatique, nous suivrons les pics/épaulements et les capacités réversibles et irréversibles seront déterminées.
- **section 4.2** : De quoi dépend-elle? Les conditions expérimentales (température et régime de cyclage) ont un rôle important sur la formation et la qualité de la SEI. Nous verrons que la présence de VC engendre un comportement inattendu dans le système Graphite/Lithium qui pourra être corrigé. L'aspect de l'électrode de graphite sera observé par MEB dont les images seront comparées avec celles obtenues pour l'électrolyte S2.
- **section 4.3** : De quoi est-elle composée? L'analyse de XPS nous donnera la composition chimique de cette couche. Le couplage cyclage galvanostatique-spectroscopie d'impédance électrochimique au cours de la formation et du cyclage nous permettra de suivre l'évolution de la résistance de la SEI et du transfert de charge en fonction du potentiel atteint.
- **section 4.4** : Présentation d'un modèle dédié à la formation de la SEI et son évolution sous forme de schéma.

4.1. Détermination des potentiels de réduction du VC

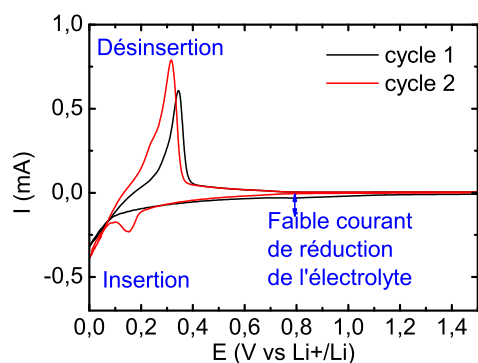
Dans cette section, nous allons d'abord identifier les potentiels de décomposition de l'électrolyte, puis quantifier la perte irréversible correspondante à chaque gamme de potentiel et enfin, suivre la perte irréversible durant le cyclage.

Nous choisissons de travailler dans le système Graphite/Lithium et nous donnerons des valeurs de tension de cellule en Volt sachant qu'elles se réfèrent au couple Li^+/Li .

4.1.1. Identification des potentiels de décomposition de l'électrolyte et d'insertion du lithium

Pour mettre en évidence l'effet de VC, nous allons comparer l'électrolyte S2 (1 M LiPF_6 dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.)) et S3 (1 M LiPF_6 dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.) + 2% VC) de conductivités 11.60 mS/cm et 11.73 mS/cm à 25°C respectivement ².

2. Données du fabricant



(a) Cycles 1 et 2 avec l'électrolyte S3

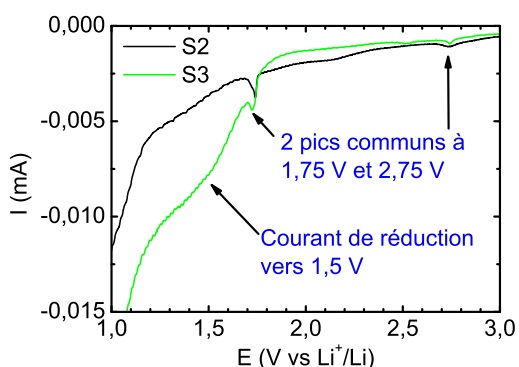
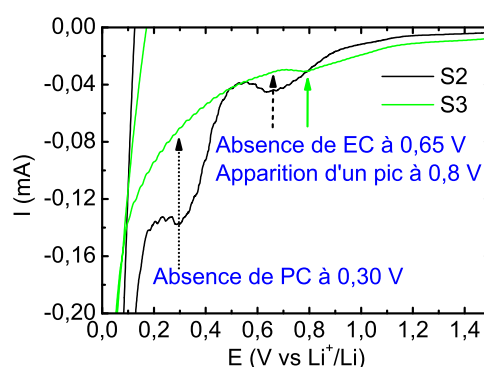
(b) Pics de réduction entre 3 et 1 V vs Li^+/Li (c) Pics de réduction entre 1.5 et 0 V vs Li^+/Li

Figure 4.1.: Courbes de voltammétrie cyclique (vitesse de balayage de 25 mV/s) (a) de l'électrolyte S3, (b) entre 3 et 1 V comparé avec la courbe obtenue pour l'électrolyte S2 et (c) entre 1.5 et 0 V. Le pic de EC est décalé vers les hauts potentiels à 0.8 V, le pic de PC est absent. Le courant de réduction à 1.5 V est attribué à VC.

4.1.1.1. Pics de voltammétrie cyclique

Les courbes de voltammétrie cyclique sont représentées sur la [Figure 4.1](#).

Sur les deux premiers cycles de voltammétrie de l'électrolyte S3 ([Figure 4.1a](#)), les pics d'insertion du lithium [0.2 V - 0 V] et de désinsertion du lithium [0 - 0.35 V] sont très intenses et réversibles. Les pics à très faible amplitude ($I < 200 \mu\text{A}$) du 1^{er} cycle qui disparaissent au cycle suivant sont attribués à la réduction de l'électrolyte.

Sur la [Figure 4.1b](#), les pics en commun à 2.75 V et 1.75 V correspondent à une réduction commune de EC, LiPF_6 et DMC. Le courant de réduction vers 1.5 V est attribué à VC. Sur la [Figure 4.1c](#), un pic de EC apparaît décalé vers les potentiels positifs à 0.8 V tandis que le pic de PC est absent. Ota et al. [136] comparent des électrolytes à base de EC et DMC contenant ou non du VC et reportent un

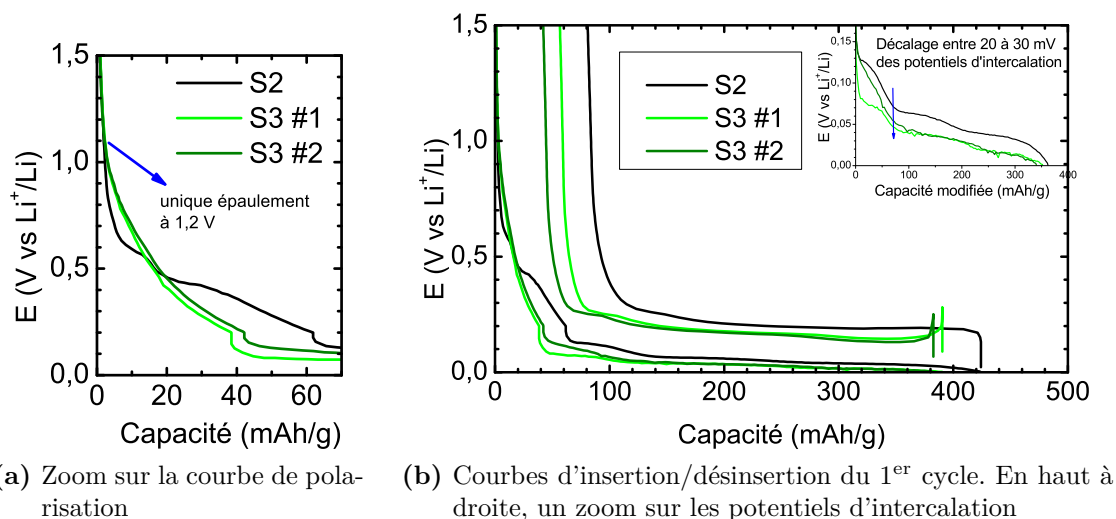


Figure 4.2.: Courbes d'insertion/désinsertion du 1^{er} cycle en présence des électrolytes S2 et S3. Deux piles sont représentées pour l'électrolyte S3. Il y a un unique épaulement à 1.2 V attribué à la décomposition de VC. Les potentiels d'intercalation sont décalés de 20 à 30 mV vers les bas potentiels.

courant de réduction à 1.4 V qu'ils expliquent par la formation d'une SEI efficace dérivée de VC précédant celle issue de EC. Ils observent également un décalage vers les potentiels positifs (0.7 V à 0.8 V) et une diminution de l'intensité du pic de réduction de EC. Or, d'après des calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) [189], l'ouverture du cycle de la molécule VC crée un intermédiaire plus stable que celui provenant de la molécule EC. Cet intermédiaire de réaction issu de VC attaque alors préférentiellement la molécule de EC plutôt qu'une autre molécule de VC. La présence de VC dans l'électrolyte active donc la réduction de EC.

4.1.1.2. Epaulements du cyclage galvanostatique

Le protocole standard est utilisé pour le cycle de formation, composé d'un courant négatif de D/40 jusqu'à 0.2 V, puis D/20 jusqu'à 0.5 mV et d'un courant positif de C/5 jusqu'à 1.5 V.

La Figure 4.2 représente les courbes d'insertion/désinsertion du cycle de formation des électrolytes S2 et S3.

Sur la Figure 4.2a, l'électrolyte S3 caractérisé en cyclage galvanostatique par deux piles #1 et #2 ne possède qu'un seul épaulement à 1.2 V attribué à VC. Dans la littérature, différentes valeurs 1.1 V [136], 1.3 V [214] et 1.4 V [90] sont reportées car elles proviennent de compositions d'électrolyte et de matériaux d'électrode négative différents. Dans l'ensemble, les valeurs mentionnées sont toutes supérieures à 1 V. L'additif électrolytique présent à 2 % diminue la réduction des autres composants de l'électrolyte.

Tableau 4.1.: Quantités d'électricité consommées en mAh/g lors du 1^{er} cycle de formation à 25°C des électrolytes S2 et S3.

Electrolyte	$\Delta Q_{OCP \rightarrow 0.2V}$ (mAh/g)	$\Delta Q_{0.2V \rightarrow 0.5mV}$ (mAh/g)	C_{ins} (mAh/g)	$C_{dés}$ (mAh/g)	C_{irr} (mAh/g)
S2	62	362	435	333	101
S3 #1	38	353	391	334	57
S3 #2	42	341	383	341	42

Sur la [Figure 4.2b](#), la surtension au niveau des plateaux d'intercalation est plus importante pour l'électrolyte S3 (décalage de 20 à 30 mV observé pour les deux cellules). Bien que la conductivité de S3 soit meilleure, il semblerait que la résistance de cellule soit plus importante en présence de VC (cf [sous-section 4.3.2](#)).

Le [Tableau 4.1](#) présente les principales données extraites du 1^{er} cycle.

On constate que les capacités des deux piles avec S3 ne sont pas tout à fait égales. En fait, la surtension durant l'insertion étant importante, le potentiel de coupure à 0.5 mV est rapidement atteint sans que l'insertion soit complète. La reproductibilité en capacité des piles avec l'électrolyte S3 n'est donc pas obtenue.³ Malgré tout, les valeurs de $\Delta Q_{OCP \rightarrow 0.2V}$ et de capacité irréversible ont incontestablement diminué avec S3. D'après le brevet de Simon et al. [[168](#)], la faible concentration de VC peut efficacement diminuer la capacité irréversible dans presque tous les électrolytes à base de PC.

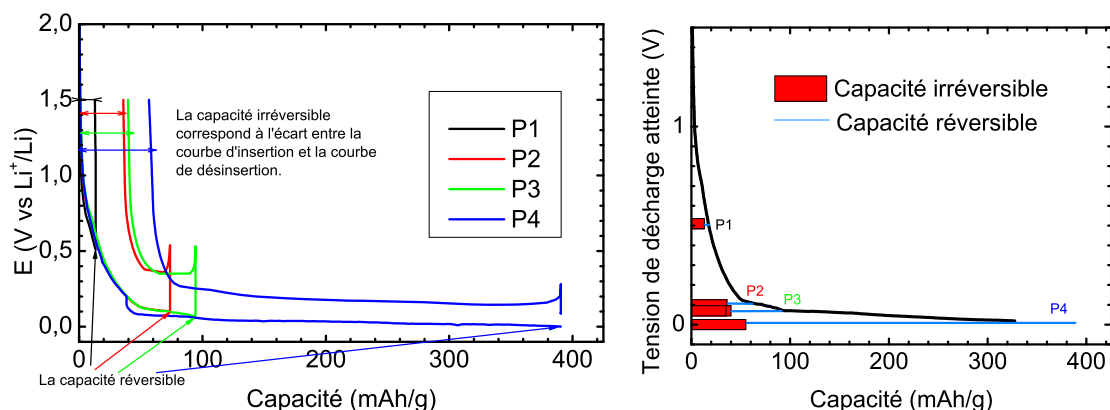
4.1.2. Séparation de la décomposition de l'électrolyte et de l'insertion du lithium dans le graphite

Dans le chapitre 3, nous avons mis en évidence la coexistence des réactions de décomposition de l'électrolyte et des réactions d'insertion du lithium dans certaines gammes de potentiels. Or, la présence de l'additif VC qui se réduit à 1.2 V décale déjà le potentiel de réduction de EC et fait disparaître la réduction de PC.

L'intérêt de cette sous-section est d'identifier si le VC influe sur le début de l'insertion et sur la coexistence de la décomposition de l'électrolyte et de l'insertion du lithium en dessous de 0.10 V.

Pour ce faire, nous continuons de travailler en configuration de type demi-pile. (L'électrode de graphite est caractérisée face au lithium.) Le protocole de test proposé consiste à interrompre la polarisation négative de la cellule à différents potentiels pour ensuite la polariser positivement jusqu'à 1.5 V. Nous avons ensuite calculé les capacités irréversibles et réversibles pour chaque potentiel d'arrêt. L'étude est réalisée avec l'électrolyte S3.

³. Une quinzaine de piles a été testée et montre une grande variabilité dans le profil de la courbe d'insertion.



(a) Courbes d'insertion/désinsertion des 4 protocoles (b) Influence du protocole sur les capacités réversibles et irréversibles

Figure 4.3.: Influence du potentiel de décharge atteint au cours de l'étape de décharge du cycle de formation sur les capacités réversibles et irréversibles avec l'électrolyte S3.

A partir des (a) courbes d'insertion/désinsertion, la capacité réversible et la capacité irréversible sont extraites pour chaque protocole. Ces valeurs permettent d'obtenir (b) un profil en tension accompagnée de l'évolution de la capacité réversible et de la capacité irréversible au cours de l'étape de décharge d'une demi-pile. La dégradation de l'électrolyte a majoritairement lieu avant 0.10 V. L'insertion a lieu majoritairement après 0.10 V. Lorsque l'insertion a commencé, l'électrolyte se dégrade beaucoup moins.

Les quatre protocoles testés sont les suivants :

- P1 : décharge à D/40 jusqu'à 0.5 V puis charge à C/5 jusqu'à 1.5 V
- P2 : décharge à D/40 jusqu'à 0.1 V puis charge à C/5 jusqu'à 1.5 V
- P3 : décharge à D/40 jusqu'à 0.07 V puis charge à C/5 jusqu'à 1.5 V
- P4 : décharge à D/40 jusqu'à 0.5 mV puis charge à C/5 jusqu'à 1.5 V (La dernière valeur correspond au potentiel de coupure qui a été défini pour éviter le dépôt de lithium métal sur le graphite.)

Deux piles sont testées pour chacune des conditions de test.

La **Figure 4.3** présente l'allure des courbes d'insertion/désinsertion obtenue lors du 1^{er} cycle (**Figure 4.3a**) et le profil en tension accompagnée de l'évolution de la capacité réversible et de la capacité irréversible au cours de l'étape de décharge d'une demi-pile (**Figure 4.3b**).

Sur la **Figure 4.3b**, la lithiation du graphite a lieu entre 0.5 V et 0.5 mV où la capacité réversible (ligne bleue) augmente progressivement au cours de l'étape de décharge.

Le **Tableau 4.2** présente la répartition de la perte irréversible (en %) en fonction de la gamme de potentiels pour l'électrolyte S3 et l'électrolyte S2 (cf. **sous-section 3.1.2**).

Tableau 4.2.: Taux d'irréversibilité formé (%) par rapport à la capacité irréversible totale du 1^{er} cycle pour les électrolytes S3 et S2 en fonction de la gamme de potentiel concernée.

Gamme de potentiel (vs Li ⁺ /Li)	τ_{irr} (%) de S3	τ_{irr} (%) de S2
<i>OCP</i> → 0.51 V	24	17
0.51 V → 0.2 V	42	33
0.2 V → 0.1 V	-	14
0.1 V → 0.07 V	7	36
0.07 V → 0.5 mV	27	-
<i>OCP</i> → 0.5 mV	100 (57 mAh/g)	100 (88 mAh/g)

La dégradation de l'électrolyte est présente tout au long de la polarisation de la cellule : il n'y a pas de séparation nette entre les deux phénomènes de dégradation de l'électrolyte et d'insertion du lithium. En comparant avec l'électrolyte S2, la présence de VC a permis de diminuer la capacité irréversible du 1^{er} cycle qui passe de 88 à 57 mAh/g grâce à une faible réduction de PC entre 0.5 et 0.1 V. La répartition de la perte irréversible a également changé : la dégradation de l'électrolyte avait lieu majoritairement entre 0.1 V et 0.07 V avec S2, ce qui n'est plus le cas avec S3 (zone attribuée à la formation des alkylcarbonates de lithium). Cela montre que les composés formés entre l'OCP et 0.1 V empêchent une décomposition supplémentaire de l'électrolyte entre 0.1 V et 0.5 mV. Dans la [section 4.3](#), nous discuterons plus en détails des composés formés. Matsuoka et al. [121] ont étudié l'influence de VC sur la décomposition d'électrolytes à base de EC et la formation de la SEI sur du graphite pyrolytique HOPG. Ils révèlent que VC désactive les sites réactifs sur le HOPG et empêche une décomposition supplémentaire de l'électrolyte.

4.1.3. Evolution au cours du cyclage

Nous allons suivre le comportement en cyclage d'une cellule contenant l'électrolyte S2 (sans VC) et de deux cellules contenant l'électrolyte S3 (avec VC) afin d'observer l'évolution des capacités réversibles et irréversibles. Les cellules ont été formées dans des conditions standards.

La [Figure 4.4](#) présente l'évolution de la capacité d'insertion et la capacité irréversible sur 10 cycles.

Sur la [Figure 4.4a](#), la pile S3 #1 présente une perte importante de capacité d'insertion. En ajoutant une étape de floating en fin d'insertion (maintien de la tension à 1 mV), la pile S3 #2 voit sa capacité améliorer, presque comparable à celle de l'électrolyte S2. Indépendamment du floating, l'électrolyte S3 montre une très faible capacité irréversible par cycle, inférieure à 2 mAh/g ([Figure 4.4b](#)).

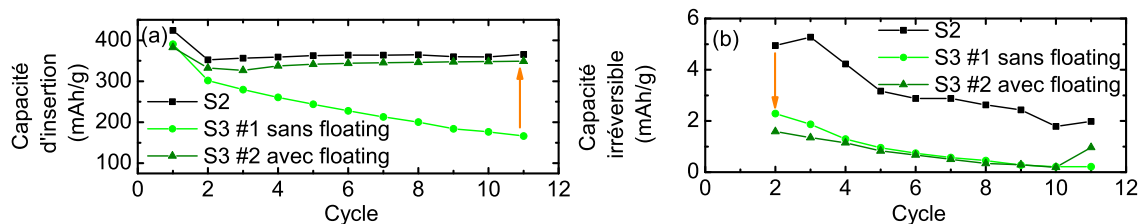


Figure 4.4.: Evolution durant le cyclage à C/10 à 25°C des capacités (a) d'insertion et (b) irréversible pour les électrolytes S2 et S3. La présence d'un floating pour l'électrolyte S3 permet de retrouver une capacité d'insertion comparable à celle de l'électrolyte S2. La capacité irréversible par cycle est très faible avec l'électrolyte S3.

Pour comprendre le rôle de cette étape de floating, il faut analyser les profils des courbes d'insertion au cours du cyclage représentées sur la [Figure 4.5](#). En l'absence de floating, le dernier plateau correspondant à la réaction $LiC_{12} \rightarrow LiC_6$ est progressivement tronqué au fur et à mesure de l'enchaînement des cycles. Cela signifie que la formation du composé LiC_6 de dernier stade n'est pas complète. L'étape de floating a lieu une fois le potentiel de coupure de 0.5 mV vs Li^+/Li atteint. A noter que la durée de ce maintien en tension est bien évidemment limitée à la durée totale de l'étape d'insertion. Dans notre cas, cela signifie que l'étape d'insertion à C/10 incluant l'application du courant C/10 et l'étape de floating n'excèdent pas 10h. Le floating à 1 mV permet de fournir l'énergie nécessaire pour maintenir l'ouverture des plans de graphène afin que le lithium continue de s'insérer. Dès le 3^e cycle, le dernier plateau de la réaction $LiC_{12} \rightarrow LiC_6$ se maintient à un potentiel de 0.07 V et garde la même allure au cours du cyclage. L'impossibilité de remplir totalement les plans de graphène proviendrait de l'importante résistance de la cellule⁴ à cause de VC, il est donc nécessaire de forcer l'insertion par l'application d'une étape de floating.

D'après le [Tableau 4.3](#), grâce à l'étape de floating, la pile S3 #2 a ainsi une capacité d'insertion presque comparable à celle de S2, tout en abaissant fortement la capacité irréversible cumulée. En présence de VC, les composés de la SEI formés lors du 1^{er} cycle sont par conséquent plus stables. L'utilisation de l'électrolyte S3 avec VC permet à la fois de minimiser la capacité irréversible lors du cycle de formation et même au cours du cyclage tout en gardant de bonnes capacités réversibles. Dans le cas de l'électrolyte S2, l'application de l'étape de floating n'est pas nécessaire puisque les capacités d'insertion atteignent pratiquement toujours la capacité théorique. Dans la littérature, il n'y a pas mention d'une perte de capacité dans des électrolytes contenant du VC car les protocoles utilisés incluent généralement l'étape de floating (protocoles CC/CV).

4. L'origine de cette résistance plus élevée n'a pas été clairement identifiée, à savoir si elle est due à l'importante résistance de la SEI du graphite ou à celle de la contre-électrode en lithium métallique.

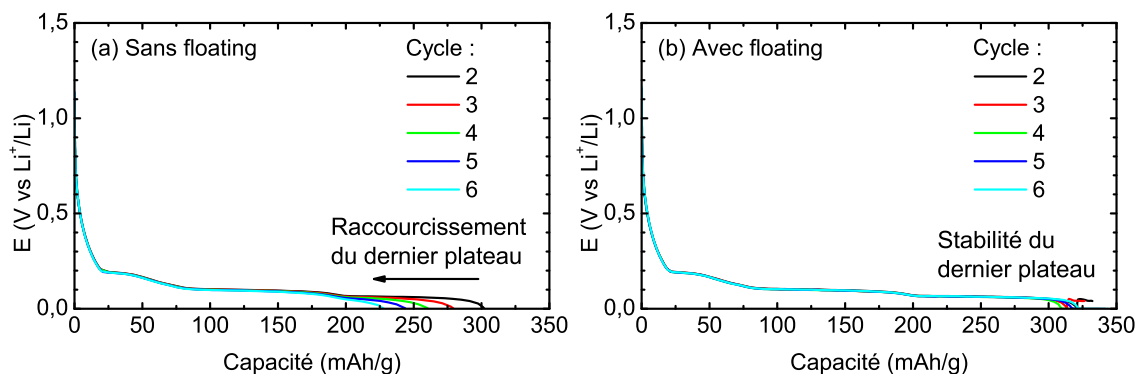


Figure 4.5.: Evolution des courbes d'insertion durant le cyclage pour l'électrolyte S3 (a) sans et (b) avec floating à 1 mV à la fin de l'étape d'insertion. En l'absence de floating, le dernier plateau de la réaction $LiC_{12} \rightarrow LiC_6$ est tronqué. L'utilisation d'un floating dès le 2^e cycle permet d'obtenir un plateau complet.

Tableau 4.3.: Capacité d'insertion, capacité irréversible cumulée et rétention de capacité après 10 cycles à C/10 pour les trois conditions testées (Electrolyte S2, Electrolyte S3#1 sans floating et Electrolyte S3#2 avec floating)

Electrolyte	$C_{ins}(11)$ (mAh/g)	$\sum C_{irr}(11)$ (mAh/g)	η (%)
S2	365	133	98
S3 #1, sans floating	166	63	45
S3 #2, avec floating	349	50	94

Au final, nous apprenons qu'en utilisant le VC comme additif électrolytique dans des conditions standards :

- La décomposition de l'électrolyte a lieu massivement durant la 1^{re} décharge du cycle de formation. L'électrolyte se décompose tout au long de la polarisation (surtout entre [OCP - 0.1 V] et entre [0.07 V - 0.5 mV]). L'insertion commence tôt à 0.5 V et augmente progressivement lorsque le potentiel diminue.
- En cyclage galvanostatique, le potentiel de réduction de VC se situe à 1.2 V. En revanche, les potentiels de EC et PC ne sont pas clairement identifiables.
- La présence de VC fait diminuer la réduction des autres solvants et donc la capacité irréversible du 1^{er} cycle.
- La SEI formée est stable et n'évolue pas durant le cyclage (sur 10 cycles). La capacité irréversible par cycle est de 1 à 2 mAh/g, nettement inférieure aux valeurs obtenues avec l'électrolyte S2 (de 2 à 9 mAh/g). Certes, la SEI doit se restructurer ou s'homogénéiser durant le cyclage mais il n'y a pas de consommation excessive d'ions lithium pour dégrader de nouvelles molécules de l'électrolyte.

Le protocole standard proposé « Décharge à 25°C, à D/40 jusqu'à 0.2 V et D/20 jusqu'à 0.5 mV puis charge à C/5 et 10 cycles à C/10 (avec floating en fin d'insertion) » est satisfaisant pour l'électrolyte S3 parce que la capacité irréversible est très faible (42 mAh/g au 1^{er} cycle et 50 mAh/g au 11^e cycle) même si la capacité

d'insertion n'atteint pas encore la capacité théorique. Les conditions de formation et de cyclage doivent donc être optimisées pour l'électrolyte S3 font l'objet de l'étude présentée dans la section suivante.

4.2. Facteurs extrinsèques influençant la SEI

Nous avons vu dans le chapitre 3 qu'en présence de l'électrolyte S2, la température et le régime de cyclage ont une influence sur la formation de la SEI. En effet, nous avons montré qu'en augmentant la température ou le régime de formation, l'insertion du lithium est favorisée par rapport à la dégradation de l'électrolyte, ce qui permet ainsi de diminuer la capacité irréversible. Or, les essais décrits précédemment ont bien mis en évidence l'impact de la présence de VC dans l'électrolyte S3 qui permet déjà de réduire la capacité irréversible.

Cependant, l'inconvénient dans l'introduction du VC est la chute de capacité durant le cyclage (bien que cette dernière soit contrôlable par l'utilisation d'un floating). L'étude des conditions expérimentales développée ci-dessous va nous permettre de comprendre l'origine de cette perte de capacité et évaluer si les effets sont similaires à ceux obtenus pour l'électrolyte S2.

Cette section se divise en deux parties :

- **sous-section 4.2.1** : Effet de la température lors du 1^{er} cycle
- **sous-section 4.2.2** : Effet des conditions expérimentales lors du cyclage.

Nous continuons de travailler dans le système Graphite/Lithium. Deux températures (25 et 40°C) et trois régimes de cyclage (C/10 à C/40) ont été testés. Le protocole est le suivant : le 1^{er} cycle à une température donnée, à D/40 entre l'OCP et 0.2 V puis D/20 jusqu'à 0.5 mV et C/5 jusqu'à 1.5 V, suivi d'un cyclage de 10 cycles à un régime donné. (L'utilisation de deux régimes pour la 1^{re} décharge est indispensable pour une comparaison rigoureuse des conditions de tests au cours desquelles la lithiation complète du graphite est atteinte.)

4.2.1. Effet de la température du 1^{er} cycle de formation

La **Figure 4.6** présente les courbes d'insertion/désinsertion du 1^{er} cycle.

Sur la **Figure 4.6a**, il y a un léger décalage entre les courbes à 25°C et à 40°C en début de décharge, sans conséquence sur la capacité irréversible. Il s'expliquerait par une chute ohmique moins importante à 40°C car la conductivité de l'électrolyte S3 est améliorée de 30% ($\sigma_{S3} = 11.73 \text{ mS/cm}$ à 25°C et $\sigma_{S3} \simeq 15 \text{ mS/cm}$ à 40°C⁵).

5. Nous n'avons pas la valeur exacte de la conductivité de S3 à 40°C. Il s'agit d'une valeur extrapolée à partir de la conductivité à 25°C. Les électrolytes à base de carbonates et LiPF₆ ont une conductivité améliorée de 30 à 40% d'après les données du fabricant Novolyte.

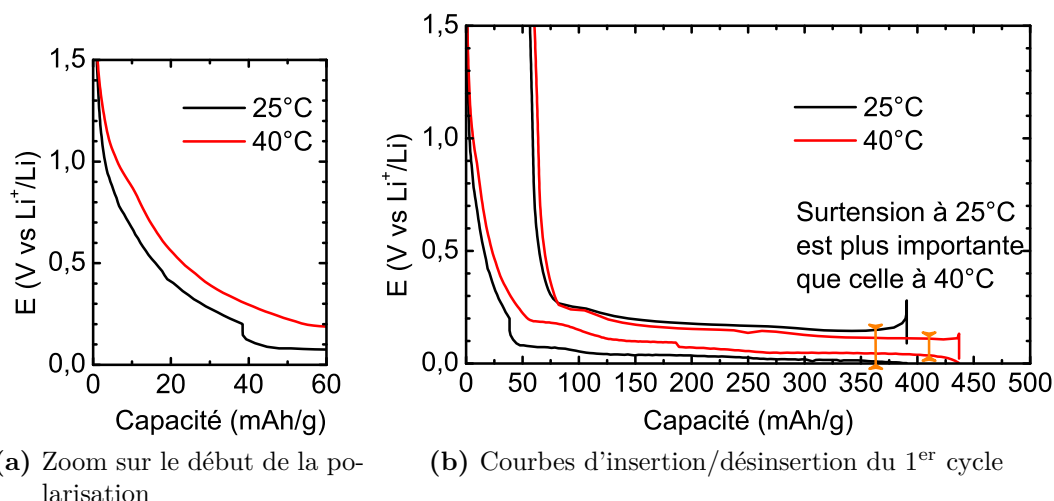


Figure 4.6.: Influence de la température sur les courbes d'insertion/désinsertion du 1^{er} cycle avec l'électrolyte S3. Les courbes sont assez proches mis à part une surtension sur les plateaux d'intercalation moins importante à 40°C (décalage d'environ 30 mV). La capacité irréversible est identique.

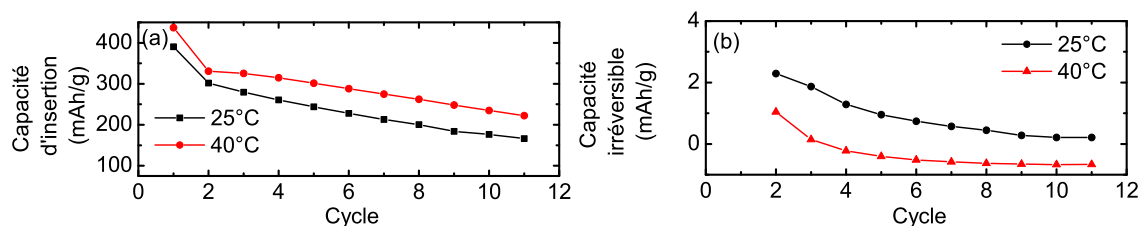


Figure 4.7.: Influence de la température du cycle de formation sur l'évolution durant le cyclage à C/10 à 25°C de (a) la capacité d'insertion et (b) la capacité irréversible pour l'électrolyte S3. Les pertes en capacité sont similaires pour les deux températures.

Sur la [Figure 4.6b](#), les profils en tension d'insertion puis de désinsertion à plus bas potentiels sont proches, exceptée la surtension entre les plateaux d'insertion en décharge et de désinsertion en charge qui est moins importante à 40°C (décalage de 30 mV contre 100 mV pour 25°C). Levi et al. [106] l'expliquent par une meilleure stabilité du composé stade 2L - LiC_{18} .

Nous avons tracé la capacité d'insertion ([Figure 4.7a](#)) et la capacité irréversible ([Figure 4.7b](#)) pour chaque cycle et cela pour les deux températures d'essai.

Sur la [Figure 4.7](#), la chute de capacité d'insertion réversible est similaire quelque soit la température à laquelle la formation a été menée. L'évolution de la capacité irréversible en cyclage est également équivalente. Considérant ces deux évolutions similaires, on peut estimer que la température de formation n'a pas influencé la qualité de la SEI pour l'électrolyte S3 considéré.

Ces résultats sont à l'opposé de ceux reportés dans la littérature qui indiquent généralement que la présence de VC améliore la cyclabilité à 40°C. Par exemple, Ota et al. [137] étudient le dépôt et la dissolution du lithium sur une électrode de nickel en utilisant l'électrolyte 1M LiPF₆ dans EC/DMC (1/1) + 2% VC et ils reportent une amélioration de la cyclabilité de leur cellules Ni/Li entre 25°C et 50°C. Nous décidons donc de déterminer quelle électrode est responsable de la mauvaise cyclabilité du système graphite/lithium dans l'électrolyte S3 en analysant les articles de la littérature concernant d'autres systèmes électrochimiques. Castro et al. [34] n'observent pas d'incompatibilité entre le graphite et l'électrolyte S3 dans un système LiFePO₄/Graphite. Par contre, Mogi et al. [124], constatent une perte de capacité de leur cellule Ni/Li dans l'électrolyte 1M LiClO₄/PC + 5% VC en comparaison avec l'électrolyte sans VC. Celle-ci est due à la formation d'un film mince et des dépôts solides sur la surface du nickel. Il apparaît donc que l'électrolyte S3 contenant à la fois le PC et le VC soit incompatible avec l'électrode de lithium métal, probablement à cause de dépôts non conducteurs sur la surface du lithium métal. Dans la suite de ce chapitre, la comparaison avec la littérature est moins évidente car il n'existe que peu d'études sur le graphite avec l'électrolyte commercial S3.

4.2.2. Effet des conditions expérimentales du cyclage

Cette partie se propose de suivre le comportement en cyclage de quelques piles bouton Graphite/Li afin d'évaluer deux niveaux de paramètres :

- un paramètre de conception : nature de l'électrolyte S2 ou S3
- un paramètre d'usage : régime de courant

Bien que la cyclabilité de cellule constituée de l'électrode négative de lithium métallique soit potentiellement impactée par le mécanisme de dépôt/dissolution de cette même électrode (elle n'est donc pas parfaitement inerte vis-à-vis de la tenue en cyclage), nous avons cependant décidé de caractériser l'électrode en graphite ainsi.

Plusieurs précautions ont été prises, tout d'abord, les piles ont été assemblées de façon identique et elles ont ensuite été testées dans des conditions parfaitement contrôlées. Par ailleurs, les régimes de courant choisis (C/40 à C/10) sont suffisamment lents pour que les densités de courant (mA/cm²) appliquées sur le lithium métallique n'impliquent pas en charge la formation accélérée de dendrites. Une évolution comparée est donc possible.

Considérant que la SEI évolue continuellement au cours du temps, les conditions de sa formation et les conditions de cyclage (en particulier le régime de courant, impliquant une durée de fonctionnement différente pour un même nombre de cycles effectués) peuvent permettre de discerner entre une SEI stable ou instable.

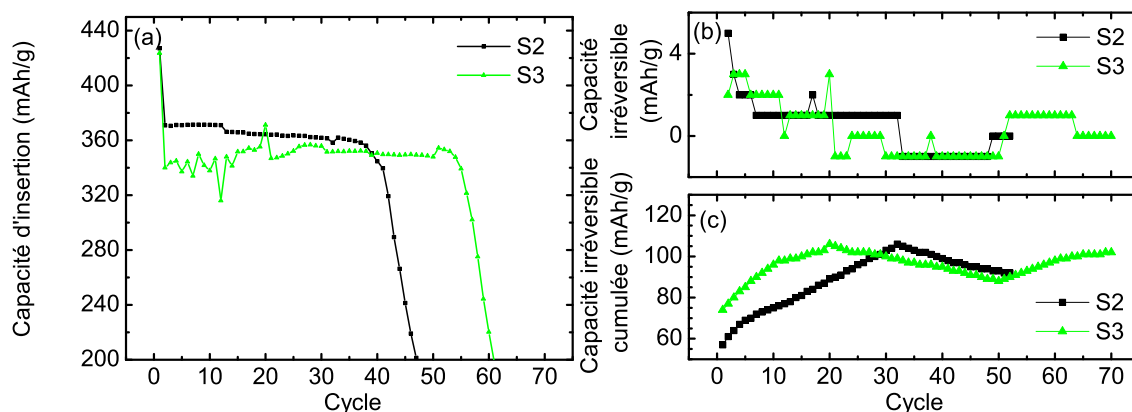


Figure 4.8.: Evolution durant le cyclage à 40°C de (a) la capacité d'insertion, (b) la capacité irréversible et (c) la capacité irréversible cumulée pour les électrolytes S2 et S3. Pour l'électrolyte S3, la capacité d'insertion fluctue énormément sur une vingtaine de cycle avant de se stabiliser à 350 mAh/g. La cyclabilité est meilleure que l'électrolyte S2. La capacité irréversible atteint parfois des valeurs négatives car la capacité de désinsertion est supérieure à la capacité d'insertion.

4.2.2.1. Nature de l'électrolyte - cyclage à 40°C

Le comportement en cyclage à 40°C des cellules constituées avec l'électrolyte S3 (1 M LiPF₆ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.) + 2% VC) a été comparé avec le comportement des cellules assemblées avec l'électrolyte S2 (1 M LiPF₆ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.)). Les piles testées ont été formées suivant le protocole standard à 40°C.

La **Figure 4.8** trace l'évolution des capacités réversibles (en insertion), irréversibles (non cumulées et cumulées) en fonction du nombre de cycles.

Le protocole de cyclage est : décharge/charge à 40°C, régime C/10 entre les bornes de tension [1.5 V – 0.5 mV], aucune phase de floating n'a été appliquée.⁶ A noter que les piles constituées avec l'électrolyte S3 formées à 20°C ont montré des performances en cyclage très erratiques. La reproductibilité des résultats a été insuffisante pour que les données soient exploitables.

Sur la **Figure 4.8a**, les capacités déchargées des cellules avec les électrolytes S2 et S3 sont tracées en fonction du nombre de cycles. La capacité d'insertion de la cellule avec S3 fluctue sur une vingtaine de cycles puis se stabilise à 350 mAh/g. Bien que sa capacité d'insertion soit plus faible que celle de la cellule avec S2, sa cyclabilité est nettement meilleure et atteint 60 cycles. En parallèle, les capacités irréversibles ont été tracées sur la **Figure 4.8b**. Elles fluctuent également et atteignent même des

6. L'étape de floating n'est pas utilisée afin de vérifier si le cyclage à 40°C peut permettre d'améliorer l'insertion du lithium en particulier en fin de lithiation.

valeurs négatives, ce qui donne des capacités irréversibles cumulées décroissantes (**Figure 4.8c**). Cela signifie que la capacité de la pile en décharge (insertion du lithium dans le graphite/dissolution du lithium de l'électrode négative) est supérieure à la capacité de la pile en charge (désinsertion du lithium dans le graphite/dépôt du lithium sur l'électrode négative).

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces capacités en charge supérieures à ces capacités en décharge :

1. Conditions de charge et de décharge (courant, température) non parfaitement contrôlées
2. Délithiation de certaines particules du graphite lithiées au 1^{er} cycle qui redevennent actives électrochimiquement après une vingtaine de cycles
3. Dépôt de lithium de forme dendritique sur le lithium qui se déconnecte de la surface du lithium (perte de matière échangeable)

La première hypothèse n'est pas retenue car les conditions de cyclage n'ont pas été modifiées au cours de l'essai. L'hypothèse 2 reste peu probable considérant que l'électrode composite de graphite contient des particules actives interconnectées dans un réseau percolant. La déconnexion des particules de ce réseau percolant peut être possible par l'accroissement de la couche SEI en surface mais la reconnexion de telles particules « isolées » est peu probable. Par contre, l'hypothèse 3 est tout à fait envisageable. L'apparition de ce phénomène est nettement visible sur la **Figure 4.8c** à partir du 20^e cycle pour la cellule avec l'électrolyte S3 et du 30^e cycle pour la cellule avec l'électrolyte S2, avec une évolution identique pour les deux piles, ce qui laisse donc supposer un mécanisme identique au sein des deux cellules. Dès lors, le comportement des piles n'est plus exploitable. Quoiqu'il en soit, l'analyse de l'évolution de la capacité irréversible cumulée en début de cyclage montre une stabilisation rapide dès le 10^e cycle pour la cellule avec l'électrolyte S3, mettant en évidence l'obtention d'un état stable des interfaces au sein de la cellule.

4.2.2.2. Régime de cyclage

Dans cette partie, nous allons regarder l'influence du régime de cyclage. Ici, les piles ont été formées à 25°C avec un protocole standard. L'électrolyte utilisé est S3. Les régimes de cyclage testés varient de C/10 à C/40. Le protocole de cyclage est : décharge/charge à régime C/10 entre les bornes de tension [1.5 V – 0.5 mV] avec une phase de floating (1 mV jusqu'à $I < 100\mu\text{A}$) appliquée en fin de décharge.

La **Figure 4.9** trace l'évolution des capacités réversibles (en insertion), irréversibles (non cumulées et cumulées) en fonction du nombre de cycle et permet d'évaluer la cyclabilité de l'électrode composite de graphite, considérant le régime de courant appliqué.

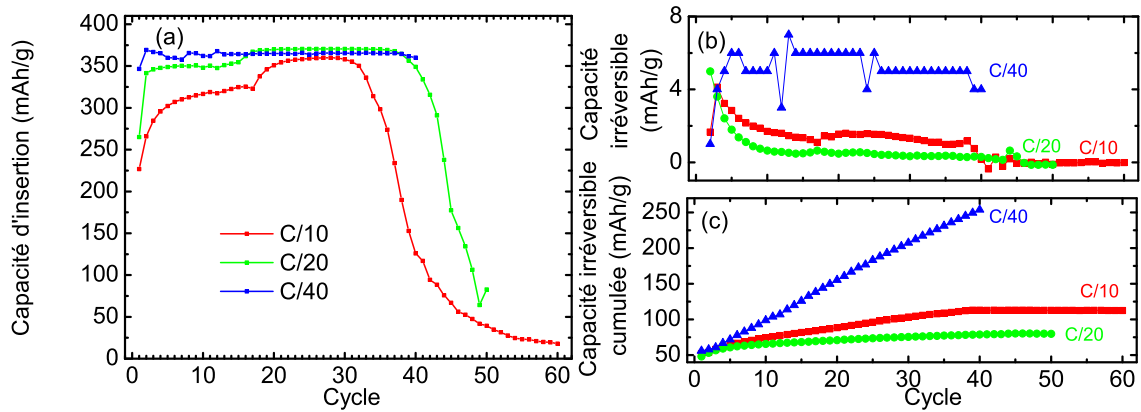


Figure 4.9.: Influence du régime de cyclage (C/10 à C/40) sur (a) la capacité d'insertion, (b) la capacité irréversible et (c) la capacité irréversible cumulée durant le cyclage. Plus le régime est lent, plus la capacité d'insertion est stable rapidement mais en contrepartie, une importante capacité irréversible est générée au cours du cyclage.

Il faut noter à nouveau que le lot des piles utilisées pour le cyclage à C/10 a été marqué par un manque de reproductibilité. Les capacités d'insertion ont fluctué entre 300 à 350 mAh/g. Sur la [Figure 4.9](#), la pile de référence pour le cyclage à C/10 présentée est celle qui a montré la meilleure cyclabilité. Pour les autres conditions, la reproductibilité des lots était meilleure. On observe que le cyclage à C/40 permet d'atteindre dès le début du cyclage une capacité d'insertion stable à 365 mAh/g. En contrepartie, ce régime génère une capacité irréversible élevée tout au long du cyclage (entre 4 - 6 mAh/g contre 2 mAh/g pour les autres conditions).

On constate une meilleure cyclabilité du graphite pour le régime le plus lent (C/40) que nous pouvons attribuer soit :

- à une meilleure stabilité de la structure d'insertion du graphite : l'effort porté sur la structure planaire (écartement des plans) pouvant être produit lorsque les ions lithium arrivent à des vitesses lentes
- à un dépôt de lithium plus homogène sur l'électrode de Li conduisant à limiter la formation de dendrites.

La chute brutale de capacité se produit de plus en plus tard considérant le nombre de cycles effectué du régime le plus rapide au plus lent, confirmant l'hypothèse de la formation de dendrites de moins en moins favorisée.

La [Figure 4.10](#) présente l'évolution de la capacité d'insertion en fonction de la durée de cyclage cumulée à laquelle les piles sont soumises durant les étapes de décharge, de floating et de charge.

Le cyclage à C/40 a duré plus longtemps ce qui permet aux interfaces des matériaux de se stabiliser avant qu'ils ne soient sollicités. Harlow et al. [78] montrent que

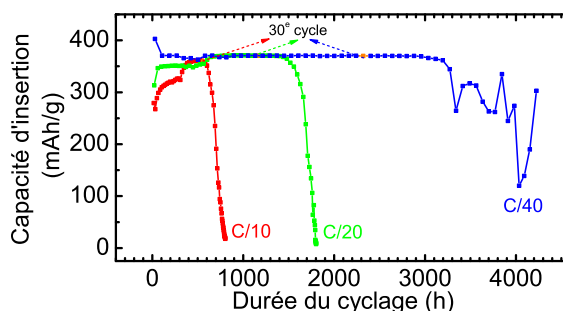


Figure 4.10.: Evolution de la capacité d'insertion en fonction du temps de cyclage pour trois régimes de cyclage. Le temps de cyclage correspond à la somme des temps de décharge, floating et de charge.

les cellules qui ne sont pas sollicitées immédiatement après leur formation ont de meilleures performances.

Nous présentons ici un exemple d'images MEB obtenues sur les électrodes de graphite (Figure 4.11). Il s'agit ici des particules de graphite de l'électrode cyclée à C/10.

Les particules apparaissent visuellement intactes sur l'électrode après 10 cycles (Figure 4.11a). L'électrode de graphite après 10 cycles à C/10 ne possède pas de couche visible par le MEB (Figure 4.11b). Après 60 cycles, les particules sont davantage cassées car le bord des particules apparaît blanc, i.e. moins conducteur car il y a moins de feuillets de graphène empilés (Figure 4.11c). De plus, une couche uniforme est présente sur les particules de graphite (Figure 4.11d). Une caractérisation par MET n'a pas pu être menée sur ces échantillons afin d'évaluer l'état individuel des bords de grains. Mais a priori, on peut supposer que la capacité d'insertion du graphite est conservée. Par contre, lors du démontage, l'observation de l'électrode de lithium fait état de la présence de dépôt noir en surface, dépôts également visibles sur le séparateur et dans l'électrolyte restant. Nous confirmons ainsi que la chute brutale de capacité en fin de cyclage est bien attribuable au lithium métallique (dendrites, surconsommation de lithium non délivrable).

Pour les régimes de cyclage à C/20 et C/40, nous avons constaté que les électrodes observées après 10 cycles présentaient une légère couche en surface, assez semblable à celle de de la Figure 4.11b. Dès le début du cyclage, le film SEI est donc déjà observable, induisant une meilleure stabilité de l'interface.

Malgré les difficultés de reproductibilité constatées, nous avons pu montrer :

- une diminution de la capacité irréversible lors du 1^{er} cycle
- une diminution de la capacité irréversible cumulée
- une meilleure cyclabilité (35 - 45 cycles contre 20 - 30 cycles pour l'électrolyte S2) (cf. paragraphe 3.2.2.2).

Nous avons également montré que le protocole d'usage a un impact sur les perfor-

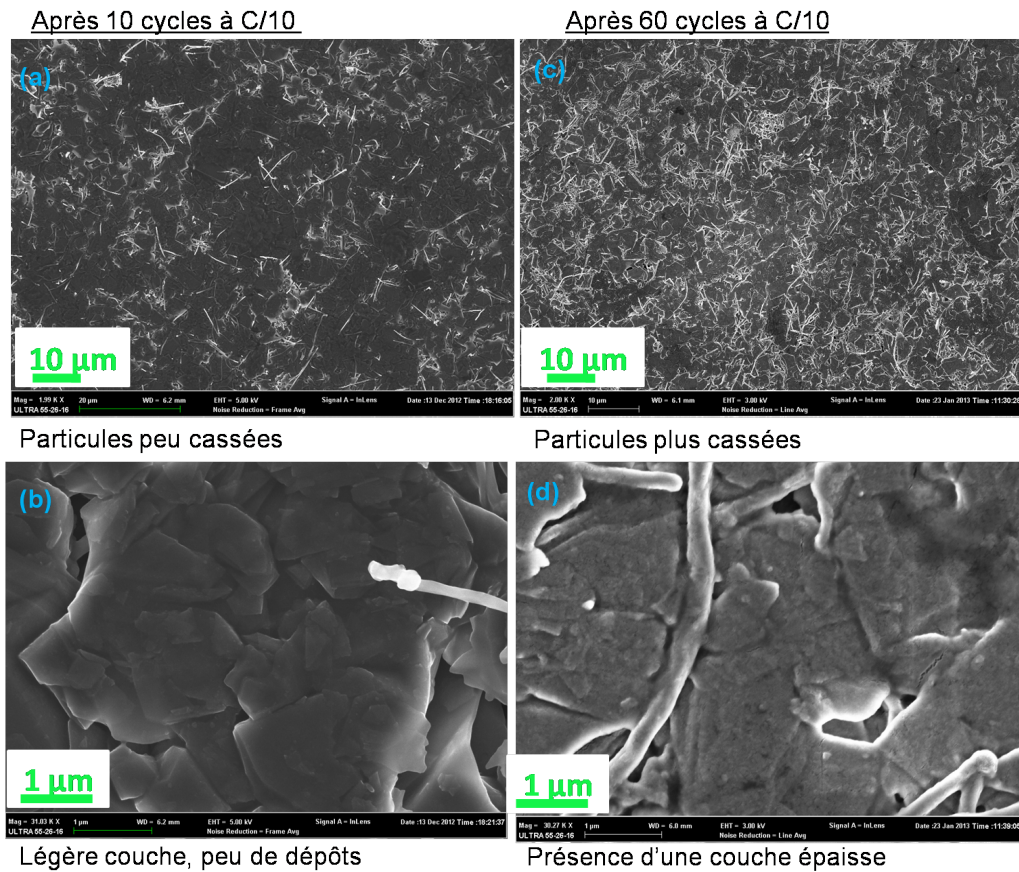


Figure 4.11.: Images MEB des particules de graphite à l'état délithié sur un plan large et un plan serré après (a), (b) 10 cycles et (c), (d) 60 cycles à C/10. Après 10 cycles, les particules présentent un aspect en surface équivalent à un graphite non formé. La couche de SEI est extrêmement fine et n'est pas visible par cette technique. Elle devient visible après un nombre de cycle plus élevé (60 cycles) et les particules sont davantage fracturées sur les bords.

mances du graphite. Une phase de stabilisation de la SEI (régime lent/calendaire) permet d'obtenir de meilleures performances.

Dans la section suivante, nous essaierons de mieux comprendre quel est l'impact du VC sur les réactions de dégradation de l'électrolyte et les réactions d'intercalation du lithium dans le graphite, en utilisant l'analyse chimique de surface en XPS et la spectroscopie d'impédance.

Tableau 4.4.: Composition élémentaire des 4 échantillons de graphite à différentes étapes de cyclage

N°	Cycle	Etat graphite	O	C	F	Li	P
1	0	délithié	10.6	89.4	0	0	0
2	1	lithié	15.8	64.6	8.1	11.5	0
3	1	délithié	11.8	34	21.5	31.8	0.9
4	11	lithié	20.5	34.2	22.3	18.6	2.5

4.3. Caractéristiques de la SEI (résistance, composition, comportement durant le cyclage)

Ce chapitre se propose de caractériser la SEI sur un plan chimique (par XPS pour déterminer sa composition chimique) et électrique (résistance électrochimique).

4.3.1. Analyse XPS

Quatre échantillons de graphite ont été analysés dont une électrode neuve qui n'a pas été montée en pile et trois électrodes ayant subies un cyclage (une totalement lithiée lors du 1^{er} cycle, une totalement délithiée lors du 1^{er} cycle et une totalement lithiée lors du 11^e cycle). Un protocole standard de formation et de cyclage a été appliqué en présence de l'électrolyte S3.⁷

Le **Tableau 4.4** donne la composition élémentaire obtenue à partir des spectres de survol réalisés sur les échantillons.

La SEI s'enrichit davantage de composés inorganiques (F, Li et P) que de composés organiques (O) au cours du cyclage.

La **Figure 4.12** présente les spectres C 1s, O 1s, F 1s, P 2p et Li 1s de l'électrode de graphite à différentes étapes du cyclage.

Les spectres du carbone, fluor et phosphore nous donnent des informations sur les composés de la SEI. Le spectre de l'oxygène met en évidence la présence de produits spécifiques à la dégradation de VC, sans que nous puissions les identifier clairement. En effet, sur les spectres de l'oxygène et du lithium, les énergies de liaison des espèces contenant de l'oxygène et du lithium sont proches ce qui rend leur identification difficile.

Spectre C 1s

Sur le spectre de l'échantillon neuf (a), on observe un pic fin et intense à 284.5 eV attribué au graphite [56]. L'intensité relative de ce pic par rapport aux autres contributions sur chacun des spectres (b), (c) et (d) permet de suivre l'épaisseur de

7. Les électrodes de graphite extraites des piles ont été préalablement rincées à la DMC.

4.3 Caractéristiques de la SEI (résistance, composition, comportement durant le cyclage)

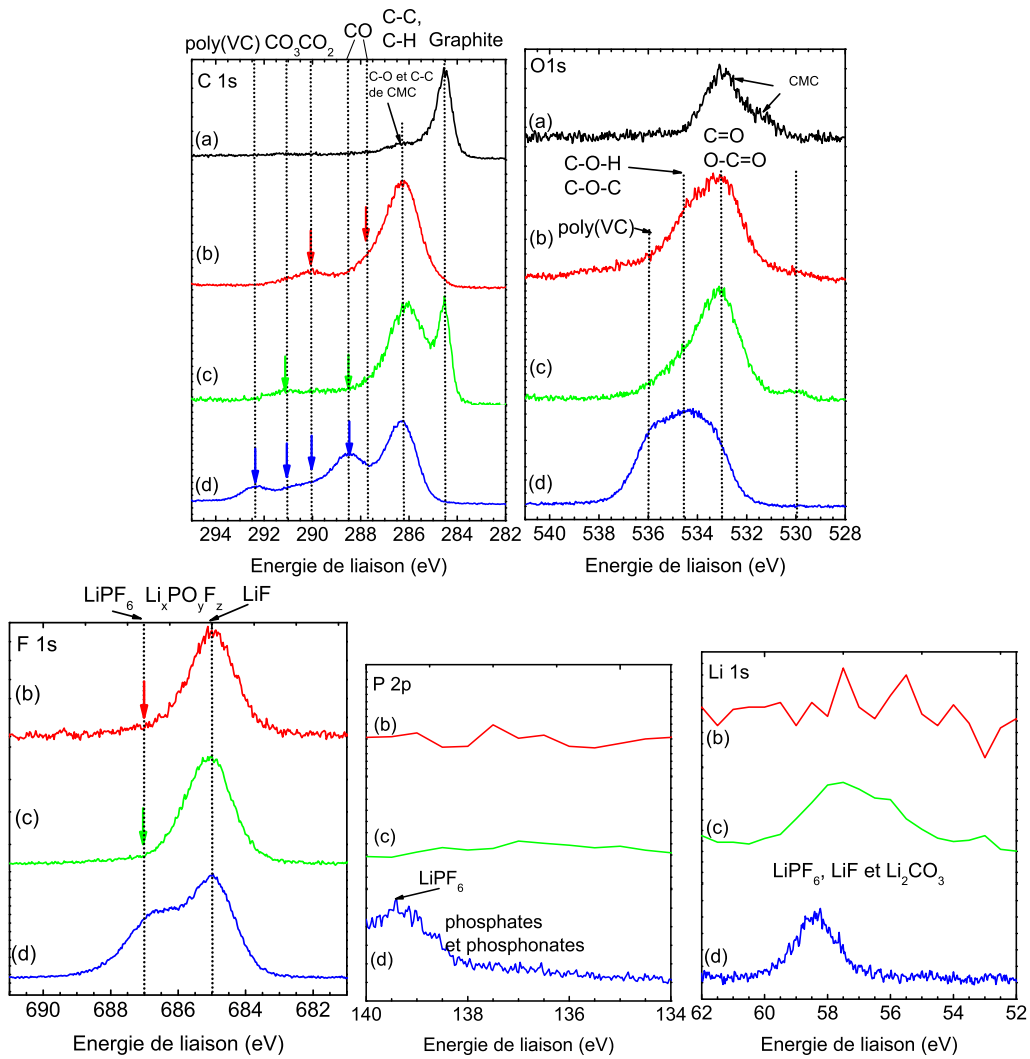


Figure 4.12.: Spectres XPS C 1s, O 1s, F 1s, P 2p et Li 1s de l'électrode de graphite à différents états : (a) neuve, (b) lithié lors du 1^{er} cycle, (c) délithié lors du 1^{er} cycle et (d) lithié lors du 11^e cycle. (Les spectres (b) et (c) du phosphore et du lithium proviennent des données du spectre de survol.) Les flèches indiquent la présence d'un pic visible lors de la simulation des spectres. Les produits de décomposition de VC type poly(VC) sont visibles sur les spectres C 1s et O 1s.

la SEI. Elle dépend de l'état de charge et du nombre de cycles : elle est plus épaisse à l'état lithié qu'à l'état délithié et elle s'épaissit durant le cyclage.

A l'état lithié du 1^{er} cycle, un pic large est présent à 287.5 eV, attribué à des composés C - C, C - H et à une faible proportion de composés C - O, C = O.

A l'état délithié du 1^{er} cycle, les mêmes composés à base de C - C, C - H, C - O et C = O sont présents sur le graphite.

Après cyclage, on distingue clairement plusieurs contributions à :

- 286.2 eV ($C - C$, $C - H$) : les diverses chaînes carbonées [56]
- 288 eV ($C - O$) : $ROLi$, les poly(oxyde d'éthylène) $(-O - \underline{C}H_2 - \underline{C}H_2 - O -)_n$ [3, 4], les alkylcarbonates de lithium $R - \underline{C}H_2 - O - CO_2Li$
- 290 eV ($C = O$, CO_2) : les oxalates $R - (\underline{C} = O) - R$ [102] et les esters $O - \underline{C} - O$
- 291 eV (CO_3) : les alkylcarbonates de lithium $R - O - \underline{C}O_2Li$, [3, 20, 102, 216, 218], et les sels de lithium $Li_2\underline{C}O_3$ [3, 102, 216].

Le spectre (d) montre une augmentation relative importante de ces composés à base d'oxygène contenant les liaisons $C - O$, CO_2 et l'apparition d'un pic à 292.4 eV attribué aux poly(carbonates de vinylène) : poly(VC) [136]. Le Tableau 4.4 confirme une diminution de la proportion de carbone par rapport aux autres éléments.

Spectre O 1s

Les énergies des liaisons $C - O$, $C = O$, $O - C = O$, CO_3 , $C - O - H$ et $C - O - C$ étant très proches, il est difficile de pouvoir les identifier clairement sur un spectre O 1s. Les spectres (b) et (c) sont assez semblables bien que le spectre (b) soit plus large. Par contre, le spectre (d) est clairement plus large que le spectre (c) et relativement comparable à (b) et montre une forte contribution à haute énergie à 536 eV, caractéristique des produits de dégradation de VC. El Ouatani et al. [58] reportent également cette signature caractéristique d'un ou de plusieurs composés issus de la dégradation ou de la co-dégradation de VC. Cela confirme la formation de différents composés à base d'oxygène au cours du cyclage. En couplant les techniques de RMN, XPS, FT-IR, TOF-SIMS, Ota et al. [136] ont réussi à déterminer les produits de décomposition de VC. Ils reportent des polymères tels que le poly(VC), le polyacétyle et des oligomères dont les motifs de répétition sont le vinylène et le carbonate de vinylène et des alkylcarbonates de lithium comme le dicarbonate de vinylène de lithium $(CHOCO_2Li)_2$, le dicarbonate de divinylène de lithium $(CH = CHOCO_2Li)_2$, le dialkoxide de divinylène de lithium $(CH = CHOLi)_2$ et le carboxylate de lithium $RCOOLi$. A noter qu'une contribution à 530 eV apparaît sur les spectres (b) et (c) qui peut être attribuée à l'oxyde de lithium Li_2O [115].

Spectre F 1s

Le spectre du fluor est composé de deux pics : $LiPF_6$ à 685 eV et LiF à 687 eV. Les spectres (b) et (c) sont semblables avec un pic de LiF très intense par rapport à $LiPF_6$ [103, 129]. La quantité de LiF a fortement augmenté lors de la délithiation d'après le Tableau 4.4, suggérant la présence de LiF au plus près des couches de graphite. Au cours du cyclage, la proportion relative de $LiPF_6$ a augmenté.

Spectre P 2p

Le spectre du phosphore de l'échantillon (d) est composé de deux pics : le premier pic à 138-140 eV correspond à $LiPF_6$ et le deuxième pic à 136 eV regroupe des phosphates PO_4^{3-} ou $OP(OR)_3$ et des phosphonates $OP(OR)_2(R)$.

Bilan

A partir de ces quatre échantillons, nous pouvons conclure :

- Les produits issus de la dégradation de l'électrolyte se retrouvent à la surface du graphite : ce sont essentiellement des composés organiques comme ROLi, les poly(oxyde d'éthylène) $(-O-CH_2-CH_2-O-)_n$, les alkylcarbonates de lithium $R-CH_2-O-CO_2Li$ et les oxalates $R-(C=O)-R$ et des composés inorganiques $LiPF_6$, LiF , phosphates, phosphonates et Li_2CO_3 .⁸
- La SEI s'épaissit et s'amincit lors du 1^{er} cycle puis s'épaissit de nouveau durant le cyclage. Elle se dépose et se redissout au fil des cycles. Elle semble également plus fine que celle en présence de l'électrolyte S2 (cf. spectres C 1s à l'état délithié).
- La couche de SEI proche du graphite contient beaucoup F, Li, P.
- Durant le cyclage, des composés à base d'oxygène (organiques et inorganiques) se forment davantage tandis que des composés contenant des liaisons C-C ou C-H sont moins présents.
- L'allure du spectre O 1s est typiquement lié à la dégradation de VC dont les produits formés possèdent différents environnements pour l'oxygène (des liaisons carbone-oxygène et phosphore-oxygène) et du LiF.

4.3.2. Couplage cyclage galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimiques (GC-EIS)

4.3.2.1. Durant le 1^{er} cycle de formation

Les caractérisations ont été menées au cours de la formation et à chaque fin de décharge au cours du cyclage (cf. protocole en [section A.2](#)).

Durant la 1^{re} décharge de la cellule, une mesure d'impédance a été effectuée à différentes profondeurs de décharge. Les potentiels d'arrêt correspondent à des étapes clés de la formation : après la réduction de VC, EC et PC et lors de la formation des composés LiC_{32} (stade 3), LiC_{12} (stade 2), et LiC_6 (stade 1) Ces valeurs des potentiels et la durée d'application des courants imposés ont été déterminés préalablement à partir d'une cellule de référence ayant subi une formation à 25°C à un régime de D/40 pendant 40h. L'électrolyte utilisé est S3.

La [Figure 4.13](#) représente le profil de tension en fonction du temps, de la décharge à D/40. La décharge a été interrompue à différents potentiels puis une phase de relaxation de 3 h maximum a été réalisée avant de procéder à des mesures EIS. La relaxation en tension est très importante au premier palier de potentiel à 0.85 V. Pour les paliers suivants, la relaxation est plus modérée, le système électrochimique est plus stable.

8. Ces échantillons étant rincés, seuls les composés non solubles dans la DMC à savoir des alkylcarbonates de lithium et divers sels de lithium restent présents. De plus, comme il n'est pas possible de déconvoluer le spectre du lithium, certaines espèces Li_2O , $LiOH$ qui ont été identifiées dans la littérature par d'autres techniques n'ont pas été clairement identifiées par les analyses XPS.

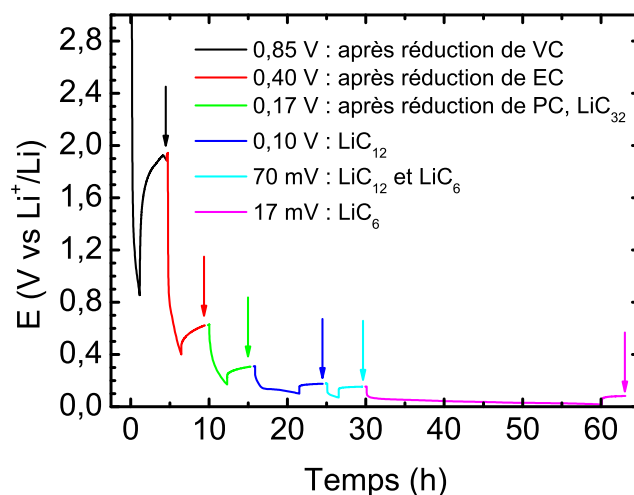


Figure 4.13.: Profil en tension du couplage GC-EIS à un régime de D/40 avec l'électrolyte S3. Les flèches indiquent la réalisation des mesures EIS (Durée et valeurs de potentiels dans le [Tableau A.1](#) de l'annexe). Les potentiels atteints correspondent à des états caractéristiques de la formation de la SEI et des composés lithiés de graphite. La relaxation est très importante lorsque le potentiel de 0.85 V est atteint. Elle est plus modérée pour les autres potentiels.

La [Figure 4.14](#) présente les diagrammes de Nyquist obtenus, répartis en trois groupes ⁹ :

- [Figure 4.14a](#) : le spectre d'impédance obtenu à 0.85 V
- [Figure 4.14b](#) : les spectres d'impédance mesurés à 0.40 et 0.17 V
- [Figure 4.14c](#) : les spectres d'impédance obtenus à 0.10 V, 74 mV et 17 mV.

On constate que :

- Le spectre à 0.85 V présente trois contributions : une résistance série due à l'électrolyte et aux contacts, un 1^{er} demi-cercle à haute fréquence (600 Hz) attribué à l'interface graphite/collecteur de courant, un 2nd demi-cercle à haute fréquence (100 Hz) lié à la SEI et une droite à basse fréquence liée au phénomène d'électrode bloquante (absence de transfert de charge) .
- A 0.40 V et pour les états de charge plus faibles, une nouvelle contribution apparaît à basse fréquence (3 Hz), il s'agit du transfert de charge indiquant le début de la lithiation.
- La taille des demi-cercles diminuent progressivement lorsque la tension diminue.

Une SEI très résistive est déjà présente sur le spectre à 0.85 V et donc existe pour des potentiels supérieurs à 0.85 V. L'insertion du lithium dans le graphite débute bien parallèlement à la décomposition de l'électrolyte entre 0.85 et 0.40 V. La SEI

⁹. Pour rappel : le choix des circuits équivalents, l'attribution des phénomènes et la simulation des spectres ont été expliqués dans la section [sous-section 2.2.3](#).

4.3 Caractéristiques de la SEI (résistance, composition, comportement durant le cyclage)

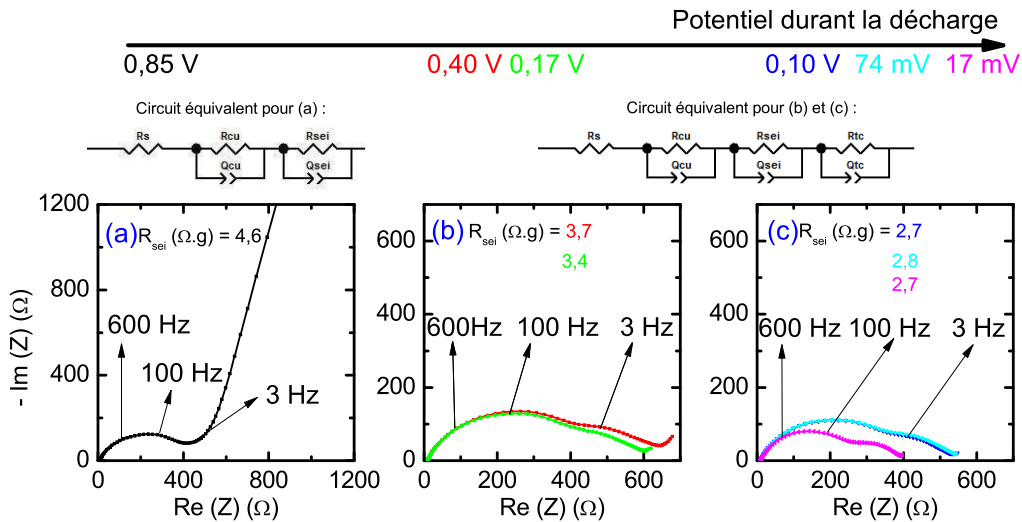


Figure 4.14.: Diagrammes de Nyquist durant la 1^{re} étape de décharge à D/40 (formation SEI + insertion Li^+) avec l'électrolyte S3 accompagnés des fréquences caractéristiques des phénomènes, des résistances R_{SEI} obtenues après simulation et des circuits équivalents. (a) Formation de la SEI (b) Apparition du transfert de charge indiquant le début de la lithiation (c) Suite de la lithiation et diminution de la résistance de la SEI

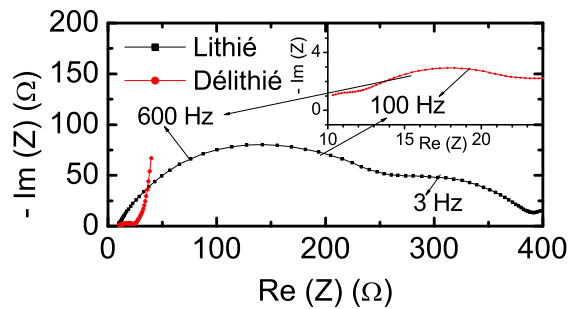


Figure 4.15.: Comparaison des diagrammes de Nyquist du 1^{er} cycle de formation à l'état lithié et délithié (zoom sur le spectre à l'état délithié en haut). A l'état délithié, la résistance de la SEI a diminué d'un facteur 10 et le transfert de charge est absent (puisque la délithiation est totale).

devient légèrement moins résistive durant la 1^{re} décharge de la demi-pile, surtout lors de la formation de LiC_{12} . Avec l'électrolyte utilisé S3, la présence de VC conduit à une faible décomposition des solvants sur la gamme de potentiels étudiée ($C_{irr} = 61 \text{ mAh/g}$ pour la cellule testée en GC-EIS) et explique que la résistance de la SEI diminue légèrement.

La **Figure 4.15** compare les diagrammes de Nyquist à l'état lithié (en fin de décharge à 17 mV) et à l'état délithié (en fin de charge à 1.5 V).

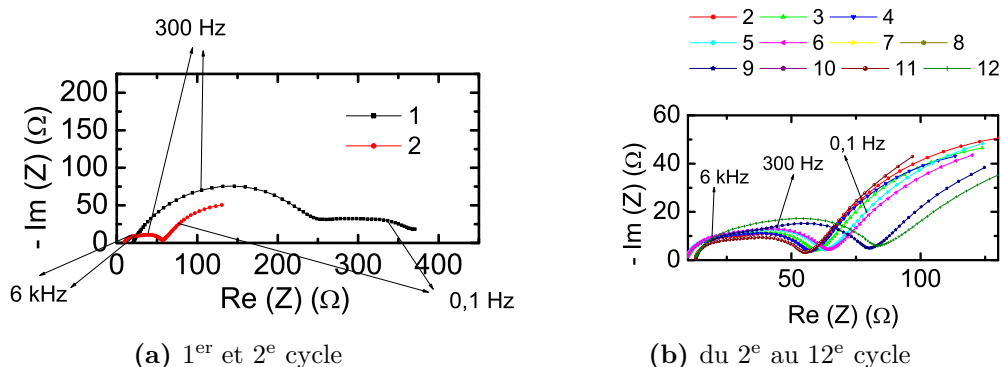


Figure 4.16.: Evolution durant un cyclage des diagrammes de Nyquist pour des piles formées à D/40 en présence de l'électrolyte S3. La résistance de la SEI diminue fortement entre le 1^{er} et le 2^e cycle. Elle reste ensuite stable jusqu'au 12^e cycle.

Après délithiation, la SEI (demi-cercle à 600 Hz) devient moins résistive et le transfert de charge est absent (puisque la délithiation est totale). En effet, durant cette étape, la SEI se dissout partiellement et les composés restants sont peu résistifs.

4.3.2.2. Durant le cyclage

Lors d'essais de cyclage à C/10, nous avons suivi l'évolution des diagrammes de Nyquist. Les mesures d'impédance ont été réalisées en fin d'insertion (graphite lithié) après stabilisation du potentiel des piles.

L'ensemble des diagrammes de Nyquist est présenté dans la [Figure 4.16](#).

Sur la [Figure 4.16a](#), les spectres du 1^{er} et du 2^e cycle en fin d'insertion sont totalement différents, à la fois dans l'allure et dans la taille des demi-cercles. Pour le 2^e cycle à C/10, la résistance de la SEI diminue mais engendre une augmentation considérable du transfert de charge .

Sur la [Figure 4.16b](#), les diagrammes de Nyquist des cycles 2 à 12 montrent peu de changement $R_{SEI}(12) = 0.60 \Omega.g$.

Contrairement à l'électrolyte S2, la résistance de la SEI n'évolue plus à l'état lithié à partir du 2^e cycle prouve que la couche formée est plus stable (cf. [paragraphe 3.3.3.3](#)). On remarquera l'importance de la résistance de transfert de charge qui peut expliquer l'importante surtension sur les courbes de décharge/charge entre 200 mV et 0.5 mV (cf. [Figure 4.2](#)).

4.3.2.3. Bilan de l'impédance

La spectroscopie d'impédance permet d'expliquer les comportements observés en cyclage galvanostatique. En recoupant ces données avec celles obtenues pour l'électrolyte S2, on constate que :

- Après le 1^{er} cycle de formation, on peut supposer que la SEI est plus résistive pour l'électrolyte S3 par rapport à l'électrolyte S2 ($2.7 \Omega.g$ vs $0.5 \Omega.g$). La SEI est probablement mieux structurée et efficace suite à la décomposition de VC.
- La formation de la SEI se déroule principalement lors du 1^{er} cycle de formation. La couche ainsi formée n'a besoin que d'un 2^e cycle pour se stabiliser (contre 7 pour l'électrolyte S2).

Nous restons prudents concernant l'interprétation des résultats issus de l'impédance car nous connaissons l'incompatibilité de l'électrolyte S3 avec le lithium dans des conditions standards d'utilisation. En effet, Mogi et al. [124] reportent une interface lithium/électrolyte très résistive dans une composition d'électrolyte comparable (1M LiClO₄ dans PC + 5% VC). De plus, peu d'études existent concernant le système Graphite/Lithium en présence d'un électrolyte contenant à la fois PC et l'additif VC. Travailler dans une cellule à trois électrodes aurait pu mettre en évidence la contribution de la contre-électrode de lithium qui pose problème ici.

Le couplage GC-EIS et l'analyse XPS confirment donc que la SEI se forme en plusieurs étapes durant l'étape de lithiation, se dissout durant l'étape de délithiation et se stabilise rapidement. Il semble que l'additif VC aide à la formation d'un film stable et efficace avec un bon ratio et une bonne répartition des composés organiques et inorganiques.

4.4. Modèle de formation et d'évolution de la SEI

Le [Tableau 4.5](#) résume les principales observations en EIS, MEB et XPS.

Sur la [Figure 4.17](#), nous présentons un modèle pour expliquer la formation de la SEI sur une particule de graphite. Ce modèle n'est représentatif que d'une électrode de graphite composée de particules P et F (ratio 50/50) en présence de l'électrolyte 1M LiPF₆ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.) + 2% VC.

Lors du 1^{er} cycle de formation :

0.85 V L'électrolyte a déjà commencé à se dégrader (VC se réduit à 1.2 V) : la SEI est très résistive (présence de composés inorganiques Li₂CO₃ provenant de la production de CO₂). La molécule VC est un carbonate cyclique contenant une double liaison C=C. En se basant sur des calculs DFT, Wang et al. [189] montrent que l'ouverture du cycle de la molécule VC crée un intermédiaire plus stable que celui provenant de la molécule EC. Cet intermédiaire subira soit

Tableau 4.5.: Synthèse des observations GC, XPS et EIS dans le cas d'une formation et d'un cyclage standard pour l'électrolyte S3

	GC	XPS	EIS	Comparaison avec S2
Etape d'insertion	Pas d'épaulement, VC se réduit avant EC et PC	Disparition du pic du graphite et enrichissement en LiF et en composés avec oxygène	SEI très résistive	SEI issue de la décomposition de VC
Etape de désinsertion	Faible capacité irréversible	Réapparition du pic de graphite et présence de Li, F, P	SEI beaucoup moins résistive	SEI plus fine
Après cyclage	Faible capacité irréversible cumulée	Disparition du pic du graphite, plus de LiF et de composés avec oxygène, moins de composés avec C-C et C-H visibles	SEI moins résistive, stable à partir du 2 ^e cycle	Particules en bon état (MEB)

une série de réactions qui créera un film plus efficace que l'intermédiaire issu de EC, soit il activera la réduction de EC sans être consommé. La molécule de VC réduite se décompose pour former un radical anion en passant une barrière énergétique de 20 kcal/mol et le radical anion génère des produits dont majoritairement des alkylcarbonates de lithium non saturés. Dans la littérature, les auteurs optent plutôt pour la formation d'un film efficace issu de la décomposition de VC. Ainsi, Aurbach et al. [9] proposent que VC se polymérise sur la surface lithiée du graphite formant des poly(alkylcarbonates de lithium) qui suppriment à la fois la réduction des solvants et du sel. Ota et al. [137] reportent que la présence de VC dans les électrolytes à base de EC cause une diminution des gaz provenant de la décomposition de EC comme C₂H₄, CH₄ ou CO et une augmentation de la production de CO₂.

0.4 V et 0.17 V La décomposition de l'électrolyte se poursuit. La lithiation s'établit facilement avec la formation du composé LiC_{32} . La SEI est moins résistive par la présence de composés organiques (bandes rouges) et/ou l'écartement des plans de graphène.

0.1 V Suite de la lithiation avec formation du composé LiC_{12} sans nouvelle dégradation de l'électrolyte. La résistance de la SEI a encore diminué (réarrangement des molécules).

0.07 V et à 0.5 mV La lithiation continue avec la formation du composé LiC_6 et la décomposition de l'électrolyte recommence. Le remplissage des couches in-

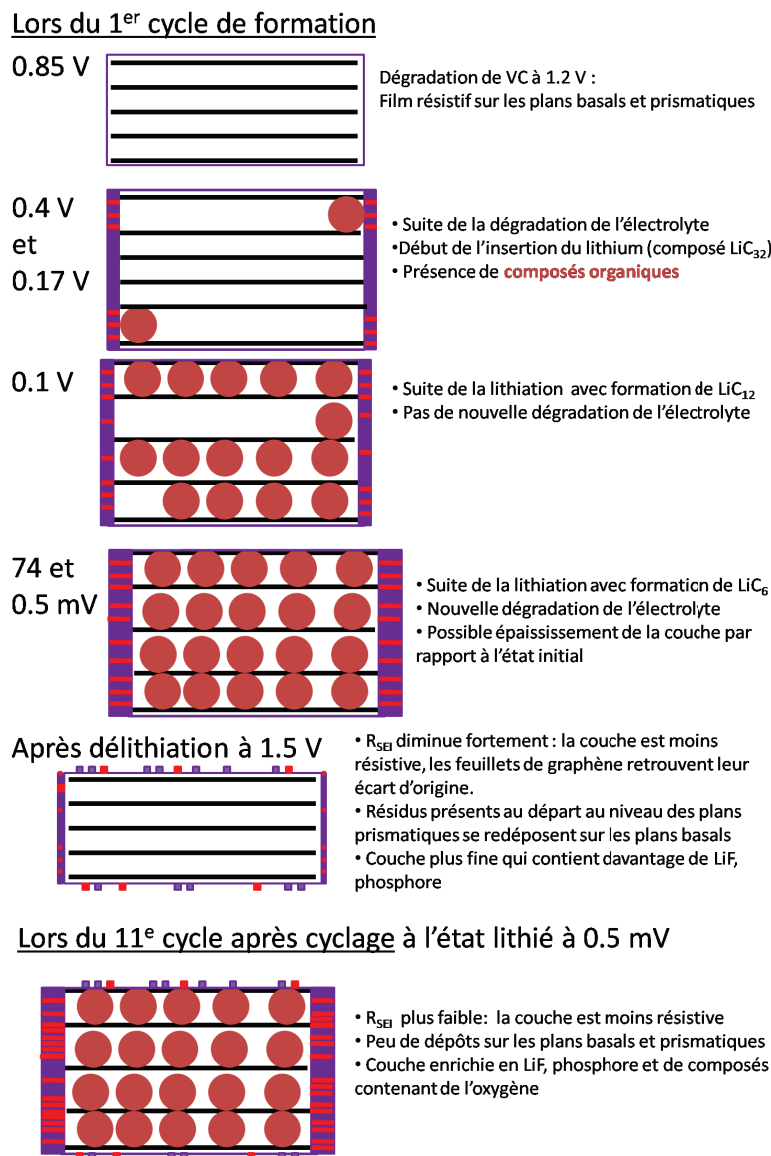


Figure 4.17.: Modèle de la formation de la SEI en présence de l'électrolyte S3 contenant VC. La formation de la SEI est progressive durant la 1^{re} étape de décharge de la cellule Graphite/Lithium. La SEI se stabilise au bout de deux cycles et s'enrichit en composés à base d'oxygène, de phosphore et de LiF.

ternes du graphite et la présence de composés organiques tels que les alkylcarbonates et les polyoléfines sont responsables de la diminution de la résistance de la SEI. L'analyse XPS nous a confirmé la présence d'une couche dense (absence du pic de graphite).

1.5 V après délithiation La résistance de la SEI diminue considérablement à l'état délithié. Les feuillettes de graphène ont retrouvé leur écart d'origine mais cela ne suffit pas à expliquer la faible résistance de la SEI. L'analyse XPS a montré

que la SEI est plus fine qu'à l'état lithié et contient davantage de LiF. On peut supposer que durant la délithiation, certains résidus de décomposition présents sur les plans prismatiques se redéplient sur les plans basaux puisque les plans de graphène retrouvent leur écart d'origine.

Etat lithié après cyclage L'évolution de l'impédance a montré que la résistance de la SEI diminue et se stabilise au bout du 2^e cycle. La SEI s'est enrichi de composés à base d'oxygène, LiF, phosphore.

Ce modèle est valable pour l'électrode composite de graphite contenant un mélange 50/50 de particules P et F avec l'électrolyte S3 contenant VC dans des conditions de formation à 25°C à D/40 lors de la 1^{re} étape d'insertion et un régime de cyclage à 25°C, C/10.

Ce modèle a pour but de montrer qu'en présence de VC, la SEI formée est plus efficace et plus stable (moins de capacité irréversible, particules peu abîmées sur les bords, résistance de la SEI stable après 2 cycles). Il se différencie du modèle présenté dans le chapitre 3 sur l'électrolyte à base de PC et sans VC pour deux raisons : (i) l'additif enclenche les mécanismes de décomposition de l'électrolyte à un potentiel plus haut que ceux observés pour la réduction de EC et PC dans l'électrolyte sans VC et (ii) les GIC ne sont pas inclus dans le modèle car il n'est pas mentionné dans la littérature que la décomposition de VC passe par la formation de composés d'intercalation du graphite.

En revanche, le modèle est moins détaillé car son élaboration a été plus difficile que celui du chapitre précédent. D'une part, l'étude réalisée sur le VC est moins exhaustive que l'étude sur le PC et d'autre part, le manque d'information provenant de la littérature concernant le système graphite/électrolyte à base de EC, PC, DMC, VC/lithium métal ne nous a pas permis d'établir des comparaisons directes. Nous avons donc dû nous baser sur des études concernant soit PC + VC sur des électrodes de nickel [137], soit EC/DMC + VC sur des électrodes de graphite ou de nickel [136, 139].

Au final, d'après notre étude, nous confirmons que la réduction de VC précède celles des autres solvants et que la SEI issue de VC est nettement plus efficace et plus stable grâce à un bon ratio et une bonne répartition entre composés organiques et inorganiques. Par ailleurs, nous affirmons qu'il existe une incompatibilité entre les composants : graphite, électrolyte à base de EC, PC, DMC, VC, LiPF₆ et lithium métal. Nous ne pouvons pas expliquer les raisons de cette incompatibilité car d'autres auteurs en modifiant la composition du graphite et celle de l'électrolyte reportent une bonne cyclabilité sur au moins 50 cycles [90].

Pour compléter ce chapitre et déterminer si l'interface lithium/électrolyte est responsable d'une mauvaise performance en cyclage, des études complémentaires pourront être menées concernant (i) l'identification des composés de la SEI sur le graphite par FT-IR et RMN ¹H, ¹³C et XPS (identification des chaînes alkyles des polycarbonates de lithium) afin de les comparer avec les composés de la SEI sur l'électrode

de nickel [137] et (ii) mener une étude similaire à Ota et al. [137] sur une électrode de nickel en présence de l'électrolyte à base EC, PC, DMC et VC pour évaluer si la présence de PC dans l'électrolyte modifie ou non les mécanismes de décomposition de l'électrolyte activés par VC.

Après avoir étudié l'influence des solvants et d'un additif de l'électrolyte, il est nécessaire de mieux connaître la deuxième interface de la SEI, à savoir l'électrode de graphite. Nous allons donc mettre en évidence l'influence de la taille et de la morphologie des particules de graphite dans le chapitre 5.

5. Influence de deux types de particules de graphite

Ce chapitre est centré sur l'influence de la taille et de la morphologie des particules de graphite au sein de l'électrode composite de graphite.

Les chapitres 3 et 4 ont montré une forte influence de l'électrolyte sur la capacité irréversible du graphite. Or, l'électrode composite de graphite est constituée de deux types de particules (graphite P de forme patatoïde, 16 μm et graphite F de forme flocon, 3.5 μm) qui sont associés pour diminuer la décomposition de l'électrolyte et assurer une bonne percolation électronique. En fonction des conditions de test, leur comportement peut être non équivalent ou non concomitant. Il est donc indispensable de comprendre le comportement de chacune des particules prises isolément afin d'expliquer le comportement de l'électrode composite de graphite.

Des tests ont été réalisés sur des compositions variant de 0, 25, 50, 75, 100% de graphite F dans le mélange P/F. Deux températures (25 et 40°C) ont été choisies pour évaluer leur comportement en demi-pile. L'électrolyte S2 (1 M LiPF_6 dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.)) est utilisé. Dans le système Graphite/Lithium, la cyclabilité dans l'électrolyte S2 est limitée à une vingtaine de cycles à cause de l'activité du côté de l'électrode de lithium métallique avec une formation de dendrites de lithium lors de l'étape $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$. Les tensions sont données en Volt dans ce chapitre, sachant qu'elles se réfèrent au couple Li^+/Li .

Le chapitre est divisé en trois sections :

- **section 5.1** : Quelles sont les différences de comportement entre les particules P et F ? En analysant les courbes de décharge/charge du cycle de formation et les valeurs de capacité, nous verrons que les particules P et F réagissent notamment suivant la température.
- **section 5.2** : Comment peut-on expliquer cette différence de comportement ? Le couplage GC-EIS au cours de la formation et du cyclage sur des cellules contenant les particules seules permettront de suivre l'évolution de la résistance de la SEI et du transfert de charge en fonction du potentiel atteint.
- **section 5.3** : Modélisation de l'action individuelle puis combinée des particules de graphite P et F dans le système Graphite/Lithium.

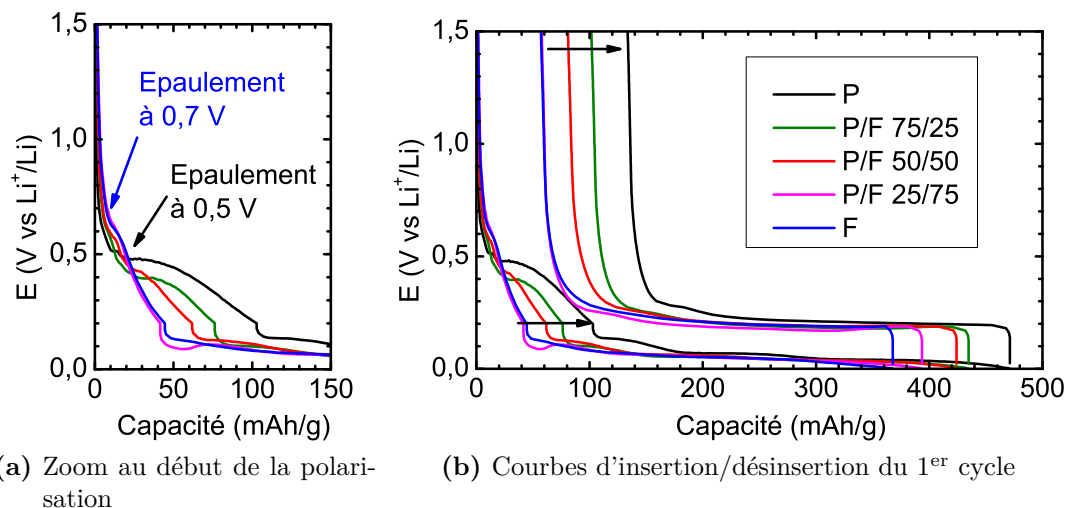


Figure 5.1.: Influence du ratio sur les courbes d'insertion/désinsertion du cycle de formation à 25°C. Le graphite F induit un épaulement à 0.7 V alors que le graphite P provoque un épaulement marqué à 0.5 V. Les autres compositions ont un comportement intermédiaire.

5.1. Etude de différents ratios de graphite P et F en cyclage galvanostatique

Le comportement en profil de tension des électrodes constituées d'un mélange en masse de deux types de particules P et F a été observé en cyclage galvanostatique. Cinq compositions P/F (en masse) ont été étudiées : 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 et 100/0.

Les cellules sont testées selon un protocole standard pour la formation (soit à 25°C, soit à 40°C) et le cyclage (cf. présentation des protocoles dans le [Tableau 2.7](#)).

5.1.1. Formation à 25°C

5.1.1.1. Cycle de formation

Nous avons tracé le 1^{er} cycle galvanostatique pour chaque composition d'électrode sur la [Figure 5.1](#).

On constate que chaque type de graphite possède une signature en tension caractéristique. Le graphite F induit un faible épaulement à 0.7 V alors que le graphite P provoque un fort épaulement à 0.5 V. Les autres compositions ont un comportement intermédiaire. L'amplitude du 2nd épaulement diminue lorsque la proportion de particules F augmente. Dans le chapitre 3, nous avons attribué le 1^{er} épaulement à EC et le 2nd à l'exfoliation du graphite causée par PC. Il apparaît que ces épaulements

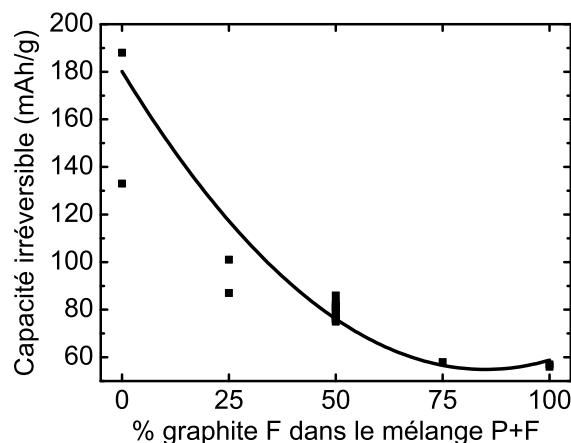


Figure 5.2.: Capacité irréversible du 1^{er} cycle à 25°C en fonction du taux de graphite F dans le mélange P+F. A faible ajout de particules F, la capacité irréversible diminue fortement, puis se stabilise à un taux de 75%.

caractérisent en fait la réactivité des particules face à l'électrolyte S2. Buqa, Spahr et al. [31, 174] ont étudié les particules de la famille du graphite F dans un électrolyte contenant EC et PC. Ils expliquent l'absence d'épaule lié à l'exfoliation chez le graphite F (taille moyenne 3.5 μm) par rapport aux autres particules plus grandes de sa famille, par une plus grande réactivité de la surface du graphite F. En effet, le graphite F possède une faible cristallinité, i.e. une forte concentration de défauts superficiels et une désorganisation des plans. Il possède donc un grand nombre de sites actifs où la passivation peut avoir lieu. C'est pourquoi le graphite F est stable dans un électrolyte à base de PC. Contrairement au graphite F qui est rapidement passivé par EC, le graphite P est moins réactif : il n'est pas suffisamment bien passivé par EC et se retrouve donc exfolié à 0.5 V par la co-intercalation de PC. Placke et al. [151] ont déterminé pour le graphite P, le ratio surfacique des plans prismatiques/plans basaux/défauts de surface : 39.2/49.0/11.8. Comme la surface des plans prismatiques est 3 fois supérieure à la surface des défauts, il apparaît que la réactivité du graphite P provient surtout des plans prismatiques. Dans le cas d'une formation standard à 25°C, les défauts présents sur le graphite F et la taille du graphite P sont donc les aspects clés pour comprendre leur réactivité face à un électrolyte susceptible de les exfolier.

Nous avons représenté sur la [Figure 5.2](#) la capacité irréversible en fonction du taux de graphite F dans le mélange P+F.

Plus la quantité de particules F augmente, plus la capacité irréversible diminue pour se stabiliser à partir d'un taux de particules de 75%. Au delà, entre 75 % et 100 % de particules F, la capacité irréversible n'évolue plus. Le comportement non linéaire entre la capacité irréversible et le taux de graphite F suggère que les défauts présents sur le graphite F et la taille du graphite P ne sont pas les seuls paramètres entrant en jeu à 25°C. Une mauvaise répartition des particules dans les disques d'électrode de 14 mm de diamètre fabriqués par enduction peut expliquer l'écart existant entre

Tableau 5.1.: Quantités d'électricité consommées en mAh/g lors du 1^{er} cycle de formation à 25°C pour chaque composition d'électrode en graphite

Ratio P/F	$\Delta Q_{OCP \rightarrow 0.2V}$ (mAh/g)	$\Delta Q_{0.2V \rightarrow 0.5mV}$ (mAh/g)	C_{ins} (mAh/g)	$C_{dés}$ (mAh/g)	C_{irr} (mAh/g)	PI_{ins} (mAh/g)
100/0	103	368	471	338	133	30
75/25	77	358	435	333	101	24
50/50	62	362	424	343	81	19
25/75	42	352	394	336	58	17
0/100	43	325	368	311	57	12

deux piles de même composition mais pas la tendance. Bloom et al. [25] expliquent que dans le cas d'un graphite susceptible d'être exfolié (graphite P ici), la pression liée au calandrage crée un entassement de particules dans des zones étroites. La porosité y est faible, l'accessibilité pour l'électrolyte y est moins aisée et donc la SEI ne se forme pas uniformément sur toutes les particules. Nous expliquerons avec des schémas le phénomène limitant à 25°C dans la [section 5.3](#).

A 25°C, la majeure partie du lithium s'insère dans le graphite à partir de 0.2 V, potentiel correspondant au 1^{er} plateau d'insertion. Nous avons pu constater dans les chapitres précédents que cette limite est arbitraire puisqu'une petite quantité de lithium est déjà présente dans le graphite avant 0.2 V (graphite est dans l'état stade 1 dilué). Cette valeur « seuil » est choisie pour simplifier le calcul de différentes données.

La [Figure 5.3a](#) rappelle les différentes capacités que nous pouvons extraire des courbes galvanostatiques.

De plus, nous proposons de définir une autre grandeur que nous appelons la « part irréversible dans l'insertion ». Pour un régime de désinsertion appliqué à C/5, nous considérons que tout le lithium est sorti de la structure du graphite. C'est pourquoi la capacité de désinsertion est assimilée à la capacité réelle de lithium inséré dans le graphite. Nous pouvons donc extraire la part irréversible formée parallèlement à l'insertion en calculant la différence entre la capacité de désinsertion et $\Delta Q_{0.2V \rightarrow 0.5mV}$:

$$\text{Part irréversible dans l'insertion} = PI_{ins} = C_{désinsertion} - \Delta Q_{0.2V \rightarrow 0.5mV}$$

La [Figure 5.3b](#) montre la part irréversible dans l'insertion en fonction du taux de graphite F et le [Tableau 5.1](#) regroupe les données caractéristiques du cycle de formation.

La présence de graphite F permet donc de diminuer fortement la part irréversible dans l'insertion entre [0.2 V - 0.5 mV], en plus de diminuer la capacité irréversible entre [OCP - 0.2 V].

D'après ces premiers essais, nous réalisons qu'une comparaison quantitative avec les données de la littérature ne sera pas possible. En effet, dans les cas où les maté-

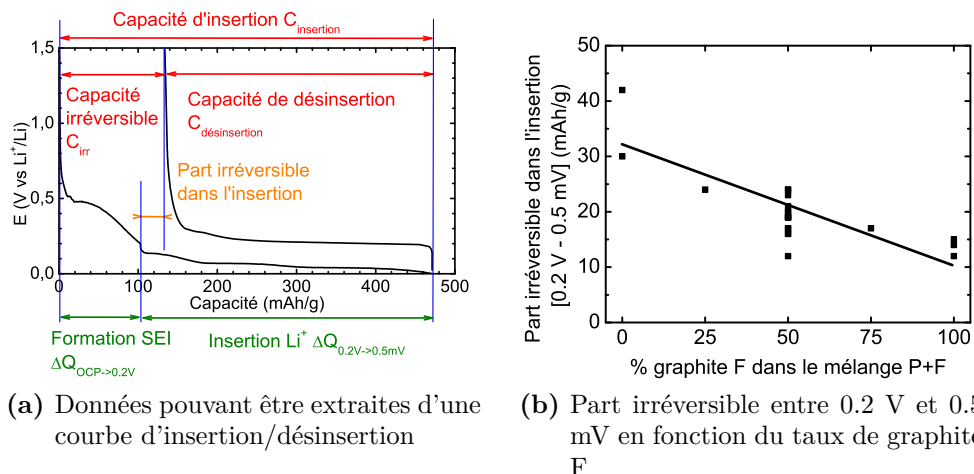


Figure 5.3.: Détermination de part irréversible dans l'insertion entre [0.2 V - 0.5 mV] à 25°C en fonction du taux de graphite F dans le mélange P+F. La présence de graphite F permet également de diminuer la part irréversible dans l'insertion.

riaux de graphite sont identiques aux nôtres, les compositions d'électrolytes et les conditions de tests sont systématiquement différentes. Nous avons donc sélectionné quelques articles pertinents concernant la morphologie, la taille, le ratio plans prismatiques/plans basaux du graphite et des articles ciblés sur les graphites F et P qui pourront nous aider à interpréter nos prochains résultats [14, 25, 30, 31, 83, 151, 174, 175, 193].

5.1.1.2. Cyclage à C/10

Après leur formation, chaque cellule a été caractérisée en procédant à des cycles de décharge/charge à régime C/10 successifs. La Figure 5.4 montre l'évolution de la capacité d'insertion et de la capacité irréversible (non cumulée et cumulée). Le Tableau 5.2 donne les valeurs numériques des capacités pour chaque composition d'électrode.

La Figure 5.4a montre une stabilisation de la capacité d'insertion autour de 360 mAh/g durant le cyclage, proche de la capacité théorique de 372 mAh/g. La capacité irréversible par cycle varie significativement entre 2 et 8 mAh/g sur les quatre premiers cycles puis se stabilise autour de 2 mAh/g (Figure 5.4b). Ainsi au 11^e cycle, la capacité irréversible cumulée a augmenté entre 21 et 39 mAh/g par rapport au 1^{er} cycle (Figure 5.4c). Cette augmentation s'explique par une croissance de la SEI ou une formation retardée de la SEI sur des zones non accessibles au départ.

Les capacités irréversibles des ratios 25/75 et 0/100 étaient identiques lors du 1^{er} cycle mais le ratio P/F 25/75 cumule davantage de capacité irréversible de fait de la présence de particules P (Figure 5.4c). D'après le Tableau 5.2, on constate que la capacité irréversible cumulée entre le 2^e et le 11^e cycle est nettement plus

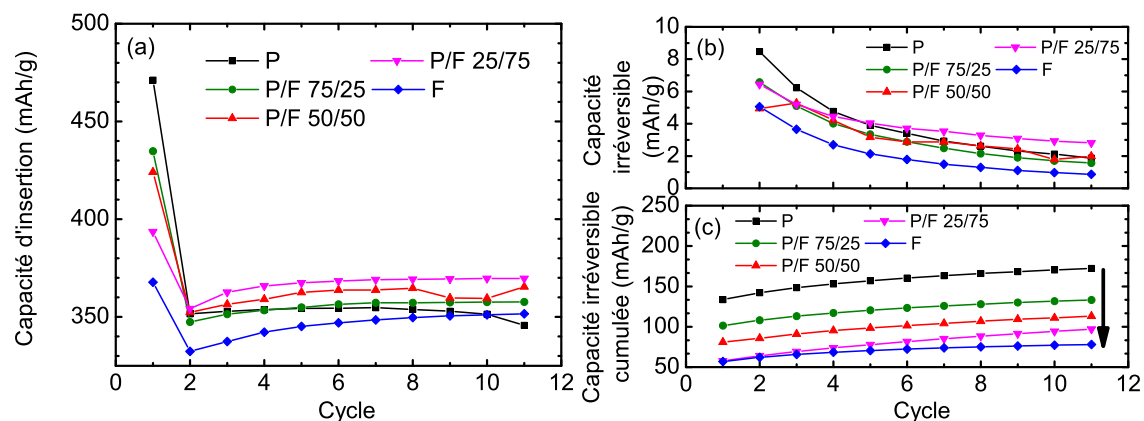


Figure 5.4.: Evolution durant le cyclage de (a) la capacité d'insertion, (b) la capacité irréversible et (c) la capacité irréversible cumulée. La présence des particules F permet de diminuer la capacité irréversible engendrée durant le cyclage.

Tableau 5.2.: Capacité d'insertion et capacités irréversibles cumulée sur 11 cycles et cumulée au cours du cyclage uniquement pour les différentes compositions d'électrode en graphite

Ratio P/F	$C_{ins}(11)$ (mAh/g)	$\sum C_{irr}(11)$ (mAh/g)	$\sum C_{irr}(11) -$ $C_{irr}(1)$ (mAh/g)
100/0	346	172	39
75/25	358	133	32
50/50	365	113	32
25/75	370	97	39
0/100	351	78	21

faible quand l'électrode de graphite est uniquement composée de particules F. La perte irréversible au cours du cyclage correspondrait donc à une SEI (nouvelle ou supplémentaire) se formant uniquement sur les particules de graphite P.

Ainsi, la présence de particules F aide à réduire la capacité irréversible du 1^{er} cycle tout en conservant de bonnes capacités d'insertion. Un taux de 100 % de particules F permet d'atteindre les plus faibles valeurs de capacités irréversibles. On s'interroge alors sur l'intérêt des particules P au vu de ces essais réalisés à 25°C. Selon Aurbach et al. [14], une particule de graphite de type flocon peut être facilement cassée mécaniquement et chimiquement et se retrouver scindée en deux. Pour confirmer la théorie d'Aurbach, il aurait fallu suivre la cyclabilité des piles au delà de 10 cycles dans un système électrochimique où le lithium métallique ne limite pas la cyclabilité. Nous verrons la nécessité de conserver ces particules P dans le mélange de graphite dans la [sous-section 5.1.2](#).

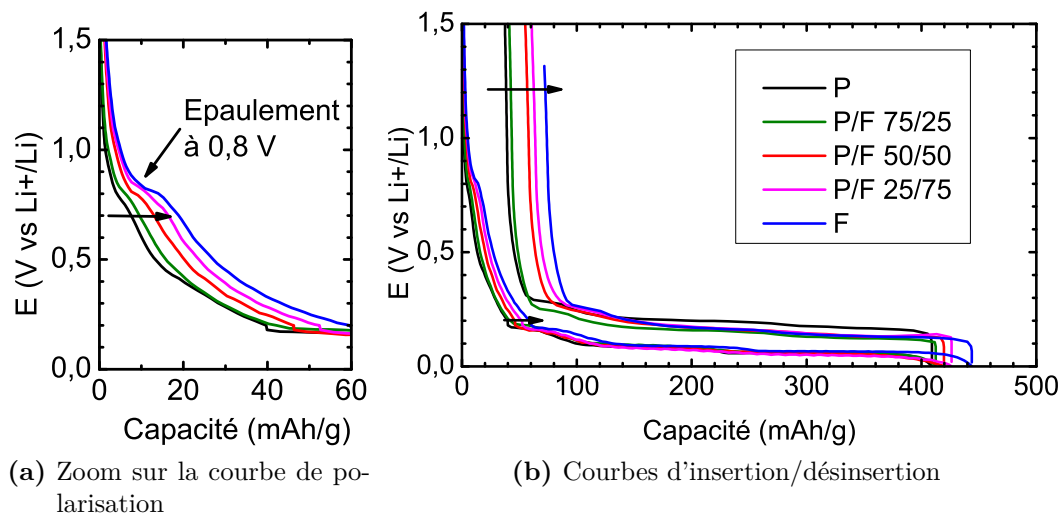


Figure 5.5.: Influence du ratio sur les courbes d'insertion/désinsertion du 1^{er} cycle à 40°C

Tableau 5.3.: Quantités d'électricité consommées en mAh/g lors du 1^{er} cycle de formation à 40°C

Ratio P/F	$\Delta Q_{OCP \rightarrow 0.2V}$ (mAh/g)	$\Delta Q_{0.2V \rightarrow 0.5V}$ (mAh/g)	$C_{ins}(1)$ (mAh/g)	$C_{dés}(1)$ (mAh/g)	$C_{irr}(1)$ (mAh/g)	$PI_{ins}(1)$ (mAh/g)
100/0	40	369	409	372	37	-3
75/25	40	372	412	371	41	1
50/50	46	374	420	364	55	10
25/75	52	374	426	366	60	9
0/100	60	384	444	372	72	14

5.1.2. Formation à 40°C

La même étude que précédemment a été conduite à 40°C.

5.1.2.1. Cycle de formation

La Figure 5.5 présente l'allure du premier cycle de décharge/charge réalisé à 40°C pour chaque composition d'électrode. A 0.8 V apparaît un seul épaulement dont l'amplitude augmente avec la proportion de graphite F.

Le Tableau 5.3 recense l'ensemble des valeurs numériques caractérisant le comportement électrochimique en capacité des électrodes.

L'ajout de graphite F conduit à augmenter la quantité d'électricité $\Delta Q_{OCP \rightarrow 0.2V}$, la part irréversible entre 0.2 V et 0.5 mV et donc la capacité irréversible du cycle de formation¹. Ces résultats sont à l'opposé de ceux observés dans le cas d'une

1. La part irréversible durant l'insertion correspond à la différence entre la capacité de désin-

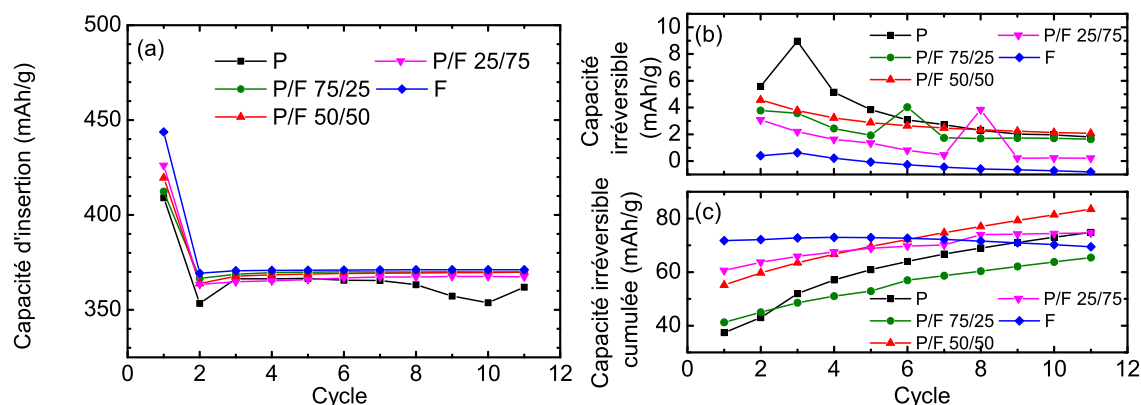


Figure 5.6.: Evolution durant le cyclage de (a) la capacité d'insertion, (b) la capacité irréversible et (c) la capacité irréversible cumulée. La présence des particules F permet de diminuer la capacité irréversible engendrée durant le cyclage et stabiliser la capacité irréversible cumulée.

formation à 25°C (cf. [paragraphe 5.1.1.1](#)). Cette constatation est clairement visible quand on compare les données du [Tableau 5.3](#) correspondant aux essais à 40°C et du [Tableau 5.1](#) pour 25°C. Cela confirme que les particules P et F réagissent différemment selon la température et justifie l'utilisation d'un mélange de particules pour étendre la gamme de tenue en température.

5.1.2.2. Cyclage à C/10

Nous avons cyclé les cellules sur 10 cycles de décharge/charge à régime C/10 à 25°C. Les résultats en capacité sont présentés en [Figure 5.6](#).

La [Figure 5.6a](#) montre une stabilisation de la capacité d'insertion autour de 370 mAh/g (proche de la théorie). La capacité irréversible par cycle varie globalement entre 1 à 9 mAh/g, mais beaucoup moins lorsque les particules F entrent dans la composition de l'électrode ([Figure 5.6b](#)). Dans le cas du graphite P seul, la capacité irréversible cumulée a doublé entre le 1^{er} et le 11^e cycle ([Figure 5.6c](#)). Pour les taux intermédiaires de 25, 50 et 75%, la capacité irréversible cumulée augmente plus faiblement. Le graphite F seul montre une capacité irréversible cumulée qui reste stable tout au long du cyclage.

Nous avons plus particulièrement analysé la capacité irréversible dans la [Figure 5.7](#) avec la capacité irréversible au 1^{er} cycle ([Figure 5.7a](#)) et la capacité irréversible cumulée au 11^e cycle ([Figure 5.7b](#)).

La [Figure 5.7a](#) montre la dépendance de la capacité irréversible avec le ratio P/F au 1^{er} cycle. Au 11^e cycle, la capacité irréversible cumulée est pratiquement équivalente

à la capacité d'insertion et $\Delta Q_{0.2V \rightarrow 0.5V}$ (cf. [sous-section 5.1.1](#) pour les explications).

La valeur négative de la part irréversible pour le ratio P/F 100/0 s'explique simplement par une insertion du lithium qui a débuté avant 0.2V.

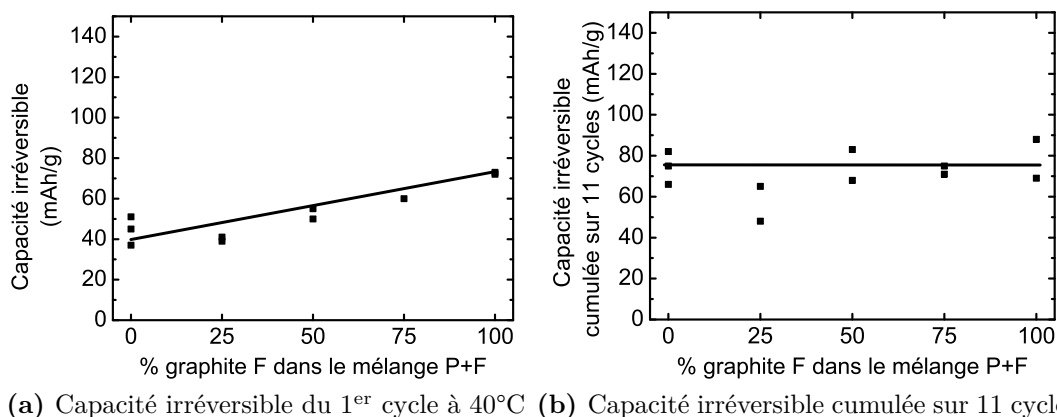


Figure 5.7.: Influence du ratio de graphite sur la capacité irréversible du 1^{er} cycle et sur la capacité irréversible cumulée sur 11 cycles.

Tableau 5.4.: Capacité d'insertion, capacité irréversible après 10 cycles à C/10, 25°C et nombre de cycles réalisés quand la rétention atteint 85%

Ratio de P/F	$C_{ins}(11)$ (mAh/g)	$\sum C_{irr}(11)$ (mAh/g)	Nombre de cycles quand $\eta < 85\%$
100/0	362	69	15
75/25	364	65	25
50/50	370	83	37
25/75	367	75	27
0/100	371	75	26

pour les cinq compositions. La tendance s'est équilibrée par rapport au 1^{er} cycle comme le [Tableau 5.4](#) le met en évidence. Cela signifie qu'en présence de graphite P, une faible quantité de lithium est consommée irréversiblement lors du 1^{er} cycle. Cependant, la couche n'est pas suffisamment passivante, la dégradation de l'électrolyte se poursuit donc durant le cyclage. En revanche, en présence de graphite F, une couche passivante existe dès la fin du 1^{er} cycle et elle n'évolue pas au cours du cyclage.

Nous avons suivi le comportement des cellules au-delà de 11 cycles, jusqu'à une limite de 85% en rétention par rapport à la capacité théorique. La [Figure 5.8](#) montre l'évolution de la rétention de capacité.

L'allure des courbes est similaire pour les cinq compositions. La chute de capacité est plus rapide en présence de graphite P seul. Pour les taux de 25, 75 et 100%, la cyclabilité est améliorée d'une dizaine de cycles. Le taux de 50% en graphite F présente la meilleure cyclabilité avec une rétention de 85% atteinte au bout de 37 cycles.

Deux explications peuvent être avancées en complément de la probable détérioration

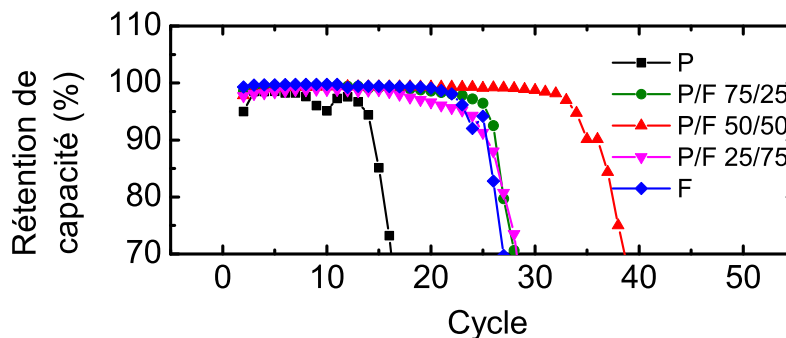


Figure 5.8.: Evolution de la rétention en capacité

de l'électrode de lithium métal. Dans le cas du graphite P seul, on avait observé une augmentation de la capacité irréversible cumulée suggérant une dégradation supplémentaire de l'électrolyte pour créer ou réparer la SEI. Cela peut également induire une perte de contact entre les particules P. Par ailleurs, les courants appliqués sont calculés à partir de la quantité de matière active de graphite. Or, pour un même régime ($C/10$) et une même quantité de matière active, les particules P (de $16\ \mu\text{m}$ de diamètre) voient localement une densité de courant plus importante que les particules F de diamètre inférieur ($3.5\ \mu\text{m}$). Les particules P sont sollicitées à des densités locales de courant plus fortes que les particules F, ce qui peut expliquer une perte plus rapide de la capacité.

La présence de graphite F dans le mélange améliore la cyclabilité grâce à une décomposition moins importante de l'électrolyte sur les particules de graphite F durant le cyclage et à une amélioration du contact électrique entre les particules. La meilleure cyclabilité est rencontrée pour le ratio à 50/50. Cela peut provenir d'une meilleure interaction entre les particules et une meilleure répartition des particules dans le mélange. De plus, le procédé de fabrication de l'électrode a été optimisé pour ce mélange (taux d'eau dans l'électrode humide, épaisseur de l'électrode, porosité, etc.).

Cette section 5.1 a montré que :

- la réactivité du graphite avec l'électrolyte dépend de la taille, la morphologie (qui influencent la surface des plans basaux et prismatiques) et des défauts de surface,
- les deux particules P et F sont de bons matériaux d'intercalation de lithium,
- chaque composition de graphite doit avoir un protocole de formation spécifique : une formation à 25°C pour un graphite non sensible à l'exfoliation et une formation à 40°C pour un graphite sensible à l'exfoliation,
- dans des compositions de graphite incluant le graphite P, la capacité irréversible cumulée est importante quelque que soit la température de formation, preuve que la SEI formée sur ces particules n'est pas aussi stable que celle formée sur les particules F.

L'optimisation de la formation de la SEI sur un type de particules donné ne fait pas l'objet de l'étude mais plusieurs pistes peuvent être suggérées : (i) l'utilisation d'un régime rapide lors du 1^{er} cycle pour le graphite sensible à l'exfoliation suivi de

quelques cycles lents pour améliorer le dépôt et la dissolution de la SEI, comme le préconisent Hu et al. [83], (ii) adapter la composition d'électrolyte selon les propriétés de surface du matériau de graphite utilisé comme électrode afin d'assurer une bonne passivation du graphite, i.e. la formation d'une SEI efficace avant le processus d'exfoliation [31] en ajoutant un additif électrolytique ou en supprimant le PC de la composition de l'électrolyte par exemple.

Dans la section suivante, nous essaierons de mieux comprendre le comportement de chacune des particules à travers l'évolution de la résistance de la SEI par spectroscopie d'impédance.

5.2. Couplage cyclage galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance ont été réalisées au cours du 1^{er} cycle de formation pour suivre l'apparition de la SEI et du transfert de charge et au cours du cyclage sur 10 cycles à l'état lithié du graphite pour suivre l'évolution de la SEI (cf. protocole dans la [section A.2](#)).

Ce travail a été réalisé sur les deux compositions extrêmes P/F 100/0 et 0/100. Les électrodes sont donc constituées de graphite P uniquement ou de graphite F uniquement. L'électrolyte utilisé est S2.

5.2.1. Durant le cycle de formation

La [Figure 5.9](#) regroupe les deux profils en tension au cours du cycle de formation pour les graphites P et F.

Les deux épaulements caractéristiques de chacun des graphites sont bien visibles : à 0.45 V pour le graphite P et à 0.6 V pour le graphite F. Ces valeurs sont proches de celles obtenues lors d'un cyclage galvanostatique sans couplage EIS (cf. [paragraphe 5.1.1.1](#)). La relaxation en tension est très importante au premier palier de potentiel à 0.70 V. Par contre, la relaxation au palier de 0.4 V est plus importante pour le graphite P que le graphite F. Cela confirme donc que le système électrochimique n'est pas stable pour le graphite P à 0.4 V, preuve que la passivation due à EC entre 0.7 V et 0.4 V n'a pas eu lieu contrairement au graphite F. Pour les paliers suivants la relaxation est plus modérée, les composés de graphite lithié formés sont donc plutôt stables.

La [Figure 5.10](#) compare les diagrammes de Nyquist des graphites P et F obtenus à 25°C. Les diagrammes d'impédance sont représentées sous 3 figures : obtenus aux seuils de tension (a) 0.7 V (b) 0.4 V (c) 0.2 V et les 3 seuils de lithiation.

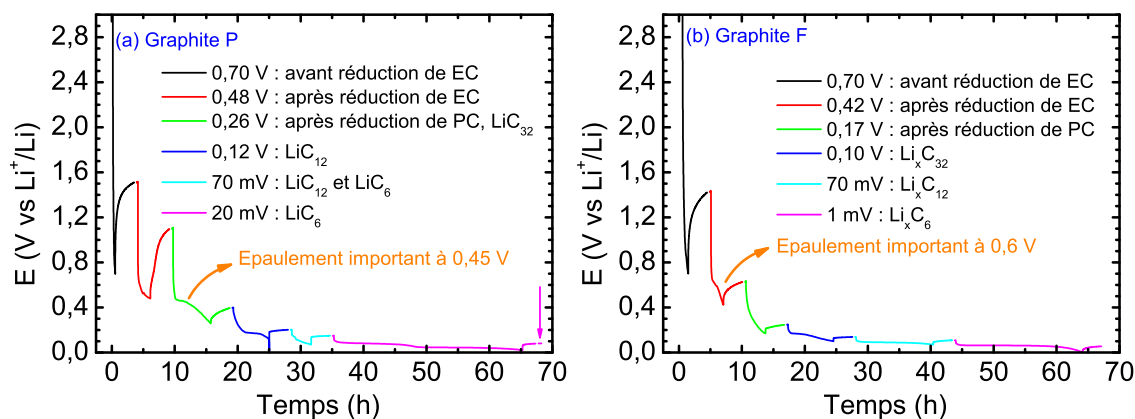


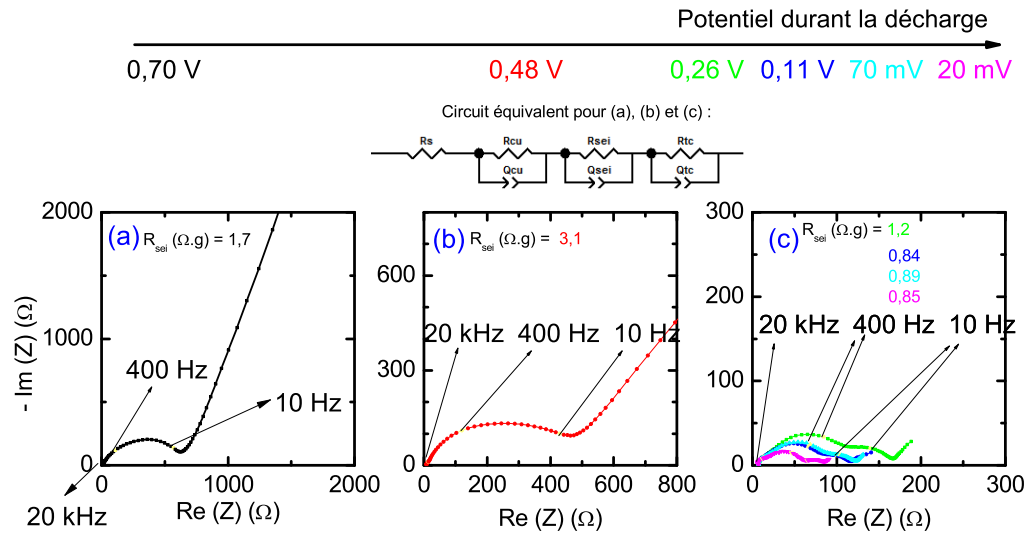
Figure 5.9.: Profil en tension du couplage GC-EIS à un régime de D/20 (a) pour le graphite P et (b) pour le graphite F (Durée et valeurs de potentiels dans le [Tableau A.1](#) de l'annexe). Le graphite P présente un épaulement à 0.45 V et le graphite F montre un épaulement à 0.6 V

Les principaux points communs entre les deux types de graphite sont :

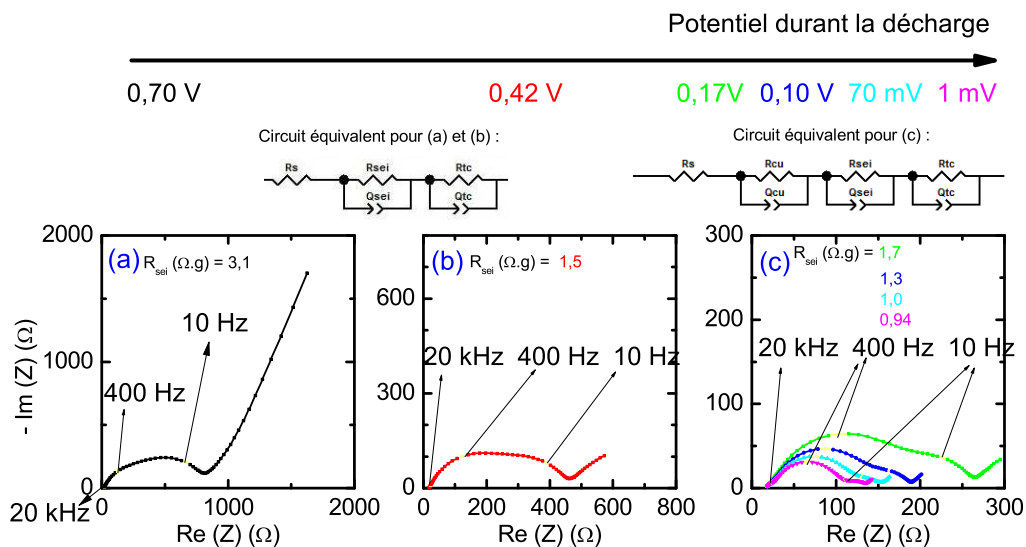
- la taille des diagrammes de Nyquist : 2000Ω pour les graphes (a) réalisés à 0.7 V
- une forte diminution de la taille des demi-cercles jusqu'à 0.2 V, puis une faible diminution de leur taille en dessous de 0.2 V,
- la présence du transfert de charge à 0.7 V.

Les principales différences sur les graphes (b) et (c) sont les suivantes :

- Une déconvolution des quatre contributions telles que données dans les circuits équivalents est possible dès 0.7 V pour le graphite P et seulement à partir de 0.2 V pour le graphite F.
- A basse fréquence, la droite de diffusion de Warburg apparaît sur le graphe (b) de la [Figure 5.10a](#) pour le graphite P dont le diamètre moyen des particules est plus élevé ($16 \mu\text{m}$). Il est admis que la diffusion de Warburg est un phénomène complexe dans le cas d'une électrode composite. Elle regroupe la diffusion du lithium dans le « bulk » de l'électrode, dans les plans de graphène, autour des particules, etc. Dans un système G/Li, elle est visible sur des spectres d'impédance à basses fréquences car elle caractérise des phénomènes lents qui apparaissent par des constantes de temps longues. Les contributions liées à la diffusion dans les couches superficielles formées par la SEI et à la réaction de transfert de charge surviennent à des constantes de temps plus courtes (donc à plus hautes fréquences). La présence de cette droite suggère que les grosses particules de graphite P offrent une bonne diffusion du lithium à 0.4 V car une couche passivante n'est pas encore formée, contrairement aux particules F.
- Entre 0.7 et 0.4 V, R_{SEI} augmente pour le graphite P mais diminue pour le graphite F. C'est une autre preuve que la couche formée sur le graphite P n'est pas passivante.



(a) Graphite P (a) Contribution de Graphite/Cu, SEI, transfert de charge (b) Présence de la diffusion de Warburg (c) Diminution des spectres durant la lithiation. La résistance de la SEI diminue durant la décharge et la lithiation débute prématurément avant 0.70 V.



(b) Graphite F (a) et (b) Contributions de la SEI, transfert de charge (c) Diminution des demi-cercles et meilleure déconvolution. La résistance de la SEI diminue durant la décharge et la lithiation débute prématurément avant 0.70 V.

Figure 5.10.: Comparaison des diagrammes de Nyquist durant la 1^{re} étape de décharge (formation SEI + insertion Li⁺) accompagnés des fréquences caractéristiques des phénomènes, des résistances R_{SEI} obtenues après simulation et des circuits équivalents pour les graphites P et F

- La taille des diagrammes de Nyquist des graphes (c) obtenus pour les seuils de tension entre 0.2 V et la fin de décharge est différente : 200 Ω pour le graphite

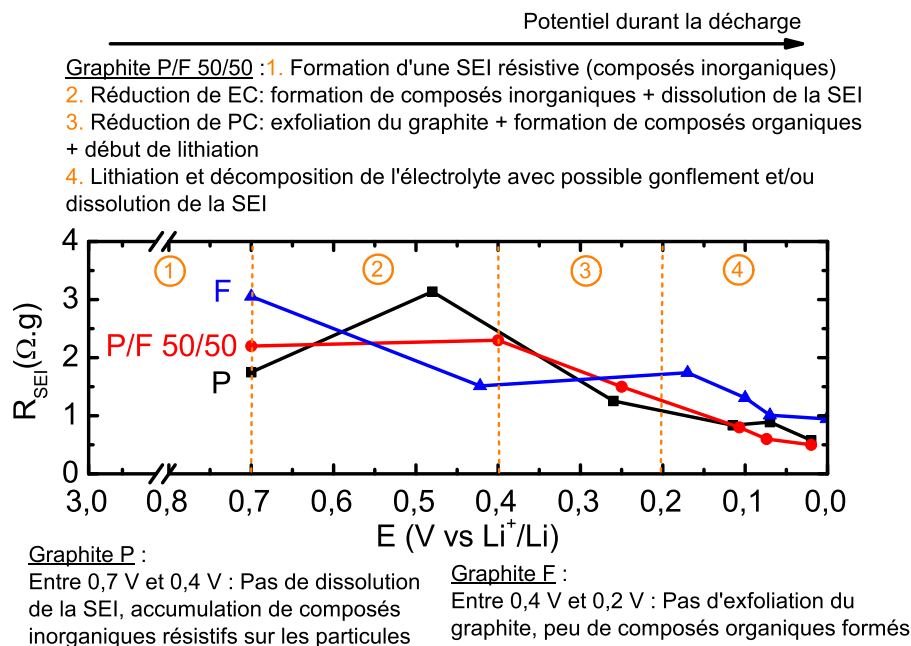


Figure 5.11.: Influence des particules sur la résistance de la SEI durant la 1^{re} décharge. La description des phénomènes pour le graphite P/F 50/50 est indiquée en haut de la figure. Les différences observées pour les graphites P et F pris isolément sont indiquées en bas de la figure. Les deux types de particules de graphite contribuent à la résistance de la SEI du graphite P/F 50/50.

P et 300 Ω pour le graphite F. Il faut être vigilant lors de l'interprétation de la résistance de la SEI car celle-ci s'exprime en Ω.g alors que les graphes sont représentés en Ω.² En fait, R_{SEI} à l'état totalement lithié est légèrement plus faible pour le graphite P que pour le graphite F (0,85 Ω.g vs 0,94 Ω.g).

La Figure 5.11 compare l'évolution de la résistance de la SEI durant la 1^{re} décharge de la pile pour les deux types de graphite P et F pris isolément et le ratio P/F 50/50. Nous prenons comme référence la formation réalisée à D/40 pour le ratio P/F 50/50 car pour la formation réalisée à D/20, il n'était pas possible de déconvoluer le grand demi-cercle à haute fréquence qui regroupait les contributions de l'interface électrode/électrolyte et le transfert de charge.³ Pour l'analyse de la Figure 5.11, nous allons donc uniquement considérer l'allure de l'évolution de la résistance de la SEI. Dans cette figure, la description du processus de formation de la SEI est rappelée et le comportement individuel des particules P et F est mis en évidence.

L'évolution de la résistance de la SEI s'explique de la manière suivante :

2. R_{SEI} dépend de la surface active. La masse de matière active est un facteur de normalisation plus pertinent que la surface (cm²) du disque d'électrode.

3. On reste dans une gamme de courants faibles. Dans le chapitre 3, le comportement du graphite à D/40 et D/20 est similaire, excepté la présence du transfert de charge qui apparaît à 0,4 V et 0,7 V respectivement.

- Entre [0.7 - 0.4 V], la formation de composés inorganiques et leur accumulation sur les particules de graphite seraient majoritairement responsables de l'augmentation de la résistance de la SEI pour le graphite P. Des composés inorganiques se forment également sur les particules de graphite F mais se ressolubilisent dans l'électrolyte, ce qui explique la baisse de la résistance de la SEI pour le graphite F. Le ratio P/F 50/50 montre une évolution stable entre 0.7 V et 0.4 V. Il apparaît donc que dans le ratio P/F 50/50, les particules de graphite P et F se comportent de la même façon que lorsqu'elles sont prises isolément, leur différence de comportement semble se compenser.
- Entre [0.4 - 0.2 V], l'exfoliation du graphite, la formation de composés organiques et la suite de la lithiation expliquent la baisse de R_{SEI} pour le graphite P. A l'opposé, le graphite F ne montre pas de signe d'exfoliation d'où une R_{SEI} assez stable. Dans le ratio P/F, l'exfoliation est visible sur la courbe de polarisation (cf. [sous-section 5.1.2](#)), ce sont donc les particules de graphite P qui contribuent à la baisse de R_{SEI} .
- Entre [0.2 - 0 V], le comportement des particules est identique. Les étapes d'insertion du lithium sont indépendantes du type de particules (évolution similaire de la résistance).

Le comportement individuel des particules P et F explique le comportement de l'électrode de graphite contenant le ratio P/F 50/50. La SEI du graphite F semble passivante à l'opposée de celle du graphite P, ce qui rend la SEI du ratio P/F 50/50 globalement non passivante après le 1^{er} cycle de formation.

5.2.2. Durant le cyclage

Nous avons effectué une mesure d'impédance en fin d'insertion (fin de décharge considérant la demi-pile) sur 11 autres cycles (à régime C/10). On a constaté que le graphite ne pouvait pas se charger pas complètement : les états de charge (SOC = state of charge) atteints sont de SOC = 20 - 50% pour P et SOC = 80% pour F. L'interface électrode/électrolyte formée durant le protocole GC-EIS n'est pas similaire à celle formée durant un simple protocole GC. La SEI s'est probablement dissoute durant les séquences de relaxation. Comme la résistance de la SEI dépend de l'état de charge du graphite (elle augmente en fonction du SOC), nous allons donc analyser uniquement les spectres d'impédance du graphite F. Les spectres du graphite P sont donnés à titre d'indication.

La [Figure 5.12](#) suit l'évolution des diagrammes de Nyquist durant le cyclage pour les deux types de graphite.

Les graphites P et F montrent un comportement très différent : la résistance de la SEI se stabilise au bout du 3^e cycle pour le graphite P alors qu'elle ne cesse de diminuer jusqu'au 12^e cycle pour le graphite F. Pour rappel, dans le cas de l'électrode de référence contenant le ratio P/F 50/50, la résistance de la SEI s'est stabilisée au

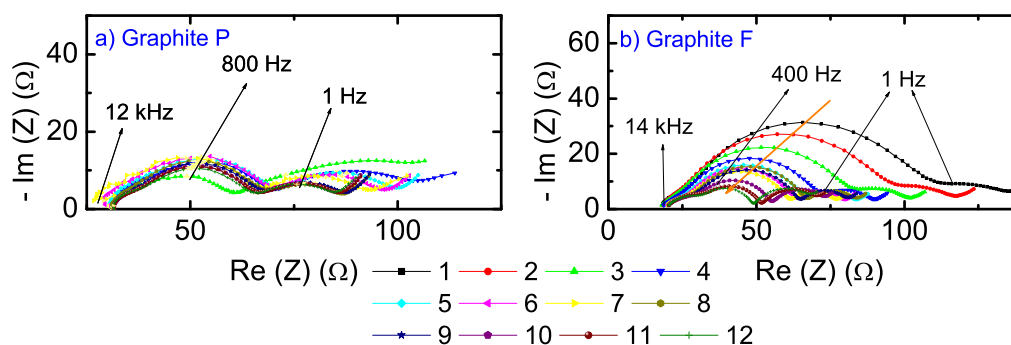


Figure 5.12.: Comparaison des diagrammes de Nyquist en fin d'insertion du lithium durant un cyclage à C/10 pour les graphites P et F. La résistance de la SEI se stabilise au bout du 3^e cycle pour le graphite P. Pour le graphite F, elle ne cesse de diminuer jusqu'au 12^e cycle.

bout d'une durée intermédiaire de 7 cycles (cf. [sous-section 3.3.3](#)). Les tendances sont claires mais nous restons vigilants sur l'interprétation de ces données. Il semble que le graphite F soit responsable de l'évolution de la résistance dans le mélange P/F 50/50.

Nous avons poursuivi des mesures d'impédance en fin d'insertion et en fin de désinsertion (pour le graphite F uniquement) au delà de 12 cycles (régime à C/10). Le graphite ne se charge pas complètement : les états de charge atteints sont de SOC = 20 - 70% pour P et SOC = 80% pour F.

La [Figure 5.13](#) présente l'évolution de R_{SEI} obtenue après simulation des spectres pour les graphites P (état lithié) et F (états lithié et délithié).⁴

La résistance R_{SEI} mesurée à des états lithiés du graphite fluctue un peu au cours du cyclage pour le graphite P mais diminue fortement pour le graphite F. La résistance R_{SEI} mesurée à l'état délithié est assez stable au cours du cyclage pour le graphite F. Lors des cycles de décharge/charge, la SEI subit des cycles alternant croissance et dissolution (cf. description dans la [sous-section 3.4.1](#)). Dans le cas du graphite P, les processus sont équivalents d'un cycle à l'autre au début du cyclage, puis ils deviennent irréguliers au fil des cycles. Dans le cas du graphite F, il apparaît que le processus de croissance est de moins en moins important au fil des cycles.

Bilan sur l'impédance

L'étude des électrodes de graphite P et F en GC-EIS a permis de caractériser chaque type de particules et d'expliquer le comportement du mélange 50/50 uniquement pour l'étape de formation. L'utilisation de séquences de polarisation négative, repos puis mesure EIS ne permet pas de former une couche équivalente à celle ayant uniquement subi une polarisation négative. Pour une raison non établie, les électrodes

4. Nous n'avons pas mesuré les spectres d'impédance à l'état délithié pour le graphite P.

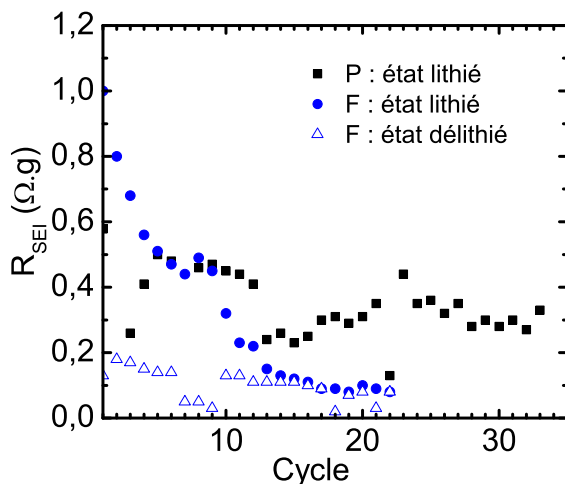


Figure 5.13.: Evolution de la résistance de la SEI en fonction du nombre de cycles pour le graphite P (à l'état lithié) et pour le graphite F (à l'état lithié et à l'état délithié)

de graphite P et F prises isolément ne peuvent atteindre un état de charge complet lors des cycles suivants la formation alors que l'électrode de graphite P/F 50/50 peut le faire. Il est donc difficile d'établir une comparaison directe avec l'électrode de graphite P/F 50/50 en ce qui concerne le comportement en cyclage. Le mélange des deux particules a permis d'associer les qualités et de minimiser les défauts de chacune des particules (rapide stabilisation de la résistance de la couche, faible capacité irréversible).

5.3. Modélisation de l'action individuelle puis combinée des particules de graphite P et F

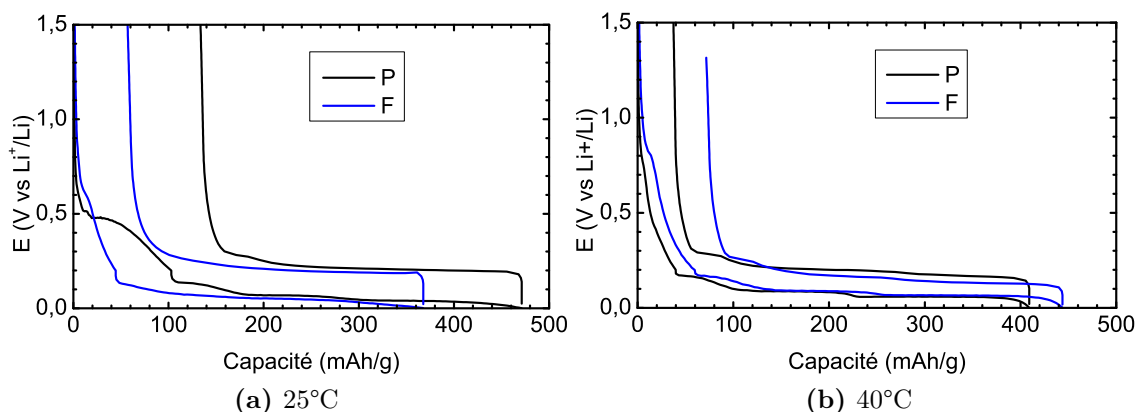
Dans cette section, nous proposons de discuter du comportement des deux particules de graphite en se basant sur nos résultats et sur ceux de la littérature concernant les mêmes particules de graphite.

Le [Tableau 5.5](#) résume les principaux résultats obtenus en cyclage galvanostatique et en spectroscopie d'impédance pour les deux types de particules P et F.

Nous avons montré que les particules de graphite que nous avons caractérisées sur le premier cycle de formation engendrent une dégradation de l'électrolyte non équivalente et donc une SEI différente. Cette distinction est très nette à 25°C. Le graphite P possède une capacité irréversible plus importante que le graphite F (133 mAh/g contre 57 mAh/g). Nous avons montré par contre que cette distinction est fortement réduite à 40°C. Le graphite P a une capacité réversible plus faible que le graphite F (37 mAh/g contre 72 mAh/g). La capacité irréversible du cycle de formation est cependant inversée entre le graphite P et le graphite F considérant la température

Tableau 5.5.: Bilan des résultats obtenus en cyclage galvanostatique et en spectroscopie d'impédance pour les deux types de particules P et F

	Graphite F (petits flocons)	Graphite P (grosses patates)
25°C	faible capacité irréversible (57 mAh/g) faible capacité irréversible cumulée sur 10 cycles (78 mAh/g) faible capacité réversible mais qui augmente avec le cyclage (351 mAh/g au 11 ^e cycle)	forte capacité irréversible (133 mAh/g) forte capacité irréversible cumulée sur 10 cycles (172 mAh/g) forte capacité réversible mais qui chute avec le cyclage (351 mAh/g au 11 ^e cycle)
40°C	faible capacité irréversible (72 mAh/g) faible capacité irréversible cumulée sur 10 cycles (75 mAh/g stable) forte capacité réversible au 11 ^e cycle (371 mAh/g)	faible capacité irréversible (37 mAh/g) faible capacité irréversible cumulée sur 10 cycles (69 mAh/g en augmentation) forte capacité réversible au 11 ^e cycle (362 mAh/g)
EIS à 25°C	R_{SEI} plus élevée après formation R_{SEI} instable, diminue avec le cyclage	R_{SEI} plus faible après formation R_{SEI} stable

**Figure 5.14.:** Comparaison des courbes d'insertion et de désinsertion du cycle de formation à 25°C et 40°C pour les deux graphites P et F. Chaque graphite a une signature spécifique à 25°C, mais elle disparaît à 40°C.

25°C ou 40°C. La [Figure 5.14](#) reprend les profils de tension des deux graphites pour les deux températures d'essai. Nous mettons ainsi en évidence le comportement bien distinct des deux types de graphite à 25°C.

Dans cette section, nous allons présenter un modèle de formation pour chaque graphite afin d'expliquer leur comportement à ces deux températures, puis nous présen-

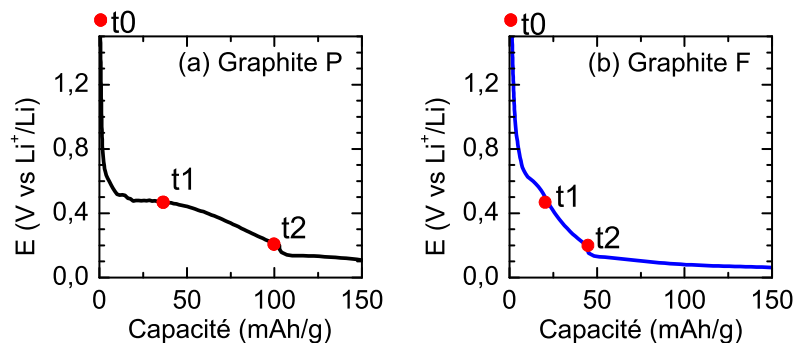


Figure 5.15.: Etapes spécifiques t0, t1 et t2 choisies pour expliquer le processus de formation de la SEI d'après les courbes de polarisation du cycle de formation des graphites P et F à 25°C

terons l'action combinée de ces deux particules dans l'électrode mixte de référence.

5.3.1. Comportement à 25°C

Afin d'expliquer le déroulement du processus de formation de la SEI à 25°C, nous avons décidé de le diviser en trois étapes spécifiques. La Figure 5.15 positionne ces 3 étapes successives sur la courbe de tension. Ces étapes sont :

- le temps t0 qui correspond à l'état initial avant la polarisation de la batterie. Les particules sont toutes orientées parallèlement au collecteur de courant et immergées dans l'électrolyte.
- le temps t1 qui correspond à un état intermédiaire lorsque la formation de la SEI est en cours.
- le temps t2 qui correspond à la fin de la formation de la SEI avant que l'insertion du lithium ne devienne prédominante.

Nous avons modélisé le déroulement de la formation de la SEI pour les deux tailles de particules dans la Figure 5.16 : les particules de petites dimensions pour le graphite F (Figure 5.16a) et les particules de grandes dimensions pour le graphite P (Figure 5.16b).

Sur la Figure 5.16a, au temps t0 les particules de graphite F sont réparties de façon homogène. La petite taille des particules de graphite F (3.5 μm) permet un bon contact électronique entre les particules et la présence de nombreux petits pores. L'électrolyte est bien réparti dans le volume du graphite.

Au temps t1 la batterie est polarisée, un flux d'ions lithium arrive à la surface de l'électrode et les ions lithium sont réduits et consommés en réagissant avec les molécules de l'électrolyte. Les chemins de transport des ions lithium sont peu tortueux en x, y et z, ce qui leur permet de se déplacer rapidement dans le volume du graphite pour activer la dégradation de l'électrolyte. La consommation des ions lithium et de

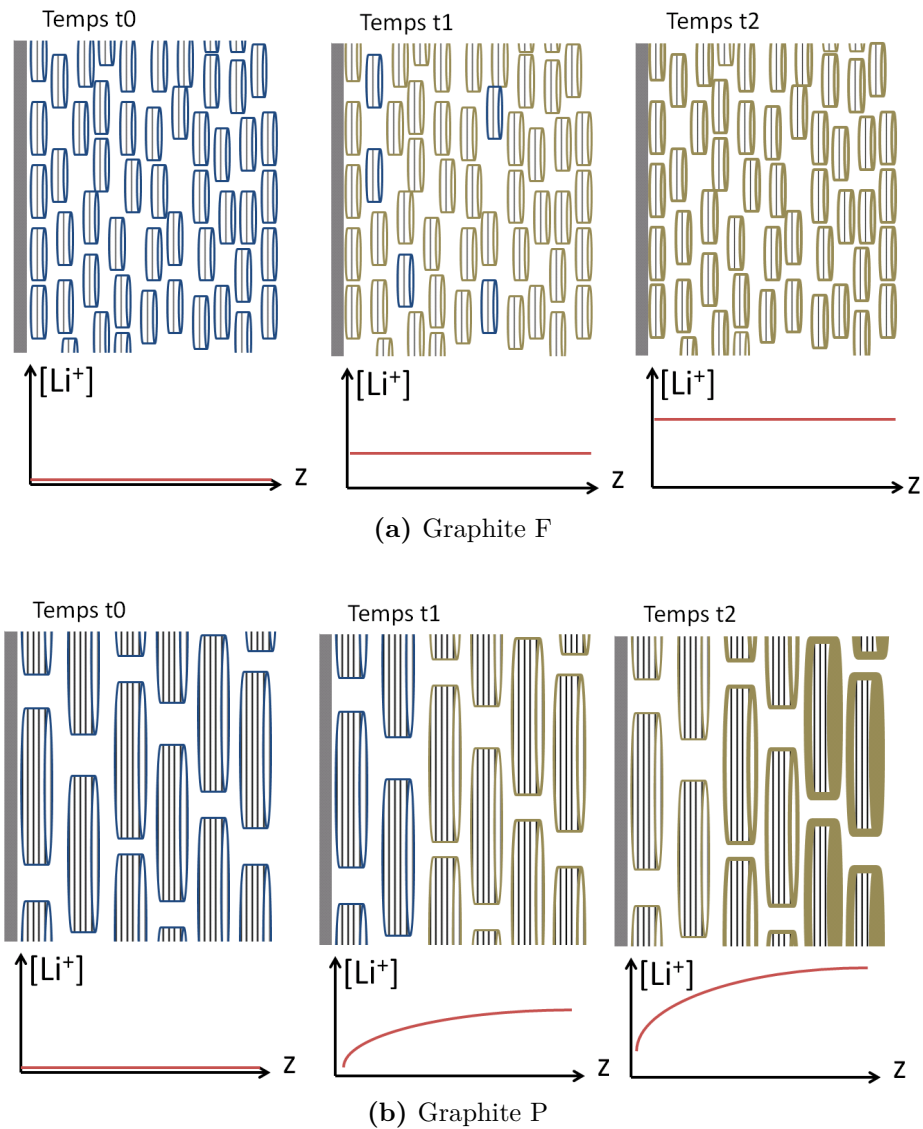


Figure 5.16.: Schéma de formation de la SEI à 25°C en trois étapes sur une électrode de graphite (en haut) et la concentration en lithium consommée en fonction de l'épaisseur de l'électrode (en bas). La couleur marron autour des particules de graphite indique la présence d'une couche de SEI plus ou moins importante selon l'épaisseur de la couche.

La différence de comportement entre les graphites P et F pour la formation de la SEI lors du 1^{er} cycle pourrait s'expliquer par le processus de transport des ions lithium dans l'électrolyte qui est un paramètre contraignant à 25°C.

l'électrolyte peut se faire uniformément dans tout le matériau, la SEI se forme donc de façon homogène.

Le potentiel de chaque particule de graphite est alors identique, on arrive donc rapidement au temps t_2 où toutes les particules sont recouvertes d'une couche de passivation fine et uniforme. Le potentiel de la cellule atteint marque le début de l'insertion massive du lithium dans le graphite.

Sur la **Figure 5.16b**, au temps t_0 les particules de graphite P sont réparties de façon homogène. Les particules de graphite P sont en moyenne 4.5 fois plus grandes en diamètre et 2 fois plus grandes en épaisseur⁵ que les particules de graphite F. Le contact électronique est un peu moins bon entre les particules et les pores sont moins nombreux mais plus larges. L'électrolyte est bien réparti autour des particules de graphite.

Au temps t_1 la batterie est polarisée, un flux d'ions lithium arrive à la surface de l'électrode et les ions lithium sont consommés par réduction en réagissant avec l'électrolyte. Les chemins de transport des ions lithium sont plus tortueux en x , y et z , donc le temps de transport des ions lithium est quelque peu ralenti par rapport à l'électrode de graphite F. La consommation en ions lithium et en molécules électrolytiques débute de façon inhomogène, i.e. principalement sur les particules en surface (côté électrolyte) où les ions lithium et l'électrolyte sont plus accessibles, ainsi un gradient de concentration en Li^+ consommé apparaît le long de l'axe z . Ce gradient s'accroît avec le temps puisque le transport des ions lithium dans le volume est plus long que la consommation de Li^+ à la surface des particules. L'accumulation d'ions lithium en surface cause donc une décomposition de l'électrolyte accentuée sur les particules près de l'électrolyte. La distribution en potentiel est inhomogène : si certaines particules en surface ont bien un potentiel local leur permettant de débiter l'insertion, d'autres particules dans le volume ont un potentiel local plus élevé.

Au temps t_2 les particules près du collecteur de courant sont enfin recouvertes d'une SEI. Le potentiel global de l'électrode de graphite est suffisamment bas pour débiter une insertion massive de lithium. Il existe donc un gradient de SEI au travers de l'électrode entre l'interface avec l'électrolyte et l'interface avec le collecteur : une SEI épaisse en surface et une SEI plus fine dans le volume. Nous avons tenté de mettre en évidence cette particularité par des observations MEB prises sur les deux faces de l'électrode au contact de l'électrolyte et au contact du collecteur. Mais nous n'avons pas pu le démontrer. Cependant la technique n'est pas très adaptée pour caractériser des couches de surface. Par contre, la microscopie électronique en transmission pourrait permettre de le montrer.

Dans les schémas présentés, par souci de simplification, nous avons représenté une seule taille de particules (taille moyenne d_{50}) sachant que l'électrode contient une distribution de taille des particules. Nous avons aussi mis l'accent sur la mauvaise diffusion du lithium selon l'axe z à cause de l'alignement des particules. Mais nous pensons qu'il existe aussi des zones localisées dans le volume de l'électrode où les particules sont confinées et difficilement accessibles au lithium durant l'étape de formation.

5. La taille et l'épaisseur sont des données fabricant.

Notre modèle se base sur des illustrations issues dans la littérature :

- Buqa et al. [30] ont reporté une influence de la taille des particules à des régimes élevés. Ils l'expliquent par différentes longueurs de diffusion du lithium autour des particules et différents chemins de transport de masse provenant du volume de l'électrolyte vers la surface de l'électrode. Par conséquent pour des électrodes épaisses, les chemins sont assez longs et la tortuosité est importante. La longueur des chemins de diffusion dépend notamment du protocole de fabrication de l'électrode (méthode de dépôt de l'électrode, pression exercée lors du calandrage).
- Bloom et al. [25] ont montré que l'accessibilité des couches de graphène peut également être un phénomène limitant à des régimes lents, en particulier, pour des graphites de morphologie plates (type flocons). Suivant la méthode de calandrage, les particules sont fortement regroupées dans des zones confinées. Les chemins pour la diffusion du lithium deviennent donc plus tortueux, ce qui limite la diffusion et l'intercalation du lithium.

Ce modèle est adapté pour nos compositions d'électrode et d'électrolyte dans le cas d'une formation à 25°C parce que (i) les deux particules ont une morphologie plate, une différence de taille flagrante (F : $d_{50} = 3.5 \mu\text{m}$, $d_{90} = 6.5 \mu\text{m}$ et P : $d_{50} = 16 \mu\text{m}$, $d_{90} = 32 \mu\text{m}$ ⁶) et sont confinées dans une couche épaisse (70 μm), (ii) la SEI formée à 0.40 V est moins stable pour le graphite P (cf. courbe de relaxation dans la [sous-section 5.2.1](#)), (iii) une SEI non homogène et non passivante continue de consommer des ions lithium (forte capacité irréversible du 1^{er} cycle et cumulée pour la grosse particule P). De plus, la combinaison {graphite P, solvant PC} cause une exfoliation du graphite vers 0.5 V, accentuant la surconsommation d'ions lithium pour passiver les nouvelles zones accessibles à l'électrolyte.

Par ailleurs, la répartition inhomogène de la SEI du graphite P pourrait expliquer qu'elle soit moins résistive à la fin de la 1^{re} lithiation (cf. [section 5.2](#)). D'après, Ota et al. [138], les molécules de solvant suivent un mécanisme de réduction à un et/ou deux électrons suivant la densité de courant. Un processus à un électron correspondant à un régime lent conduit à des alkylcarbonates ROCO_2Li conducteurs ioniques et un processus à deux électrons associé à un régime rapide conduit à un composé protecteur mais résistif Li_2CO_3 [83, 84]. La SEI des particules du côté électrolyte serait résistive alors que la SEI dans le bulk le serait moins. Nous pouvons alors supposer que la composition globale de la SEI du graphite P est majoritairement constituée de composés organiques, elle est donc dans l'ensemble moins résistive que celle du graphite F.

Pour appuyer notre modèle, nous avons commencé à mettre en place un protocole pour déterminer les coefficients de diffusion apparents du lithium dans le graphite par EIS et PITT (Technique de Titration Intermittente de Potentiel) [104, 142]. La PITT a donné des résultats identiques pour les deux graphites, probablement parce que l'épaisseur des électrodes ne convenait pas. D'autres tests pourraient être menés concernant les méthodes de calandrage [70] et la détermination de l'épaisseur de la SEI du côté de l'électrolyte et du côté du collecteur de courant par MET.

6. d_{90} signifie que 90% des particules ont une taille inférieure à d_{90} .

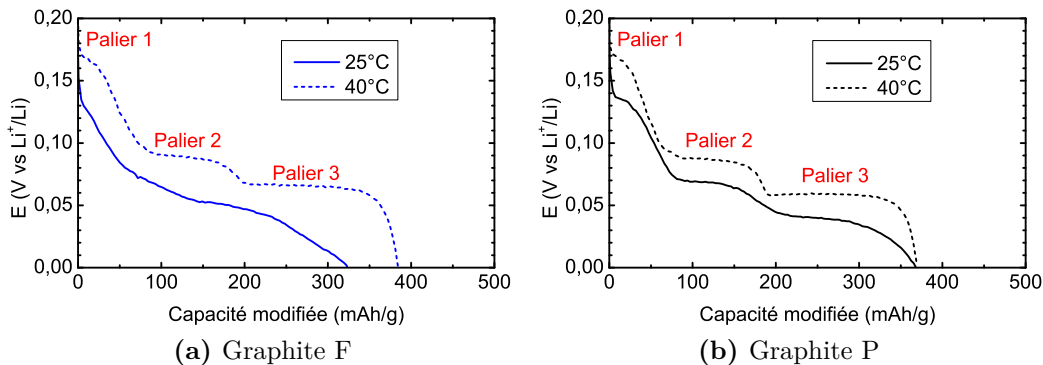


Figure 5.17.: Comparaison des potentiels d’intercalation sur les courbes d’insertion à 25°C et 40°C des deux graphites F et P. La capacité modifiée a été calculée à partir de 0.2V afin que les deux courbes à 25°C et 40°C aient la même origine en abscisse.

Ainsi, pour conclure, la différence de comportement entre les graphites P et F pour la formation de la SEI lors du 1^{er} cycle pourrait s’expliquer par le processus de transport des ions lithium dans l’électrolyte qui est un paramètre contraignant à 25°C.

5.3.2. Comportement à 40°C

Lorsqu’une cellule fonctionne à 40°C, le composant principalement affecté est l’électrolyte. La conductivité est améliorée de 30 à 40% par rapport à 25°C [155].

La Figure 5.17 compare les courbes d’insertion au niveau des plateaux d’intercalation dans les deux types de graphite à 25°C et 40°C. Les potentiels d’intercalation du lithium dans les deux types de graphite à 40°C ont des valeurs plus élevées (de 30 - 40%) grâce à une plus faible résistance de l’électrolyte.

Nous avons reporté dans le Tableau 5.6 les valeurs de potentiel des deux graphites pour les trois paliers d’insertion. Que ce soit pour le graphite P ou le graphite F, l’écart de potentiel dû à la température est de 35 - 40 mV au palier 1 et de 20 mV aux paliers 2 et 3.

Cette fois-ci, le transport des ions lithium dans l’électrolyte parmi les particules de graphite n’est plus le paramètre le plus limitant. Pour expliquer la différence de réactivité entre les deux types de graphite, nous proposons de tenir compte de la quantité de surface active pour la dégradation de l’électrolyte, i.e. d’évaluer la quantité de plans prismatiques par rapport aux plans basaux. Winter et al. [193] sont les premiers à mentionner la nécessité de tenir compte de ce ratio pour pouvoir corrélérer correctement la capacité irréversible avec le type de particules de graphite.

A partir de la taille moyenne des particules de graphite (cf. Tableau 2.1), nous choisissons de modéliser la particule P comme un parallépipède rectangle de taille

Tableau 5.6.: Potentiels d'intercalation du lithium à 25°C et 40°C et leurs écarts entre les deux températures

Ratio de P/F	Potentiel d'intercalation (mV)								
	25°C			40°C			Ecart (mV)		
	Palier 1	Palier 2	Palier 3	Palier 1	Palier 2	Palier 3	Palier 1	Palier 2	Palier 3
100/0	135	70	40	170	90	60	35	20	20
0/100	130	75	50	170	95	70	40	20	20

Tableau 5.7.: Calcul du rapport surfacique entre les plans prismatiques et les plans basaux pour les particules de graphite P et F

	Particule P	Particule F
Surface de plans basaux	$2 \times 16 \times 16 = 512 \mu\text{m}^2$	$2 \times 3.5 \times 3.5 = 24.5 \mu\text{m}^2$
Surface de plans prismatiques	$4 \times 0.2 \times 16 = 12.8 \mu\text{m}^2$	$4 \times 0.1 \times 6 = 1.4 \mu\text{m}^2$
Rapport des surfaces de plans prismatiques/plans basaux	0.025	0.057
Capacité irréversible du 1 ^{er} cycle	37 mAh/g	72 mAh/g

$16 \times 16 \times 0.2 \mu\text{m}^3$ et la particule F comme un parallélépipède rectangle de dimension $3.5 \times 3.5 \times 0.1 \mu\text{m}^3$.

Dans le [Tableau 5.7](#), le rapport surfacique des plans prismatiques sur les plans basaux est calculé pour les deux particules. Il est de 0.025 pour la particule P et de 0.057 pour la particule F. Cela signifie que la proportion de surfaces prismatiques est plus importante pour le graphite F. En remplaçant le graphite P par du graphite F, la proportion de surfaces prismatiques sensibles à la dégradation de l'électrolyte augmente d'un facteur 2. Ce facteur 2 correspond à l'augmentation de la capacité irréversible du 1^{er} cycle en passant du graphite P au graphite F. On a donc une corrélation flagrante entre le paramètre structural caractérisé par le rapport surfacique des plans prismatiques et des plans basaux calculé et la capacité irréversible obtenue lors du 1^{er} cycle.

En réalité, il existe une distribution de la taille des particules : 90 % d'entre elles ont une taille inférieure à 32 μm pour le graphite P et à 6 μm pour le graphite F. De plus, les formes ne sont pas exactement des parallélépipèdes rectangles puisque le graphite P a notamment reçu un traitement visant à « arrondir » les bords [175]. Par ailleurs, Placke considère que les défauts en surface sont susceptibles de réagir avec l'électrolyte et il en tient compte dans son calcul de ratio surfacique (plans prismatiques+défauts)/plans basaux [151]. Nous n'avons pas pu, pour notre part dans notre modèle, tenir compte de ces différents aspects : distribution de taille des particules, défauts de surface, adhésion au collecteur de courant et d'autres paramètres liés à l'élaboration de l'électrode (enduction avec racle et calandrage). L'idéal serait de pouvoir déterminer le rapport de la surface basale (sans les défauts) sur la surface

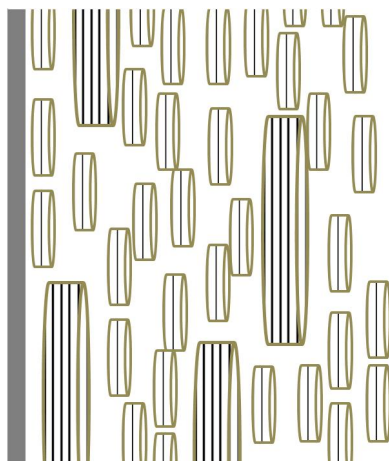


Figure 5.18.: Schéma de l'électrode de graphite composée de particules P et F recouvertes d'une SEI homogène en présence de l'électrolyte S2.

prismatique et la surface des défauts comme l'ont fait Placke et al. [151] à partir de calculs DFT dérivés de données d'adsorption d'azote car les deux graphites possèdent des défauts de surface [31, 174]. Le ratio surfacique plans prismatiques/plans basaux est un paramètre pertinent dans notre cas pour expliquer la différence de comportement des graphites P et F à 40°C.

5.3.3. Comportement combiné à 25°C dans l'électrode mixte

Ce chapitre consacré à l'influence des particules de graphite met en évidence l'effet de la morphologie et de la taille des particules sur la formation de la SEI et sur la cyclabilité du matériau. Nous avons proposé que les grosses particules de graphite P, bien que possédant proportionnellement une surface de plans prismatiques moins importante que les particules de graphite F, conduisent à une structure macroscopique d'électrode provoquant un effet d'accumulation des ions lithium en surface de l'électrode. Ce phénomène est présent lorsque le cycle de formation est réalisé à température ambiante. Cela conduit alors à la formation d'une couche inhomogène en épaisseur et instable en cyclage. Moins résistive, on peut supposer qu'elle est majoritairement constituée de composés organiques. Ce type de composés de nature oligomère ou polymère gonflent au contact de l'électrolyte et peuvent donc ne pas être parfaitement protecteur face à l'électrolyte. La dégradation de l'électrolyte peut perdurer en cyclage. L'ajout de petites particules de graphite F permet d'améliorer la répartition des grosses particules dans l'électrode, d'introduire davantage de pores tout en améliorant la connectivité électronique entre particules. Cela permet d'assurer un meilleur transport des ions lithium dans le volume et de réduire le stress

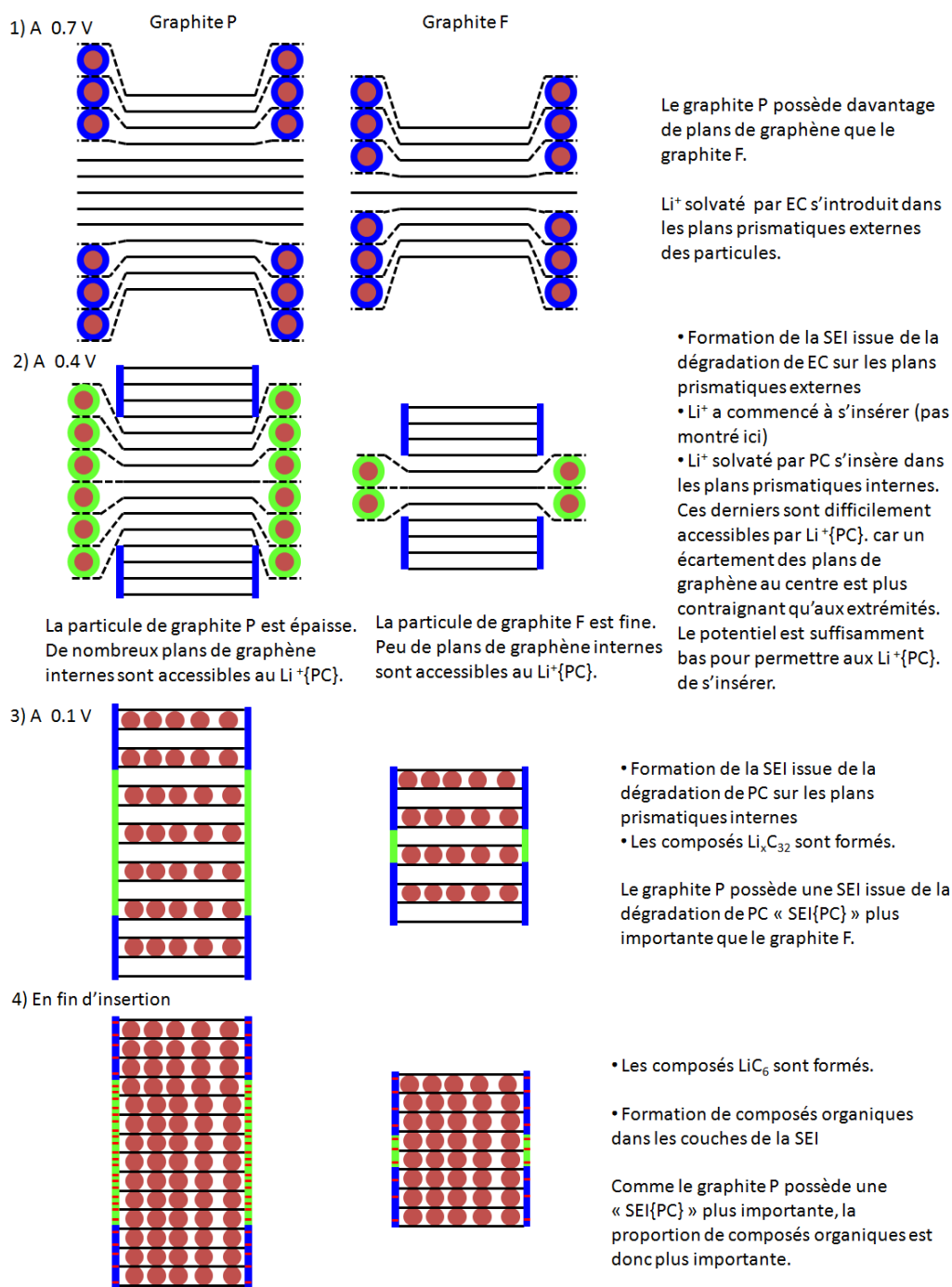


Figure 5.19.: Modèle de la formation de la SEI en présence de l'électrolyte S2 à base de PC en présence des deux particules P et F (basé sur le schéma de [193]). La SEI est légèrement différente d'une particule à l'autre. La particule du graphite P a une SEI provenant de la dégradation de PC plus importante que le graphite F.

mécanique lors du gonflement/dégonflement des électrodes en insertion/désinsertion. La SEI formée dans un mélange P/F est nettement plus homogène que dans le cas du graphite P seul comme représentée sur la [Figure 5.18](#).

Dans l'électrode de référence P/F 50/50, la signature du graphite F (épaulement à 0.7 - 0.8 V) et celle du graphite P (épaulement à 0.4 - 0.5 V) sont bien visibles sur la courbe de polarisation négative (cf. [sous-section 5.1.1](#)). Cela signifie que le mélange des particules a certes permis d'homogénéiser la formation de la SEI sur le graphite mais il n'a pas empêché le graphite P d'être exfolié. La réactivité du mélange de graphite P/F 50/50 avec l'électrolyte dépend donc de la réactivité de chacune des particules.

Nous proposons alors de compléter le modèle de la formation de la SEI dans des conditions standards à 25°C pour une électrode mixte P/F 50/50 en différenciant la réactivité de l'électrolyte vis-à-vis des particules P et F (cf. [Figure 3.26](#)). La [Figure 5.19](#) met en évidence l'effet de l'épaisseur des particules sur leur comportement face à l'électrolyte ternaire à base de PC.

Durant la formation :

1. A 0.7 V, les ions lithium solvatés par EC pénètrent d'abord dans les feuillets de graphène facilement accessibles, i.e. les plus proches des plans basaux.
2. A 0.4 V, le lithium et EC se réduisent et forment une 1^{re} couche (en bleu). La couche est passivante et recouvre la particule F, mais pas totalement la particule P (cf. courbe de relaxation de la [sous-section 5.2.1](#)). La particule F contient des défauts de surface qui ont activé la décomposition de l'électrolyte [[31](#), [174](#)]. La particule P est plus épaisse, seuls les feuillets de graphène externes ont été passivés. Par conséquent, les ions lithium solvatés par PC pénètrent dans les feuillets de graphène internes, là où la SEI n'est pas passivante.
3. A 0.1 V, le lithium et PC se réduisent et forment une 2^e couche (en vert). La couche est passivante et recouvre totalement la particule F et la particule P (cf. courbe de relaxation). La particule P possède des zones où des feuillets ont été exfoliés (épaulement à 0.4 V).
4. En fin d'insertion, des résidus organiques (en rouge) se forment davantage pour le graphite P que pour le graphite F ($PI_{Ins}(P) = 30$ mAh/g, $PI_{Ins}(F) = 12$ mAh/g). Le graphite P contient une couche à base de résidus de décomposition de PC plus importante que le graphite F ($C_{irr}(P) = 133$ mAh/g, $C_{irr}(F) = 57$ mAh/g).

Une bonne passivation de l'électrode de graphite signifie que la SEI contient un bon ratio de composés conducteurs ioniques (organiques) et composés protecteurs (inorganiques). L'étape déterminante de la formation de la SEI a lieu entre 0.7 V et 0.4 V. D'après la [sous-section 5.2.1](#), la diminution R_{SEI} pour le graphite F se traduit par la formation de composés inorganiques dont une partie se ressolubilise dans l'électrolyte. La couche formée devient alors moins résistive et moins compacte, le graphite F est donc passivé par la réduction de $Li^+(EC)_y$. A l'opposé, l'augmentation de R_{SEI}

pour le graphite P signifie une accumulation des composés inorganiques formés. La couche formée devient ainsi très résistive et très compacte, le graphite P n'est pas passivé, c'est pourquoi $Li^+(PC)_y$ peut commencer à se décomposer.

Au fil des cycles de décharge/charge, lorsque la SEI se dépose/se ressolubilise, elle devient moins résistive mais reste passivante pour le graphite F. Au contraire, la SEI du graphite P reste assez résistive mais elle est peu passivante. Une décomposition insuffisante de EC et l'exfoliation du graphite sont responsables de la mauvaise passivation du graphite P.

Dans le cas de l'électrolyte S2, la présence de graphite F dans l'électrode de référence permet d'assurer une meilleure répartition des particules dans l'électrolyte, un meilleur contact électronique avec les particules P mais n'empêche pas l'exfoliation du graphite P. Globalement, la présence de graphite F a un effet bénéfique puisque la capacité irréversible engendrée a diminué lors du cycle de formation.

Dans le cas de l'électrolyte S3 avec VC présenté dans le [chapitre 4](#), l'activation de VC (correspondant à la formation du radical anion) ne passe pas nécessairement par la formation de GIC.⁷ Le modèle proposé ici n'est donc pas valable pour l'électrolyte S3. Dans l'électrolyte S2, une décomposition insuffisante de EC est en partie responsable de la mauvaise passivation du graphite P. En fait, dans l'électrolyte S3, VC active la réduction de EC à 1.2 V (cf. [Figure 4.2](#)), la couche ainsi formée passive les particules P qui ne sont pas exfoliées. Le mélange de graphite n'apparaît pas indispensable lorsqu'il est utilisé dans un électrolyte avec VC. Il serait par ailleurs intéressant d'étudier le comportement des particules isolées en présence de VC pour savoir si l'additif électrolytique réagit de la même façon avec des particules de taille et de morphologie si différentes.

Notre modèle présenté dans cette sous-section s'appuie sur le modèle présenté par Winter et al. [193]. Ils expliquent la différence de réactivité au sein d'une famille de graphite de type flocons par une intercalation d'ions lithium solvatés qui débute entre les feuillets de graphène externes puis se poursuit sur les feuillets adjacents. Par conséquent l'intercalation des ions solvatés est retardée pour des graphites flocons épais (entre 0.8 et 0.2 V). Nous avons étendu leur modèle pour expliquer la différence de réactivité de particules patatoïdes et flocons (absence du plateau lié à l'exfoliation chez la petite particule F) en considérant uniquement leur différence de taille. D'autres études sont nécessaires pour appuyer ce modèle.

La configuration de demi-pile Graphite/Li nous a donc permis de caractériser l'électrode en graphite seule et de comprendre le comportement des particules de graphite vis-à-vis des composants de l'électrolyte. Les particules de graphite P et F ont une réactivité spécifique (à cause de la morphologie, la taille, l'épaisseur, le ratio surfacique plans prismatiques/plans basaux, les défauts de surface). Dans un mélange de graphite, il existerait une « SEI à l'échelle de la particule » spécifique pour chaque

7. Les composés d'intercalation de graphite concernent les molécules de solvant EC et PC. Aucune mention n'est faite dans la littérature concernant la molécule VC.

type de graphite et une « SEI à l'échelle de l'électrode » globale qui dépend de l'épaisseur de l'électrode, la porosité, la répartition des particules. Par contre, l'existence de ces deux types de SEI se limiterait à l'étape de formation parce que le film de SEI se dissout durant la délithiation du graphite et se reforme à la lithiation suivante. L'étude du mélange P/F mériterait d'être approfondie.

La composition d'électrode de Graphite P/F fixée à 50/50 permet de minimiser les défauts de chacune des particules (capacité irréversible intermédiaire, stabilité correcte) et d'avoir également une bonne tenue en température (cf. [paragraphe 5.1.2.1](#)). Elle reste donc l'électrode de référence pour les essais du prochain chapitre puisque l'étape suivante est de tester l'électrode de graphite en système lithium-ion afin d'évaluer le comportement de l'électrode face à une électrode positive standard.

6. Transposition au système Li-ion : critères à prendre en considération

Les chapitres 3, 4 et 5 ont permis de comprendre le comportement de l'électrode composite de graphite dans un système de demi-pile où la contre-électrode est un lithium métallique fournissant une quantité illimitée de lithium. L'électrode de graphite y est fortement sollicitée sur sa propre gamme de potentiel entre 0.5 mV et 1.5 V vs Li^+/Li avec des cycles complets d'insertion/désinsertion. Or, dans le système lithium-ion, l'électrode positive devient la source de lithium, une source limitée puisque sa capacité théorique est plus faible que celle du graphite.

L'électrode de graphite est donc sollicitée différemment. Un état de pleine lithiation ne sera pas atteint car la quantité de lithium fournie aux particules de graphite est régie par la quantité de lithium présent dans l'électrode positive. Sa fenêtre de potentiel sera donc réduite concernant ses seuils de potentiels bas. De même, l'électrode positive ne reviendra pas dans le même état pleinement lithié dans lequel elle se trouvait initialement car une partie du lithium qu'elle a fournie au graphite sera consommée irréversiblement pour former la SEI. Sa fenêtre de potentiel va donc être également réduite concernant ses seuils de potentiels bas. Ces restrictions vont être gouvernées par les valeurs de capacité de chacune des deux électrodes (en capacité de délithiation pour l'électrode positive, en capacité de lithiation pour le graphite) et par la quantité de capacité qui sera consommée par le graphite au premier cycle. C'est la notion d'équilibrage que nous avons déjà défini dans le chapitre 1 et dont nous étudierons l'effet dans la sous-section 6.1.1. Lorsque le graphite est l'électrode négative, l'équilibrage est généralement fixé pour que le graphite soit en excès de capacité. Il n'est donc plus l'électrode limitante. De plus, le régime de cyclage noté C/x ne correspond pas aux mêmes valeurs de courant dans les systèmes demi-pile et pile complète.¹ Par ailleurs, il faut tenir compte également du facteur géométrique : la taille de l'électrode de graphite dans la pile bouton sera de Ø16 mm et celle de l'électrode positive de Ø14 mm. Des effets de bord sont à prévoir puisque les lignes de courant seront parallèles au centre et déformées sur les bords [97]. Beaucoup de critères sont à considérer lorsque l'on change de système électrochimique et nous en tiendrons compte à la fois dans les tests réalisés et dans l'interprétation des résultats lorsque nous les comparerons avec ceux obtenus dans le système Li métal.

Nous travaillerons avec une électrode de graphite composée des particules P et F

1. Le calcul des régimes de cyclage est basé sur la capacité théorique de l'électrode limitante, soit dans le cas présent l'électrode positive.

dans le ratio 50/50. Cette électrode constituée à part égale de particules P et de particules F moyenne l'ensemble des effets géométriques des particules constatés sur la formation de la SEI (cf. [chapitre 5](#)). Le choix de l'électrode positive s'est porté sur le phosphate de fer lithié LFP car son plateau de potentiel est stable. De plus, sa durée de vie en cyclage est reconnue comme très élevée, on peut donc s'attendre à ce qu'il ait ainsi une participation réduite sur la dégradation des performances électriques de la cellule, majoritairement induite par l'électrode négative [207]. Ainsi, nous pourrions suivre la cyclabilité des cellules LFP/Graphite sur une centaine de cycle et évaluer la cyclabilité de notre électrode composite de graphite.

Dans ce chapitre, nous tenterons de comprendre le comportement de l'électrode graphite dans le système Li-ion et l'effet de ce système sur la formation et l'évolution de la SEI sur le graphite. Le chapitre se compose de deux parties répondant aux questions suivantes : quels sont les protocoles de cyclage adaptés pour notre étude ? quels sont les effets de l'électrolyte et de la taille du LFP ?

- [section 6.1](#) : Choix de l'équilibrage et procédures de formation intégrant des cycles de stabilisation. L'équilibrage est un paramètre clé influençant fortement les performances électrochimiques [75, 199]. Il est donc nécessaire de fixer une valeur d'équilibrage avant de débiter les essais. Il faut également définir un protocole de formation assurant une bonne cyclabilité des cellules sur une dizaine de cycles.
- [section 6.2](#) : Effet des conditions expérimentales : l'électrolyte et la taille de l'électrode positive sur les performances en configuration Li-ion. Une fois les conditions expérimentales établies, nous pourrions évaluer l'effet de la nature de l'électrolyte et l'impact des additifs au cours du cycle de formation et du cyclage. Nous pourrions ainsi comparer ces résultats avec ceux obtenus dans le système Li métal et mettre en évidence les similitudes et les différences entre les deux systèmes. Ainsi, certaines observations des chapitres précédents pourront être imputées à l'électrode de lithium et non à l'électrode composite de graphite. Une composition d'électrolyte inefficace dans le système Li métal sera particulièrement adaptée au système Li-ion. Par ailleurs, le surdimensionnement de l'électrode négative par rapport à l'électrode positive pour éviter le dépôt de lithium métal et assurer un recouvrement total de l'électrode positive sera remis en question [171]. Ce critère souvent jugé « nécessaire » peut réduire les performances des cellules LFP/Graphite, en particulier en présence de particules de graphite P sensibles aux flux d'ions lithium (risque d'accumulation d'ions lithium en surface cf. [sous-section 5.3.1](#)). Nous étudierons différents ratios surfaciques électrode positive/électrode négative en faisant varier la taille de l'électrode positive afin de juger si l'utilisation d'électrodes de surface différente est indispensable dans le système LFP/graphite.

Les résultats obtenus permettront d'établir des relations entre le fonctionnement d'une demi-pile et d'une pile complète en fin de chapitre, relations rarement établies dans la littérature.

Nous rappelons les définitions de la charge et la décharge dans le système LFP/G dans la [Figure 6.1](#). L'étape de charge ou étape d'insertion correspond à l'insertion du

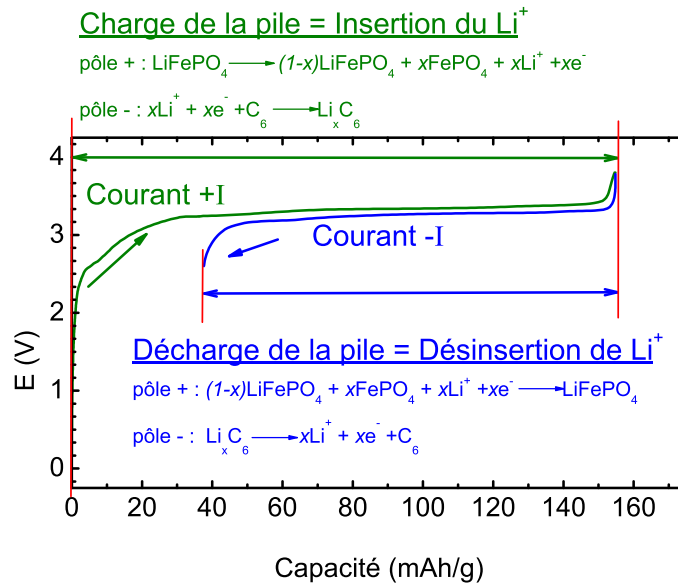


Figure 6.1.: Définitions de la charge et de la décharge dans le système LFP/Graphite

lithium dans le graphite et à la désinsertion du lithium du LFP. A l'opposé, l'étape de décharge ou étape de désinsertion correspond à la délithiation du graphite et à l'insertion du lithium dans le LFP. A noter que quelque soit le système étudié, l'étape d'insertion se réfère systématiquement à l'insertion du lithium dans le graphite.

6.1. Définition des protocoles expérimentaux

6.1.1. Effet de l'équilibrage

L'équilibrage est défini comme étant le ratio entre la capacité surfacique de l'électrode de graphite et celle du LFP. Différentes valeurs d'équilibrage [1.10, 1.13, 1.15, 1.17, 1.21, 1.24, 1.25] ont été étudiées pour connaître la gamme de valeurs où les performances sont identiques.

Pour rappel, l'électrode de graphite est composée des particules P et F (ratio 50/50) et l'électrolyte est 1M LiPF_6 dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.).

Le cycle de formation a été réalisé dans les conditions suivantes : à 40°C , on applique pour l'étape d'insertion, un régime de C/40 pendant 10h puis un régime C/20 jusqu'à 3.8 V et pour l'étape de désinsertion, un régime de D/20 jusqu'à 2.6 V .

La [Figure 6.2](#) montre l'allure des courbes d'insertion et de désinsertion du cycle de formation.

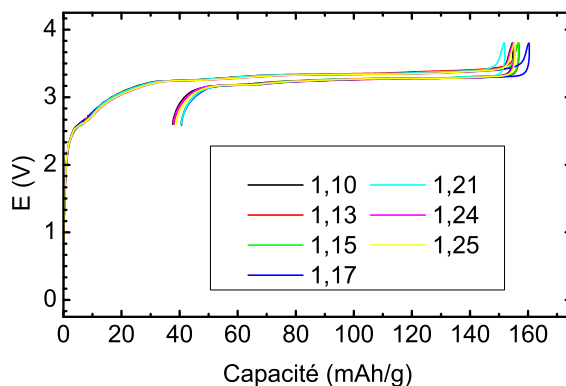


Figure 6.2.: Courbes d'insertion/désinsertion du 1^{er} cycle de formation pour 7 valeurs d'équilibrage. Il n'y a pas d'influence de l'équilibrage pour des valeurs comprises entre 1.10 et 1.26 sur les profils en tension.

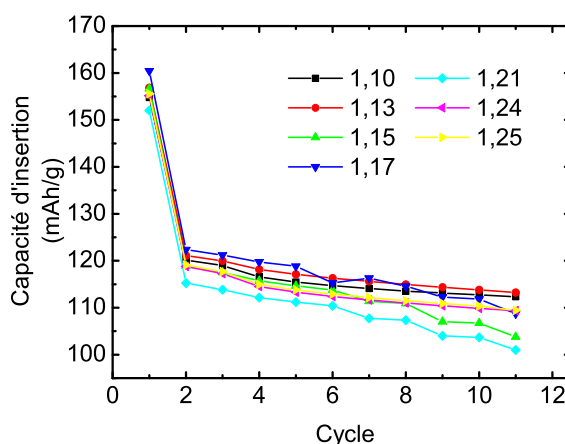


Figure 6.3.: Evolution de la capacité d'insertion sur 10 cycles réalisés à C/10 pour 7 valeurs d'équilibrage. La gamme d'équilibrage comprise entre 1.10 et 1.25 a peu d'influence sur la capacité d'insertion sur les 10 cycles réalisés.

Les profils de charge/décharge au premier cycle se superposent parfaitement. Les valeurs d'équilibrage comprises entre 1.10 et 1.26 n'impactent pas les profils de tension au 1^{er} cycle.

La [Figure 6.3](#) suit l'évolution de la capacité d'insertion au cours d'un cyclage effectué à 25°C à un régime de C/10.

Il y a une certaine variabilité entre les échantillons qui s'explique par une incertitude de 5% sur les valeurs des capacités. Après 10 cycles, les batteries perdent environ 10% de leur valeur initiale. La moyenne des capacités d'insertion sur les 7 échantillons est de 108 mAh/g au 11^e cycle. On n'observe donc pas de stabilité de la capacité réversible pour la plupart des cellules. Il n'est alors pas évident de définir la valeur d'équilibrage la plus appropriée sur la base des résultats de ces seuls essais. Il aurait fallu réaliser un nombre de cycles plus importants pour voir se dégager une tendance plus nette. Par défaut, nous avons fixé l'équilibrage à 1.10. (C'est la

Tableau 6.1.: Comparaison des valeurs de courant correspondant à un régime à C/40 entre les systèmes Graphite/Lithium et LFP/Graphite

Système	Graphite/Lithium	LFP/Graphite
Quelle est la matière active limitante ?	Graphite (372 mAh/g) < Lithium (+3000 mAh/g)	LFP (145 mAh/g) < Graphite (372 mAh/g)
Pour un régime de C/40, quel est le courant appliqué ?	$372 / 40 = 9.3 \text{ mA/g}$	$145 / 40 = 3.6 \text{ mA/g}$

valeur généralement appliquée dans l'industrie. Une valeur de 1.20 est également mentionnée dans la littérature [115].)

6.1.2. Régime de courant

Nous l'avons dit, dans le système LFP/G, le LFP est la matière active limitante avec une capacité théorique de 170 mAh/g et une capacité expérimentale autour de 145 mAh/g.²

Le [Tableau 6.1](#) compare les valeurs de courant massique auquel le graphite est soumis lorsqu'il est en configuration G/Li (régime C/40 calculé sur la capacité du graphite de 372 mAh/g) ou en configuration LFP/G (régime C/40 calculé sur la capacité du LFP de 145mAh/g).³ Le tableau montre que le régime C/40 ne correspond pas à une même valeur de courant dans les systèmes de demi-pile et pile complète.

Sachant que le courant à appliquer à une batterie est calculé à partir de la matière active limitante, un régime à C/40 dans le système LFP/Graphite correspond à un courant massique de 3.6 mA/g.

Nous allons maintenant calculer à quel régime ce courant correspond réellement pour l'électrode de graphite.

Prenons l'exemple d'une batterie dont la masse de graphite est de 13.3 mg et la masse de LFP est de 23.8 mg. Lors d'un régime de C/40, le LFP délivre pendant 40 h un courant de

$$I = 3.6 \text{mAh/g} \times 23.8 \text{mg} = 86 \mu\text{A}$$

Donc le graphite reçoit un courant de 86 μA qui a un impact sur la totalité de sa masse. Le courant reçu par masse de matière active pendant 40h correspond alors à

$$86 \mu\text{A} / 13.3 \text{mg} = 6.5 \text{mA/g}$$

2. La capacité expérimentale correspond à la capacité réelle du matériau, obtenue expérimentalement. C'est cette valeur qui est utilisée pour calculer les valeurs de courant à appliquer en cyclage galvanostatique.

3. Les cellules sont définies par leur matériau d'électrode. Par convention, nous écrirons l'électrode positive d'abord puis l'électrode négative, soit par exemple Graphite/Lithium ou LFP/Graphite.

Tableau 6.2.: Capacité cumulée sur 5 cycles (un cycle de formation à C/40 pendant 10h, C/20 jusqu'à 3.8 V et D/20 jusqu'à 2.6 V et 4 cycles à C/40)

Cycle n	1	2	3	4	5
C_{ins} (mAh/g)	149	115	109	106	105
$\sum C_{ins}(n)$ (mAh/g)	149	264	373	479	584

Ce courant massique correspond à un régime de C/57 (372 mAh/g divisé par 6.5 mA/g = 57), voisin du régime C/60. (Le LFP délivre un courant de C/40, le graphite reçoit un courant équivalent de C/60.)

Or pour le régime C/60 appliqué en demi-cellule, la quantité d'électricité injectée dans l'électrode de graphite est de 470 mAh/g pour la 1^{re} insertion (cf [Tableau 3.7](#) dans le chapitre 3).

Nous souhaitons maintenant que la même quantité d'électricité soit délivrée au graphite dans le système LFP/Graphite. Pour cela, nous allons donc calculer le nombre de cycles nécessaires pour faire passer cette quantité de courant.

Prenons le cas d'une cellule Li-ion testée dans les conditions suivantes :

- un cycle à C/40 pendant 10h, puis C/20 jusqu'à 3.8 V (en insertion) et D/20 jusqu'à 2.6 V (en désinsertion)
- quatre cycles à C/40.

Le [Tableau 6.2](#) recense les valeurs de la capacité d'insertion pour chaque cycle et de la capacité d'insertion cumulée au cours des cycles.

D'après le [Tableau 6.2](#), au bout du 4^e cycle, une quantité d'électricité totale de 479 mAh/g est passée « dans le graphite » dans le sens de la charge. Il faut donc 4 cycles dans le système Li-ion pour faire passer une quantité équivalente à celle obtenue lors du cycle de formation dans le système demi-pile. Plusieurs cycles de précyclage sont parfois utilisés dans le système Li-ion. Par exemple, Son et al. [171] utilisent également un cycle de formation et trois cycles de stabilisation à des régimes lents (C/10, C/20) avant de débiter leurs tests sur des cellules LiCoO₂/Graphite.

6.1.3. Choix du protocole de formation et d'entraînement

Deux protocoles F1 et F2 de formation et d'entraînement ont été définis afin de mettre en évidence leurs effets sur les performances en cyclage. Le protocole qui permettra d'assurer des performances stables en cyclage sera choisi comme protocole de référence pour les tests de la [section 6.2](#). Il s'agit des protocoles :

- F1 : un 1^{er} cycle à 25°C, C/40 pendant 10h, C/20, D/20 et 3 cycles à 25°C, C/40
- F2 : un 1^{er} cycle à 40°C, C/40 pendant 10h, C/20 et D/20 et 3 cycles à 25°C, C/10 (utilisé dans la [sous-section 6.1.1](#)).

L'électrode de graphite est composée des particules P et F (ratio 50/50) et l'électrolyte est 1M LiPF₆ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.) + 2% VC.

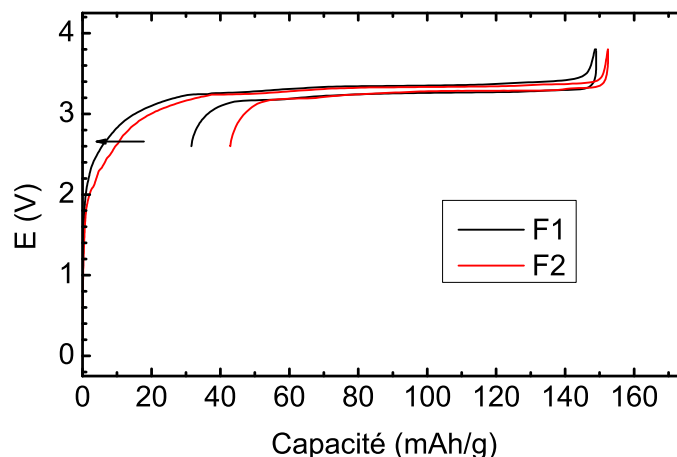


Figure 6.4.: Influence de la température sur les courbes d'insertion/désinsertion du 1^{er} cycle dans le système LFP/Graphite (F1 - 25°C et F2 - 40°C)

Tableau 6.3.: Influence du protocole de formation et d'entraînement sur les capacités d'insertion, désinsertion et irréversible

Conditions de formation	$C_{ins}(1)$ (mAh/g)	$C_{dés}(1)$ (mAh/g)	$C_{irr}(1)$ (mAh/g)	$\sum C_{irr}(4)$ (mAh/g)
F1 :1 ^{er} cycle à 25°C + 3 cycles à C/40	149	117	32	39
F2 :1 ^{er} cycle à 40°C + 3 cycles à C/10	152	110	43	49

La **Figure 6.4** présente les courbes d'insertion et de désinsertion des deux protocoles. Sur la **Figure 6.4**, une montée en tension à partir de 2 V est moins prononcée pour le protocole F1. On constate que le protocole F1 à 25°C permet de réduire la capacité irréversible et d'augmenter la capacité réversible.

Le **Tableau 6.3** compare les capacités obtenues pour les deux protocoles de formation et d'entraînement F1 et F2. Le protocole F1 présente une capacité irréversible plus faible lors du 1^{er} cycle et après 3 cycles.

Pour dégager une tendance plus nette entre les deux protocoles, les batteries ont ensuite subi 10 cycles supplémentaires. La **Figure 6.5** présente l'évolution de la capacité d'insertion, la rétention de capacité et les capacités irréversibles (non cumulée et cumulée) au cours de ce cyclage.

Dans la **Figure 6.5**, l'écart de capacité entre les deux protocoles était au départ d'environ 10 mAh/g et il reste constant au cours du cyclage. La rétention montre que le protocole F2 subit une perte de capacité plus rapide que le protocole F1.

Le test de cyclabilité des batteries se poursuit sur une centaine de cycles. La **Figure 6.6** suit l'évolution de la capacité d'insertion.

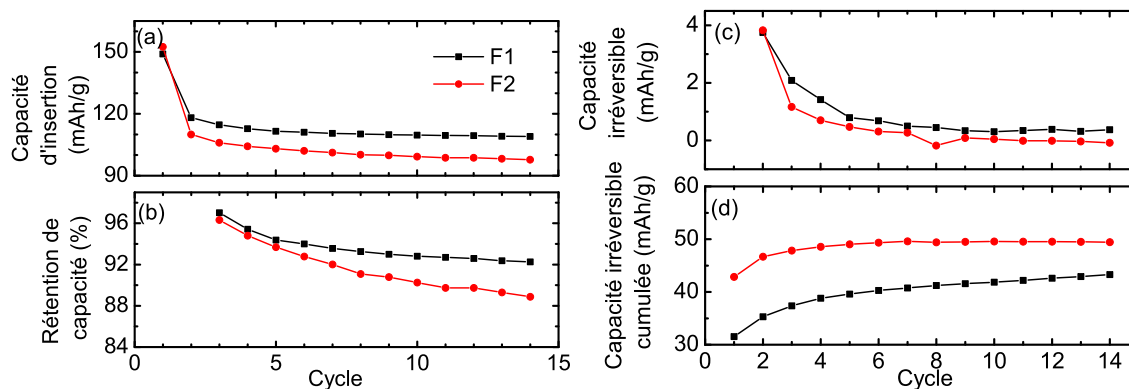


Figure 6.5.: Influence du protocole de formation sur (a) la capacité d'insertion, (b) la rétention de capacité, (c) la capacité irréversible et (d) la capacité irréversible cumulée. L'écart de capacité entre les deux protocoles était au départ d'environ 10 mAh/g et il reste constant au cours du cyclage.

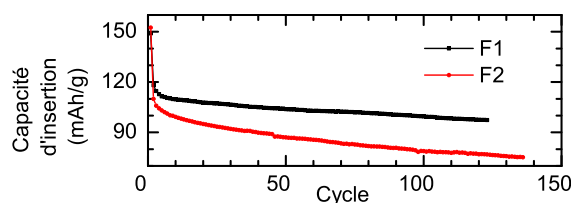


Figure 6.6.: Influence du protocole de formation sur la capacité d'insertion durant une centaine de cycles. L'écart de capacité entre les deux protocoles s'est creusé. Le protocole F1 reste plus stable.

Dans la [Figure 6.6](#), l'écart de capacité entre les deux protocoles se creuse et atteint 22 mAh/g lors du 100^e cycle. Il apparaît que l'utilisation combinée d'un cycle de formation à 25°C suivi de 3 cycles lents à C/40 a permis de stabiliser la SEI. Cette sous-section a pour objectif de déterminer un protocole de formation et d'entraînement, nous ne discuterons donc pas de l'effet de la température, ni du nombre de cycle parce que ces tests ne nous le permettent pas.

Pour conclure sur cette partie qui a permis de mettre en place les conditions de tests d'un système LFP/G, nous pouvons signaler deux points importants :

- Le protocole F1 composé d'un 1^{er} cycle à C/40 durant 10h, C/20, D/20 suivi de 3 cycles à 25°C, C/40 sera le protocole de formation standard pour les batteries Li-ion dans la [section 6.2](#).
- La cyclabilité des piles G/Li était évaluée sur une dizaine de cycles pour ne pas être impactée par le Li métal. En revanche, le comportement des batteries LFP/G devra être suivi sur une centaine de cycles pour permettre à une tendance nette de se dégager.

Tableau 6.4.: Nom et composition des électrolytes

Noms	Compositions
S1	1M LiPF ₆ dans EC/DMC (1/1 ratio vol.)
S2	1M LiPF ₆ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.)
S3	1M LiPF ₆ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.) + 2% VC
S4	1M LiPF ₆ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.) + 2% FEC

6.2. Effet des conditions expérimentales

La section précédente a permis de choisir un protocole expérimental pour les tests de cyclage galvanostatique. Nous allons maintenant étudier l'influence de deux paramètres : l'électrolyte et les dimensions de l'électrode positive.

6.2.1. Effet de l'électrolyte

Nous avons évalué l'influence de l'électrolyte dans le système G/Li dans les chapitres 3 et 4. Dans cette configuration, le graphite cycle sur des états d'insertion/désinsertion complets du fait de la contre-électrode en lithium. Le lithium a cependant un impact non négligeable car il possède sa propre SEI et peut réduire prématurément la durée de vie de l'élément et masquer le comportement du graphite. Dans le système LFP/G, le graphite subira des cycles d'insertion/désinsertion partiels mais le LFP sera moins impactant sur les performances sur le long terme (pas de SEI, bonne cyclabilité). Il est donc intéressant d'observer le comportement de l'électrode de graphite avec les mêmes électrolytes et de comparer ces nouveaux résultats avec ceux obtenus en G/Li.

Le [Tableau 6.4](#) rappelle la composition des quatre électrolytes testés dont les électrolytes S1, S2 et S3 étudiés dans les chapitres précédents. Un nouvel électrolyte S4 a été ajouté à l'étude, il contient le carbonate de fluoroéthylène (FEC) présent en tant qu'additif. C'est un carbonate cyclique contenant un groupement fluor, de la même famille que les carbonates utilisés tels que l'EC et le PC [[123](#), [195](#)]. Les performances de cet électrolyte dans le système G/Li seront présentés dans le paragraphe 6.2.1.4 et comparées avec les résultats des trois autres électrolytes qui ont fait l'objet d'études approfondies dans les chapitres 3 et 4.

Trois piles bouton ont été testées par électrolyte, les piles présentant les meilleurs performances sont présentées par la suite.

6.2.1.1. Durant la formation

La [Figure 6.7](#) montre les courbes d'insertion/désinsertion du 1^{er} cycle pour les 4 électrolytes spécifiés.

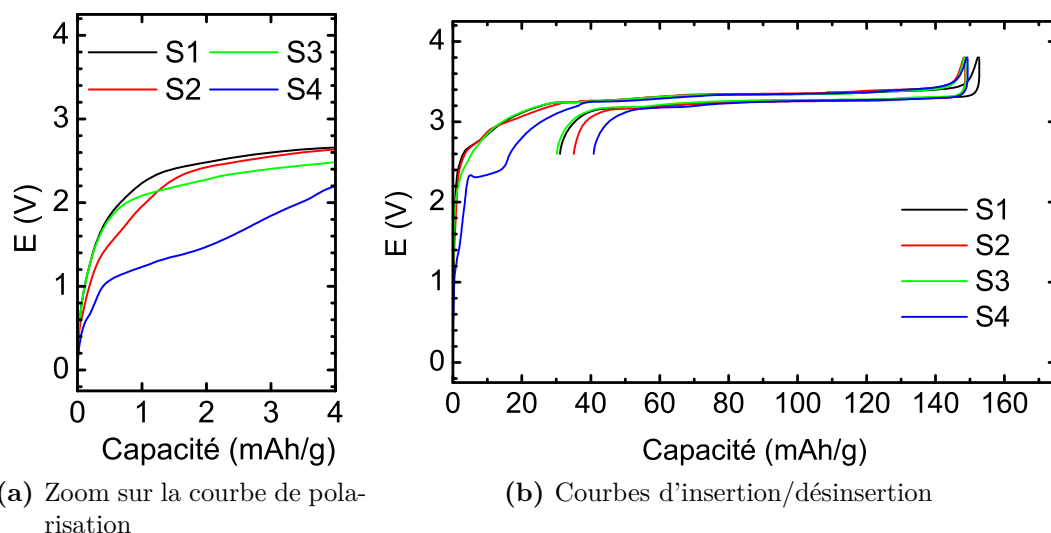


Figure 6.7.: Influence de l'électrolyte sur les courbes d'insertion/désinsertion du 1^{er} cycle dans un système LFP/Graphite

Tableau 6.5.: Potentiels de réduction des électrolytes et leurs attributions

Electrolyte	Observations sur la courbe d'insertion	Interprétations
S1	2.6 et 2.9 V	Réduction de EC et DMC
S2	2.6 et 2.9 V	Pas d'exfoliation due à PC donc pas de contribution de PC clairement identifiable
S3	2 V	La réduction de VC n'est pas visible. VC active la réduction des solvants à 2 V.
S4	1 V, 2.3 V (pic) et 2.5 V	FEC se réduit à 1 V. FEC active une réduction des autres solvants : exfoliation due à PC (2.3 V) et EC, DMC (2.5 V)

Des épaulements fins ([Figure 6.7a](#)) et larges ([Figure 6.7b](#)) sont visibles dès la polarisation des batteries. Les potentiels correspondant à ces épaulements sont recensés dans le [Tableau 6.5](#).

La présence ou l'absence de caractéristiques sur les courbes de polarisation en fonction des différentes compositions permettent d'identifier les solvants qui en sont à l'origine :

- EC, DMC se réduisent à 2.6 et 2.9 V
- PC se réduit probablement en même temps que les autres solvants à 2.6 et 2.9 V
- La présence d'additifs masque et/ou décale les potentiels de réduction des solvants, comme observé dans le chapitre 3.

Dans l'électrolyte S3, un seul épaulement à 2 V est visible, attribué à une réduc-

Tableau 6.6.: Capacités d'insertion, désinsertion et irréversibles obtenues lors des cycles de formation et d'entraînement

Electrolyte	$C_{ins}(1)$ (mAh/g)	$C_{dés}(1)$ (mAh/g)	$C_{irr}(1)$ (mAh/g)	$\sum C_{irr}(4)$ (mAh/g)
S1	153	122	31	43
S2	149	114	35	47
S3	149	119	30	36
S4	149	109	40	50

tion commune de EC, PC, DMC. En effet, VC active la réduction des solvants.

Dans l'électrolyte S4, FEC se réduit à 1 V et active la réduction des autres solvants : PC (2.3 V) et EC, DMC (2.5 V).

Il n'est pas évident d'observer des changements de pente sur les courbes de polarisation pour les électrolytes S1, S2 et S3. Il aurait fallu enregistrer un grand nombre de points pour tracer dQ/dV et ainsi identifier plus facilement l'apparition de nouvelles réactions chimiques, ce que nous n'avons pas pu faire. Dans la littérature, les potentiels de réduction sont rarement identifiés dans le système LFP/Graphite. El Ouatani et al. [58] analysent des courbes dQ/dV correspondant aux dérivées des courbes de polarisation $E = f(\text{capacité})$ dans le système LiCoO_2 . Ils reportent un pic de VC à 2.5 V et des pics 3 V, 3.2 V attribués à des processus électrochimiques indépendants de VC, i.e. aux autres solvants de leur électrolyte : EC, DEC, ou DMC. D'après les courbes de polarisation du 1^{er} cycle, nous pouvons donc confirmer que les additifs jouent leur rôle, à savoir qu'ils se réduisent avant les autres solvants. A noter que contrairement au système G/Li, il n'y a pas d'exfoliation due à PC en présence de l'électrolyte S2.

Le [Tableau 6.6](#) présente les valeurs des capacités obtenues lors des cycles de formation et d'entraînement.

Pour les quatre électrolytes, la capacité irréversible lors du 1^{er} cycle est faible, entre 30 et 40 mAh/g. Elles augmentent suivant l'ordre $S3 < S1 < S2 < S4$. Cet ordre est conservé à la fin du 4^e cycle de formation.

6.2.1.2. Durant 10 cycles après la formation

La [Figure 6.8](#) suit l'évolution des capacités d'insertion, de désinsertion, la rétention de capacité et les capacités irréversibles (cumulée et non cumulée) au cours des 10 cycles suivant la formation. Le [Tableau 6.7](#) présente quelques données caractéristiques des 10 cycles suivant la formation.

Le comportement des électrolytes peut être séparé en deux groupes : les électrolytes S1 et S3 possèdent une capacité d'insertion autour de 120 mAh/g alors que les électrolytes S2 et S4 ont une capacité d'insertion autour de 100 mAh/g ([Figure 6.8a](#) et [Figure 6.8b](#)).

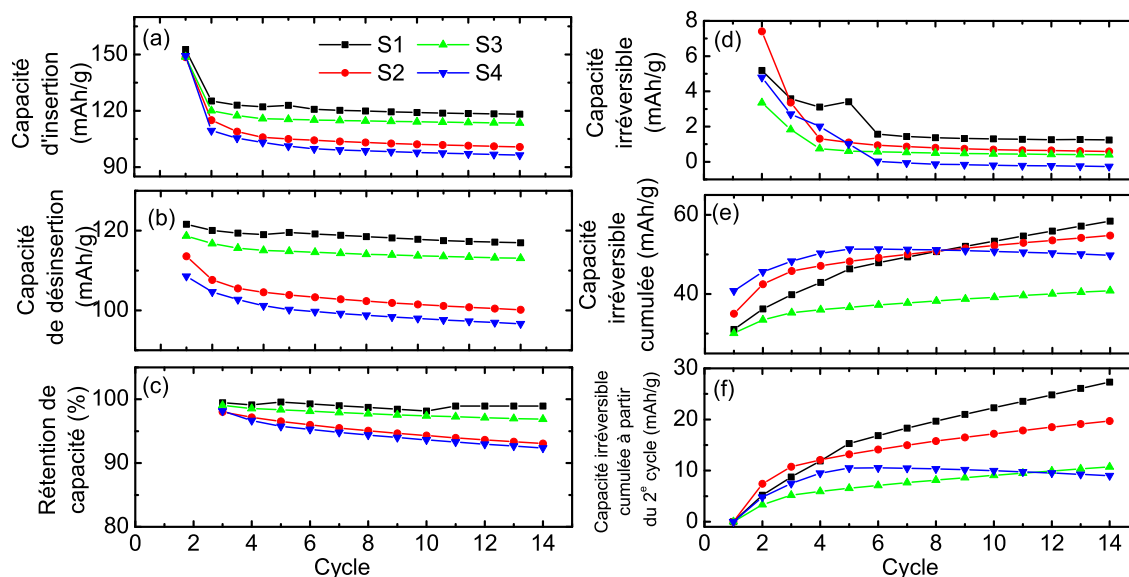


Figure 6.8.: Influence de l'électrolyte sur (a) la capacité d'insertion, (b) la capacité de désinsertion, (c) la rétention de capacité, (d) la capacité irréversible par cycle, (e) la capacité irréversible cumulée et (f) la capacité irréversible cumulée à partir du 2^e cycle au cours d'une dizaine de cycles. Seul l'électrolyte S3 garde de bonnes capacités d'insertion et de rétention au cours du cyclage et minimise la capacité irréversible cumulée.

Tableau 6.7.: Capacités et rétention après les cycles de formation et de cyclage (*La rétention est calculée à par rapport à la capacité d'insertion obtenue lors du 2^e cycle.)

Electrolyte	$C_{ins}(14)$ (mAh/g)	$\eta(14)$ (mAh/g)	$\sum C_{irr}(4)$ (mAh/g)	$\sum C_{irr}(14)$ (mAh/g)
S1	118	97	43	58
S2	101	93	47	54
S3	114	97	36	40
S4	96	92	50	50

En analysant plus en détails les autres paramètres, une différence de rétention de 5% en fin de cyclage est à noter entre les deux groupes d'électrolytes (Figure 6.8c). Pour tous les électrolytes, la capacité irréversible par cycle est assez stable à partir du 6^e cycle, inférieure à 2 mAh/g (Figure 6.8d). L'évolution de la capacité irréversible cumulée montre que les électrolytes sans additif (S1, S2) subissent la plus forte augmentation (Figure 6.8e et Figure 6.8f). Le comportement des électrolytes S1 et S4 est particulièrement étrange car l'évolution de la rétention n'est pas en accord avec l'évolution de la capacité irréversible. Nous expliquerons en détails l'origine de ce problème dans le [paragraphe 6.2.1.4](#).

Nous pouvons conclure sur certains aspects :

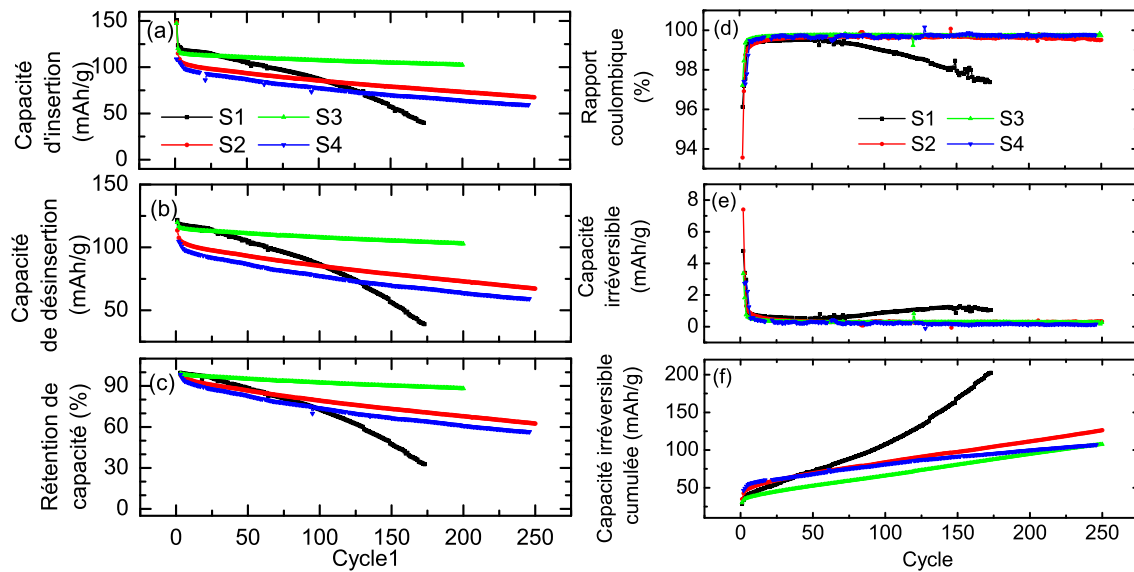


Figure 6.9.: Influence de l'électrolyte sur (a) la capacité d'insertion, (b) la capacité de désinsertion, (c) la rétention de capacité, (d) le rapport coulombique, (e) la capacité irréversible et (f) la capacité irréversible cumulée au cours d'une centaine de cycles. Seul l'électrolyte S3 conserve de bonnes capacités d'insertion et de rétention sur 200 cycles.

- Les électrolytes S1 et S2, sans additif, cumulent une importante capacité irréversible, synonyme d'instabilité de l'interface. L'ajout d'additifs (S3 et S4) stabilise l'interface (capacité irréversible nulle après quelques cycles).
- Les électrolytes S2 et S4 ont connu une légère diminution de la rétention de capacité, ce qui signifie qu'il y a une perte de lithium actif.

6.2.1.3. Durant une centaine de cycles après la formation

Il est maintenant intéressant de suivre le comportement de ces électrolytes sur un plus grand nombre de cycles. En effet, avec une capacité disponible de 100 mAh/g du LFP après 14 cycles, le niveau de sollicitation (i.e. le mode de vieillissement) du graphite est donc fortement atténué en comparaison avec le système G/Li.

La [Figure 6.9](#) présente l'évolution des piles sur une centaine de cycles suivant plusieurs critères.

Les graphes a, b et c de la [Figure 6.9](#) montrent une évolution similaire de la capacité d'insertion, la capacité de désinsertion et la rétention. L'électrolyte S1 a la plus mauvaise cyclabilité alors que les électrolytes S2 et S4 ont une bonne cyclabilité voire très bonne pour l'électrolyte S3.

L'électrolyte S1 possédait d'excellentes performances après 14 cycles mais il ne supporte pas une cyclabilité dans le temps. Au bout d'une cinquantaine de cycles, le rapport coulombique diminue à cause d'un échange non réversible du lithium entre

les électrodes de graphite et de LFP. Le lithium inséré dans la structure du graphite ne peut plus s'insérer dans l'électrode de LFP et inversement. Nous en discuterons dans le paragraphe suivant.

Les électrolytes S2 et S4 montrent une diminution de la capacité de près de 30% au bout de 200 cycles. En comparant S1 et S2, la présence de PC dans l'électrolyte permet une meilleure cyclabilité des batteries (au delà de 100 cycles). En comparant S2 et S4, l'additif FEC ne semble améliorer ni les performances, ni la stabilité des batteries. Ce n'est pourtant pas un additif à exclure de l'utilisation des batteries Li-ion. En effet, la mauvaise cyclabilité de la cellule en présence de FEC s'explique par la perte irréversible d'ions lithium lors du cycle de formation. En optimisant le film formé, par exemple en augmentant le régime pour éviter l'exfoliation du graphite, il sera possible de retrouver une cyclabilité comparable à l'électrolyte S2.

L'électrolyte S3 montre les meilleures performances avec une capacité de 100 mAh/g après 200 cycles, soit 90% de rétention. Le VC apparaît donc avoir un effet bénéfique sur les performances et la cyclabilité du graphite.

6.2.1.4. Quelle est l'origine de la perte de capacité ?

Pour identifier la provenance de la capacité irréversible, nous avons choisi de regarder l'évolution des courbes de décharge (délithiation du graphite, lithiation du LFP) au cours des 5^e, 50^e, 100^e, 150^e et 200^e cycles (**Figure 6.10a**). Ces graphes sont couplés avec les courbes de $\frac{dV}{dSOC} = f(\text{capacité})$ (**Figure 6.10b**).⁴ Comme le LFP ne présente pas de plateau d'insertion/désinsertion, ces courbes permettent en général de suivre les changements en potentiel caractéristiques des étapes de désinsertion du lithium dans le graphite. Cette analyse de la perte de lithium actif basée sur les données des courbes de charge/décharge est une méthode mise en place par Bloom et al. [25, 26, 27] et utilisée récemment avec succès pour identifier les mécanismes de perte de capacité [112]. Cette méthode repose sur les caractéristiques uniques des profils de référence de l'électrode négative et l'électrode positive.

Sur la **Figure 6.10a**, pour les 4 électrolytes, on observe un raccourcissement du plateau principal à 3.2 - 3.3 V au cours du cyclage. Cela signifie qu'il y a moins de particules de LFP qui se lithient au cours de cette étape. Seule l'allure des courbes de désinsertion de l'électrolyte S1 évolue fortement durant le cyclage : le plateau d'insertion qui était au départ de 3.3V s'affaïsse à cause d'une importante résistance de cellule.

Sur la **Figure 6.10b**, les pics correspondants aux changements de pente dus aux étapes de désintercalation du lithium ne sont pas tous visibles car nous n'avons

4. $\frac{dV}{dSOC} = \frac{\text{Potentiel}(t_2) - \text{Potentiel}(t_1)}{SOC(t_2) - SOC(t_1)}$ avec $SOC(t) = \frac{\text{Capacité}(t)}{\text{Capacité de désinsertion finale}}$

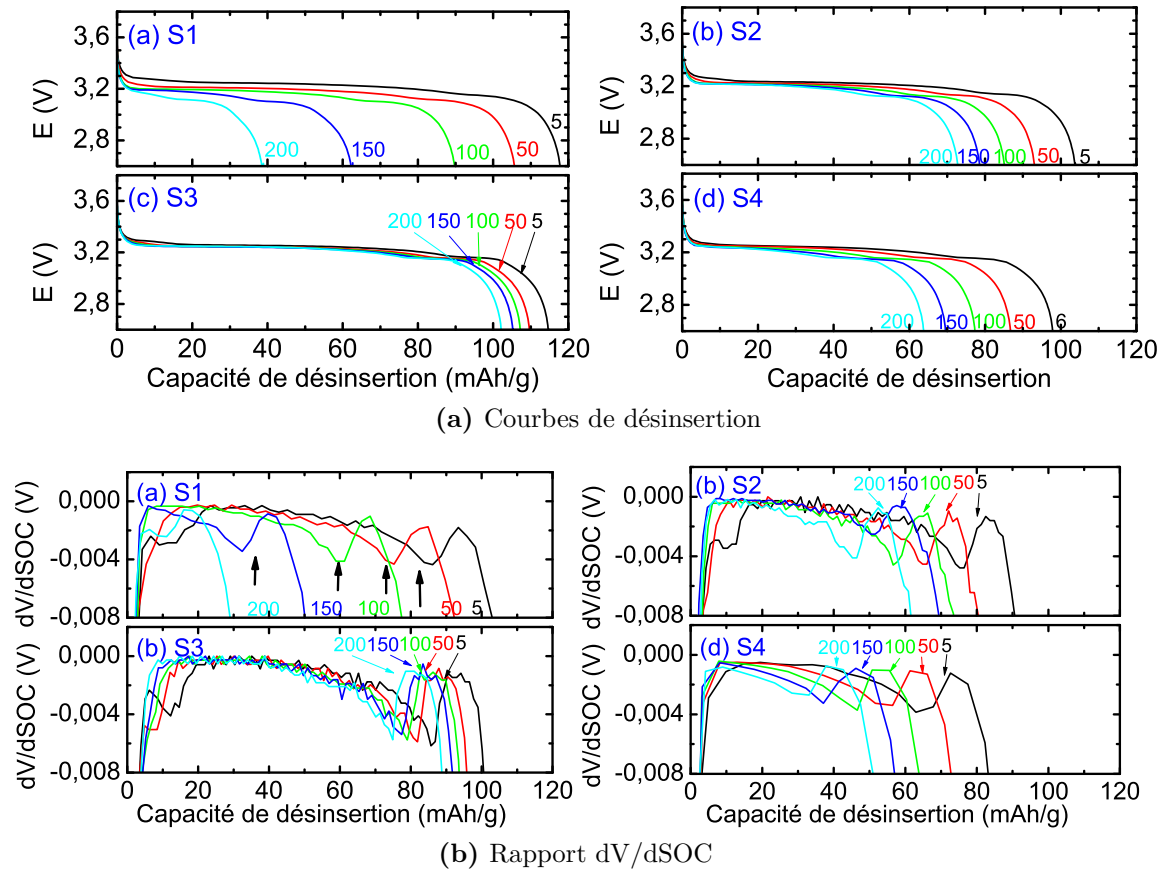


Figure 6.10.: Evolution des courbes de décharge (délithiation du graphite, lithiation du LFP) et des rapports $dV/dSOC$ au cours des 5^e, 50^e, 100^e, 150^e et 200^e cycles pour les électrolytes (a) S1, (b) S2, (c) S3 et (d) S4

pas enregistré suffisamment de données.⁵ Seul un pic de $dV/dSOC$ autour de -0.004 V est observé en fin de désinsertion du lithium du graphite, il s'agit d'un pic caractéristique du graphite [112]. Lorsque les cellules vieillissent, ce pic apparaît de plus en plus tôt durant l'étape de désinsertion, ce qui signifie que la quantité de lithium disponible pour la décharge diminue progressivement [112].

La Figure 6.11 présente l'évolution des courbes de charge (lithiation du graphite, délithiation du LFP) au cours des 5^e, 50^e, 100^e, 150^e et 200^e cycles.

De même que sur les courbes de décharge, pour les 4 électrolytes, on observe un raccourcissement du plateau principal à 3.2 - 3.3 V au cours du cyclage. Seul le plateau d'insertion qui était au départ de 3.3 V augmente à cause d'une importante résistance de cellule pour l'électrolyte S1.

5. Bloom et al. [25] préconisent d'enregistrer un point toutes les 30s pour un régime de C/25, soit environ 2500 à 4800 points.

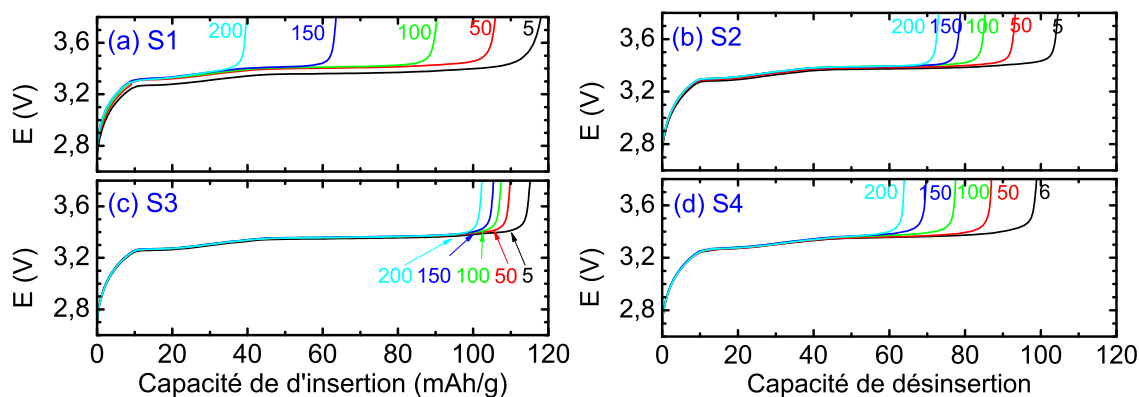


Figure 6.11.: Evolution des courbes de d'insertion du lithium dans le graphite au cours des 5^e, 50^e, 100^e, 150^e et 200^e cycles pour les électrolytes (a) S1, (b) S2, (c) S3 et (d) S4

D'après l'ensemble des graphes de la [Figure 6.10](#) et de la [Figure 6.11](#), la perte de capacité provient d'une perte de lithium actif. Pour pouvoir identifier l'origine de cette perte, il aurait fallu suivre la méthode de Liu et al. [112] :

- déterminer si tous les sites hexagonaux du graphite sont tous accessibles au lithium en étudiant les courbes $dV/dSOC$ complètes (plus de 2000 points par courbe) et ainsi observer la variation des pics de lithiation/délithiation du graphite
- déterminer l'état du graphite par DRX en fin de cyclage pour avoir une information sur l'exfoliation du graphite (élargissement du pic (002) du graphite)
- démonter les cellules et remonter les électrodes dans des cellules face au lithium métal pour connaître la capacité de chacune des électrodes.

Liu et al. ont étudié le système LFP/Graphite et ont identifié la perte de lithium actif comme la principale cause de la perte de capacité. Elle est accompagnée d'une perte de graphite actif et de l'exfoliation des couches de graphène, toutes deux causées par l'instabilité de la couche de SEI qui se répare au fil des cycles. Dans le cas de l'électrolyte S1, s'y ajoute une résistance de cellule supplémentaire probablement dû à une interface électrode/électrolyte résistive responsable d'une sur-dégradation de l'électrolyte. Pour améliorer la cyclabilité de ces électrolytes, il faudrait optimiser la formation du film de SEI, par exemple en augmentant la température et/ou le régime de formation.

6.2.1.5. Observation par MEB des électrodes de graphite après 200 cycles

Des images MEB ont été prises à la fin du 200^e cycle pour les électrolytes S1, S2 et 3. La [Figure 6.12](#) présente une image MEB caractéristique de chaque électrolyte et des schémas de la surface des électrodes de graphite du côté électrolyte et du côté collecteur de courant.

Le [Tableau 6.8](#) rassemble les principales observations.

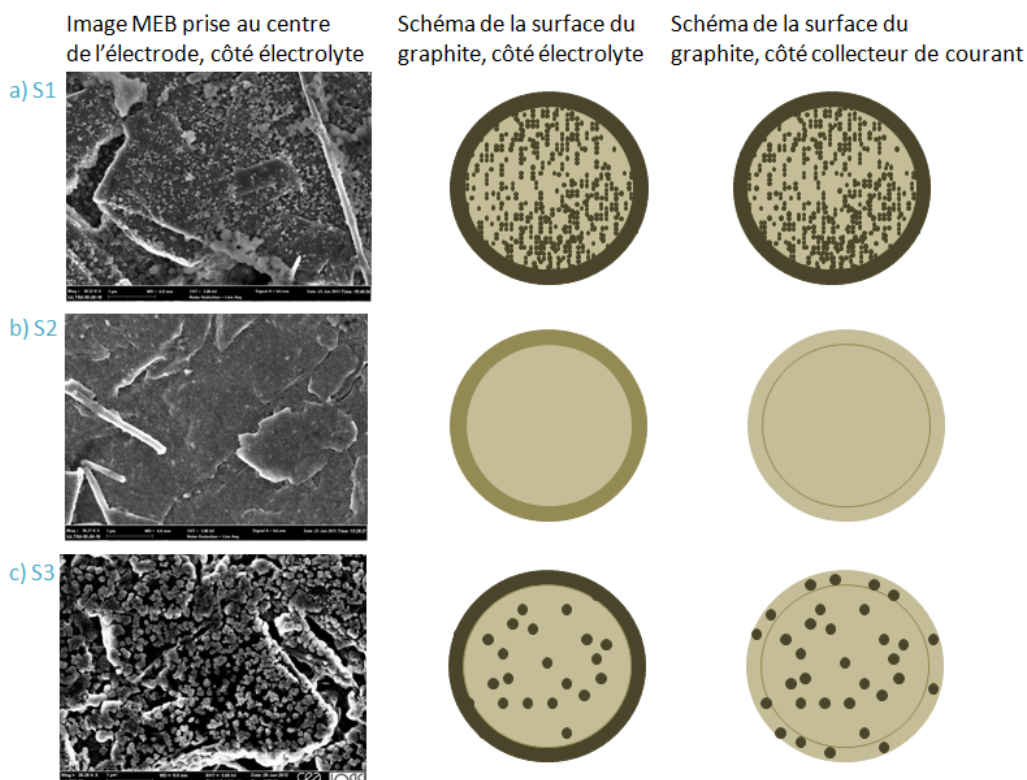


Figure 6.12.: Images MEB prises au centre de la surface côté électrolyte du graphite accompagnées de schémas représentant la surface de l'électrode de graphite du côté électrolyte et du côté collecteur de courant. L'influence de l'électrolyte dans le vieillissement de l'électrode de graphite est mis en évidence par la non-homogénéité des dépôts et du film résiduel visible sur les plans basaux.

Tableau 6.8.: Observations issues des images MEB de la surface du graphite provenant de batteries testées avec les électrolytes S1, S2 et S3.

Noms	Surface (électrolyte)	Surface (collecteur de courant)
S1	Petits dépôts, effet de bord	Petits dépôts, effet de bord
S2	Très petits dépôts, effet de bord	Très petits dépôts, pas d'effet de bord
S3	Gros dépôts, effet de bord	Gros dépôts, pas effet de bord

Nous ne pouvons pas directement corréler les performances électrochimiques à l'état de la surface basale du graphite car les réactions électrochimiques n'ont lieu qu'à travers les plans prismatiques. Néanmoins, grâce à ces images MEB, nous pouvons émettre quelques hypothèses expliquant les performances des électrolytes :

- La présence de EC et DMC semble provoquer davantage de résidus et une couche moins lisse sur l'électrode de graphite. Ce film pourrait être responsable de la résistance de cellule observée sur les courbes d'insertion/désinsertion de l'électrolyte S1.

- La présence de PC semble réduire la taille des résidus et rendre le film plus fin. La résistance de cellule est fortement diminuée, d'où une amélioration de la cyclabilité avec l'électrolyte S2.
- La présence de VC crée un film qui semble plus fin et les plans prismatiques sont moins abîmés. Sachant que les molécules de PC ont tendance à se co-intercaler dans les plans de graphène lorsque la SEI n'est pas passivante (i.e création de nouvelles zones de dégradation de l'électrolyte et consommation irréversible de lithium), il semble que la présence de VC empêche ce phénomène d'avoir lieu.

La couronne externe du graphite qui n'est pas directement en face de l'électrode de LFP montre des dépôts très compacts et plus importants qu'ailleurs, quelque soit l'électrolyte. Seule la surface (voire le bulk) du graphite directement situé en vis-à-vis de l'électrode de LFP travaille durant les cycles de lithiation/délithiation. Pour éviter cette inhomogénéité en surface, on pourrait travailler avec deux électrodes de même dimension (cf. [sous-section 6.2.2](#)). Ainsi le flux d'ions lithium sera bien parallèle et homogène en surface d'une électrode à l'autre.

Les dépôts présents du côté de la couronne extérieure provient soit d'un relargage provenant des particules internes, soit d'un vieillissement calendaire sur ces particules qui ne participent pas à la lithiation et la délithiation. La présence de dépôts sur la surface du graphite directement en contact avec le collecteur de courant est assez étonnante et suggère que l'interface électrode/collecteur de courant se dégrade presque aussi rapidement qu'en surface. Le MEB est très utile pour observer l'état de surface des plans basaux des particules de graphite, mais malheureusement les plans prismatiques sont difficilement visibles, à moins d'utiliser de forts grossissements. De plus, les particules sont majoritairement parallèles au collecteur de courant donc les plans prismatiques difficilement visibles. Des analyses complémentaires sont nécessaires pour expliquer les mauvaises performances de ces électrolytes (sauf l'électrolyte S3).

6.2.1.6. Comparaison des configurations Li métal et Li-ion

Dans cette partie, nous allons comparer les principaux résultats obtenus en cyclage galvanostatique dans les deux systèmes électrochimiques étudiés G/Li et LFP/G dans le but de déterminer :

- les corrélations entre les deux systèmes,
- l'influence de l'électrolyte.

La [Figure 6.13](#) présente le début des courbes d'insertion pour les systèmes G/Li ([Figure 6.13a](#)) et LFP/G ([Figure 6.13b](#)).

Le [Tableau 6.9](#) recense la présence ou l'absence d'une signature caractéristique (par exemple un fort épaulement ou un pic) sur les courbes d'insertion de la [Figure 6.13](#).

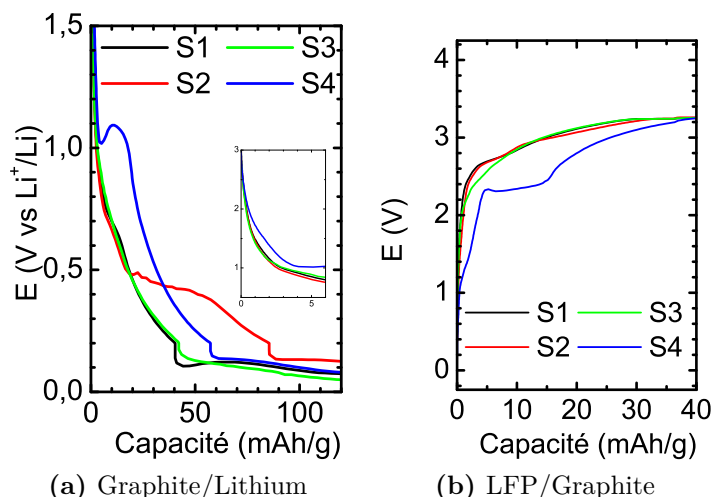


Figure 6.13.: Comparaison des courbes d'insertion dans les systèmes Graphite/Lithium et LFP/Graphite pour quatre électrolytes testés S1, S2, S3 et S4.

Tableau 6.9.: Présence ou absence d'épaulement caractéristique sur les courbes d'insertion des systèmes G/Li et LFP/G pour quatre électrolytes testés S1, S2, S3 et S4.

Electrolyte	G/Li (vs Li^+/Li)	LFP/G (V)
S1	pas d'épaulement	pas d'épaulement
S2	fort épaulement de PC	pas d'épaulement
S3	pas d'épaulement	pas d'épaulement
S4	pic de FEC	2 épaulements

D'après le [Tableau 6.9](#), on constate qu'aucun électrolyte ne possède une signature caractéristique sur une courbe d'insertion qui soit à la fois visible dans le système G/Li et dans le système LFP/G.

Pour pouvoir avancer quelques explications, nous avons comparé le comportement de ces systèmes durant le cyclage.

La [Figure 6.14](#) présente l'évolution des capacités d'insertion durant une centaine de cycle pour les systèmes G/Li ([Figure 6.14a](#)) et LFP/G ([Figure 6.14b](#)).

Le [Tableau 6.10](#) décrit le comportement de ces deux systèmes au cours du cyclage.

Nous constatons que dans des conditions standards de formation :

- L'électrolyte S1 (1M LiPF_6 dans EC/DMC (1/1 ratio vol.)) peut être utilisé dans les deux configurations sur un certain nombre de cycles. La SEI issue de la décomposition des solvants EC et DMC est stable sur 20 cycles en configuration

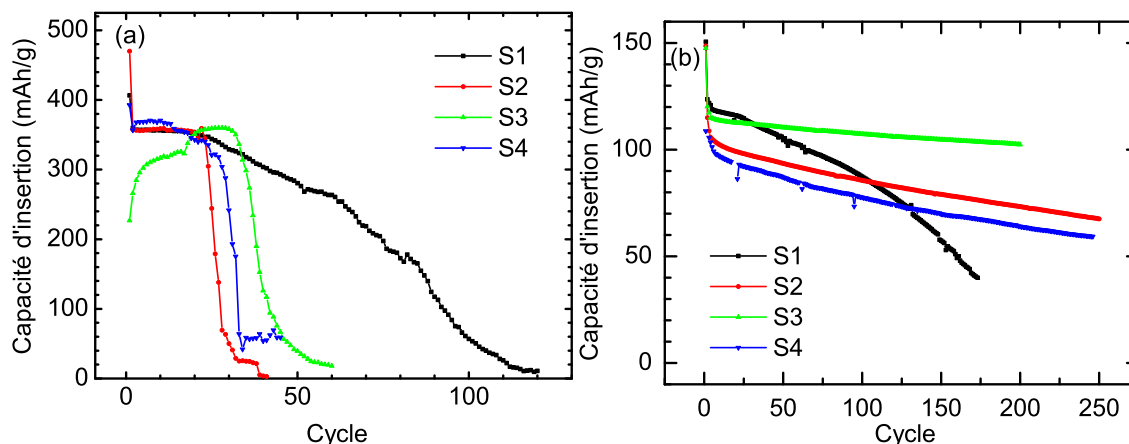


Figure 6.14.: Comparaison de l'évolution des capacités d'insertion dans les systèmes (a) G/Li et (b) LFP/G pour quatre électrolytes S1, S2, S3 et S4

Tableau 6.10.: Comparaison des systèmes G/Li et LFP/G au cours du cyclage pour quatre électrolytes S1, S2, S3 et S4

Noms	G/Li (sur 50 cycles)	LFP/G (sur 200 cycles)
S1	Stable sur 20 cycles, puis diminution progressive	Stable sur 50 cycles et diminution progressive
S2	Stable sur 20 cycles, forte chute	Très faible diminution
S3	Augmentation sur 20 cycles puis forte chute	Stable
S4	Stable sur 20 cycles, puis forte chute	Très faible diminution

Li métal et 50 cycles en configuration Li-ion. Au-delà, une forte diminution des performances est à signaler.

- L'électrolyte S2 (1M LiPF_6 dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.)) est à déconseiller dans un système G/Li (forte capacité irréversible lors du 1^{er} cycle et au cours du cyclage). L'utilisation de cet électrolyte dans un système LFP/G est possible : elle permet d'améliorer la cyclabilité de la batterie mais en contre-partie, la capacité d'insertion est plus faible au départ (114 mAh/g au 1^{er} cycle). La présence de PC a permis de stabiliser la SEI formée sur le graphite.
- L'électrolyte S3 (1M LiPF_6 dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.) + 2% VC) est à éviter dans une cellule face au Li métal. Le comportement instable (mauvaise reproductibilité sur un même lot, fluctuation de la capacité au cours du cyclage) d'une cellule en présence de VC s'explique par l'existence d'une épaisse et résistive SEI sur le graphite [79] et par l'apparition de dendrites sur l'électrode de lithium [139]. En l'absence de Li métal dans une cellule LFP/G, l'électrolyte avec VC est très performant : il permet d'améliorer la cyclabilité de la pile et la capacité d'insertion de départ (119 mAh/g au 1^{er} cycle). La présence de VC permet une sélection des molécules de solvants qui vont se décomposer. En effet, l'ouverture du cycle de VC active l'ouverture du cycle de EC, préférentiellement à PC [189]. La SEI ainsi formée contient une quantité suffisante de produits issus de la dé-

composition de EC, elle passive alors le graphite et empêche l'intercalation d'ions lithium solvatés par des molécules PC pouvant causer l'exfoliation du graphite.

- L'électrolyte S4 (1M LiPF₆ dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.) + 2% FEC) est à déconseiller dans un système G/Li (forte capacité irréversible lors du 1^{er} cycle et au cours du cyclage). La molécule de FEC contient un groupement fluor qui permet à la molécule de s'ouvrir dès la polarisation de la cellule et ainsi activer la réduction des autres solvants [152]. Contrairement à VC, le FEC n'est pas incompatible avec une utilisation dans un système G/Li parce qu'il n'y a pas de dendrites se formant sur l'électrode de lithium [124]. Dans le système LFP/G, les performances de l'électrolyte S4 n'atteignent cependant pas celles de l'électrolyte S3 contenant du VC.

Pour conclure sur les corrélations entre les deux systèmes et l'influence de l'électrolyte :

- Le comportement d'un électrolyte n'est pas transposable d'un système à l'autre lorsque certains composants de l'électrolyte (PC, VC) sont susceptibles de se dégrader au contact avec le lithium métal.
- Ces résultats ne sont valables que pour des formations standards définies dans le [Tableau 2.7](#). Des conditions de formation et d'entraînement adaptées aux électrolytes S2 et S4 pourraient probablement leur permettre d'atteindre les performances de S3 en configuration Li-ion.

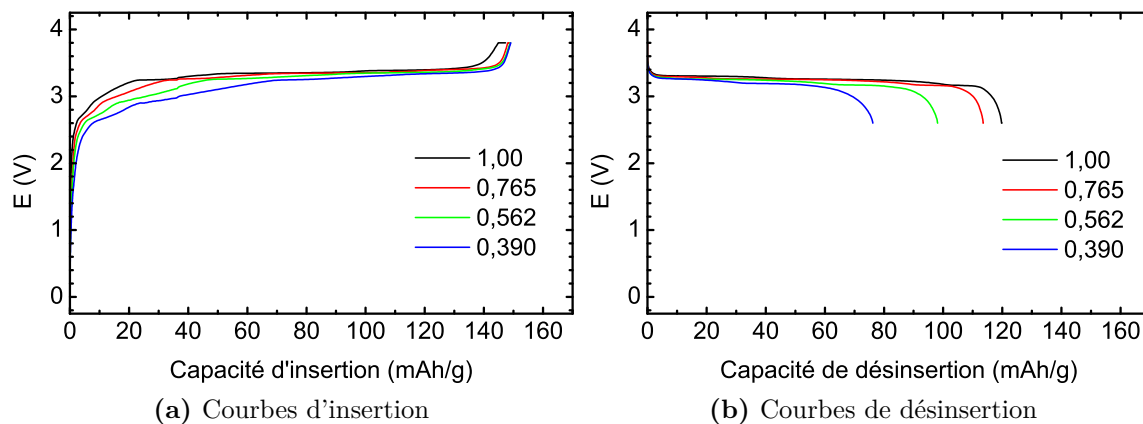
6.2.2. Taille de l'électrode positive

Dans la [sous-section 6.2.1](#), nous avons constaté que la configuration non-symétrique entre les électrodes de LFP ($\emptyset 14\text{ mm}$) et de graphite ($\emptyset 16\text{ mm}$) provoque une sollicitation inhomogène des particules de graphite. En effet, seules les particules de graphite se situant en vis-à-vis de l'électrode de LFP semble travailler pleinement durant les cycles de lithiation/délithiation. Généralement, la surface de l'électrode négative est supérieure à celle de l'électrode positive pour éviter la formation de dendrites sur l'électrode négative et pour assurer un bon alignement de l'électrode positive et de l'électrode négative [171]. Dans la littérature, les auteurs ne reportent pas systématiquement les dimensions des électrodes. Pour le système LFP/G, quand les dimensions sont signalées, le diamètre des deux électrodes sont identiques [115, 172].

Afin de confirmer l'effet observé dans la section précédente, nous avons testé différentes configurations présentées dans le [Tableau 6.11](#). La taille du graphite reste constante avec 16 mm de diamètre. Quelques tailles de l'électrode positive ont été testées : 16, 12 et 10 mm et seront comparées à la configuration standard de 14 mm. Chaque cellule est notée $LFP_{\emptyset x}G_{\emptyset 16}$ avec $\emptyset x$ et $\emptyset 16$ représentant les diamètres de LFP et du graphite, respectivement.

Tableau 6.11.: Caractéristiques des électrodes de LFP et de graphite

Noms	Diamètre LFP (\varnothing , mm)	Diamètre graphite (\varnothing , mm)	Surface LFP (cm^2)	Surface graphite (cm^2)	Ratio surfacique LFP/Graphite
$LFP_{\varnothing 16}G_{\varnothing 16}$	16	16	2.011	2.011	1.00
$LFP_{\varnothing 14}G_{\varnothing 16}$	14	16	1.539	2.011	0.765
$LFP_{\varnothing 12}G_{\varnothing 16}$	12	16	1.131	2.011	0.562
$LFP_{\varnothing 10}G_{\varnothing 16}$	10	16	0.785	2.011	0.390


Figure 6.15.: Influence du ratio surfacique LFP/G sur les courbes d'insertion/désinsertion du 1^{er} cycle dans le système LFP/G

L'électrolyte utilisé est S2 : 1M LiPF_6 dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.). Le protocole de formation standard F1 composé de quatre cycles de formation et d'entraînement est utilisé. Le cyclage est composé d'une charge à C/10 jusqu'à 3.8 V et un floating de 3.8 V jusqu'à $I < 100 \mu\text{A}$ et d'une décharge à D/10 jusqu'à 2.6 V et un floating de 2.6 V jusqu'à $I > -100 \mu\text{A}$. Chaque séquence CC/CV ne dépasse pas 10h.

Durant la formation

La [Figure 6.15](#) présente l'allure de la courbe d'insertion ([Figure 6.15a](#)) et de la courbe de désinsertion ([Figure 6.15b](#)) du 1^{er} cycle.

Sur la [Figure 6.15a](#), on peut distinguer trois gammes de potentiel qui précèdent le plateau d'insertion du lithium à 3.2 V : [0 - 2.6 V], [2.6 - 2.9 V] et [2.9 - 3.2 V] qui correspondent à différents stades de la formation de la SEI. Dans chacune de ces trois régions, l'amplitude des épaulements augmente lorsque le ratio surfacique LFP/G augmente. En fait, la normalisation de la capacité en mAh/g n'est pas adaptée dans ce cas. Quand on observe la courbe de polarisation $E = (\text{capacité en Ah})$

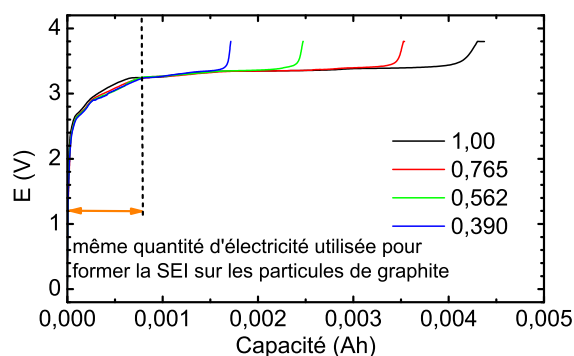


Figure 6.16.: Courbes de polarisation de l'étape de charge pour différents ratios surfaciques LFP/G. La capacité est donnée en Ah.

Tableau 6.12.: Quantités d'électricité consommées en mAh/g lors de 4 cycles de charge/décharge pour quatre ratios surfaciques LFP/G

Noms	Ratio surfacique LFP/G	Capacité (mAh/g)						
		$C_{ins}(1)$	$C_{dés}(1)$	$C_{irr}(1)$	$C_{irr}(2)$	$C_{irr}(3)$	$C_{irr}(4)$	$\sum C_{irr}(4)$
$LFP_{\emptyset 16}G_{\emptyset 16}$	1.00	147	120	27	7	5	4	39
$LFP_{\emptyset 14}G_{\emptyset 16}$	0.765	149	114	35	7	3	1	46
$LFP_{\emptyset 12}G_{\emptyset 16}$	0.562	149	98	51	9	7	1	67
$LFP_{\emptyset 10}G_{\emptyset 16}$	0.390	149	76	73	10	4	3	90

sur la [Figure 6.16](#), on se rend compte qu'une même quantité d'électricité a été utilisée entre [0 - 3.2 V] pour former une SEI sur les particules de graphite. Cette quantité d'électricité représente entre 18 % ($LFP_{\emptyset 16}G_{\emptyset 16}$) et 50 % ($LFP_{\emptyset 10}G_{\emptyset 16}$) de la quantité de lithium disponible dans les électrodes de LFP. Plus l'électrode de LFP est petite, plus le lithium provenant du LFP est utilisé pour décomposer l'électrolyte sur les particules de graphite. Cela a pour conséquence, au regard de la [Figure 6.15b](#), une diminution de la quantité de lithium disponible pour les cycles suivants.

Le [Tableau 6.12](#) présente les valeurs des capacités d'insertion et de désinsertion lors du 1^{er} cycle et les capacités irréversibles correspondantes aux 4 cycles de formation et d'entraînement.

La capacité irréversible entre le 2^e et le 4^e cycle est non négligeable (entre 1 et 10 mAh/g) quelque soit la configuration des électrodes. Au bout du 4^e cycle, la capacité irréversible cumulée est d'autant plus importante que le ratio surfacique LFP/G est petit. D'après ces premiers résultats, une configuration symétrique permet de conserver une plus grande capacité réversible.

L'observation des électrodes de graphite après démontage des cellules montre une hétérogénéité de la coloration de l'électrode de graphite à l'état délithié avec une

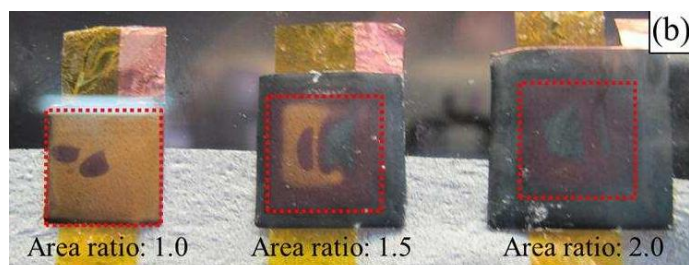


Figure 6.17.: Photos d'électrodes de graphite démontées à l'état lithié. Les carrés rouges indiquent l'emplacement de l'électrode positive. [171]

coloration plus noire sur la surface de l'électrode qui n'est pas située directement face à l'électrode de LFP. Nos résultats sont similaires à ceux reportés par Son et al. lorsqu'ils étudient le système $\text{LiCoO}_2/\text{Graphite}$ [171]. Lorsque l'asymétrie LFP/G est importante, les réactions de décomposition de l'électrolyte en début de polarisation sont plus importantes, ce qui entraîne une baisse de la capacité d'insertion et donc un perte de lithium disponible pour le cyclage. En observant l'électrode de graphite à l'état lithié (Figure 6.17), ils constatent que la lithiation a lieu uniquement sur la surface du graphite directement en vis-à-vis de l'électrode positive (stade 1 - or, lithiation complète). La lithiation est d'autant plus limitée à des stades incomplets (stade 2 - rose, stade 2L - bleu) lorsque la taille de l'électrode de graphite augmente par rapport à celle de l'électrode de LFP.

Durant une centaine de cycles après la formation

La Figure 6.18 suit le comportement des batteries sur 100 cycles en observant les paramètres définis dans le chapitre 2 (cf. sous-section 2.2.1).

Le couplage des différents paramètres de la Figure 6.18 permet de voir les limites de certaines représentations. L'évolution de la capacité d'insertion (Figure 6.18a) et de la capacité de désinsertion (Figure 6.18b) sont équivalentes et montre une diminution progressive de la capacité disponible pour le cyclage. La rétention de capacité (Figure 6.18c), le rapport coulombique (Figure 6.18d) et la capacité irréversible (Figure 6.18e) ne permettent plus de distinguer entre les 4 configurations dans le cas d'une longue cyclabilité.

En revanche, l'évolution de la capacité irréversible cumulée (Figure 6.18f) permet de différencier les 4 configurations. On remarque que les deux configurations extrêmes (16 et 10 mm) montrent une augmentation importante de la capacité irréversible cumulée. Tandis que les deux autres configurations (12 et 14 mm) ont une augmentation plus modérée de la capacité irréversible cumulée.

L'évolution de la rétention et de la capacité irréversible cumulée ne sont pas en adéquation. Il apparaît que la capacité irréversible correspondant à la perte de lithium

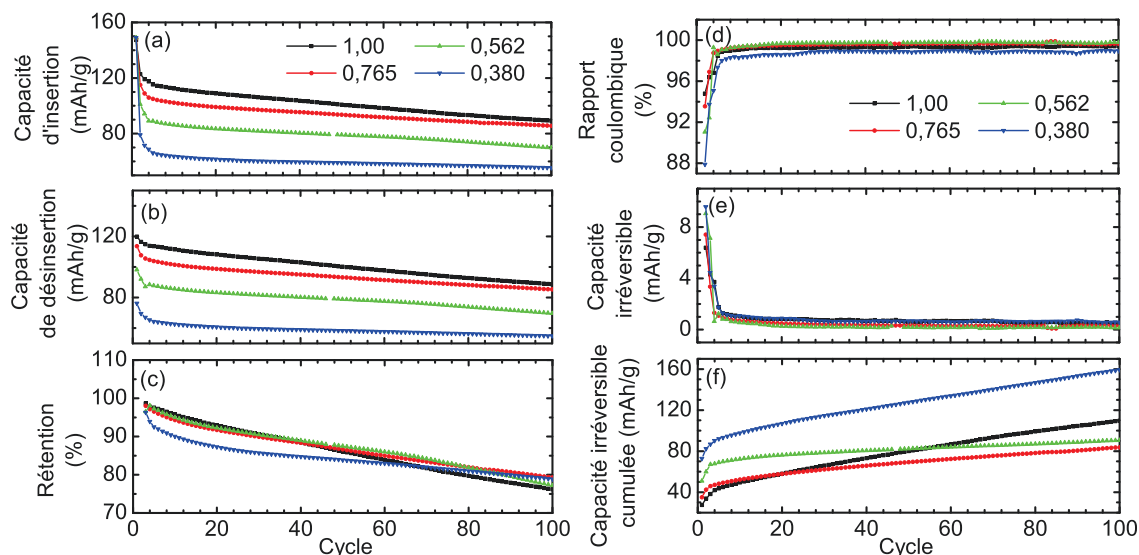


Figure 6.18.: Evolution durant le cyclage à C/10 à 25°C de (a) la capacité d'insertion, (b) la capacité de désinsertion, de (c) la rétention par rapport à la capacité théorique, du (d) rapport coulombique, de (d) la capacité irréversible et de (e) la capacité irréversible cumulée

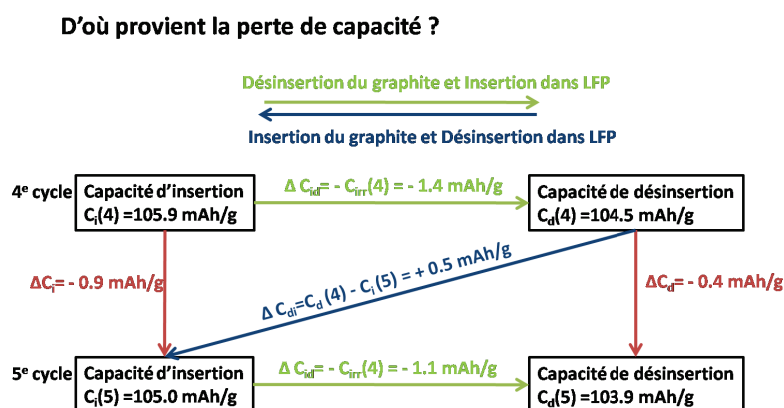


Figure 6.19.: Origine de la perte de capacité. Les valeurs données correspondent à la cellule ($\varnothing 14 \text{ mm}$)

entre une étape de charge (insertion du lithium dans le graphite/désinsertion du LFP) et une étape de décharge (désinsertion du lithium du graphite/insertion dans LFP) successives n'est plus un critère pour expliquer la perte de capacité dans les batteries Li-ion.

Pour mieux comprendre les phénomènes qui entrent en jeu, nous devons analyser précisément les réactions liées aux étapes d'insertion et de désinsertion.

La [Figure 6.19](#) présente un schéma expliquant les relations entre les capacités d'insertion et de désinsertion sur deux cycles successifs.

Tableau 6.13.: Capacité d'insertion, rétention et capacité irréversible cumulée lors du 100^e cycle pour quatre diamètres d'électrode de LFP

Noms	Ratio de surface LFP/G	$C_{ins}(2)$ (mAh/g)	$C_{ins}(100)$ (mAh/g)	$C_{irr}(100)$ (mAh/g)	$C_{ins}(100) - C_{ins}(2)$ (mAh/g)
$LFP_{\emptyset 16}G_{\emptyset 16}$	1.00	123	89	110	-27
$LFP_{\emptyset 14}G_{\emptyset 16}$	0.765	115	86	84	-23
$LFP_{\emptyset 12}G_{\emptyset 16}$	0.562	101	70	91	-22
$LFP_{\emptyset 10}G_{\emptyset 16}$	0.390	79	55	159	-15

D'après la [Figure 6.19](#), nous définissons :

- ΔC_{id} : différence de capacité entre une étape d'insertion et une étape de désinsertion successives (correspond à - la capacité irréversible)
- ΔC_i : différence de capacité entre deux étapes d'insertion successives
- ΔC_d : différence de capacité entre deux étapes de désinsertion successives
- ΔC_{di} : différence de capacité entre une étape de désinsertion et une étape d'insertion successives.

Pour le 4^e cycle, la valeur négative de $\Delta C_{id} = -1.4mAh/g$ signifie que le système n'est pas totalement réversible ($\Delta C_{id} \neq 0$) : soit le lithium a été consommé dans des réactions parasites (liées à la SEI du graphite), soit le lithium est resté dans la structure du graphite, soit il n'y a plus de site accessible pour le lithium dans la structure du LFP.

Entre le 4^e et le 5^e cycle, la valeur positive de $\Delta C_{di} = +0.5mAh/g$ indique l'apparition de lithium actif, i.e. le lithium était resté coincé dans la structure du LFP et peut de nouveau s'insérer dans le graphite. La valeur positive de ΔC_{di} explique pourquoi la rétention et la capacité irréversible n'étaient pas en adéquation.

La perte de lithium actif s'explique par une consommation de lithium irréversible pour réparer la SEI cassée ou pour former une nouvelle SEI sur des particules exfoliées [112] et par des ions lithium coincés dans la structure du graphite ou celle du LFP. Pour améliorer la réversibilité des réactions d'échange, les étapes de floating pourraient être maintenues jusqu'à des courants inférieurs à ceux actuellement choisis (100 μA en valeur absolue).

Grâce à ces explications, nous pouvons donc mieux comprendre le comportement de ces différentes cellules après 100 cycles.

Le [Tableau 6.13](#) présente quelques données du 100^e cycle : la capacité d'insertion, la capacité irréversible cumulée et la capacité d'insertion perdue entre le 2^e et le 100^e cycle.

Nous constatons que :

- La perte de la capacité d'insertion est d'autant plus importante que la capacité d'insertion lors du 2^e cycle était grande. Au bout de 100 cycles, la cellule

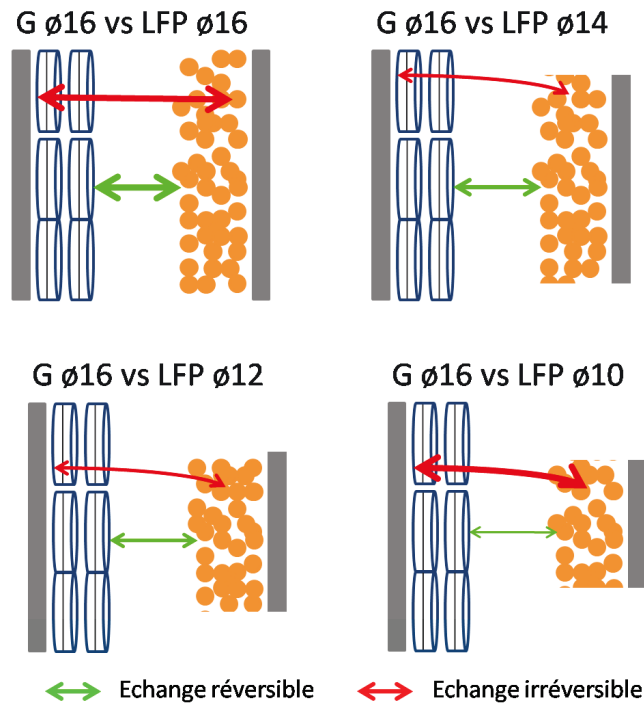


Figure 6.20. Schéma des quatre configurations de Graphite (Ø16mm) vs LFP dans le cas d'une étape de désinsertion du graphite et insertion du lithium dans le LFP. Les diamètres de l'électrode positive varient de 16 à 10 mm.

$LFP_{\phi 16}G_{\phi 16}$ montre la perte de capacité la plus importante mais conserve la capacité d'insertion la plus élevée à 89 mAh/g.

- Les valeurs très importantes de la capacité irréversible cumulée montrent bien que les réactions d'échange de lithium ne sont pas totalement réversibles. Les configurations $LFP_{\phi 14}G_{\phi 16}$ et $LFP_{\phi 12}G_{\phi 16}$ minimisent la non réversibilité des échanges entre les électrodes de graphite et de LFP.

La **Figure 6.20** présente un schéma des quatre configurations étudiées pour mettre en évidence l'influence des surfaces d'échange pour le transport des ions lithium. Les flèches vertes représentent les échanges réversibles et les flèches rouges les échanges non réversibles.

Les configurations $LFP_{\phi 16}G_{\phi 16}$ et $LFP_{\phi 14}G_{\phi 16}$ sont idéales car les surfaces d'échange en vis-à-vis et latérales sont importantes. Dans la configuration $LFP_{\phi 16}G_{\phi 16}$, la surface d'échange latérale est inexistante et dans la configuration $LFP_{\phi 10}G_{\phi 16}$, la surface d'échange totale est plus faible à cause des petites dimensions de l'électrode de LFP. Dans les deux cas extrêmes, le lithium peut se retrouver prisonnier dans la structure des deux électrodes.

Il existe peu de publication concernant le ratio surfacique entre les électrodes négatives et positives qui est pourtant un paramètre à optimiser suivant les électrodes utilisées. Récemment, Son et al. [171] reportent que la cyclabilité des cellules dé-

pend du ratio surfacique entre l'électrode positive (LiCoO_2) et l'électrode négative (graphite). En effet, une électrode négative très grande par rapport à l'électrode positive provoque une baisse du rapport coulombique et des capacités de décharge. Cependant, une électrode négative légèrement plus grande est recommandée pour atteindre de meilleures performances.

Conclusion

Le comportement de l'électrode de graphite n'est pas transposable du système Li métal au système Li-ion pour plusieurs raisons : (i) l'état de lithiation maximale du graphite est restreinte par la quantité de lithium présent dans le matériau positif, (ii) la perte de lithium échangeable par la consommation lente du lithium à l'interface graphite/électrolyte n'est plus compensée par le lithium métal, (iii) l'électrode de graphite n'a pas les mêmes dimensions et (iv) certains composants de l'électrolyte (PC, VC) sont incompatibles avec le lithium métal mais compatibles avec l'électrode positive de LFP.

Néanmoins, le couplage des systèmes Li métal et Li-ion a permis une caractérisation complète de l'électrode de graphite composite contenant des particules P et F dans un ratio 50/50. Cette électrode contient des particules P susceptibles d'être exfoliées. Il faut donc soit l'associer à un électrolyte permettant une passivation des particules de graphite avant la co-intercalation des solvants, soit utiliser des conditions de formation adaptées en forçant l'insertion du lithium pour empêcher la co-intercalation des solvants.

Cette composition de graphite est performante (capacité théorique atteinte en configuration Li métal, 88% de rétention de capacité après 200 cycles en Li-ion) et peut être utilisée dans les batteries Li-ion. De plus, de nombreux paramètres peuvent être optimisés comme la composition de l'électrode (augmenter la masse active en supprimant les VGCF, choisir des liants permettant une meilleure adhésion au collecteur de courant), les caractéristiques de l'électrode (épaisseur, porosité, équilibrage, ratio surfacique électrode positive/électrode négative), les conditions de formation (régime, température), les conditions d'entraînement (nombre de cycle, régime, température) et les conditions de cyclage (pour l'étape de floating, ajouter une limite de courant adéquate), etc.

7. Conclusion générale

L'étude de la SEI est un sujet de recherche complexe et pourtant indispensable dans le domaine des batteries lithium-ion. Elle demande des connaissances pointues sur les matériaux d'électrode et de l'électrolyte et nécessite des outils (protocoles expérimentaux et techniques à l'abri de l'air et de l'humidité) adaptés pour être observée et analysée. En se basant sur l'étude des aspects fondamentaux et l'utilisation de techniques « de base », ce mémoire a fourni des modèles détaillés concernant le processus de formation de la SEI adaptés aux situations observées. La [section 7.1](#) résume les différents chapitres de ce rapport. A la [section 7.2](#), nous récapitulons les principaux résultats. Des axes de développement de cette étude sont ensuite évoqués à la [section 7.3](#).

7.1. Résumé des chapitres

Le mémoire a présenté quatre études : les trois premières sont réalisées dans un système électrochimique face au lithium métal et la dernière dans le système Li-ion.

La 1^{re} étude a consisté à observer le comportement de l'électrode de graphite dans un électrolyte à base de carbonate de propylène en faisant varier différents paramètres (profondeur de décharge, régime, température) et en utilisant les techniques électrochimiques usuelles (voltammétrie cyclique, cyclage galvanostatique) et des techniques de caractérisation (spectroscopie d'impédance, microscopie électronique à balayage et spectroscopie de photoélectrons X).

Grâce aux techniques électrochimiques, nous avons pu déterminer les potentiels de réduction des solvants (EC, PC) et les gammes de potentiels où ont lieu parallèlement la décomposition de l'électrolyte et la lithiation du graphite.

De plus, nous avons mis en évidence l'effet des conditions expérimentales sur les performances électrochimiques. L'augmentation de la température ou l'utilisation d'un régime rapide empêchent une dégradation excessive de PC. L'augmentation de la température ou l'application d'un régime lent permettent d'améliorer la cyclabilité des piles au lithium.

Enfin, nous avons présenté des modèles de formation de la SEI selon différents régimes. Le cas d'une formation standard lente à D/40 est très détaillé grâce aux spectres d'impédance qui ont montré une diminution de la résistance de la SEI au

cours de sa formation et à l'analyse XPS qui a confirmé la présence de composés organiques (divers polymères à base de carbone et d'oxygène) et de composés inorganiques (LiPF_6 , LiF , phosphates, phosphonates et Li_2CO_3). La SEI se forme progressivement au cours de la 1^{re} décharge de la pile et s'amincit durant l'étape de charge. Elle évolue au cours du cyclage en s'épaississant et en devenant moins résistive.

Cette étude a également permis d'optimiser le protocole de formation pour minimiser la capacité irréversible formée et de définir un protocole de formation standard nous permettant de suivre la formation de la SEI dans cet électrolyte.

La 2^e étude a utilisé les mêmes protocoles expérimentaux pour élucider l'impact d'un additif (VC) présent dans l'électrolyte. Les résultats mettent en évidence la présence de composés inorganiques conduisant à une résistance importante de la SEI augmentant ainsi les propriétés protectrices de cette couche. Par contre, l'électrolyte est incompatible avec une utilisation face au lithium métal car le comportement des piles est irrégulier dans des conditions standards. L'augmentation de la température, l'application d'un régime lent ou encore l'application d'un potentiel constant en fin d'insertion permettent d'améliorer les performances des piles. La SEI se forme également progressivement au cours de la 1^{re} décharge de la pile. A noter une forte diminution de la décomposition de l'électrolyte sur deux gammes de potentiels [0.5 - 0.2 V] et [0.07 V - 0.5 mV].

Les 2 premières études focalisées sur des électrolytes suggèrent une différence de réactivité entre les deux particules de graphite P (grosse et épaisse) et F (petite et fine). Cette 3^e étude illustre l'effet de la morphologie et de la taille des particules sur la formation de la SEI et sur la cyclabilité du matériau en pile. Plusieurs ratios ont été testés à deux températures de fonctionnement (25°C et 40°C) et mettent en évidence les réactions limitantes conduisant à une réactivité plus ou moins importante de l'électrolyte. A 25°C, la mauvaise diffusion du lithium au cœur du volume de l'électrode de graphite est responsable d'une forte accumulation de la SEI sur les particules P. Les grosses particules de graphite P qui possèdent certes moins de surfaces prismatiques pour la dégradation de l'électrolyte provoquent un effet d'accumulation d'ions lithium en surface de l'électrode, entraînant l'apparition d'une couche de passivation inhomogène et moins stable durant le cyclage. L'ajout de petites particules de graphite F permet d'améliorer la répartition des grosses particules P dans l'électrode et d'introduire davantage de pores tout en améliorant la connectivité électronique entre particules. Cela permet d'assurer un meilleur transport des ions lithium dans le volume et de diminuer le stress mécanique lors du gonflement/dégonflement des électrodes en insertion/désinsertion. La SEI formée sur un graphite de mélange 50/50 est nettement plus homogène que dans le cas du graphite P seul. Par contre, à 40°C où la conductivité est améliorée, le ratio entre les plans prismatiques et les plans basaux explique une plus grande réactivité de l'électrolyte avec les petites particules F.

Dans la 4^e étude réalisée dans un système lithium-ion, le graphite se trouve face

à une électrode positive limitée en ions lithium. Après la mise en place de nouvelles conditions standards (l'équilibrage et le nombre de cycles de formation), nous avons observé l'effet du solvant et des additifs en couplant les données électrochimiques et les analyses MEB. Ces images MEB mettent en évidence l'inhomogénéité de la couche en surface due à une asymétrie des électrodes négatives et positives conduisant à des flux de courant inhomogènes au sein de la batterie. L'existence d'un gradient à travers l'épaisseur de l'électrode est également probable. Une étude supplémentaire sur le ratio surfacique LFP/Graphite confirme notre hypothèse. Une comparaison entre le comportement de l'électrode de graphite en demi-pile et en pile entière a permis de mieux comprendre le fonctionnement de l'électrode de graphite et de l'interface électrode/électrolyte. Par exemple, le comportement d'un électrolyte n'est pas transposable d'un système à l'autre lorsque certains composants de l'électrolyte (PC, VC) sont incompatibles avec le lithium métal.

7.2. Principaux résultats

La SEI se forme tout au long de la 1^{re} étape de décharge dans le système Graphite/Li où il existe une concurrence entre les réactions de décomposition de l'électrolyte et de lithiation du graphite. Dans certains cas, nous avons observé une corrélation entre une faible valeur de la capacité irréversible du 1^{er} cycle et l'apparition d'un transfert de charge précoce dans les diagrammes de Nyquist qui est associé aux réactions d'insertion du lithium dans le graphite. Il semble qu'une insertion précoce du lithium dans le graphite empêcherait une décomposition excessive de l'électrolyte. C'est une nouvelle façon d'aborder la problématique de la SEI qui se limite souvent à présenter certains solvants (PC) comme responsables d'une mauvaise couche et à corriger la SEI en ajoutant de nouveaux composants dans la batterie (additif électrolytique).

La SEI étant à l'interface du graphite et de l'électrolyte, ses caractéristiques sont donc étroitement liées à l'électrode de graphite (type de particules, composition, porosité, épaisseur), à l'électrolyte (composition) et aux conditions de formation (régime, température, profondeur de décharge).

Nous avons travaillé dans les conditions standards suivantes :

- Graphite : particules P et F en proportion 50/50, fibres de VGCF et des liants CMC, SB40-30 ; porosité 38% ; épaisseur 70 μm à sec
- Electrolyte : 1M LiPF_6 dans EC/PC/DMC (1/1/3 ratio vol.)
- Protocole de formation « D/40 jusqu'à 0.2 V puis D/20 jusqu'à 0.5 mV et C/5 jusqu'à 1.5 V » qui a donné une capacité irréversible C_{irr} de 108 mAh/g.

A partir des conditions standards, nous avons trouvé quelques solutions qui permettent de minimiser la capacité irréversible du 1^{er} cycle, tout en maintenant de bonnes capacités réversibles au cours du cyclage :

- l'utilisation de particules de graphite dont le ratio entre plans prismatiques et plans basaux est faible, ou l'association de particules de graphite pour combiner leurs propriétés physico-chimiques (grosses et petites particules)

- l'utilisation d'un régime rapide entre l'OCP et 0.2 V au cours de la 1^{re} étape de décharge (à D/10, $C_{\text{irr}} = 75 \text{ mAh/g}$)
- l'augmentation de la température à 40°C ($C_{\text{irr}} = 55 \text{ mAh/g}$)
- l'ajout d'un additif (VC, FEC) qui active la réduction des autres solvants ($C_{\text{irr}} = 42 \text{ mAh/g}$ et 57 mAh/g respectivement).

7.3. Perspectives

Ce mémoire basé sur l'étude des aspects fondamentaux et l'utilisation de techniques usuelles a permis de mieux comprendre le processus de formation de la SEI.

A l'issue de cette thèse, nous envisageons les perspectives suivantes :

- Etude de la formulation de l'électrode de graphite (peu de publications existent car il s'agit d'un « savoir-faire » industriel). L'électrode de graphite contient en plus de sa matière active, des fibres de carbone VGCF supposées améliorer la conduction électronique des particules de graphite. Or, celles-ci sont à base de carbone et donc susceptibles de réagir avec l'électrolyte. De plus, elles paraissent isolantes sur images MEB, par contraste avec les particules de graphite conductrices. Par ailleurs des liants, tels que la CMC et le latex SB40-30, également présents sont eux supposés améliorer la viscosité lors de la préparation de l'enduction du graphite (ce qui était bien visible) mais doivent aussi améliorer l'adhésion de l'enduction sur le collecteur de courant. Or, après le démontage des cellules, nous avons remarqué que la couche de graphite se décollait facilement du collecteur de courant. Un mauvais contact entre le collecteur de courant et le graphite peut conduire à une perte de courant et créer une résistance supplémentaire. La porosité de l'électrode est un autre aspect qui doit être mieux contrôlé.
- Etude quantitative. Au cours de la thèse, l'épaisseur de la couche n'a pas été étudiée. Seule l'analyse XPS avait permis d'établir que la couche avait une épaisseur de 12 nm sur le graphite à l'état délithié. Avec la microscopie électronique à transmission, il est possible d'observer une couche de SEI sur la surface d'une particule et donc d'avoir des informations sur l'épaisseur de la couche et sur la cristallinité de la particule (et la présence de zones amorphes) [52, 129].
- Détermination du coefficient de diffusion du lithium. La diffusion au sein du volume de l'électrode de graphite contenant des particules P était le phénomène responsable d'une accumulation de la SEI sur les particules en surface à 25°C. Il est possible de calculer le coefficient de diffusion du lithium dans le graphite (par impédance [22] ou par une technique de titration de potentiel intermittent PITT [110])
- Confirmation de notre théorie. Basée sur une diminution de la dégradation de l'électrolyte par une lithiation précoce du graphite, elle peut être confirmée par microscope optique. L'électrode de graphite se colore en fonction du taux de lithium présent dans sa structure : couleur or pour le stade 1, rose pour le stade 2, bleu pour le stade 2L, bleu foncé pour le stade 3 et noir au delà du stade 3 [24].

- Amélioration de la formation de la SEI. Le protocole de formation utilisé est en général la procédure CC/CV. Or, il est possible de former la SEI autrement en imposant une tension de 0.2 V pour favoriser la lithiation du graphite ou procéder par pulsations de courant [187].

Liste des abréviations

Dans ce manuscrit, nous avons parfois utilisé des abréviations issues de l'anglais, sauf pour les termes connus en français.

BAG	Boîte à Gant
Cu	Cuivre
CV	Voltammétrie Cyclique
CMC	Carboxy Méthyl Cellulose
DMC	Carbonate de DiMéthyle
EC	Carbonate d'Ethylène
EIS	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
F	graphite SFG6 (Timcal) de type flocon
FEC	Carbonate de FluoroEthylène
G	Graphite
GC	Cyclage Galvanostatique
LFP	LiFePO ₄
MEB	Microscopie Electrochimique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
OCP	Potentiel à Circuit Ouvert
P	graphite SLP30 (Timcal) de type patatoïde
PVdF	Polyfluorure de vinyldène
R	Résistance
ratio vol.	Ratio volumique
SEI	Interface Electrolyte Solide (Solid Electrolyte Interface ou Interphase)
SOC	Etat de charge (State Of Charge)
SBR	Latex de styrène et butadiène (Styrene Butadiene Rubber)
XPS	Spectroscopie de Photoélectrons X

Références bibliographiques

- [1] T. ABE, H. FUKUDA, Y. IRIYAMA ET Z. OGUMI, *Solvated Li-ion Transfer at Interface Between Graphite and Electrolyte*, Journal of The Electrochemical Society, 151 (2004), p. A1120–A1123.
- [2] K. M. ABRAHAM ET S. B. BRUMMER, *Lithium Batteries*, Londres, academic p éd., 1983.
- [3] A. M. ANDERSSON ET K. EDSTRÖM, *Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite*, Journal of The Electrochemical Society, 148 (2001), p. A1100–A1109.
- [4] A. M. ANDERSSON, A. HENNINGSON, H. SIEGBAHN, U. JANSSON ET K. EDSTRÖM, *Electrochemically lithiated graphite characterised by photoelectron spectroscopy*, Journal of Power Sources, 119-121 (2003), p. 522–527.
- [5] A. S. ANDERSSON ET J. O. THOMAS, *The source of first cycle capacity loss in LiFePO₄*, Journal of Power Sources, 97-8 (2001), p. 498–502.
- [6] M. ARMAND, *The History of Polymer Electrolytes*, Solid State Ionics, 69 (1994), p. 309–319.
- [7] D. AURBACH ET Y. COHEN, *The application of atomic force microscopy for the study of Li deposition processes*, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996), p. 3525–3532.
- [8] D. AURBACH, Y. EIN-ELI, O. CHUSID (YOUNGMAN), Y. CARMELI, M. BABAI ET H. YAMIN, *The Correlation Between the Surface Chemistry and the Performance of Li-Carbon Intercalation Anodes for Rechargeable "Rocking - Chair" Type Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 141 (1994), p. 603–611.
- [9] D. AURBACH, K. GAMOLSKY, B. MARKOVSKY, Y. GOFER, M. SCHMIDT ET U. HEIDER, *On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries*, Electrochimica Acta, 47 (2002), p. 1423–1439.
- [10] D. AURBACH, Y. GOFER, M. BEN-ZION ET P. APED, *The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate : The major factors that influence Li cycling efficiency*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 339 (1992), p. 451–471.
- [11] D. AURBACH, Y. GOFER ET J. LANGZAM, *The Correlation Between Surface Chemistry, Surface Morphology, and Cycling Efficiency of Lithium Electrodes*

- in a Few Polar Aprotic Systems*, Journal of The Electrochemical Society, 136 (1989), p. 3198–3205.
- [12] D. AURBACH, M. D. LEVI, E. LEVI ET A. SCHECHTER, *Failure and stabilization mechanisms of graphite electrodes*, Journal of Physical Chemistry B, 101 (1997), p. 2195–2206.
- [13] D. AURBACH, B. MARKOVSKY, A. SHECHTER, Y. EINELI ET H. COHEN, *A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate dimethyl carbonate mixtures*, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996), p. 3809–3820.
- [14] D. AURBACH, B. MARKOVSKY, I. WEISSMAN, E. LEVI ET Y. EIN-ELI, *On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries*, Electrochimica Acta, 45 (1999), p. 67–86.
- [15] D. AURBACH ET M. MOSHKOVICH, *A Study of Lithium Deposition-Dissolution Processes in a Few Selected Electrolyte Solutions by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, Journal of The Electrochemical Society, 145 (1998), p. 2629–2639.
- [16] D. AURBACH, H. TELLER ET E. LEVI, *Morphology/Behavior Relationship in Reversible Electrochemical Lithium Insertion into Graphitic Materials*, Journal of The Electrochemical Society, 149 (2002), p. A1255–A1266.
- [17] D. AURBACH ET A. ZABAN, *Impedance spectroscopy of lithium electrodes. Part 1. General behavior in propylene carbonate solutions and the correlation to surface chemistry and cycling efficiency*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 348 (1993), p. 155–179.
- [18] D. AURBACH, E. ZINIGRAD, H. TELLER ET P. DAN, *Factors Which Limit the Cycle Life of Rechargeable Lithium (Metal) Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 147 (2000), p. 1274–1279.
- [19] P. B. BALBUENA ET Y. X. WANG, *Lithium-Ion Batteries - Solid-Electrolyte Interphase*, Imperial College Press, imperial c éd., 2004.
- [20] D. BAR-TOW, E. PELED ET L. BURSTEIN, *A Study of Highly Oriented Pyrolytic Graphite as a Model for the Graphite Anode in Li-Ion Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 146 (1999), p. 824–832.
- [21] J. BARKER ET F. GAO, *Carbonaceous electrode and compatible electrolyte solvent*, jan. 1998.
- [22] E. BARSOUKOV, J. H. KIM, C. O. YOON ET H. LEE, *Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes : in situ impedance investigation of thickness and potential dependence*, Solid State Ionics, 116 (1999), p. 249–261.
- [23] J. O. BESENHARD, M. WINTER, J. YANG ET W. BIBERACHER, *Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes*, Journal of Power Sources, 54 (1995), p. 228–231.
- [24] D. BILLAUD, F. X. HENRY, M. LELAURAIN ET P. WILLMANN, *Revisited structures of dense and dilute stage II lithium graphite intercalation compounds*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 57 (1996), p. 775–781.

- [25] I. BLOOM, J. CHRISTOPHERSEN ET K. GERING, *Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells 2. Applications*, Journal of Power Sources, 139 (2005), p. 304–313.
- [26] I. BLOOM, J. P. CHRISTOPHERSEN, D. P. ABRAHAM ET K. L. GERING, *Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells - 3. Another anode phenomenon*, Journal of Power Sources, 157 (2006), p. 537–542.
- [27] I. BLOOM, A. N. JANSEN, D. P. ABRAHAM, J. KNUTH, S. A. JONES, V. S. BATTAGLIA ET G. L. HENRIKSEN, *Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells 1. Technique and application*, Journal of Power Sources, 139 (2005), p. 295–303.
- [28] G. BRUNETTI, D. ROBERT, P. BAYLE-GUILLEMAUD, J. L. ROUVIÈRE, E. F. RAUCH, J. F. MARTIN, J. F. COLIN, F. BERTIN ET C. CAYRON, *Confirmation of the Domino-Cascade Model by $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ Precession Electron Diffraction*, Chemistry of Materials, 23 (2011), p. 4515–4524.
- [29] H. BRYNGELSSON, M. STJERND AHL, T. GUSTAFSSON ET K. EDSTRÖM, *How dynamic is the SEI?*, Journal of Power Sources, 174 (2007), p. 970–975.
- [30] H. BUQA, D. GOERS, M. HOLZAPFEL, M. E. SPAHR ET P. NOVÁK, *High rate capability of graphite negative electrodes for lithium-ion batteries*, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2005), p. A474–A481.
- [31] H. BUQA, A. WÜRSIG, D. GOERS, L. J. HARDWICK, M. HOLZAPFEL, P. NOVÁK, F. KRUMEICH ET M. E. SPAHR, *Behaviour of highly crystalline graphites in lithium-ion cells with propylene carbonate containing electrolytes*, Journal of Power Sources, 146 (2005), p. 134–141.
- [32] I. CAMEAN, P. LAVELA, J. L. TIRADO ET A. B. GARCIA, *On the electrochemical performance of anthracite-based graphite materials as anodes in lithium-ion batteries*, Fuel, 89 (2010), p. 986–991.
- [33] F. P. CAMPANA, H. BUQA, P. NOVÁK, R. KÖTZ ET H. SIEGENTHALER, *In situ atomic force microscopy study of exfoliation phenomena on graphite basal planes*, Electrochemistry Communications, 10 (2008), p. 1590–1593.
- [34] L. CASTRO, R. DEDRYVERE, J. B. LEDEUIL, J. BREGER, C. TESSIER ET D. GONBEAU, *Aging Mechanisms of LiFePO_4 // Graphite Cells Studied by XPS : Redox Reaction and Electrode/Electrolyte Interfaces*, Journal of the Electrochemical Society, 159 (2012), p. A357–A363.
- [35] J. C. CHANG, Y. F. TZENG, J. M. CHEN, H. T. CHIU ET C. Y. LEE, *Carbon nanobeads as an anode material on high rate capability lithium ion batteries*, Electrochimica Acta, 54 (2009), p. 7066–7070.
- [36] Y. C. CHANG ET H. J. SOHN, *Electrochemical impedance analysis for lithium ion intercalation into graphitized carbons*, Journal of the Electrochemical Society, 147 (2000), p. 50–58.
- [37] Z. H. CHEN ET J. R. DAHN, *Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density*, Journal of the Electrochemical Society, 149 (2002), p. A1184–A1189.

- [38] D. D. L. CHUNG, *Review graphite*, Journal of Materials Science, 37 (2002), p. 1475–1489.
- [39] G. C. CHUNG, H. J. KIM, S. I. YU, S. H. JUN, J. W. CHOI ET M. H. KIM, *Origin of graphite exfoliation - An investigation of the important role of solvent cointercalation*, Journal of the Electrochemical Society, 147 (2000), p. 4391–4398.
- [40] F. M. COURTEL, S. NIKETIC, D. DUGUAY, Y. ABU-LEBDEH ET I. J. DAVIDSON, *Water-soluble binders for MCMB carbon anodes for lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 196 (2011), p. 2128–2134.
- [41] J. R. DAHN, *Phase-Diagram of Li_xC_6* , Physical Review B, 44 (1991), p. 9170–9177.
- [42] J. R. DAHN, R. FONG ET M. J. SPOON, *Suppression of Staging in Lithium-Intercalated Carbon by Disorder in the Host*, Physical Review B, 42 (1990), p. 6424–6432.
- [43] J. R. DAHN, A. K. SLEIGH, H. SHI, J. N. REIMERS, Q. ZHONG ET B. M. WAY, *Dependence of the Electrochemical Intercalation of Lithium in Carbons on the Crystal-Structure of the Carbon*, Electrochimica Acta, 38 (1993), p. 1179–1191.
- [44] Y. DAI, Y. WANG, V. ESHKENAZI, E. PELED ET S. G. GREENBAUM, *Lithium-7 nuclear magnetic resonance investigation of lithium insertion in hard carbon*, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998), p. 1179–1183.
- [45] C. DELMAS, M. MACCARIO, L. CROGUENNEC, F. LE CRAS ET F. WEILL, *Lithium deintercalation in LiFePO_4 nanoparticles via a domino-cascade model*, Nature Materials, 7 (2008), p. 665–671.
- [46] A. N. DEY, *Abstract 62*, Electrochemical Society Fall Meeting, (1970).
- [47] J. P. DIARD, B. LE GORREC ET C. MONTELLA, *EIS study of electrochemical battery discharge on constant load*, Journal of Power Sources, 70 (1998), p. 78–84.
- [48] J. P. DIARD, B. LE GORREC, C. MONTELLA ET P. LANDAUD, *Constant load vs constant current EIS study of electrochemical battery discharge*, Electrochimica Acta, 42 (1997), p. 3417–3420.
- [49] J. P. DIARD, B. LE GORREC, C. MONTELLA, C. POINSIGNON ET G. VIT-TER, *Impedance measurements of polymer electrolyte membrane fuel cells running on constant load*, Journal of Power Sources, 74 (1998), p. 244–245.
- [50] F. B. DIAS, L. PLOMP ET J. B. J. VELDHUIS, *Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries*, Journal of Power Sources, 88 (2000), p. 169–191.
- [51] M. DOLLÉ, *Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique, couplée à la microscopie électronique, d'interfaces de batteries au lithium et à ions lithium*, Thèse doctorat, Université de Picardie Jules Verne, 2002.

- [52] M. DOLLÉ, S. GRUGEON, B. BEAUDOIN, L. DUPONT ET J.-M. TARASCON, *In situ TEM study of the interface carbon-electrolyte*, Journal of Power Sources, 97-98 (2001), p. 104–106.
- [53] M. DOLLÉ, F. ORSINI, A. S. GOZDZ ET J.-M. TARASCON, *Development of Reliable Three-Electrode Impedance Measurements in Plastic Li-Ion Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 148 (2001), p. A851–A857.
- [54] J. DROFENIK, M. GABERSCEK, R. DOMINKO, F. W. POULSEN, M. MOGENSEN, S. PEJOVNIK ET J. JAMNIK, *Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries : a performance and degradation study*, Electrochimica Acta, 48 (2003), p. 883–889.
- [55] A. DU PASQUIER, F. DISMA, T. BOWMER, A. S. GOZDZ, G. AMATUCCI ET J.-M. TARASCON, *Differential scanning calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic Li-ion batteries*, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998), p. 472–477.
- [56] K. EDSTRÖM, M. HERSTEDT ET D. P. ABRAHAM, *A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 153 (2006), p. 380–384.
- [57] Y. EIN-ELI, *A New Perspective on the Formation and Structure of the Solid Electrolyte Interface at the Graphite Anode of Li - Ion Cells*, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (1999), p. 212–214.
- [58] L. EL OUATANI, R. DEDRYVÈRE, C. SIRET, P. BIENSAN, S. REYNAUD, P. IRATCABAL ET D. GONBEAU, *The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries*, Journal of the Electrochemical Society, 156 (2009), p. A103–A113.
- [59] J. E. FISHER ET A. SAFRAN, *Chemical physics of intercalation*, New York, plenum pre éd., 1987.
- [60] —, *Chemical physics of intercalation*, New York, plenum pre éd., 1987.
- [61] R. FONG, U. VON SACKEN ET J. R. DAHN, *Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells*, Journal of The Electrochemical Society, 137 (1990), p. 2009–2013.
- [62] A. FUNABIKI, M. INABA ET Z. OGUMI, *Ac impedance analysis of electrochemical lithium intercalation into highly oriented pyrolytic graphite*, Journal of Power Sources, 68 (1997), p. 227–231.
- [63] A. FUNABIKI, M. INABA, Z. OGUMI, S. YUASA, J. OTSUJI ET A. TASAKA, *Impedance study on the electrochemical lithium intercalation into natural graphite powder*, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998), p. 172–178.
- [64] G. GACHOT, S. GRUGEON, M. ARMAND, S. PILARD, P. GUENOT, J.-M. TARASCON ET S. LARUELLE, *Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries*, Journal of Power Sources, 178 (2008), p. 409–421.

- [65] L. GAINES ET R. CUENZA, *Costs of Lithium Ion Batteries for Vehicles (Report ANL/ESD-42)*, rap. tech., Argonne National Laboratory, Argonne, 2000.
- [66] M. GALINSKI, A. LEWANDOWSKI ET I. STEPNIAK, *Ionic liquids as electrolytes*, *Electrochimica Acta*, 51 (2006), p. 5567–5580.
- [67] GANGULIBABU, N. KALAISELVI, D. BHUVANESWARI ET C. H. DOH, *On the synergistic effect of carbonate anion directed shape controlled morphology and super P carbon in preparing LiFePO_4/C cathode with improved lithium intercalation behavior*, *International Journal of Electrochemical Science*, 5 (2010), p. 1597–1604.
- [68] M. X. GAO, Y. LIN, Y. H. YIN, Y. F. LIU ET H. G. PAN, *Structure optimization and the structural factors for the discharge rate performance of LiFePO_4/C cathode materials*, *Electrochimica Acta*, 55 (2010), p. 8043–8050.
- [69] L. GIREAUD, S. GRUGEON, S. LARUELLE, S. PILARD ET J.-M. TARASCON, *Identification of Li battery electrolyte degradation products through direct synthesis and characterization of alkyl carbonate salts*, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (2005), p. A850–A857.
- [70] J. S. GNANARAJ, Y. S. COHEN, M. D. LEVI ET D. AURBACH, *The effect of pressure on the electroanalytical response of graphite anodes and LiCoO_2 cathodes for Li-ion batteries*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 516 (2001), p. 89–102.
- [71] D. GOERS, M. E. SPAHR, A. LEONE, W. MARKLE ET P. NOVÁK, *The influence of the local current density on the electrochemical exfoliation of graphite in lithium-ion battery negative electrodes*, *Electrochimica Acta*, 56 (2011), p. 3799–3808.
- [72] Y. GOGOTSI, *Nanotubes and Nanofibers*, USA, taylor éd., 2006.
- [73] J. B. GONG, T. TSUMURA, H. NAKAMURA, M. YOSHIO, H. YOSHITAKE ET T. ABE, *Functional Electrolyte II : Additives for Suppression of the Electrolyte Decomposition*, 202nd Meeting of the Electrochemical Society, Abstract No. 200, (2002).
- [74] D. GUERARD ET A. HEROLD, *Intercalation of lithium into graphite and other carbons*, *Carbon*, 13 (1975), p. 337–345.
- [75] N. GUNAWARDHANA, G. J. PARK, A. K. THAPA, N. DIMOV, M. SASIDHARAN, H. NAKAMURA ET M. YOSHIO, *Performance of a graphite (KS-6)/ MoO_3 energy storing system*, *Journal of Power Sources*, 203 (2012), p. 257–261.
- [76] P. GUO, H. H. SONG ET X. H. CHEN, *Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries*, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009), p. 1320–1324.
- [77] A. M. HAREGEWOIN, E. G. LEGGESSE, J. C. JIANG, F. M. WANG, B. J. HWANG ET S. D. LIN, *Comparative Study on the Solid Electrolyte Interface*

- Formation by the Reduction of Alkyl Carbonates in Lithium ion Battery*, *Electrochimica Acta*, 136 (2014), p. 274–285.
- [78] J. E. HARLOW, D. A. STEVENS, J. C. BURNS, J. N. REIMERS ET J. R. DAHN, *Ultra High Precision Study on High Capacity Cells for Large Scale Automotive Application*, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2013), p. A2306–A2310.
- [79] M. HERSTEDT, A. M. ANDERSSON, H. RENSMO, H. SIEGBAHN ET K. EDSTRÖM, *Characterisation of the SEI formed on natural graphite in PC-based electrolytes*, *Electrochimica Acta*, 49 (2004), p. 4939–4947.
- [80] A. HINTENNACH ET P. NOVÁK, *A novel combinative Raman and SEM mapping method for the detection of exfoliation of graphite in electrodes at very positive potentials*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 42 (2011), p. 1754–1760.
- [81] G. L. HOLLECK, P. B. HARRIS, K. M. ABRAHAM, J. BUZBY ET S. B. BRUMMER, *technical report 6, contract N00014-77-0155*. 1982.
- [82] M. HOLZAPFEL, A. MARTINENT, F. ALLOIN, B. LE GORREC, R. YAZAMI ET C. MONTELLA, *First lithiation and charge/discharge cycles of graphite materials, investigated by electrochemical impedance spectroscopy*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 546 (2003), p. 41–50.
- [83] Y. HU, W. KONG, Z. WANG, H. LI, X. HUANG ET L. CHEN, *Effect of Morphology and Current Density on the Electrochemical Behavior of Graphite Electrodes in PC-Based Electrolyte Containing VEC Additive*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (2004), p. A442–A446.
- [84] Y. S. HU, W. H. KONG, H. LI, X. J. HUANG ET L. Q. CHEN, *Experimental and theoretical studies on reduction mechanism of vinyl ethylene carbonate on graphite anode for lithium ion batteries*, *Electrochemistry Communications*, 6 (2004), p. 126–131.
- [85] M. INABA, Y. KAWATATE, A. FUNABIKI, S.-K. JEONG, T. ABE ET Z. OGUMI, *STM study on graphite/electrolyte interface in lithium-ion batteries : solid electrolyte interface formation in trifluoropropylene carbonate solution*, *Electrochimica Acta*, 45 (1999), p. 99–105.
- [86] M. ITAGAKI, N. KOBARI, S. YOTSUDA, K. WATANABE, S. KINOSHITA ET M. UE, *In situ electrochemical impedance spectroscopy to investigate negative electrode of lithium-ion rechargeable batteries*, *Journal of Power Sources*, 135 (2004), p. 255–261.
- [87] R. M. IZATT, J. S. BRADSHAW, S. A. NIELSEN, J. D. LAMB ET J. J. CHRISTENSEN, *Thermodynamic and Kinetic Data for Cation Macrocyclic Interaction*, *Chemical Reviews*, 85 (1985), p. 271–339.
- [88] S. K. JEONG, M. INABA, Y. IRIYAMA, T. ABE ET Z. OGUMI, *Surface film formation on a graphite negative electrode in lithium-ion batteries : AFM study on the effects of co sol vents in ethylene carbonate-based solutions*, *Electrochimica Acta*, 47 (2002), p. 1975–1982.

- [89] —, *AFM study of surface film formation on a composite graphite electrode in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 119-121 (2003), p. 555–560.
- [90] S. K. JEONG, M. INABA, R. MOGI, Y. IRIYAMA, T. ABE ET Z. OGUMI, *Surface film formation on a graphite negative electrode in lithium-ion batteries : Atomic force microscopy study on the effects of film-forming additives in propylene carbonate solutions*, Langmuir, 17 (2001), p. 8281–8286.
- [91] L. W. JI, Y. F. YAO, O. TOPRAKCI, Z. LIN, Y. Z. LIANG, Q. SHI, A. J. MEDFORD, C. R. MILLNS ET X. W. ZHANG, *Fabrication of carbon nanofiber-driven electrodes from electrospun polyacrylonitrile/polypyrrole bicomponents for high-performance rechargeable lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 195 (2010), p. 2050–2056.
- [92] J. JIANG ET J. R. DAHN, *Effects of solvents and salts on the thermal stability of LiC₆*, Electrochimica Acta, 49 (2004), p. 4599–4604.
- [93] F. JOHO, B. RYKART, A. BLOME, P. NOVÁK, H. WILHELM ET M. E. SPAHR, *Relation between surface properties, pore structure and first-cycle charge loss of graphite as negative electrode in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 97-8 (2001), p. 78–82.
- [94] N. KAMBE, M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, S. BASU, A. R. MCGHIE ET J. E. FISCHER, *Intercalate Ordering in 1st Stage Graphite-Lithium*, Materials Science and Engineering, 40 (1979), p. 1–4.
- [95] K. KANAMURA, S. SHIRAISHI, H. TAMURA ET Z. TAKEHARA, *X-Ray Photoelectron Spectroscopic Analysis and Scanning Electron Microscopic Observation of the Lithium Surface Immersed in Nonaqueous Solvents*, Journal of The Electrochemical Society, 141 (1994), p. 2379–2385.
- [96] K. KANAMURA, H. TAMURA, S. SHIRAISHI ET Z. TAKEHARA, *Morphology and chemical compositions of surface films of lithium deposited on a Ni substrate in nonaqueous electrolytes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 394 (1995), p. 49–62.
- [97] C. KASPER, *The Theory of the Potential and the Technical Practice of Electrodeposition : I. The General Problem and the Cases of Uniform Flow*, Transactions of The Electrochemical Society, 77 (1940), p. 353–363.
- [98] T. KAWAMURA, S. OKADA ET J. YAMAKI, *Decomposition reaction of LiPF₆ based electrolytes for lithium ion cells*, Journal of Power Sources, 156 (2006), p. 547–554.
- [99] A. KOMINATO, E. YASUKAWA, N. SATO, T. IJUIN, H. ASAHINA ET S. MORI, *Analysis of surface films on lithium in various organic electrolytes*, Journal of Power Sources, 68 (1997), p. 471–475.
- [100] F. LA MANTIA, J. VETTER ET P. NOVÁK, *Impedance spectroscopy on porous materials : A general model and application to graphite electrodes of lithium-ion batteries*, Electrochimica Acta, 53 (2008), p. 4109–4121.

- [101] L'AGENCE INTERNATIONALE DE L'ÉNERGIE, *Key World Energy Statistics* <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2013.pdf>, 2013.
- [102] S. LEROY, F. BLANCHARD, R. DEDRYVÈRE, H. MARTINEZ, B. CARRE, D. LEMORDANT ET D. GONBEAU, *Surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries : AFM and XPS study*, *Surface and Interface Analysis*, 37 (2005), p. 773–781.
- [103] S. LEROY, H. MARTINEZ, R. DEDRYVÈRE, D. LEMORDANT ET D. GONBEAU, *Influence of the lithium salt nature over the surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries : An XPS study*, *Applied Surface Science*, 253 (2007), p. 4895–4905.
- [104] M. D. LEVI ET D. AURBACH, *Diffusion coefficients of lithium ions during intercalation into graphite derived from the simultaneous measurements and modeling of electrochemical impedance and potentiostatic intermittent titration characteristics of thin graphite electrodes*, *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997), p. 4641–4647.
- [105] ———, *Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium*, *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997), p. 4630–4640.
- [106] M. D. LEVI, C. WANG, J. S. GNANARAJ ET D. AURBACH, *Electrochemical behavior of graphite anode at elevated temperatures in organic carbonate solutions*, *Journal of Power Sources*, 119 (2003), p. 538–542.
- [107] A. LEWANDOWSKI ET A. ŚWIDERSKA MOCEK, *Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries - An overview of electrochemical studies*, *Journal of Power Sources*, 194 (2009), p. 601–609.
- [108] F. Q. LI, Y. Q. LAI, Z. Q. ZHANG, H. Q. GAO ET J. YANG, *Electrochemical behaviors of Et₄NBF₄+LiPF₆/EC+PC+DMC electrolyte on graphite electrode*, *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica*, 24 (2008), p. 1302–1306.
- [109] H. LI, X. J. WANG, H. S. LEE, X. Q. YANG ET X. J. HUANG, *The effects of substituting groups in cyclic carbonates for stable SEI formation on graphite anode of lithium batteries*, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010), p. 386–389.
- [110] J. C. LI, X. C. XIAO, F. Q. YANG, M. W. VERBRUGGE ET Y. T. CHENG, *Potentiostatic Intermittent Titration Technique for Electrodes Governed by Diffusion and Interfacial Reaction*, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012), p. 1472–1478.
- [111] L. X. LIAO, X. Q. CHENG, Y. L. MA, P. J. ZUO, W. FANG, G. P. YIN ET Y. Z. GAO, *Fluoroethylene carbonate as electrolyte additive to improve low temperature performance of LiFePO₄ electrode*, *Electrochimica Acta*, 87 (2013), p. 466–472.

- [112] P. LIU, J. WANG, J. HICKS-GARNER, E. SHERMAN, S. SOUKIAZIAN, M. VERBRUGGE, H. TATARIA, J. MUSSER ET P. FINAMORE, *Aging Mechanisms of LiFePO_4 Batteries Deduced by Electrochemical and Structural Analyses*, Journal of The Electrochemical Society, 157 (2010), p A499.
- [113] W.-R. LIU, M.-H. YANG, H.-C. WU, S. M. CHIAO ET N.-L. WU, *Enhanced Cycle Life of Si Anode for Li-Ion Batteries by Using Modified Elastomeric Binder*, Electrochemical and Solid-State Letters, 8 (2005), p A100.
- [114] M. LU, Y. Y. TIAN ET Y. YANG, *A comparison of electrochemical performance of natural graphite sulfurized by ball-milling and heat-treating as an anode for lithium ion batteries*, Electrochimica Acta, 54 (2009), p. 6792–6796.
- [115] S. MALMGREN, K. CIOSEK, M. HAHLIN, T. GUSTAFSSON, M. GORGOI, H. RENSMO ET K. EDSTRÖM, *Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy*, Electrochimica Acta, 97 (2013), p. 23–32.
- [116] W. MARKLE, C. Y. LU ET P. NOVAK, *Morphology of the Solid Electrolyte Interphase on Graphite in Dependency on the Formation Current*, Journal of The Electrochemical Society, 158 (2011), p A1478.
- [117] W. MÄRKLE, N. TRAN, D. GOERS, M. E. SPAHR ET P. NOVÁK, *The influence of electrolyte and graphite type on the intercalation behaviour at high potentials*, Carbon, 47 (2009), p. 2727–2732.
- [118] B. MARKOVSKY, M. D. LEVI ET D. AURBACH, *The basic electroanalytical behavior of practical graphite-lithium intercalation electrodes*, Electrochimica Acta, 43 (1998), p. 2287–2304.
- [119] A. MARTINENT, *Etude physico-chimique des électrolytes d'hexafluorophosphate de lithium pour une application dans la batterie lithium-ion*, Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2001.
- [120] Y. MATSUMURA, S. WANG ET J. MONDORI, *Interactions between Disordered Carbon and Lithium in Lithium Ion Rechargeable Batteries*, Carbon, 33 (1995), p. 1457–1462.
- [121] O. MATSUOKA, A. HIWARA, T. OMI, M. TORIIDA, T. HAYASHI, C. TANAKA, Y. SAITO, T. ISHIDA, H. TAN, S. S. ONO ET S. YAMAMOTO, *Ultra-thin passivating film induced by vinylene carbonate on highly oriented pyrolytic graphite negative electrode in lithium-ion cell*, Journal of Power Sources, 108 (2002), p. 128–138.
- [122] G. MAURIN, C. BOUSQUET, F. HENN, P. BERNIER, R. ALMAIRAC ET B. SIMON, *Electrochemical lithium intercalation into multiwall carbon nanotubes : a micro-Raman study*, Solid State Ionics, 136-137 (2000), p. 1295–1299.
- [123] R. McMILLAN, H. SLEGR, Z. X. SHU ET W. D. WANG, *Fluoroethylene carbonate electrolyte and its use in lithium ion batteries with graphite anodes*, Journal of Power Sources, 81 (1999), p. 20–26.

- [124] R. MOGI, M. INABA, S. K. JEONG, Y. IRIYAMA, T. ABE ET Z. OGUMI, *Effects of some organic additives on lithium deposition in propylene carbonate*, Journal of the Electrochemical Society, 149 (2002), p. A1578–A1583.
- [125] K. I. MORIGAKI ET A. OHTA, *Analysis of the surface of lithium in organic electrolyte by atomic force microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning auger electron microscopy*, Journal of Power Sources, 76 (1998), p. 159–166.
- [126] M. MORITA, M. ISHIKAWA ET Y. MATSUDA, *Lithium Ion Batteries : Fundamentals and Performance*, New York, wiley-vch éd., 1999.
- [127] G. A. NAZRI ET G. PISTOIA, *Lithium Batteries : Science and Technology*, New York, 2009.
- [128] S. H. NG, C. VIX-GUTERL, P. BERNARDO, N. TRAN, J. UFHEIL, H. BUQA, J. DENTZER, R. GADIOU, M. E. SPAHR, D. GOERS ET P. NOVÁK, *Correlations between surface properties of graphite and the first cycle specific charge loss in lithium-ion batteries*, Carbon, 47 (2009), p. 705–712.
- [129] M. Y. NIE, D. P. ABRAHAM, D. M. SEO, Y. J. CHEN, A. BOSE ET B. L. LUCHT, *Role of Solution Structure in Solid Electrolyte Interphase Formation on Graphite with LiPF₆ in Propylene Carbonate*, The Journal of Physical Chemistry C, 117 (2013), p. 25381–25389.
- [130] P. NOVÁK, F. JOHO, M. LANZ, B. RYKART, J. C. PANITZ, D. ALLIATA, R. KÖTZ ET O. HAAS, *The complex electrochemistry of graphite electrodes in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 97-98 (2001), p. 39–46.
- [131] P. NOVÁK, J. UFHEIL, H. BUQA, F. KRUMEICH, M. E. SPAHR, D. GOERS, H. WILHELM, J. DENTZER, R. GADIOU ET C. VIX-GUTERL, *The importance of the active surface area of graphite materials in the first lithium intercalation*, Journal of Power Sources, 174 (2007), p. 1082–1085.
- [132] H. NOZAKI, K. NAGAOKA, K. HOSHI, N. OHTA ET M. INAGAKI, *Carbon-coated graphite for anode of lithium ion rechargeable batteries : Carbon coating conditions and precursors*, Journal of Power Sources, 194 (2009), p. 486–493.
- [133] F. ORSINI, M. DOLLÉ ET J.-M. TARASCON, *Impedance study of the Li degrees/electrolyte interface upon cycling*, Solid State Ionics, 135 (2000), p. 213–221.
- [134] F. ORSINI, A. DU PASQUIER, B. BEAUDOUIN, J.-M. TARASCON, M. TRENTIN, N. LANGENHUIZEN, E. DE BEER ET P. NOTTEN, *In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells*, Journal of Power Sources, 81-82 (1999), p. 918–921.
- [135] H. OTA, T. AKAI, H. NAMITA, S. YAMAGUCHI ET M. NOMURA, *XAFS and TOF-SIMS analysis of SEI layers on electrodes*, Journal of Power Sources, 119-121 (2003), p. 567–571.

- [136] H. OTA, Y. SAKATA, A. INOUE ET S. YAMAGUCHI, *Analysis of vinylene carbonate derived SEI layers on graphite anode*, Journal of the Electrochemical Society, 151 (2004), p. A1659–A1669.
- [137] H. OTA, Y. SAKATA, Y. OTAKE, K. SHIMA, M. UE ET J. YAMAKI, *Structural and functional analysis of surface film on Li anode in vinylene carbonate-containing electrolyte*, Journal of the Electrochemical Society, 151 (2004), p. A1778–A1788.
- [138] H. OTA, T. SATO, H. SUZUKI ET T. USAMI, *TPD-GC/MS analysis of the solid electrolyte interface (SEI) on a graphite anode in the propylene carbonate/ethylene sulfite electrolyte system for lithium batteries*, Journal of Power Sources, 97-98 (2001), p. 107–113.
- [139] H. OTA, K. SHIMA, M. UE ET J. YAMAKI, *Effect of vinylene carbonate as additive to electrolyte for lithium metal anode*, Electrochimica Acta, 49 (2004), p. 565–572.
- [140] A. K. PADHI, K. S. NANJUNDASWAMY ET J. B. GOODENOUGH, *Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries*, Journal of the Electrochemical Society, 144 (1997), p. 1188–1194.
- [141] A. K. PADHI, K. S. NANJUNDASWAMY, C. MASQUELIER, S. OKADA ET J. B. GOODENOUGH, *Effect of structure on the Fe^{3+}/Fe^{2+} redox couple in iron phosphates*, Journal of the Electrochemical Society, 144 (1997), p. 1609–1613.
- [142] M. PARK, X. C. ZHANG, M. D. CHUNG, G. B. LESS ET A. M. SASTRY, *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 195 (2010), p. 7904–7929.
- [143] E. PELED, *The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems -The Solid Electrolyte Interphase Model*, Journal of The Electrochemical Society, 126 (1979), p. 2047–2051.
- [144] —, *Lithium Stability and Film Formation in Organic and Inorganic Electrolytes for Lithium Battery Systems*, in Lithium Batteries, J.-P. Gabano, éd., Academic Press, London, 1983, chap. 3, p 43.
- [145] E. PELED, D. BAR TOW, A. MERSON, A. GLADKICH, L. BURSTEIN ET D. GOLODNITSKY, *Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG-TOF SIMS and XPS studies*, Journal of Power Sources, 97-98 (2001), p. 52–57.
- [146] E. PELED, D. GOLODNITSKY ET G. ARDEL, *Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes*, Journal of the Electrochemical Society, 144 (1997), p. L208–L210.
- [147] E. PELED, D. GOLODNITSKY, C. MENACHEM ET D. BAR-TOW, *An Advanced Tool for the Selection of Electrolyte Components for Rechargeable Lithium Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 145 (1998), p. 3482–3486.

- [148] E. PELED, D. GOLODNITSKY, A. ULUS ET V. YUFIT, *Effect of carbon substrate on SEI composition and morphology*, *Electrochimica Acta*, 50 (2004), p. 391–395.
- [149] E. PELED, C. MENACHEM, D. BAR-TOW ET A. MELMAN, *Improved Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries Chemically : Bonded Solid Electrolyte Interface and Nanochannel Formation*, *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (1996), p. L4–L7.
- [150] T. PIAO, S. M. PARK, C. H. DOH ET S. I. MOON, *Intercalation of lithium ions into graphite electrodes studied by AC impedance measurements*, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999), p. 2794–2798.
- [151] T. PLACKE, V. SIOZIOS, R. SCHMITZ, S. F. LUX, P. BIEKER, C. COLLE, H. W. MEYER, S. PASSERINI ET M. WINTER, *Influence of graphite surface modifications on the ratio of basal plane to non basal plane surface area and on the anode performance in lithium ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 200 (2012), p. 83–91.
- [152] I. A. PROFATILOVA, S. S. KIM ET N. S. CHOI, *Enhanced thermal properties of the solid electrolyte interphase formed on graphite in an electrolyte with fluoroethylene carbonate*, *Electrochimica Acta*, 54 (2009), p. 4445–4450.
- [153] Y. QI ET S. J. HARRIS, *In Situ Observation of Strains during Lithiation of a Graphite Electrode*, *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (2010), p. A741–A747.
- [154] M. A. RATNER ET D. F. SHRIVER, *Ion-Transport in Solvent-Free Polymers*, *Chemical Reviews*, 88 (1988), p. 109–124.
- [155] B. RAVDEL, K. M. ABRAHAM, R. GITZENDANNER ET C. MARSH, *Temperature Dependence of the Conductivity of Lithium-Ion Battery Electrolytes*, in 200th Meeting of the ECS (Abstract #97), San Francisco, 2001.
- [156] Y. REYNIER, *Thermodynamique et cinétique d'électrodes pour batteries lithium-ion*, 2005.
- [157] M. N. RICHARD ET J. R. DAHN, *Accelerating rate calorimetry studies of the effect of binder type on the thermal stability of a lithiated mesocarbon microbead material in electrolyte*, *Journal of Power Sources*, 83 (1999), p. 71–74.
- [158] ———, *Accelerating Rate Calorimetry Study on the Thermal Stability of Lithium Intercalated Graphite in Electrolyte. II. Modeling the Results and Predicting Differential Scanning Calorimeter Curves*, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999), p. 2078–2084.
- [159] R. D. ROGERS ET K. SEDDON, *Ionic Liquids : Industrial Applications to Green Chemistry*, *acs sympos* éd., 2002.
- [160] M. H. RYOU, G. B. HAN, Y. M. LEE, J. N. LEE, D. J. LEE, Y. O. YOON ET J. K. PARK, *Effect of fluoroethylene carbonate on high temperature capacity retention of LiMn₂O₄/graphite Li-ion cells*, *Electrochimica Acta*, 55 (2010), p. 2073–2077.

- [161] D. SAITO, Y. ITO, K. HANAI, T. KOBAYASHI, N. IMANISHI, A. HIRANO, Y. TAKEDA ET O. YAMAMOTO, *Carbon anode for dry-polymer electrolyte lithium batteries*, Journal of Power Sources, 195 (2010), p. 6172–6176.
- [162] M. SCARSELLI, P. CASTRUCCI ET M. D. CRESCENZI, *Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes*, Journal of Physics : Condensed Matter, 24 (2012), p 313202.
- [163] G. SCHROEDER, B. GIERCZYK, D. WASZAK ET M. WALKOWIAK, *Impact of ethyl tris-2-methoxyethoxy silane on the passivation of graphite electrode in Li-ion cells with PC-based electrolyte*, Electrochemistry Communications, 8 (2006), p. 1583–1587.
- [164] V. A. SETHURAMAN, L. J. HARDWICK, V. SRINIVASAN ET R. KOSTECKI, *Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation*, Journal of Power Sources, 195 (2010), p. 3655–3660.
- [165] E. G. SHIM, T. H. NAM, J. G. KIM, H. S. KIM ET S. I. MOON, *Effects of functional electrolyte additives for Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 172 (2007), p. 901–907.
- [166] D. F. SHRIVER ET P. G. BRUCE, *Solid State Electrochemistry*, Cambridge, cambridge éd., 1995.
- [167] C. R. SIDES, F. CROCE, V. Y. YOUNG, C. R. MARTIN ET B. SCROSATI, *A high-rate, nanocomposite LiFePO₄/carbon cathode*, Electrochemical and Solid State Letters, 8 (2005), p. A484–A487.
- [168] B. SIMON ET J. P. BOEUVÉ, *Rechargeable lithium electrochemical cell*, mai 1997.
- [169] J. M. SKOWRONSKI ET K. KNOFCZYNSKI, *Catalytically graphitized glass-like carbon examined as anode for lithium-ion cell performing at high charge/discharge rates*, Journal of Power Sources, 194 (2009), p. 81–87.
- [170] M. C. SMART, B. V. RATNAKUMAR, S. SURAMPUDI, Y. WANG, X. ZHANG, S. G. GREENBAUM, A. HIGHTOWER, C. C. AHN ET B. FULTZ, *Irreversible Capacities of Graphite in Low-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 146 (1999), p. 3963–3969.
- [171] B. SON, M.-H. RYOU, J. CHOI, S.-H. KIM, J. M. KO ET Y. M. LEE, *Effect of cathode/anode area ratio on electrochemical performance of lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, (2013).
- [172] H. S. SONG, Z. CAO, X. CHEN, H. LU, M. JIA, Z. ZHANG, Y. Q. LAI, J. LI ET Y. X. LIU, *Capacity fade of LiFePO₄/graphite cell at elevated temperature*, Journal of Solid State Electrochemistry, 17 (2013), p. 599–605.
- [173] J. Y. SONG, Y. Y. WANG ET C. C. WAN, *Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 77 (1999), p. 183–197.

- [174] M. E. SPAHR, H. BUQA, A. WÜRSIG, D. GOERS, L. HARDWICK, P. NOVÁK, F. KRUMEICH, J. DENTZER ET C. VIX-GUTERL, *Surface reactivity of graphite materials and their surface passivation during the first electrochemical lithium insertion*, Journal of Power Sources, 153 (2006), p. 300–311.
- [175] M. E. SPAHR, D. CATTANEO ET K. STREB, *Method for producing graphite powder with an increased bulk density Brevet WO 01/38220*, 2001.
- [176] M. E. SPAHR, D. GOERS, W. MARKLE, J. DENTZER, A. WÜRSIG, H. BUQA, C. VIX-GUTERL ET P. NOVÁK, *Overpotentials and solid electrolyte interphase formation at porous graphite electrodes in mixed ethylene carbonate-propylene carbonate electrolyte systems*, Electrochimica Acta, 55 (2010), p. 8928–8937.
- [177] X. G. SUN ET S. DAI, *Electrochemical investigations of ionic liquids with vinylene carbonate for applications in rechargeable lithium ion batteries*, Electrochimica Acta, 55 (2010), p. 4618–4626.
- [178] TIMCAL, *Carbon Powders for Lithium Battery Systems*, 2005.
- [179] UC DAVIS, *Photoelectron Spectroscopy* <http://chemwiki.ucdavis.edu>.
- [180] P. VERMA, P. MAIRE ET P. NOVÁK, *A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries*, Electrochimica Acta, 55 (2010), p. 6332–6341.
- [181] U. VON SACKEN, E. NODWELL, A. SUNDHER ET J. R. DAHN, *Comparative thermal stability of carbon intercalation anodes and lithium metal anodes for rechargeable lithium batteries*, Journal of Power Sources, 54 (1995), p. 240–245.
- [182] U. VON SACKEN, E. NODWELL, A. SUNDLER ET J. R. DAHN, *Comparative thermal stability of carbon intercalation anodes and lithium metal anodes for rechargeable lithium batteries*, Solid State Ionics, 69 (1994), p. 284–290.
- [183] M. R. WAGNER, J. H. ALBERING, K. C. MOELLER, J. O. BESENHARD ET M. WINTER, *XRD evidence for the electrochemical formation of in PC-based electrolytes*, Electrochemistry Communications, 7 (2005), p. 947–952.
- [184] C. WANG, A. J. APPLEBY ET F. E. LITTLE, *Charge-discharge stability of graphite anodes for lithium-ion batteries*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 497 (2001), p. 33–46.
- [185] C. S. WANG, A. J. APPLEBY ET F. E. LITTLE, *Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders*, Electrochimica Acta, 46 (2001), p. 1793–1813.
- [186] F. M. WANG, H. M. CHENG, H. C. WU, S. Y. CHU, C. S. CHENG ET C. R. YANG, *Novel SEI formation of maleimide-based additives and its improvement of capability and cyclicability in lithium ion batteries*, Electrochimica Acta, 54 (2009), p. 3344–3351.
- [187] F. M. WANG, H. Y. WANG, M. H. YU, Y. J. HSIAO ET Y. TSAI, *Differential pulse effects of solid electrolyte interface formation for improving performance on high-power lithium ion battery*, Journal of Power Sources, 196 (2011), p. 10395–10400.

- [188] Q. WANG, H. LI, L. Q. CHEN ET X. J. HUANG, *Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries*, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002), p. 43.
- [189] Y. X. WANG, S. NAKAMURA, K. TASAKI ET P. B. BALBUENA, *Theoretical studies to understand surface chemistry on carbon anodes for lithium-ion batteries : How does vinylene carbonate play its role as an electrolyte additive ?*, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002), p. 4408–4421.
- [190] M. WATANABE ET J. Y. SANCHEZ, *Solid State Ionics : Materials and Applications*, Singapore, world scie éd., 1992.
- [191] T. WELTON, *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis*, *Chemical Reviews*, 99 (1999), p. 2071–2083.
- [192] M. WINTER, *The Solid Electrolyte Interphase - The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries*, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*, 223 (2009), p. 1395–1406.
- [193] M. WINTER, P. NOVÁK ET A. MONNIER, *Graphites for Lithium-Ion Cells : The Correlation of the First-Cycle Charge Loss with the Brunauer - Emmew -Teller Surface Area*, *Journal of Electrochemical Society*, 145 (1998), p. 428–436.
- [194] B. WU, Y. REN, D. MU, X. J. LIU, J. C. ZHAO ET F. WU, *Enhanced electrochemical performance of LiFePO₄ cathode with the addition of fluoroethylene carbonate in electrolyte*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17 (2012), p. 811–816.
- [195] B. R. WU, Y. H. REN, D. B. MU, X. J. LIU, J. C. ZHAO ET F. WU, *Enhanced electrochemical performance of LiFePO₄ cathode with the addition of fluoroethylene carbonate in electrolyte*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17 (2013), p. 811–816.
- [196] H. F. XIANG, C. H. CHEN, J. ZHANG ET K. AMINE, *Temperature effect on the graphite exfoliation in propylene carbonate based electrolytes*, *Journal of Power Sources*, 195 (2010), p. 604–609.
- [197] K. XU, *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*, *Chemical Reviews*, 104 (2004), p. 4303–4418.
- [198] M. M. XU ET H. D. DEWALD, *Impedance studies of copper foil and graphite-coated copper foil electrodes in lithium-ion battery electrolyte*, *Electrochimica Acta*, 50 (2005), p. 5473–5478.
- [199] R. XUE, H. HUANG, G. LI ET L. CHEN, *Effect of cathode/anode mass ratio in lithium-ion secondary cells*, *Journal of Power Sources*, 55 (1995), p. 111–114.
- [200] A. YAMADA, H. KOIZUMI, N. SONOYAMA ET R. KANNO, *Phase change in Li_xFePO₄*, *Electrochemical and Solid State Letters*, 8 (2005), p. A409–A413.
- [201] O. YAMADA, M. ISHIKAWA ET M. MORITA, *Charge/discharge cycling and impedance response of LiMn₂O₄ electrode in organic electrolyte solutions with different compositions*, *Electrochimica Acta*, 45 (2000), p. 2197–2201.

- [202] Z. H. YANG, Y. H. ZHOU, S. B. SANG, Y. FENG ET H. Q. WU, *Lithium insertion into multi-walled raw carbon nanotubes pre-doped with lithium*, Materials Chemistry and Physics, 89 (2005), p. 295–299.
- [203] R. YAZAMI, A. MARTINENT ET Y. REYNIER, *Interfacial Phenomena on the Graphite-Lithium Electrode During the Formation Process and Thermal Aging*, Ionics, 8 (2002), p. 344–350.
- [204] M. YOO ET C. W. FRANK, *Surface Chemistry and Morphology of Binders in Graphite Anodes of Lithium Ion Batteries*, Electrochemical Society 198th Meeting, (2000).
- [205] S. H. YOON, J. H. RYU, S. M. OH ET C. LEE, *A preparation of carbon fibers using a block copolymer surfactant template and its application to anode of lithium ion batteries*, Journal of Non-Crystalline Solids, 355 (2009), p. 913–915.
- [206] H. YOSHITAKE, K. ABE, T. KITAKURA, J. B. GONG, Y. S. LEE, H. NAKAMURA ET M. YOSHIO, *The Effect of Nano-sized SEI Film Formed by Vinyl Acetate Additive for Li-ion Batteries*, Chemistry Letters, 32 (2003), p. 134–135.
- [207] K. ZAGHIB, A. MAUGER, F. GENDRON ET C. M. JULIEN, *Relationship between local structure and electrochemical performance of LiFePO₄ in Li-ion batteries*, Ionics, 14 (2008), p. 271–278.
- [208] H. L. ZHANG, F. LI, C. LIU, J. TAN ET H. M. CHENG, *New Insight into the Solid Electrolyte Interphase with Use of a Focused Ion Beam*, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005), p. 22205–22211.
- [209] S. ZHANG, N. SUN, X. HE, X. LU ET X. ZHANG, *Physical properties of ionic liquids : Database and evaluation*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 35 (2006), p. 1475–1517.
- [210] S. S. ZHANG, M. S. DING, K. XU, J. ALLEN ET T. R. JOW, *Understanding solid electrolyte interface film formation on graphite electrodes*, Electrochemical and Solid State Letters, 4 (2001), p. A206–A208.
- [211] S. S. ZHANG, K. XU ET T. R. JOW, *Effect of Li₂CO₃-coating on the performance of natural graphite in Li-ion battery*, Electrochemistry Communications, 5 (2003), p. 979–982.
- [212] —, *Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries*, Electrochimica Acta, 49 (2004), p. 1057–1061.
- [213] —, *Optimization of the forming conditions of the solid-state interface in the Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 130 (2004), p. 281–285.
- [214] X. R. ZHANG, R. KOSTECKI, T. J. RICHARDSON, J. K. PUGH ET P. N. ROSS, *Electrochemical and Infrared Studies of the Reduction of Organic Carbonates*, Journal of The Electrochemical Society, 148 (2001), p. A1341–A1345.
- [215] Z. ZHANG, D. FOUCHARD ET J. R. REA, *Differential scanning calorimetry material studies : Implications for the safety of lithium-ion cells*, Journal of Power Sources, 70 (1998), p. 16–20.

-
- [216] L. W. ZHAO, I. WATANABE, T. DOI, S. OKADA ET J. YAMAKI, *TG-MS analysis of solid electrolyte interphase (SEI) on graphite negative-electrode in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 161 (2006), p. 1275–1280.
- [217] T. ZHENG, A. S. GOZDZ ET G. G. AMATUCCI, *Reactivity of the Solid Electrolyte Interface on Carbon Electrodes at Elevated Temperatures*, Journal of The Electrochemical Society, 146 (1999), p. 4014–4018.
- [218] G. R. ZHUANG, Y. F. CHEN ET P. N. ROSS, *The Reaction of Lithium with Dimethyl Carbonate and Diethyl Carbonate in Ultrahigh Vacuum Studied by X-ray Photoemission Spectroscopy*, Langmuir, 15 (1999), p. 1470–1479.
- [219] Q. C. ZHUANG, L. L. TIAN, G. Z. WEI, Q. F. DONG ET S. G. SUN, *Two-and three-electrode impedance spectroscopic studies of graphite electrode in the first lithiation*, Chinese Science Bulletin, 54 (2009), p. 2627–2632.
- [220] Q. C. ZHUANG, J. M. XU, J. H. TIAN, X. Y. FAN, Q. F. DONG ET S. G. SUN, *Studies on graphite anode during electrochemical scan cycles by EIS, Raman spectroscopy and XRD*, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao/Chemical Journal of Chinese Universities, 29 (2008), p. 973–976.

A. Annexe

A.1. Formules

Calcul d'incertitude pour les capacités massiques

Les capacités massiques d'insertion et de désinsertion et irréversible sont définies selon :

$$Q_{charge} = \frac{I \times t_{charge}}{m} \quad Q_{décharge} = \frac{I \times t_{décharge}}{m}$$

$$Q_{irréversible} = Q_{décharge} - Q_{charge}$$

L'incertitude sur la capacité massique obtenue est de :

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta m}{m}$$

L'incertitude sur la capacité irréversible est de :

$$\Delta Q_{irr} = \Delta Q_{charge} + \Delta Q_{décharge} = 2 \times \Delta Q$$

L'incertitude absolue sur le courant est de $\Delta I = 0.1\%$ sur la gamme utilisée (donnée du constructeur Arbin). La gamme médium correspond à $[-10, 10]$ mA donc $\Delta I = \frac{0.1}{100} \times 20 = 0.02 \text{ mA} = 20 \mu\text{A}$. La gamme low correspond à $[-100, 100]$ μA donc $\Delta I = \frac{0.1}{100} \times 200 = 0.2 \mu\text{A}$.

L'incertitude relative sur le temps $\frac{\Delta t}{t}$ est négligeable.

Dans le cas d'une électrode de graphite, le calcul pour l'incertitude absolue sur la masse de graphite dépend beaucoup du cuivre est le suivant :

$$m_{graphite} = m_{électrode} - m_{Cu}$$

or, $\Delta m_{Cu} = 0.1mg$ et $\Delta m_{\text{électrode}} \ll \Delta m_{Cu}$ donc $\Delta m_{\text{graphite}} = \Delta m_{Cu} = 0.1mg$

Par exemple, dans le cas d'un régime à C/10 (gamme médium), l'incertitude relative $\frac{\Delta I}{I} = 0.05$ donc $\frac{\Delta Q}{Q} = 0.05 + 0.01 = 6\%$.

Ainsi pour une capacité de 360 mAh/g, l'incertitude est de 22 mAh/g. L'incertitude sur la capacité irréversible est de $\Delta Q_{irr} = 12\%$

Dans le cas d'une électrode de LFP, le collecteur d'aluminium a une masse homogène donc l'incertitude absolue sur la masse de LFP est de $\Delta m_{LFP} = 0.01mg$. Ainsi pour un régime C/10 (gamme médium), on aura : $\frac{\Delta I}{I} = 0.05$ donc $\frac{\Delta Q}{Q} = 0.05 + 0.0004 = 5\%$.

Ainsi pour une capacité de 140 mAh/g, l'incertitude est de 7 mAh/g. L'incertitude sur la capacité irréversible est de $\Delta Q_{irr} = 10\%$

Calcul de la porosité p

$$p = 100 \times \left(1 - \frac{m_{\text{électrode}}}{S_{\text{électrode}} \times (e_{\text{électrode}} - e_{Cu}) \times 0.1 \times d_{th}}\right)$$

avec $m_{\text{électrode}}$ la masse de l'électrode (graphite et collecteur de courant) en mg, $S_{\text{électrode}}$ la surface de l'électrode en cm^2 , e_{graphite} l'épaisseur de l'électrode après calandrage en μm , e_{Cu} l'épaisseur du collecteur de courant en μm , 0.1 : facteur de conversion des différentes unités et la densité théorique en g/cm^3 $d_{th} = \sum x_i \times d_i$ avec x_i , le pourcentage massique d'un matériau présent dans l'électrode et d_i , sa densité.

A.2. Programme d'impédance

Le protocole suivant a été utilisé pour suivre la formation de la SEI et l'intercalation du lithium dans le graphite. Les termes GCPL et PEIS se réfèrent aux séquences utilisées, i.e Cyclage Galvanostatique avec Limitation de Potentiel et Spectroscopie d'Impédance Electrochimique avec une perturbation en Potentiel respectivement. La perturbation en tension est de $\Delta V = 10mV$.

Etape	Nom	Description des conditions
1	GCPL	Abandon 10 min
		Décharge D/40 1h jusqu'à 0,7 V avant formation SEI + Repos 3h ou jusqu'à $dV/dt < 1$ mV/h [BW 5-medium]
2	PEIS	200 kHz à 10 mHz, 10 points/décade, 2 mesures/fréquence [BW 5-medium]
3	GCPL	Repos 10 min
		Décharge D/40 2h jusqu'à 0,4 V après formation SEI + Repos 3h ou jusqu'à $dV/dt < 1$ mV/h [BW 5-medium]
4	PEIS	200 kHz à 10 mHz, 10 points/décade, 2 mesures/fréquence [BW 5-medium]
5	GCPL	Repos 10 min
		Décharge D/40 4h30 jusqu'à 0,17 V avant l'étape 1→4 + Repos 3h ou jusqu'à $dV/dt < 1$ mV/h [BW 5-medium]
6	PEIS	200 kHz à 10 mHz, 10 points/décade, 2 mesures/fréquence [BW 5-medium]
7	GCPL	Repos 10 min
		Décharge D/40 9h30 jusqu'à 0,1 V après l'étape 1→4 + Repos 3h ou jusqu'à $dV/dt < 1$ mV/h [BW 5-medium]
8	PEIS	200 kHz à 10 mHz, 10 points/décade, 2 mesures/fréquence [BW 5-medium]
9	GCPL	Repos 10 min
		Décharge D/40 13h jusqu'à 0,07 V après l'étape 2L →2 + Repos 3h ou jusqu'à $dV/dt < 1$ mV/h [BW 5-medium]
10	PEIS	200 kHz à 10 mHz, 10 points/décade, 2 mesures/fréquence [BW 5-medium]
11	GCPL	Repos 10 min
		Décharge D/40 20h jusqu'à 0,001 V après l'étape 2→1 + Repos 3h ou jusqu'à $dV/dt < 1$ mV/h [BW 5-medium]
12	PEIS	200 kHz à 10 mHz, 10 points/décade, 2 mesures/fréquence [BW 5-medium]
13	GCPL	Repos 10 min
		Charge C/5 5 h jusqu'à 1,5 V [BW 5-medium]

A.3. Données complémentaires de la spectroscopie d'impédance

La [Figure A.1](#) représente le profil de tension en fonction du temps de la décharge. Deux régimes de décharge sont étudiés : (a) le régime D/20 (b) le régime mixte D/10 jusqu'à 0.17 V puis D/20 jusqu'à 1 mV. Nous avons utilisé un régime mixte pour le cas (b) car un régime de décharge D/10 ne permet pas d'observer les paliers d'intercalation en dessous de 0.17 V. La relaxation en tension est nettement plus importante aux deux premiers paliers de potentiel 0.70 V et 0.43 V pour le régime D/10. Pour les paliers suivants, la relaxation est plus modérée, le système électrochimique est plus stable.

Le [Tableau A.1](#) présente la durée et le potentiel correspondant aux séquences de

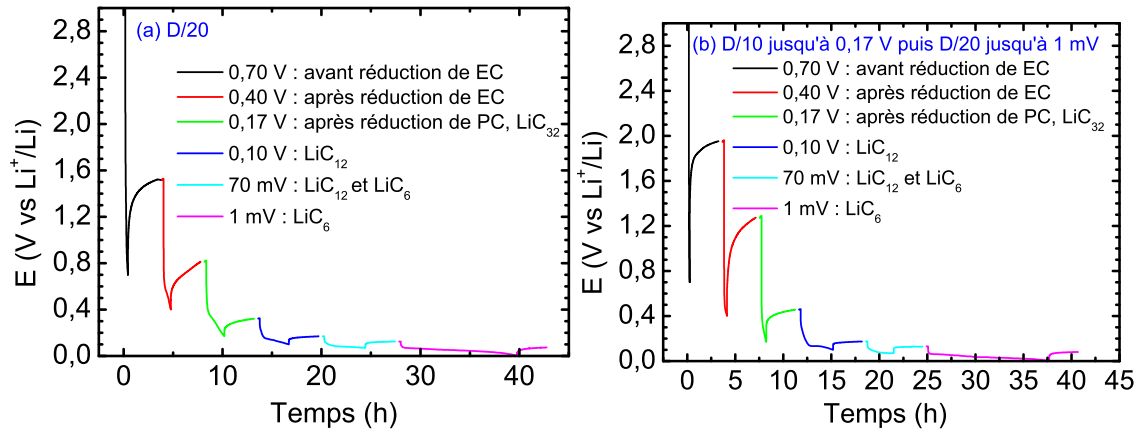


Figure A.1.: Profil en tension du couplage GC-EIS à un régime de (a) D/20 (b) D/10 jusqu'à 0,17 V puis D/20 jusqu'à 1 mV sur des cellules Graphite (P/F 50/50)/Electrolyte S2/Li

décharge, repos et mesure EIS pour les différents cas présentés dans le manuscrit.

A.3 Données complémentaires de la spectroscopie d'impédance

Durée de la décharge	Potentiel atteint	Durée de la relaxation	Potentiel avant mesure EIS	Potentiel après mesure EIS
<i>Graphite (P/F 50/50)/Electrolyte S2/Li - Décharge à D/40</i>				
40 min	700 mV	2 h 45	1.28 V	1.29 V
2 h	433 mV	3 h	911 mV	933 mV
4 h 30	253 mV	35 min	335 mV	345 mV
9 h 30	107 mV	3 min	128 mV	132 mV
13 h	74 mV	5 min	91 mV	95 mV
20 h	20 mV	12 min	42 mV	44 mV
<i>Graphite (P/F 50/50)/Electrolyte S2/Li - Décharge à D/20</i>				
5 min	700 mV	3h	1.52 V	1.52 V
18 min	400 mV	3h	812 V	824 mV
30 min	170 mV	3h	321 mV	325 mV
22 min	100 mV	3h	170 mV	171 mV
2h45	70 mV	3h	124 mV	125 mV
12h37	1 mV	3h	73 mV	74 mV
<i>Graphite (P/F 50/50)/Electrolyte S2/Li - Décharge à D/10 jusqu'à 0.17 V puis D/20 jusqu'à 1 mV</i>				
5 min	700 mV	3h	1.95 V	1.96 V
18 min	400 mV	3h	1.27 V	1.25 V
30 min	170 mV	3h	456 mV	445 mV
22 min	100 mV	3h	174 mV	175 mV
2h45	70 mV	3h	129 mV	129 mV
12h37	1 mV	3h	81 mV	82 mV
<i>Graphite (P/F 50/50)/Electrolyte S3/Li - Décharge à D/40</i>				
1 h	854 mV	3 h	1.93 V	1.94 V
1 h 42	400 mV	3 h	623 mV	629 mV
2 h 16	170 mV	3 h	307 mV	311 mV
5 h 38	100 mV	3 h	176 mV	177 mV
1 h 29	70 mV	3 h	153 mV	154 mV
30 h	17 mV	3 h	82 mV	83 mV
<i>Graphite (P/F 100/0)/Electrolyte S2/Li - Décharge à D/20</i>				
23 min	700 mV	2 h 51	1.51 V	1.52 V
2 h 02	480 mV	3 h	1.10 V	1.11 V
6 h	260 mV	3 h	390 mV	400 mV
5 h 43	115 mV	3 h	201 mV	203 mV
3 h07	70 mV	2 h 57	149 mV	150 mV
6 h	20 mV	1 h 29	81 mV	81 mV
<i>Graphite (P/F 0/100)/Electrolyte S2/Li - Décharge à D/20</i>				
54 min	700 mV	3h	1.42 V	1.43 V
2 h	422 mV	3 h	626 mV	633 mV
3 h 06	170 mV	3 h	246 mV	250 mV
7 h 13	100 mV	3 h	138 mV	139 mV
12 h 19	70 mV	3h	108 mV	109 mV
20 h 09	1 mV	3h	55 mV	57 mV

Tableau A.1.: Durée et potentiel atteint correspondant aux séquences de décharge, repos et mesure EIS (La mesure EIS dure 25 minutes) lors du couplage GC-EIS sur des cellules Graphite/Li

Résumé

Titre : Etude et modélisation de l'interface graphite/électrolyte dans les batteries lithium-ion

Cette thèse se positionne dans le domaine des batteries lithium-ion. Elle a pour objectif de mieux comprendre le fonctionnement de l'électrode négative de graphite en étudiant le processus de formation du film de passivation, couramment appelé SEI (Solid Electrolyte Interface) créé à l'interface avec l'électrolyte. Ce travail nous a conduit à proposer des modèles pouvant expliquer comment se forme la SEI et à identifier les phénomènes qui entrent en jeu dans le fonctionnement de la batterie.

La SEI résulte de la réaction entre l'électrode de graphite, les ions lithium et les molécules organiques de l'électrolyte qui survient lors du premier processus d'insertion. Elle est principalement composée des produits de décomposition de l'électrolyte et les ions lithium consommés ne sont plus échangeables. Elle est donc responsable de la capacité irréversible observée lors du premier cycle de formation, correspondant à la différence de capacité entre le processus d'insertion et le processus de désinsertion. Il est donc essentiel de mieux comprendre les paramètres qui l'influencent pour pouvoir ainsi la contrôler et limiter la perte irréversible de capacité. Les performances en capacité de l'élément lithium-ion sont directement liées à cette valeur de capacité irréversible, elle doit être limitée afin de maximiser la quantité d'ions lithium échangée entre l'électrode négative et l'électrode positive. La stabilité de la SEI conditionne ensuite le comportement en cyclage de l'électrode au cours du temps.

Dans ce mémoire de thèse, nous avons choisi de caractériser le comportement de l'électrode de graphite en faisant varier la nature de l'électrolyte et la taille des particules de graphite tout en restant le plus proche possible du fonctionnement d'une vraie batterie. Au travers des techniques de caractérisations électrochimiques (cyclage galvanostatique, spectroscopie d'impédance) associées à des techniques de caractérisation de surface (spectroscopie de photoélectrons X, microscopie électronique à balayage), les résultats obtenus ont permis de proposer un nouveau modèle de formation de la SEI.

Pour l'électrolyte, nous avons choisi de ne regarder que l'effet du solvant (le carbonate de propylène) et de l'additif (le carbonate de vinylène). Ces deux composés entrent dans la composition des électrolytes utilisés dans les éléments lithium-ion commerciaux. Pour l'électrode de graphite, le choix des particules s'avère primordial puisque chaque type de particules possède une chimie de surface spécifique (plans

basaux ou plans prismatiques) susceptible de réagir différemment vis-à-vis de l'électrolyte. Deux particules de graphite, de taille et de morphologie différentes, ont été étudiées. Elles sont utilisées séparément en tant que matière active dans les électrodes négatives des batteries lithium-ion. Notre spécificité est d'avoir préparé des électrodes constituées par un mélange de ces deux particules et de les avoir ensuite caractérisées en formation. L'application de conditions de fonctionnement différentes comme le régime de cyclage et la température d'essai ont mis en évidence les valeurs idéales conduisant à minimiser la dégradation de l'électrolyte et à optimiser la qualité du film.

Nous avons abouti, au travers de l'ensemble des méthodes de caractérisations mises en œuvre, à une meilleure compréhension des mécanismes de formation du film de passivation permettant ainsi d'améliorer cette étape essentielle à la pérennité des performances de l'électrode dans le temps. Ce travail a donc un réel impact au niveau industriel. Le modèle de formation proposé apporte un éclairage nouveau au processus de formation et peut permettre également d'aider en amont à la fabrication des particules de graphite.

Mots-clés : batteries lithium-ion, formation, film de passivation, Interface Electrolyte Solide (SEI), électrode de graphite, taille de particules, électrolytes à base de carbonates, additifs électrolytiques, Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS), Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

Abstract

Title : Study and establishment of a model of the graphite/electrolyte interface in lithium-ion batteries

This work relates to the lithium ion battery field. The purpose of this study is to better understand the behavior of graphite electrodes by focusing on the formation of a passive layer named Solid Electrolyte Interface (SEI) which is formed at the graphite/electrolyte interface. This work has led us to put forward models which can explain the SEI formation and identify the reactions which take place in a lithium ion battery.

The SEI results from reactions between graphite electrode, lithium ions and organic molecules from the electrolyte during the first charge of the lithium ion battery. It is mainly composed of decomposition products from the electrolyte. Consumed lithium ions can no longer be used in the next cycle. The SEI is therefore responsible for the irreversible capacity during the first formation cycle which is the charge loss between the intercalation process and the deintercalation process. It is necessary to better understand the impact of the formation conditions and other parameters in order to control and limit the irreversible charge loss. Lithium ion battery performances depend on this irreversible capacity, this value has to be reduced in order to maximize the amount of exchanged lithium ions between negative and positive electrodes. The SEI stability will determine the electrode behavior upon cycling.

In this thesis, we chose to study the graphite behavior by testing several electrolyte compositions and graphite particle sizes in electrochemical cells similar to a real battery. Electrochemical techniques (galvanostatic cycling and electrochemical impedance spectroscopy) and surface analyses (X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy) will be combined. These results helped us to develop a new model of the SEI formation.

For the electrolyte, we chose to study the effect of the solvent (propylene carbonate) and the additive (vinylene carbonate). Both components are commonly used in the electrolyte for commercial lithium ion batteries. For the graphite electrode, the choice of graphite particles is essential because each graphite family has its own surface chemistry (basal and prismatic surfaces) which can react in many ways with the electrolyte. Two graphite particles, with specific sizes and morphologies are studied. They are separately used as active materials for negative electrodes in lithium ion batteries. Our unique approach is to prepare graphite electrodes based on a mix of both particles with various compositions and then test the electrode

performances. After testing several formation conditions such as the cycling rate and the temperature, we found the ideal formation conditions for minimizing the electrolyte decomposition and optimizing the film quality.

Finally, based on all the characterization methods, we came to a better understanding of the film formation process. In this way, we have improved this essential preliminary step which can now lead to more durable cycling performances over time. This study can have a major impact on the industrial level. The formation model cast a new light on the formation process and can therefore help to make efficient graphite electrodes.

Key words : Lithium-ion batteries, formation, passive layer, Solid Electrolyte Interface (SEI), graphite electrode, particle size, carbonate based electrolytes, electrolyte additives, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)