



HAL
open science

Corrélation entre dégradation des composants internes et sécurité de fonctionnement des batteries Li-ion

Xavier Fleury

► **To cite this version:**

Xavier Fleury. Corrélation entre dégradation des composants internes et sécurité de fonctionnement des batteries Li-ion. Energie électrique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAI060 . tel-01943829

HAL Id: tel-01943829

<https://theses.hal.science/tel-01943829>

Submitted on 4 Dec 2018

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 LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

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

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Xavier FLEURY

Thèse dirigée par **Pierre-Xavier Thivel, MCFHC, Communauté
Université Grenoble Alpes** et
codirigée par **Sylvie Geniès, Docteure, CEA Tech Grenoble**

préparée au sein du **Laboratoire d'Analyse électrochimique et
Post-mortem (CEA Tech Grenoble/LITEN)**
dans **l'École Doctorale Ingénierie - Matériaux, Mécanique,
Environnement, Énergétique, Procédés, Production**

Corrélation entre dégradation des composants internes et sécurité de fonctionnement des batteries Li-ion

Thèse soutenue publiquement le **26 octobre 2018**,
devant le jury composé de :

M. Pascal VENET

Professeur, Lab. Ampère – Université de Lyon 1, Président du jury

M. François TRAN-VAN

Professeur, PCM2E – Université de Tours, Rapporteur

M. Rémi DEDRYVERE

Professeur, IPREM – Université de Pau, Rapporteur

Mme Fannie ALLOIN

Directrice de recherche, LEPMI – Université Grenoble Alpes, Membre

M. Éric LAFONTAINE

Docteur - DGA, Membre invité

Mme Sylvie GENIÈS

Docteure, LITEN - CEA Grenoble, Membre invité

M. Pierre-Xavier THIVEL

MCFHC, LEPMI – Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse



Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les membres de mon jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse, à savoir Mme Fannie Alloin, M. Pascal Venet, M. François Tran-Van, M. Rémi Dedryvère et M. Eric Lafontaine. En particulier, je remercie grandement M. François Tran-Van et M. Rémi Dedryvère qui ont accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit et M. Pascal Venet d'avoir assisté à mes deux comités de suivi de thèse. J'aimerais également remercier la Direction Générale de l'Armement (DGA) qui a cofinancé ces travaux de thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant envers M. Pierre-Xavier Thivel, mon directeur de thèse, que je remercie pour son aide, sa réactivité et son investissement dans mes recherches. Je tiens à le remercier aussi pour sa gentillesse et sa bonne humeur tout au long de ces trois années de thèse. Je souhaite ensuite remercier Mme Sylvie Geniès, mon encadrante de thèse, pour m'avoir suivi pendant ces travaux de thèse et grâce à qui j'ai pu avancer rapidement dans mes recherches. Toutes ses connaissances m'ont en effet été très profitables afin d'effectuer mes expériences dans les meilleures conditions. Je tiens particulièrement à la remercier pour son dynamisme, son écoute et sa joie de vivre communicative. Je vous remercie enfin tous les deux qui formez un duo complémentaire pour bien encadrer une thèse.

Mes pensées se dirigent ensuite vers les personnes avec qui j'ai travaillé de près ou de loin et sans qui mes recherches auraient certainement été moins abouties, à savoir M. Denis Rouchon pour les analyses Raman, M. Denis Mariole pour les analyses AFM et M. Anass Benayad pour les analyses XPS. J'ai ainsi pu apprendre énormément grâce à eux et à leur expertise respective. Merci encore pour votre gentillesse et votre disponibilité.

Enfin, je souhaite profondément remercier tous mes collègues du SAMA et du STB, et plus particulièrement du LAP et du LM, grâce à qui j'ai pu passer 3 ans et demi dans un environnement très agréable, tant d'un point de vue technique qu'humain. J'exprime ma profonde gratitude à Claude Chabrol, Lise Daniel, David Brun-Buisson, Jean-Frédéric Martin, Nicolas Mariage, Grégory Si Larbi et Pascal Tiquet qui ont su m'apporter leur soutien, leur aide et leurs conseils.

Je veux maintenant remercier toutes les personnes que j'ai eu la chance de côtoyer pendant 3 ans et demi. Tout d'abord mes co-bureaux et voisins/voisines de bureau qui savent mettre l'ambiance en toute circonstance : Lauréline, Virginie, Lucie, Raphafou, Adrien, Arnaud, Alice, Nico, Dadou, JB, David, Ogi, Vincent, Benji, Guigui, Léo, Pierre K, Philip. Merci pour toutes ces chansons, ces goûters, ces pauses plus ou moins longues, ces discussions plus ou moins scientifiques, ces

pourrissages de bureaux et ces fous rires. Merci enfin à la Team Rocket, Carolina et Laurent (ou Jessie et James comme on veut), sans qui la rédaction aurait semblé bien plus longue et ennuyeuse !

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui ont participé quotidiennement à assurer une bonne ambiance au C2. Je pense à Kim, Carole B, Carole G, Dan, Rémi, Céline, Djamel, Agnès, JB, David, Jean-François, Loïc, Jean-Fred, Benoit et j'en oublie certainement d'autres (désolé...).

Je remercie également toute la Dream Team avec qui mes traquenards du jeudi soir se finissent en chantant « Sous le vent » : Guigui, Laurent, GLe, Natacha, Mathieu, Clément, Eddy, Alex, Benji, Ogi, Carolina, Claire, Lucie, Alice, Virginie, Camille, Gaëlle, Lauréline, Juju, PE, Philip, Pierre B, Raphafou, Pierre K, Dadou, Vincent, Adrien, Léo, Thomas et Yagmur ! Merci particulièrement à Guigui d'être un super coach, Laurent d'être un bro, Natacha d'être une bro, Clément d'être un bonhomme ou un boloss je sais plus et Ogi d'être un sorcier de la côte.

Pour finir, je remercie mes amis A7iens et caennais pour avoir été là tout au long de ces années. Merci grandement à mes parents mon frère et à toute ma famille. Merci enfin à Loriane, avec qui ces 5 dernières années sont passées en un éclair et avec qui, je l'espère, les prochaines en feront de même. Je m'excuse d'avance auprès des personnes que j'ai pu oublier.

Table des matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre 1 : Généralités et état de l'art	11
I. Généralités sur les accumulateurs électrochimiques	13
I.1. Historique.....	13
I.2. Principe et fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion.....	14
I.3. Grandeurs caractéristiques des batteries	16
I.4. Interface solide-électrolyte : origine et conséquences.....	18
II. Problèmes de sécurité des accumulateurs Li-ion : origines et conséquences	21
II.1. Les modes de défaillance	21
II.2. Mécanismes de vieillissement.....	24
II.3. Mécanismes, réactions et dégradations en conditions abusives.....	28
III. Séparateurs : rôle, caractéristiques, innovations et vieillissement	33
III.1. Séparateurs pour accumulateurs lithium-ion	34
III.2. Comportement en vieillissement des séparateurs.....	42
IV. Conclusions et objectifs de la thèse	49
Références.....	51
Chapitre 2 : Méthodes et techniques expérimentales	61
I. Introduction	63
II. Protocoles de désassemblage	64
II.1. Tomographie à rayons X.....	64
II.2. Méthodologie de désassemblage.....	64
II.3. Méthodologie de lavage du séparateur	67
III. Caractérisations des séparateurs.....	68
III.1. Caractérisations morphologiques.....	69
III.2. Caractérisations physico-chimiques	73
III.3. Caractérisations électrochimiques	76
IV. Caractérisations des autres composants internes	81

IV.1. Composition chimique de l'électrolyte par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS).....	81
IV.2. Teneur en eau dans les électrolytes par mesure au Karl-Fisher.....	81
IV.3. Teneur en acide fluorhydrique dans les électrolytes.....	82
IV.4. Caractérisation en capacité des électrodes positive et négative en demi-pile bouton.....	82
V. Protocoles d'étude associés à l'évaluation de la sécurité de fonctionnement..	83
V.1. Protocole de court-circuit par poussée de dendrites de lithium en format pile bouton.....	83
V.2. Protocole de surcharge d'éléments commerciaux 18650.....	85
Références.....	89

Chapitre 3 : Etude du vieillissement de séparateurs commerciaux monocouches..... 91

I. Introduction.....	93
II. Systèmes et paramètres de vieillissement.....	94
II.1. Choix et caractérisation des séparateurs neufs.....	94
II.2. Choix des systèmes.....	98
II.3. Choix des paramètres.....	99
III. Caractérisations des séparateurs après vieillissement.....	101
III.1. Caractérisations des cellules électrochimiques avant ouverture.....	101
III.2. Caractérisations morphologiques des séparateurs.....	105
III.3. Caractérisations physico-chimiques des séparateurs.....	109
III.4. Caractérisations électrochimiques des séparateurs.....	115
III.5. Hypothèses sur l'origine de la coloration brune côté NMC.....	118
IV. Mécanismes de dégradation du séparateur et conclusions.....	123
Références.....	126

Chapitre 4 : Etude de séparateurs vieillis en cellules commerciales . 129

I. Introduction.....	131
II. Analyses ante-mortem des cellules commerciales neuves.....	132
II.1. Nature des électrodes et de l'électrolyte.....	132
II.2. Nature du séparateur.....	134
II.3. Conditions de vieillissement.....	139
III. Caractérisations chimique, morphologique et électrochimique des séparateurs commerciaux après vieillissement.....	140

III.1. Caractérisations des séparateurs vieillis en calendrier non lavés et lavés.....	141
III.2. Caractérisations du séparateur vieilli en cyclage et lavé au Soxhlet.....	147
IV. Caractérisations mécanique et thermique des séparateurs neuf et vieillis	149
IV.1. Caractérisation mécanique des séparateurs neuf et vieillis	149
IV.2. Caractérisation thermique des séparateur neuf et vieillis.....	150
V. Mécanismes de dégradation.....	151
V.1. Hypothèses de mécanismes de dégradation de la couche de PVdF-HFP	151
V.2. Hypothèses du mécanisme de dégradation de la structure du PE	156
VI. Conclusions.....	157
Références.....	159
Chapitre 5 : Impact du vieillissement sur la sécurité	161
I. Introduction.....	163
II. Evaluation du comportement en surcharge de cellules 18650	165
II.1. Analyses ante-mortem des cellules 18650 neuves	165
II.2. Analyses des résultats obtenus pour les cellules G/LFP.....	169
II.3. Analyses des résultats obtenus pour les cellules LTO/LFP.....	185
II.4. Conclusion intermédiaire.....	193
III. Impact du séparateur sur le court-circuit interne	194
III.1. Poussée dendritique	194
III.2. Test en pile lithium/lithium à courant constant	194
III.3. Conclusion intermédiaire.....	199
IV. Conclusions.....	200
Références	201
Conclusions générales.....	203
Annexes	209
Liste des figures.....	221
Liste des tableaux.....	227

Glossaire

1,3-PS : 1,3-Propane Sulfone

ACN : Acétonitrile

AFM : Microscopie à force atomique (de l'anglais *Atomic Force Microscopy*)

ATR : Réflectance totale atténuée (de l'anglais *Attenuated Total Reflectance*)

Bat-box : Enceinte pour tests abusifs (de l'anglais *Battery Abusive Test-box*)

BMS : Système électronique de gestion de batterie (de l'anglais *Battery Management System*)

BP : BiPhényle

Cal : Calendaire ou vieillie en calendaire

CC : Courant constant (de l'anglais *Constant Current*)

CID : Dispositif d'interruption de courant (de l'anglais *Current Interruptive Device*)

CV : Tension constante (de l'anglais *Constant Voltage*)

Cycl : Cyclée ou vieillie en cyclage

DEC : Carbonate de diéthyle (de l'anglais *DiEthyl Carbonate*)

DEDOHC : Dicarboxylate de diéthyle-2,5-dioxahehexane (de l'anglais *DiEthyl-2,5-DiOxaHexane diCarboxylate*)

DiOx : 1,3-DiOxolane

DMC : Carbonate de diméthyle (de l'anglais *DiMethyl Carbonate*)

DMDOHC : Dicarboxylate de diméthyle-2,5-dioxahehexane (de l'anglais *DiMethyl-2,5-DiOxaHexane diCarboxylate*)

DRX : Diffraction par rayons X

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (de l'anglais *Differential Scanning Calorimetry*)

EC : Carbonate d'éthylène (de l'anglais *Ethylene Carbonate*)

EDX : Spectrométrie à dispersion d'énergie par rayon X (de l'anglais *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

EMC : Carbonate d'éthyle-méthyle (de l'anglais *Ethyl Methyl Carbonate*)

EMDOHC : Dicarboxylate d'éthyleméthyle-2,5-dioxahehexane (de l'anglais *EthylMethyl-2,5-DiOxaHexane diCarboxylate*)

EV : Véhicule électrique (de l'anglais *Electric Vehicle*)

Exo : Exothermique

FAA : Administration fédérale de l'aviation américaine (de l'anglais *Federal Aviation Administration*)

FEC : Carbonate de fluoroéthylène (de l'anglais *FluoroEthylene Carbonate*)

G : Electrode négative de composition graphite

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (de l'anglais *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*)

GEIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique galvanostatique (de l'anglais *Galvanostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

HF : Acide fluorhydrique (de l'anglais *HydroFluoric acid*)

IR-TF : Infrarouge à transformée de Fourier (de l'anglais FTIR, *Fourier Transform Infrared spectroscopy*)

LCO : Electrode positive de composition LiCoO_2

LFP : Electrode positive de composition LiFePO_4

LiTFSI : Bis(TriFluorométhane)Sulfonimide de Lithium

LP10 : Electrolyte de composition EC:PC:DMC (1:1:3 en masse) avec 2 % de VC en additif

LPX : Electrolyte de composition EC:DMC:EMC (1:1:1 en masse) + 1 M LiPF_6

LTO : Electrode négative de composition $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

M : mol/L, concentration molaire

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

Ni-Cd : Nickel/Cadmium

Ni-MH : Nickel/Hydrure Métallique

NMC : Electrode positive de composition $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$

PAN : Polyacrylonitrile

PC : Carbonate de propylène (de l'anglais *Propylene Carbonate*)

PE : Polyéthylène

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle (de l'anglais *PolyMethylMethAcrylate*)

PP : Polypropylène

PVdF-HFP : Copolymère polyfluorure de vinylidène-hexafluoropropylène, composé du vinylène fluoride (VdF) et de l'hexafluoropropylène (HFP)

SEI : Interface solide-électrolyte (de l'anglais *Solid-Electrolyte Interface*) par extension la couche qui se forme à l'interface de l'électrode de graphite et l'électrolyte liquide

SOC : Etat de charge (de l'anglais *State Of Charge*)

SOH : Etat de santé (de l'anglais *State Of Health*)

STEP : Stations de Transfert d'Energie par Pompage

TBAOH : Hydroxyde de tétrabutylammonium

TEG-DME : TétraEthylène Glycol DiMéthylEther

VC : Carbonate de vinylène (de l'anglais *Vinylene Carbonate*)

XPS : Spectroscopie photoélectronique X (de l'anglais *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

Introduction

Générale

Les accumulateurs lithium-ion se sont imposés sur l'ensemble du marché des batteries et représentent 63 % du chiffre d'affaire mondial du marché des accumulateurs [1]. Ils sont ainsi présents dans un grand nombre de biens de consommation électronique, de véhicules hybrides et électriques et sont même parfois utilisés pour le stockage des énergies renouvelables à grande échelle.

Le fait que ce type d'accumulateur soit aussi bien implanté sur le marché de l'électronique de consommation s'explique par sa forte énergie spécifique qui se rapproche de celle des générateurs électrochimiques primaires. Ces batteries ont ainsi permis le développement d'appareils portables consommant une quantité importante d'énergie, comme les smartphones par exemple, car elles peuvent répondre à leurs exigences énergétiques tout en étant peu volumineuses et légères.

Ainsi, il est reporté à la Figure 1 les différentes technologies d'accumulateurs existantes en termes de densité de puissance massique ($W.kg^{-1}$) et de densité d'énergie massique ($Wh.kg^{-1}$) [2]. Il peut alors être constaté que les accumulateurs au lithium-ion sont caractérisés par des valeurs de l'ordre de $140-200 Wh.kg^{-1}$, soit deux à trois fois supérieures à celles des autres technologies, ce qui les rend intéressants pour l'application voiture électrique (EV) [2]. Les batteries lithium ion sont aussi caractérisées par des puissances massiques importantes. A ce jour, les autres familles d'accumulateurs, comme le Nickel/Cadmium (Ni-Cd), le Nickel/Hydrure métallique (Ni-MH) ou encore les accumulateurs au plomb, restent toujours commercialisées car chacune a des caractéristiques spécifiques (coût, tension, puissance, temps de recharge...) qui conviennent à d'autres applications moins exigeantes considérant le coût ou la cyclabilité.

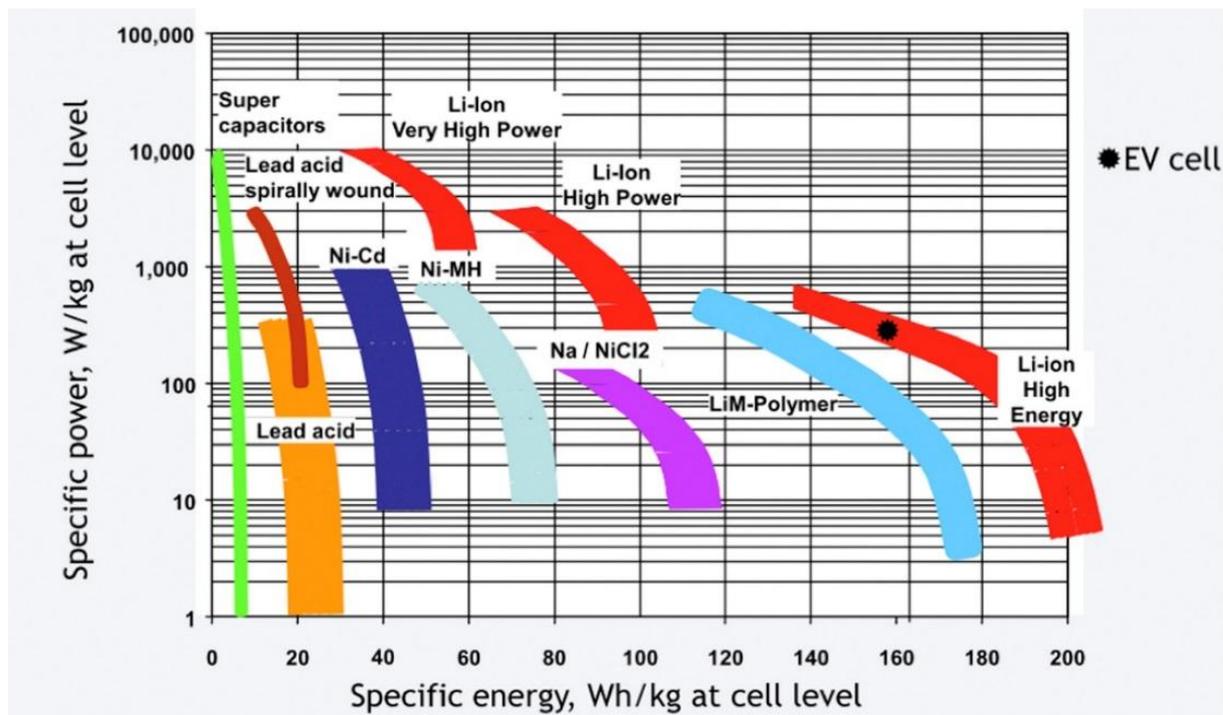


Figure 1 : Comparaison des puissances et énergies spécifiques des différents types d'accumulateurs [2]

Les avantages des accumulateurs Li-ion sont nombreux puisqu'ils possèdent aussi une bonne durée de vie en cyclage, une bonne rétention de charge et accepte des charges rapides. De plus, la mise en série de plusieurs cellules permet d'atteindre des tensions de fonctionnement plus élevées que dans le cas d'autres technologies comme le plomb-acide par exemple (3,2 V à 3,6 V de tension nominale pour le lithium-ion contre 2,0 V pour le plomb-acide). La technologie reste cependant pénalisée par son coût de production initial qui est le plus élevé parmi les générateurs électrochimiques secondaires. Il faut compter 700 €/kWh pour la technologie Li-ion contre 150 €/kWh pour les batteries au plomb [3]. Cependant, son prix tend à diminuer ces dernières années et de plus ramené au nombre de cycle le prix est plus faible, 350 €/kWh pour 1000 cycles pour le Li-ion contre 300 €/kWh pour 1000 cycles pour le plomb-acide.

Les accumulateurs lithium ion sont très présents dans les véhicules électriques. Du fait de l'augmentation du prix des carburants et de la diminution des ressources fossiles utilisées jusqu'à présent pour les véhicules à moteur thermique, les véhicules électriques tendent à se développer car ils peuvent utiliser une énergie électrique issue de sources renouvelables ou n'émettant pas de gaz à effet de serre. Ainsi, en 2015, en France, environ 17 000 voitures électriques ont été vendues à des particuliers, ce qui représente une augmentation de 64 % par rapport à l'année précédente. Il est important d'avoir en tête que le terme de véhicule électrique ou hybride peut désigner aussi bien des voitures électriques, comme la TESLA, la Zoé (RENAULT) ou les hybrides plug-in comme la TOYOTA Prius+ mais aussi des scooters, des motos, des vélos, et même des trottinettes ou des skates mais aussi des bateaux puisque Rolls-Royce vient d'annoncer qu'il allait produire et commercialiser des batteries compatibles avec les ferries, les navires de croisière et les navires polyvalents [4]. Il sera tout de même développé dans la suite le cas des voitures électriques qui restent à ce jour un marché considérable.

A ce jour, l'autonomie des voitures électriques et donc l'énergie stockée par les batteries restent parfois insuffisantes pour certains conducteurs ou professionnels compte tenu du nombre de kilomètres effectué par jour. Aujourd'hui, les batteries permettent une autonomie comprise entre 100 km et 250 km, du fait d'une énergie spécifique d'environ 150 Wh/kg. Or, l'énergie spécifique théorique des batteries lithium-ion est de 410 Wh/kg, ce qui correspond à peu près à 500 km d'autonomie, donc quasiment autant qu'une voiture à moteur thermique. Cet objectif doit être atteint en réduisant au maximum la masse de la batterie embarquée dans la voiture électrique à laquelle s'ajoute l'environnement thermique et mécanique. C'est pourquoi, une véritable course à l'autonomie est lancée entre les différents constructeurs automobiles. Ainsi par exemple, la voiture Zoe de RENAULT possède une batterie Li-ions de 41 kWh et une autonomie de 300 km [5]. Le constructeur TESLA propose quant à lui un modèle, le Model S, ayant une autonomie annoncée de

500 km [6]. Parallèlement à l'amélioration de l'autonomie des batteries, c'est aussi la vitesse de leur recharge qui est largement étudiée. Les objectifs annoncés sont de pouvoir recharger la batterie en 15 minutes afin de disposer de 2 heures d'autonomie, et cela afin de se synchroniser avec les recommandations de la sécurité routière qui préconise une pause de cette durée toutes les 2 heures de conduite.

Encore une fois, l'autre frein majeur reste le prix de ces véhicules qui est directement lié au coût de la batterie. De plus, la durée de vie de l'accumulateur étant limité, il est nécessaire de le renouveler plusieurs fois au cours de la vie du véhicule. Afin de répondre à ce problème, des systèmes de location se mettent en place dans le but, aussi, de garantir une batterie en parfait état de fonctionnement et donc de prévenir tout risques liés à une batterie endommagée ou vieillissante [5].

Enfin, il est primordial de rappeler ici que l'impact environnemental de ce type de véhicule est loin d'être nul [8]. En effet, non seulement l'énergie électrique stockée peut avoir été produite par des centrales consommant des ressources fossiles mais de plus les étapes de fabrication et de recyclage de tels accumulateurs restent polluantes. Il est ainsi estimé que la production d'une capacité de stockage de 1 Wh nécessite 328 Wh d'énergie et produit 110 g d'équivalent CO₂ [7]. En plus de la pollution par le CO₂ il faudrait aussi prendre en compte l'impact de l'extraction des composants nécessaires à la batterie, comme le lithium bien sûr mais aussi tous les métaux rares, qui rendent certains milieux toxiques ou acides [7]. Pour finir, si le nombre de ces batteries doit exploser ces prochaines années, le problème du traitement en fin de vie de celles-ci doit être maîtrisé.

Le troisième domaine applicatif majeur de ces accumulateurs, après l'électronique portable et la mobilité électrique, est le stockage de l'énergie qui est parfois surproduite par rapport à la demande réelle. Cette surproduction d'électricité, qu'elle provienne d'une centrale, d'éoliennes ou de panneaux photovoltaïques, sera alors utilisée pour charger des accumulateurs afin d'éviter qu'elle ne soit perdue. Si par la suite la production d'énergie électrique devient insuffisante, à cause d'un pic de consommation, de l'absence de vent pour une éolienne ou de soleil pour des panneaux solaires, les accumulateurs peuvent alors fournir l'énergie stockée afin d'alimenter le réseau pendant un certain temps. Ce système permet ainsi de stabiliser l'apport au réseau électrique des systèmes de production d'énergie renouvelable intermittents. Elles pourraient alors permettre de se passer des centrales thermiques qui émettent énormément de CO₂ et qui sont encore chargées de produire de l'énergie en cas de défaillance du réseau principal dans certains pays.

Les installations regroupant ces accumulateurs permettent de contenir une énergie de l'ordre de la dizaine de mégawatheure. Les accumulateurs Li-ion sont alors particulièrement bien adaptés puisqu'ils sont capables d'effectuer un grand nombre de cycles de charge/décharge. La

durée de vie d'une telle installation est estimée entre 5 et 15 ans. La centrale de Feldheim en Allemagne est un bon exemple d'une telle installation. En effet, une énergie de 10 MWh est ainsi stockée dans 3360 accumulateurs Li-ion capables de couvrir les besoins du réseau pendant 30 minutes. Chaque accumulateur peut stocker environ 3 kWh, à une énergie spécifique de l'ordre de 190 Wh/kg, qui implique donc une masse et un volume élevé. Ce n'est cependant pas un problème du fait du caractère stationnaire de l'application. Il faut tout de même noter qu'il est absolument nécessaire de limiter la montée en température de ces immenses batteries. Cela implique qu'une quantité d'énergie non négligeable doit être apportée pour les refroidir, ce qui diminue alors le rendement global du système.

Il faut préciser également que les batteries Li-ion ne sont pour le moment pas assez intéressantes comparées aux stations de transfert d'énergie par pompage (STEP). En effet, celles-ci représentent 99 % des capacités mondiales de stockage d'énergie en masse [8]. En stockant de l'eau en hauteur par pompage grâce à l'énergie surproduite et en produisant de l'énergie avec cette même eau grâce à une centrale hydraulique lorsque la demande en électricité est trop forte, ce procédé obtient un rendement global de l'ordre de 80 % qui fait donc de lui le plus rentable. Cependant, les accumulateurs restent des réserves dynamiques d'énergie plus flexibles et permettant de délivrer l'électricité nécessaire plus rapidement qu'une STEP. Les batteries ne peuvent cependant pas stocker autant d'énergie, quelques dizaines de mégawattheures pour les batteries contre quelques gigawattheures pour les STEP, mais gardent un coût attractif puisqu'équivalent aux stations de pompage. Enfin, ces installations doivent être vues comme un complément aux STEP pour former un mix de capacité de stockage performant.

Parallèlement à ces installations de forte énergie, des batteries individuelles se développent aussi afin de permettre le stockage de l'énergie produite par les éoliennes ou les panneaux solaires d'un particulier. Cela peut ainsi permettre l'amélioration de l'autosuffisance en énergie d'une maison [9].

Du fait de leur implantation dans un grand nombre d'applications et étant des réservoirs d'énergie conséquents, les aspects de sécurité sont très importants à considérer. Il faut d'ailleurs noter ici que, dans cette thèse, aucune application finale n'a été ciblée, donnant ainsi aux résultats obtenus un caractère générique. Il faut cependant ajouter que les problèmes de sécurité de celles-ci sont bien souvent liés aux conditions environnementales et d'utilisation des véhicules hybrides ou électriques et des biens de consommation électronique.

En effet, les batteries de technologie lithium-ion ont des atouts indéniables pour répondre à ce type d'application (énergie massique, cyclabilité, rechargeabilité, rendement énergétique). Cependant elles ne sont pas toujours adaptées pour accepter des conditions extrêmes sous peine de

subir des dégradations irréversibles pouvant aller jusqu'à l'emballement thermique et l'explosion de la cellule. Les exemples d'incidents ayant eu lieu à cause de batteries Li-ion ne manquent pas. Il est possible de citer par exemple, les incidents survenus sur les Boeing 787 [10], sur les voitures tout électrique de la marque Tesla [11], [12] ou encore des incidents sur les cigarettes électroniques qui sont de plus en plus nombreux [13]. De façon plus globale les chiffres de la *Federal aviation administration* (FAA) recense, rien qu'en 2017 et sur les compagnies aériennes américaines ou dans les aéroports américains, près de 41 incidents impliquant des batteries lithium-ion [14].

Dans ce contexte il est donc primordial de comprendre, d'une part, les mécanismes de dégradation de l'ensemble des composants internes d'un élément (matériaux d'électrodes, collecteurs, séparateur, électrolyte) lors d'un vieillissement en fonctionnement classique et d'autre part le déroulement des événements en conditions abusives pouvant aboutir à un scénario accidentel.

Cette thèse va donc essayer d'identifier ces mécanismes de dégradation et va s'intéresser plus particulièrement au séparateur, élément primordial de la sécurité d'une batterie puisqu'il permet d'assurer une séparation physique entre les électrodes et ainsi d'éviter tout court-circuit pouvant être à l'origine d'un emballement thermique [15].

Après un premier chapitre consacré à un état de l'art sur les batteries et leur sécurité, la méthodologie de caractérisation, qui s'appuie sur un large panel de techniques de caractérisation, est ensuite décrite entièrement. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les trois derniers chapitres. Le premier chapitre expérimental s'intéresse au vieillissement de séparateurs commerciaux en condition calendaire à l'échelle du laboratoire. Le chapitre 4 se focalise sur des vieillissements similaires mais le séparateur considéré est issu d'éléments commerciaux. Le dernier chapitre se consacre, quant à lui, à l'évaluation en sécurité du séparateur. Deux critères seront considérés. L'évaluation du comportement du séparateur sera réalisée en situation de surcharge et de court-circuit interne. Les tests en surcharge seront effectués sur des cellules commerciales neuves et vieilles. La résistance au court-circuit interne sera évaluée en cellule de laboratoire. Un bilan donnant les principales conclusions de ces travaux terminera le manuscrit.

Références

- [1] E. Panabiere, Synthèse et propriétés électrochimiques de nouveaux nitrures mixtes de lithium et métaux de transition pour électrodes négatives performantes d'accumulateurs lithium-ion. Paris Est, 2013.
- [2] A. M. Andwari, A. Pesiridis, S. Rajoo, R. Martinez-Botas, et V. Esfahanian, « A review of Battery Electric Vehicle technology and readiness levels », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 78, p. 414-430, oct. 2017.
- [3] « Comparatif coût batteries lithium-ion et plomb | Coût Batteries par KWH », PowerTech Systems. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.powertechsystems.eu/fr/home/technique/etude-de-cout-du-lithium-ion-vs-batteries-au-plomb/>. [Consulté le: 07-sept-2018].
- [4] L. Nouvelle, « Rolls-Royce se lance dans la production de batteries électriques pour bateaux - Construction navale (civile ou militaire) », usinenouvelle.com/, août 2018.
- [5] « ZOE | Véhicules Electriques | Véhicules | Renault FR », Renault. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.renault.fr/vehicules/vehicules-electriques/zoe.html>. [Consulté le: 23-août-2018].
- [6] « Model S | Tesla France. » [En ligne]. Disponible sur: https://www.tesla.com/fr_FR/models. [Consulté le: 23-août-2018].
- [7] J. F. Peters, M. Baumann, B. Zimmermann, J. Braun, et M. Weil, « The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters – A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, p. 491-506, janv. 2017.
- [8] « Les technologies actuelles de stockage et leur état de maturité. » [En ligne]. Disponible sur: <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-cles-pour-comprendre/Le-stockage-massif-de-l-energie/Les-technologies-actuelles-de-stockage-et-leur-etat-de-maturite>. [Consulté le: 30-août-2018].
- [9] « Batteries pour Panneaux Solaires : le Guide Complet à Lire en 2018 », Blog In Sun We Trust : le meilleur de l'actualité du solaire, 18-mai-2018. .
- [10] « Batteries des Boeing 787: la cause des incidents toujours inconnue », [leparisien.fr](http://www.leparisien.fr), 25-sept-2014. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.leparisien.fr/flash-actualite-economie/batteries-des-boeing-787-la-cause-des-incident-toujours-inconnue-25-09-2014-4163399.php>. [Consulté le: 29-sept-2016].
- [11] lefigaro.fr, A. F. P. agence, et agence Reuters, « Une voiture Tesla prend feu lors d'un essai à Bayonne », *Le Figaro*, 16-août-2016.
- [12] BFMTV, « Une Tesla s'enflamme à Bayonne, ce qu'il faut savoir. » [En ligne]. Disponible sur: <http://auto.bfmtv.com/actualite/une-tesla-s-enflamme-a-bayonne-ce-qu-il-faut-savoir-1026589.html>. [Consulté le: 12-oct-2016].
- [13] S. Saxena, L. Kong, et M. Pecht, « Exploding E-Cigarettes: A Battery Safety Issue », *IEEE Access*, p. 1-1, 2018.

- [14] « Air Carrier Information. » [En ligne]. Disponible sur:
https://www.faa.gov/about/office_org/headquarters_offices/ash/ash_programs/hazmat/aircarrier_info/. [Consulté le: 02-mai-2018].
- [15] A. Jana, D. R. Ely, et R. E. García, « Dendrite-separator interactions in lithium-based batteries », *J. Power Sources*, vol. 275, p. 912-921, févr. 2015.

Chapitre 1 :

Généralités et état de l'art

Table des matières

I. Généralités sur les accumulateurs électrochimiques.....	13
<i>I.1. Historique</i>	<i>13</i>
<i>I.2. Principe et fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion</i>	<i>14</i>
<i>I.3. Grandeurs caractéristiques des batteries.....</i>	<i>16</i>
<i>I.4. Interface solide-électrolyte : origine et conséquences</i>	<i>17</i>
II. Problèmes de sécurité des accumulateurs Li-ion : origines et conséquences.....	21
<i>II.1. Les modes de défaillance.....</i>	<i>21</i>
<i>II.2. Mécanismes de vieillissement</i>	<i>24</i>
<i>II.3. Mécanismes, réactions et dégradations en conditions abusives</i>	<i>28</i>
III. Séparateurs : rôle, caractéristiques, innovations et vieillissement.....	33
<i>III.1. Séparateurs pour accumulateurs lithium-ion.....</i>	<i>34</i>
<i>III.2. Comportement en vieillissement des séparateurs</i>	<i>42</i>
IV. Conclusions et objectifs de la thèse.....	49
Références.....	51

I. Généralités sur les accumulateurs électrochimiques

I.1. Historique

En réponse à Luigi Galvani qui affirme que les animaux sont capables de produire de l'électricité, Alessandro Volta annonce en 1800, l'invention de la première pile électrique : la pile voltaïque. Son invention consiste en l'empilement d'une alternance de disques de zinc et de cuivre ou de zinc et d'argent connectés par du carton imbibé d'eau saumâtre [1]. Il peut ainsi être considéré comme le pionnier de l'électrochimie moderne puisqu'il publie des travaux qui tentent de classer les métaux et d'autres substances en fonction de leurs « effets électriques ».

C'est en 1859, que Gaston Planté développe le premier accumulateur électrochimique en créant une batterie au plomb-acide [2]. Cette technologie est d'ailleurs toujours utilisée de nos jours pour les batteries de démarrage de nombreux véhicules. Un autre français, l'ingénieur Georges Leclanché, invente en 1866 une batterie à base de matériaux d'insertion (dioxyde de manganèse et carbone) pour la cathode et de zinc pour l'anode avec comme électrolyte liquide du chlorure d'ammonium [3]. Il améliore par la suite son invention en développant une méthode de scellage permettant le transport de la batterie. En 1901, c'est l'invention de la pile alcaline de Thomas Edison à base d'oxyde de nickel qui sera à l'origine de toute une génération de piles commerciales mais aussi d'accumulateurs tels que la technologie Ni-Cd [4].

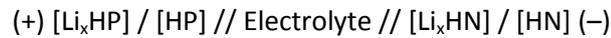
Les technologies au plomb et au Ni-Cd sont alors largement utilisées jusque dans les années 1990 mais montrent des limites d'utilisation dès la fin des années 1960 du fait de leurs faibles densités d'énergie massique et volumique. L'essor du marché de l'électronique demande en effet de meilleures performances. Ainsi, la recherche s'oriente vers les accumulateurs Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH) et les accumulateurs au lithium. Ces derniers ont été étudiés dès 1912 par les équipes de G.N. Lewis [5] mais il faudra attendre 1970 pour que les premières technologies au lithium ne soient commercialisées, uniquement sous forme de piles primaires. Ce sont les années 1980 qui marqueront un tournant dans le développement des accumulateurs au lithium. En effet, en 1980, les découvertes successives de l'électrode positive de composition LiCoO_2 [6] et de l'électrode négative en graphite seront à la base des futures batteries Li-ion [7]. En 1985, Akira Yoshino de *Asahi Chemical* construit le premier prototype de batterie Li-ion [8] et ce sera Sony en 1991 qui la commercialisera en premier [9].

C'est donc à partir de cette date que les accumulateurs Li-ion bien que plus coûteux vont progressivement remplacer les accumulateurs Nickel-Cadmium, notamment pour les applications informatiques portables (téléphones, ordinateurs...).

I.2. Principe et fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion

Pour la suite, il est à noter qu'une batterie est à proprement parlé la mise en série de plusieurs accumulateurs, encore appelés cellules électrochimiques. Les accumulateurs Li-ion fonctionnent sur le principe de l'oxydo-réduction classique qui intervient simultanément aux deux électrodes : l'électrode positive à haut potentiel et l'électrode négative à bas potentiel. Dans le cas des batteries Li-ion, ces électrodes sont des matériaux d'insertion pouvant insérer ou désinsérer des ions Li^+ de manière réversible [10].

Au sein d'une batterie lithium-ion, la chaîne électrochimique mise en jeu est :



Avec :

- [HP] : structure hôte positive : matériau d'insertion fonctionnant à potentiel élevé de l'ordre de + 3 V à + 5 V vs Li^+/Li
- [HN] : structure hôte négative : matériau d'électrode fonctionnant à bas potentiel, inférieur à + 2 V vs Li^+/Li

Les réactions aux électrodes conduisent à l'échange d'ions lithium par le circuit intérieur (électrolyte, solution ionique) et d'électrons par le circuit électrique extérieur, comme le décrit le principe de fonctionnement général (Figure 1, [11]).

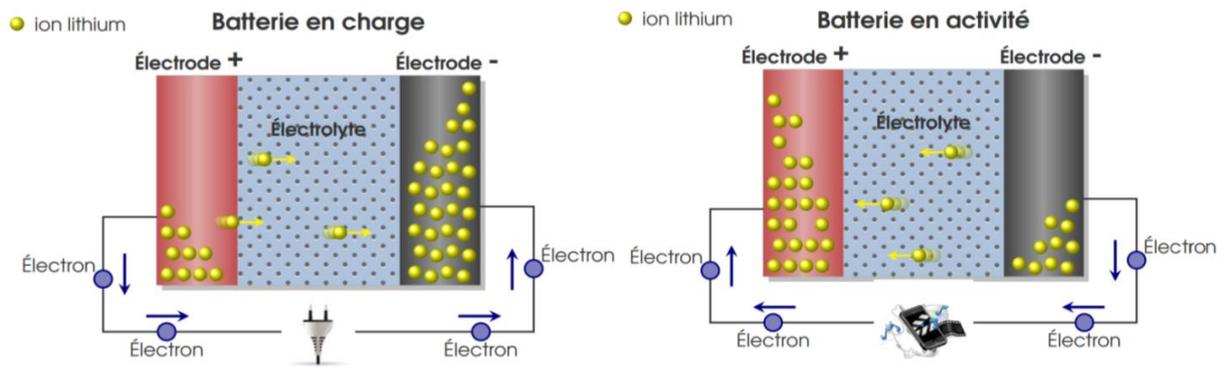
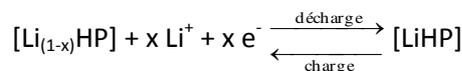


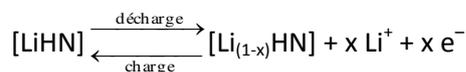
Figure 1 : Schéma de principe d'une batterie Li-ion en charge et en décharge [11]

Les réactions aux électrodes sont :

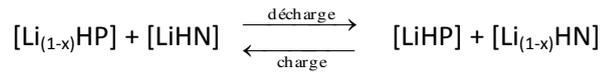
- à l'électrode positive :



- à l'électrode négative :



- équation bilan :



Bien que les deux électrodes jouent alternativement le rôle de cathode (siège d'une réduction) et d'anode (siège d'une oxydation) suivant la charge ou la décharge, il est classique de dire que l'électrode négative est l'anode et l'électrode positive la cathode. Par convention, la batterie est considérée comme fournisseuse d'énergie lors de la décharge.

L'électrode positive est souvent constituée d'oxyde de métaux de transition comme par exemple $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ qui présente une structure cristalline lamellaire en feuillets bidimensionnels permettant l'insertion des ions Li^+ [12]. C'est elle qui contient les ions lithium lorsque la batterie est déchargée (Figure 2, [11]).

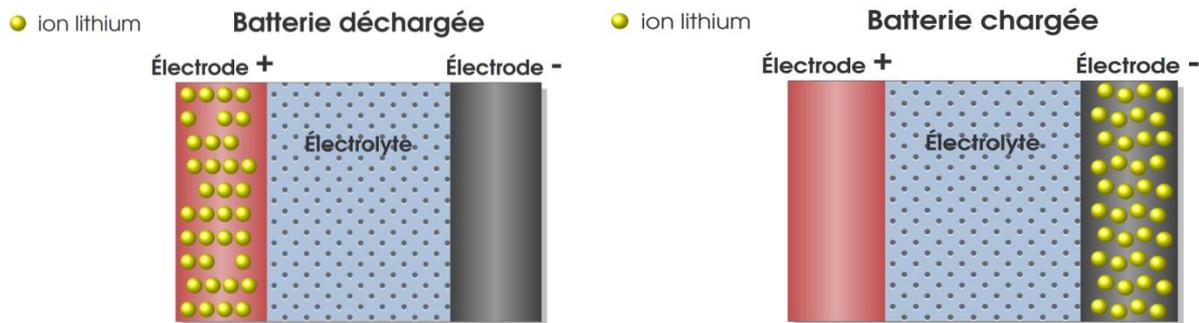
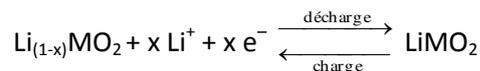


Figure 2 : Schémas de principe d'une batterie pleinement déchargée et pleinement chargée [11]

A l'inverse, l'électrode négative accueille les ions Li^+ lorsque l'accumulateur est chargé (Figure 2, [11]). Cette électrode diffère beaucoup selon le type de batterie. Les premières électrodes utilisées étaient en lithium métal mais, à cause de problèmes de sécurité liés à la formation de dépôt de lithium métallique sous forme dendritique lors du processus de charge de la batterie, elles ont été remplacées par des électrodes en graphite. Celles-ci possèdent une structure en feuillet qui permet ainsi l'intercalation des ions [13]. En fonctionnement nominal dans des batteries neuves, le lithium sous forme métallique n'est donc pas présent, le fonctionnement est par conséquent plus sûr.

Ainsi, dans un cas plus concret, ce sont les équations suivantes qui sont mises en jeu :

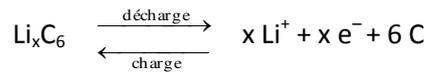
- à l'électrode positive :



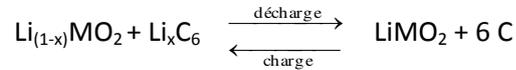
(Pour $\text{M} = \text{Co}$; $x = \text{lithium échangé}$; $0 < x \leq 0,5$)

(Pour $\text{M} = \text{Ni, Mn, P...}$; $x = \text{lithium échangé}$; $0 < x \leq 1$)

- à l'électrode négative :



- équation bilan :



Par ailleurs, l'électrolyte est, selon les batteries, liquide ou solide. Un électrolyte doit être stable électrochimiquement dans le domaine de potentiel de fonctionnement des électrodes. Généralement dans les cellules Li-ion, l'électrolyte est liquide et constitué d'un mélange de solvants organiques de type carbonates d'alkyles, tels que le carbonate d'éthylène (EC) ou le carbonate de diméthyle (DMC) en présence d'un sel de lithium, LiPF₆ généralement [14]. La dissociation du sel LiPF₆ produit des ions Li⁺ et PF₆⁻ qui assurent la conduction ionique au sein du système.

L'utilisation d'un mélange de solvants permet d'élargir les propriétés de l'électrolyte (stabilité en potentiel, conductivité à basse température, stabilité thermique). De tels mélanges offrent une bonne viscosité tout en ayant une constante diélectrique élevée. De plus, un mélange de solvants de nature chimique ou physique différente permet d'obtenir des propriétés variées de façon simultanée [14].

Cependant, ces solvants organiques contribuent à l'insécurité en fonctionnement abusif du système car la plupart sont extrêmement inflammables. Ce sont eux qui ont été à l'origine des inflammations et explosions de batteries Li-ion commerciales observées et rapportées dans la presse. Par ailleurs, les sels de lithium sont responsables de la formation d'acide fluorhydrique (HF) pouvant entraîner une dégradation prématurée de la batterie et des composants internes. Cela est notamment dû à la présence de traces d'eau dans l'électrolyte [15]. Mais toutes ces considérations seront développées plus amplement dans la partie II de ce chapitre.

1.3. Grandeurs caractéristiques des batteries

1.3.1. Régime de décharge

L'intérêt d'une batterie réside dans sa capacité à se décharger, elle est donc souvent caractérisée par sa capacité et les courants de décharge qu'elle est capable de supporter. Ces courants de décharge sont généralement exprimés en fonction du régime de décharge (C-rate). Celui-ci correspond alors au taux de décharge de la batterie en fonction de sa capacité maximale et donne aussi une indication sur la durée de la décharge. Ainsi, si un régime de décharge de 1C est appliqué à une batterie cela implique qu'elle sera complètement déchargée en une heure et cela quelle que soit sa capacité. Par

exemple, une batterie de 1000 mAh déchargée à 1C sera complètement déchargée après une heure à un courant de 1000 mA. Pour un régime de 4C, elle sera déchargée en 1/4 d'heure avec un courant de décharge de 4000 mA.

1.3.2. Capacité

La capacité d'une batterie est une quantité de courant pouvant être fournie pendant un temps donné. Elle est exprimée en Ah. Il est possible de calculer la capacité en multipliant le courant de décharge par le temps de décharge. Elle dépend entre autre de la température et du régime. Les spécifications des fabricants de batteries donnent la capacité nominale qui est obtenue à un courant de décharge nominal dans les limites de tensions prévues et à une température donnée.

1.3.3. Résistance interne

La résistance interne de la batterie dépend des matériaux qui constituent la batterie et donc des réactions qui peuvent avoir lieu. Elle dépend également du régime de charge ou de décharge, de la température, de l'état de santé et de l'état de charge. Elle reflète en quelque sorte le rendement énergétique de la batterie puisque lorsqu'elle augmente, les pertes par effet Joule augmentent aussi et le rendement diminue. La capacité et la résistance interne d'une batterie sont donc deux données essentielles pour quantifier son état de santé.

1.3.4. Etat de charge et état de santé

L'état de charge, ou SOC pour *State Of Charge* en anglais, est la capacité disponible de la batterie à un instant donné. Il est exprimé en pourcentage de la capacité initiale de la cellule et est calculable par la formule suivante :

$$SOC(t) = \frac{Capacité(t)}{Capacité(t-1)} * 100$$

L'état de santé, ou SOH pour *State Of Health* en anglais, rend compte des pertes de performances dues à la dégradation de la batterie. Il correspond au rapport entre la capacité totale en décharge à un instant t et la capacité initiale en décharge de la batterie neuve.

$$SOH(t) = \frac{Capacité\ en\ décharge\ (t)}{Capacité\ en\ décharge\ (t_0)} * 100$$

1.4. Interface solide-électrolyte : origine et conséquences

Avant de s'intéresser aux différentes origines possibles d'éventuels problèmes de sécurité, il est plus que nécessaire de discuter d'un élément majeur des batteries lithium-ion telles qu'elles sont aujourd'hui commercialisées : l'interphase solide-électrolyte ou SEI pour Solid Electrolyte Interphase en anglais. Cette interface est en fait une couche de passivation qui se forme à l'électrode négative en graphite. L'origine de cette couche vient du fait que les carbonates peuvent se réduire en surface des particules de graphite à basse tension, entre 0,5 V et 1,5 V. En se réduisant, ils forment alors une couche organique plus ou moins homogène et stable. Le sel aussi se décompose mais en des composés inorganiques. En principe, dès que la couche est suffisamment couvrante et protectrice, la décomposition s'arrête. Il est essentiel de savoir que c'est cette couche de passivation qui permet la réaction réversible d'insertion du lithium dans le graphite, entre 0 V et 0,3 V [16]. Le mécanisme exact de la formation de cette couche de SEI n'est pas encore totalement élucidé et plusieurs théories sont proposées [17]–[19]. Différents modèles et explications sont illustrés à la Figure 3 [20].

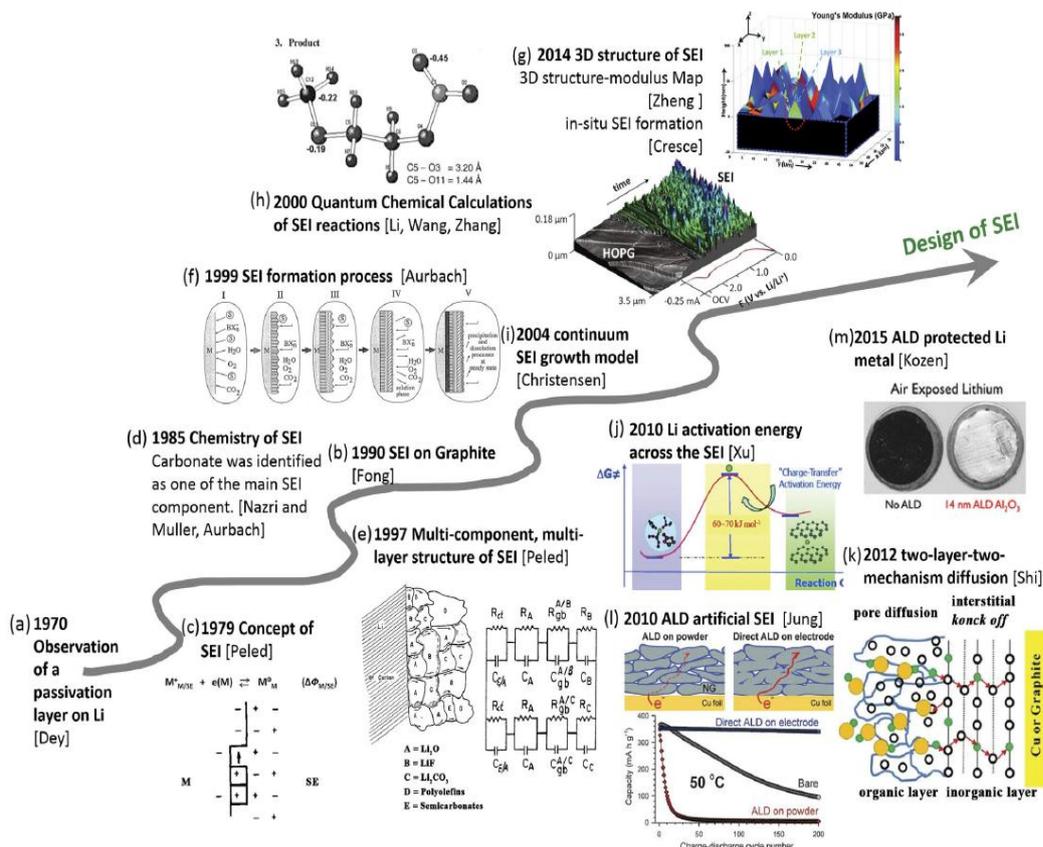


Figure 3 : Historiques des différents modèles et explication proposés pour la structure de la SEI [20]

Dès 1985, Nazri et Muller [21] puis Aurbach *et al.* [22] identifient le Li_2CO_3 comme le composé majeur de la SEI. Il faut attendre 1990 pour que la SEI soit identifiée sur l'électrode de graphite [23]. Malgré de nombreux débats, la SEI semble être composée entre autre de LiF , Li_2O , Li_2CO_3 et de carbonates d'alkyle de lithium, ROCO_2Li [24].

Afin de garantir une meilleure compréhension des processus de dégradation détaillés plus loin, différents schémas les accompagneront. Dans ce formalisme, chacune des deux électrodes est symbolisée par un rectangle équivalent à un réservoir représentant un volume d'insertion et donc à une capacité d'insertion. L'élément est décrit dans un état déchargé considérant que l'électrode positive est initialement lithiée et que l'électrode négative en graphite est dépourvue de lithium.

Ainsi, la Figure 4 présente le processus de charge initiale, dite de formation, qui est réalisé par le fabricant de batterie avant sa commercialisation. Elle permet de former, de façon la plus stable possible, la couche de SEI en surface des particules de graphite. Cette formation s'accompagne d'une consommation irréversible d'ions lithium fournis par la délithiation initiale de l'électrode positive. Après un cycle complet de charge et décharge, l'électrode positive ne revient donc pas à son état initial pleinement lithié en raison de la consommation de ces ions lithium.

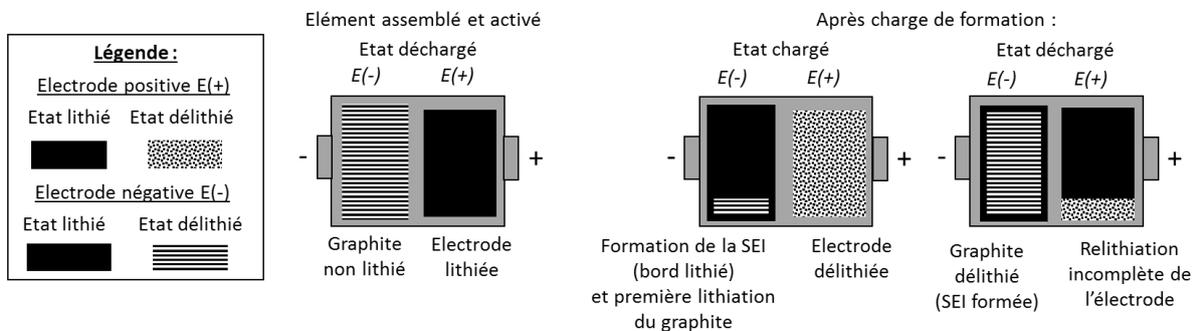


Figure 4 : Représentation schématique des électrodes positive et négative d'un élément Li-ion lors de l'étape de formation

Comme il sera expliqué dans la partie suivante, la SEI peut être à l'origine de certaines défaillances de la batterie lithium-ion. En effet, une SEI instable au cours de la vie de la batterie peut entraîner une augmentation de l'impédance et/ou une perte en ions lithium conduisant à une perte de puissance et de capacité. Cela arrive notamment dans le cas de vieillissement calendaire où la batterie est laissée sans impulsion de courant à un état de charge donné. Dans ce cas, il peut être observé une perte en ion lithium de l'électrode négative vers l'électrolyte. Ceux-ci réagissent alors à l'interface pour former d'autres produits de dégradation qui vont venir grossir la SEI initiale [25].

Cependant, grâce à des additifs, la formation de cette couche peut être contrôlée puis stabilisée au cours du temps. Il existe une multitude d'additifs différents qui ont tous des fonctionnements différents et donc des conséquences différentes. Ils peuvent être classés en plusieurs catégories selon leur utilité [26], [27]. Ici, seul ceux améliorant la SEI seront discutés.

Les premiers types d'additifs sont les additifs réducteurs qui ont un potentiel de réduction plus haut que les solvants de l'électrolyte. Ils peuvent alors se réduire à la surface du graphite pour former une couche organique afin de faciliter la formation de la SEI. Deux types d'additifs réducteurs peuvent être distingués :

- Les monomères polymérisables :

Le plus commun est le carbonate de vinylène (VC) [27], [28], [29]. Il ne faut pas que ceux-ci dépassent les 2 % massique car cela diminuerait l'efficacité de l'électro-polymérisation, la solubilité du polymère résultant et l'adhésion du polymère à la surface en graphite. Un tel additif va donc permettre la réduction de la capacité irréversible et une meilleure stabilisation de la SEI face à des cycles étendus.

- Les agents réducteurs :

Leurs produits de réduction sont adsorbés à la surface du graphite. Plus ces composés sulfurés sont nombreux plus ils sont efficaces, cependant le soufre reste un élément à limiter car il est un poison pour tous les autres catalyseurs [27]. Ainsi, le carbonate de fluoroéthylène (FEC) est largement étudié car son produit de réduction n'est autre que le VC comme le montre la Figure 5 [30].

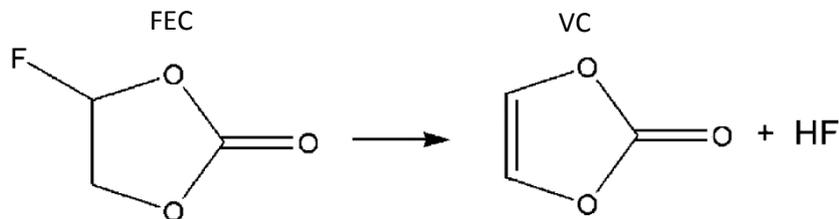


Figure 5 : Carbonate de fluoroéthylène et sa décomposition en VC et HF [30]

Il génère aussi du HF qui améliore la cyclabilité du lithium métal mais qui reste un produit de dégradation largement indésirable [26]–[28]. Le FEC semble donc utile essentiellement à fort vitesse de charge et à basse température pour éviter le dépôt de lithium métal sur les électrodes [28], [30].

Les autres types d'additifs améliorant la SEI sont les additifs réactionnels qui sont eux capables de piéger les radicaux, composants intermédiaires de la réduction des solvants, ou de se combiner avec les produits finaux, tels que le dicarbonate d'alkyle de lithium et l'alkyloxyde de lithium, pour former des composants de SEI plus stables. Le CO₂ ou les carboxyles phénol sont des exemples de ce type d'additifs [27], [31].

Enfin, les derniers types d'additifs sont ceux qui modifient la morphologie de la SEI en réagissant avec le LiF. En effet, la SEI est essentiellement composée de Li₂CO₃ et de LiF (pour un électrolyte à base de carbonates et de LiPF₆), or les cristaux de LiF semblent être responsables de l'instabilité de la SEI. Ainsi, de nombreux récepteurs d'anion à base de bore ont été étudiés car ils sont capables de dissoudre le LiF. Le plus utilisé d'entre eux est le tris(pentafluorophényle)borane (TPFPB) car il a un grand déficit en électron [32]. Cependant, il peut réagir avec le LiPF₆ pour former du PF₅, gaz très réactif et nocif pour les composants de la batterie [33].

Enfin, il est à noter qu'il existe aussi une SEI à l'interface avec l'électrode positive mais celle-ci ne semble pas impliquée dans les processus de dégradation évoqués plus loin [34].

II. Problèmes de sécurité des accumulateurs Li-ion : origines et conséquences

Les batteries de technologie lithium-ion ont des atouts indéniables pour répondre aux applications embarquées (énergie massique, cyclabilité, rechargeabilité, rendement énergétique). Cependant elles ne sont pas adaptées pour fonctionner dans des conditions extrêmes sous peine de subir des dégradations irréversibles pouvant aller jusqu'à l'emballement thermique. Les exemples d'incidents ayant eu lieu à cause de batteries Li-ion ne manquent pas. Il est possible de citer par exemple, les incidents survenus sur les Boeing 787 [35] mais aussi récemment sur les voitures tout électrique de la marque Tesla [36], [37] ou encore des incidents sur les cigarettes électroniques [38]. De façon plus globale les chiffres de la *Federal aviation administration* (FAA) recensent, rien qu'en 2017 et sur les compagnies aériennes américaines ou dans les aéroports américains, près de 41 incidents impliquant des batteries lithium-ion [39].

Dans ce contexte il est donc primordial de comprendre, d'une part, les mécanismes de dégradation de l'ensemble des composants internes d'un élément (matériaux d'électrodes, collecteurs, séparateur, électrolyte) lors d'un vieillissement en fonctionnement classique et d'autre part le déroulement des événements en conditions abusives pouvant aboutir à un scénario accidentel.

II.1. Les modes de défaillance

Pour bien saisir les différents types de dégradations que peut subir une batterie au cours de son utilisation, ainsi que les mécanismes associés, il faut remonter aux différents modes de défaillance de celle-ci. En effet, deux grands types de mécanismes peuvent avoir lieu :

- Le vieillissement de la batterie en conditions « normales » d'utilisation. La batterie est utilisée dans les conditions prévues et optimales pour les matériaux et le système entier,
- Une dégradation précoce des éléments après une utilisation en conditions dites « abusives ». Cette fois-ci, la batterie et donc les matériaux, sont utilisés dans des conditions extrêmes c'est-à-dire en dehors de leurs spécificités initialement prévues.

Le Tableau 1 récapitule et différencie toutes les dégradations observées sur les batteries lithium ion (adaptation de [40]). Il permet ainsi de les classer en fonction du composant impliqué dans la

dégradation. Il décrit aussi le mode de défaillance et son mécanisme associé. Il montre enfin les effets sur le matériau et donc sur la cellule et propose différentes causes possibles à ces phénomènes. Il est aussi intéressant de constater que les mécanismes différencient ce qui peut se passer lors d'un vieillissement en conditions nominales et lors d'utilisations hors des spécifications de la cellule. Ces deux catégories seront par la suite détaillées séparément. Il sera ainsi question des dégradations en vieillissement des électrodes positives et négatives ainsi que des mécanismes abusifs associés à l'emballement thermique et à la surcharge. Une dernière partie sera consacrée au vieillissement à proprement parlé du séparateur, élément essentiel de la sécurité d'une batterie.

Il est important de noter que tous les modes de défaillances peuvent être plus ou moins reliés montrant ainsi qu'ils sont parfois la cause ou la conséquence des uns et des autres. Ainsi, la croissance de la SEI est un mode de défaillance impliquant différents composants. Il est effectif que celle-ci est à l'origine d'une diminution en ions lithium échangeables et cause donc une perte en capacité [41], [42]. Il sera montré par la suite que lors d'un emballement thermique, c'est la décomposition de cette même SEI qui est à l'origine de dégagement gazeux et de réactions exothermiques entretenant l'augmentation de la température.

Tableau 1 : Modes de défaillances des batteries Li-ion, adaptation de [40]

Composant	Mode de défaillance	Mécanismes probables	Effets observés	Causes possibles	Références
Electrode négative ou positive	Augmentation de l'épaisseur de la SEI	Réaction de réduction et de déposition au cours du vieillissement	Augmentation de la résistance de transfert de charge, diminution de la capacité et de la puissance	Réactions chimiques secondaires entre le lithium, l'électrode et les solvants	[43]–[46]
	Diminution de sa porosité	Dégradation mécanique lors d'une contrainte abusive	Augmentation de la résistance de diffusion, diminution de la capacité et de la puissance	Changement dimensionnel dans l'électrode	[43], [47]
	Dépôt de lithium métal et croissance de dendrites à sa surface	Réactions chimiques ayant lieu au cours du vieillissement	Court-circuit possible en cas de percement du séparateur par une dendrite	Chargement de la batterie à basse température ou fort C-rate ; Surdécharge de la batterie	[48]–[51]
Séparateur	Trou dans le séparateur	Dommage mécanique après usage abusif	Forte génération de chaleur causée par effet joule, gonflement de la cellule, diminution de la tension	Formation de dendrite, écrasement extérieur de la cellule	[33], [36]–[38]
	Obstruction des pores	Fusion thermiquement induite lors d'un usage abusif	Impossibilité de charger ou décharger la batterie	Haute température interne de la batterie	[54], [55]
Ions lithium	Diminution en ions lithium, augmentation de l'épaisseur de la SEI	Réduction de l'électrolyte et formation de produits solides au cours du vieillissement	Diminution de la capacité	Réactions chimiques secondaires entre le lithium, l'électrode et les solvants	[43]–[46]
Solvants organiques	Génération de gaz et gonflement de la cellule	Décomposition chimique des solvants lors d'un usage abusif	Augmentation de la résistance de diffusion qui peut conduire à un emballement thermique	Température externe élevée, surcharge de la cellule	[56]–[59]
	Augmentation de l'épaisseur de la SEI	Réaction de réduction et de déposition au cours du vieillissement	Augmentation de la résistance de transfert de charge, diminution de la capacité et de la puissance	Réactions chimiques secondaires entre le lithium, l'électrode et les solvants	[43]–[46]

II.2. Mécanismes de vieillissement

Il est dans un premier temps important de pouvoir déterminer de façon précise les différentes dégradations que peuvent subir les matériaux lors d'une utilisation classique de l'accumulateur Li-ion. Ainsi, de très nombreuses études se sont intéressées aux dégradations associées aux électrodes positives et négatives.

II.2.1. Electrode négative

La majorité des études s'intéressent à la dégradation des électrodes négatives carbonées qui sont, à ce jour, les plus utilisées. Le Tableau 2 liste de façon synthétique les causes et les conséquences des mécanismes de vieillissement de l'électrode négative (adaptation de [60]).

D'après l'équipe de J. Vetter, la SEI est vue comme un point faible de l'électrode carbonée. En effet, la formation de la SEI provoque une augmentation de l'impédance et une perte en ion lithium initiale entraînant une première perte de puissance et de capacité. Cependant, elle peut être contrôlée grâce à des additifs qui vont venir stabiliser sa formation et réduire sa vitesse de dégradation au cours du temps. En effet, si cette SEI n'est pas stable, cela peut avoir de nombreuses conséquences. Ainsi, une SEI croissante au cours du vieillissement peut réduire la surface accessible par les ions lithium et donc augmenter la chute en puissance. Cela entraîne aussi une consommation irréversible de lithium échangeable et une consommation d'électrolyte. En conséquence, à l'état déchargé de l'élément, l'état de lithiation de l'électrode positive sera de plus en plus faible. Comme le montre le schéma de la Figure 6.

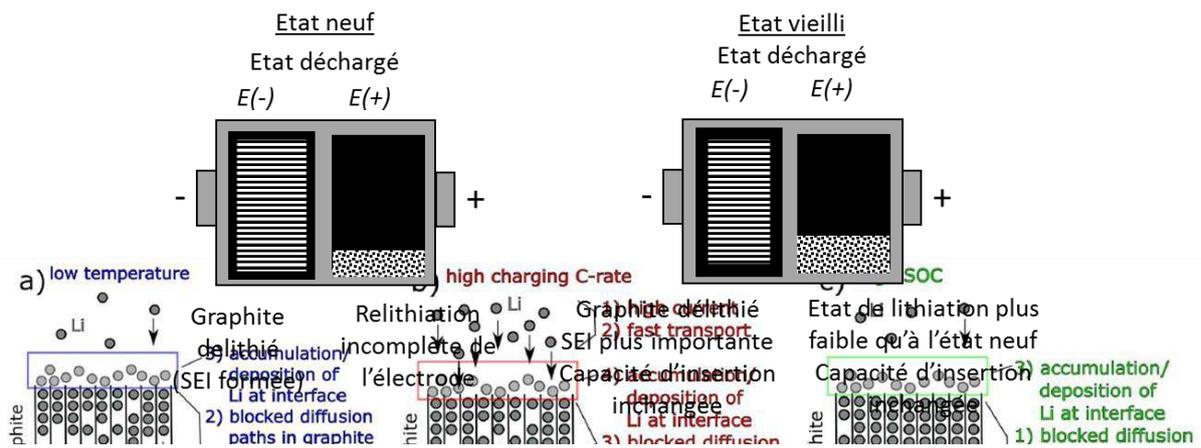


Figure 6 : Croissance de la SEI et ses conséquences sur les performances de la cellule complète

Figure 7 : Mécanismes de formation du lithium plating dans différentes conditions [61]

De même, la formation d'un dépôt de lithium métallique sur l'électrode négative est également une source possible de consommation de lithium. Comme le montre la Figure 7, cette autre dégradation

majeure associée à l'électrode négative à base de carbone arrive essentiellement dans 3 cas [61] : à basse température, à vitesse de charge élevée ou à fort état de charge.

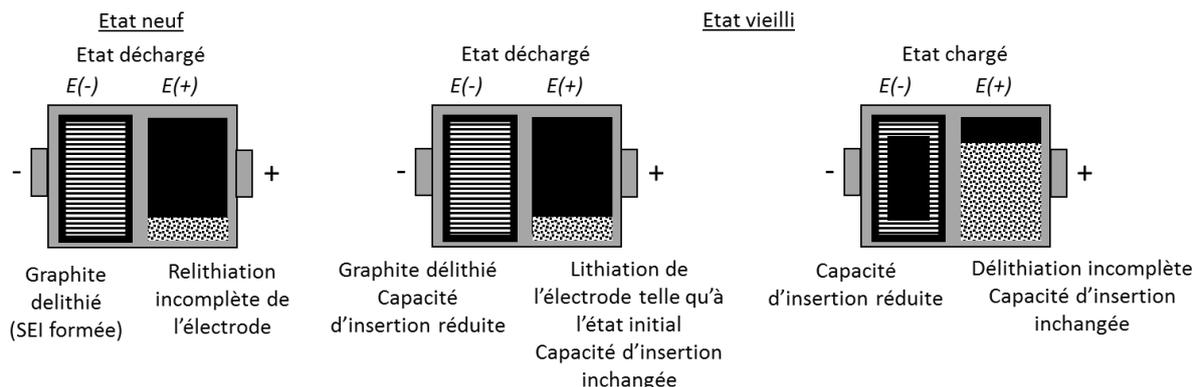
Chacun de ces cas favorise ce phénomène de déposition conduisant à une perte d'ions lithium disponibles pour le processus électrochimique. Ce problème engendre à son tour une autre dégradation : celle de l'électrolyte. Cela aura cette fois pour conséquence de réduire la puissance de la batterie. Ce problème appelé lithium *plating* peut ensuite entraîner la poussée de dendrite de lithium à travers le séparateur et provoquer dans les cas extrêmes un court-circuit de l'accumulateur [48], [51].

Il est aussi essentiel de noter que toutes ces dégradations ne sont pas forcément homogènes sur l'ensemble de la surface de l'électrode. M. Lewerenz et al. montre cet état de fait dans une étude *post-mortem* de cellules cylindriques G/LFP ayant vieilles en cyclage dans différentes conditions [62]. Il est clairement établi qu'un dépôt apparait principalement au centre de l'électrode et moins, voire pas du tout, sur ses bords. Ce dépôt est majoritairement constitué de lithium *plating*, de dépôt de fer et de composant de la SEI. L'origine de cette inhomogénéité semble provenir du fait que certaines particules de l'électrode soient localement surchargées ou qu'une inhomogénéité de densité de courant soit apparue. Cela implique, dans un second temps, que ce dépôt entraîne une épaisseur localement plus importante et donc une augmentation de la pression dans cette zone. Or, une augmentation de pression peut engendrer des surcharges du fait de l'accumulation de charges de l'autre côté de l'électrode négative biface. Cela peut alors conduire à l'arrêt de la conduction des ions lithium par certaines particules de l'électrode négative complètement recouvertes. Dans ce cas, une augmentation de la résistance interne de la cellule peut avoir lieu ainsi qu'une diminution de sa capacité.

Tableau 2 : Causes, effets et influences des réactions de dégradation à l'électrode négative carbonée, adaptation de [60]

Mécanisme probable et mode de défaillance	Conséquences sur l'électrode	Effet sur la cellule	Solution possible	Facteurs aggravants	Références
Décomposition d'électrolyte menant à la croissance de la SEI	Perte de lithium échangeable et augmentation de l'impédance	Chute de capacité et de puissance	SEI stable (grâce à des additifs)	Hautes températures Haut état de charge (potentiel bas)	[43]–[46]
Co-intercalation de solvant, génération de gaz et fêlures des particules	Perte de matière active (exfoliation du graphite), perte de lithium	Chute de capacité	SEI stable (grâce à des additifs) Prétraitement du carbone	Surcharge	[56]–[59]
Diminution de la surface accessible à cause d'une SEI continuellement en croissance	Augmentation de l'impédance	Chute de puissance	SEI stable (grâce à des additifs)	Haute températures Haut état de charge (potentiel bas)	[43]–[46]
Changement de porosité à cause des changements de volume, formation et croissance de la SEI	Augmentation de l'impédance et sur potentiel	Chute de puissance	Pression externe SEI stable (grâce à des additifs)	Grande vitesse de cyclage Haut état de charge (potentiel bas)	[43], [47]
Perte de matière active à cause des changements de volume pendant le cyclage	Perte de matière active	Chute de capacité	Pression externe	Grande vitesse de cyclage Surdécharge	[63], [64]
Dépôt de lithium métallique et décomposition d'électrolyte par ce même lithium	Perte de lithium (Perte d'électrolyte)	Chute de capacité (Chute de puissance)	Fenêtre électrochimique restreinte	Faible température Grande vitesse de cyclage	[48]–[51]

Un dernier type de dégradation peut être causé par les phénomènes suivants au sein de l'électrode négative : décohésion de particules, exfoliation des plans cristallographiques d'insertion, contamination métallique liée à une dissolution partielle de l'électrode positive (qui sera évoqué dans le prochain paragraphe). Ces effets entraînent une perte de capacité d'insertion côté négatif. En conséquence, à l'état chargé, le graphite ne peut plus se lithier de manière homogène et l'électrode positive restera partiellement lithiée. A l'état déchargé, l'état de lithiation de l'électrode positive n'a pas évolué par rapport à son état initial, comme le montre la Figure 8.



II.2.2. Electrode positive

Une batterie lithium ion peut également se dégrader à l'électrode positive. Celle-ci est souvent constituée d'oxydes métalliques pour la matière active (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiMnCoO_2 , LiFePO_4 ...), d'un collecteur de courant et d'un liant favorisant la conduction électronique entre les deux. La littérature a montré que l'électrode positive peut se dégrader à de nombreux niveaux [60], [65], [66].

Ainsi, il a été observé que les composants de l'électrode inactifs électrochimiquement (liant, additif conducteur, collecteur) peuvent entraîner après dégradation une perte de contact entre la matière active et le système électrique ce qui implique une augmentation de la résistance du système. Par exemple, le collecteur de l'électrode positive étant souvent en aluminium, celui-ci peut réagir avec le LiPF_6 et se corroder [67].

L'oxyde métallique peut, quant à lui, subir des changements de sa structure cristallographique, tels qu'un désordre structurel ou des transitions de phase en surface des particules entraînant une dissolution des métaux de transition (manganèse, nickel). La création de défauts ou l'évolution de sa structure cristalline au cours du vieillissement réduit sa capacité

d'insertion, comme symbolisée à la Figure 9 par une diminution du volume d'insertion. En conséquence, à l'état déchargé vieilli, l'électrode négative restera partiellement lithiée.

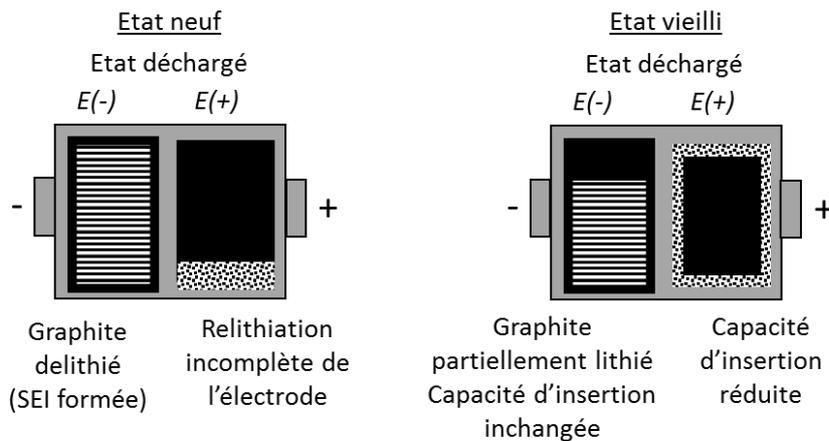


Figure 9 : Impact du vieillissement de l'électrode positive sur les performances de la cellule complète

Ces changements morphologiques peuvent aussi entraîner des modifications de la porosité de surface de l'électrode [68] et causer une augmentation de la résistance interne. De plus, la dissolution métallique peut être favorisée par la décomposition de l'électrolyte qui, en plus de faire augmenter la résistance, génère du gaz. Enfin, dans le cas d'une électrode de LiFePO_4 , le fer décomposé peut se retrouver à l'électrode négative, comme il a déjà été vu plus haut dans la publication de M. Lewerenz et al. [62].

Ici, seuls les composants électrochimiquement actifs ont été détaillés. Les mécanismes de dégradation en vieillissement du séparateur seront référencés dans le paragraphe III.

II.3. Mécanismes, réactions et dégradations en conditions abusives

En plus des dégradations que peut subir une batterie lors de conditions normales d'utilisation, il se peut qu'elle subisse des dégradations lors d'utilisations abusives. Il existe en effet un grand nombre de possibilité où la batterie est utilisée en dehors de ses spécifications. Il s'agit par exemple [56] :

- Des abus électrochimiques : surcharge, surdécharge ;
- Des abus mécaniques : écrasement, impact, chocs répétés, vibrations ;
- Des abus environnementaux : surchauffe extérieure, températures d'utilisation extrêmes, basse pression (notamment en altitude).

Il sera plus précisément question ici de l'emballement thermique et plus généralement de l'élévation de température, même limitée, au cœur des batteries lithium-ion ainsi que de la surcharge.

II.3.1. Elévation de température et emballement thermique

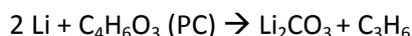
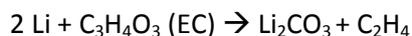
Les conséquences évoquées dans la suite ne préjugent pas de la cause de l'emballement thermique et restent donc valables dès que les températures minimales sont atteintes [56]–[59].

L'emballement thermique d'une batterie lithium-ion peut être décomposé en 5 grandes étapes qui, bien que présentées successivement ici, se chevauchent, s'additionnent et s'entretiennent [59], [69], [70]. Celles-ci sont donc :

- a. Décomposition de la SEI,
- b. Réaction entre le matériau de l'électrode négative et l'électrolyte,
- c. Réaction entre le matériau de l'électrode positive et l'électrolyte,
- d. Décomposition de l'électrolyte,
- e. Dégradation du liant.

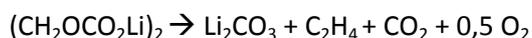
II.3.1.a. Décomposition de la SEI

L'initiation de l'emballement thermique est vraisemblablement causée par la délamination de la SEI à l'électrode négative [56]. Celle-ci peut être due à une surchauffe locale (causée par des courants excessifs, une surcharge ou une température externe élevée) ou la pénétration d'un objet lors d'un choc. La couche de SEI peut alors se décomposer dès 68 °C selon sa composition et suivant la nature de l'électrolyte puisque c'est celui-ci qui, en se décomposant, forme cette couche [59]. Il reste tout de même plus généralement admis qu'une telle dégradation s'effectue entre 70 °C et 100 °C [58]. Le lithium inséré va alors pouvoir réagir de manière exothermique avec les solvants carbonatés de l'électrolyte, ce qui produit des gaz d'hydrocarbures inflammables (mais pas d'oxygène) par les réactions suivantes [57], [59] :



Ces réactions ont lieu aussi entre 70 °C et 100 °C.

Les composés métastables de la SEI (comme les polymères, ROCO_2Li , $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ et ROLi) se décomposent de façon exothermique entre 90 °C et 120 °C comme suit [59] :

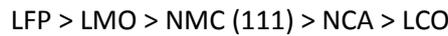


II.3.1.b. Réaction entre le matériau de l'électrode négative et l'électrolyte

Du fait du caractère exothermique de toutes les réactions évoquées précédemment, la température interne de la cellule continue d'augmenter et de nouvelles réactions peuvent avoir lieu. Ainsi, la SEI étant dégradée, l'électrolyte va pouvoir réagir avec le carbone lithié de l'électrode négative de façon exothermique. Comme vu plus haut la formation de gaz entraîne une augmentation de la pression interne et, couplée avec la montée en température, le point éclair du gaz est atteint. Aucune inflammation ne peut cependant avoir lieu compte tenu du manque de dioxygène [59].

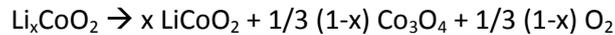
II.3.1.c. Réaction entre le matériau de l'électrode positive et l'électrolyte

Par contre, la hausse de la température causée par la décomposition de l'électrolyte peut entraîner la décomposition exothermique de l'oxyde métallique de l'électrode positive. Typiquement dans le cas du LiCoO_2 , sa décomposition peut générer de l'oxygène qui peut permettre aux gaz produits de s'enflammer. Cependant, au vue des faibles quantités d'oxygène produites, cette dernière hypothèse est remise en cause [56]. Il est important de noter que l'électrode positive est plus ou moins stable selon sa nature chimique. Ainsi, l'ordre de stabilité suivant peut être défini :



La LFP étant alors l'électrode positive la plus stable [71].

Pour le LCO, l'équation de la réaction de décomposition est la suivante :



L'oxygène produit peut aussi réagir avec les solvants notamment l'EC :



Pour un système 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC} + \text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$, le dégagement de chaleur dû aux réactions précédentes est observé à partir de 128 °C et des pics exothermiques ont lieu à 196 °C, 205 °C et 230 °C. La génération totale de chaleur est estimée à $2000 \pm 300 \text{ J.g}^{-1}$. Cette chaleur générée est due pour 95 % à l'électrode négative entre 80 °C et 180 °C [57].

L'équation de dégradation associée à une électrode NMC [72] :

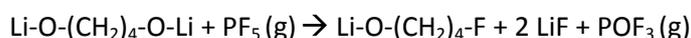


Il semble que cette réaction débute à 260 °C, bien au-dessus donc de la température de dégradation du LCO, et ne dégagerait que 910 J.g^{-1} , montrant ainsi qu'en effet, cette électrode est bien plus stable thermiquement que la LCO [73].

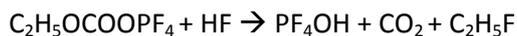
Il est tout de même important de noter que, vers 130 °C le séparateur polymère peut fondre et entraîner le coupe-circuit de la batterie. Ainsi, tout emballage thermique au-dessus de cette valeur peut être en théorie évité si celui-ci remplit correctement son rôle. Le paragraphe III détaille ce rôle plus amplement.

II.3.1.d. Décomposition de l'électrolyte

Si l'emballage thermique se poursuit et que des températures de l'ordre de 200 °C à 240 °C sont atteintes, le lithium métallique va réagir avec le carbonate d'éthylène pour former d'autres gaz tels que [59] :



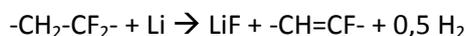
Ces réactions ont été obtenues dans le cas d'une électrode en lithium métal mais sont identiques dans le cas de lithium inséré. Pour des températures allant de 200 °C à 300 °C, l'électrolyte se dégrade cette fois d'après les réactions suivantes :



Ces réactions sont très exothermiques puisqu'elles font augmenter la température à une vitesse de 100 °C/min [58]. La chaleur générée est due pour 74 % à l'électrode positive entre 180 °C et 250 °C [57].

II.3.1.e. Dégradation du liant

Après 260 °C, il peut aussi y avoir des réactions de dégradation des liants fluorés. Le poly(fluorure de vinylidène), ou PVDF pour *Polyvinylidene Fluoride* en anglais, en présence d'électrolyte peut en effet subir une déshydrofluorination qui entraîne la formation d'acide fluorhydrique (HF) mais surtout qui modifie la structure du polymère qui ne peut plus assurer son rôle. Cette réaction est la suivante [74] :



Après 250 °C, la chaleur générée est due à part égale aux réactions de dégradation ayant lieu sur les électrodes négative et positive [57].

Toutes ces réactions participent donc à augmenter la température et la pression interne de la batterie. Il est cependant difficile de juger des réactions exactes et de leurs séquences durant l’emballement thermique [57], [59].

Pour finir et afin d’être tout à fait synthétique, la Figure 10 suivante présente de façon qualitative l’enchaînement des évènements évoqués plus hauts [70].

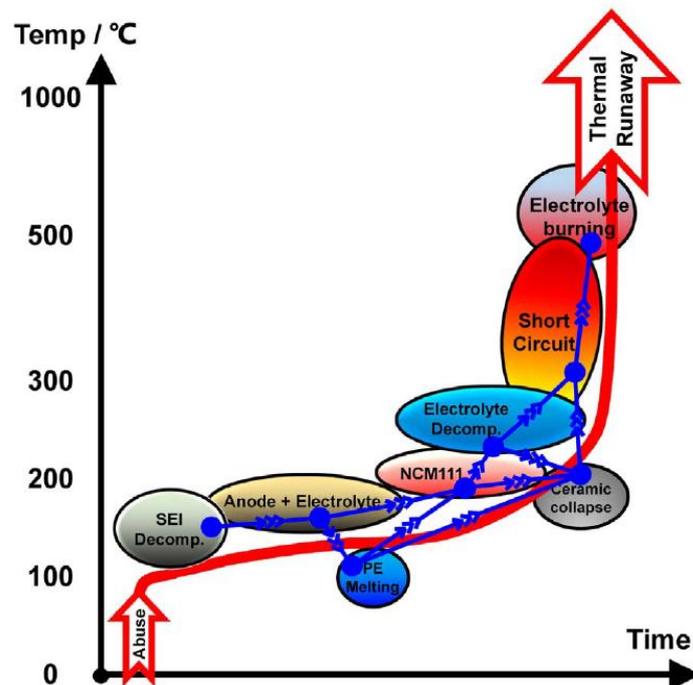


Figure 10 : Schéma qualitatif de la réaction en chaîne lors d'un emballement thermique

II.3.2. Mécanismes de surcharge

L’un des points de départ possible de l’emballement thermique ou de la simple élévation de température peut être la surcharge. Celle-ci peut avoir lieu malgré les systèmes électroniques de gestion des charges et des décharges des packs de batteries (BMS pour *Battery Management System* en anglais). Le mécanisme qui est présenté ici est le mécanisme lié à une cellule prismatique LiCoO_2 [75], [76] mais peut être étendu à d’autres chimie d’électrode [77], [78]. Il peut se décomposer en 4 grandes étapes :

- Lorsque la tension de la cellule augmente au cours de la charge, il y a migration du lithium de l’électrode négative à l’électrode positive. L’élévation de la température dans l’enveloppe extérieure est faible ainsi que l’éventuel dégagement de gaz.
- Lorsque la charge complète est proche, l’impédance de la cellule et la résistance de l’électrode positive augmentent, ce qui a pour conséquence d’augmenter la température par

effet Joule ou suite aux éventuelles réactions de décomposition exothermiques de l'électrolyte évoquées plus haut.

- c. Si la charge continue et donc que la surcharge débute, une rapide augmentation de la température a lieu du fait de réactions entre le lithium de l'électrode positive et l'électrolyte. Les réactions sont favorisées cinétiquement par l'augmentation de la température (supérieure à 60 °C) et à la génération de CO₂ (dans le cas ici d'une électrode LiCoO₂) [58].
- d. La température peut alors atteindre 130 - 135 °C : le séparateur coupe-circuite alors la cellule (ce qui arrive généralement lorsque la surcharge a lieu à faible vitesse (< 1C)) ce qui fait diminuer la température sans rupture de la cellule. A plus grande vitesse de charge, l'emballement thermique peut avoir lieu et entraîner une éventuelle rupture de la cellule (accidentelle ou par l'événement de sécurité) du fait des réactions exothermiques entre l'électrode négative et l'électrolyte comme évoquées dans la partie précédente [58].

Il peut donc être clairement constaté qu'à chaque fois, que ce soit au cours d'un vieillissement en conditions normales ou abusives, c'est bien le séparateur qui joue un rôle majeur dans la sécurité de la batterie. En effet, si celui-ci n'assure plus sa fonction, à cause d'un percement de dendrite par exemple, un court-circuit peut avoir lieu et causer l'enflamment ou l'explosion de l'accumulateur. Il est donc essentiel d'étudier plus précisément ce composant et d'en comprendre tous les aspects. La partie suivante vient justement aborder ces notions.

III. Séparateurs : rôle, caractéristiques, innovations et vieillissement

Dans les accumulateurs, les électrodes positive et négative doivent être isolées électriquement. Ce rôle est assuré par le séparateur qui, tout en étant perméable à l'électrolyte, assure une séparation physique entre les deux polarités. Classiquement, celui-ci est constitué d'un film polymère microporeux stable électrochimiquement dans le domaine de potentiel de fonctionnement des accumulateurs considérés.

Le séparateur joue donc un rôle majeur dans la sécurité de la batterie puisqu'il permet, par sa présence même, d'assurer une séparation physique entre les électrodes, et ainsi d'éviter tout court-circuit [49]. De plus, il doit être suffisamment résistant mécaniquement pour bloquer la croissance des dendrites observées dans les batteries lithium-ion, par exemple lors du processus de charge [79], [80]. La Figure 11 représente une dendrite de lithium formée à la surface d'une électrode en lithium [81]. Un tel phénomène peut apparaître aussi à la surface d'électrode en

graphite couramment utilisées pour les accumulateurs lithium-ion et cela dans certaines conditions de fonctionnement, typiquement en charge rapide et/ou à basse température [49], [81].



Figure 11 : Dendrite de Li sur Li Métal [81]

Les dendrites se forment par le dépôt de lithium métallique à la surface des particules de graphite, phénomène appelé lithium *plating* et croissent progressivement lors des cycles de charges et de décharges successives [48]–[50]. Elles peuvent alors créer un contact direct entre les électrodes et conduire au court-circuit de l'accumulateur. De nombreuses études *post-mortem* ont permis d'observer directement ce phénomène de lithium *plating* dendritique avec la présence d'efflorescence blanche visible à la surface de l'électrode négative [82].

III.1. Séparateurs pour accumulateurs lithium-ion

III.1.1. Propriétés intrinsèques

Les séparateurs utilisés aujourd'hui dans les éléments lithium-ion commerciaux sont majoritairement constitués de films minces microporeux constitués de polyoléfines : polyéthylène (PE) et/ou de polypropylène (PP) [83].

Quelle que soit la technologie considérée, les séparateurs doivent répondre à un cahier des charges strict [54], [79], [83], [84] :

- Bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte : comme mentionné plus haut, le séparateur doit être inerte et donc ne doit pas se dégrader et perdre ses propriétés mécaniques.
- Epaisseur faible et uniforme pour permettre à l'accumulateur d'obtenir une grande densité d'énergie et de puissance tout en conservant des propriétés mécaniques suffisantes pour assurer la sécurité d'utilisation. Typiquement, l'épaisseur des séparateurs présents dans les accumulateurs lithium-ion oscille entre 20 μm et 25 μm .

- Porosité et taille de pore suffisantes pour assurer la conductivité ionique. De façon générale, la porosité pour les accumulateurs lithium-ion varie autour de 40 % et les pores ont un diamètre inférieur à 1 μm .
- Perméabilité assez importante pour limiter l'augmentation de la résistance interne et donc ne pas limiter les performances électriques de l'accumulateur. Cette valeur détermine donc la capacité du séparateur à laisser passer les ions et est directement liée à sa porosité.
- Bonnes propriétés mécaniques afin d'assurer l'intégrité de la batterie et éviter tout risque de court-circuit (résistance à la perforation, étirement...).
- Très bonne mouillabilité vis-à-vis de l'électrolyte pour augmenter notamment les performances de la batterie à forts régimes de courant.
- Stabilité dimensionnelle en cas d'une augmentation excessive de température (notamment lors d'un emballement thermique).
- Température de « court-circuit » et donc de fusion élevée.
- Coût faible : le coût moyen du séparateur dans les batteries lithium-ion équivaut à 20 % du coût total de la batterie.

Il est donc important de disposer de séparateurs capables de répondre à tous ces critères et de trouver le bon compromis entre performances, sécurité et coût.

Il existe de très nombreux fabricants de séparateur à travers le monde qui se partagent un marché en constante expansion puisqu'il a eu un taux de croissance annuel moyen de + 16 % entre 2005 et 2015 [85]. En 2015, les leaders sur ce marché étaient Asahi KASEI (24 %), Toray (21 %) et Celgard (11 %).

III.1.2. Mise en œuvre industrielle

L'étape de mise en œuvre des séparateurs est à l'origine de ces propriétés. Il existe essentiellement deux façons de produire un séparateur microporeux, soit par voie sèche soit par voie humide.

III.1.2.1. Voie sèche [86], [87]

La voie sèche consiste en trois étapes : l'extrusion du polymère en un film comme présentée à la Figure 12, le recuit de celui-ci et enfin son étirement voire son bi-étirement [84].

La première étape permet la mise en forme du film, la seconde d'augmenter la cristallinité du séparateur en le plaçant à une température légèrement inférieure à la température de fusion du polymère et la dernière permet de créer la porosité. Le plus souvent, l'étirement est effectué dans une direction privilégiée ce qui donne au séparateur des propriétés anisotropes et donc une microstructure lamellaire, comme le montre le cliché MEB de la Figure 13.

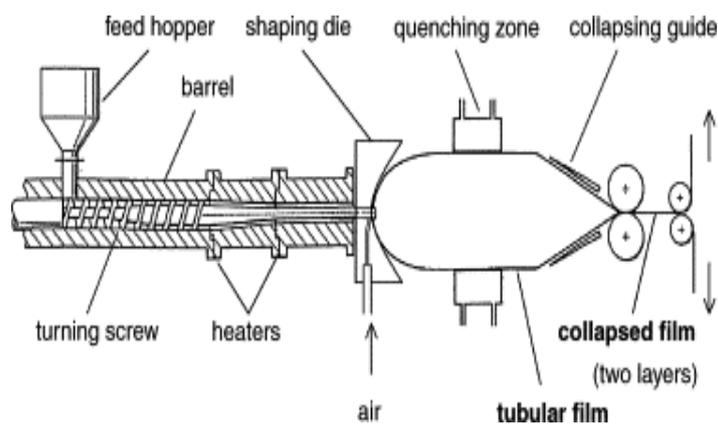


Figure 12 : Schéma de synthèse par voie sèche des séparateurs [84]

Deux directions bien distinctes sont ainsi formées : la direction de la machine (MD) (c'est-à-dire le sens long des pores) et la direction transverse (TD) perpendiculaire à la première.

Le procédé par voie sèche permet donc d'obtenir des séparateurs ayant une grande porosité ouverte et fortement orientée idéale pour des batteries de haute puissance [84].

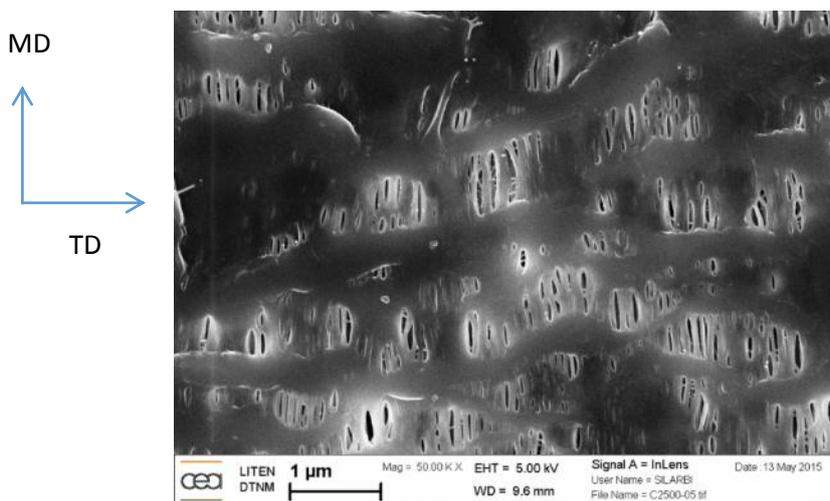


Figure 13 : Cliché MEB de la porosité d'un séparateur commercial

III.1.2.2. Voie humide [88], [89]

Le second procédé, par voie humide, se découpe en trois étapes : la première consiste à mélanger du polymère avec l'huile de paraffine, des antioxydants et divers additifs pour obtenir une solution homogène. Le mélange est ensuite enduit en film et séché de façon contrôlée afin d'évaporer les solvants volatils et d'ainsi créer la porosité du séparateur. Dans ce cas, la porosité est plus interconnectée et la tortuosité plus élevée. De tels séparateurs sont utilisés généralement pour des batteries requérant une longue durée de vie [84]. Il est aussi possible parfois d'ajouter une étape d'étirage afin d'augmenter artificiellement la porosité. Cette technique par voie humide est de plus facilement adaptable comparée à la méthode par voie sèche et peut donc être utilisée sur une large gamme de polymères et dans différentes conditions [83].

III.1.2.3. Autres méthodes

D'autres techniques peuvent être encore citées, notamment la méthode par inversion de phase qui consiste à enduire en une fine couche une solution polymère qui est ensuite immergée dans un bain coagulant de solvants miscibles avec le solvant du polymère mais qui n'est pas pour autant un solvant du polymère. Le mélange métastable ou instable conduit alors à la formation d'une structure poreuse sans avoir à étirer le matériaux, ce qui évite en théorie certains défauts [90], [91].

Il peut aussi être cité les procédés de fabrication des séparateurs non-tissés, c'est-à-dire des séparateurs qui ont un réseau de pores obtenu par l'intermédiaire de fibres maintenues de façon aléatoire, comme par exemple les méthodes à sec ou mouillée (utilisée aussi pour la confection du papier) [92]. Enfin, la méthode par *electrospinning* est utilisée plus récemment dans plusieurs publications afin d'obtenir des fibres ayant un diamètre submicronique voire nanométrique [93]-[97].

III.1.3. Rôles des surfactants

Afin que les séparateurs gardent leurs propriétés, notamment mécaniques, pendant toute la durée de leur utilisation, des surfactants sont ajoutés au film en polyoléfine de base lors de sa fabrication.

Dans le cas des batteries, cela a été observé sur des séparateurs en polyéthylène utilisés dans les batteries au plomb [98], [99]. Ces surfactants sont généralement des huiles présentes en surface du séparateur et qui forment un film protecteur sacrificiel. Ils ont un rôle protecteur car ils s'oxydent à la place du polymère. Il ne subit donc, tant que les surfactants sont encore présents, aucune dégradation par oxydation et conserve ainsi ses propriétés mécaniques, notamment pour ce qui est de sa capacité à se déformer, mais aussi son caractère d'isolant électrique [100]. Ainsi, la Figure 14 montre le processus d'oxydation des polymères ainsi que les étapes auxquelles les composés antioxydants présents interviennent pour enrayer le phénomène [101].

Pour que cette huile soit efficace, il semble qu'elle doive être constituée de composés hautement polaires qui sont plus susceptibles d'être oxydés par les espèces oxydantes venant de l'électrode positive. Elles sont alors classées en trois catégories : les paraffines, les aromatiques et les naphthéniques. Il apparaît cependant que les espèces paraffinées sont inefficaces et que les composés aromatiques provoquent des dépôts noirs [98]. Les espèces aromatiques semblent tout de même largement utilisées et sont même divisées en sous-catégories comme les phénols, les phosphites, les amines et bien d'autres encore qui n'agissent pas tous de la même façon [99], [100].

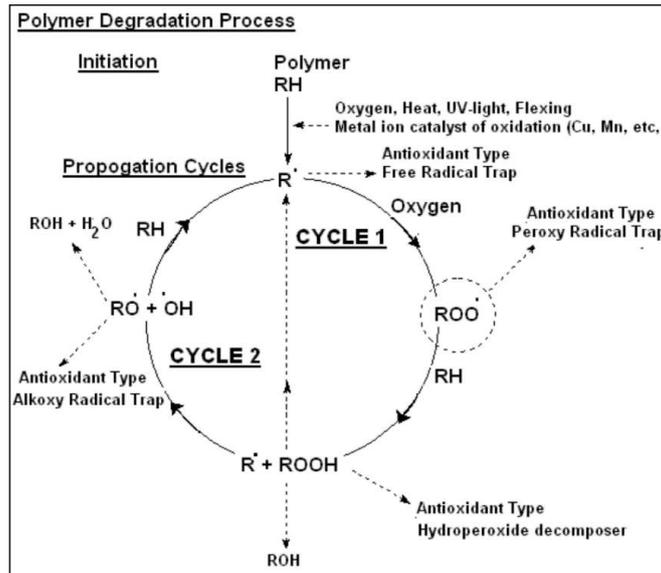


Figure 14 : Schéma récapitulatif du processus d'oxydation des polymères et du rôle des antioxydants [101]

III.1.4. Développement d'architectures particulières

Ces considérations de mise en œuvre ainsi formulées, il est important de noter qu'il existe de plus en plus de séparateurs composites, qui mélangent des matériaux inorganiques et des polymères. Il sera ici sujet des séparateurs polymères tri-couches et des séparateurs polymères avec revêtement céramique qui sont actuellement les séparateurs les plus susceptibles d'être utilisés commercialement [54], [79], [102].

Dans le cas de séparateurs tri-couches, le système est généralement un sandwich polypropylène/polyéthylène/polypropylène (PP/PE/PP) [102]. Les clichés MEB de la Figure 15 montrent justement la surface mais surtout la tranche et donc l'empilement de ces différents polymères [54].

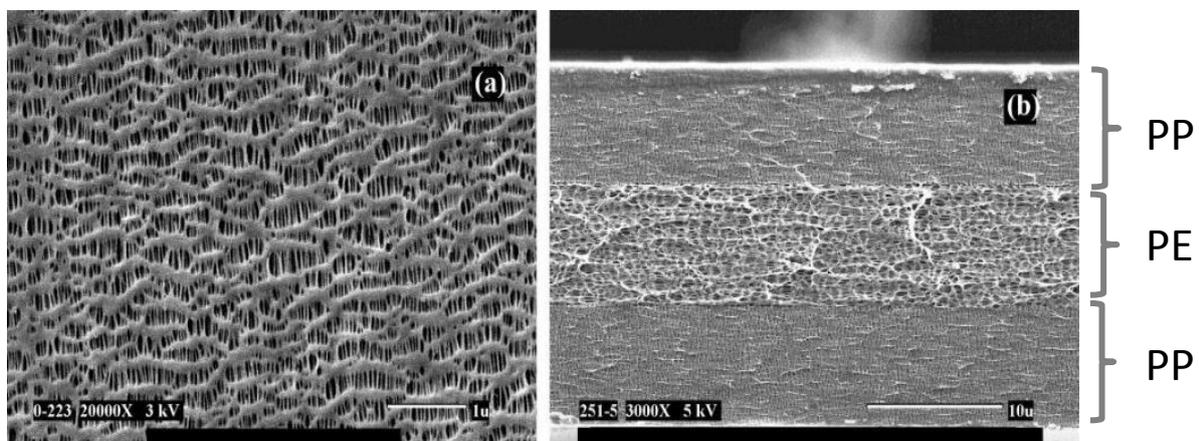


Figure 15 : Clichés MEB d'un séparateur commercial tri-couche PP/PE/PP [54]

Ce système joue sur les différences de températures de fusion du PP et du PE utilisés pour cette application. Le premier, de part sa cristallinité et sa structure, fond aux alentours de 165 °C tandis que le second, de part sa densité, fond vers 135 °C, ceci permet alors, en cas d'augmentation excessive de la température au sein de l'accumulateur, d'éviter tout court-circuit. En effet, le PE en fondant en premier va venir obstruer les pores du PP et ainsi augmenter de manière drastique la résistance de la membrane, ce qui va finalement empêcher l'amorce d'un emballement thermique. Dans le même temps, la couche de PP garde une certaine intégrité mécanique qui empêche donc tout court-circuit. Ce mécanisme est nommé *shutdown* [102].

Cependant, il arrive que le phénomène décrit précédemment ne soit pas complet et ne permette donc pas d'augmenter la résistance de façon à arrêter l'emballement thermique. La température peut alors continuer à augmenter et entraîner la dégradation du séparateur. C'est, entre autre, pourquoi des séparateurs avec revêtement céramique ont été développés. En effet, du fait de la stabilité thermique et du caractère ininflammable des particules de céramique, ce système a une meilleure tenue en température mais aussi une meilleure résistance aux dendrites et une plus grande stabilité chimique [79]. De tels séparateurs commerciaux sont composés d'une couche de polymère, du PE le plus souvent, recouvert d'une couche de céramique, typiquement Al_2O_3 [103]. La Figure 16 montre d'ailleurs un cliché MEB de la tranche d'un tel séparateur.

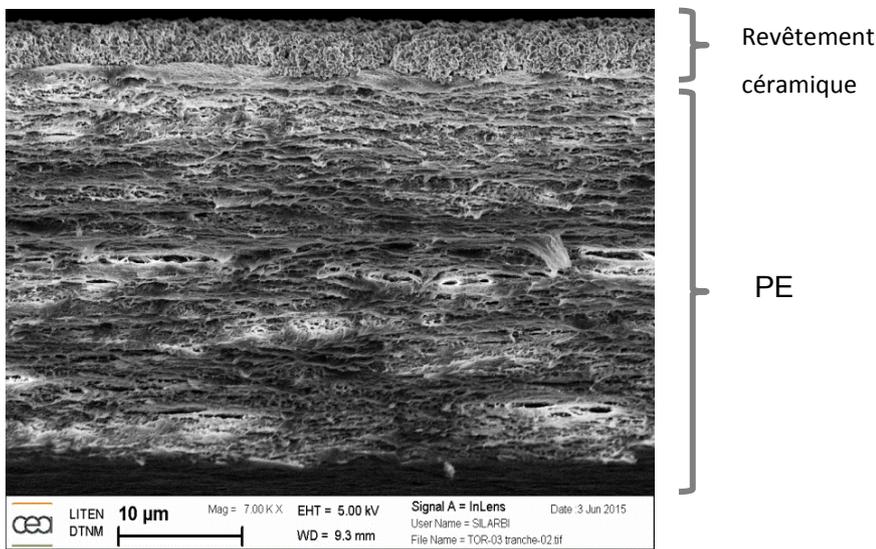


Figure 16 : Cliché MEB d'un séparateur commercial avec revêtement céramique

A noter que pour les séparateurs recouverts d'une couche céramique sur les deux côtés, des problèmes de délamination et de fissures sont rencontrés, ce qui explique qu'une seule couche est le plus souvent apposée. Celle-ci est généralement positionnée face à l'électrode négative où existe le risque d'y avoir formation de dendrites [104].

Par ailleurs, les particules de céramique créent à la surface du séparateur un réseau de pores qui augmentent la surface spécifique et donc la mouillabilité vis-à-vis de l'électrolyte. Celles-ci sont le plus souvent des particules d' Al_2O_3 [105] comme déjà citées mais elles peuvent être aussi du TiO_2 [106], du CaCO_3 [84], du SiO_2 [105] ou encore du ZrO_2 [79], [107]. Elles sont tenues entre elles et sur la surface du polymère grâce à un liant, le plus souvent du PVdF ou du PVdF-HFP (pour Poly(vinylidène fluoride-hexafluoropropylène)) mais du Téflon est aussi parfois utilisé [79].

D'autres composés ont été développés tel que le mélange carboxyméthylcellulose (CMC) – styrène-butadiène ou SBR pour *styrene-butadiene rubber* en anglais. Ce mélange est un agent hautement adhérent et il permet une grande dispersion donc une meilleure distribution des particules de céramique. Le solvant de ce mélange n'est autre que l'eau ce qui est plus écologique que les solvants organiques utilisés pour les autres types de polymères. Enfin, il suffit de seulement 5 % en masse de liant dans le mélange pour que le revêtement soit optimal [103].

III.1.5. Séparateurs innovants

De nombreux autres séparateurs sont à l'étude mais encore peu sont véritablement commercialisés [108]. La manière la plus facile et la plus efficace pour améliorer un séparateur est de partir d'un séparateur en polyoléfine classique et de modifier sa surface. Les premiers essais ont été l'ajout d'une couche de composés fluorés [109] ; celle-ci améliore bien la mouillabilité du séparateur vis-à-vis de l'électrolyte mais ne semble pas stable dans le temps du fait de sa température de fusion relativement basse (environ 140 °C pour le PVdF-HFP [55]) [110].

S'en est suivi les revêtements en céramique vus précédemment [111] mais qui posent des problèmes de délamination entraînant une chute des performances de la batterie [110].

Des études pour greffer des polymères ayant une bonne affinité vis-à-vis de l'électrolyte ont été menées. Ces polymères sont modifiés entre autre par le méthacrylate de méthyle ou MMA, pour *methyl methacrylate* en anglais, l'acrylonitrile (AN), le méthacrylate de glycidyle ou GMA, pour *glycidyl methacrylate* en anglais, le poly(éthylène glycol) borate d'acrylate (PEGBA) [110]. Cependant, ce greffage doit avoir lieu avec l'aide de techniques telles que l'UV [112], les rayons gamma [113], l'irradiation par faisceau d'électrons [114], [115] ou encore le traitement par plasma [116], [117]. Toutes ces techniques sont lourdes et pour l'instant non industrialisables.

Depuis un peu moins de 10 ans, de nombreuses équipes ont étudié un nouveau composé : la polydopamine. Celui-ci à la particularité de pouvoir adhérer sur de nombreuses surfaces même celles à faible énergie de surface. De plus, un revêtement de polydopamine sur un séparateur permettrait d'augmenter sa mouillabilité, sa prise en électrolyte, sa conductivité ionique et augmenterait sa

stabilité dimensionnelle [118]. Cependant des problèmes peuvent subvenir lors de l'auto-polymérisation de la dopamine en raison de la présence de radicaux libres. Ceux-ci sont soupçonnés d'être à l'origine de la dégradation de la chaîne polymérique du PP entraînant une baisse des propriétés mécaniques du séparateur PP revêtu d'un tel polymère.

D'autres études ont été menées afin d'augmenter la stabilité dimensionnelle des séparateurs. En effet, les séparateurs en polyoléfine ne permettent pas d'assurer une sécurité suffisante lors de conditions extrêmes telles qu'un chauffage anormal, une rupture mécanique ou une violente collision. Fort des études précédemment citées, l'équipe Hu et al. [110] propose une nouvelle alternative pour améliorer les séparateurs. Le schéma de la Figure 17 présente les différentes étapes de la fonctionnalisation d'un séparateur PP [110].

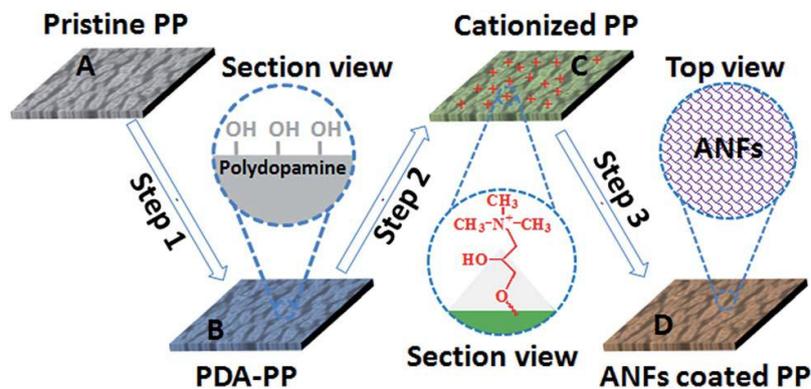


Figure 17 : Schéma de principe de la fonctionnalisation d'un séparateur PP [110]

Ainsi, en partant d'un séparateur en PP recouvert de dopamine, il est possible de le fonctionnaliser avec des groupements catéchols (benzène-1,2-diol). Il est alors possible de cationiser le séparateur avec du glycidyltriméthylammonium chloride (GTMAC) (étape 2). Enfin, un revêtement de nanofibres d'aramide (ANF) peut être ajouté par un procédé d'immersion (*dip-coating* en anglais) à travers les groupements cationiques (étape 3).

Les performances d'un tel séparateur sont grandement modifiées puisque par exemple sa stabilité thermique est améliorée de façon significative par rapport à un séparateur non recouvert d'ANF. De même, il permet de meilleures performances électrochimiques en cyclage qu'un séparateur PP. Enfin, ce type de séparateur a de meilleures propriétés mécaniques et peut résister à des chocs à haute température [110].

Un tout autre type de séparateur innovant a été développé afin d'augmenter la sécurité. Cette fois, celui-ci sert à détecter rapidement d'éventuels problèmes de court-circuit provoqués par la croissance de dendrites [119], [120]. Ce séparateur n'a pas pour but d'empêcher la formation de dendrites comme il a été montré plus haut mais de les détecter et de faire en sorte que la batterie

fonctionne encore malgré tout. Pour cela, un film poreux de cuivre est intercalé au milieu du séparateur comme montré dans la Figure 18 [119]. Ainsi, en suivant la différence de potentiels entre ce film de cuivre et l'électrode négative, il est possible de savoir lorsqu'une dendrite a percé le séparateur et est venue en contact avec ce film de cuivre. Dans ce cas, le potentiel chute à zéro sans causer le court-circuit de la batterie entière. Celle-ci pourrait alors être retirée de la circulation et éviter tout risque d'explosion ou de départ de feu.

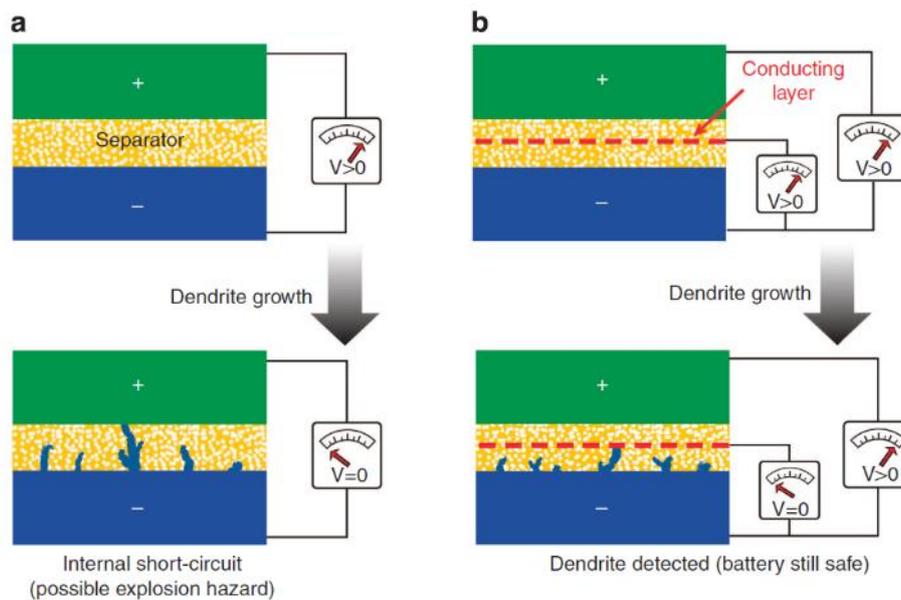


Figure 18 : Schéma de principe du séparateur avec film de cuivre [119]

Un tel séparateur a été fabriqué en superposant deux séparateurs classiques de 12 μm d'épaisseur dont l'un avait été préalablement traité pour y déposer une couche de 50 nm de cuivre par magnéto pulvérisation à température ambiante. Ainsi, ce type de déposition permet de ne pas modifier la morphologie des pores du séparateur et de déposer une épaisseur assez faible pour qu'elle ne modifie pas ses propriétés mécaniques. Le métal ainsi déposé est très conducteur tout en ne modifiant pas la résistance du séparateur en lui-même.

III.2. Comportement en vieillissement des séparateurs

Il existe finalement, à notre connaissance, peu d'études sur le vieillissement des séparateurs. En effet, comme il a déjà été montré, ceux-ci sont considérés comme inertes électrochimiquement et chimiquement, ce qui fait qu'ils ont été plus rarement caractérisés que d'autres composants internes (électrodes, électrolytes...). La plupart des études publiées sur les séparateurs se focalisent sur leurs propriétés initiales et intrinsèques dans le but de les optimiser avec de nouvelles formulations comme déjà évoquées plus haut. Ainsi, de précieuses informations sont rapportées sur leurs

propriétés mécaniques [121], [122], structurelles [55], [123] et électrochimiques [105]–[107]. Depuis le milieu des années 2000, certaines études ont montré que le séparateur a un rôle non négligeable sur la dégradation des performances des accumulateurs [52], [124]–[127].

III.2.1. Caractérisations électrochimiques

Ainsi, il a été montré que la stabilité chimique du séparateur dépend de sa nature [124]. Les résultats de test en voltammétrie cyclique et de charge/décharge avec des régimes de courant croissants sont présentés à la Figure 19. Les auteurs concluent que les séparateurs en PE semblent les plus stables et ceux en PP, à l'inverse, les moins stables. Ces tests ont été effectués sur des piles boutons en configuration Li-ion à température ambiante.

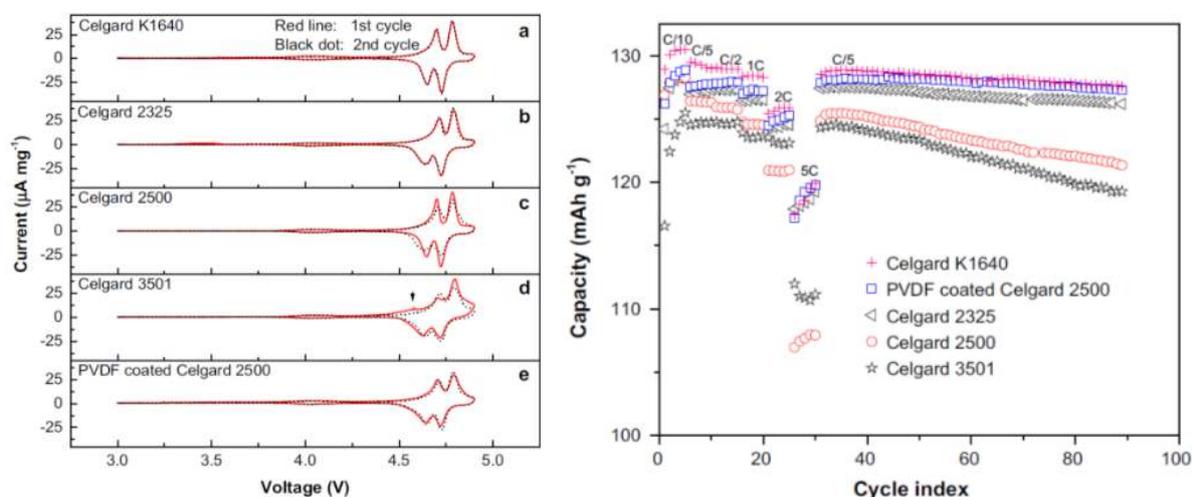


Figure 19 : Courbes en voltammétrie cyclique à gauche et en C-rate à droite en pile bouton Li/LiCr_{0,05}Ni_{0,45}Mn_{1,5}O₄ [124]

En effet, selon ces courbes, il peut être observé que les voltammogrammes obtenus entre 3,0 V et 4,9 V vs Li/Li⁺ sur deux cycles sont quasiment identiques pour les cellules utilisant du PE (Celgard K1640). Il existe quelques différences pour le PP/PE/PP (Celgard C2325) et le PP (Celgard C2500) avec *coating* PVDF tandis que des différences significatives sont observées pour les séparateurs en PP pur (Celgard C3501 et C2500). Seul le PP (Celgard C3501) avec des surfactants montre des pics d'oxydation à 4,6 V lors du premier cycle anodique, dû à l'oxydation des surfactants. L'instabilité électrochimique du PP disparaît une fois celui-ci revêtu d'une couche de PVDF.

Des observations similaires peuvent être faites en test galvanostatique à différents régimes après une centaine de cycles. Il s'avère que les piles ont des performances différentes selon le type de séparateur utilisé et ils peuvent donc être classés par stabilité croissante comme suit : PP (Celgard 3501) + surfactants < PP (Celgard 2500) < PP/PE/PP (Celgard 2325) < PP (Celgard 2500) + PVDF < PE (Celgard K1640), ce qui correspond au même comportement en stabilité observé par voltammétrie cyclique.

Des études complémentaires en XPS et en FT-IR ont aussi été effectuées sur ces échantillons mais leur pertinence reste à démontrer [124]. En effet, il est directement montré que l'apparition et l'intensité du pic de l'atome d'oxygène sont liées à l'oxydation du séparateur. Or, il semble bien impossible de faire une telle affirmation étant donné que les spectres présentés sont des spectres de survols et qu'aucune déconvolution n'a été effectuée.

En plus de l'impact chimique sur le séparateur, le vieillissement peut aussi avoir un impact sur ses propriétés physiques. Ainsi, il a été montré que le séparateur peut se déformer à cause de pressions externes ou internes dans des conditions normales d'utilisation, à température ambiante par exemple [52]. Ces déformations conduisent alors à une augmentation de la résistance interne et font donc chuter la capacité. Cette chute est, semble-t-il, due au fluage viscoélastique du séparateur qui ferme des pores et réduit la diffusion des ions lithium. En appliquant des contraintes en compression sur la batterie, le vieillissement est accéléré et ce lien entre propriétés mécaniques et performances électrochimiques peut être mis en lumière.

Des expériences ont ainsi été faites sur du PP/PE/PP (Celgard 2340) [52]. Ces expériences consistent après 3 cycles à C/2 en check-up initial, à placer une cellule prismatique en emballage souple sous une pression de 1 MPa pendant 5 minutes afin de comprimer l'excès de volume dans l'emballage. La pression est arrêtée pendant 5 minutes afin de laisser le temps à la cellule de se relaxer. Ensuite, celle-ci est placée sous pression entre 1 et 30 MPa, selon le test, pendant 3 heures. La pression est appliquée de façon uniaxiale sur la cellule prismatique. Après cela, l'accumulateur est de nouveau testé électrochimiquement.

Le séparateur présentant une limite d'élasticité plus faible que le reste des éléments de l'accumulateur, c'est lui qui se déforme prioritairement. Sous ces conditions de fluage, la fatigue en compression va dépendre de la température, des contraintes et du temps. Pour une température ou une contrainte plus forte, le temps de déformation sera plus court. L'hypothèse avancée est donc que la fatigue et la déformation du séparateur sont dues au fluage du polymère au niveau des pores, ce qui induit leur fermeture. Comme expliqué précédemment, cela implique une limitation du passage des ions à travers le séparateur. Cette diminution du volume des pores augmente alors la résistance interne de la membrane. Ainsi, plus il y a de contraintes, plus le phénomène est important et plus la chute en capacité est grande. Cela est montré par les graphiques de la Figure 20 [52].

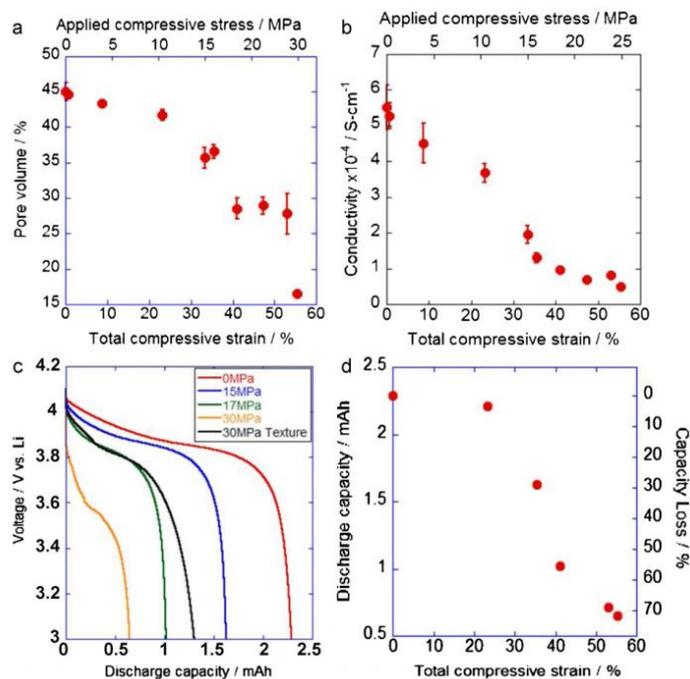


Figure 20 : Comparaison entre compression, porosité, conductivité et capacité en décharge à 0,5 mA [52]

III.2.2. Caractérisations physico-chimiques

Concernant les caractérisations physico-chimiques permettant de connaître précisément la nature de la dégradation du séparateur, différents essais ont été menés [125]. Tout d'abord des analyses en spectroscopie IR sont répertoriées dans la littérature. Ainsi, il peut être trouvé des spectres comme celui présenté à la Figure 21 [125].

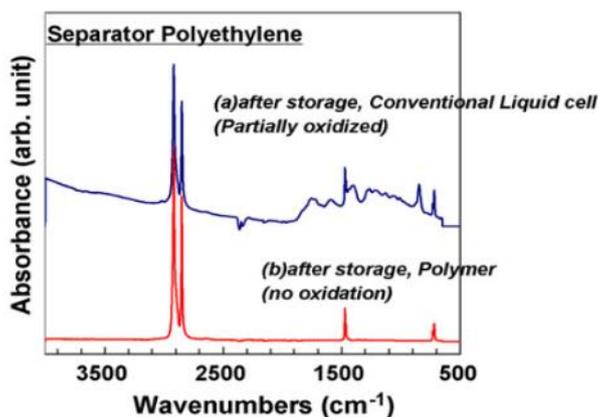


Figure 21 : Spectre FT-IR d'un séparateur PE après vieillissement à 90 °C pendant 4 h à 4,4 V [125]

Ce spectre est obtenu sur un séparateur en PE qui a vieilli dans un accumulateur en format pile bouton à 4,4 V pendant 4 h à 90 °C et qui a ensuite été lavé dans du carbonate de diméthyle (DMC) puis séché sous vide pendant 24 h à 60 °C. Bien que ce spectre ne soit pas analysé finement, il est affirmé que les pics localisés entre 700 cm^{-1} et 1900 cm^{-1} sont attribuables à l'apparition de doubles liaisons C=C causée par l'oxydation du PE. Au vue du lavage simple effectué, il peut être supposé que

ce sont plutôt des résidus d'électrolyte ou des produits de dégradation de celui-ci qui sont à l'origine des pics observés. De plus, le rôle des surfactants dans cette oxydation n'est absolument pas discuté.

Par ailleurs, d'autres équipes ont effectué des analyses en AFM sur un séparateur PP/PE/PP (Celgard 2325) soumis à différentes conditions thermiques [126]. La première étude a été conduite sur des séparateurs ayant subi un cycle thermique dit de *stored condition* (Figure 22 b, [126]) et la deuxième étude après un cycle thermique, *cycled condition* (Figure 22 d, [126]).

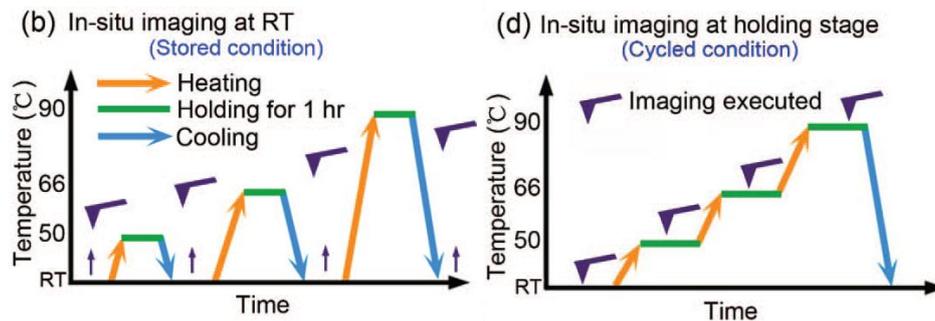


Figure 22 : Conditions de vieillissement et d'analyses [126]

Le cycle thermique « stored condition » consiste donc à chauffer l'échantillon jusqu'à 50 °C, 66 °C et 90 °C, le maintenir à ces températures pendant une heure puis le refroidir à température ambiante et en faire une image en AFM. Ce cycle permet de simuler un accumulateur utilisé à température ambiante après avoir été stocké à des températures élevées. Le second cycle, quant à lui, débute par l'acquisition d'une image en AFM à température ambiante puis l'échantillon est chauffé à 50 °C pendant une heure avant d'être de nouveau étudié par AFM. S'en suit la même chose à 66 °C et 90 °C sans jamais revenir à température ambiante. Ces derniers cycles simulent le cyclage d'une cellule à hautes températures.

Les analyses AFM révèlent qu'aucun changement n'est décelable sur la première série de séparateurs soumis au cycle thermique *stored condition* (Figure 23 - gauche). En revanche, pour les

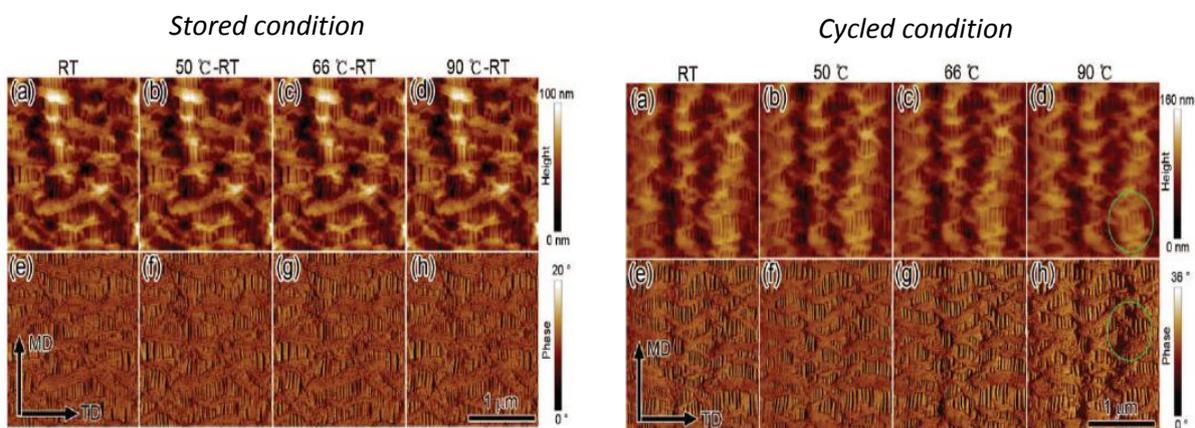


Figure 23 : Images AFM de séparateurs vieillis [126]

séparateurs ayant suivi le *cycled condition*, il semble être observé une obturation des pores après passage à 90 °C (Figure 23 - droite - d), ce qui est mis en évidence par les cercles verts. Cette observation semble très subjective au vue de la qualité des images et de la faible différence entre les clichés.

Enfin, les études du vieillissement de séparateurs qui semblent les plus approfondies sont celles de l'équipe de R. Kostecki et al. [127], [128]. En effet, celles-ci déterminent dès le début que les principales dégradations qui ont lieu sur le séparateur sont dues à sa réactivité vis-à-vis de l'électrolyte et au phénomène de croissance de dendrites à travers la porosité. De plus, les conditions de fonctionnement à hautes températures ou le cyclage électrochimique entraineraient une dégradation de sa structure et le bouchage des pores.

Les tests pour confirmer ces hypothèses ont été faits sur des séparateurs tri-couches PP/PE/PP (Celgard 2300) après essais dans des piles bouton à 55 °C pendant 40 semaines (il n'est pas précisé à quel pourcentage d'état de charge ce vieillissement a eu lieu, il est juste mentionné que les piles ont subi des cycles de formation). Le système utilisé est constitué de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ à l'électrode positive et un graphite synthétique à l'électrode négative. L'électrolyte est composé de 1,2 M LiPF_6 , de carbonate d'éthylène et de carbonate d'éthyle-méthyle (EC:EMC 1:1). Les piles ont perdu en fin de stockage environ 36 % de leur puissance initiale (aucune précision sur la technique employée pour le calcul de cette valeur). Des clichés MEB sont présentés à la Figure 24 et montrent la présence d'un dépôt fin à la surface des séparateurs [127].

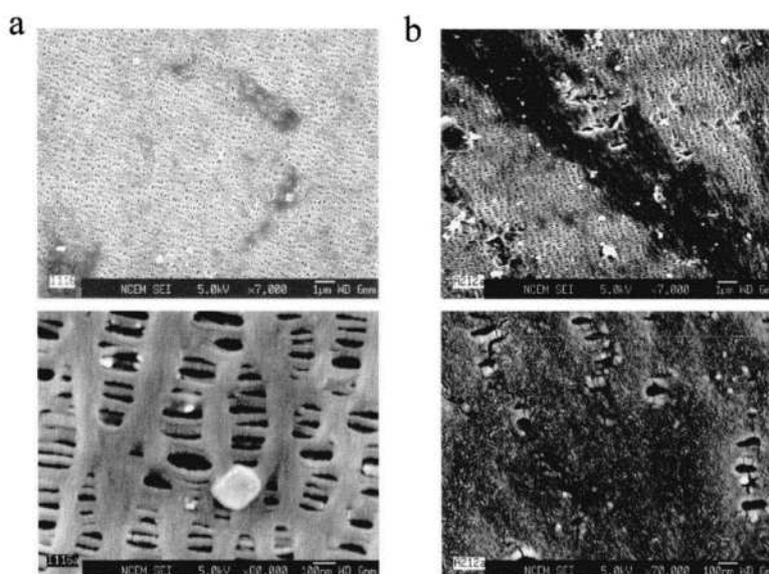


Figure 24 : Clichés MEB de séparateurs neuf (a) et vieilli (b) [127]

Ce dépôt réduit de façon significative la taille des pores en les obstruant et la morphologie de surface du séparateur semble inhomogène. Celui-ci est identifié par EDX comme un composé riche en

phosphore dont la nature ne serait pas le sel de lithium LiPF_6 puisque le séparateur a été préalablement lavé au DMC. Cependant, il doit provenir d'un produit de dégradation du sel de lithium. Afin de l'identifier de façon plus précise, des analyses Raman ont été effectuées mais sans succès : le séparateur émet une fluorescence trop importante pour que le signal soit exploitable.

C'est pourquoi des analyses en fluorescence ont été menées et ont permis d'analyser le spectre de la Figure 25 [127]. Il a ainsi pu être déterminé que le ou les produits phosphorés devaient être de type halophosphates et qu'il devait probablement s'agir de $\text{LiPOx} : \text{LiF}$. Même si aucune précision n'est faite sur la réflexion amenant à cette conclusion, il est probable que les auteurs se basent sur le fait que ce sont des composés apparaissant lors de la formation de la SEI et que le séparateur étant en contact avec l'électrode, il en contient des résidus.

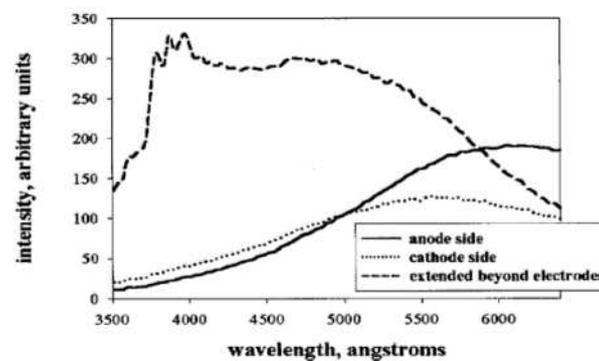


Figure 25 : Spectres de fluorescence de trois parties du séparateur [127]

Par ailleurs, des mesures d'impédance ont été effectuées afin de déterminer l'impact de cette couche superficielle sur les performances du séparateur. Celles-ci sont présentées à la Figure 26 [127]. Ces mesures ont été effectuées sur les séparateurs trempés dans l'électrolyte et pressés entre deux électrodes de nickel. Il a ainsi été observé que, plus le vieillissement est important, plus l'impédance du séparateur augmente. Les auteurs estiment que le film obstruant les pores est responsable pour 10 % de l'augmentation totale de l'impédance au cours du vieillissement. Le pourcentage restant est attribué à l'augmentation d'impédance des électrodes par la croissance de films de surface et en particulier la SEI.

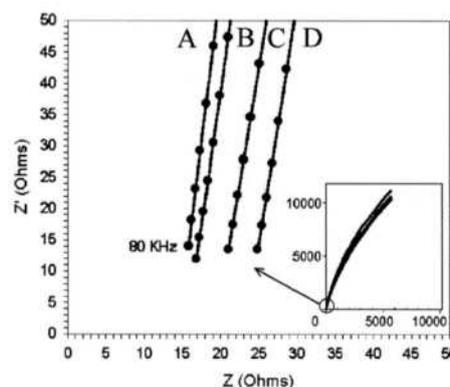


Figure 26 : Spectres d'impédance de séparateurs à différents temps de vieillissement [127]

IV. Conclusions et objectifs de la thèse

Il a été montré dans ce chapitre que l'aspect sécuritaire des batteries Li-ion est essentiel afin qu'elles puissent être pleinement utilisées par le plus grand nombre sans risque pour les utilisateurs et cela quelle que soit l'application visée (véhicule électrique, cigarette électronique, smartphone...). Les modes de défaillances sont globalement bien identifiés même si l'ensemble des mécanismes de dégradation associés ne sont pas toujours entièrement connus.

Il semble surtout que, dans les différents scénarios évoqués, le séparateur, qui est pourtant un élément central de la sécurité, ne fasse pas parti des composants les plus étudiés. Cependant, les quelques publications sur le sujet permettent de mettre en lumière que le vieillissement du séparateur est fonction :

- De sa nature chimique et de ses particularités (*coating*, multicouche)
- Des conditions de fonctionnement de la cellule (domaine de tension, durée de stockage, tension de stockage, température, pression)
- Des matériaux actifs (réactivité chimique vis-à-vis du séparateur par oxydation / réduction avec des effets catalytiques éventuels)

Ce vieillissement peut induire des modifications physico-chimiques à l'interface : modification de la mouillabilité vis-à-vis de l'électrolyte, bouchage de pores par agglomération de résidus issus de la décomposition de l'électrolyte ou fermeture de pores par fluage.

Ces modifications vont ensuite impacter la conductivité ionique du système séparateur/électrolyte et réduire les performances en puissance de l'élément au cours du temps. Ces modifications n'étant pas homogènes en surface, elles peuvent induire des hétérogénéités de fonctionnement de l'électrode avec des risques de polarisation accrus (polarisation locale sur l'électrode négative en lithiation entraînant du *Li-plating* ou sur l'électrode positive en délithiation entraînant une oxydation de l'électrolyte).

Par ailleurs, il semble que l'impact mécanique de la dégradation du séparateur est relativement peu abordé dans la littérature et surtout son impact sur la résistance à la percée dendritique. En effet, c'est bien le séparateur qui est le seul rempart aux dendrites et pourtant il apparait, *a priori*, qu'aucune publication ne traite l'effet du vieillissement sur la résistance à la percée dendritique.

Enfin, il est essentiel que les protocoles de lavage *post-mortem* soient suffisamment maîtrisés pour permettre d'éliminer les résidus solides présents dans la porosité sans impacter la

matrice polymère elle-même ou les couches superficielles de *coating*. Ainsi, il est alors possible de pouvoir analyser les résultats des différentes caractérisations de façon totalement rigoureuse et de définir les modes de dégradations chimiques et structurelles. Malgré de nombreuses propositions aucunes des méthodes répertoriées dans la littérature ne semblent satisfaisantes, c'est donc pourquoi une méthode fiable de lavage doit être trouvée.

Il existe donc un intérêt majeur à comprendre les mécanismes de dégradation du séparateur. Il serait ainsi possible d'estimer sa durée de vie et par conséquent connaître le temps à partir duquel l'accumulateur n'est plus sûr en termes de sécurité.

C'est donc pourquoi cette thèse va essayer de déterminer les mécanismes de dégradation affectant le séparateur et de comprendre les conséquences éventuelles que cela peut impliquer. Le premier chapitre expérimental s'intéresse au vieillissement de séparateurs commerciaux en condition calendaire à l'échelle du laboratoire. Le chapitre 4 se focalise sur des vieillissements similaires mais le séparateur considéré est issu d'éléments commerciaux. Le dernier chapitre se consacre, quant à lui, à l'évaluation en sécurité du séparateur. Deux critères seront considérés. L'évaluation du comportement du séparateur sera réalisée en situation de surcharge et de court-circuit interne. Les tests en surcharge seront effectués sur des cellules commerciales neuves et vieilles. La résistance au court-circuit interne sera évaluée en cellule de laboratoire. Un bilan donnant les principales conclusions de ces travaux terminera le manuscrit.

Références

- [1] A. Volta, « XVII. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K.B. P. R. S », *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 90, p. 403-431, janv. 1800.
- [2] G. (1834-1889) Planté, « Recherches sur l'électricité : de 1859 à 1879 », *Lilliad - Univ. Lille - Sci. Technol.*, mai 2013.
- [3] G. L. Leclanché, « Pile au peroxide de manganèse à seul liquide », *Fr Pat*, vol. 71, 1866.
- [4] T. A. Edison, « Reversible galvanic battery », US678722A, 16-juill-1901.
- [5] G. N. Lewis et F. G. Keyes, « The Potential Of The Lithium Electrode. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 35, n° 4, p. 340-344, 1913.
- [6] I. D. Raistrick, N. A. Godshall, et R. A. Huggins, « Ternary compound electrode for lithium cells », US4340652A, 20-juill-1982.
- [7] R. Yazami et P. Touzain, « A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators », *J. Power Sources*, vol. 9, n° 3, p. 365-371, janv. 1983.
- [8] A. Yoshino, K. Sanechika, et T. Nakajima, « Secondary battery », US4668595 (A), 26-mai-1987.
- [9] D. Fauteux et R. Koksang, « Rechargeable lithium battery anodes: alternatives to metallic lithium », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 23, n° 1, p. 1-10, janv. 1993.
- [10] M.-L. DOUBLET, « Batteries Li-ion - Conception théorique », p. 14, 10-janv-2009.
- [11] G. VALLVERDU, « <http://gvallver.perso.univ-pau.fr/doc/BatterieLiion.pdf>. » .
- [12] E. Panabiere, *Synthèse et propriétés électrochimiques de nouveaux nitrures mixtes de lithium et métaux de transition pour électrodes négatives performantes d'accumulateurs lithium-ion*. Paris Est, 2013.
- [13] D. Djian, « Etude et développement de séparateurs pour une nouvelle architecture de batteries Li-ion à charge rapide. », phdthesis, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2005.
- [14] K. Xu, « Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 10, p. 4303-4418, oct. 2004.
- [15] S. F. Lux, I. T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, et R. Kostecki, « The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes », *Electrochem. Commun.*, vol. 14, n° 1, p. 47-50, janv. 2012.
- [16] B. P. B et W. Y. Xuan, *Lithium-ion Batteries: Solid-electrolyte Interphase*. World Scientific, 2004.
- [17] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, et D. L. Wood, « The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to

formation cycling », *Carbon*, vol. 105, n° Supplement C, p. 52-76, août 2016.

- [18] 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*, vol. 45, n° 1, p. 67-86, sept. 1999.
- [19] A. N. Dey et B. P. Sullivan, « The Electrochemical Decomposition of Propylene Carbonate on Graphite », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 117, n° 2, p. 222-224, févr. 1970.
- [20] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, et Y. Qi, « Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries », *Npj Comput. Mater.*, vol. 4, n° 1, p. 15, mars 2018.
- [21] G. Nazri et R. H. Muller, « Composition of Surface Layers on Li Electrodes in PC, LiClO₄ of Very Low Water Content », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, n° 9, p. 2050-2054, sept. 1985.
- [22] D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, et E. Yeager, « Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, n° 7, p. 1611-1620, juill. 1987.
- [23] R. Fong, U. von Sacken, et J. R. Dahn, « Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, n° 7, p. 2009-2013, juill. 1990.
- [24] E. Peled, D. Golodnitsky, et G. Ardel, « Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 8, p. L208-L210, août 1997.
- [25] Y. Liu *et al.*, « Impacts of the Properties of Anode Solid Electrolyte Interface on the Storage Life of Li-Ion Batteries », *J. Phys. Chem. C*, avr. 2018.
- [26] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, et T. Prem Kumar, « Safety mechanisms in lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 155, n° 2, p. 401-414, avr. 2006.
- [27] S. S. Zhang, « A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 162, n° 2, p. 1379-1394, nov. 2006.
- [28] E. M. Erickson *et al.*, « Review—Development of Advanced Rechargeable Batteries: A Continuous Challenge in the Choice of Suitable Electrolyte Solutions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, n° 14, p. A2424-A2438, janv. 2015.
- [29] D. Aurbach, J. S. Gnanaraj, W. Geissler, et M. Schmidt, « Vinylene Carbonate and Li Salicylatoborate as Additives in LiPF₃ (CF₂CF₃)₃ Solutions for Rechargeable Li-Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n° 1, p. A23-A30, janv. 2004.
- [30] 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 », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n° 12, p. A1578-A1583, déc. 2002.
- [31] J.-T. Lee, M.-S. Wu, F.-M. Wang, Y.-W. Lin, M.-Y. Bai, et P.-C. J. Chiang, « Effects of Aromatic Esters as Propylene Carbonate-Based Electrolyte Additives in Lithium-Ion Batteries », *J.*

Electrochem. Soc., vol. 152, n° 9, p. A1837-A1843, sept. 2005.

- [32] X. Sun, H. S. Lee, X. Q. Yang, et J. McBreen, « Comparative Studies of the Electrochemical and Thermal Stability of Two Types of Composite Lithium Battery Electrolytes Using Boron-Based Anion Receptors », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 10, p. 3655-3659, oct. 1999.
- [33] S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr, et K. Kinoshita, « Chemical Reactivity of PF₅ and LiPF₆ in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, n° 4, p. A42-A44, avr. 2001.
- [34] W. Li *et al.*, « Dynamic behaviour of interphases and its implication on high-energy-density cathode materials in lithium-ion batteries », *Nat. Commun.*, vol. 8, p. 14589, avr. 2017.
- [35] « Batteries des Boeing 787: la cause des incidents toujours inconnue », *leparisien.fr*, 25-sept-2014. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.leparisien.fr/flash-actualite-economie/batteries-des-boeing-787-la-cause-des-incident-toujours-inconnue-25-09-2014-4163399.php>. [Consulté le: 29-sept-2016].
- [36] *lefigaro.fr*, A. F. P. agence, et agence Reuters, « Une voiture Tesla prend feu lors d'un essai à Bayonne », *Le Figaro*, 16-août-2016.
- [37] BFMTV, « Une Tesla s'enflamme à Bayonne, ce qu'il faut savoir. » [En ligne]. Disponible sur: <http://auto.bfmtv.com/actualite/une-tesla-s-enflamme-a-bayonne-ce-qu-il-faut-savoir-1026589.html>. [Consulté le: 12-oct-2016].
- [38] S. Saxena, L. Kong, et M. Pecht, « Exploding E-Cigarettes: A Battery Safety Issue », *IEEE Access*, p. 1-1, 2018.
- [39] « Air Carrier Information. » [En ligne]. Disponible sur: https://www.faa.gov/about/office_org/headquarters_offices/ash/ash_programs/hazmat/aircarrier_info/. [Consulté le: 02-mai-2018].
- [40] C. Hendricks, N. Williard, S. Mathew, et M. Pecht, « A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 297, p. 113-120, nov. 2015.
- [41] R. Yazami et Y. F. Reynier, « Mechanism of self-discharge in graphite-lithium anode », *Electrochimica Acta*, vol. 47, n° 8, p. 1217-1223, 2002.
- [42] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, et S.-J. Yoon, « Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries », *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, n° 8, p. 1913-1942, août 2008.
- [43] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, et D. L. Wood III, « The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling », *Carbon*, vol. 105, p. 52-76, août 2016.
- [44] H. Maleki, G. Deng, A. Anani, et J. Howard, « Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 9, p. 3224-3229, 1999.

- [45] 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*, vol. 55, n° 22, p. 6332-6341, sept. 2010.
- [46] S.-B. Lee et S.-I. Pyun, « The effect of electrolyte temperature on the passivity of solid electrolyte interphase formed on a graphite electrode », *Carbon*, vol. 40, n° 13, p. 2333-2339, janv. 2002.
- [47] P. Bernard, H. Martinez, C. Tessier, E. Garitte, S. Franger, et R. Dedryvere, « Role of Negative Electrode Porosity in Long-Term Aging of NMC//Graphite Li-Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, n° 13, p. A7096-A7103, janv. 2015.
- [48] L. Kong, Y. Xing, et M. G. Pecht, « In-Situ Observations of Lithium Dendrite Growth », *IEEE Access*, vol. 6, p. 8387-8393, 2018.
- [49] A. Jana, D. R. Ely, et R. E. García, « Dendrite-separator interactions in lithium-based batteries », *J. Power Sources*, vol. 275, p. 912-921, févr. 2015.
- [50] Y. Takeda, O. Yamamoto, et N. Imanishi, « Lithium Dendrite Formation on a Lithium Metal Anode from Liquid, Polymer and Solid Electrolytes », *Electrochemistry*, vol. 84, n° 4, p. 210-218, 2016.
- [51] M. Rosso, T. Gobron, C. Brissot, J.-N. Chazalviel, et S. Lascaud, « Onset of dendritic growth in lithium/polymer cells », *J. Power Sources*, vol. 97-98, p. 804-806, juill. 2001.
- [52] C. Peabody et C. B. Arnold, « The role of mechanically induced separator creep in lithium-ion battery capacity fade », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 19, p. 8147-8153, oct. 2011.
- [53] Y. Ansari *et al.*, « Low-Cost, Dendrite-Blocking Polymer-Sb₂O₃ Separators for Lithium and Sodium Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, n° 10, p. A1655-A1661, 2014.
- [54] P. Arora et Z. (John) Zhang, « Battery Separators », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 10, p. 4419-4462, oct. 2004.
- [55] R. E. Sousa *et al.*, « Influence of the porosity degree of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) separators in the performance of Li-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 263, p. 29-36, oct. 2014.
- [56] C. Mikolajczak, M. Kahn, K. White, et R. T. Long, *Lithium-ion batteries hazard and use assessment*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [57] H. Yang, H. Bang, K. Amine, et J. Prakash, « Investigations of the Exothermic Reactions of Natural Graphite Anode for Li-Ion Batteries during Thermal Runaway », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 1, p. A73, 2005.
- [58] D. Lisbona et T. Snee, « A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 89, n° 6, p. 434-442, nov. 2011.
- [59] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, et C. Chen, « Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery », *J. Power Sources*, vol. 208, p. 210-224, juin 2012.

- [60] J. Vetter *et al.*, « Ageing mechanisms in lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 147, n° 1-2, p. 269-281, sept. 2005.
- [61] T. Waldmann *et al.*, « Interplay of Operational Parameters on Lithium Deposition in Lithium-Ion Cells: Systematic Measurements with Reconstructed 3-Electrode Pouch Full Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n° 7, p. A1232-A1238, janv. 2016.
- [62] M. Lewerenz, A. Warnecke, et D. U. Sauer, « Post-mortem analysis on LiFePO₄|Graphite cells describing the evolution & composition of covering layer on anode and their impact on cell performance », *J. Power Sources*, vol. 369, n° Supplement C, p. 122-132, nov. 2017.
- [63] A. Friesen, X. Mönnighoff, M. Börner, J. Haetge, F. M. Schappacher, et M. Winter, « Influence of temperature on the aging behavior of 18650-type lithium ion cells: A comprehensive approach combining electrochemical characterization and post-mortem analysis », *J. Power Sources*, vol. 342, p. 88-97, févr. 2017.
- [64] S. Bhattacharya, A. R. Riahi, et A. T. Alpas, « A transmission electron microscopy study of crack formation and propagation in electrochemically cycled graphite electrode in lithium-ion cells », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 20, p. 8719-8727, oct. 2011.
- [65] C. Schlasza, P. Ostertag, D. Chrenko, R. Kriesten, et D. Bouquain, « Review on the aging mechanisms in Li-ion batteries for electric vehicles based on the FMEA method », in *2014 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)*, 2014, p. 1-6.
- [66] V. Agubra et J. Fergus, « Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms », *Materials*, vol. 6, n° 4, p. 1310-1325, mars 2013.
- [67] X. Zhang, B. Winget, M. Doeff, J. W. Evans, et T. M. Devine, « Corrosion of Aluminum Current Collectors in Lithium-Ion Batteries with Electrolytes Containing LiPF₆ », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 11, p. B448-B454, nov. 2005.
- [68] S. A. Channagiri, S. C. Nagpure, S. S. Babu, G. J. Noble, et R. T. Hart, « Porosity and phase fraction evolution with aging in lithium iron phosphate battery cathodes », *J. Power Sources*, vol. 243, p. 750-757, déc. 2013.
- [69] R. Spotnitz et J. Franklin, « Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells », *J. Power Sources*, vol. 113, n° 1, p. 81-100, 2003.
- [70] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, et X. He, « Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review », *Energy Storage Mater.*, vol. 10, n° Supplement C, p. 246-267, janv. 2018.
- [71] D. H. Doughty, « Vehicle Battery Safety Roadmap Guidance. » 2012.
- [72] H. Wang, A. Tang, et K. Huang, « Oxygen Evolution in Overcharged Li_xNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Electrode and Its Thermal Analysis Kinetics », *Chin. J. Chem.*, vol. 29, n° 8, p. 1583-1588.
- [73] I. Belharouak, Y.-K. Sun, J. Liu, et K. Amine, « Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ as a suitable cathode for high power applications », *J. Power Sources*, vol. 123, n° 2, p. 247-252, sept. 2003.

- [74] A. Taguet, B. Ameduri, et B. Boutevin, « Crosslinking of Vinylidene Fluoride-Containing Fluoropolymers », *Adv. Polym. Sci.*, vol. 184, p. 127-211, 2005.
- [75] T. Ohsaki *et al.*, « Overcharge reaction of lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 146, n° 1-2, p. 97-100, août 2005.
- [76] R. A. Leising, M. J. Palazzo, E. S. Takeuchi, et K. J. Takeuchi, « Abuse Testing of Lithium-Ion Batteries: Characterization of the Overcharge Reaction of LiCoO₂/Graphite Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 8, p. A838-A844, août 2001.
- [77] D. Ouyang, J. Liu, M. Chen, et J. Wang, « Investigation into the Fire Hazards of Lithium-Ion Batteries under Overcharging », *Appl. Sci.*, vol. 7, n° 12, p. 1314, déc. 2017.
- [78] A. Devie, M. Dubarry, et B. Y. Liaw, « Overcharge Study in Li₄Ti₅O₁₂ Based Lithium-Ion Pouch Cell I. Quantitative Diagnosis of Degradation Modes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, n° 6, p. A1033-A1040, 2015.
- [79] T. Nestler *et al.*, « Separators - Technology review: Ceramic based separators for secondary batteries », in *AIP Conference Proceedings*, 2014, vol. 1597, p. 155-184.
- [80] C. Love, *Perspective on the Mechanical Interaction between Lithium Dendrites and Polymer Separators at Low Temperature*. 2016.
- [81] M. S. Whittingham, « History, Evolution, and Future Status of Energy Storage », *Proc. IEEE*, vol. 100, n° Special Centennial Issue, p. 1518-1534, mai 2012.
- [82] B. P. Matadi *et al.*, « Effects of Biphenyl Polymerization on Lithium Deposition in Commercial Graphite/NMC Lithium-Ion Pouch-Cells during Calendar Aging at High Temperature », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 6, p. A1089-A1097, janv. 2017.
- [83] V. Deimede et C. Elmasides, « Separators for Lithium-Ion Batteries: A Review on the Production Processes and Recent Developments », *Energy Technol.*, vol. 3, n° 5, p. 453-468.
- [84] S. S. Zhang, « 096. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 164, n° 1, p. 351-364, 2007.
- [85] Christophe PILLOT, « The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2015-2025 », 17:43:55 UTC.
- [86] R. B. Isaacson et H. S. Bierenbaum, « Process for preparing microporous film », US3558764A, 26-janv-1971.
- [87] E. Kamei et Y. Shimomura, « Process of producing porous thermoplastic resin article », US4563317A, 07-janv-1986.
- [88] P. Jacoby, C. W. Bauer, S. R. Clingman, et W. T. Tapp, « Oriented polymeric microporous films », US5176953A, 05-janv-1993.
- [89] K. C. M. P. I. L. Yagi, A. C. M. P. I. L. Hashimoto, H. C. M. P. I. L. Mantoku, et L. Mitsui Petrochemical Industries, *Porous biaxially-oriented film comprising high molecular ethylene/*

alpha-olefin copolymer and its use. 1995.

- [90] H. Strathmann et K. Kock, « The formation mechanism of phase inversion membranes », *Desalination*, vol. 21, n° 3, p. 241-255, sept. 1977.
- [91] D.-J. Lin, C.-L. Chang, T.-C. Chen, et L.-P. Cheng, « Microporous PVDF membrane formation by immersion precipitation from water/TEP/PVDF system », *Desalination*, vol. 145, n° 1, p. 25-29, sept. 2002.
- [92] P. Kritzer, « Nonwoven support material for improved separators in Li-polymer batteries », *J. Power Sources*, vol. 161, n° 2, p. 1335-1340, oct. 2006.
- [93] J. Li *et al.*, « Electrochemical performance and thermal stability of the electrospun PTFE nanofiber separator for lithium-ion batteries », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, n° 29, p. 46508.
- [94] F. Huang *et al.*, « Coaxial Electrospun Cellulose-Core Fluoropolymer-Shell Fibrous Membrane from Recycled Cigarette Filter as Separator for High Performance Lithium-Ion Battery », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 5, p. 932-940, mai 2015.
- [95] T. Evans, J.-H. Lee, V. Bhat, et S.-H. Lee, « Electrospun polyacrylonitrile microfiber separators for ionic liquid electrolytes in Li-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 292, p. 1-6, oct. 2015.
- [96] H. Cai *et al.*, « Electrospun Polyethylene Terephthalate Nonwoven Reinforced Polypropylene Separator: Scalable Synthesis and Its Lithium Ion Battery Performance », *Polymers*, vol. 10, n° 6, p. 574, mai 2018.
- [97] D. Boriboon, T. Vongsetskul, P. Limthongkul, W. Kobsiriphat, et P. Tammawat, « Cellulose ultrafine fibers embedded with titania particles as a high performance and eco-friendly separator for lithium-ion batteries », *Carbohydr. Polym.*, vol. 189, p. 145-151, juin 2018.
- [98] W. Böhnstedt, « Challenges for automotive battery separator development », *J. Power Sources*, vol. 67, n° 1, p. 299-305, juill. 1997.
- [99] W. Böhnstedt, « Separators and organics for lead-acid batteries », *J. Power Sources*, vol. 158, n° 2, p. 1102-1105, août 2006.
- [100] S. H. Hamid, *Handbook of Polymer Degradation, Second Edition*,. Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [101] « Technical Notes. » [En ligne]. Disponible sur:
<http://www.nocil.com/detail/technical/technical-notes/64>. [Consulté le: 02-juill-2018].
- [102] J. T. Lundquist, C. B. Lundsager, N. I. Palmer, et H. J. Troffkin, « Battery separator », US4731304 A, 15-mars-1988.
- [103] C. Shi, P. Zhang, L. Chen, P. Yang, et J. Zhao, « Effect of a thin ceramic-coating layer on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 270, p. 547-553, déc. 2014.
- [104] C.-S. Kim, J.-S. Yoo, K.-M. Jeong, K. Kim, et C.-W. Yi, « Investigation on internal short circuits of lithium polymer batteries with a ceramic-coated separator during nail penetration », *J. Power*

Sources, vol. 289, p. 41-49, sept. 2015.

- [105] D. Takemura *et al.*, « A powder particle size effect on ceramic powder based separator for lithium rechargeable battery », *J. Power Sources*, vol. 146, n° 1-2, p. 779-783, août 2005.
- [106] K. M. Kim, N.-G. Park, K. S. Ryu, et S. H. Chang, « Characteristics of PVdF-HFP/TiO₂ composite membrane electrolytes prepared by phase inversion and conventional casting methods », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 26, p. 5636-5644, août 2006.
- [107] A. Dey, T. Ghoshal, S. Karan, et S. K. De, « Size effect of cubic ZrO₂ nanoparticles on ionic conductivity of polyethylene oxide-based composite », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 4, p. 043707, août 2011.
- [108] Y. Xiang *et al.*, « Advanced Separators for Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries: A Review of Recent Progress », *ChemSusChem*, vol. 9, n° 21, p. 3023-3039, nov. 2016.
- [109] C. M. Costa, M. M. Silva, et S. Lanceros-Méndez, « Battery separators based on vinylidene fluoride (VDF) polymers and copolymers for lithium ion battery applications », *RSC Adv.*, vol. 3, n° 29, p. 11404, 2013.
- [110] S. Hu *et al.*, « Novel aramid nanofiber-coated polypropylene separators for lithium ion batteries », *J Mater Chem A*, vol. 4, n° 9, p. 3513-3526, 2016.
- [111] J. Nunes-Pereira, C. M. Costa, et S. Lanceros-Méndez, « Polymer composites and blends for battery separators: State of the art, challenges and future trends », *J. Power Sources*, vol. 281, p. 378-398, mai 2015.
- [112] X. Lv, H. Li, Z. Zhang, H. Chang, L. Jiang, et H. Liu, « UV Grafting Modification of Polyethylene Separator for Li-ion Battery », *Phys. Procedia*, vol. 25, p. 227-232, 2012.
- [113] K. Yamamoto, H. Tanaka, M. Sakaguchi, et S. Shimada, « Well-defined poly(methyl methacrylate) grafted to polyethylene with reverse atom transfer radical polymerization initiated by peroxides », *Polymer*, vol. 44, n° 25, p. 7661-7669, déc. 2003.
- [114] J. M. Ko *et al.*, « Thin-film type Li-ion battery, using a polyethylene separator grafted with glycidyl methacrylate », *Electrochimica Acta*, vol. 50, n° 2-3, p. 367-370, nov. 2004.
- [115] K. Gao, X. Hu, T. Yi, et C. Dai, « PE-g-MMA polymer electrolyte membrane for lithium polymer battery », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 2, p. 443-449, oct. 2006.
- [116] J. Y. Kim, Y. Lee, et D. Y. Lim, « Plasma-modified polyethylene membrane as a separator for lithium-ion polymer battery », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 14, p. 3714-3719, mai 2009.
- [117] W. Zhengduo, Z. Huiqin, Y. Lizhen, W. Xinwei, L. Zhongwei, et C. Qiang, « Plasma Modified Polypropylene Membranes as the Lithium-Ion Battery Separators », *Plasma Sci. Technol.*, vol. 18, n° 4, p. 424, 2016.
- [118] M.-H. Ryou, Y. M. Lee, J.-K. Park, et J. W. Choi, « Mussel-Inspired Polydopamine-Treated Polyethylene Separators for High-Power Li-Ion Batteries », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 27, p. 3066-3070, juill. 2011.

- [119] H. Wu, D. Zhuo, D. Kong, et Y. Cui, « Improving battery safety by early detection of internal shorting with a bifunctional separator », *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 5193, oct. 2014.
- [120] D. Lin, D. Zhuo, Y. Liu, et Y. Cui, « All-Integrated Bifunctional Separator for Li Dendrite Detection via Novel Solution Synthesis of a Thermostable Polyimide Separator », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, n° 34, p. 11044-11050, août 2016.
- [121] S. Kalnaus, Y. Wang, et J. A. Turner, « Mechanical behavior and failure mechanisms of Li-ion battery separators », *J. Power Sources*, vol. 348, p. 255-263, avr. 2017.
- [122] S. Kalnaus *et al.*, « Strain distribution and failure mode of polymer separators for Li-ion batteries under biaxial loading », *J. Power Sources*, vol. 378, p. 139-145, févr. 2018.
- [123] R. Pan *et al.*, « Thickness difference induced pore structure variations in cellulosic separators for lithium-ion batteries », *Cellulose*, p. 1-9, avr. 2017.
- [124] X. Chen *et al.*, « Effects of cell positive cans and separators on the performance of high-voltage Li-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 213, p. 160-168, sept. 2012.
- [125] T. Yamamoto, T. Hara, K. Segawa, K. Honda, et H. Akashi, « 4.4 V lithium-ion polymer batteries with a chemical stable gel electrolyte », *J. Power Sources*, vol. 174, n° 2, p. 1036-1040, déc. 2007.
- [126] J. Chen, Y. Yan, T. Sun, Y. Qi, et X. Li, « Probing the Roles of Polymeric Separators in Lithium-Ion Battery Capacity Fade at Elevated Temperatures », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, n° 9, p. A1241-A1246, janv. 2014.
- [127] R. Kostecki, L. Norin, X. Song, et F. McLarnon, « Diagnostic Studies of Polyolefin Separators in High-Power Li-Ion Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n° 4, p. A522-A526, avr. 2004.
- [128] L. Norin, R. Kostecki, et F. McLarnon, « Study of Membrane Degradation in High-Power Lithium-Ion Cells », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, n° 4, p. A67-A69, avr. 2002.

Chapitre 2 :

Méthodes et techniques expérimentales

Table des matières

I. Introduction	63
II. Protocoles de désassemblage	64
<i>II.1. Tomographie à rayons X</i>	64
<i>II.2. Méthodologie de désassemblage</i>	64
<i>II.3. Méthodologie de lavage du séparateur</i>	67
III. Caractérisations des séparateurs	68
<i>III.1. Caractérisations morphologiques</i>	69
<i>III.2. Caractérisations physico-chimiques</i>	73
<i>III.3. Caractérisations électrochimiques</i>	76
IV. Caractérisations des autres composants internes	81
<i>IV.1. Composition chimique de l'électrolyte par chromatographie en phase gazeuse- spectrométrie de masse (GC-MS)</i>	81
<i>IV.2. Teneur en eau dans les électrolytes par mesure au Karl-Fisher</i>	82
<i>IV.3. Teneur en acide fluorhydrique dans les électrolytes</i>	82
<i>IV.4. Caractérisation en capacité des électrodes positive et négative en demi-pile bouton</i>	83
V. Protocoles d'étude associés à l'évaluation de la sécurité de fonctionnement	84
<i>V.1. Protocole de court-circuit par poussée de dendrites de lithium en format pile bouton</i>	84
<i>V.2. Protocole de surcharge d'éléments commerciaux 18650</i>	85
Références	89

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des techniques de caractérisation morphologiques, physicochimiques et électrochimiques mises en œuvre dans le cadre de cette thèse. Le chapitre est organisé de façon à suivre la chronologie des opérations expérimentalement réalisées et débute avec la méthodologie de démontage des cellules électrochimiques étudiées, ainsi que les différents types de lavage qui ont pu être effectués avant toute analyse, en particulier sur les séparateurs. Les différentes caractérisations qui ont été menées ensuite concernent principalement les séparateurs mais certaines techniques ont aussi été appliquées aux électrodes afin de caractériser au mieux l'ensemble des cellules étudiées et de comprendre pleinement les dégradations qui ont pu avoir lieu.

L'ensemble des techniques de caractérisation couramment mis en œuvre dans les études *post-mortem* des matériaux d'électrodes est répertorié dans la Figure 1 [1]. Ces techniques permettent une caractérisation soit en surface, c'est-à-dire aux interfaces, soit en volume. Par analogie, la méthodologie de caractérisation du séparateur, qui a été développée, s'appuie sur les mêmes techniques d'analyses chimiques de surface et sur des techniques de caractérisation morphologique en volume (adaptation de [1]).

Associées à l'ensemble de ces caractérisations physicochimiques, des caractérisations électrochimiques ont été réalisées et sont décrites dans ce chapitre. Le format des cellules électrochimiques et les protocoles de tests utilisés sont également présentés. Trois types de cellules ont été étudiés : des piles bouton, des *pouch cells* et des cellules commerciales 18650.

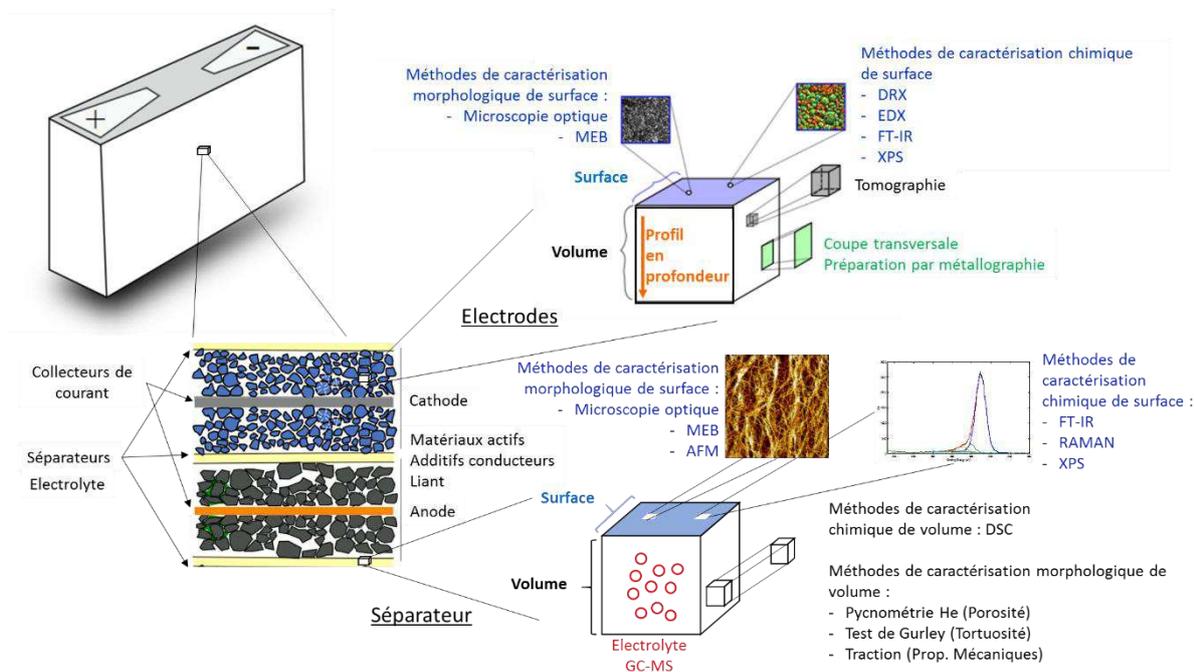


Figure 1 : Schéma introductif des techniques de caractérisation en volume et en surface utilisées, adaptation [1]

II. Protocoles de désassemblage

II.1. Tomographie à rayons X

Avant toute ouverture, les batteries 18650 ont été scannées par tomographie à rayons X en utilisant une machine NANOTOM 180S Phoenix (GE Technology). Les batteries ont subi des rotations de 360 ° selon leur axe longitudinal pendant que 1500 projections ont été effectuées. Ces images sont réalisées par un focus tube opérant à 120 kV et 130 μ A. L'échantillon et le détecteur sont positionnés de telle façon à avoir une résolution de 24,42 μ m pour un pixel pour la haute résolution de l'image.

Les images de l'intérieur de la cellule, comme présentées à la Figure 2, permettent d'identifier son design interne via :

- le nombre de spires,
- la présence ou non d'un noyau central appelé mandrin,
- le nombre et le positionnement des languettes de connexion aux bornes et,
- les organes de sécurité sous le capot supérieur

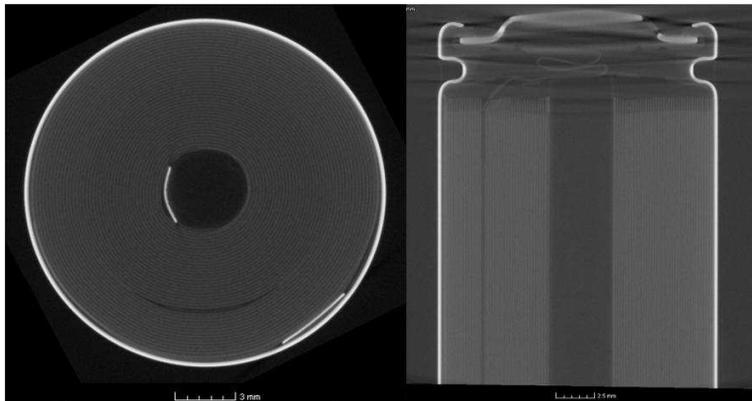


Figure 2 : Images en tomographie X d'un élément 18650 (PHET G/LFP)

Les images en tomographie X d'un élément vieilli peuvent mettre en évidence la présence de bulles de gaz, avec l'écartement visible des spires dans l'enroulement, ou la pliure de certaines spires au cœur de l'enroulement, signe d'une augmentation des contraintes mécaniques internes (accroissement de l'épaisseur des électrodes, présence de gaz [2]).

II.2. Méthodologie de désassemblage

Afin d'effectuer toutes les analyses *post-mortem* permettant de comprendre les phénomènes de dégradation d'une cellule électrochimique, il est nécessaire d'effectuer un désassemblage qui consiste en l'ouverture de la cellule et la séparation des composants internes (séparateur, électrodes

et électrolyte) puis leur échantillonnage. Ces démontages d'éléments ont eu lieu pour différents formats, pile bouton, *pouch cell* et cylindrique 18650 (diamètre de 18 mm et hauteur de 65 mm). Le démontage est réalisé dans une boîte à gant sous atmosphère inerte (teneur en H₂O et O₂ inférieure à 1 ppm). Les composants internes sont conservés en boîte à gant afin de préserver leur état et ainsi éviter toute modification au contact de l'air et/ou d'humidité. Lorsque certaines analyses ou lavage requièrent une remise à l'air de l'échantillon, les échantillons sont sortis de la boîte à gants pour effectuer les opérations nécessaires puis remis en boîte à gants.

II.2.1. Démontage d'une pile bouton

Concernant les piles boutons, elles sont desserties en boîte à gants à l'aide d'une désertisseuse manuelle de marque HOHSEN, dont la photo est, entre autre, présentée à la Figure 3. Elles peuvent être desserties indifféremment chargées ou déchargées. Ici, il a été choisi de les dessertir chargées afin de constater visuellement l'état de lithiation plus ou moins homogène de l'électrode de graphite. En effet, lorsque celle-ci est lithiée, elle prend une teinte dorée, comme on peut le voir sur la Figure 3. Les différents éléments de la pile bouton sont séparés en prenant soin de retirer délicatement le séparateur et les électrodes qui sont souvent légèrement collés après vieillissement. Ils sont ensuite plongés dans un bain de DMC pendant 1 minute environ. Cette opération est répétée une seconde fois. Après avoir enlevé le DMC souillé, le flacon contenant les éléments est introduit entrouvert dans le petit sas de la boîte à gants pour qu'il sèche sous vide dynamique à température ambiante pendant quelques minutes. Enfin, l'élément est de nouveau rentré en boîte à gants et conservé sous argon avant toute analyse. Ce protocole est inspiré de la littérature [1], [3].

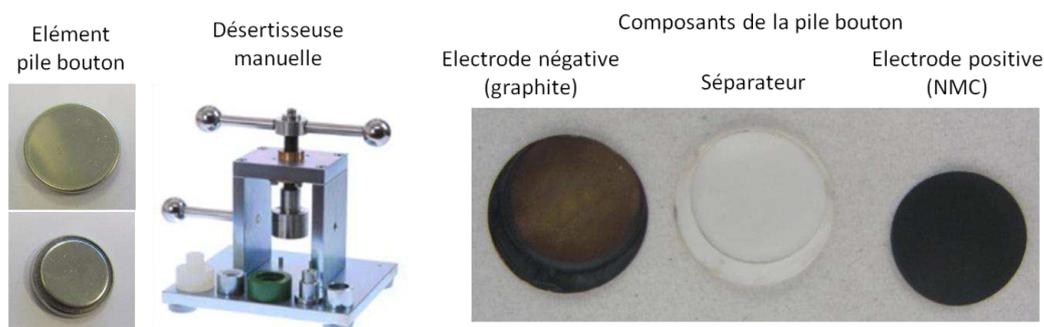


Figure 3 : Photos du démontage d'une pile bouton

Classiquement, les électrodes et le séparateur sont rincés par simple trempage dans la DMC afin de s'affranchir de la présence du sel de lithium, des solvants les moins volatils tels que l'EC et, dans le cas d'élément vieillis, de produits de décomposition de l'électrolyte. Tous ces composés pourraient en effet complexifier les analyses de caractérisation. Cependant, pour le séparateur et afin d'être

tout à fait sûr que sa porosité soit pleinement dégagée de tous ces composés, un autre protocole a spécialement été mis en place. Celui-ci est décrit plus loin (II.3.).

II.2.2. Démontage d'un élément en format pouch cell

Le terme *pouch cell* est un terme anglais qui est utilisé dans le domaine des batteries pour désigner une cellule en sachet souple étanche. Le démontage d'un élément de type *pouch cell* est effectué en boîte à gants par découpe du sachet avec des ciseaux céramique afin d'éviter tout risque de court-circuit lors de la découpe du côté thermoscellé où se trouvent les bornes. Les composants sont

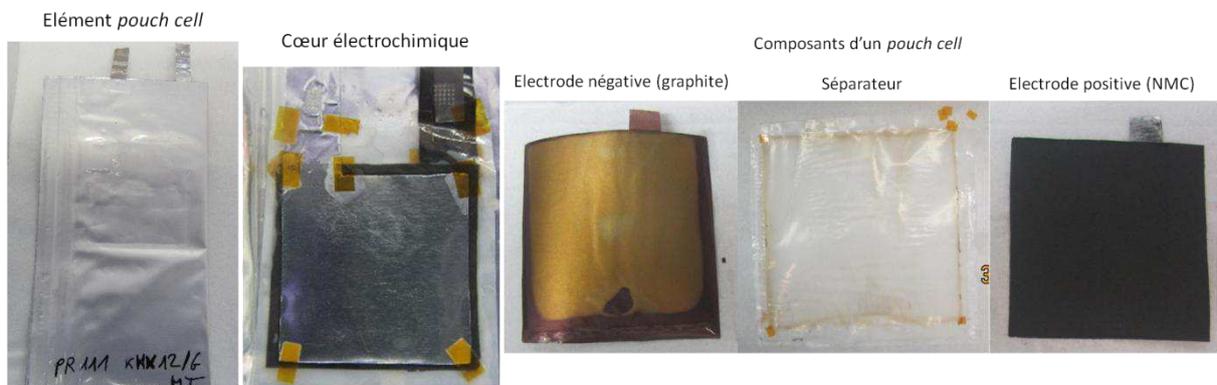


Figure 4 : Photos du démontage d'un élément pouch cell

ensuite facilement séparés comme le montrent les photos de la Figure 4.

II.2.3. Démontage d'un élément cylindrique

Les éléments 18650 ont toujours été démontés à l'état déchargé pour des raisons de sécurité, d'une part, et pour les caractériser à un état de charge identique, qu'ils soient neufs ou vieillis, d'autre part. La décharge finale a été effectuée à courant constant (CC) à faible régime de courant (C/10) jusqu'à la tension nominale de fin de décharge puis avec maintien de cette tension (CV) jusqu'à ce que le courant soit inférieur à la valeur de C/50. L'enjeu est de limiter l'impact d'une éventuelle surtension pendant la phase à courant constant. Cette surtension est associée à une augmentation de la résistance interne si l'élément est fortement dégradé. La décharge en deux étapes CC-CV assure que l'élément est bien dans un état pleinement déchargé. Ces notions sont par ailleurs plus amplement définies dans ce même chapitre à la partie III.3.2.

La Figure 5 présente les différentes étapes d'un démontage type d'un élément cylindrique 18650. Il faut commencer par la découpe des deux extrémités du godet puis de lui-même sur toute sa hauteur afin d'extraire le bobineau. Les électrodes positive et négative, constituées de deux

bandes uniques enroulées entre un séparateur, sont déroulées avec précaution pour éviter tout contact direct d'une électrode sur l'autre et donc un court-circuit. Le séparateur et les électrodes

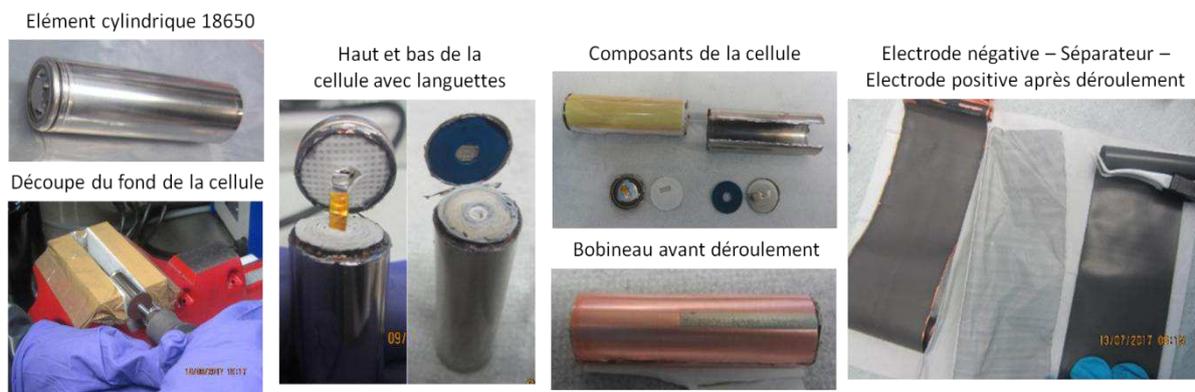


Figure 5 : Photos des étapes du démontage d'un élément cylindrique 18650

sont ainsi récupérés et échantillonnés.

II.3. Méthodologie de lavage du séparateur

Avant de caractériser les séparateurs, un protocole de lavage a été mis au point afin d'enlever toutes traces d'électrolyte de manière certaine. En effet, après démontage, la plupart des solvants s'évaporent mais les moins volatils restent imprégnés dans le séparateur, notamment l'EC, qui est solide à température ambiante. A cela s'ajoute le fait qu'il puisse rester des traces du sel de lithium ou des produits de dégradation de l'électrolyte après vieillissement. Deux méthodes de lavage ont donc été utilisées.

II.3.1. Lavage simple par trempage

La première méthode consiste en un lavage simple au carbonate de diméthyle (DMC), à température ambiante, sous sorbonne, en deux fois 12 heures, avec changement de la solution de lavage.

II.3.2. Lavage au Soxhlet

La deuxième méthode est plus sévère et consiste en un lavage continu, toujours à l'air. Pour ce faire, un montage de type Soxhlet présenté en Figure 6 a été utilisé [4]. Le solvant, ici du DMC, est placé dans le ballon et est porté à sa température d'ébullition de 90 °C. Le solvant s'évapore et passe alors par le conduit de droite pour venir se condenser au contact du réfrigérant et retomber sur l'échantillon placé dans le filtre. Par ce biais, l'échantillon est arrosé de DMC pendant 48 heures. Lorsque le niveau du liquide dans le tube contenant le filtre atteint le niveau haut, il se vidange par le

passage de gauche et repart dans le ballon. Bien que le lavage se fasse à l'air, l'échantillon une fois lavé est remis en boîte à gant afin d'éviter toute forme de pollution.

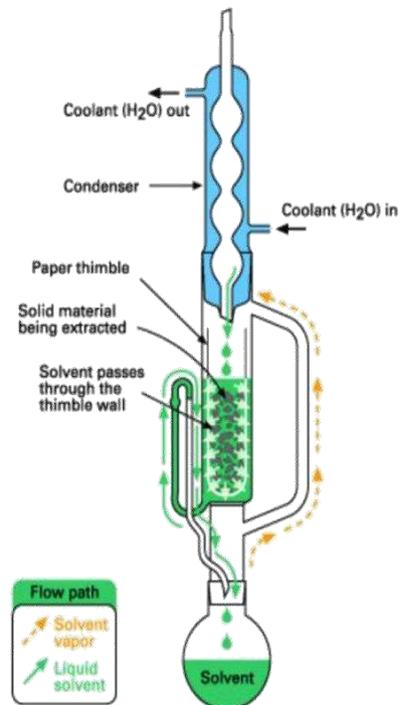


Figure 6 : Schéma de principe d'un montage Soxhlet [4]

Ce dernier type de lavage a été utilisé dans toutes les études sur les séparateurs vieillissés et sera comparé avec le lavage simple dans le chapitre 4 sur les séparateurs provenant de cellules commerciales.

III. Caractérisations des séparateurs

L'ensemble des caractérisations réalisées sur le séparateur est répertorié dans le Tableau 1. Chaque technique de caractérisation est présentée ensuite.

Tableau 1 : Techniques de caractérisation mises en œuvre pour le séparateur

Type	Technique	Mesure	Passage à l'air
Morphologique	Pycnométrie à l'hélium	Pourcentage de volume poreux (%)	Oui
	Test du Gurley	Temps de passage d'un volume d'air (s)	Oui
	MEB	Images 2D de la surface	Oui pour le dépôt de carbone
	AFM	Images 3D de la surface	Oui pour le lavage au Soxhlet
	Machine de traction	Elongation et contrainte à rupture (MPa)	Oui
Physico-chimique	FTIR	Liaisons chimiques	Ech. <i>post mortem</i> : Non sauf si lavage au Soxhlet
	XPS		
	EDX (sonde associée au MEB)	Analyse élémentaire	Sép. commerciaux neufs : Oui
	Raman	Liaisons chimiques	Oui
	DSC	Détermination de la température de fusion (°C)	Oui
Electrochimique	Spectroscopie d'impédance électrochimique	Conductivité ionique de l'électrolyte et du système séparateur/électrolyte (mS/cm)	Ech. <i>post mortem</i> : Non sauf si lavage au Soxhlet Sép. commerciaux neufs : Oui
	Formule mathématique nécessitant la mesure par impédance	Nombre de MacMullin et tortuosité	N.A.*
	Test C-rate : Cycles de charge/décharge en pile bouton	Capacité en décharge à différents régimes de courant (%)	Ech. <i>post mortem</i> : Non sauf si lavage au Soxhlet Sép. commerciaux neufs : Oui

* N.A. : Non Approprié

III.1. Caractérisations morphologiques

III.1.1. Pycnométrie à l'hélium

La pycnométrie à l'hélium permet de connaître la densité du séparateur et par extension avoir une valeur approchée de sa porosité. Pour rappel, la porosité est définie par le rapport entre le volume libre (V_{libre}), le volume des pores d'un matériau, et le volume total (V_{total}) de celui-ci. Le pycnomètre

utilisé pour ces travaux est un AccuPyc II 1340 de la société Micromeritics. Cette technique consiste à placer un échantillon de dimension géométrique connue et donc de volume connu ($V_{\text{géométrique}}$) dans une cuve qui est ensuite remplie d'hélium par le pycnomètre. Le pycnomètre effectue tout d'abord 150 purges puis il mesure le volume injecté dans la cuve dont le volume est connu (ici 10 cm^3). La machine effectue cette étape 100 fois afin de moyenniser la mesure. Par soustraction, elle donne le volume du squelette de l'échantillon ($V_{\text{mesuré}}$). Il est alors possible pour la machine de calculer directement la masse volumique de l'échantillon (d en mg/cm^3) car sa masse (m en mg) est demandée avant le test. La formule de la masse volumique utilisée est alors :

$$d = \frac{m}{V_{\text{mesuré}}}$$

Le pourcentage de porosité est calculé en appliquant la formule suivante :

$$\text{Porosité (\%)} = \frac{V_{\text{géométrique}} - V_{\text{mesuré}}}{V_{\text{géométrique}}} * 100 = \frac{V_{\text{libre}}}{V_{\text{total}}}$$

Cette méthode utilisant l'hélium permet d'avoir une très bonne évaluation du volume du squelette de l'échantillon car cette petite molécule (rayon de Van Der Waals = 140 pm) peut se positionner dans les moindres pores (rappelons que le diamètre moyen d'un pore pour un séparateur est inférieur à $1 \mu\text{m}$ [5]). Cependant cette technique requiert une assez grande quantité d'échantillon puisqu'il faut remplir au minimum le tiers de la cuve. Par ailleurs, cette technique n'endommage pas l'échantillon qui peut donc être réutilisé pour d'autres tests.

III.1.2. Test du Gurley

La mesure au Gurley est associée à la perméabilité à l'air du séparateur. L'équipement et son fonctionnement est présenté dans la Figure 7. Grâce à cet appareil, il est possible de mesurer le temps nécessaire pour faire passer un volume d'air connu (ici 10 cm^3) à travers l'échantillon et cela avec une pression constante et connue (ici fixée par la machine à $1,22 \text{ kPa}$). Cette valeur reflète donc, pour une épaisseur donnée, la porosité et aussi la tortuosité des pores présents. Afin de pouvoir comparer des séparateurs d'épaisseurs variables, les comparaisons sont faites sur la valeur de perméabilité mesurée divisée par l'épaisseur de l'échantillon.

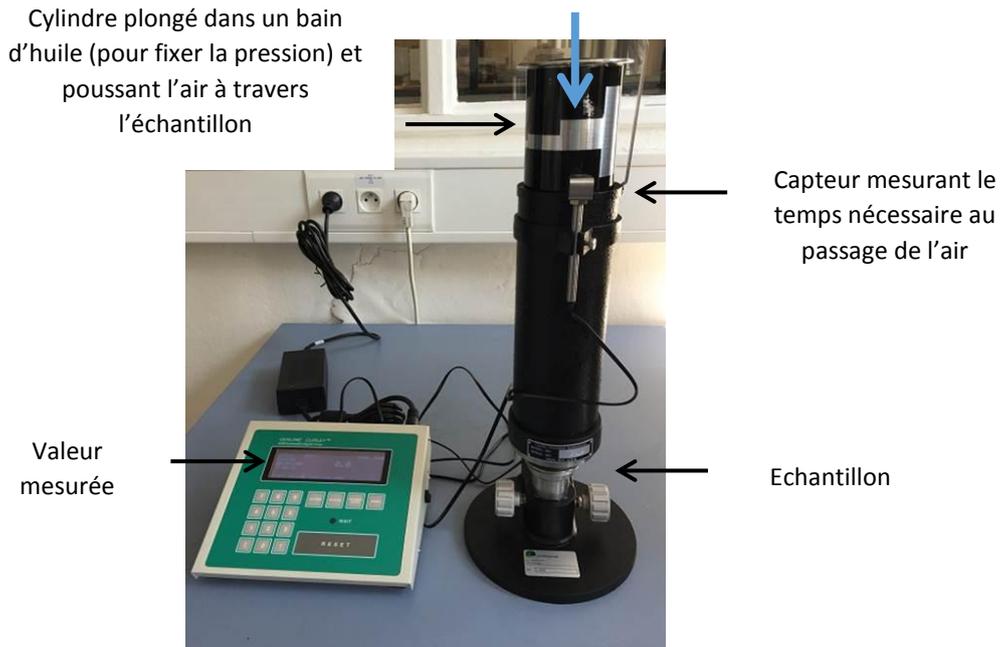


Figure 7 : Equipement du test du Gurley et description de son mode de fonctionnement

III.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations de surface ont été effectuées au microscope électronique à balayage (MEB) équipé de l'EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Toutes les images ont été obtenues sur le MEB LEO 1530 Gemini de la société allemande Zeiss. Typiquement, les conditions d'observation standard consistent en une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 5 kV (résolution de 2,5 nm) et une distance de travail d'environ 8 mm mais certains échantillons peuvent requérir des conditions légèrement différentes. Ces paramètres sont donc toutefois susceptibles de changer légèrement d'un cliché à l'autre mais sont toujours visibles sur chacun d'entre eux. Les clichés n'ont subi aucun traitement d'image.

Du fait de leur caractère isolant, l'observation des séparateurs par MEB nécessite de « métalliser » la surface de ceux-ci. Ce procédé consiste à réaliser un dépôt d'une très fine couche de carbone amorphe par évaporation sous vide afin de rendre la surface conductrice. Les clichés présentés dans le manuscrit ont été obtenus après métallisation.

III.1.4. Microscopie à force atomique (AFM)

Des observations de surface très précises ont été obtenues par microscopie à force atomique sur une machine Dimension ICON de Brüker. Cette machine est installée dans une boîte à gants (MBraun) avec des taux d'oxygène et d'eau inférieurs à 0,1 ppm. Le *PeakForce Tapping* a été utilisé avec la

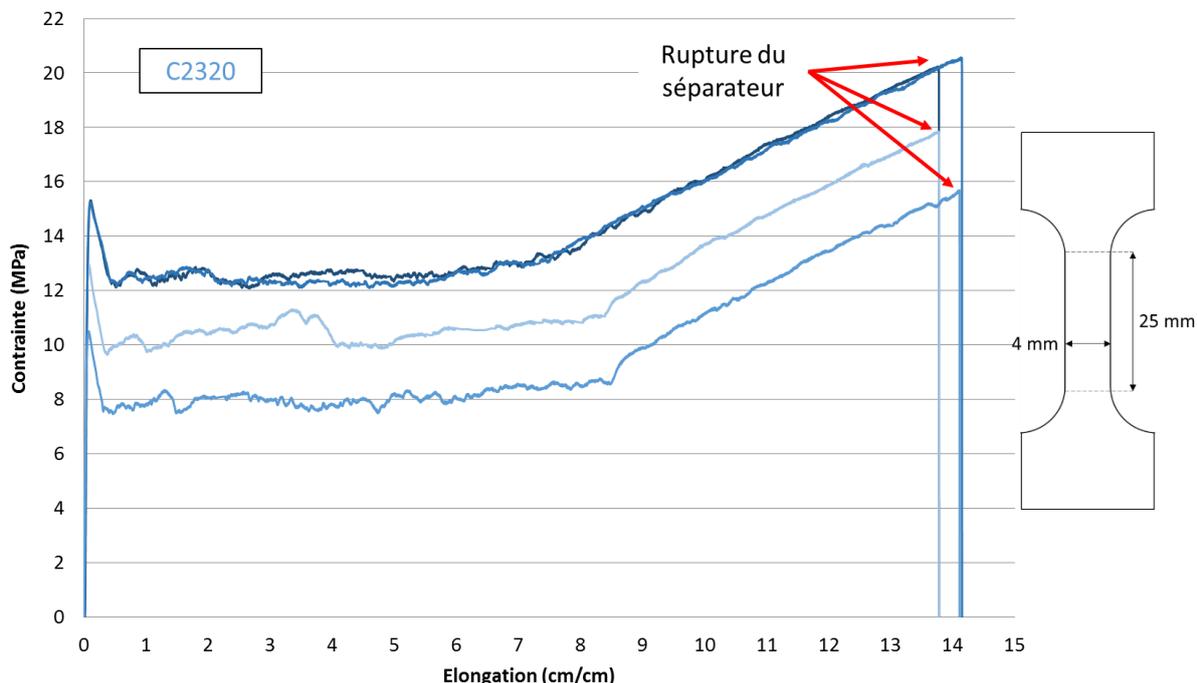
pointe « ScanAsyst-Air » (Brüker) avec une rigidité nominale de 0,4 N/m. La procédure de calibration en modulation de fréquences, incluant la calibration de la sensibilité de la photodiode et du scanner en Z, suit les recommandations de Brüker pour le *PeakForce Tapping*. Le point de consigne de la « PeakForce » est de 500 pN.

Les clichés de microscopie par force atomique ont été réalisés en collaboration avec le LETI sur la plateforme de nanocaractérisation (PFNC) à MINATEC par Denis Mariolle, ingénieur-chercheur au CEA Grenoble (LETI/DTSI).

III.1.5. Banc de traction et essais mécaniques

Les séparateurs ont également été caractérisés de façon à connaître leurs propriétés mécaniques. Des essais de traction ont ainsi été menés afin de mesurer l'élongation et la contrainte à ruptures du séparateur et cela dans le sens machine et dans le sens transverse du fait de la possible anisotropie de la structure du séparateur. Ces essais de traction ont été réalisés sur des échantillons de forme haltère découpés à l'aide d'un emporte-pièce de format H4 (longueur utile = $l_0 = 25$ mm ; largeur utile = 4 mm). De plus, seules des machines de traction ayant un capteur assez sensible (ici le capteur est de 50 N) peuvent être utilisées pour mesurer la déformation et la contrainte appliquée au séparateur. La vitesse d'élongation a été fixée à 50 mm/min d'après divers essais réalisés sur des matériaux polymères similaires. Bien que cette vitesse de déformation soit plutôt élevée pour ce type d'essais, elle est justifiée par le fait qu'ainsi les tests ont été plus répétables et ont donc permis d'obtenir une incertitude plus faible. Enfin, cette machine est placée en salle anhydre, ce qui permet un contrôle optimal de l'humidité mais aussi et surtout de la température. Des variations de température pourraient en effet provoquer des écarts sur les mesures effectuées.

La Figure 8 montre un exemple de mesure de contrainte et d'élongation à rupture ainsi que la forme haltère de l'éprouvette de traction utilisée.



Il faut par ailleurs noter qu'il a été choisi de ne pas procéder à des tests de perforation du séparateur. Ce test est sensé tester la résistance du séparateur à la poussée dendritique. Cependant, il a semblé qu'une évaluation du court-circuit par croissance de dendrites de lithium en cellule complète était plus pertinente. Cette étude est présentée dans le Chapitre 5 du manuscrit.

III.2. Caractérisations physico-chimiques

III.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (FT-IR)

L'analyse la plus couramment utilisée au laboratoire pour connaître la composition chimique d'un composé (liquide ou solide) est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (en anglais *Fourier Transform InfraRed spectroscopy* soit FT-IR). Elle permet de mesurer l'absorption de lumière d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Cette technique permet de connaître les liaisons chimiques présentes au sein d'un échantillon. Il est possible ainsi de remonter aux molécules présentes et ainsi de recouper les informations obtenues par d'autres techniques.

Cette technique peut être utilisée en transmission ou bien en réflexion avec un module ATR (pour *Attenuated Total Reflectance*). Dans le premier cas, le rayon IR passe au travers de l'échantillon et renseigne donc sur la composition de toute l'épaisseur du séparateur. Dans le second cas, le rayon

ne pénètre que de façon très superficielle et analyse donc uniquement l'extrême surface de l'échantillon. Cette méthode est utile notamment pour l'analyse des éventuels revêtements ou couches de surface des séparateurs.

Ici, les analyses ont été réalisées via un spectromètre Thermofisher Nicolet 6700 avec module ATR (diamant-saphir). Chaque spectre a été obtenu en moyennant 64 scans sur une plage de mesure entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres ont été traités par le logiciel OMNIC qui contient une base de données de spectres de référence d'un très grand nombre de composés purs qui a permis d'identifier la nature des polymères constituant les séparateurs étudiés.

III.2.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a permis d'analyser la surface des séparateurs sans aucune préparation et à l'air. Les spectres ont été obtenus en rétrodiffusion grâce à un spectromètre Raman Renishaw. Le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon utilisant un objectif 100 x (0,9 NA (ouverture numérique)) avec un diamètre de $1\text{ }\mu\text{m}$. La longueur d'onde excitatrice est de 785 nm avec une puissance de laser d'environ 1 mW. Les spectres ont ensuite été analysés en utilisant le logiciel WiRE 4.0. Il faut noter qu'en spectroscopie Raman, aucune base de données de spectres de référence de composés purs n'est présente avec le logiciel, il faut donc procéder pas à pas par comparaison avec des composés connus.

L'analyse des séparateurs en spectroscopie Raman a été réalisée en collaboration avec Denis Rouchon, ingénieur-chercheur au CEA Grenoble (LETI/DTSI) sur la PFNC.

III.2.3. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

Cette technique de spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS pour *X-ray photoelectron spectroscopy*) permet de sonder les éléments de surface, leurs liaisons chimiques et leur concentration pour en déduire la composition chimique de la surface de l'échantillon. La profondeur d'analyse oscille entre 3 nm et 10 nm. Cette technique se base sur l'irradiation de l'échantillon par des photons X d'énergie $h\nu$ qui engendre l'ionisation de ses atomes. Cette énergie permet de casser des liaisons, c'est l'énergie de liaison notée E_b , et l'énergie restante est transférée à l'électron sous forme d'énergie cinétique, notée E_c . C'est cette énergie qui est mesurée par le détecteur et qui permet de remonter à l'énergie de liaison $E_b = h\nu - E_c$, cette dernière étant caractéristique des atomes émetteurs et des liaisons chimiques.

Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre ULVAC PHI 5000 VersaProbe II, utilisant un rayonnement de rayons X Al K α monochromatique (1486,6 eV) focalisé de 100 μm . La pression résiduelle au sein de la chambre d'analyse est de 7×10^{-8} Pa. Les spectres de survol ont été obtenus sur une gamme spectrale allant de 0 eV à 1200 eV avec une énergie de passage de 117 eV, correspondant à une résolution en énergie de 1,6 eV et un temps d'acquisition de 0,5 s/eV. L'analyse spectrale en haute résolution a été effectuée avec une énergie de passage de 23 eV, obtenant ainsi une résolution de 0,4 eV. Tous les spectres ont été réajustés en mettant le maximum d'intensité du pic du carbone 1s à une énergie de liaison de 285 eV. Les spectres XPS ont été modélisés via le logiciel casaXPS en supposant un background « Shirley » et les pics modélisés des spectres expérimentaux ont été défini par une combinaison de distributions gaussiennes (80 %) et laurentiennes (20 %).

L'obtention des spectres par spectroscopie photoélectronique à rayons X a été possible grâce au DTNM et la plateforme de nanocaractérisation (PFNC) à MINATEC et l'aide d'Anass Benayad, ingénieur-chercheur au CEA Grenoble (LITEN/DTNM).

III.2.4. Analyses EDX

Le microscope électronique à Balayage qui a été utilisé est équipé pour effectuer des analyses dispersives en énergie de rayons X (EDX). Il est alors possible de faire une analyse élémentaire en surface des échantillons car l'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique. Dans le cas des séparateurs étudiés, elle peut permettre de détecter d'éventuels résidus d'électrolyte par exemple ou de métaux (présence de cuivre par poussée dendritique par exemple).

Sur les électrodes, il est possible d'observer des métaux pouvant provenir de la dissolution de la matière active d'une électrode, comme le fer dans le cas d'une électrode en LFP. A noter que le lithium n'est pas détectable par les sondes EDX classiques car ses rayonnements ne sont pas assez énergétiques. Ainsi, seuls les éléments plus lourds que le bore sont identifiables.

III.2.5. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (ou en anglais *Differential Scanning Calorimetry* soit DSC) a été effectuée sur une DSC131 EVO de chez SETARAM afin de déterminer la (ou les) température(s) de fusion du (ou des) polymère(s) des séparateurs étudiés et d'ainsi en déduire leurs compositions chimiques. En effet, lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de

phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence, c'est cette quantité qui est mesurée par la machine. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. La fusion d'un matériau, par exemple, va entraîner l'absorption de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. C'est une transition de phase endothermique car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système. En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage peut donc mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Cette technique peut également être utilisée pour observer des changements de phase plus ténus, comme les transitions vitreuses.

Cette technique destructive requiert une masse d'environ 20 mg d'échantillon placée dans une cuve d'aluminium de 30 μ L qui est analysée sous flux d'argon entre 20 °C et 230 °C avec une rampe en température de 5 °C/min. Par ailleurs, il aurait été possible de déterminer la température de transition vitreuse des polymères (ou en anglais glass transition soit T_g) et de voir une éventuelle évolution après vieillissement. Malheureusement, la machine utilisée ne permet de descendre en température que jusqu'à -50 °C, ce qui est insuffisant pour caractériser des polymères tels que le PE dont la température de transition vitreuse est d'environ -110 °C.

III.3. Caractérisations électrochimiques

III.3.1. Bancs de test

L'ensemble des tests électrochimiques sur pile bouton a été réalisé sur des potentiostats-galvanostats Bio-Logic MPG2 ou VMP3 ([-5 V, +5 V], 400 mA max) disposant de la fonction impédance. Ce banc de cyclage est géré par le logiciel de test EC-LAB.

Les tests en éléments 18650 ont été effectués sur un banc Arbin ([-5 V, +5 V], 5 A max).

III.3.2. Protocole de charge et de décharge

Les protocoles de charge et/ou de décharge se font en deux étapes successives, comme l'indiquent les schémas de la Figure 9.

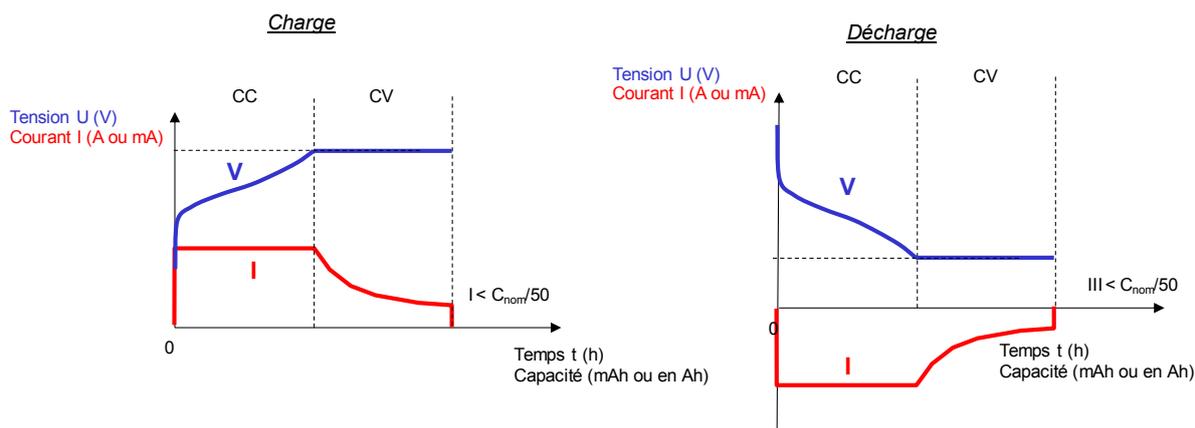


Figure 9 : Etapes des protocoles de charge et de décharge

La première étape consiste en l'application d'un courant constant (CC) jusqu'à l'obtention d'une valeur de tension seuil fixée comme critère d'arrêt. La deuxième sert de régulation de la tension à une valeur constante (CV) correspondant à la tension seuil de l'étape précédente jusqu'à ce que le courant soit inférieur à une valeur seuil fixée comme critère d'arrêt. Cette deuxième étape peut être appelée par son équivalent anglais : *floating*.

III.3.3. Test en pile bouton complète

L'assemblage des piles boutons (format CR2032) se fait en boîte à gants sous argon permettant de manipuler les électrodes, le séparateur et l'électrolyte ainsi que les composants métalliques dans une atmosphère anhydre. Les boîtes à gants sont ainsi toujours maintenues à des taux d'eau et de dioxygène inférieurs à 0,1 ppm.

Après avoir déposé le joint dans le grand capot, une cale en acier inoxydable d'épaisseur variable selon les configurations est posée dans le fond, l'électrode positive est ensuite positionnée. Il est nécessaire que celle-ci soit le plus au centre de la cale afin d'être parfaitement centrée sur le séparateur à étudier en vieillissement ou en performance. L'électrode positive est découpée en un disque de diamètre de 1,4 cm (surface 1,54 cm²), tandis que l'électrode négative a un diamètre de 1,6 cm (surface 2,01 cm²). L'électrode positive est ainsi assurée d'être caractérisée pleinement en vis-à-vis de l'électrode négative, même dans le cas où elle se décalerait lors de l'assemblage. A noter que le séparateur a un diamètre de 1,65 cm, légèrement supérieur à l'électrode négative, ce qui permet de réduire le risque de court-circuit en cas de décalage des électrodes.

Après la mise en place de l'électrode positive, le séparateur est ensuite posé sur l'électrode de sorte à la recouvrir totalement. Un volume de 150 µL d'électrolyte est ensuite ajouté à l'aide d'une micropipette. L'électrolyte standard utilisé au cours de cette thèse est le LPX. Il est composé

d'un mélange de trois solvants EC:DMC:EMC (1:1:1 en masse) et le sel de lithium est LiPF_6 en concentration de 1 M. Il a été notamment choisi pour son absence d'additif ce qui permet de ne pas complexifier les mécanismes de dégradation qui pourraient se surimposer aux mécanismes de dégradations associées aux réactions électrochimiques associées aux électrodes elles-mêmes. Après avoir ajouté l'électrolyte, l'électrode négative est placée avec précaution sur le séparateur. Une cale d'épaisseur variable est déposée puis un ressort est ajouté pour assurer une pression constante sur le système électrochimique lors des tests de charge/décharge. Enfin le petit capot est ajouté. La pile est alors sertie à l'aide d'une sertisseuse manuelle de marque HOHSEN ce qui permet d'écraser la bordure du grand capot sur le joint d'étanchéité présent de part et d'autre de la bordure du petit capot et ainsi d'étanchéifier la pile. Elle peut ainsi être manipulée hors de la boîte à gant pour subir les tests électrochimiques.

L'empilement d'une pile bouton complète est décrit par le schéma de la Figure 10.



Figure 10 : Schéma de l'assemblage d'une pile bouton complète

En configuration pile bouton complète, deux types de test ont été réalisés, soient des tests en vieillissement calendaire, soient des tests en performances (C-Rate).

III.3.3.1. Test en vieillissement calendaire

Les tests en vieillissement calendaire ont été réalisés en assemblant des piles bouton complètes avec différents types de séparateurs associés à un système d'électrodes G/LFP ou G/NMC et à un même électrolyte, le LPX. Ainsi, l'électrode positive choisie est, soit une électrode $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC), soit une électrode LiFePO_4 (LFP) et l'électrode négative du graphite. L'électrolyte est un mélange EC:DMC:EMC (1:1:1 en masse) avec une concentration en LiPF_6 de 1 M. Cinq cycles de formation de charge-décharge ont été effectués avant le lancement des tests en calendaires. Le même protocole a

été appliqué après vieillissement pour quantifier l'état de santé des cellules. Les séparateurs extraits de ces différentes cellules ont été caractérisés suivant le panel de caractérisation décrits ci-dessus et électrochimiquement.

III.3.3.2. Test en performances (C-rate)

Les tests en performances C-rate ont été réalisés en assemblant des piles bouton complètes avec des séparateurs neufs ou ayant été vieillis. L'assemblage est réalisé avec les mêmes électrodes et le même électrolyte, de sorte que n'importe quelle différence observée ne soit imputable qu'au séparateur. Ainsi, l'électrode positive choisie est une électrode de $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC), l'électrode négative du graphite et l'électrolyte un mélange EC:DMC:EMC (1:1:1 en masse) avec une concentration en LiPF_6 de 1 M. 5 cycles de formation de charge-décharge sont effectués entre 2,7 V et 4,2 V à C/10 (sans *floating*) à 25 °C au début du test en performance. Le test de performances C-Rate consiste en la répétition de cycles de charge/décharge à 25 °C. Le cycle de charge est effectué à un régime de courant de C/10 jusqu'à atteindre le seuil de tension spécifié puis au maintien en tension limité par le courant tel que $I \leq C/50$ (étape de *floating*). Les cycles de décharge sont effectués avec des régimes de courant croissants : C/10, C/5, C/2, C, 2C, 4C, 8C, puis C/5, C/10 (sans application d'un *floating*). Chaque étape de charge/décharge à un régime donné est répétée 5 fois. La valeur de capacité en décharge obtenue à la 5^{ème} décharge à C/10 est la capacité de référence pour le calcul de SOC. Ce test permet d'obtenir des informations sur le transport du lithium entre les deux électrodes et à travers le séparateur.

III.3.3.3. Test en pile bouton cale/cale pour mesure de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance (GEIS)

Le test d'impédance est appelé GEIS pour *Galvanostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Le séparateur est positionné entre deux cales inox de 1000 μm de chaque côté dans l'électrolyte LPX déjà mentionné plus haut. Par ce montage, l'impédance de la pile est mesurée par application d'un courant sinusoïdal de faible amplitude. Ici, la variation du courant appliquée est de $\pm 0,8$ mA à des fréquences allant de 1 MHz à 100 mHz. La mesure de tension résultante permet de déterminer les parties réelle Z' et imaginaire Z'' de l'impédance, reportées dans un diagramme de Nyquist ($-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$). Le système se comporte alors comme un circuit RC en série. La valeur de l'impédance vaut donc :

$$Z = R + \frac{1}{j * \omega * C}$$

Aux hautes fréquences, c'est-à-dire pour $\omega = 2.\pi.f$ élevé, la valeur de l'impédance peut s'approximer par $Z \approx R$. La valeur de la résistance du système électrolyte-séparateur se lit donc là où la courbe passe par l'axe $-\text{Im}(Z) = 0$. Il est possible ensuite de remonter à la valeur de la conductivité grâce à la formule suivante :

$$\sigma = \frac{E\rho_{\text{sép}}}{\text{Re}(Z) * S_{\text{sép}}}$$

Avec σ la conductivité en S.cm^{-1} , $E\rho_{\text{sép}}$ l'épaisseur du séparateur en cm, $S_{\text{sép}}$ la surface du séparateur en cm^2 et $\text{Re}(Z)$ la partie réelle de l'impédance pour $\text{Im}(Z) = 0$ en Ω .

L'assemblage réalisé pour obtenir la valeur de la conductivité du système électrolyte/séparateur est présenté en Figure 11 (a).

La mesure de la conductivité de l'électrolyte seul est obtenue de façon similaire mais avec un anneau de PE permettant de fixer l'écartement entre les deux cales métalliques, comme le montre la Figure 11 (b).

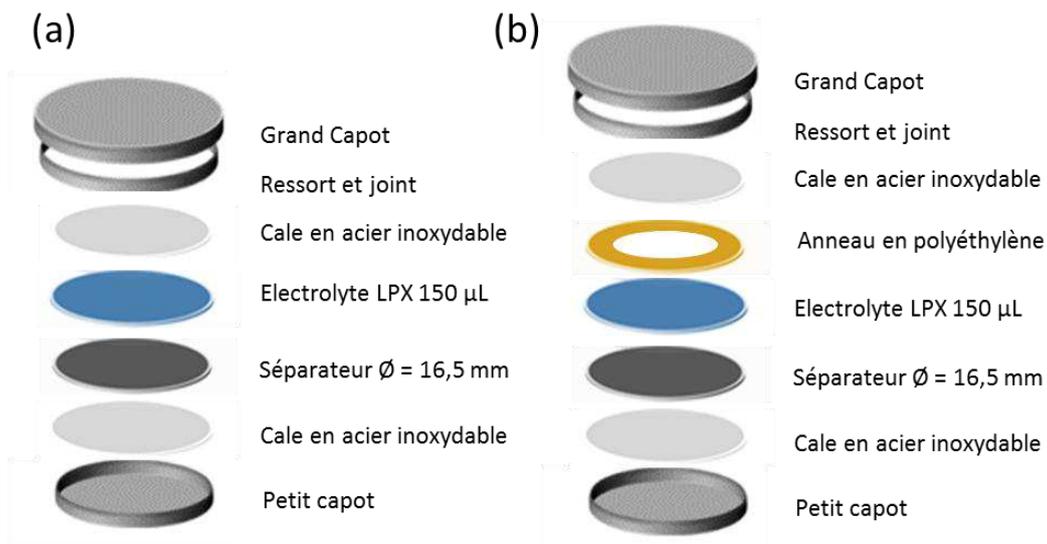


Figure 11 : Schéma de l'assemblage d'une pile bouton cale/cale pour mesure de la conductivité du système électrolyte/séparateur (a) et électrolyte seul (b)

Une fois la conductivité de l'électrolyte et du système séparateur/électrolyte connue, il est possible d'accéder au nombre de MacMullin et à la tortuosité.

Le nombre de MacMullin correspond au rapport suivant :

$$N_m = \frac{\rho_{\text{séparateur} + \text{électrolyte}}}{\rho_{\text{électrolyte}}}$$

Avec ρ la résistivité.

Sachant que la résistivité est l'inverse de la conductivité le calcul de cette grandeur est possible. Son calcul suppose que le séparateur soit complètement imprégné par l'électrolyte. Ce

nombre est alors indépendant de la composition de l'électrolyte utilisé et de la température mais est associé à l'épaisseur du séparateur.

Ce nombre adimensionnel est couramment utilisé pour sélectionner un séparateur et permet de décrire sa contribution à la résistance ohmique de la cellule. En effet, la présence du séparateur augmente la résistance effective de l'électrolyte d'un facteur 4 voire 5. En théorie, les séparateurs utilisés dans des batteries lithium-ion dédiées aux applications de forte puissance ont des nombres de MacMullin d'environ 8. Pour les véhicules électriques ou hybrides, à l'inverse, le nombre de MacMullin est plus faible dans une optique de sécurité et de durée de vie [5].

Par ailleurs, il permet aussi de remonter à une valeur de tortuosité. En effet, si le réseau de pores du séparateur est assimilé à un réseau de pores granulaires, la formule suivante peut être appliquée :

$$\tau = \sqrt{N_m * \varepsilon} = \frac{l}{l_0}$$

avec τ la tortuosité, N_m le nombre de MacMullin et ε la porosité [5]. Pour rappel, la tortuosité est le rapport entre le chemin réellement parcouru (l) et le chemin fictif s'il pouvait être une simple droite (l_0), ici équivalent à l'épaisseur du séparateur.

IV. Caractérisations des autres composants internes

IV.1. Composition chimique de l'électrolyte par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS)

Cette technique de chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse permet d'analyser et de quantifier des produits organiques plus ou moins volatiles. Les résultats ont été obtenus via une machine Agilent 5975C Series GC/MSD utilisant le logiciel GC/MSD ChemStation.

La séparation chromatographique a été faite par une colonne à capillaires de "DB200" Trifluoropropyl-methylpolysiloxane (30 m × 0,25 mm i.d., 0,25 μ m) de SGE. 1 μ L d'échantillon dilué au 1/30^{ème} dans l'acétonitrile (ACN) a été injecté dans le chromatographe à une température de 280 °C. Le système fonctionne avec de l'hélium comme gaz porteur avec un débit dans la colonne de 1,2 mL.min⁻¹. Le programme de chauffe de la colonne est le suivant : température initiale de 40 °C pendant 4 minutes, puis la température augmente de 10 °C par minute jusqu'à 250 °C où elle est maintenue 2 minutes.

L'échantillon ainsi scindé dans la colonne à capillaires en différents composants individuels est ensuite introduit dans le spectromètre de masse ce qui permet leurs identifications en comparant leurs spectres à ceux répertoriés dans la base de données.

Le spectromètre de masse utilise le mode d'ionisation électronique dont la source ionique est à une température de 230 °C et à une tension de 70 V. La gamme détectée est comprise entre 10 et 350 m/z. Tous les produits ont été clairement identifiés avec la base de données « National Institute of Standards (NIST) 08 library ».

IV.2. Teneur en eau dans les électrolytes par mesure au Karl-Fisher

La technique Karl Fischer est une réaction de titrage basée sur l'équation de Bunsen afin de connaître la teneur en eau d'une solution, ici les électrolytes :



(R'N = base, ROH = alcool, généralement le méthanol)

L'oxydation de l'alkyl sulfite en alkyl sulfate dans la réaction (2) consomme de l'eau, qui doit venir uniquement de l'échantillon. Comme l'eau et l'iode (I₂) sont consommés en quantités stœchiométriques 1/1, la quantité d'eau dans l'échantillon original est calculée en mesurant la concentration d'I₂ restante une fois la réaction terminée. Celle-ci est mesurée en coulométrie ou volumétrie.

IV.3. Teneur en acide fluorhydrique dans les électrolytes

La teneur en acide fluorhydrique d'un électrolyte peut être mesurée par une méthode de dosage colorimétrique. Ainsi, le HF est dosé par de l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) avec comme indicateur coloré le bleu de bromothymol. Celui-ci passe du jaune transparent au bleu lorsque le pH passe de basique à acide.

IV.4. Caractérisation en capacité des électrodes positive et négative en demi-pile bouton

Des tests de charge/décharge ont été effectués afin de caractériser les capacités des électrodes des éléments après les tests de vieillissement. Ce test consiste à positionner l'électrode à étudier d'un diamètre de 14 mm en face d'une électrode de lithium métal de 16 mm de diamètre. Un séparateur classiquement utilisé au laboratoire, ici un séparateur Celgard 2400 de diamètre 16,5 mm, vient séparer les électrodes. L'électrolyte LPX (EC:DMC:EMC (1:1:1 en masse) + 1 M LiPF₆) imprègne l'ensemble des composants. Le schéma de l'assemblage est présenté Figure 12.



Figure 12 : Schéma de l'assemblage d'une demi-pile bouton

Cette configuration en demi-pile permet de disposer d'une source de lithium infinie qui permet de caractériser l'électrode sur toute sa plage de fonctionnement et de déterminer sa capacité d'insertion/désinsertion. L'objectif de ces tests en demi-pile bouton est double. Ils consistent dans un premier temps à évaluer l'état exact de lithiation des électrodes issues des éléments testés, à l'état neuf ou vieilli, considérant que l'élément a été déchargé avant son démontage. Puis, dans un second temps, ils permettent d'évaluer la capacité totale de chacune des deux électrodes. A l'état pleinement déchargé de l'élément, les ions lithium échangeables sont censés être dans l'électrode positive, l'électrode négative étant quant à elle dans un état délithié. A l'état neuf, l'état de lithiation initiale de l'électrode positive obtenue correspond à la quantité d'ions lithium consommée pour former la SEI et son évolution au cours du vieillissement à la perte des ions lithium associés aux mécanismes de dégradation. L'évolution de la capacité totale d'insertion/désinsertion des électrodes permet d'évaluer la dégradation des matériaux actifs.

Les cycles de charge et de décharge ont été effectués à régime lent dans les conditions indiquées ci-dessous.

Tableau 2 : Conditions des tests en demi-pile bouton

	LTO	LFP
Plage de potentiel	1,0 V – 2,0 V	2,0 V – 4,2 V
Charge (délithiation)	CC (C/10)	CC (C/10) CV ($I \leq C/50$)
Décharge (lithiation)	CC (C/10) CV ($I \leq C/50$)	CC (C/10)
Tests	Charge initiale + 5 cycles	Décharge initiale + 5 cycles

V. Protocoles d'étude associés à l'évaluation de la sécurité de fonctionnement

V.1. Protocole de court-circuit par poussée de dendrites de lithium en format pile bouton

De nombreux tests et protocoles ont été testés afin de recréer en pile bouton les conditions de croissance dendritique qui peuvent avoir lieu dans une batterie lithium-ion. Malheureusement, les tests avec électrode négative en graphite et électrode positive en NMC dans un électrolyte carbonaté classique sans additif (LPX) n'ont aboutis à aucun court-circuit de la pile. Il a même été testé de surlithier de façon partielle l'électrode en graphite avant de la positionner en pile bouton face à l'électrode de NMC et de recommencer un protocole de surcharge mais encore une fois aucun court-circuit n'a eu lieu comme ça.

C'est pourquoi, une nouvelle configuration lithium/lithium a été testée et ce dans un électrolyte particulier décrit ci-dessous. Bien que ce système s'éloigne de la réalité d'une cellule Li-ion standard, des courts-circuits ont ainsi pu être obtenus.

Le système utilisé en pile bouton retenu pour cette partie est détaillé avec le schéma de la Figure 13. Il peut y être constaté que le séparateur est positionné entre deux électrodes de lithium métal mais de diamètre différent. La première a un diamètre de 14 mm tandis que la seconde a un diamètre de 16 mm. C'est le lithium de la plus petite des électrodes qui va être déposé sur le lithium de la plus grande. Cette précaution a été prise afin de s'assurer que la dendrite de lithium traverse bien le cœur du séparateur et ne provoque pas un court-circuit en passant par le bord de celui-ci, ce qui fausserait alors l'interprétation du temps de court-circuit.

L'électrolyte utilisé ici est composé pour les solvants d'un éther, le tétraéthylène glycol diméthyléther (TEG-DME) et de 1,3-dioxolane (DiOx) et pour le sel du bis(trifluorométhane)sulfonimide de lithium (LiTFSI). Les formules chimiques de ces composés sont détaillées à la Figure 14. Ce type d'électrolyte est largement utilisé pour les applications lithium/soufre qui utilisent le lithium métal comme électrode négative. Le TEG-DME est ainsi utilisé car il permet d'obtenir une importante solubilité et une bonne stabilité des polysulfures de lithium

en solution [6], [7]. Cependant, ce solvant étant trop visqueux pour être utilisé seul ($\eta = 4,05$ cP), il est associé ici avec un co-solvant moins visqueux : le 1,3-dioxolane ($\eta = 0,58$ cP) [8]. Les proportions finales d'un tel mélange sont de 50/50 en volume pour chacun des solvants. Le LiTFSI a quant à lui été choisi car il possède de bonnes propriétés de conduction ionique dans les éthers (bonne dissociation) ainsi qu'une bonne stabilité thermique, chimique et électrochimique [9]. De plus, il est moins sensible à l'humidité comparé au LiPF_6 [10].



Figure 13 : Schéma de la configuration des piles bouton en surcharge pour poussée dendritique

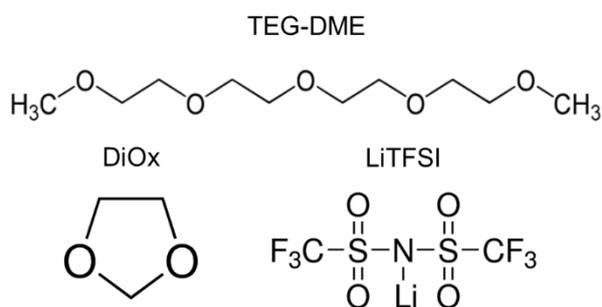


Figure 14 : Formules chimiques des composés de l'électrolyte pour surcharge et poussée dendritique

Cet électrolyte a été spécifiquement choisi car il ne passive pas le lithium. La dendrite n'est donc pas oxydée et peut croître jusqu'au court-circuit.

Il a ensuite été choisi d'effectuer les tests en surcharge à courant constant, c'est-à-dire qu'un courant continu en charge a été appliqué pendant un temps plus ou moins long afin de déterminer le temps d'apparition des premiers courts-circuits. Un point est enregistré toutes les 20 s et pour des variations de tension supérieures ou égales à 10 mV.

V.2. Protocole de surcharge d'éléments commerciaux 18650

Ces protocoles de surcharge ont été appliqués sur des cellules commerciales PHET 18650 de 1 Ah de deux chimies différentes : Graphite/LFP et LTO/LFP.

V.2.1. Instrumentation avec jauges de déformation

Avant de commencer la discussion de l'instrumentation des cellules 18650, il convient d'introduire quelques généralités sur les jauges de contrainte. Une jauge de contrainte est constituée d'un circuit imprimé de fils métalliques (un des alliages le plus utilisé est le Constantan qui est un alliage à base de cuivre et de nickel), arrangés suivant une géométrie particulière, sur un support mince et flexible. Lorsqu'elle est collée sur une surface, la jauge subit les mêmes déformations que la surface sur laquelle elle est collée. L'allongement relatif ou déformation longitudinale se traduit par des variations de résistance électrique.

Les jauges sont très souvent assemblées suivant des orientations privilégiées, de préférence trois. Ici, les jauges utilisées sont des jauges de type rosette rectangulaire à trois éléments, elles ont été collées à l'extérieur du cylindre métallique de la cellule et selon l'orientation indiquée à la Figure 13.

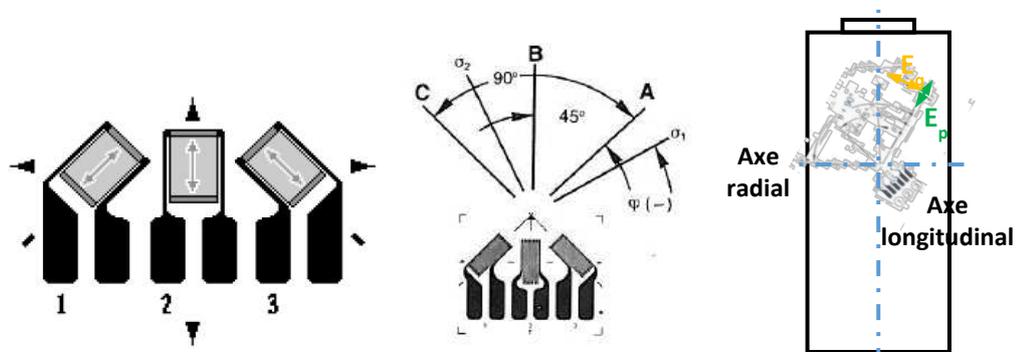


Figure 13 : Jauges de type rosette rectangulaire à 3 éléments 0° - 45° - 90°, les valeurs associées et l'orientation de la jauge sur la cellule

Ainsi, la rosette permet de déterminer les axes principaux de déformation par calcul à partir des déformations brutes mesurées par les trois jauges, cela permet de s'affranchir du positionnement de la rosette.

Les formules appliquées pour remonter aux déformations principales sont toutes développées ci-dessous [11].

Les paramètres r et d sont calculés à partir des déformations mesurées ϵ_1 , ϵ_2 et ϵ_3 des jauges 1, 2 et 3 respectivement. Les conventions de calcul imposent de numéroter les jauges de 1 à 3 comme indiqué à la Figure 13. La jauge 2 doit être à 45° de la jauge 1 et la jauge 3 doit être à 90° de cette même jauge 1, en respectant le sens de rotation. La numérotation en sens inverse des aiguilles d'une montre est préférée car elle correspond au sens trigonométrique. Les formules de d et r sont :

$$d = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_3}{2}$$

$$r = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + (\epsilon_2 - \epsilon_3)^2}$$

A partir de d et r , les déformations principales E_p et E_q s'expriment de la manière suivante :

$$E_p = d + r$$

$$E_q = d - r$$

Les formules permettent également de calculer l'angle de la déformation principale φ par rapport à la jauge 1 de la rosette.

$$\tan 2\varphi = \frac{2\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}$$

φ est l'angle que fait la jauge 1 avec la plus rapprochée des deux directions principales. Si φ est positif, le sens de l'angle est le même que celui de l'ordre de numérotation des jauges. C'est le contraire s'il est négatif. Le calcul de cet angle permet de déterminer l'axe de la déformation principale. Si cet axe reste invariant, une seule jauge suffit ensuite. Il suffira de la positionner le long de cet axe.

Une fois collée, il a fallu connaître comment se déforme la batterie avec l'augmentation de la température. Ainsi, il est possible de soustraire cette dilatation thermique des matériaux et de ne caractériser que l'expansion volumique de la cellule causée par la surcharge en elle-même. Des paliers en température ont donc été effectués sur les cellules instrumentées avant surcharge. Ceux-ci ont eu lieu entre 20 °C et 60 °C, tous les 10 °C et chacun d'eux a duré 3 heures. De même, la déformation de la cellule a été enregistrée pendant la charge finale. En effet, avant le test en surcharge, les cellules ont été chargées en C/10 à 100 % de leur état de charge.

V.2.2. Surcharge

Avant le test en surcharge, les cellules ont été chargées en C/10 à 100 % de leur état de charge. Ensuite, une surcharge à 2C jusqu'à $2 \times U_{\max}$ ($2 \times 3,65$ V pour la LFP/G et $2 \times 2,4$ V pour la LTO/LFP) a été effectuée dans l'enceinte de l'équipement dédié à la réalisation des tests de surface dénommé Bat-box (pour *Battery Abusive Test-box*) dont les caractéristiques sont détaillées dans le paragraphe suivant. La condition d'arrêt du test est l'obtention de la valeur seuil correspondant à $2 \times U_{\max}$ ou un retour à la température de 30°C dans le cas où aucun emballement thermique ne se déclenche [12].

Les tests en surcharge ont été réalisés sur le site de l'INES à Chambéry sous la supervision de Loïc Lonardoni, ingénieur-chercheur et de Sébastien Duménil, technicien, au CEA Chambéry (LITEN/DTS).

V.2.3. Description de la Bat-box

La Bat-box est une boîte en acier inoxydable avec des parois de 4 mm d'épaisseur afin de pouvoir contenir les effets d'un test abusif (feu, flamme, explosion, fumée ...). Elle est utilisée pour faire des

essais abusifs à température ambiante et sous atmosphère non contrôlée. Elle permet donc d'être dans des conditions d'utilisation crédibles et courantes.

Cependant, il y a quand même la possibilité d'envoyer de l'air comprimé afin de refroidir l'élément en fin de test, après un emballement thermique ou en fin d'essai afin d'accélérer le refroidissement de l'élément. Il est aussi possible d'injecter de l'azote afin de rendre inerte l'atmosphère de la boîte et ainsi arrêter tout départ de feu. De même, dans le but d'assurer la sécurité pendant et après le test, la boîte est reliée à l'aspiration du bâtiment pour évacuer toutes les fumées susceptibles d'être créées pendant les tests abusifs.

Cet équipement est raccordé à un banc de test BCS 815 – Bio-Logic permettant d'appliquer des sollicitations en courant et en tension à la cellule testée. Il y a possibilité de faire passer des câbles associés à des capteurs supplémentaires et en particulier, comme dans le cas de notre étude, les câbles associés aux jauges de déformation afin de suivre les déformations de la cellule au cours de la surcharge. Enfin, il est possible de filmer les essais à travers un hublot de plexiglas ce qui permet d'observer en temps réel une éventuelle fuite d'électrolyte (associée à l'ouverture de l'événement de sécurité ou à une rupture du boîtier), départ de feu ou explosion. Le dispositif est présenté en Figure 14.

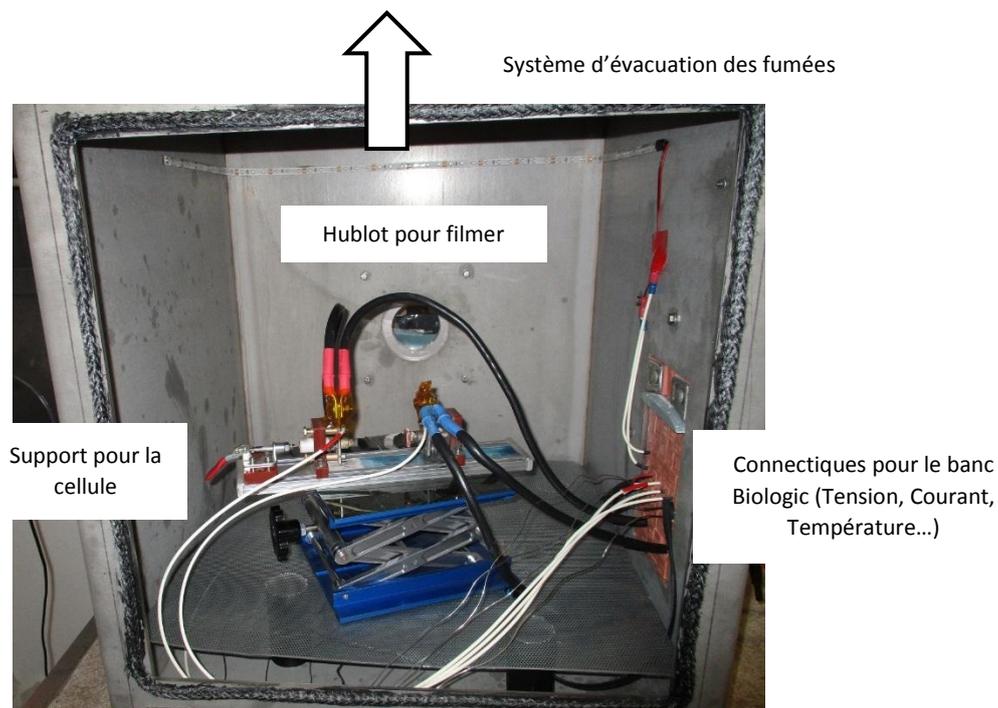


Figure 14 : Photographie du dispositif "Bat-box" pour les essais en surcharge

Références

- [1] T. Waldmann *et al.*, « Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n° 10, p. A2149–A2164, janv. 2016.
- [2] X. Fleury, M. H. Noh, S. Geniès, P. X. Thivel, C. Lefrou, et Y. Bultel, « Fast-charging of Lithium Iron Phosphate battery with ohmic-drop compensation method: Ageing study », *J. Energy Storage*, vol. 16, p. 21–36, avr. 2018.
- [3] I. J. Gordon, S. Genies, G. Si Larbi, A. Boulineau, L. Daniel, et M. Alias, « Original implementation of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in symmetric cells: Evaluation of post-mortem protocols applied to characterize electrode materials for Li-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 307, p. 788–795, mars 2016.
- [4] A. Sella, « Classic Kit: Soxhlet extractor », *Chemistry World*, 28-août-2007. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.chemistryworld.com/opinion/classic-kit-soxhlet-extractor/3004940.article>. [Consulté le: 05-sept-2018].
- [5] P. Arora et Z. (John) Zhang, « Battery Separators », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 10, p. 4419–4462, oct. 2004.
- [6] H.-S. Ryu *et al.*, « Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature », *J. Power Sources*, vol. 163, n° 1, p. 201–206, déc. 2006.
- [7] D.-R. Chang, S.-H. Lee, S.-W. Kim, et H.-T. Kim, « Binary electrolyte based on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium–sulfur battery », *J. Power Sources*, vol. 112, n° 2, p. 452–460, nov. 2002.
- [8] C. Barchasz, *Développement d'accumulateurs Li/S*. Grenoble, 2011.
- [9] S. Walus, *Accumulateur lithium/soufre : développement et compréhension des mécanismes électrochimiques*. Grenoble Alpes, 2015.
- [10] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant, et M. Anouti, « Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF6 electrolytes for electrochemical storage », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 22, p. 9743–9750, nov. 2011.
- [11] J. Avril et T. W. Corby, *Encyclopedie Vishay d'analyse des contraintes*. Paris: Vishay-Micromesures, 1976.
- [12] Nations Unies, « UN Manual of Tests and Criteria Manual of Tests and Criteria Sixth revised edition », ISBN 978-92-1-239138-0, 2015.

Chapitre 3 :

Etude du vieillissement de séparateurs commerciaux monocouches

Table des matières

I. Introduction	93
II. Systèmes et paramètres de vieillissement	94
<i>II.1. Choix et caractérisation des séparateurs neufs</i>	94
<i>II.2. Choix des systèmes</i>	98
<i>II.3. Choix des paramètres</i>	99
III. Caractérisations des séparateurs après vieillissement	100
<i>III.1. Caractérisations des cellules électrochimiques avant ouverture</i>	100
<i>III.2. Caractérisations morphologiques des séparateurs</i>	104
<i>III.3. Caractérisations physico-chimiques des séparateurs</i>	108
<i>III.4. Caractérisations électrochimiques des séparateurs</i>	114
<i>III.5. Hypothèses sur l'origine de la coloration brune côté NMC</i>	117
IV. Mécanismes de dégradation du séparateur et conclusions	122
Références	125

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du vieillissement de séparateurs commerciaux. Cette approche a été motivée par la volonté de comprendre pleinement les mécanismes de dégradation qui peuvent avoir lieu sur des séparateurs déjà largement utilisés pour des applications grand public.

Afin de choisir le ou les candidats idéaux pour cette étude, un protocole de caractérisation a d'abord été mené sur différents séparateurs commerciaux à l'état neuf. Cela a permis de valider la démarche expérimentale et également la mise au point des protocoles qui ont été par la suite utilisés pour caractériser d'autres séparateurs, qu'ils soient neufs ou vieillis. Au terme de ce travail, il a été décidé d'étudier des séparateurs relativement simples afin de ne pas complexifier inutilement l'interprétation des résultats obtenus. Ces séparateurs sont dits « simples » car ce sont des séparateurs monocouches et composés d'une seule sorte de polymère, sans couche additionnelle d'un autre type de polymère ou de dépôt céramique.

Les séparateurs sélectionnés ont été vieillis en conditions calendaires, c'est-à-dire à potentiel de départ fixé. Ce type de vieillissement est apparu comme le plus pertinent au vue de l'étude bibliographique présentée dans le chapitre 1, qui a montré que la SEI semble être à l'origine des dégradations subies par un séparateur. Or, c'est en condition calendaire que celle-ci est le plus susceptible de croître. De plus, ce type de vieillissement est loin d'être anecdotique dans la vie d'une batterie. En effet, à de nombreuses reprises et pour des durées plus ou moins longues, une batterie peut être laissée en attente chargée à 100 % de son état de charge. C'est notamment le cas des véhicules électriques qui doivent avoir la plus grande autonomie possible à tout instant ce qui implique une remise à état de charge maximum dès que possible. Un véhicule électrique peut ainsi être garé à un état chargé pendant des périodes de temps plus ou moins longues. Cette partie de la vie d'un tel véhicule est appelé le « mode parking ».

Ce type de vieillissement a donc été reproduit à l'échelle laboratoire dans différentes conditions expérimentales afin de dissocier l'influence des paramètres (état de charge et température notamment) sur les dégradations observées. Une fois ces vieillissements effectués, une étude approfondie des propriétés des séparateurs a été menée. Ainsi, les propriétés morphologiques, physico-chimiques et électrochimiques des séparateurs vieillis ont été comparées aux séparateurs neufs mais aussi entre eux afin d'en déduire les phénomènes de dégradations ayant eu lieu et les paramètres les ayant influencés. Ce chapitre est consacré à cette étude.

II. Systèmes et paramètres de vieillissement

II.1. Choix et caractérisation des séparateurs neufs

Cinq séparateurs commerciaux ont été sélectionnés. Ainsi, des films de séparateur ont été directement obtenus auprès de différents fabricants, dont certains sont habituellement présents dans des éléments lithium-ion commerciaux et qui se différencient par leur composition chimique et/ou leur structure microporeuse. Les séparateurs sélectionnés sont :

- deux séparateurs Celgard (C2320 et C2500) produits par la société du même nom basée aux USA, filiale de la société japonaise *Asahi Kasei Corporation*¹,
- un séparateur ASAHI ND 525 produit au Japon par la société *Asahi Kasei Corporation*²,
- un séparateur Toray RK 2301 de la société japonaise *Toray Industries*³ et
- un séparateur Dreamweaver Silver, produit par la société américaine *Dreamweaver International*⁴.

Un protocole de caractérisation physico-chimique étendu a été mis en place. Il consiste à caractériser ou à mesurer :

- la nature chimique du séparateur, par analyse DSC, FT-IR et MEB-EDX qui permet également une observation de la morphologie en surface et sur la tranche.
- la structure microporeuse du film séparateur par la connaissance de :
 - sa porosité, par la technique de pycnomètre à l'hélium,
 - sa perméabilité à l'air, grâce à la mesure au Gurley,
 - sa conductivité ionique associée au nombre de Mac Mullin ainsi que sa tortuosité.
- le comportement mécanique du séparateur en mesurant la contrainte à rupture.

Ce protocole de tests a permis de déterminer l'ensemble des propriétés physico-chimiques et morphologiques des séparateurs, il est applicable quelle que soit la nature chimique ou la structure du séparateur et également quel que soit son état de vieillissement.

Le Tableau 1 récapitule les résultats de caractérisations effectuées ainsi que les valeurs données par le fabricant, indiquées en italique, lorsqu'elles sont disponibles. Les fiches techniques sont d'ailleurs disponibles en Annexe 1.

¹ www.celgard.com

² www.asahi-kasei.co.jp/asahi/en

³ www.toray.com

⁴ www.dreamweaverintl.com

Tableau 1 : Données expérimentalement obtenues sur différents séparateurs neufs et comparées avec les valeurs fournies par le fabricant

Caractérisations		Celgard 2320	Celgard 2500	ASAHI ND 525	Toray RK 2301	Dream Weaver Silver
DSC, FT-IR, MEB-EDX (surface et tranche)		Tricouche PP/PE/PP	Monocouche PP	Monocouche PE	Monocouche PE + dépôt Al ₂ O ₃	Fibres de PAN et de cellulose
Epaisseur (µm)		20	25	25	20	26
Porosité (%)		35,9 ± 0,4 / 39	56,9 ± 0,3 / 55	30,6 ± 0,4 / 45	61,9 ± 0,4 / N.C.	68,5 ± 0,5 / 58
Gurley (s/µm)		26,7 ± 0,3 / 26,5	7,8 ± 0,1 / 8,0	13,4 ± 0,3 / N.C.	9,1 ± 0,2 / N.C.	0,117 ± 0,002 / 3,5
Conductivité (mS.cm ⁻¹)		0,71 ± 0,02	1,54 ± 0,07	0,79 ± 0,08	1,07 ± 0,06	1,79 ± 0,13
Nombre de MacMullin		7,7 ± 0,3	6,5 ± 0,6	7,0 ± 0,9	5,1 ± 0,4	3,1 ± 0,3
Tortuosité		1,66 ± 0,03	1,41 ± 0,03	1,69 ± 0,11	1,78 ± 0,07	1,45 ± 0,06
Contrainte à rupture (MPa)	Sens Long	176 / 205	N.M. / 105	63 / N.C.	24 / N.C.	Très fragile
	Sens Transverse	16 / 16,5	N.M. / 13,5	52 / N.C.	32 / N.C.	

/ Valeur fabricant en italique ; N.C. = Non Communiqué ; N.M. = Non Mesurée

Deux séparateurs sont microporeux, non revêtus et monocouches, en PP pour le Celgard 2500 et en PE pour l'ASAHI ND 525. Le séparateur Toray RK 2301 est également constitué d'une monocouche en PE mais revêtu d'un dépôt d'alumine sur ses deux faces. Le séparateur Celgard 2320 est un séparateur microporeux tri-couches PP/PE/PP non revêtu. Seul le séparateur Dreamweaver a une structure différente du fait de la présence d'un réseau de fibres de polyacrylonitrile (PAN) et de cellulose.

Les valeurs de porosité estimées par pycnométrie hélium sont proches de celles données par le fabricant, ce qui permet de considérer le protocole expérimental et les valeurs obtenues valides. Elles ont d'ailleurs toutes été obtenues après 150 purges puis en moyennant 100 mesures sur un seul échantillon de volume assez grand pour remplir la cuve au deux tiers et rentrer dans les spécifications de la machine. Les valeurs de porosité s'étendent de 30,6 % pour la valeur la plus faible (ASAHI ND 525) à 68,5 % pour la valeur plus élevée (DreamWeaver Silver). Les séparateurs sélectionnés peuvent ainsi être classés dans l'ordre croissant de leur porosité :

ASAHI ND 525 < Celgard 2320 << Celgard 2500 < Toray RK 2301 < Dreamweaver Silver

Concernant la perméabilité à l'air mesurée par Gurley et ramenée à l'épaisseur des séparateurs, les valeurs obtenues sont également proches de celles calculées avec les données du fabricant, ce qui permet de valider le protocole expérimental et les valeurs obtenues. Elles sont la moyenne des valeurs obtenues à trois endroits différents d'un même échantillon, en répétant trois fois le passage sur une même zone. Seule la valeur pour le DreamWeaver Silver semble non conforme aux données du fabricant. En effet, il semble que sa structure fibreuse, complètement différente des autres structures microporeuses, doive requérir une méthodologie de mesure spécifique. Les séparateurs peuvent tout de même être classés du moins perméable au plus perméable :

Celgard 2320 << ASAHI ND 525 << Toray RK 2301 < Celgard 2500 << Dreamweaver Silver

La perméabilité à l'air du Dreamweaver Silver mesurée expérimentalement est ainsi plus importante que celle des autres séparateurs, ceci est notamment à relier à sa porosité très élevée, associée à sa structure en réseau de fibres. En effet, il apparaît évident que plus la porosité est grande, plus l'air a la possibilité de passer facilement à travers le séparateur.

Globalement, il peut être retenu que porosité et perméabilité sont intimement liées. En effet, les deux séparateurs présentant une porosité inférieure à 50 % ont les perméabilités les plus faibles et inversement pour ceux ayant une porosité supérieure à 50 %. La tortuosité discutée plus tard semble quant à elle jouer un moindre rôle sur la perméabilité mais pourrait expliquer les différences de classement observables entre les séparateurs de faible porosité.

Concernant la conductivité ionique, aucune valeur n'est donnée par les fabricants et donc la validité des valeurs obtenues semble pouvoir être discutée. Cependant, les interprétations suivantes permettent bien de corroborer les valeurs obtenues avec les valeurs de porosité et de perméabilité déjà validées. Elles ont été calculées en faisant la moyenne des valeurs obtenues sur cinq piles bouton différentes. Ainsi, le classement suivant peut être établi, avec en ordre croissant de conductivité ionique :

Celgard 2320 < ASAHI ND 525 << Toray RK 2301 << Celgard 2500 < Dreamweaver Silver

Les séparateurs Dreamweaver Silver, Celgard 2500 et Toray RK 2301 présentent donc les meilleures valeurs de conductivités. Cette tendance peut être rapprochée du fait que ces trois séparateurs possèdent les plus grandes porosités et perméabilités.

De façon plus synthétique, les graphiques de la Figure 1 présentent la porosité, la tortuosité et le Gurley en fonction de la conductivité mesurée. Il peut alors être clairement constaté que la porosité augmente lorsque la conductivité augmente. De même, le Gurley diminue, donc la perméabilité à l'air augmente, lorsque la conductivité augmente. Il semble avec cette représentation

que la tortuosité diminue lorsque la conductivité augmente. Il apparaît alors qu'une tortuosité trop importante implique une plus faible conductivité, car dans ce cas, les ions lithium mettent plus de temps à traverser le séparateur.

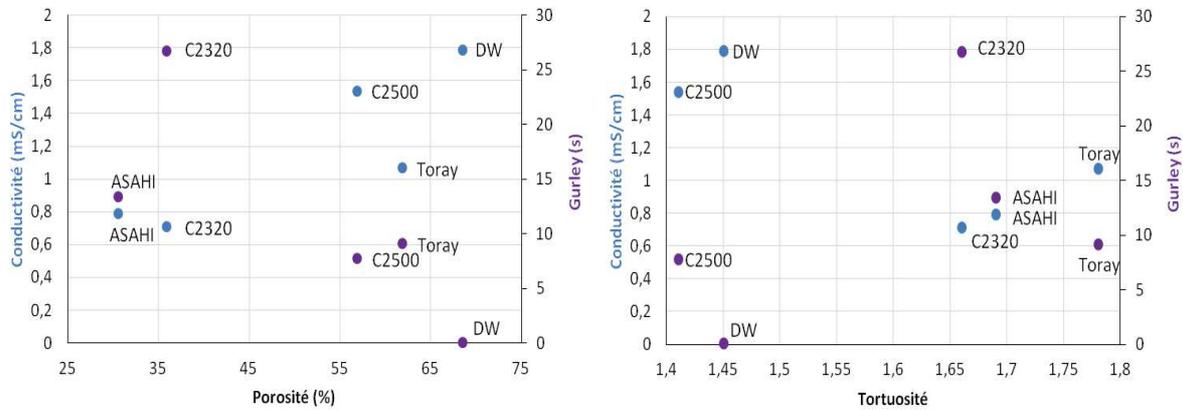


Figure 1 : Porosité, Gurley et tortuosité des séparateurs commerciaux testés en fonction de leur conductivité

A ce stade, le séparateur Dreamweaver Silver semble être un très bon candidat pour une application en cellule commerciale. Cependant, au regard de ses propriétés mécaniques, il peut être constaté que sa grande porosité entraîne une fragilité trop importante. Il a d'ailleurs été impossible de mesurer correctement sa contrainte à rupture tant celle-ci est petite.

Pour ce qui est des tests en traction, dont toutes les courbes sont données dans l'Annexe 2, il apparaît clairement que les séparateurs Celgard ont des propriétés mécaniques anisotropes tandis qu'elles sont isotropes pour les autres séparateurs. Toutes les valeurs données dans le Tableau 1 sont les moyennes des valeurs obtenues pour cinq échantillons testés. Les séparateurs Celgard montrent une résistance à la rupture plus grande dans le sens long que dans le sens transverse. Ceci s'explique en effet par la mise en œuvre initiale du séparateur qui a sans doute été extrudé. Ce type de mise en œuvre implique un arrangement préférentiel du sens des fibres du polymère. Mais cela s'explique aussi et surtout par la forme des pores qui sont orientés dans la direction « machine », soit le sens de sortie lors de l'extrusion. Les pores peuvent alors être assimilés à des fissures dans le matériau qui sont sollicités d'après le mode « I » de propagation de fissure (dit « mode d'ouverture ») : le chargement est perpendiculaire au plan de la fissure [1]. Dans le sens long, les pores sont déformés par rapport à leur section la plus faible ce qui implique qu'ils ont une meilleure résistance à la contrainte mais se déforment moins. A l'inverse, dans le sens transverse, la section des pores est plus grande, la fissure est plus facilement initiée donc la contrainte à rupture est plus faible. La déformation est plus grande à cause des fissures qui, en se propageant, permettent aux pores de se déformer de façon importante. Le schéma de la Figure 2 récapitule ces informations.

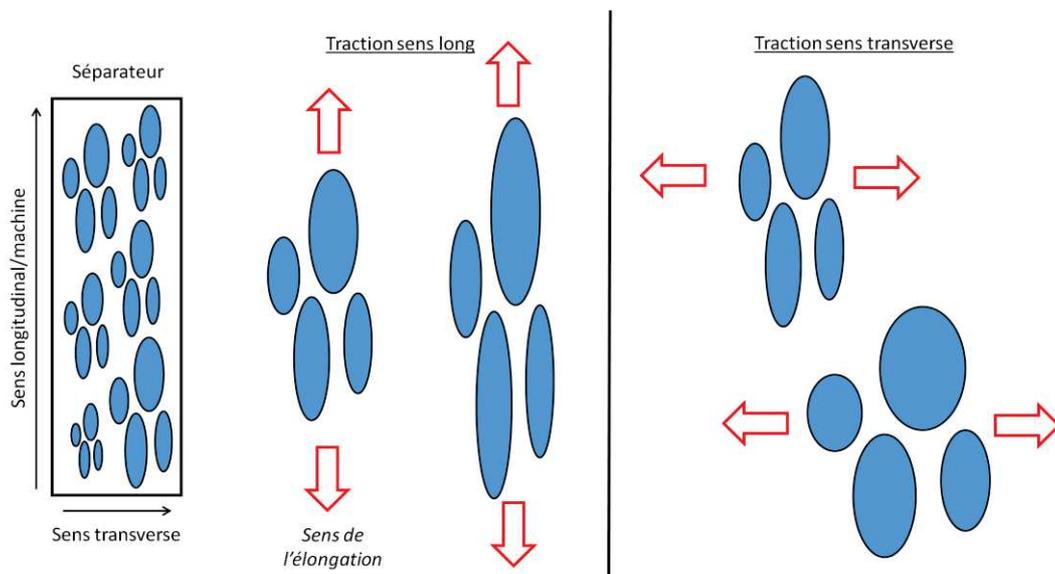


Figure 2 : Schémas d'illustration de la déformation des pores (cas anisotrope)

Pour les séparateurs isotropes, il est probable qu'ils soient le résultat d'une mise en œuvre par voie humide, qui entraîne toujours des pores sans direction préférentielle.

Pour conclure, il a été montré que ce sont bien les pores, à travers le taux de porosité et la tortuosité, qui sont à l'origine des propriétés mécaniques et électrochimiques. Ainsi, une trop grande porosité entraîne une fragilité importante du séparateur ce qui peut impliquer des risques pour la sécurité de la batterie. À l'inverse, une porosité trop faible ou une tortuosité trop grande entraîne une chute de la conductivité mais de meilleures propriétés mécaniques. Il est donc primordial de trouver un compromis entre le taux de porosité et la tortuosité afin que le séparateur puisse assurer ces deux fonctions.

Il a donc été choisi ici de comparer les séparateurs Celgard 2500 et ASAHI ND 525 car ce sont tous les deux des films monocouches de PP et de PE respectivement, ce qui permettra de voir si la nature chimique du séparateur a un impact sur le vieillissement.

II.2. Choix des systèmes

Dans ce chapitre, il a été choisi de faire vieillir les séparateurs sélectionnés en cellule complète et entre différent type d'électrodes afin de voir l'influence de leurs natures sur les résultats. Il a ainsi été choisi de travailler avec les systèmes Graphite/ $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) et Graphite/ LiFePO_4 (LFP).

L'électrode négative en graphite a été choisie car elle est largement utilisée dans la plupart des cellules commerciales aujourd'hui mais aussi car les dégradations qu'elle entraîne sont largement connues et pourraient impacter le séparateur, notamment la croissance de la SEI [2].

Les électrodes positives NMC et LFP ont aussi été choisies car ce sont deux matériaux actifs largement utilisés dans les cellules lithium-ion actuellement. En effet, de par leurs propriétés intrinsèques, elles répondent aux exigences actuelles, que ce soit en termes de sécurité, de performances ou de durée de vie. Ces propriétés sont d'ailleurs répertoriées dans les schémas de la Figure 3 [3].

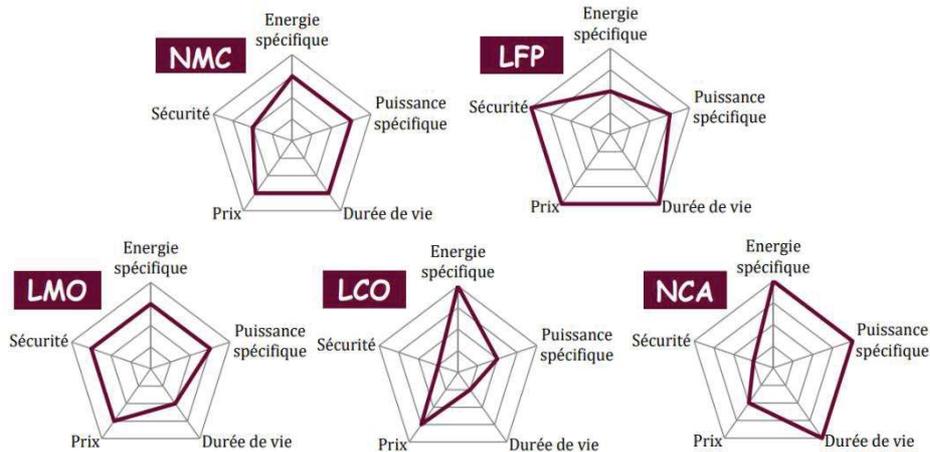


Figure 3 : Schémas récapitulatifs des propriétés des principales électrodes commerciales [3]

L'électrolyte standard utilisé est le mélange LPX. Il est composé d'un mélange ternaire EC:DMC:EMC (1:1:1 en masse) en présence du sel de lithium LiPF_6 en concentration 1 M et sans additif.

La capacité initiale mesurée sur différentes piles bouton après formation est de $2,51 \pm 0,13$ mAh pour les G/NMC et de $2,69 \pm 0,21$ mAh pour les G/LFP.

Les vieillissements ont été faits soit en pile bouton pour les systèmes G/LFP et G/NMC, soit en *pouch cell* pour le système G/NMC afin d'avoir plus de surface de séparateur et ainsi réaliser les caractérisations requérant beaucoup de matériau.

II.3. Choix des paramètres

Il a été choisi d'effectuer des vieillissements en conditions calendaires. En effet, d'après l'étude bibliographique menée au chapitre 1, il a été montré que la croissance de la SEI est plus importante en calendaire à état de charge élevé qu'en cyclage ; or il apparaît que celle-ci pourrait être à l'origine de l'obstruction des pores du séparateur. C'est dans le but de vérifier cette hypothèse que ces tests en vieillissement ont été effectués.

Afin de dissocier tous les paramètres de vieillissement (température, état de charge et nature de l'électrode positive), le plan d'expérience présenté dans le Tableau 2 a été suivi. Ainsi, plusieurs

lots de piles bouton ou de *pouch cells* stockés à différentes tensions ont été soumis à trois conditions de température. Rappelons ici que les vieillissements calendaires ont été faits sans application d'une tension de *floating*, les cellules ont donc été mises au potentiel souhaité après une phase de décharge si nécessaire et laissées à l'abandon, à tension ouverte. Ceux-ci correspondent à différents états de charge selon le système d'électrodes considérées :

- pour les G/NMC : 100 % de SOC à 4,2 V, environ 60 % à 3,7 V et environ 5 % à 3,2 V.
- pour les G/LFP : 100 % de SOC à 3,7 V et environ 30 % à 3,2 V.

La durée du vieillissement a été fixée arbitrairement à un mois afin de limiter la période de vieillissement tout en produisant un état de dégradation suffisant. Les trois températures ont été choisies en fonction de protocoles de vieillissement déjà existant au CEA pour ce qui concerne 45 °C et 60 °C. La température de 75 °C a été choisie afin d'avoir un 3^{ème} état de dégradation.

Tableau 2 : Plan d'expériences de vieillissement

Température	Temps	Potentiel	Etat de charge	
			LFP	NMC
45 °C	1 mois	3,2 V	30 %	5 %
		3,7 V	100 %	60 %
		4,2 V	/	100 %
60 °C	1 mois	3,2 V	30 %	5 %
		3,7 V	100 %	60 %
		4,2 V	/	100 %
75 °C	1 mois	3,2 V	30 %	5 %
		3,7 V	100 %	60 %
		4,2 V	/	100 %

III. Caractérisations des séparateurs après vieillissement

III.1. Caractérisations des cellules électrochimiques avant ouverture

La Figure 4 montre de façon schématique l'ensemble du protocole de vieillissement et des formules utilisées pour le calcul des capacités réversibles et irréversibles ainsi que l'évolution du potentiel au cours du temps pour les piles bouton G/NMC.

Avant et après vieillissement, les cellules (pile bouton ou pouch cell) ont subi un test électrochimique dit de check-up afin de quantifier les pertes de capacité. Celles-ci donnent des informations quant aux dégradations subies et associées à la consommation du lithium échangeable, ainsi que sur le phénomène d'autodécharge.

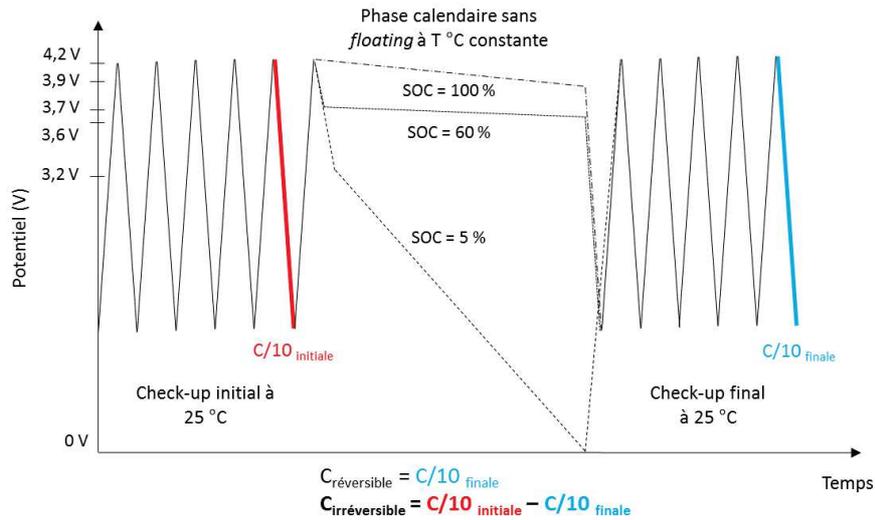


Figure 4 : Schéma du protocole de vieillissement calendaire et de l'évolution du potentiel au cours du temps

La Figure 5 présente les valeurs des capacités réversibles mesurées lors du check-up final et les pertes irréversibles de capacité mesurées entre le check-up initial et final des piles boutons G/NMC.

Ces résultats sont présentés de telles sortes à connaître les SOH des cellules, correspondant aux capacités réversibles. Globalement, il peut être constaté que la perte de capacité est d'autant plus grande que la température de vieillissement est élevée. Cela est explicable par le fait que la température accélère les phénomènes de dégradation. D'autre part, lorsque la tension est trop basse pour les piles bouton, par exemple pour le système G/NMC à 3,2 V (correspondant à un état de

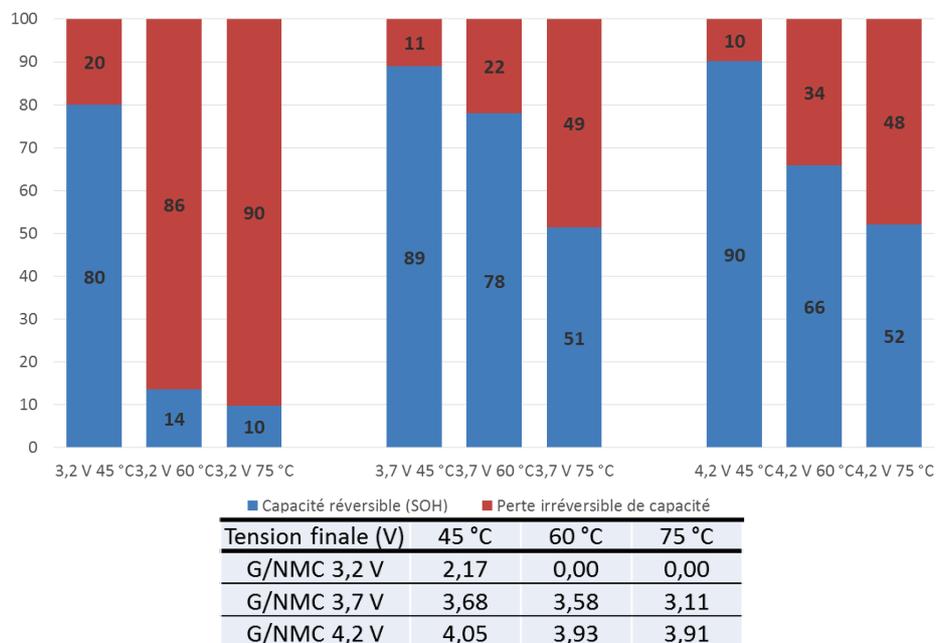


Figure 5 : Capacités réversibles, pertes irréversibles de capacités et tensions finales des piles bouton G/NMC après vieillissement

charge initial de 5 %), la perte en capacité est d'environ 90 % après un mois à 60 °C. Cette perte peut être associée à une autodécharge entraînant une surdécharge de la cellule et la dégradation des

électrodes qui sont alors dans des domaines de potentiel non autorisés. Cela est d'ailleurs corroboré par le fait que les tensions des cellules après vieillissement à 60 °C et 75 °C ont été mesurées à 0 V. A cette tension, ce sont principalement les électrodes qui ont tendance à se dégrader car leur potentiel est amené hors du domaine autorisé [4]. En surdécharge, les mécanismes de dégradation sont associés également à la corrosion des collecteurs et en particulier du collecteur en cuivre à l'électrode négative [4]. Cependant, la cellule vieillie à 3,2 V à 45 °C a été récupérée à une tension de 2,2 V indiquant qu'elle a subi, *a priori*, un vieillissement classique, la température n'est donc pas assez élevée pour impliquer un phénomène de surdécharge. Les cellules G/NMC vieilles à 3,7 V et 4,2 V présentent, quant à elles, des pertes irréversibles de capacité comparables pour une même température, mis à part les cellules vieilles à 3,7 V à 60 °C et 75 °C puisque à cette dernière température, la capacité est plus faible, fait confirmé par une tension finale plus faible. Globalement, les pertes irréversibles en capacité sont plus importantes lorsque la température augmente.

La Figure 6 présente les résultats obtenus pour les *pouch cells* G/NMC. Dans ce cas, les tensions sont restées plus stables au cours du vieillissement n'impliquant alors aucun phénomène de surdécharge. Les pertes de capacités irréversibles, même si elles suivent des tendances identiques à celles mesurées en piles boutons, restent moins élevées. Il semble donc que le format *pouch cell* soit plus stable pour effectuer des tests en vieillissement.

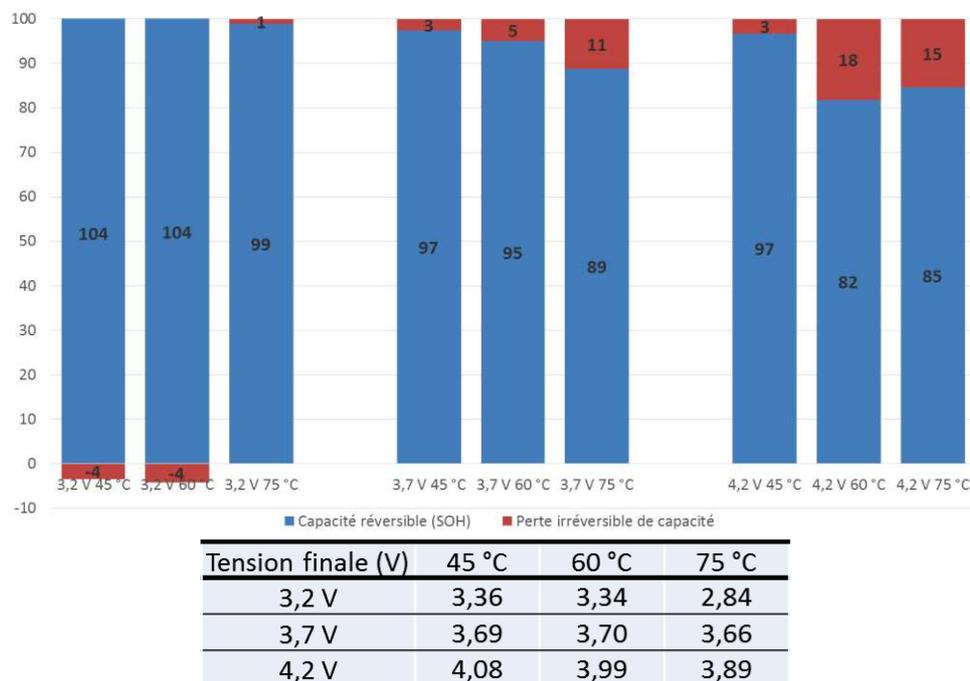
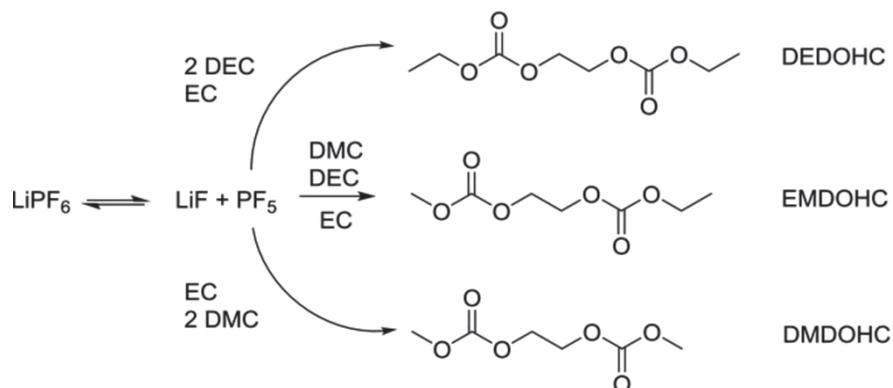


Figure 6 : Capacités réversibles, pertes irréversibles de capacités et tensions finales des pouch cells G/NMC après vieillissement

Des analyses par GC-MS des électrolytes des pouch cells vieillis ont donc été entreprises afin de déterminer la nature et la quantité des éventuels produits de dégradation. Ces analyses sont données à la Figure 7 pour les cellules vieillis aux différentes températures et aux différents potentiels. Il est ainsi possible d'affirmer que le vieillissement de l'électrolyte ne semble pas lié de façon significative au potentiel mais bien plus à la température de vieillissement. Il faudra noter ici que les électrolytes vieillis présentent tous une coloration brune qui sera discutée plus tard au paragraphe 5 de ce même chapitre.



Ainsi, plus la température est élevée et plus les produits de dégradations, EMDOHC⁵ et DMDOHC⁶, sont présents en grande proportion. Ces composés, tout comme le DEDOHC⁷, proviennent des réactions de dégradations de l'électrolyte avec le sel de lithium LiPF₆ présentées ci-après [5].

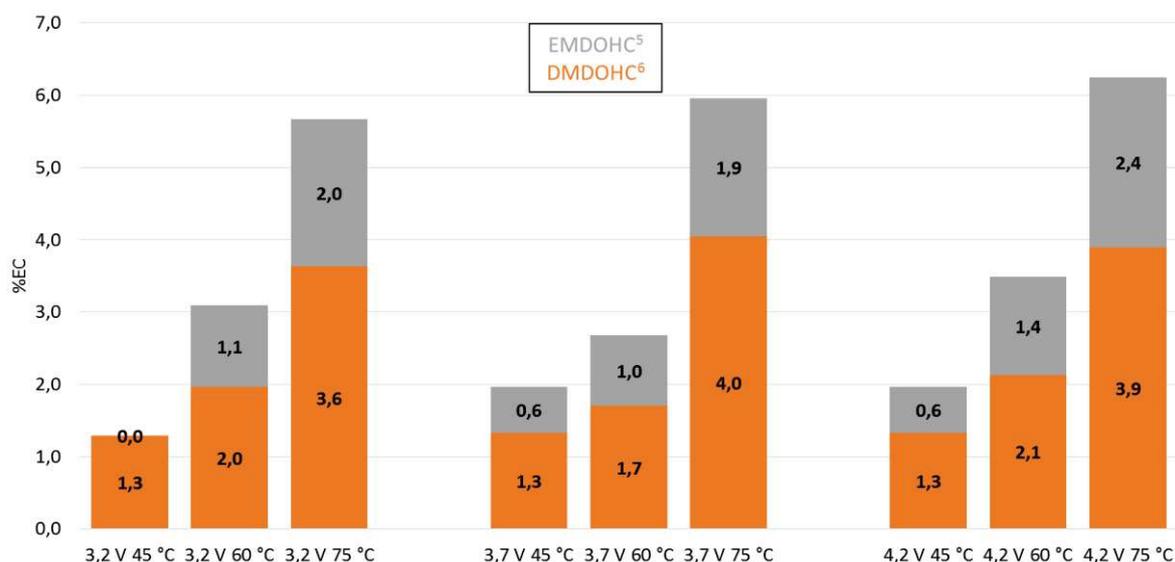


Figure 7 : Analyses par GC-MS des électrolytes des pouch cells G/NMC vieillis dans différentes conditions vieillissement

⁵ Dicarboxylate d'éthylméthyle-2,5-dioxahehexane

⁶ Dicarboxylate de diméthyle-2,5-dioxahehexane

⁷ Dicarboxylate de diéthyle-2,5-dioxahehexane

Pour ce qui est des systèmes G/LFP en pile bouton, un comportement identique vis-à-vis de la perte de capacité en fonction de la température de stockage a été observé, comme le montre le graphique de la Figure 8.

Lors du stockage à 100 % d'état de charge, ici 3,7 V, les pertes irréversibles de capacité sont plus importantes que celles des cellules G/NMC et ce quelle que soit la température considérée. A 75 °C pour la pile à 3,2 V, le même phénomène de surdécharge semble avoir eu lieu puisque la cellule a été retrouvée à 0 V à la fin de son vieillissement. Pour des températures inférieures par contre le phénomène n'a pas eu lieu.

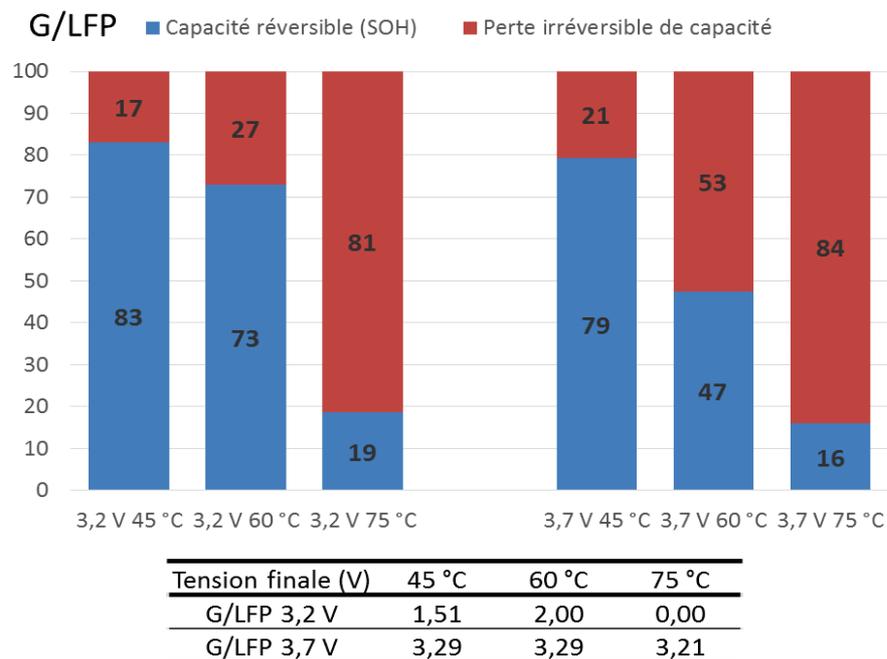


Figure 8 : Capacités réversibles, pertes irréversibles de capacités et tensions finales des piles bouton G/LFP après vieillissement

Afin de déterminer les dégradations qu'ont pu subir les séparateurs vieillis, des analyses morphologiques ont été effectuées pour connaître leurs porosités, leurs perméabilités à l'air ainsi que leurs états de surface. Toutes ces analyses ont été effectuées après avoir lavé les différents séparateurs au DMC au montage Soxhlet.

III.2. Caractérisations morphologiques des séparateurs

La porosité et la perméabilité à l'air des séparateurs vieillis en *pouch cell* avec le système G/NMC ont été mesurées suivant le protocole de caractérisation établi. En effet, seuls ceux-ci ont une taille suffisante pour effectuer l'ensemble des tests. Les valeurs mesurées sont répertoriées dans le Tableau 3. Il est important de préciser ici que les valeurs mesurées pour les séparateurs vieillis sont susceptibles d'être moins précises que celles obtenues pour les séparateurs à l'état neuf du fait du

manque de quantité d'échantillon. Les valeurs ne sont donc pas absolues mais relatives puisque toutes obtenues dans les mêmes conditions de mesure.

Tableau 3 : Valeurs de porosités et de Gurley mesurées sur séparateurs vieillis

Porosité (%)		Celgard 2500 (56,9 %)*			ASAHI ND 525 (30,6 %)*		
Tension	Température	45 °C	60 °C	75 °C	45 °C	60 °C	75 °C
		3,2 V	/	48,2	45,7	19,7	19,0
	3,7 V	/	47,5	51,3	/	18,8	/
	4,2 V	48,6	48,8	46,7	15,3	18,1	17,2
Gurley (s)		Celgard 2500 (195 ± 2 s)*			ASAHI ND 525 (336 ± 7 s)*		
Tension	Température	45 °C	60 °C	75 °C	45 °C	60 °C	75 °C
		3,2 V	/	150 ± 9	145 ± 6	324 ± 1	349 ± 6
	3,7 V	/	153 ± 8	140 ± 1	344 ± 1	340 ± 4	/
	4,2 V	/	152 ± 10	143 ± 2	345 ± 8	348 ± 6	351 ± 10

* valeurs de porosité et de Gurley initiales

D'une manière générale la porosité a globalement diminué quelles que soit les conditions de vieillissement, de 4 à 8 % pour le séparateur en PP et de 11 à 14 % pour le séparateur en PE. Néanmoins, il ne semble pas y avoir de différence notable de porosité entre les séparateurs vieillis à différentes températures et/ou à différents potentiels.

Concernant les valeurs mesurées au Gurley, il est difficile d'être catégorique quant à leurs évolutions compte tenu des incertitudes de mesure.

A ce stade, il semble donc que la porosité a diminué après vieillissement, considérant que le lavage au Soxhlet a été suffisamment efficace pour éliminer toutes les traces de sel de lithium et des solvants les moins volatiles, en particulier le carbonate d'éthylène (EC).

Des analyses plus approfondies ont été menées sur le séparateur ASAHI ND 525 à base de PE car il montre une évolution plus marquée de sa porosité et de sa perméabilité à l'air. Les échantillons ont été stockés en boîte à gant entre chaque caractérisation.

Afin de constater de façon plus précise, l'encrassement des pores qui semblent avoir eu lieu, des images AFM ont été effectuées sur les deux faces de chaque séparateur ASAHI ND 525 dans le cas du système G/NMC et pour :

- le séparateur neuf,
- le séparateur vieilli à 3,2 V à 60 °C,
- le séparateur vieilli à 4,2 V à 60 °C.

Pour la suite, le côté du séparateur ayant vieilli contre la surface de l'électrode de graphite sera appelé le « côté graphite » et le « côté NMC » sera la face qui aura vieilli contre la surface de l'électrode de NMC.

Les images AFM présentées à la Figure 9 représentent une surface de $5 \mu\text{m}^2$. Elles restent cependant représentatives de la surface globale du séparateur considérant les autres scans effectués à d'autres endroits du séparateur ou sur des surfaces plus étendues.

Le séparateur neuf se caractérise par une structure poreuse ouverte, sans orientation particulière, caractéristique d'une fabrication par voie humide, en cohérence avec le comportement à rupture décrit précédemment. Des fibres épaisses et fines s'entremêlent pour former un réseau de pores complexe. Les quelques « bavures » qui pourraient faire penser à un dépôt ne sont en fait que des artefacts de mesures dus aux paramètres d'ajustement de la pointe de mesure qui sont délicats à optimiser pour cette méthode de caractérisation et plus encore quand l'étude porte sur des matériaux polymères poreux et souples.

Au regard des images des surfaces côté NMC, il semble que celles-ci n'aient été affectées par aucun phénomène de dégradation. En effet, un réseau de pores pleinement ouverts est toujours visible mais il présente cependant de façon sporadique des particules qui apparaissent très brillantes sur les images et qui correspondent certainement à des résidus de sel de lithium ou de solvant que le lavage au Soxhlet n'a pu enlever. Pour ce qui est de la face du séparateur côté graphite, un dépôt relativement homogène sur l'ensemble de la surface est observable et cela pour les deux conditions de vieillissement. En plus de ce dépôt, des particules, qui apparaissent sur les images très brillantes, sont visibles comme sur l'autre face et pourraient être des cristaux de sels ou de solvant (EC).

Les photos en insert des images AFM renseignent sur le fait qu'une coloration brune est visible de façon marquée côté NMC et ce d'autant plus que la tension de stockage est élevée. Elle est aussi visible de l'autre côté du fait de la pseudo-transparence du séparateur mais de façon beaucoup moins prononcée. Cette couleur ne semble donc pas liée à un quelconque bouchage des pores de ce côté mais certainement à une réaction chimique additionnelle impliquant le polymère lui-même. Il est à noter d'ailleurs que cette couleur est aussi visible, à des intensités croissantes avec la tension de stockage et la température, sur les autres types de séparateurs vieillis issus du plan d'expériences décrit précédemment. Un dégradé variant selon la température et le potentiel de vieillissement est ainsi observable, les photos sont répertoriées à l'Annexe 3. Il est à noter que ce phénomène a déjà été observé, dans la littérature, sur des séparateurs vieillis [6] mais qu'aucune explication n'a *a priori* été trouvée à ce jour. Le paragraphe 5 de cette partie sera cependant consacré à l'évocation de pistes sérieuses qui expliqueraient l'origine de cette coloration.

Cette première partie du manuscrit consacrée à l'étude de la morphologie des séparateurs vieillis peut être conclue en affirmant que le vieillissement subi par l'élément lithium-ion entraîne un bouchage des pores des séparateurs mais seulement du côté de l'électrode de graphite. Cette électrode semble donc associée avec cette dégradation. Afin de caractériser ce dépôt et de déterminer son origine, des analyses physico-chimiques ont été effectuées de façon à discriminer les

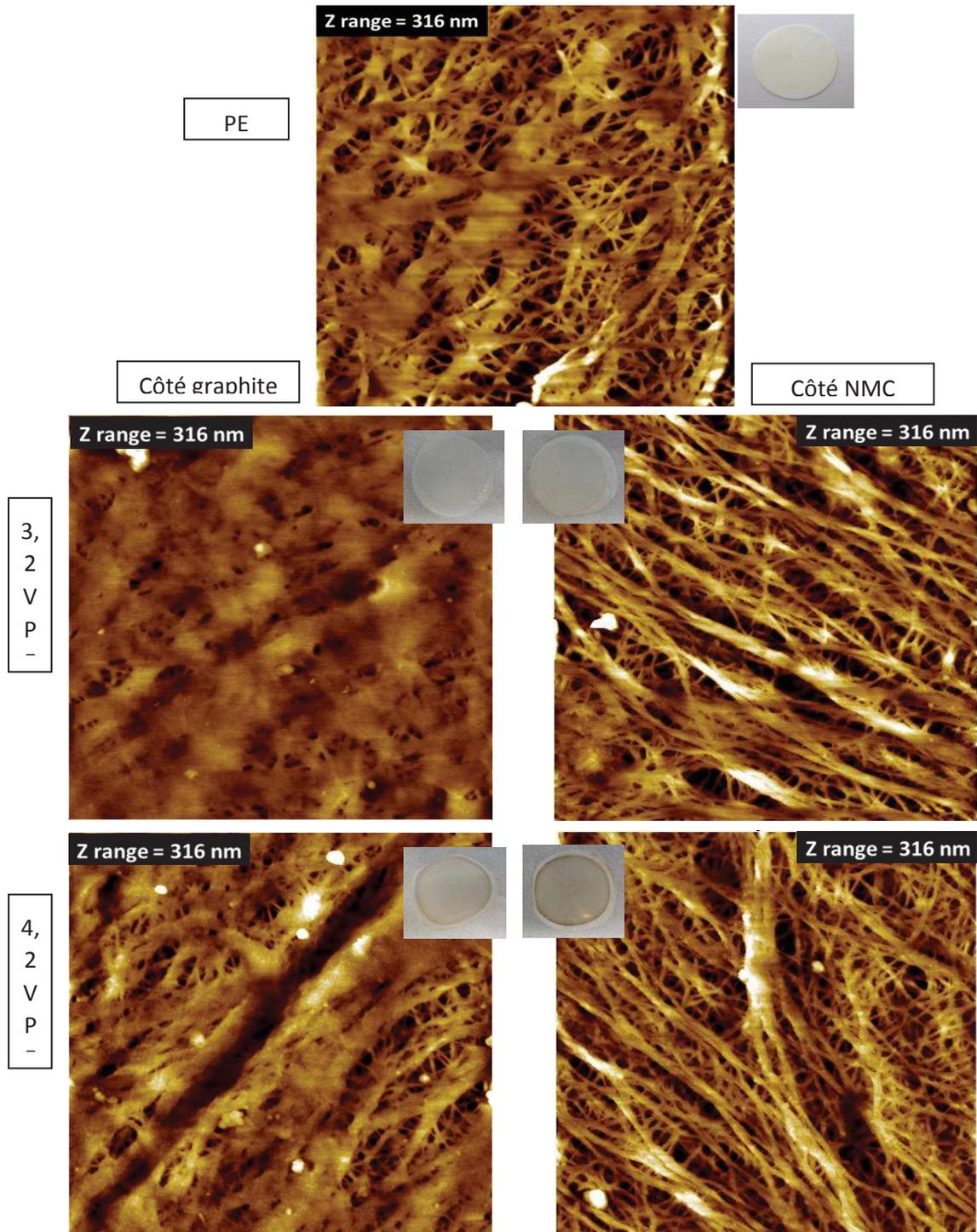


Figure 9 : Images AFM de la surface de séparateurs neuf et vieillis (échelle du scan en XY pour chaque image : $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) et photographies des surfaces associées (diamètre du séparateur = 16,5 mm)

deux côtés. Cette étude est détaillée dans le paragraphe suivant.

III.3. Caractérisations physico-chimiques des séparateurs

La première technique utilisée pour tenter de caractériser ce dépôt est la spectrométrie par infrarouge (FT-IR). Cette technique simple et sans mise en œuvre particulière a permis d'avoir des premiers éléments de réponse. Les spectres obtenus sont présentés à la Figure 10.

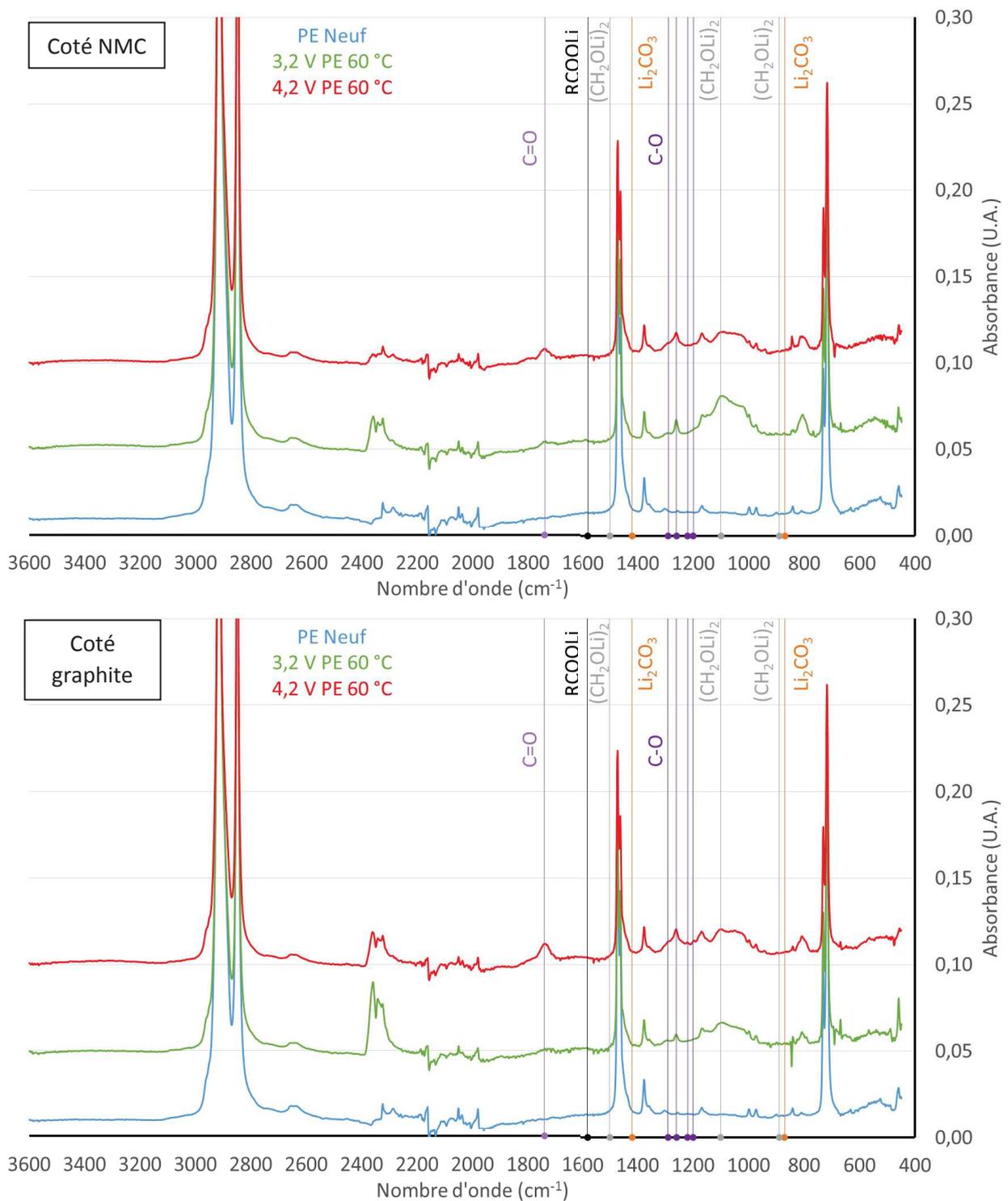


Figure 10 : Spectres infrarouge des séparateurs PE neuf et vieillis côté NMC et graphite

Les pics majoritaires du séparateur neuf correspondent à ceux du polyéthylène. Il est à noter tout de même que certains pics peu intenses peuvent être associés à du polypropylène mais en très faible proportion (résultat confirmé en DSC) [7].

Pour ce qui est des séparateurs vieillis, l'apparition de pics entre 750 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} est décelable pour les deux séparateurs vieillis et de chaque côté d'entre eux. Bien que difficile à interpréter, il est tout de même possible d'identifier à travers ces pics des fonctions organiques associées aux solvants de l'électrolyte les moins volatiles et/ou aux produits insolubles de dégradations des solvants et/ou des composés solubles associés à la partie organique de la SEI qui auraient pu rester piégés dans la porosité du séparateur malgré le lavage au Soxhlet [8]–[10]. Ainsi, sur l'ensemble des spectres et des deux côtés du séparateur, il peut être essentiellement relevé la présence de $(\text{CH}_2\text{OLi})_2$ ($\nu = 1500\text{ cm}^{-1}$, 1100 cm^{-1} , 890 cm^{-1}). Les autres composés, comme Li_2CO_3 ($\nu = 1420\text{ cm}^{-1}$, 870 cm^{-1}) et ROCOOLi ($\nu = 1580\text{ cm}^{-1}$), qui sont souvent identifiés dans d'autres études ne semblent pas présents ici [8]. Par contre, la différence la plus notable entre les états neuf et vieillis est l'apparition d'un pic à environ 1740 cm^{-1} , plus intense pour le séparateur ayant vieilli à 4,2 V, et cela pour ses deux côtés. Ce pic semble correspondre à une liaison de type ester $\text{C}=\text{O}$, ce qui est d'ailleurs confirmé par des pics de faible intensité à environ 1200 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} et 1290 cm^{-1} qui correspondent cette fois à des liaisons de type ester $\text{C}-\text{O}$. Ces liaisons peuvent être dues à des composés de dégradation de l'électrolyte ou de la SEI.

Il semble donc bien que la tension de stockage a un impact sur la quantité du dépôt observé car le pic 1740 cm^{-1} apparaît d'autant plus nettement que la valeur de tension est élevée. Cependant, les différences entre les deux faces du séparateur sont très peu marquées et ne concernent que des différences d'intensité de pics. Ce manque de discrimination entre les deux faces du séparateur peut être lié à l'utilisation du module ATR qui vient, avec son marteau en saphir, appuyer sur le séparateur microporeux, mais aussi de l'épaisseur sondée par cette méthode (3 à $5\text{ }\mu\text{m}$), entraînant potentiellement une mesure d'ensemble et non de surface.

Afin d'affiner ces premières observations, une étude par spectroscopie Raman a donc été menée. Elle a été effectuée sur les mêmes échantillons que ceux analysés par FT-IR. Cette méthode est aussi relativement simple à mettre en place du fait de son absence de préparation pour les échantillons. Les spectres sont compilés à la Figure 11.

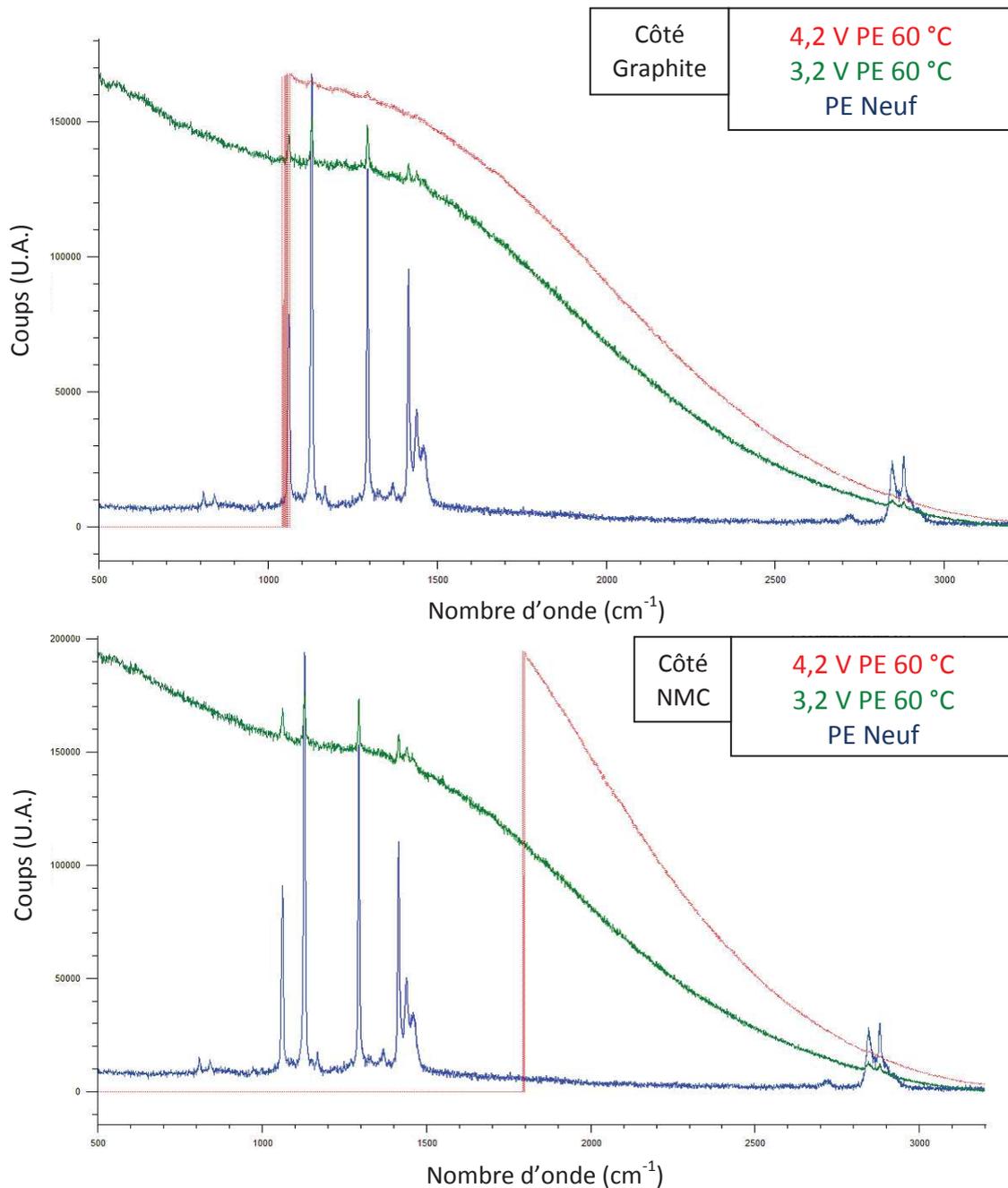


Figure 11 : Spectres Raman des séparateurs PE neuf et vieillis côté Graphite et côté NMC

La première constatation qui peut être faite au vue des spectres Raman obtenus est que le séparateur neuf a un spectre caractéristique du polyéthylène avec quelques pics associés au polypropylène [11], en cohérence avec ce qui a été observé par FT-IR. Par contre, les analyses des séparateurs vieillis montrent une forte fluorescence des surfaces, ce qui sature le détecteur et empêche de visualiser et d’analyser l’ensemble des pics. En effet, pour le séparateur vieilli à 3,2 V, quelques pics qui semblent correspondre à la structure polymère du séparateur sont visibles mais leurs intensités sont très faibles. Pour ce qui est du séparateur vieilli à 4,2 V, la fluorescence est telle qu’aucun pic n’est visible. Au final, la spectroscopie Raman ne permet pas de caractériser finement le

dépôt mais seulement d'affirmer que celui-ci est composé d'éléments qui fluorescent et qu'ils semblent plus nombreux pour le séparateur vieilli à forte tension. Il est à noter que ce phénomène a déjà été remarqué par l'équipe de R.Kostecki du Laboratoire national Lawrence-Berkeley (USA) [12]. Elle a attribué l'origine de cette fluorescence à un dépôt consécutif à la décomposition de l'électrolyte en halophosphates, LiPO_x et LiF . Par ailleurs, il apparaît qu'aucune différence entre les deux faces des séparateurs n'est décelable par cette technique. Cela peut être expliqué cette fois par l'épaisseur sondée qui est de l'ordre de quelques micromètres mais aussi par le fait que le séparateur est un matériau poreux. Le faisceau peut donc venir sonder une grande partie de l'épaisseur du séparateur ainsi que ses pores et ce qu'ils contiennent.

Afin de connaître précisément la nature chimique de ce dépôt et de pouvoir ainsi confirmer ou infirmer l'hypothèse de cette équipe sur la nature du dépôt, il a été choisi de faire des analyses en XPS sur les surfaces de chaque côté des séparateurs neuf et vieillis. Un premier spectre de survol a été effectué afin de déterminer les liaisons chimiques qui composent la surface de chacun des échantillons, ce spectre est présenté à l'Annexe 4. Les liaisons chimiques impliquent des atomes de carbone ($\text{C}_{1s} \approx 285 \text{ eV}$), d'oxygène ($\text{O}_{1s} \approx 532 \text{ eV}$), de fluor ($\text{F}_{1s} \approx 685 \text{ eV}$) et de phosphore ($\text{P}_{2p} \approx 135 \text{ eV}$). Aucun atome de lithium n'a été décelé ($\text{Li}_{1s} \approx 55 \text{ eV}$), ce qui peut être expliqué par le fait que les échantillons ont été lavés à la DMC, retirant ainsi le sel LiPF_6 . Des analyses plus poussées à ces différents niveaux d'énergie ont été faites afin de pouvoir déconvoluer chacun des pics et ainsi déterminer chaque type de liaison et leur proportion. Les spectres sont présentés en Annexe 5. Les histogrammes de la Figure 12 ont ainsi pu être obtenus, pour les deux faces côté NMC et côté graphite des séparateurs analysés.

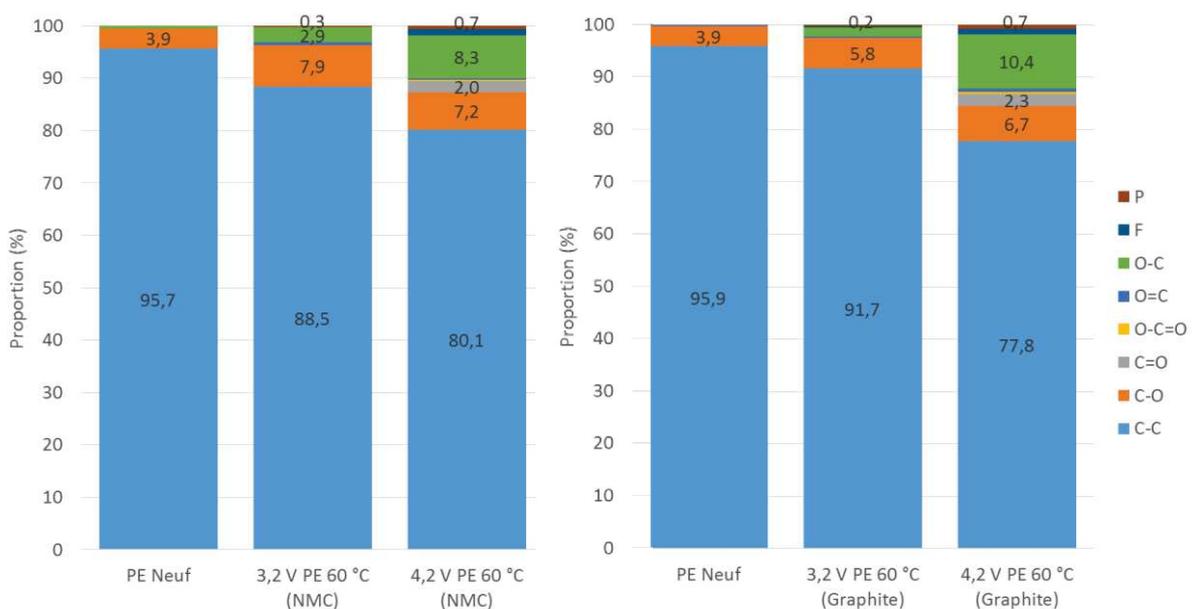


Figure 12 : Analyse quantitative des liaisons chimiques présentes des deux côtés des séparateurs neuf et vieillis

Ces représentations pour la face côté NMC et côté graphite permettent de constater qu'il existe une certaine similitude entre les deux faces du séparateur neuf comme attendu mais aussi pour les séparateurs vieillis. Ainsi, la structure globale du polyéthylène constituée de liaisons C-C (285,0 eV) est de nouveau visible pour tous les séparateurs. Ce ratio tend tout de même à diminuer avec l'augmentation du potentiel de vieillissement. Il passe en effet de presque 96 % à moins de 78 % pour le séparateur vieilli à 4,2 V côté graphite. Ce dernier ratio est d'ailleurs plus faible que pour le côté du séparateur ayant vieilli face à l'électrode de NMC. La présence de liaisons C-O sur la surface du séparateur neuf sera discutée dans le paragraphe 5 de cette partie III.

Globalement, il semble que plus le potentiel de vieillissement est élevé, plus le ratio de liaisons carbone/oxygène est important. Celles-ci se répartissent en C-O à 286,5 eV, C=O à 288,0 eV et O-C=O à 289,2 eV mais aussi sur le spectre de l'oxygène à 531,3 eV pour O=C et à 533,1 eV pour O-C. Ces liaisons sont facilement attribuables aux produits de dégradation de l'électrolyte mais aussi aux composés de la SEI pour ce qui est du côté ayant vieilli face au graphite. En effet, des analyses de la SEI par XPS ont montré des résultats similaires attribués aux polycarbonates qui apparaissent après décompositions de l'EC notamment via diverses réactions électrochimiques [13]–[17]. Ces réactions de décompositions sont bien connues et ont été largement étudiées ces dernières années et ont d'ailleurs été détaillées dans le chapitre 1 [8], [13], [18]. Les atomes de phosphore et de fluor peuvent être, quant à eux, associés à des résidus des composés associés à LiPF_6 et à ses produits de décomposition. L'hypothèse la plus vraisemblable du fait de l'absence de lithium serait effectivement la présence de phosphates ou d'halophosphates comme déjà cités précédemment. Ceux-ci sont effectivement connus pour pouvoir apparaître après la décomposition du DMC ou d'EMC en présence de LiPF_6 [18], [19].

Il n'apparaît pas, à ce stade, de différence significative entre les deux côtés vieillis du point de vue des analyses physico-chimiques. Pourtant, les images AFM ont bien montré que le dépôt n'est visible que d'un côté. En analysant plus finement les allures des spectres du carbone 1s, et en normalisant ceux-ci par rapport au maximum du pic C-C à 285 eV, il existe bien une différence entre le côté NMC et le côté graphite des séparateurs vieillis. Ces spectres normalisés sont visibles à la Figure 13.

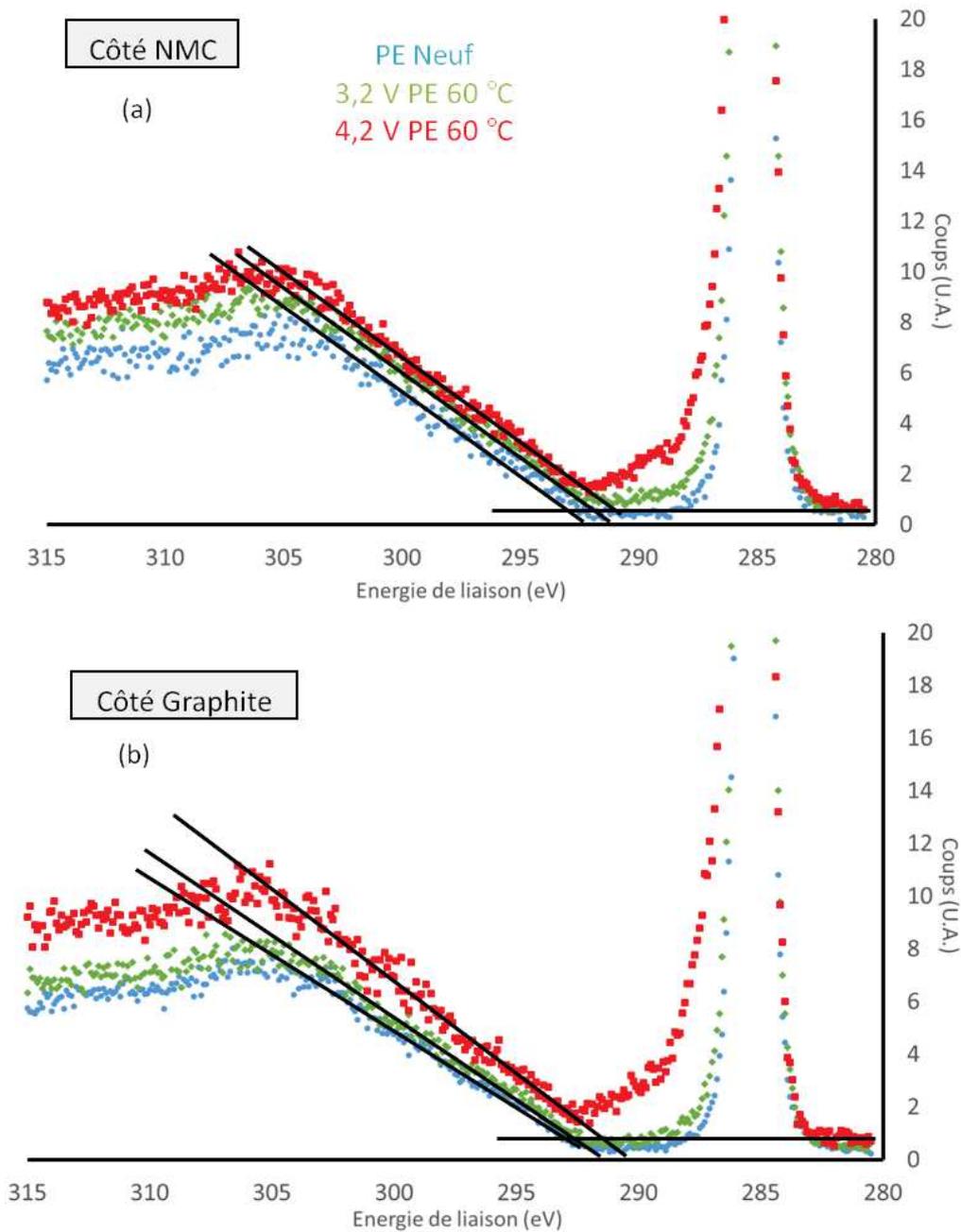


Figure 13 : Spectres normalisés du carbone 1s des deux côtés des séparateurs neuf et vieillis

Côté graphite, une augmentation de la pente du spectre dans la zone allant de 293 eV à 310 eV (spectres (b) de la Figure 13) est visible. Ce changement n'est absolument pas visible côté NMC où tous les spectres dans cette zone se superposent (spectres (a) de la Figure 13). Cette pente est ici caractéristique de l'interaction des photoélectrons avec le dépôt en surface et avec le séparateur lui-même. Ainsi, à 296 eV, c'est la perte d'énergie des photoélectrons à l'interface air-dépôt qui est caractérisée et, à 310 eV, la perte d'énergie dépôt-séparateur. En effet, les pics de perte d'énergie sont dominés par les interactions des électrons non collectés et les transitions bande à bande pendant le processus de photoémission. Dans le cas présent, du côté du graphite, le pic de perte lié au dépôt augmente, ce qui implique un changement de la pente. Ce résultat tire son origine de la

diminution de la densité d'électrons libres formés dans la bande de valence de la fine couche de liaisons carbone/oxygène covalentes [20]. Ce changement de pente est donc corréléable au changement d'épaisseur de la couche visible sur le côté du séparateur vieilli face à l'électrode de graphite. Cette interprétation du changement de pente a déjà été effectuée dans la littérature [21]. Le fait qu'il n'y ait aucun changement de pente du côté NMC du séparateur prouve une nouvelle fois qu'aucun dépôt n'est apparu sur la surface de celui-ci.

Ces observations indirectes par XPS confirment donc la présence d'un dépôt uniquement du côté graphite du séparateur comme vue sur les images AFM. De plus, ce dépôt apparaît clairement plus épais pour le séparateur ayant vieilli à 4,2 V que pour celui vieilli à 3,2 V du fait d'une pente plus faible pour le premier par rapport au deuxième.

Il est donc maintenant établi qu'un dépôt est effectivement présent côté graphite. Il reste à savoir si celui-ci a une quelconque incidence sur les propriétés électrochimiques du séparateur vieilli. Pour cela, des tests électrochimiques ont été menés et sont détaillés dans les paragraphes suivants.

III.4. Caractérisations électrochimiques des séparateurs

Il a été choisi ici d'effectuer des tests de charge/décharge à différentes intensités de courant (test de C-rate) afin de caractériser la diffusion des ions lithium à travers les séparateurs neuf et vieillis en *pouch cell*. Cette méthode permet de faire varier le régime de courant de décharge et être dans un domaine de fonctionnement où intervient la limitation de la diffusion des ions lithium. Le régime de courant de charge est toujours le même, C/10, avec l'application d'une phase en tension constante. Le protocole est détaillé dans le chapitre 2 du manuscrit.

Les tests ont été effectués avec un système électrochimique graphite/NMC (111) et avec le même électrolyte neuf (LPX). Toutes les électrodes neuves sont découpées sur des bandes d'électrodes positives et négatives issues d'une ligne de production semi-industrielle. Les piles bouton ont été formées avant d'être testées en C-Rate. Le test de formation, constitué de 5 cycles de charge/décharge à régime C/10 a montré que l'ensemble des cellules ont des performances comparables en terme de perte de capacité irréversible au premier cycle ($1,6 \pm 0,1$ %) et de capacité résituée au 5^{ème} cycle ($2,42 \pm 0,08$ mAh).

Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 14. Il a été décidé d'intégrer dans cette étude électrochimique le séparateur vieilli à 3,7 V pendant 1 mois à 60 °C afin de pouvoir évaluer le comportement des séparateurs pour les trois tensions de stockage testées.

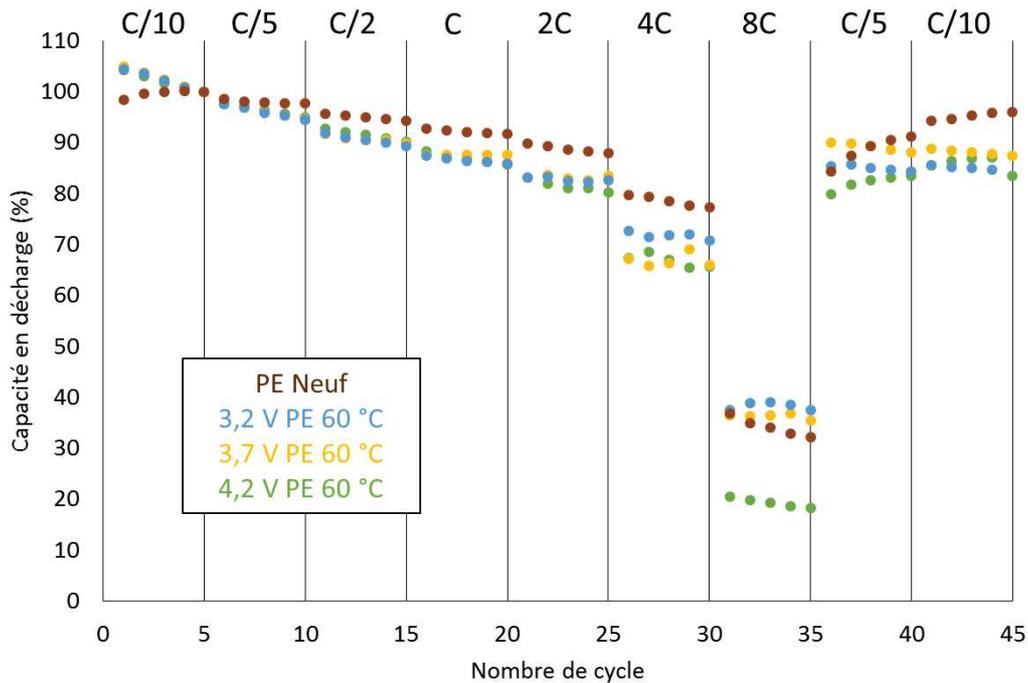


Figure 14 : Performances en C-rate de piles bouton G/NMC avec séparateurs PE vieillis à 3,2 V, 3,7 V et 4,2 V à 60 °C (Courants des décharges successives indiqués en haut des points expérimentaux)

Aucune différence n'apparaît entre les séparateurs pour des régimes de courant faibles, inférieurs à 2C. C'est à 4C et surtout à 8C que les différences sont clairement visibles. Ainsi, à 8C, la pile bouton ayant pour séparateur celui qui a vieilli à 4,2 V restitue une capacité égale à 20 % de sa capacité initiale tandis que les capacités restituées par les deux autres piles sont de 40 %. Lorsque les régimes de courant reviennent à des valeurs plus faibles, C/5 et C/10, les capacités sont de nouveau équivalentes entre les quatre piles. Cependant, ces capacités ne reviennent pas aux valeurs obtenues en début d'essai, lors des premiers cycles. Cette perte de capacité ne peut pas être associée à une consommation irréversible d'ions lithium échangés entre les électrodes car les deux phénomènes majeurs qui auraient pu intervenir n'ont pas pu se mettre en place :

- croissance de la SEI peu probable car la durée de l'essai est courte [13] et,
- dépôt de lithium métallique en charge rapide impossible car les régimes de charge appliqués sont lents et que la température de test est de 25 °C [22].

La perte de capacité à régime lent serait donc plutôt associée aux matériaux actifs eux-mêmes, soit l'électrode positive, soit l'électrode négative. Aucune caractérisation électrochimique des électrodes n'a cependant été effectuée plus avant pour pouvoir expliquer cette observation.

Il semble donc que, bien qu'un dépôt soit observable sur le séparateur vieillis à 3,2 V, aucune conséquence sur ses propriétés électrochimiques ne soit décelable. Cette absence de modification est certainement liée au fait que ce dépôt de plus faible épaisseur n'entrave pas la diffusion des ions

lithium. En revanche, pour ce qui est du séparateur vieilli à 4,2 V qui présente un dépôt plus épais, une vraie chute de ses propriétés est visible. Le dépôt empêche donc les ions lithium de diffuser correctement à travers le séparateur. Même si cette différence n'apparaît qu'à forts régimes de courant, elle est la preuve que le séparateur peut jouer un rôle dans la dégradation des propriétés électrochimiques des accumulateurs lithium-ion vieillis, particulièrement pour des fonctionnements en puissance. Si ces résultats sont rapprochés de ceux de la Figure 6, qui présente entre autre la perte de capacité des cellules pouch cells complètes G/NMC après différentes conditions de vieillissement, il semble qu'il y ait un lien clair entre toutes les observations effectuées jusqu'ici. En effet, la cellule ayant vieilli à 3,2 V et à 60 °C ne présente pas de perte de capacité initiale ce qui implique que le séparateur n'a subi qu'une légère modification de ses propriétés. Pour la cellule à 3,7 V, la perte de capacité est de 5 % ce qui n'implique encore une fois qu'une faible dégradation de l'électrolyte. Ainsi la SEI qui en résulte ne semble pas suffisamment épaisse pour obstruer les pores du séparateur. En revanche, à 4,2 V la perte de 18 % de capacité montre bien que les dégradations ont été assez importantes pour obstruer le séparateur de façon à modifier ses propriétés.

L'influence de la température sur la formation de ce dépôt peut aussi être questionnée. Pour cela, des piles boutons assemblées avec des séparateurs vieillis à 4,2 V à différentes températures ont été testées en C-Rate. Les résultats obtenus sont illustrés par le graphique de la Figure 15.

Une nouvelle fois, très peu de changements apparaissent entre les séparateurs vieillis jusqu'à 2C mais à 4C et à 8C des différences sont visibles. Cette fois-ci, dès 4C deux groupes semblent se former : le séparateur vieilli à 45 °C et ceux à 60 °C et 75 °C. Ce deuxième groupe présente en effet une plus forte chute de capacité que le premier. Cela est confirmé à 8C où les piles bouton du deuxième groupe sont à moins de 20 % de leurs capacités initiales en décharge tandis que le premier est à 30 %. Il semble donc, qu'à 45 °C, le dépôt ne soit pas assez épais pour venir interpénétrer la surface du séparateur et donc boucher ses pores de manière à empêcher la diffusion du lithium. A 60 °C et à 75 °C par contre, le phénomène est suffisamment avancé pour les obstruer. Ce phénomène d'encrassement est donc thermiquement dépendant, en accord avec les SOH mesurés pour chaque pile et présentés en Figure 6. Ainsi, la cellule vieilli à 45 °C et à 4,2 V n'a perdu que 3 % de sa capacité initiale contre respectivement 18 % et 15 % pour celles vieillis à la même tension, à 60 °C et à 75 °C. Cette perte en capacité à 4,2 V peut être en grande partie liée à la dégradation de l'électrolyte face à la réactivité du graphite lithié qui conduit à l'augmentation de l'épaisseur de la SEI sur l'électrode de graphite.

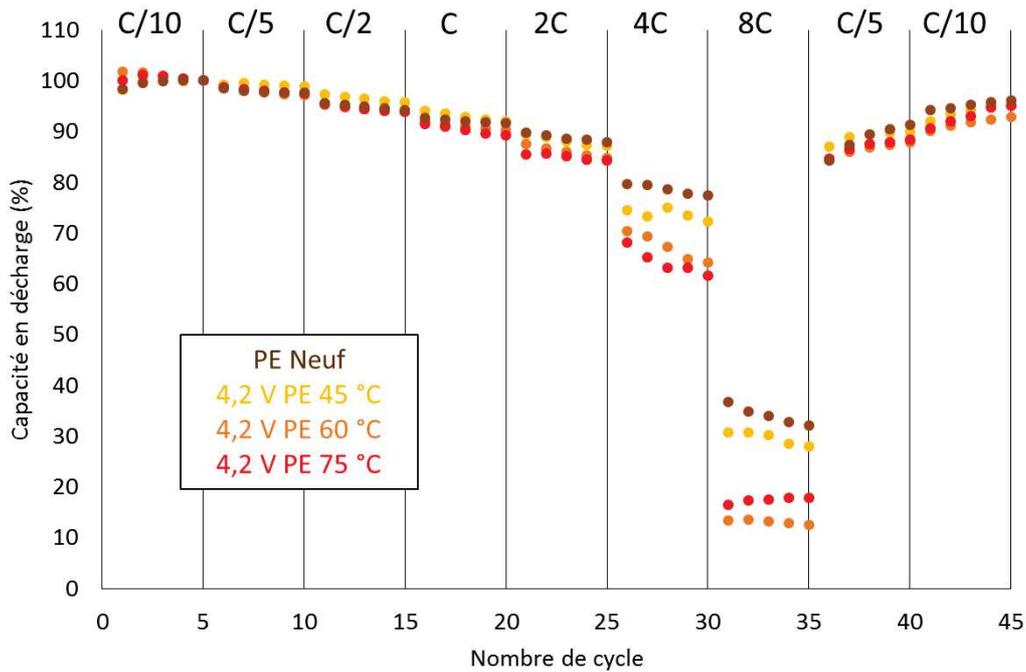


Figure 15 : Performances en C-rate de piles bouton avec séparateurs PE vieillissants à 4,2 V à 45 °C, 60 °C et 75 °C

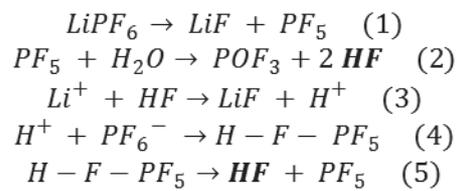
Une question reste en suspens, l'origine de la coloration brune du séparateur. En effet, si une explication à la dégradation associée à la face du séparateur côté graphite a été étayée, aucune hypothèse n'a encore été formulée pour l'apparition de la coloration brune sur la face côté NMC. Le paragraphe suivant va tenter d'y répondre.

III.5. Hypothèses sur l'origine de la coloration brune côté NMC

Comme il a été précédemment écrit, une coloration brune est observable sur les séparateurs vieillissants, du côté de l'électrode de NMC et ce d'autant plus que le potentiel de vieillissement est élevé (Annexe 6). Côté graphite, la couleur du séparateur est légèrement brunâtre mais cette légère coloration semble être associée à la couleur brune de l'autre face, côté NMC, qui est visible par transparence.

Il a aussi été établi que l'électrolyte avait tendance à prendre une teinte brune lors de son vieillissement [23]–[25]. Afin de savoir si ces deux colorations sont liées, des tests qualitatifs ont été effectués pour comprendre l'origine de celle de l'électrolyte et constater son impact sur le séparateur. Il faut noter qu'il a déjà été prouvé que les électrolytes à base d'EC/DMC peuvent être incriminés dans la coloration brune de l'électrolyte, du fait de la décomposition de ces deux solvants à haute température ($\approx 85\text{ °C}$), tout comme la décomposition du sel de lithium LiPF_6 [26], [27]. Cette réactivité peut être cependant réduite grâce à la présence d'additifs dans l'électrolyte tel que le

VC [28]. La dégradation du PC vis-à-vis du LiPF_6 peut être également à l'origine de la formation de gaz et de composés dissous qui peuvent conduire à la couleur brune ; il est dit également que l'additif VC permet justement de réduire ce phénomène [26]. Concernant le sel LiPF_6 , comme décrit par S.F. Lux et al. [29], il se dégrade en formant LiF et PF_5 (gaz dissous). La présence combinée de PF_5 et d'eau entraîne la formation d'acide fluorhydrique (HF) et de POF_3 . La formation d' HF et de PF_5 est un phénomène auto entretenu puisque, une fois que le HF est formé, il réagit avec le sel encore présent pour former de nouvelles molécules d' HF et de PF_5 (réactions 3, 4, 5). C'est un mécanisme en chaîne qui s'amorce alors. L'ensemble de ces produits de réaction, dont le PF_5 plus probablement, peut être responsables de la couleur brune [7].



Deux électrolytes ont donc été testés afin de confirmer ou non l'influence des solvants dans le mécanisme de dégradation. L'électrolyte LP10 qui est un mélange EC:PC:DMC (1:1:3 en masse) avec 2 % de VC en additif et l'électrolyte LPX qui est un mélange EC:DMC:EMC (1:1:1 en masse). De plus, ces électrolytes ont été testés avec et sans sel pour dissocier le rôle du LiPF_6 dans le processus de vieillissement. La teneur en eau pour les deux électrolytes a été mesurée par la méthode de Karl-Fisher. Le LP10 contient environ 43 ppm d'eau tandis que le LPX en contient 25 ppm.

Des séparateurs en PE ont été immergés dans 25 mL d'électrolyte à 45 °C dans des flacons étanches. Ils ont été stockés couchés pour que tout le polymère soit bien en contact avec la solution. L'évolution de la couleur des solutions a ensuite été observée régulièrement et le test arrêté au bout de 19 jours. Les observations issues de la Figure 16 permettent de voir que le séparateur PE, quelles que soient les conditions de stockage, n'a pas changé de couleur : il est resté blanc. Les composés à l'origine de la couleur brune n'ont pas réagi en surface du séparateur.

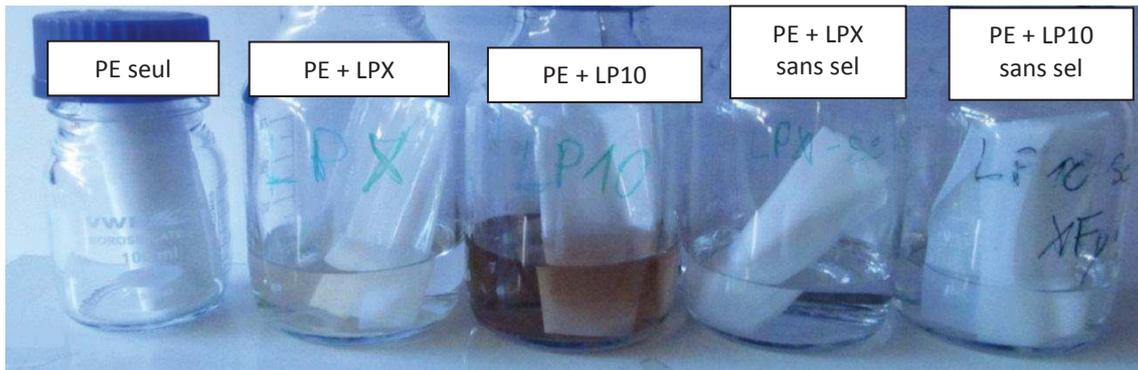


Figure 16 : PE seul et PE dans les deux électrolytes LP10 et LPX après 19 jours à 45°C

En revanche, une coloration marquée de l'électrolyte est visible dès lors que les solutions contiennent du sel de lithium. C'est donc bien le sel de lithium qui est à l'origine de la coloration brune. Il peut être noté que le LP10 se colore plus fortement que le LPX. Ainsi, plusieurs hypothèses, en accord avec la littérature citée plus haut, peuvent être avancées pour expliquer cette différence de coloration :

- la première est liée à la réactivité des solvants vis-à-vis de LiPF_6 . Le DMC et le PC se dégradent et entraînent une coloration brune de l'électrolyte associée aux produits de décomposition. Le DMC étant 3 fois supérieur en proportion dans le LP10 que dans le LPX, sa réactivité avec le sel de lithium semble par conséquent avoir produit des composés de décomposition en plus grande quantité. De même, le PC présent uniquement dans le LP10 peut s'être dégradé et a pu contribuer également à l'origine de la couleur brune. Cependant, la présence de l'additif VC est censée réduire ce phénomène donc il est difficile de conclure.
- les traces d'eau peuvent également induire la dégradation du sel de lithium suivant la réaction donnée ci-dessus. Une plus grande quantité d'eau dans le LP10 (43 ppm), comparativement au LPX (25 ppm), impliquerait qu'une plus grande quantité de sel ait pu se dégrader. Cela pourrait expliquer que la couleur marron soit plus soutenue dans la solution LP10.

Pour conclure, il est probable que ce soit l'addition de ces deux facteurs qui soit à l'origine de cette différence de couleur importante. Dans tous les cas, il semble que ce soit le contact avec l'électrode à haut potentiel qui est à l'origine de la coloration brune du séparateur et pas seulement l'électrolyte en lui-même.

Une autre piste pour expliquer la coloration du séparateur peut donc être l'oxydation du polymère comme déjà évoqué dans le chapitre 1 [30], [31]. Même si les publications associées à cette hypothèse ne décrivent pas de façon détaillée les protocoles expérimentaux appliqués et ne

semblent donc pas suffisamment poussées (notamment sur l'analyse XPS qui se focalise uniquement sur le spectre de survol), cette piste peut être intéressante si les surfactants déjà évoqués au chapitre bibliographique sont pris en compte.

La présence de surfactants expliquerait les liaisons C-O observées via l'analyse XPS du séparateur neuf (Figure 12). Considérant qu'il est constitué de PE pur avec la présence de chaîne PP en trace, aucune liaison C-O ne devraient apparaître sauf si des additifs sont présents. La faible quantité de ces liaisons semble logique puisque les surfactants sont présents dans la totalité des polymères pour une concentration variant de 0,025 % à 0,25 % [32]. Les composés antioxydants sont nombreux et de nature diverse, il est difficile de savoir exactement lequel ou lesquels d'entre eux sont présents sur le séparateur de PE étudié ici. Les composés de type amine ou amide (fonction C-N) peuvent être écartés car aucune fonction chimique impliquant l'azote n'est identifiée sur le spectre XPS de survol ($\approx 400,5$ eV) [33]. De même, rien n'est observable sur le spectre du séparateur neuf pour le phosphore, ce qui exclut donc les surfactants de type phosphite (fonction P-O). Enfin, la présence de liaisons C-O exclue les composés de type paraffine et naphénique qui sont des hydrocarbures. *A priori* donc, les composés phénoliques (molécules aromatiques portant une fonction hydroxyle -OH) semblent être le type de surfactant le plus probable. Il est ainsi possible de citer par exemple les composés répertoriés à la Figure 17.

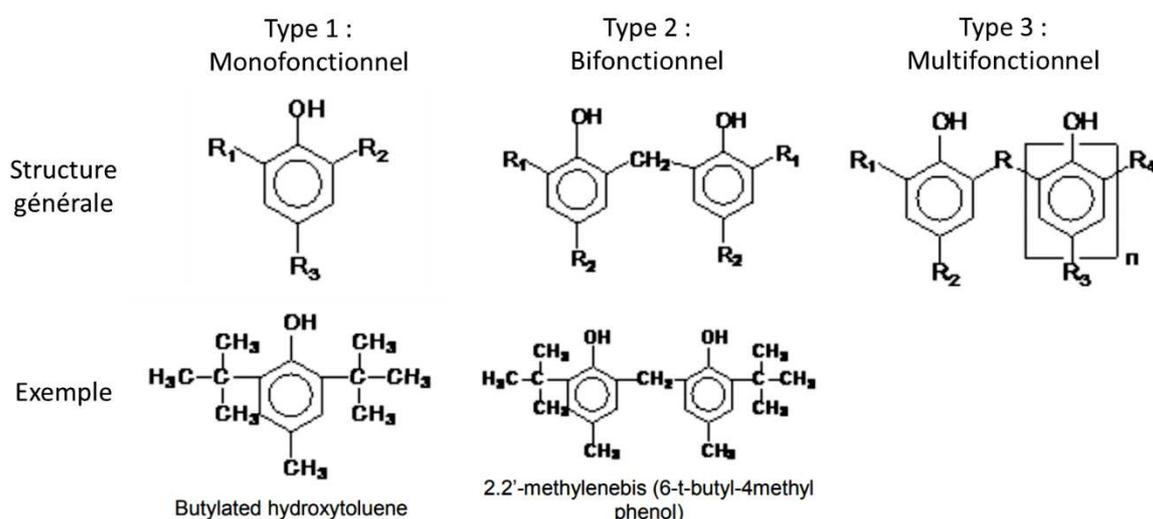
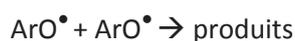


Figure 17 : Surfactants antioxydants phénoliques [32]

Il est alors constaté qu'il existe différents types de phénols, avec des propriétés chimiques et électrochimiques différentes mais qui ne seront cependant pas listés ici [34]. Quoi qu'il en soit, tous agissent de la même façon en venant réagir avec les radicaux peroxydes (ROO^\bullet) pour former des hydroperoxydes (ROOH). Les réactions suivantes sont alors envisageables [32] :





Il est alors intéressant de noter que, comme certains autres antioxydants, les phénols produisent lors de leur action des produits colorés [32]. Ces produits dont la nature exacte dépend du phénol de départ utilisé et de l'environnement de vieillissement pourraient être à l'origine de la coloration brune observée. Une publication a d'ailleurs montré que les zones ayant une coloration brune présentent une forte concentration en ROOH [35], ce qui va dans le même sens que cette étude.

De plus, il a été constaté que les cations métalliques du manganèse, du cobalt et du nickel sont des catalyseurs provoquant la décomposition accélérée des hydroperoxydes (ROOH) qui sont à l'origine de l'essentiel des radicaux libres qui initient l'oxydation [34]. Or, ces éléments métalliques sont présents sur l'électrode positive NMC au contact de laquelle le séparateur se couvre d'une coloration brune marquée. A l'inverse, sur les essais en vieillissement calendaire à potentiel élevé en pile bouton G/LFP, aucune coloration n'a lieu ou est très atténuée. La Figure 18 montre les séparateurs extraits des piles boutons stockés à 100 % de SOC pendant 1 mois à 60 °C, pour les systèmes G/LFP et G/NMC. Il semble donc bien que les propriétés catalytiques de ces métaux contribuent à l'apparition de cette coloration brune.

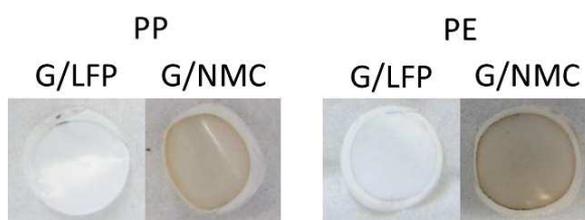


Figure 18 : Photographie du côté d'un séparateur PE ou PP ayant vieilli face à l'électrode positive d'un système G/LFP ou G/NMC en condition calendaire à 100 % de SOC à 60 °C

Même si l'interprétation des spectres XPS restent difficile, il semble probable que les valeurs de la Figure 12, pour les séparateurs vieillis côté NMC, montrent les produits de réaction résultant de l'action des antioxydants. Ainsi, à 3,2 V l'oxydation n'a lieu que de façon partielle, d'où une coloration brune peu marquée tandis qu'à 4,2 V l'oxydation est plus sévère et provoque donc une coloration brune intense. Ces constatations peuvent être aussi reliées aux observations visuelles des séparateurs extraits d'éléments lithium-ion commerciaux G/NMC expertisés au laboratoire dans de nombreux autres projets et qui apparaissent plus bruns lorsque les conditions de vieillissement sont plus sévères, fort potentiel et haute température. Ces observations seront réitérées dans les chapitres suivants.

Il faudrait alors s'interroger sur les conséquences d'une telle oxydation sur le séparateur et ses propriétés, même si les composés antioxydants sont normalement là pour faire en sorte que celles-ci ne soient pas modifiées. Ici, les analyses mécaniques sont rendues impossibles par manque de volume d'échantillon mais celles-ci seront faites pour les échantillons testés dans le chapitre suivant et une analyse complète sera effectuée.

Pour aller plus loin, il a été essayé d'enlever les surfactants présents sur le séparateur. Un lavage à base de chloroforme et d'o-xylène, qui sont les solvants utilisés classiquement pour nettoyer les huiles de ce type, a ainsi été effectué par Soxhlet sur un séparateur neuf mais les résultats d'XPS avant et après lavage n'ont pas pu mettre en évidence la disparition de la liaison C-O (à 286,5 eV sur le spectre C_{1s} et à 533,1 eV sur le spectre O_{1s}). Cela pourrait s'expliquer par un lavage inefficace (solvants non parfaitement adaptés pour solubiliser les surfactants présents ou protocole non optimal) et qui n'a pas permis de nettoyer parfaitement la surface du séparateur. Une étude plus complète devrait permettre de déterminer les conditions de lavage permettant un nettoyage efficace du séparateur, exempt de surfactant, et il serait alors possible de confirmer *a posteriori* non seulement leur présence avec l'absence de coloration après vieillissement mais aussi leur action.

IV. Mécanismes de dégradation du séparateur et conclusions

Il a été montré dans ce chapitre qu'un séparateur bien qu'étant électrochimiquement inerte subit tout de même des dégradations au cours du vieillissement de la batterie, en interaction avec les électrodes positive et négative contre lesquelles il est en contact. Cette étude s'est intéressée uniquement aux séparateurs vieillis en conditions calendaires qui sont *a priori* les conditions les plus sévères au vue des mécanismes de dégradation associées. Les dégradations observées sont de nature différente selon la face du séparateur considérée.

Du côté de l'électrode positive, NMC, aucun changement morphologique de surface n'a pu être constaté par AFM mais des modifications chimiques ont été décelées par XPS. Une oxydation chimique, responsable du changement de couleur, a pu être proposée. Suite à l'étude bibliographique engagée et les analyses effectuées, il est apparu que des surfactants phénoliques pourraient être à l'origine de ce changement de couleur. Ces composés antioxydants sont effectivement utilisés pour protéger les polymères, tel que le PE, afin qu'ils gardent leurs propriétés malgré des conditions de vieillissement oxydantes. Cependant, il semble que leurs composés de dégradation soient des molécules colorées et qui modifient ainsi la couleur du polymère en le rendant brun. Ce phénomène semble par ailleurs catalysé par la présence de métaux tels que le nickel, le cobalt ou le manganèse. Cela expliquerait donc que la coloration brune n'est visible que

pour les côtés des séparateurs ayant vieillis côté NMC. Cependant, bien que la modification chimique de la surface semble avérée, il est difficile de conclure complètement sur la nature des surfactants présents sur le séparateur neuf et sur les composés oxydés. En effet, ces surfactants ne sont présents qu'en très faible quantité dans l'ensemble du polymère et souvent concentrés sur l'extrême surface de celui-ci.

Du côté de l'électrode négative (graphite), il a été montré qu'un dépôt peut venir obstruer les pores du séparateur en extrême surface. Ce dépôt est visible sur *a priori* tous les séparateurs vieillis et modifie leurs propriétés. Ainsi, globalement, la porosité d'un séparateur vieilli diminue mais il ne semble pas y avoir d'influence significative de la tension de vieillissement et de la température au vue des données présentées ici. Il semble en effet difficile de dissocier l'importance de ces deux paramètres. Afin de parfaire les résultats, il faudrait prolonger la durée de vieillissement et la tension de stockage maintenue en *floating* pour ne pas avoir d'évolution de la tension au cours du stockage. Un essai à température ambiante ou plus faible encore serait également à envisager. Malgré tout, ce dépôt est d'autant plus épais que le séparateur est vieilli à fort potentiel et cela entraîne une baisse des performances électrochimique des cellules à fort régime par limitation des phénomènes de diffusion des ions lithium.

L'origine de ce dépôt semble quant à elle bien établie puisque tout indique que c'est l'interpénétration de la SEI de l'électrode de graphite dans la porosité du séparateur en extrême surface associée au produits de dégradation de l'électrolyte réduits qui constitue ce phénomène. En effet, toutes les analyses physico-chimiques effectuées convergent en ce sens. Ainsi, les analyses par infrarouge et plus particulièrement les analyses XPS, montrent que des composés ayant des liaisons carbone/oxygène (C=O), non décelables sur les séparateurs neufs, sont apparus après vieillissement. De plus, des éléments comme le fluor ou le phosphore ont aussi été détectés mais non lié avec un atome de lithium (LiF, LiPOF_x) puisque celui-ci semble être totalement absent du dépôt, ce qui corrobore l'hypothèse de produit de dégradation relatif à la SEI de nature essentiellement organique. Celle-ci étant composée de carbonate linéaire de type ROCO₂, de polycarbonate ainsi que de phosphate ou d'halophosphate. Même l'analyse Raman, avec la forte fluorescence enregistrée, semble le confirmer. Cette observation indirecte semble alors confirmer certains modèles de SEI qui affirment que les composés inorganiques se forment à la surface du graphite tandis que les produits organiques sont plutôt présents sur la partie externe de la couche [36], [37]. Or c'est bien cette partie qui semble interpénétrer le séparateur et venir boucher ses pores.

Finalement, ces dégradations que peut subir un séparateur simple après vieillissement calendaire à fort potentiel peuvent être représentées grâce au schéma récapitulatif de la Figure 19.

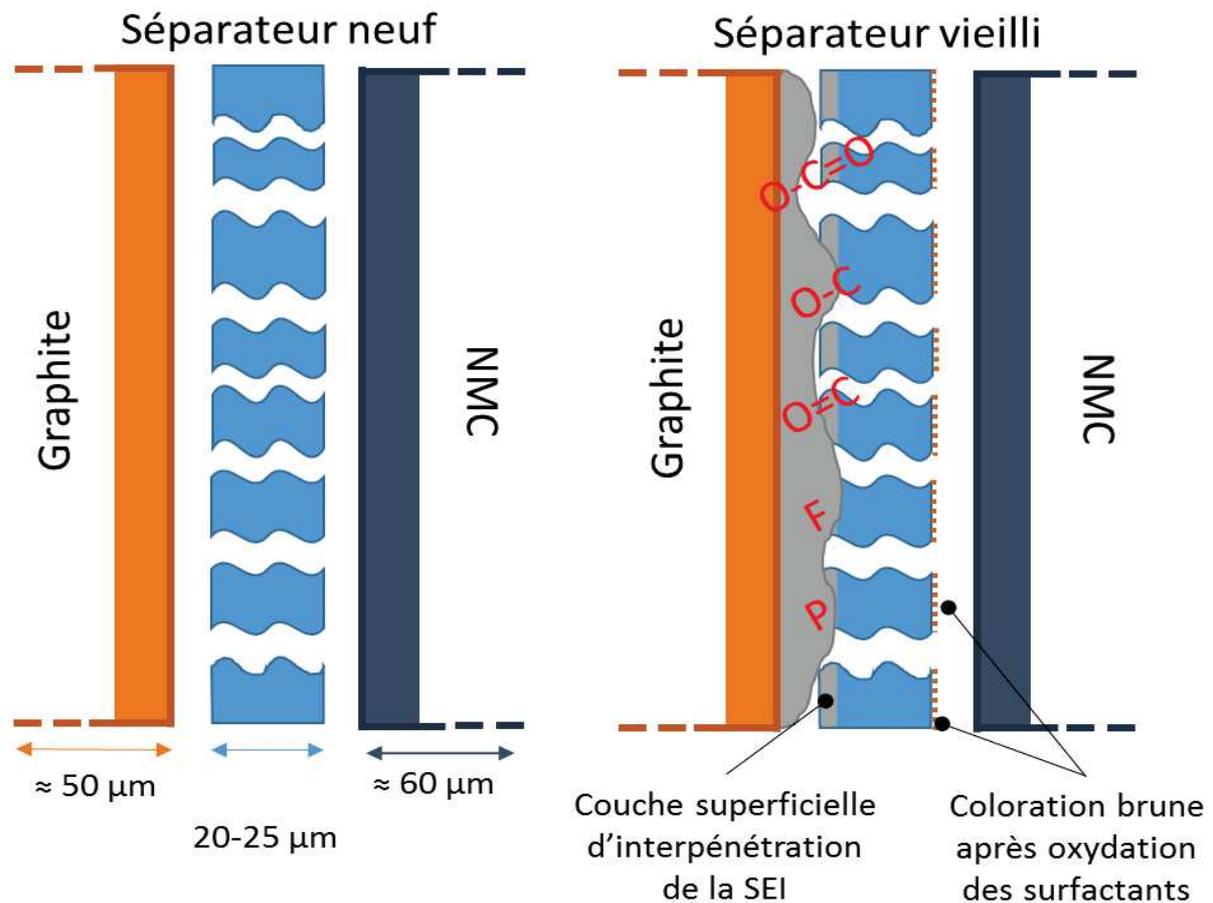


Figure 19 : Schéma bilan des dégradations d'un séparateur vieilli en condition calendaire à haut potentiel

Afin de compléter pleinement cette étude, il aurait été intéressant de dissocier l'impact des dégradations causées par l'électrode négative et celles causées par l'électrode positive sur le séparateur. Pour cela, une perspective intéressante consisterait à réaliser des tests de vieillissement en assemblant une cellule avec deux séparateurs, permettant ainsi de disposer de séparateurs vieillis en contact avec une seule électrode. Ce type de design n'a pas été choisi initialement pour garder le design le plus proche d'une cellule lithium-ion commerciale.

L'étude a porté ici sur des séparateurs monocouches simples de type PE ou PP mais il semble *a priori* que ces dégradations peuvent aussi avoir lieu sur des séparateurs « innovants », tels que décrits dans le chapitre 1, s'ils sont mis en contact avec une électrode de graphite et sa SEI. Ainsi, l'étude du chapitre suivant porte sur la caractérisation d'un séparateur, avec revêtement de surface, et ses dégradations au cours du vieillissement.

Références

- [1] S. Degallaix, *Caractérisation expérimentale des matériaux: Propriétés physiques, thermiques et mécaniques*. PPUR presses polytechniques, 2007.
- [2] G. E. Blomgren, « The Development and Future of Lithium Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 1, p. A5019-A5025, janv. 2017.
- [3] E. Riviere, « Détermination in-situ de l'état de santé de batteries lithium-ion pour un véhicule électrique », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [4] R. Guo, L. Lu, M. Ouyang, et X. Feng, « Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries », *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 30248, juill. 2016.
- [5] C. Schultz *et al.*, « Separation and Quantification of Organic Electrolyte Components in Lithium-Ion Batteries via a Developed HPLC Method. » [En ligne]. Disponible sur: <http://jes.ecsdl.org>. [Consulté le: 09-juill-2018].
- [6] B. P. Matadi *et al.*, « Effects of Biphenyl Polymerization on Lithium Deposition in Commercial Graphite/NMC Lithium-Ion Pouch-Cells during Calendar Aging at High Temperature », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 6, p. A1089-A1097, janv. 2017.
- [7] J. V. Gulmine, P. R. Janissek, H. M. Heise, et L. Akcelrud, « Polyethylene characterization by FTIR », *Polym. Test.*, vol. 21, n° 5, p. 557-563, janv. 2002.
- [8] H. Yoshida, T. Fukunaga, T. Hazama, M. Terasaki, M. Mizutani, et M. Yamachi, « Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging », *J. Power Sources*, vol. 68, n° 2, p. 311-315, oct. 1997.
- [9] S.-B. Lee et S.-I. Pyun, « The effect of electrolyte temperature on the passivity of solid electrolyte interphase formed on a graphite electrode », *Carbon*, vol. 40, n° 13, p. 2333-2339, janv. 2002.
- [10] L. Zhu, F. Hommet, G. Salace, B. Claude-Montigny, et A. Métrot, « STM observation of the electro-adsorption of lithium ions onto graphite and of the ensuing solid electrolyte interphase formation », *Surf. Sci.*, vol. 512, n° 1, p. 84-96, juin 2002.
- [11] S. Etienne et L. David, *Introduction à la physique des polymères - 2e éd.* Dunod, 2012.
- [12] R. Kosteki, L. Norin, X. Song, et F. McLarnon, « Diagnostic Studies of Polyolefin Separators in High-Power Li-Ion Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n° 4, p. A522-A526, avr. 2004.
- [13] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, et D. L. Wood III, « The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling », *Carbon*, vol. 105, p. 52-76, août 2016.
- [14] C. Marino *et al.*, « Study of the Electrode/Electrolyte Interface on Cycling of a Conversion Type Electrode Material in Li Batteries. », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 38, p. 19302-19313, sept. 2013.

- [15] S. Leroy *et al.*, « Surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries: AFM and XPS study », *Surf. Interface Anal.*, vol. 37, n° 10, p. 773-781, oct. 2005.
- [16] K. Naoi, N. Ogihara, Y. Igarashi, A. Kamakura, Y. Kusachi, et K. Utsugi, « Disordered Carbon Anode for Lithium-Ion Battery I. An Interfacial Reversible Redox Action and Anomalous Topology Changes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 6, p. A1047-A1053, juin 2005.
- [17] P. Lu, C. Li, E. W. Schneider, et S. J. Harris, « Chemistry, Impedance, and Morphology Evolution in Solid Electrolyte Interphase Films during Formation in Lithium Ion Batteries », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 2, p. 896-903, janv. 2014.
- [18] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, et S. Laruelle, « Mass Spectrometry Investigations on Electrolyte Degradation Products for the Development of Nanocomposite Electrodes in Lithium Ion Batteries », *Anal. Chem.*, vol. 78, n° 11, p. 3688-3698, juin 2006.
- [19] B. Ravdel, K. Abraham, R. Gitzendanner, J. DiCarlo, B. Lucht, et C. Campion, « Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes », *J. Power Sources*, vol. 119-121, p. 805-810, juin 2003.
- [20] T. L. Barr et M. Yin, « Concerted x-ray photoelectron spectroscopy study of the character of select carbonaceous materials », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 10, n° 4, p. 2788-2795, juill. 1992.
- [21] A. Benayad, H. Hajjaji, F. Coustier, M. Benmansour, et A. Chabli, « Surface chemical-bonds analysis of silicon particles from diamond-wire cutting of crystalline silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 120, n° 23, p. 235308, déc. 2016.
- [22] V. Agubra et J. Fergus, « Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms », *Materials*, vol. 6, n° 4, p. 1310-1325, mars 2013.
- [23] C. L. Campion *et al.*, « Suppression of Toxic Compounds Produced in the Decomposition of Lithium-Ion Battery Electrolytes », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, n° 7, p. A194-A197, juill. 2004.
- [24] C. L. Campion, W. Li, et B. L. Lucht, « Thermal Decomposition of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 12, p. A2327-A2334, déc. 2005.
- [25] M. Stich, M. Göttliger, M. Kurniawan, U. Schmidt, et A. Bund, « Hydrolysis of LiPF₆ in Carbonate-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries and in Aqueous Media », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n° 16, p. 8836-8842, avr. 2018.
- [26] S. S. Zhang, K. Xu, et T. R. Jow, « A Thermal Stabilizer for LiPF₆-Based Electrolytes of Li-Ion Cells », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, n° 9, p. A206-A208, sept. 2002.
- [27] S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr, et K. Kinoshita, « Chemical Reactivity of PF₅ and LiPF₆ in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, n° 4, p. A42-A44, avr. 2001.
- [28] S. S. Zhang, « A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 162, n° 2, p. 1379-1394, nov. 2006.

- [29] S. F. Lux, I. T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, et R. Kostecki, « The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes », *Electrochem. Commun.*, vol. 14, n° 1, p. 47-50, janv. 2012.
- [30] X. Chen *et al.*, « Effects of cell positive cans and separators on the performance of high-voltage Li-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 213, p. 160-168, sept. 2012.
- [31] T. Yamamoto, T. Hara, K. Segawa, K. Honda, et H. Akashi, « 4.4 V lithium-ion polymer batteries with a chemical stable gel electrolyte », *J. Power Sources*, vol. 174, n° 2, p. 1036-1040, déc. 2007.
- [32] S. H. Hamid, *Handbook of Polymer Degradation, Second Edition*,. Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [33] G. Zorn *et al.*, « X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of the Nitrogen Species in Photoactive Perfluorophenylazide-Modified Surfaces », *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces*, vol. 118, n° 1, p. 376-383, janv. 2014.
- [34] « Technical Notes. » [En ligne]. Disponible sur: <http://www.nocil.com/detail/technical/technical-notes/64>. [Consulté le: 02-juill-2018].
- [35] J. Scheirs, O. Delatycki, S. W. Bigger, et N. C. Billingham, « Staining techniques for detecting localized oxidation in high density polyethylene powders and films », *Polym. Int.*, vol. 26, n° 3, p. 187-193.
- [36] S. Shi *et al.*, « Direct Calculation of Li-Ion Transport in the Solid Electrolyte Interphase », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 37, p. 15476-15487, sept. 2012.
- [37] E. Peled, D. Golodnitsky, et G. Ardel, « Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 8, p. L208-L210, août 1997.

Chapitre 4 :

Etude de séparateurs vieillis en cellules commerciales

Table des matières

I. Introduction.....	131
II. Analyses <i>ante-mortem</i> des cellules commerciales neuves.....	132
II.1. Nature des électrodes et de l'électrolyte.....	132
II.2. Nature du séparateur.....	134
II.3. Conditions de vieillissement.....	139
III. Caractérisations chimique, morphologique et électrochimique des séparateurs commerciaux après vieillissement.....	140
III.1. Caractérisations des séparateurs vieillis en calendaire non lavés et lavés.....	141
III.2. Caractérisations du séparateur vieilli en cyclage et lavé au Soxhlet.....	147
IV. Caractérisations mécanique et thermique des séparateurs neuf et vieillis.....	149
IV.1. Caractérisation mécanique des séparateurs neuf et vieillis.....	149
IV.2. Caractérisation thermique des séparateur neuf et vieillis.....	150
V. Mécanismes de dégradation.....	151
V.1. Hypothèses de mécanismes de dégradation de la couche de PVdF-HFP.....	151
V.2. Hypothèses du mécanisme de dégradation de la structure du PE.....	156
VI. Conclusions.....	157
Références.....	159

I. Introduction

L'étude présentée dans le chapitre 3 a montré que le séparateur, au sein d'un élément lithium-ion avec une électrode négative à base de graphite, subit une obstruction progressive de sa porosité causée par des composants de la SEI. Ce bouchage de porosité se produit en extrême surface sur le côté du séparateur en contact avec l'électrode de graphite. Le vieillissement qui a été privilégié dans cette précédente étude était un vieillissement calendaire, considérant différentes conditions de tension de stockage et de température, et qui a été appliqué à des cellules de format laboratoire (pile bouton ou *pouch cell*).

Ce chapitre va s'intéresser cette fois à des éléments lithium-ion commerciaux vieillis en conditions calendaire ou en cyclage, afin de mettre en évidence, à cette échelle, l'apparition d'un encrassement du séparateur, tel qu'observé en cellule laboratoire.

Dans un premier temps, l'étude s'intéressera à caractériser un élément lithium-ion commercial dans son état de santé à réception, considéré comme neuf, puis à caractériser les mêmes éléments après différentes conditions de vieillissement. L'étude se focalisera essentiellement sur les séparateurs extraits de ces éléments et sur l'évaluation de leurs dégradations. Les échantillons étant vieillis dans différentes conditions de température et de potentiel, en cyclage et en calendaire, cela permettra d'associer l'effet de ces différents modes de vieillissement aux évolutions structurelles, physico-chimiques, mais aussi mécaniques du séparateur. En effet, en complément des techniques de caractérisations déployées dans le chapitre 3, des analyses en traction seront menées afin d'évaluer l'impact des vieillissements réalisés sur les propriétés mécaniques du séparateur. Cette caractérisation est possible du fait d'une surface de séparateur plus importante.

Comme pour le chapitre précédent, l'hypothèse d'encrassement devra être confirmée et éventuellement associée à un comportement mécanique dégradé.

II. Analyses *ante-mortem* des cellules commerciales neuves

II.1. Nature des électrodes et de l'électrolyte

Les séparateurs qui sont étudiés ici proviennent d'éléments lithium-ion commerciaux de 16 Ah et de tension nominale égale à 3,7 V. Le système électrochimique complet, électrode positive, électrolyte, séparateur et électrode négative, a été tout d'abord pleinement caractérisé. Cette étude *ante-mortem* a permis d'identifier les matériaux utilisés mais aussi leurs caractéristiques et propriétés à l'état neuf.

Afin d'effectuer ces caractérisations et mesures, les accumulateurs ont été démontés après avoir été complètement déchargés. Le démontage a eu lieu en boîte à gant, sous argon et les photos de la Figure 1 en montrent un exemple.

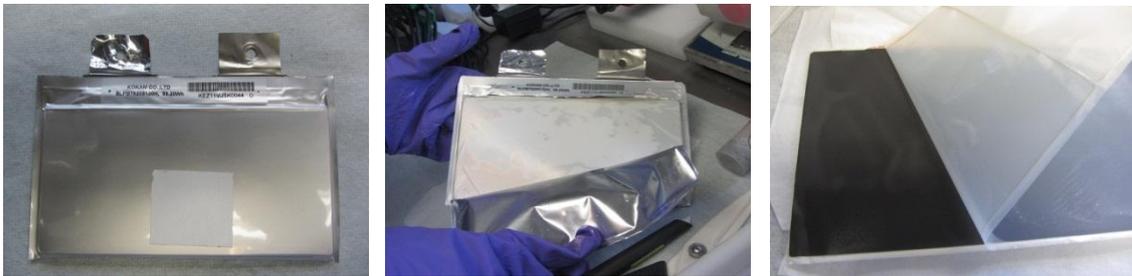


Figure 1 : Élément lithium-ion commercial neuf en cours de démontage

Les cellules sont des éléments prismatiques dont l'enveloppe extérieure est constituée d'une feuille métallique à plusieurs couches thermosoudées. Ce type d'emballage en sachet souple a l'avantage d'être plus léger et moins coûteux, et permet une utilisation efficace de l'espace disponible. Il est à opposer aux éléments en boîtier métallique, rigide, comme par exemple pour le format cylindrique 18650, le plus présent sur le marché. Celui-ci sera d'ailleurs étudié dans le dernier chapitre. Les applications les plus adaptées à l'utilisation des piles en sachet sont les téléphones cellulaires et les appareils électroniques mobiles de grande consommation dont le boîtier est extrêmement mince mais également les applications embarquées (véhicule électrique).

L'assemblage a été réalisé par empilement des électrodes de format rectangulaire. L'empilement des électrodes bifaces, c'est-à-dire enduites sur les deux faces, se fait entre un séparateur continu disposé en Z, positionné d'un côté puis de l'autre des électrodes, en zigzag.

Les électrodes ont été identifiées par EDX et diffraction des rayons X (DRX) comme étant, pour l'électrode négative, une électrode de graphite et pour l'électrode positive, une électrode de NMC de composition $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (structure lamellaire).

L'électrolyte a, quant à lui, été caractérisé par GC-MS. Il est composé d'un mélange binaire de solvants : carbonate d'éthylène (EC) et carbonate d'éthyle-méthyle (EMC). Il est aussi composé de

plusieurs additifs, le biphényle (BP), le carbonate de vinylène (VC), le carbonate de fluoroéthylène (FEC) et le 1,3-propane sulfone (1,3-PS) dont les structures chimiques sont présentés à la Figure 2. Le sel de lithium, quant à lui, est le LiPF_6 en concentration supposée de l'ordre de 1 M. A ces concentrations en effet, la conductivité de l'électrolyte est optimale ($9,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) et c'est pourquoi le sel de lithium est généralement introduit à cette concentration molaire dans les éléments lithium-ion standard [1]. La composition de l'électrolyte a été évaluée comme suit : 1 M LiPF_6 dans EC/EMC (1/1) + 7 %wt BP + 5 %wt FEC + 2 %wt VC + 0,1 %wt PS.

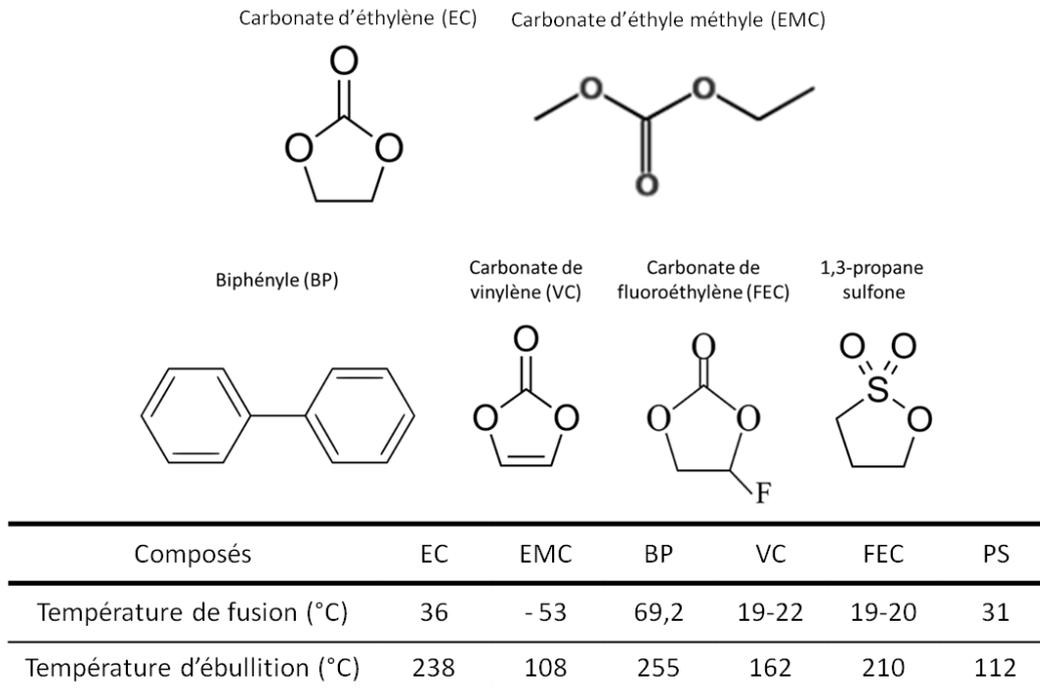


Figure 2 : Solvants et additifs présents dans les éléments commerciaux étudiés (formule, température de fusion et d'ébullition)

Ces additifs ont des actions différentes et agissent :

- soit en tant que « promoteur » de SEI pour un gain en cyclabilité : VC, FEC, 1,3-PS
- soit en protection contre la surcharge : BP

Le carbonate de vinylène est connu comme étant un additif polymérisable lors de la première charge de formation sur les particules de graphite à 1,2 V qui limite la décomposition des solvants réagissant à des tensions plus faibles, tels que l'EC, le DMC, ainsi que le carbonate de propylène (PC) lorsque que ce solvant est présent [2]. La décomposition du PC conduit à la formation de gaz avec un risque d'exfoliation du graphite en surface des particules, ce qui participe à une perte de capacité irréversible lors de la formation mais également en cyclage [3], [4].

Le carbonate de fluoroéthylène est un additif qui peut se décomposer en une molécule de VC et une molécule d'HF. L'acide fluorhydrique peut alors augmenter la cyclabilité du lithium métal

surtout lorsque l'accumulateur doit être fonctionnel à fort régime de courant ou à basse température, conditions qui entraînent généralement la formation d'un dépôt de lithium métallique appelé *lithium plating* [4].

Le 1,3-propane sulfone fait partie des additifs soufrés comme le SO_2 , les polysulfures (S_x^{2-}) ou les sulfites [4]. C'est un agent réducteur qui aide à la formation de la SEI par adsorption de ses produits réduits sur les sites catalytiques actifs en surface du graphite. Cela permet alors une meilleure diffusion des ions lithium dans la SEI. L'efficacité de ces composés semble augmenter avec le nombre d'atome de soufre présent dans la molécule. Cependant, le soufre et les composés soufrés restent un poison pour l'électrolyte, notamment à haut potentiel, puisqu'ils peuvent s'y dissoudre et augmenter la vitesse d'autodécharge de la batterie. Cela implique donc que les proportions en molécules soufrées dans l'électrolyte sont introduites en faibles quantités comme c'est le cas dans l'électrolyte de l'élément étudié [4].

Le biphenyle est un monomère utilisé ici comme un agent protecteur de surcharge de type « *shutdown* » [4], [5]. Il a été montré que, à haute température et haut potentiel, il polymérise sur l'électrode positive qui est alors protégée grâce à la libération d'ions H^+ dans l'électrolyte qui se réduisent sur l'électrode négative en générant du gaz (H_2). Il faut noter que l'impact du biphenyle sur le comportement en vieillissement calendaire à température élevée et à tension élevée a été largement étudié sur ces mêmes accumulateurs par B. P. Matadi *et al.* [5] et peut être préjudiciable dans certaines conditions. Lors du stockage à chaud et à 100 % d'état de charge, l'instabilité du biphenyle est avérée et produit du gaz H_2 qui s'accumule entre les électrodes et crée des zones sèches. Ces zones sèches constituent des surfaces avec des résistances électriques locales très importantes. Au pourtour de ces zones, sur les électrodes de graphite, la formation de *lithium plating* (dépôt de lithium métal) peut alors se produire, contribuant à la perte de capacité lors du cyclage effectué entre les périodes de stockage calendaire.

Ici, afin de ne pas être perturbé par ce phénomène, les échantillons de séparateurs étudiés ont été prélevés dans des zones ne présentant pas ces zones sèches.

II.2. Nature du séparateur

Il est à rappeler que, dans la suite du chapitre, le séparateur dit « neuf » est un séparateur extrait d'une cellule neuve telle que réceptionnée. Après assemblage, elle a tout de même subi un protocole initial de cycle de charge/décharge qui est nommé « cycle de formation », effectué par le fabricant avant sa commercialisation. Ce cycle de formation est complètement contrôlé par le fabricant et permet en particulier de former la SEI à la surface de l'électrode de graphite, de sorte de former une

interphase la plus protectrice possible dans le temps. Le fabricant commercialise l'élément en amenant son état de charge à un état intermédiaire, typiquement entre 30 % et 60 % de SOC, ce qui correspond à des états de lithiation moyens pour l'électrode positive et négative. Les mécanismes de dégradation les plus sévères, correspondant à l'état de pleine charge, associés à l'électrode négative lithiée et à l'électrode positive délithiée, sont donc ainsi évités. Ce séparateur a donc été en contact avec l'électrolyte mais n'a subi aucun vieillissement calendaire ou n'a été soumis, à priori, à aucun environnement thermique dégradant, bien que les conditions de transport et de stockage ne soient pas connus. Les tests de charge/décharge à réception ont permis de confirmer un état de santé de 100 % avec l'obtention d'une capacité conforme dans les conditions de tests nominales telles que spécifiées dans la fiche technique, présentée en Annexe 6.

Avant toute analyse des propriétés du séparateur neuf, sa nature chimique a été déterminée de façon précise. Etant extrait d'un élément lithium-ion fonctionnel, donc imprégné par l'électrolyte, les premières analyses par DSC et FT-IR ont montré la présence de résidus de sel de lithium et de molécules de solvants, rendant l'identification des pics correspondant au séparateur plus complexe. Il a donc été choisi d'effectuer un lavage des échantillons suivant deux protocoles différents afin de les comparer en termes d'efficacité de traitement. Ainsi, le premier protocole est un lavage simple, par trempage dans le DMC et le second, déjà évoqué dans le chapitre précédent, un lavage au DMC dans un montage Soxhlet. Des analyses comparatives par DSC et FT-IR ont été effectuées sur les séparateurs neufs soient non lavés, soient lavés par trempage ou soient lavés au Soxhlet.

L'analyse par DSC a ainsi donné les thermogrammes présentés en Figure 3. Il peut y être observé que le lavage simple comme le lavage au Soxhlet permettent d'obtenir des spectres ne

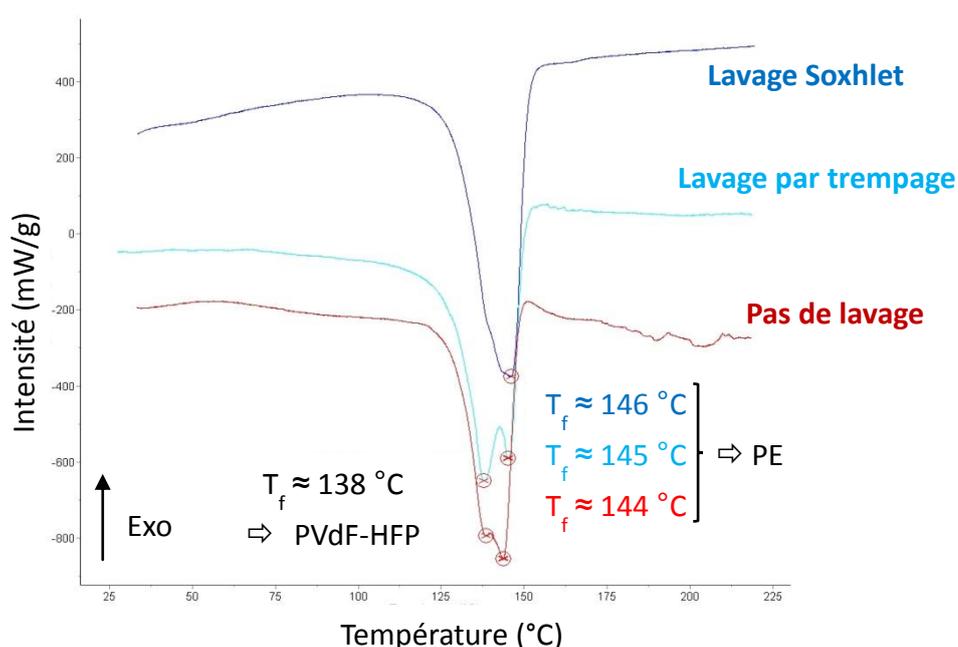


Figure 3 : Thermogrammes des séparateurs neufs non lavé, lavé par trempage et lavé au Soxhlet

comportant pas de pic de faible intensité au-delà de 160 °C qui aurait pu être assimilable à du bruit. Ces pics sont ainsi plus probablement à associer à des molécules des solvants/additifs de l'électrolyte les moins volatiles, encore piégés dans les pores du séparateur, comme évoqué plus haut et dont les points d'ébullition sont dans ces gammes de températures (EC, VC, FEC). Les thermogrammes des séparateurs non lavé et lavé par trempage montrent, par la présence de deux pics endothermiques distincts, que le séparateur est composé de deux types de polymères dont les températures de fusion sont de 145 °C et de 138 °C. A la température de 145°C, deux polymères seraient envisageables : le polyéthylène (PE) ou le polypropylène (PP). En effet, la température de fusion du PE pour un grade correspondant à un séparateur de batterie lithium-ion est de l'ordre de 120 - 135 °C et, pour le PP, de 160 - 165 °C. La température du pic est donc comprise entre ces deux températures de fusion. Grâce au spectre infrarouge donné en Annexe 7, il est possible de dire que le séparateur est du PE pur au vue de sa comparaison avec le spectre du polymère PE pur (CAS N°9002-88-4) et que son grade conduit à une température de fusion observée plus élevée qu'attendue. Le deuxième pic endothermique peut correspondre au copolymère polyfluorure de vinylidène-hexafluoropropylène (PVdF-HFP) qui présente une température de fusion de 138 °C [6], telle que mesurée sur le thermogramme du composé pur (Solef® 21510) présenté en Annexe 8. Ces constatations ont été confirmées par les spectres infrarouges, présentés en Annexe 9, de ces mêmes séparateurs lavés ou non et des composés polymères PE et PVdF-HFP purs.

Après lavage au Soxhlet, il peut être observé que le pic à 138 °C, associé à la température de fusion du PVdF-HFP, n'est plus aussi important et apparait comme un léger épaulement du pic du PE. Ce lavage enlève donc au moins partiellement cette couche de PVdF-HFP. Cela indiquerait alors qu'il n'est pas inclus intimement dans la matrice polymère mais qu'il serait présent sous forme d'un revêtement à la surface du PE. De tels séparateurs ont été étudiés dans la littérature [7]–[10].

Il se trouve que le PVdF-HFP est un copolymère de vinylène fluoride (VdF, chaîne $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$), et d'hexafluoropropylène (HFP, chaîne $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$) comme montré dans la Figure 4.

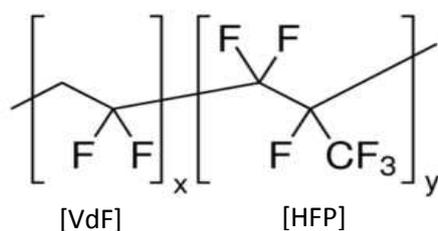


Figure 4 : Motif de répétition du PVdF-HFP

Le VdF a la capacité de piéger l'électrolyte liquide, ce qui augmente la conductivité du séparateur, tandis que le HFP assure un support mécanique [11]. Ce type de séparateur apparaît aujourd'hui comme une amélioration technologique intrinsèque des éléments lithium-ion et de nombreuses

études sont actuellement menées pour mieux appréhender leur meilleure cyclabilité et leurs bonnes performances à fort régime de courant. Ce revêtement est présent sur d'autres types de séparateurs en particulier sur des séparateurs en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) comme le montre différentes autres études publiées [8], [9]. Il sera supposé pour la suite que ce revêtement est présent sur les deux faces du séparateur étant donné qu'aucune analyse par XPS qui aurait pu le confirmer n'a malheureusement pu être effectuée dans le cadre de ce travail. Cependant, cela n'aura aucune incidence sur les interprétations qui suivront.

Ici, des premières analyses ont été effectuées pour démontrer l'intérêt de cette couche sur le séparateur PE en termes de performances en puissance. Ainsi, des tests de cyclage (en format pile bouton) à différents régimes de courant en décharge (C-rate) ont été effectués afin d'accéder à la limitation de la diffusion des ions lithium au sein du système électrochimique et en particulier au sein du séparateur lui-même. A ces régimes de courant élevés, la mobilité des ions dans l'électrolyte au sein du séparateur peut alors être le processus limitant. La Figure 5 montre les résultats de la comparaison entre un séparateur non lavé sur lequel le revêtement de PVdF-HFP est présent et d'un séparateur lavé dans le montage Soxhlet et pour lequel la couche de PVdF-HFP n'est plus présente ou seulement partiellement.

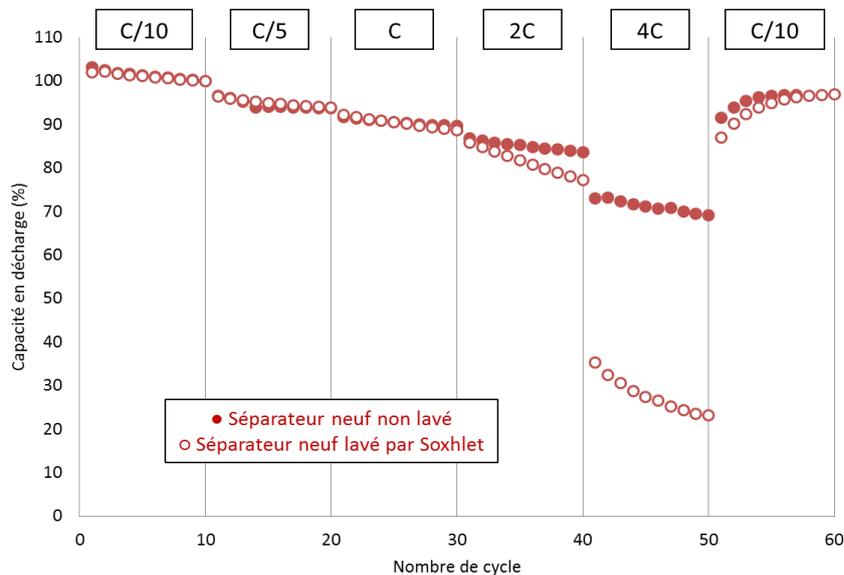


Figure 5 : Performances en C-rate de piles bouton avec séparateur non lavé (avec couche de PVdF-HFP) et séparateur lavé par Soxhlet (sans couche de PVdF-HFP) (Deux piles par essai ont été réalisés pour confirmer la reproductibilité des résultats)

Il est constaté qu'aucune différence n'apparaît pour les faibles régimes de courant (inférieurs à 2C). Cependant, à 4C, le séparateur dépourvu de sa couche de PVdF-HFP ne permet plus une restitution de capacité en décharge à hauteur de la pile assemblée avec le séparateur neuf de départ, simplement rincé et qui possède donc la couche de PVdF-HFP. Ces résultats sont une confirmation que cette couche permet d'améliorer la conductivité du séparateur en captant une partie de

l'électrolyte. Ce résultat est d'autant plus intéressant que la mesure de leurs porosités respectives par pycnométrie hélium a montré que le séparateur avec le revêtement PVdF-HFP a une porosité d'environ 38 % contre 48 % pour le séparateur qui en est dépourvu, suite au traitement au Soxhlet. Or, le séparateur qui a la porosité la plus importante devrait permettre d'obtenir à fort régimes de courant des capacités plus importantes mais c'est le séparateur qui a la plus faible porosité, revêtu de PVdF-HFP, qui produit les meilleures performances à forts régimes de courant. En outre, considérant l'épaisseur du séparateur qui peut également augmenter la résistance électrique de la cellule, le séparateur revêtu, plus épais que le séparateur qui en est dépourvu est bien plus performant. Le lavage au Soxhlet a, en parallèle de l'élimination de la couche de PVdF-HFP, retiré pleinement d'éventuels résidus d'électrolyte (sels ou solvants non volatiles), et le séparateur est ainsi constitué que de la structure poreuse du PE. Malgré une porosité plus faible et des résidus d'électrolyte présents en plus grande quantité au sein de structure, le séparateur non lavé montre les meilleures propriétés de diffusion et de conductivité, grâce à son revêtement de PVdF-HFP. L'impact des résidus d'électrolyte présents, piégés dans la porosité est cependant à relativiser car ils ont pu se redissoudre dans l'électrolyte de la pile bouton une fois assemblée rendant sa porosité initiale au séparateur.

Afin de caractériser la morphologie du séparateur neuf, des clichés MEB de sa surface et de sa tranche ont été effectués. La découpe de la tranche du séparateur a été réalisée par cryofracture du polymère dans l'azote liquide. Ils sont présentés à la Figure 6.

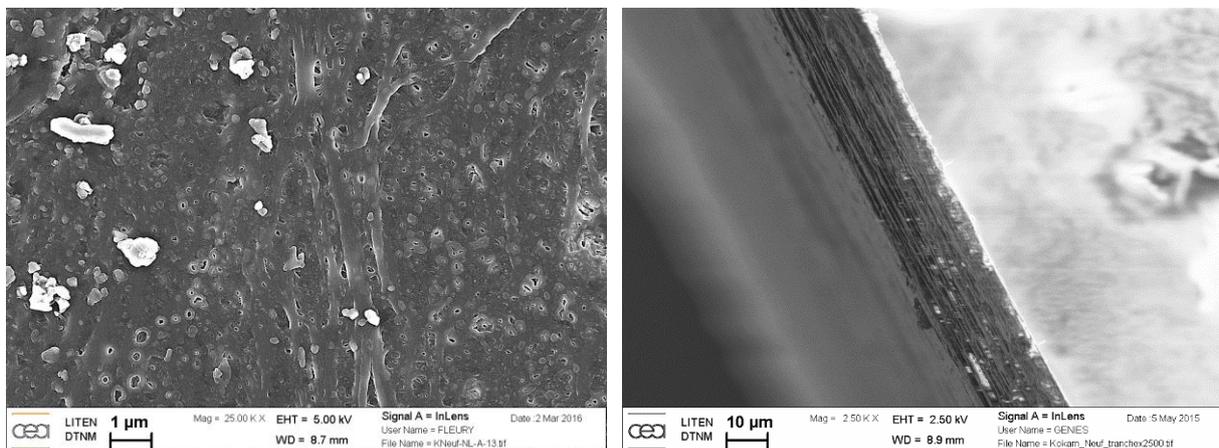


Figure 6 : Clichés MEB de la surface et de la tranche du séparateur neuf non lavé

Le cliché de sa surface présente une porosité visuellement peu orientée mais possédant quelques grandes fibres. Cela sera plus amplement discuté dans le paragraphe 3 de la partie III puisque les propriétés mécaniques de ces séparateurs seront alors étudiées. Le cliché de la tranche du séparateur confirme que le séparateur est un monocouche. Le dépôt de surface PVdF-HFP n'est pas nettement visible en raison de bavures occasionnées par la découpe mais il semble qu'il soit d'une

épaisseur sans doute très faible. De même sur le cliché de la surface rien ne semble indiquer la présence du dépôt, à part, peut être un changement de coloration autour des pores qui peut être révélateur d'un changement d'espèce chimique. Il est alors possible que le dépôt soit relativement homogène sur la surface du séparateur mais très fin et absent au niveau des pores car épousant parfaitement la structure du polyéthylène. Il peut aussi être observé la présence de grains brillants de dimensions diverses que ce soit en surface ou dans la tranche. Du fait que le séparateur étudié ici soit non lavé, ces grains sont attribuables aux résidus d'électrolyte, comme du sel de lithium cristallisé.

Cette étude *ante-mortem* a donc permis d'identifier la nature chimique du séparateur, constituée de deux polymères, PE et PVDF-HFP, ainsi que sa morphologie poreuse. L'objectif est maintenant de décrire les dégradations qu'ont pu subir les éléments commerciaux et impliquant le séparateur. La méthodologie de caractérisation présentée dans le chapitre 3 sera reproduite aussi bien sur le séparateur neuf que sur les séparateurs vieillis. Les valeurs des grandeurs morphologique, chimique, électrochimique et mécaniques obtenues seront comparées.

II.3. Conditions de vieillissement

Quatre éléments commerciaux ont été expertisés. Ils ont subis des tests en vieillissement, soit en calendaire suivant des conditions de vieillissement différents en terme de température ou de tension de stockage, soit en cyclage. Celles-ci sont présentées dans le Tableau 1 qui précise également leur état de santé avant ouverture et la durée des tests.

Tableau 1 : Conditions de vieillissement des éléments commerciaux testés

Sans vieillissement						
Etat de santé (SOH)						Référence
100 %						Neuf
Vieillissement calendaire						
T (°C)	SOC	Durée (mois)		Etat de santé (SOH)		Référence
25 °C	100 % SOC	9 mois		98 %		Cal 25 °C
45 °C	100 % SOC	9 mois		88 %		Cal 45 °C
Vieillissement en cyclage						
T (°C)	SOC	C-rate	Nombre de CCE*	Durée (mois)	Etat de santé (SOH)	Référence
45 °C	10 – 90 %	1C / 1C	2465	11.5	90 %	Cycl 45 °C

* CCE = cycle complet équivalent

Respectant le même protocole d'ouverture que pour l'élément expertisé à l'état neuf (SOH = 100 %), deux éléments vieillis en mode calendaire et un élément vieilli en cyclage ont été désassemblés.

Le stockage calendaire a été réalisé à un état de charge des éléments de 100 % à deux températures différentes, 25 °C et 45 °C pendant 9 mois. Ils ont cependant subi quelques cycles de charge/décharge lors des tests de contrôle de capacité effectués tous les deux mois de stockage. Plus la température en stockage est élevée, plus l'état de santé des éléments s'est dégradé, atteignant respectivement 98 % et 88 % de SOH à 25 °C et à 45 °C.

Pour la cellule vieillie en cyclage à 1C sur une plage d'état de charge réduite, entre 10 % et 90 % de SOC et à 45 °C, l'équivalent de 2465 cycles complets ont été réalisés en 11 mois et demi, conduisant à un état de santé en fin d'essai de 90 %.

Après ouverture, les séparateurs ont été échantillonnés et lavés au Soxhlet avant leur caractérisation complète présentée dans les deux paragraphes suivants.

Leur dénomination a été simplifiée pour alléger la rédaction :

- Neuf
- Cal 25 °C pour le vieillissement en calendaire (SOC 100 %) à 25 °C (durée 9 mois)
- Cal 45 °C pour le vieillissement en calendaire (SOC 100 %) à 45 °C (durée 9 mois)
- Cycl 45 °C pour le vieillissement en cyclage (SOC 10 - 90 %) à 45 °C (durée 11,5 mois)

III. Caractérisations chimique, morphologique et électrochimique des séparateurs commerciaux après vieillissement

Avant toute analyse, une première inspection visuelle des séparateurs vieillis permet de constater leur changement de couleur. Ce changement apparaît plus prononcé pour les séparateurs ayant vieillis en conditions calendaires pendant 9 mois que pour le cyclage d'une durée de 11,5 mois. Le brunissement du séparateur est nettement plus important pour l'essai calendaire à 45 °C qu'à 25 °C. En effet, comme le montre la Figure 7, alors que le séparateur neuf est complètement blanc, le Cal 25 °C est légèrement marron tandis que le Cal 45 °C est marron foncé. Le séparateur Cycl 45 °C apparaît moins coloré. De plus, cette couleur est plus prononcée d'un côté que de l'autre, la face la plus colorée étant celle en contact avec l'électrode positive.

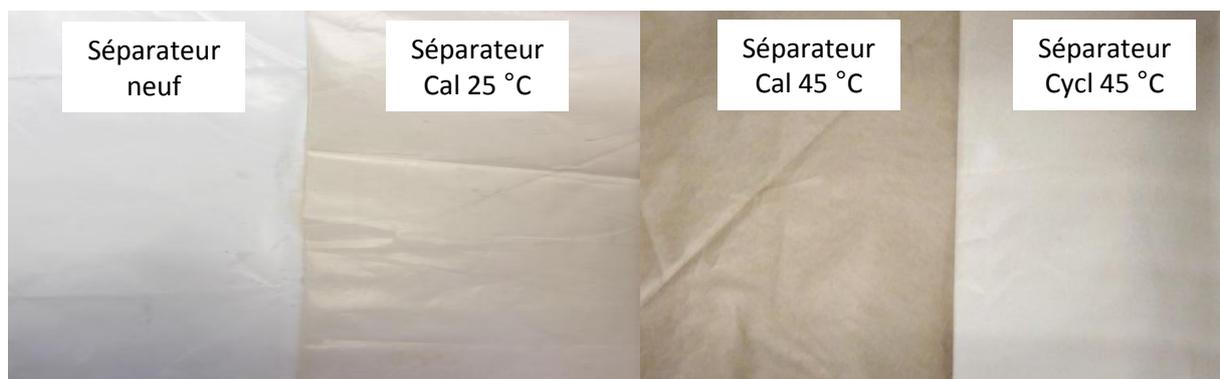


Figure 7 : Photos des différents séparateurs neuf et vieillis (côté NMC)

L'apparition de cette coloration déjà constatée sur les séparateurs étudiés dans le chapitre 3 pourrait donc être *a priori* attribuée au même type de mécanismes : à savoir la dégradation de surfactants présents sur le séparateur par réaction avec l'électrode positive de NMC. Cependant, l'influence de la couche de PVdF-HFP sur la coloration du séparateur sera discutée plus loin.

III.1. Caractérisations des séparateurs vieillis en calendaire non lavés et lavés

L'influence du vieillissement calendaire sur les séparateurs et notamment sur la couche de PVdF-HFP s'appuie, dans ce paragraphe, sur la caractérisation des échantillons neuf, Cal 25 °C et Cal 45 °C. Les séparateurs ont subi un vieillissement calendaire dans les mêmes conditions de tension de stockage et de temps mais dans des environnements thermiques différents. Il est ainsi possible de comparer l'influence d'un vieillissement relativement faible en terme de perte de capacité pour l'échantillon Cal 25 °C considérant l'état de santé final de l'élément de 98 % et d'un vieillissement plus sévère pour le Cal 45 °C avec un état de santé de la cellule de 88 % au terme de l'essai.

III.1.1. Caractérisation chimique

La même méthodologie que précédemment a été reprise en procédant à des analyses DSC et FT-IR conjointes sur les échantillons vieillis avant et après lavage. Les thermogrammes correspondants à l'échantillon Cal 45 °C sont visibles à la Figure 8.

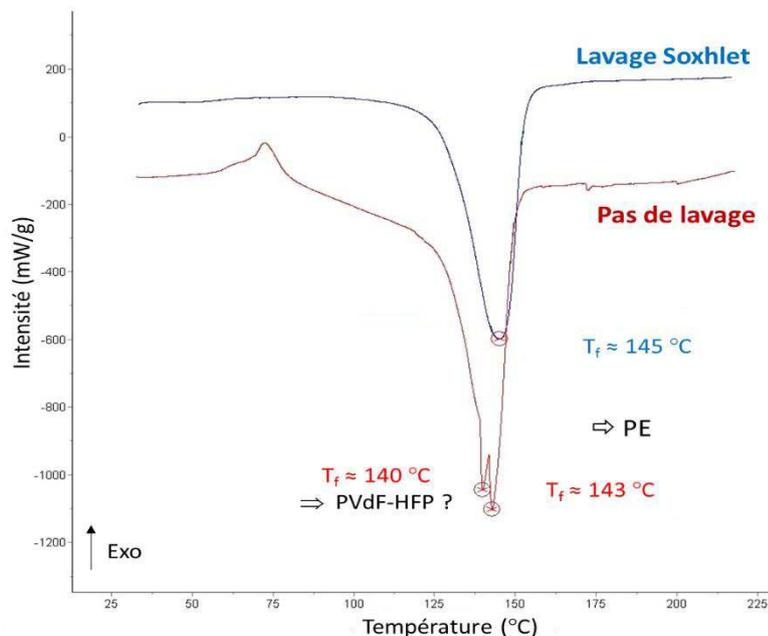


Figure 8 : Thermogrammes des séparateurs Cal 45 °C non lavé et lavé au Soxhlet

Il peut être constaté que le PVdF-HFP ne semble pas présent ou de façon altérée sur le séparateur vieilli Cal 45 °C non lavé. En effet, plus aucun pic endothermique n'est clairement visible à la température de 138 °C, seul un léger épaulement est observable, qui déforme la symétrie du pic. Un pic à 140 °C est potentiellement attribuable au PVdF-HFP. Cela pourrait impliquer que le vieillissement à chaud a dégradé et/ou retiré partiellement cette couche. Après lavage au Soxhlet, ce revêtement n'est par contre plus présent comme vu précédemment.

Des analyses par infra-rouge sur ce même échantillon Cal 45 °C confirment ces observations : les spectres sont présentés en Annexe 11. Pour l'échantillon Cal 25 °C, il peut être observé par infrarouge que la couche semble présente à la surface du séparateur de façon relativement homogène malgré le vieillissement (Annexe 10). Cependant certaines zones apparaissent dépourvues de cette couche, ou alors de façon dégradée, comme le montre l'échantillon lavé par trempage. Pour ce qui est des échantillons lavés au Soxhlet, ils ne présentent plus aucune trace de PVdF-HFP (Figure 3, Figure 8, Annexe 9, Annexe 10 et Annexe 11).

III.1.2. Caractérisation morphologique

Cela étant précisé, des analyses sur la morphologie des séparateurs vieillis ont été effectuées. Des analyses par pycnométrie hélium ont permis de déterminer les porosités des séparateurs vieillis lavés au Soxhlet ou non lavés. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Porosités mesurées par pycnométrie hélium des différents séparateurs neufs et vieillis en calendrier

Porosité (%)	Neuf	Cal 25 °C	Cal 45 °C
Non Lavé	37,7 ± 0,4	43,5 ± 0,5	35,3 ± 0,4
Lavé Soxhlet	47,7 ± 0,4	45,1 ± 0,5	44,0 ± 0,4

Après lavage au Soxhlet, les porosités mesurées sont toutes plus élevées qu'avant lavage. Cela montre bien que les résidus d'électrolyte ou de sel ont été retirés par le lavage. La porosité du séparateur neuf est donc d'environ 48 % comme le montre la valeur obtenue après lavage.

Par ailleurs, il peut être noté que la porosité du séparateur Cal 25 °C non lavé est plus importante que la porosité du séparateur neuf non lavé ce qui pourrait indiquer que le séparateur vieilli à 25 °C ne présente aucun résidu de l'électrolyte. Ce résultat paraît difficilement explicable. Il est aussi observable que le séparateur Cal 45 °C après lavage au Soxhlet, donc sans résidus d'électrolyte et sans couche de PVdF-HFP, ne retrouve pas une porosité égale au séparateur neuf, qui est légèrement plus élevée. Ce premier résultat semble faire écho à l'étude du chapitre 3, même si à

ce stade de caractérisation, une perte de porosité après vieillissement calendaire ne peut être confirmée de façon catégorique.

Des mesures au Gurley ont été menées afin de confirmer ces premières observations, les résultats sont présentés dans le Tableau 3. Ces mesures ont été réalisées sur les séparateurs non lavés et lavés au Soxhlet afin d'évaluer les temps de passage dans les deux cas extrêmes considérant l'impact des résidus associés à l'électrolyte et du PVdF-HFP.

Tableau 3 : Valeurs de Gurley mesurées pour les différents séparateurs neufs et vieillis en calendaire

Gurley (s)	Neuf	Cal 25 °C	Cal 45 °C
Non lavé	790 ± 19	314 ± 30	13605 ± 2572
Lavé Soxhlet	271 ± 4	242 ± 5	315 ± 9

Les mesures confirment bien que les séparateurs non lavés ont une matrice obstruée par différents résidus d'électrolyte. En effet, le même volume d'air met beaucoup plus de temps à passer à travers les séparateurs non lavés qu'à travers ceux qui sont lavés. Le séparateur Cal 45 °C est particulièrement touché par ce phénomène du fait de ses conditions de vieillissement plus sévères. En comparant les séparateurs après le lavage au Soxhlet, il peut être constaté, en cohérence avec les mesures de porosité, que la valeur de Gurley est significativement plus grande pour le séparateur vieillis à 45 °C.

Afin de conclure ces considérations morphologiques, des clichés MEB ont été effectués sur les séparateurs neuf et Cal 45 °C non lavés et lavés par Soxhlet. Ces clichés sont présentés à la Figure 9.

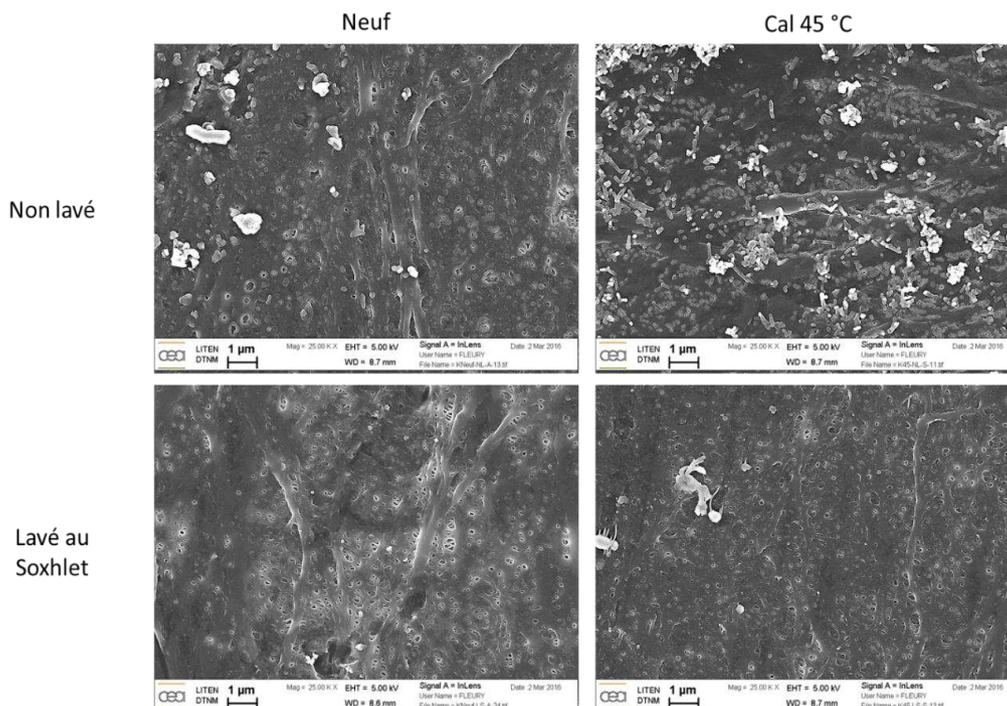


Figure 9 : Clichés MEB des séparateurs neufs et Cal 45 °C non lavés et lavés au Soxhlet

A la vue de ces images, il est possible d'affirmer que les interprétations formulées précédemment sont correctes. En effet, les surfaces des séparateurs non lavés présentent des résidus qui sont susceptibles d'obstruer ou de limiter leur accès. De plus, ces résidus semblent présents en plus grande quantité pour le séparateur vieilli que pour le séparateur neuf. Enfin, les séparateurs lavés ne présentent quasiment plus de tels dépôts, retrouvant une topologie de surface classiquement observée pour un séparateur poreux. Cependant, le séparateur vieilli même lavé présente encore quelques traces de résidus. Cela expliquerait donc que sa porosité et sa perméabilité à l'air soient plus faibles.

III.1.3. Caractérisation électrochimique

Afin de constater pleinement les conséquences électrochimiques de ces observations, des tests d'impédance et de C-rate ont été effectués sur ces mêmes échantillons. Les résultats d'impédance sont présentés par le graphique de la Figure 10.

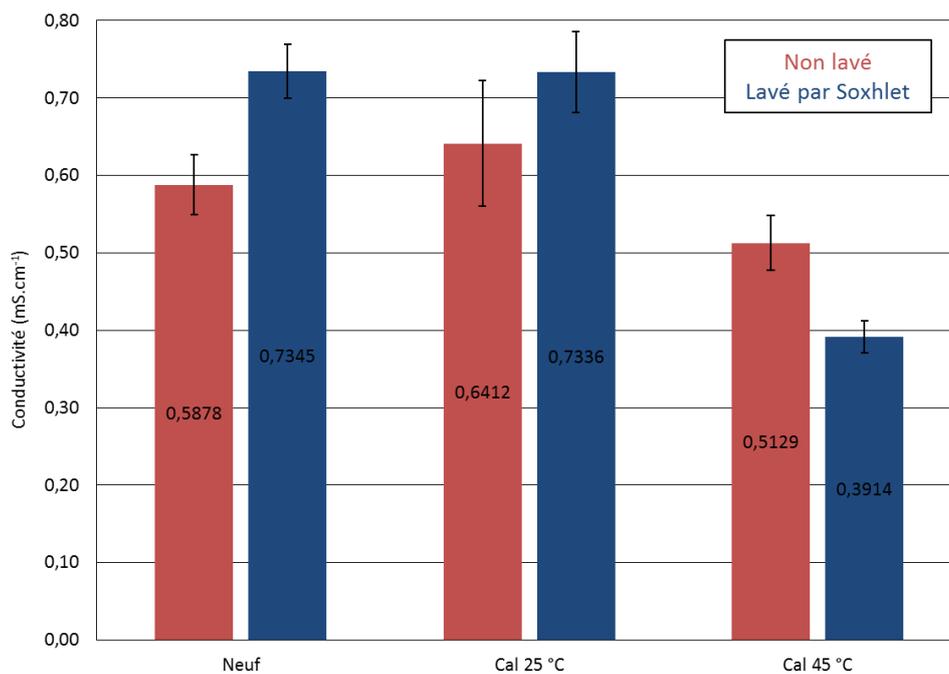


Figure 10 : Conductivités des piles bouton avec séparateurs neufs ou vieillis en calendaire, non lavés ou lavés par Soxhlet

En considérant les incertitudes inhérentes à cette technique de caractérisation, il peut être constaté qu'il existe peu de différence de conductivité entre le séparateur neuf et le séparateur vieilli à 25 °C. En revanche, il y a une chute de la conductivité significative des séparateurs vieillis à 45 °C.

La faible différence de porosité obtenue entre les séparateurs neuf et vieilli à 25 °C se justifie par le fait qu'à cette température de vieillissement, le séparateur Cal 25 °C n'a pas été fortement dégradé. Ceci est corroboré par le fait que l'élément n'a perdu que 2 % de sa capacité initiale et donc

peu de mécanismes de dégradation ne se sont produits. De plus, la couche de PVdF-HFP est également toujours présente, comme il a été démontré précédemment. En revanche, pour le séparateur Cal 45 °C non lavé, une quantité plus importante de produits de dégradation insolubles de l'électrolyte ainsi que la dégradation, voire la disparition, partielle ou complète de la couche de PVdF-HFP va réduire la mobilité des ions au travers du séparateur et donc diminuer la conductivité ionique. Pour l'échantillon lavé au Soxhlet, bien que le lavage ait permis d'éliminer l'ensemble des produits de dégradation piégés dans la matrice ainsi que la couche de PVdF-HFP, la conductivité reste faible et associée à une diminution de la porosité du séparateur. Cette perte de porosité plus marquée est aussi corroborée par le fait que l'élément dont est extrait le séparateur a perdu 12 % de sa capacité initiale, ce qui montre bien que des mécanismes de dégradation se sont mis en place en lien avec les conditions de stockage en température plus sévères.

Ce résultat fait écho aux valeurs obtenues par porosimétrie hélium et par Gurley, données dans les Tableau 2 et Tableau 3, et qui avaient permis de dire, après lavage au Soxhlet, que les séparateurs neuf et Cal 25 °C conservent des porosités similaires ($\approx 48\%$) tandis que la porosité du Cal 45 °C lavé au Soxhlet est plus faible (44,0 %).

Enfin, les résultats de conductivité obtenus pour le séparateur neuf pourraient être interprétés comme étant contradictoires avec les résultats donnés à la Figure 5. Il y est montré en effet que le séparateur non lavé conduit à de meilleures performances en puissance que le séparateur lavé. Cela peut s'expliquer par le fait que, dans le cas de C-rate, les résidus d'électrolyte et de sel ont le temps de se dissoudre dans l'électrolyte de la nouvelle cellule pile-bouton assemblée et que l'alternance des cycles de charge/décharge à faible régime réalisés en début de test ont conduit à une meilleure dissolution des composés bloqués dans les pores du séparateur. De plus, ces composés ne sont *a priori* pas des produits de dégradation mais seulement des résidus de solvant et de sels donc facilement solubles dans l'électrolyte.

Afin de confirmer ces résultats, des tests en C-rate ont donc été effectués sur les séparateurs non lavés (Figure 11).

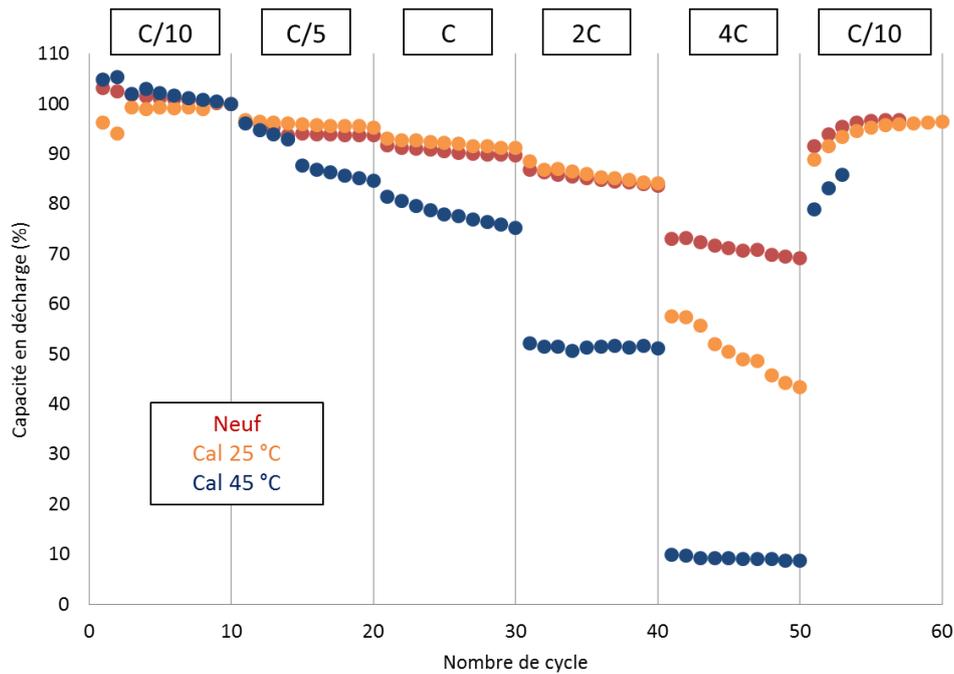


Figure 11 : Performances en C-rate de piles bouton avec séparateurs neuf et vieillis en calendrier non lavés

Il peut être observé que les séparateurs neuf et Cal 25 °C ont des comportements similaires pour des régimes de courants allant de C/10 à 2C. Le séparateur Cal 45 °C montre, quant à lui, des valeurs beaucoup plus faibles dès C/5. Cela rend compte du fait que ses pores sont obstrués par des résidus insolubles de dégradation de l'électrolyte mais également du fait d'une plus faible imprégnation de l'électrolyte causée par la dégradation de la couche de PVdF-HFP. A très forts régimes de courant (2C et 4C), la capacité de la pile avec Cal 45 °C s'effondre très nettement rendant compte cette fois d'une mobilité limitante des ions au sein du système, alors que celle de la pile avec le séparateur neuf restitue encore de la capacité. Les performances de la pile avec Cal 25 °C sont intermédiaires, ce qui montre que, même si aucune différence n'a été révélée en porosimétrie, au test du Gurley ou en impédance, le séparateur Cal 25 °C a bien été dégradé soit au niveau de sa porosité soit de sa couche de PVdF-HFP.

Afin de considérer uniquement la structure de la matrice polymère PE, les mêmes essais ont été reproduits pour les échantillons lavés au Soxhlet, dont les résultats sont montrés dans la Figure 12.

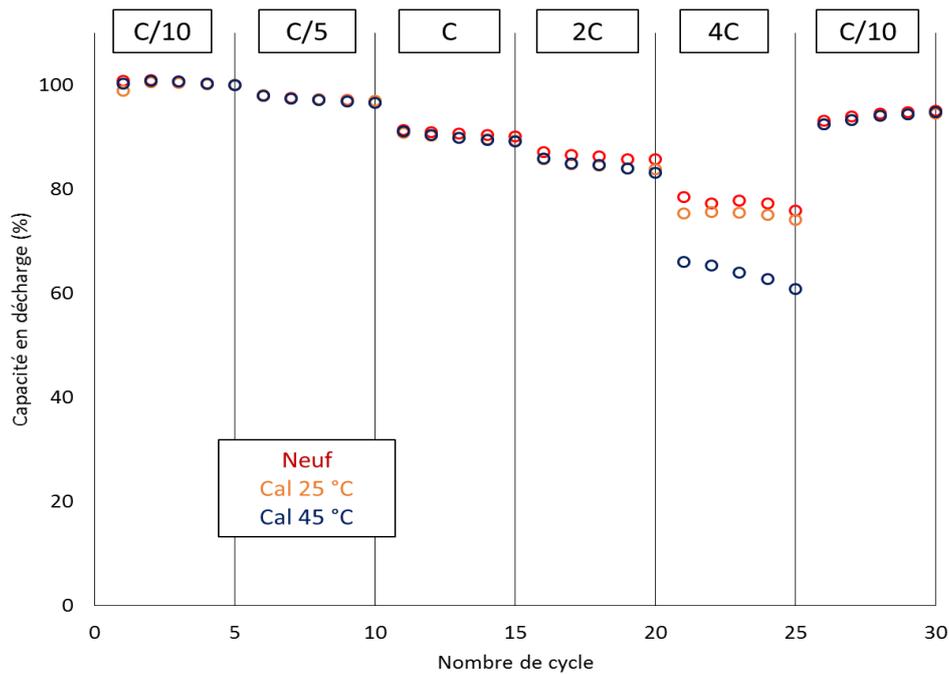


Figure 12 : Performances en C-rate de piles bouton avec séparateurs neuf et vieillis en calendrier lavés au Soxhlet

Cette fois-ci, jusqu'à 2C, aucune différence n'est décelable entre les séparateurs neuf et vieillis. Cependant, à 4C, le séparateur Cal 45 °C se singularise et présente une capacité en décharge plus faible. C'est donc la diminution de la porosité du séparateur PE montrée au Tableau 2 qui en est la cause. Celle-ci peut s'expliquer par les conclusions de l'étude approfondie menée au chapitre précédent et qui a montré que la porosité en surface du séparateur se remplit des composés de la SEI qui croît au fur et à mesure du vieillissement. La croissance de la SEI est favorisée par les conditions de stockage à haute tension et température élevée telles que celles appliquées à la cellule commerciale stockées à 100 % d'état de charge à 45 °C, comme le montre le modèle de Christensen et Newman [12].

Le manuscrit n'a jusqu'ici étudié que des séparateurs vieillis en calendrier et a permis de montrer que la température joue un rôle dans la dégradation du séparateur par l'accélération de la croissance de la SEI en stockage et la détérioration de la couche de PVDF-HFP. La partie suivante s'intéressera donc à comparer des séparateurs ayant vieillis à la même température soit en calendrier ou soit en cyclage.

III.2. Caractérisations du séparateur vieilli en cyclage et lavé au Soxhlet

Le séparateur vieilli en cyclage à 45 °C (Cycl 45 °C) est comparé au séparateur vieilli en calendrier à 45 °C (Cal 45 °C). Ce choix a été motivé par le fait que les états de santé des cellules concernées sont relativement proches à la fin de leurs vieillissements respectifs, comme l'indique le Tableau 1. En

effet, la cellule cyclée a perdue 10 % de sa capacité initiale contre 12 % pour la cellule vieillie en calendaire. Le vieillissement a été fait à la même température, 45 °C, mais il faut noter que la durée des essais est différente, 9 mois en calendaire contre 11,5 mois en cyclage.

Enfin, ici, seuls les séparateurs lavés au Soxhlet ont été analysés afin d'évaluer l'impact du vieillissement par cyclage sur la structure même du séparateur et sa porosité.

III.2.1. Caractérisation morphologique

Afin de comparer les morphologies des séparateurs après lavage Soxhlet, le Tableau 4 répertorie les résultats des tests en pycnométrie hélium et au Gurley.

Tableau 4 : Résultats de porosité et de Gurley pour les séparateurs neuf et vieillis à 45 °C lavés au Soxhlet

Lavé Soxhlet	Neuf	Cal 45 °C	Cycl 45 °C
Porosité (%)	47,7	44,0	49,0
Gurley (s)	271 ± 4	315 ± 9	298 ± 5

Il apparait que le séparateur ayant vieilli en cyclage a une porosité qui est comparable à celle du séparateur neuf. Ce résultat est corroboré par la valeur obtenue par Gurley. Le séparateur vieilli en calendaire présente une porosité et une perméabilité à l'air plus faible.

III.2.2. Caractérisation électrochimique

De la même façon que précédemment, des tests en C-rate ont été effectués afin de valider ces résultats avec leurs performances électrochimiques en pile bouton. Ainsi, la Figure 13 montre l'évolution de la capacité en décharge à différents régimes.

Aucune différence entre les séparateurs n'est décelable jusqu'à 2C. En revanche, à 4C, le séparateur Cal 45 °C entraîne une diminution de la capacité en décharge de la pile bouton. Il semble donc que, comme les analyses en pycnométrie ou en Gurley ont permis de le montrer, le séparateur Cycl 45 °C n'est pas dégradé.

L'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer cela est que le mécanisme de croissance de la SEI et l'obturation des pores du séparateur n'est pas assez important en cyclage.

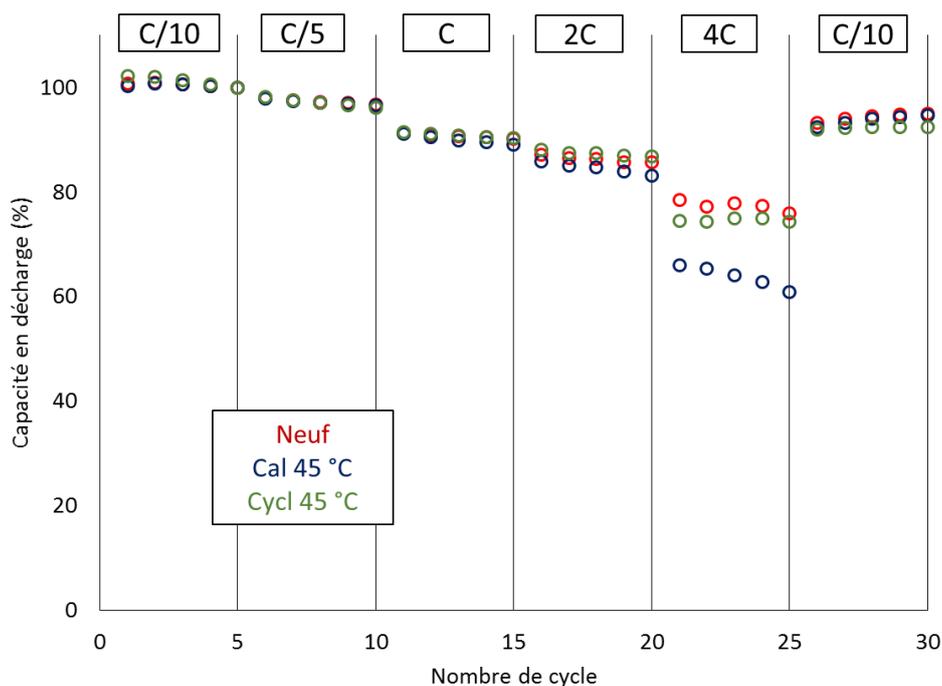


Figure 13 : Performances en C-rate de piles bouton avec séparateurs neuf et vieilliss à 45 °C lavés au Soxhlet

IV. Caractérisations mécanique et thermique des séparateurs neuf et vieilliss

IV.1. Caractérisation mécanique des séparateurs neuf et vieilliss

Comme vu au chapitre 1, les propriétés mécaniques d'un séparateur sont essentielles pour le maintien de l'intégrité de l'accumulateur lithium-ion. Jusqu'ici cependant, par manque de matière, aucune caractérisation mécanique n'a pu être effectuée sur des séparateurs vieilliss pour constater si le vieillissement pouvait avoir une incidence sur le comportement mécanique du matériau. C'est pourquoi, cette partie s'intéressera à l'évaluation des propriétés mécaniques du séparateur (dans le sens long et le sens travers) après essais calendaire et de cyclage à 45 °C par la réalisation de tests de traction. Les séparateurs testés dans cette partie ont tous été lavés au Soxhlet, la couche de PVDF-HFP n'est donc plus présente et ne peut impacter le comportement mécanique. Les résultats sont présentés dans la Figure 14.

En premier lieu, le séparateur étudié est anisotrope. En effet, ses propriétés dans le sens long et dans le sens travers ne sont pas les mêmes. Pour rappel, le sens dit « long » étant le sens de la bande et le sens dit « travers » est le sens perpendiculaire au sens de la bande de séparateur. Cet anisotropisme est corroboré par les clichés MEB visibles à la Figure 6 et à la Figure 9 dans lesquels certaines fibres plus épaisses sont disposées dans une même direction.

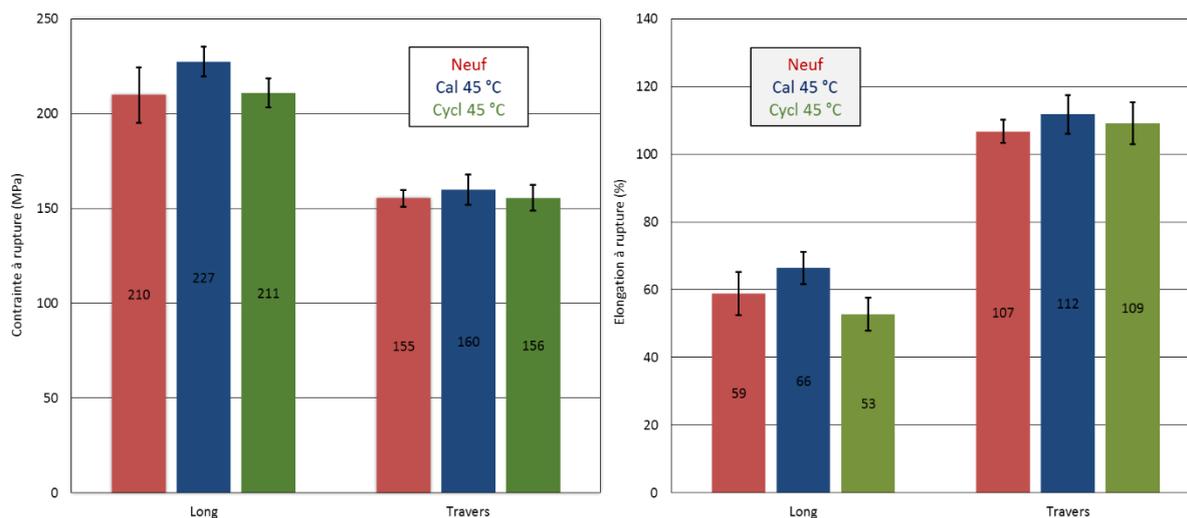


Figure 14 : Contraintes et élongations à rupture des séparateurs neuf, Cal 45 °C et Cycl 45 °C lavés au Soxhlet

Au vue des barres d'erreurs inhérentes aux imprécisions des mesures, les interprétations sont délicates. Globalement, peu de différences sont observables entre les différents échantillons. Il semble tout de même qu'un écart soit présent entre le séparateur neuf et le séparateur ayant vieilli en calendaire à 45 °C, celui-ci ayant une contrainte et une élongation à rupture en moyenne plus grande que le séparateur neuf.

L'absence de différence flagrante entre le séparateur neuf et les séparateurs vieillis corrobore les résultats présentés dans la partie précédente. En effet, la porosité des échantillons neuf et cyclé est la même, tandis qu'une diminution de seulement 4 % de la porosité du séparateur calendaire est observé, valeur trop faible pour impacter significativement les propriétés mécaniques de celui-ci.

D'autre part, ces tests ayant été réalisés sur des séparateurs lavés au Soxhlet, il pourrait être intéressant de refaire ces tests sur un séparateur neuf simplement lavé pour voir l'influence de la couche de PVdF-HFP sur les propriétés mécaniques du séparateur.

Quoi qu'il en soit, après vieillissement, le séparateur n'est pas drastiquement dégradé mécaniquement et son comportement en cas de choc ne devrait donc pas être modifié et avoir un impact aggravant sur le comportement de l'élément lithium-ion en situation abusive.

IV.2. Caractérisation thermique des séparateur neuf et vieillis

Des essais de rétractation ont aussi été effectués dans le but de connaître la réponse mécanique du séparateur à une augmentation de température. En effet, à haute température, les séparateurs ont tendance à se rétracter. Or, afin de conserver leur rôle d'isolant entre les deux électrodes et éviter tout court-circuit, cette rétractation ne doit pas être trop importante. Pour ce test, les échantillons

ont été découpés à l'aide d'un emporte-pièce de dimensions connues (4 x 4 cm) et laissés dans une étuve à une température contrôlée de 90 °C pendant 1 heure puis 24 heures [13]. Le critère de choix pour un séparateur neuf est que la rétractation observée ne dépasse pas les 5 % après 1 heure à 90 °C [14].

Les tests de rétractation ont été effectués sur quatre séparateurs neufs et quatre Cal 45 °C pour la reproductibilité. Les images de la Figure 15 montrent les séparateurs vieilli Cal 45 °C après 1 h et après 24 h à 90 °C.

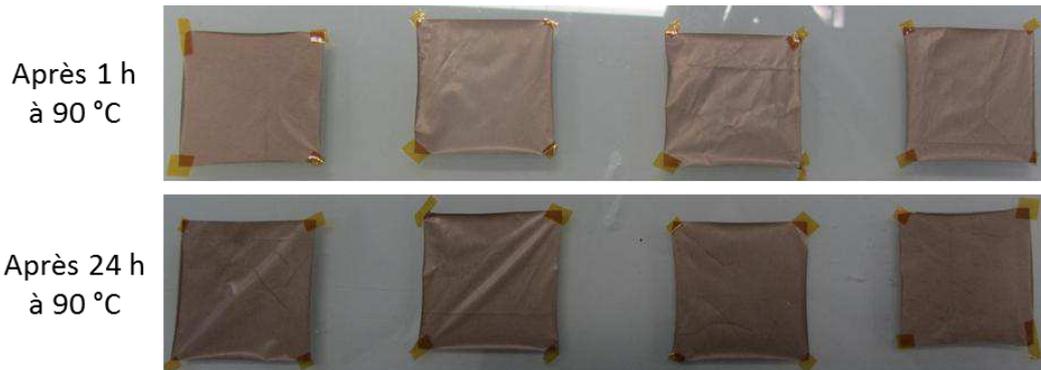


Figure 15 : Photos des séparateurs Cal 45 °C après 1 heure et 24 heures à 90 °C

Tant visuellement que par la mesure des dimensions des échantillons, très peu de différence a pu être décelé après le traitement thermique. Les valeurs de rétractation obtenues pour les échantillons neufs et vieillis dans les deux directions restent inférieures aux 5 % tolérés. Par ailleurs, aucune différence n'a pu être mesurée entre la rétractation des échantillons neufs et celle des échantillons vieillis. Le vieillissement ne semble donc pas avoir modifié la stabilité mécanique en température du séparateur.

V. Mécanismes de dégradation

V.1. Hypothèses de mécanismes de dégradation de la couche de PVdF-HFP

Suite aux différents essais réalisés et notamment aux thermogrammes de la Figure 8, il a été constaté que la couche de PVdF-HFP apparaissait dégradée sur le séparateur vieilli à 45 °C. Afin de comprendre le mécanisme entraînant la dégradation de cette couche sur le séparateur, des tests de réactivité du PVdF-HFP vis-à-vis de l'électrolyte ont été menés.

Des tests de vieillissement en température similaires à ceux réalisés sur le PE (ASAHI ND 525) et présentés dans le Chapitre 3, paragraphe 5, ont donc été entrepris avec un film de PVdF-HFP. Le film de PVdF-HFP a été réalisé au laboratoire en solubilisant le polymère (Solef® 21510) dans

l'acétone puis en réalisant une enduction sur table laboratoire. Le film a été séché à l'air, à température ambiante. Bien que les dimensions des films de PVdF-HFP n'aient pas été mesurées précisément, les quantités de film plongées dans les différentes solutions sont globalement équivalentes. Les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus avec le séparateurs PE (ASAHI ND 525).

Deux électrolytes ont été testés afin d'évaluer l'influence de la nature des solvants dans le mécanisme de dégradation étudié :

- le LP10 qui est un mélange EC/PC/DMC (1:1:3 en masse) avec 2 % de VC en additif et,
- le LPX qui est un mélange EC/DMC/EMC (1:1:1 en masse).

De plus, ces mêmes compositions de solvants ont été testées avec et sans sel pour décorrélérer le rôle que pourrait jouer le LiPF_6 . La concentration en eau pour les deux électrolytes a été mesurée par Karl-Fisher. Le LP10 contient environ 43 ppm d'eau tandis que le LPX en contient 25 ppm.

Les polymères ont été immergés séparément dans 25 mL d'électrolyte à 45 °C dans des flacons étanches. Ils ont été stockés couchés pour que tout le polymère soit en contact avec la solution. L'évolution de la couleur des solutions a ensuite été observée régulièrement et le test arrêté au bout de 19 jours. Les résultats sont présentés dans la Figure 16 et comparés à ceux sur le PE du chapitre 3.

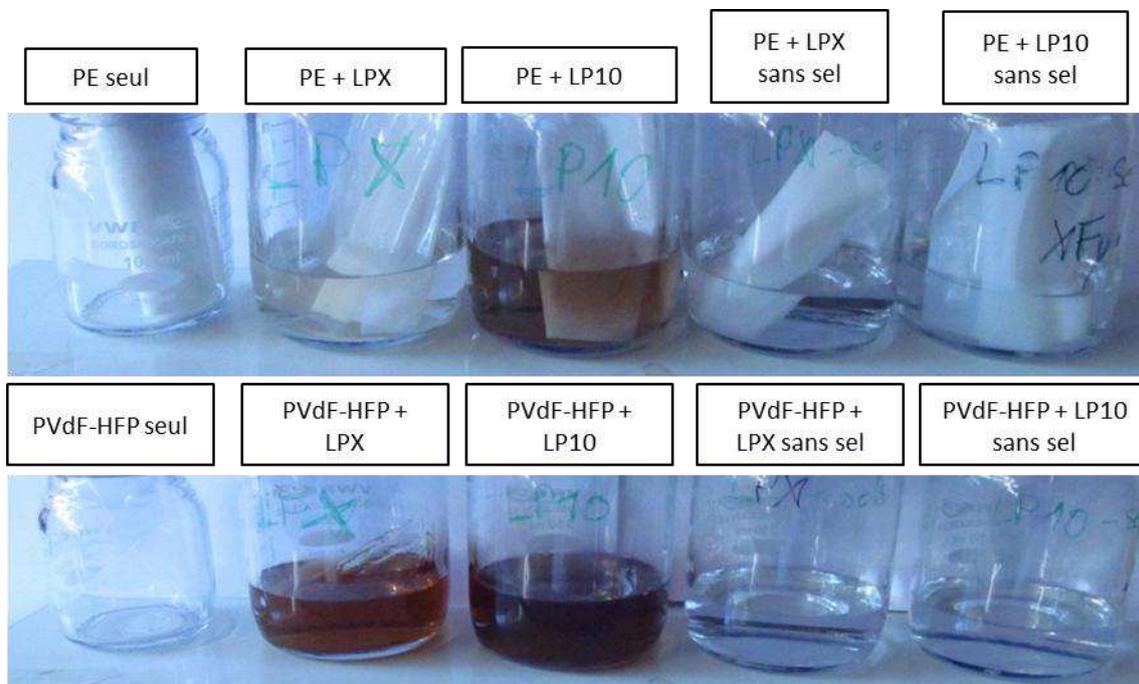


Figure 16 : PVdF-HFP et PE seul et PVdF-HFP et PE dans les deux électrolytes LP10 et LPX après 19 jours à 45 °C

Comme pour le séparateur PE, aucun changement de couleur du polymère n'est observable quelles que soient les conditions de stockage alors que les solutions électrolytes ont brunies. Les solutions dépourvues de sel sont restées limpides. Le film de PVdF-HFP s'est, quant à lui, gonflé de façon très

importante dans les électrolytes sans sel. Ce phénomène a déjà été montré par le passé [15]. En effet, le PVdF-HFP a non seulement plus tendance à se gonfler lorsque la température augmente mais en plus celui-ci se gonfle d'autant plus qu'il n'y a pas de sel d'électrolyte. Ainsi, dans l'étude citée, il a été montré qu'un film de PVdF-HFP se gonfle plus dans le PC seul que dans le PC avec du tétrafluoroborate de tétrafluoroammonium (TEABF₄). Il peut donc être supposé au vue des observations faites ici qu'il en va de même avec les autres solvants carbonatés, comme l'EC, le DMC et l'EMC et un sel d'électrolyte comme le sel de lithium.

Par ailleurs, les solutions électrolytiques avec sel en présence du PVdF-HFP se sont colorées d'un brun beaucoup plus foncé qu'en présence du PE. L'électrolyte LP10 est toujours plus foncé que le LPX. Cela confirme encore que la décomposition du sel de lithium LiPF₆ [3], [16] et/ou la dégradation du PC vis-à-vis du LiPF₆ sont à l'origine de la formation de gaz et de composés dissous qui conduisent à la couleur brune de l'électrolyte.

Afin d'expliquer la couleur plus sombre des mélanges dans lesquels le PVdF-HFP a été placés, une étude bibliographique sur sa stabilité chimique et thermique a été menée. Il est à noter que très peu de publications s'intéressent à la dégradation du PVdF-HFP. Elles sont par contre nombreuses à lister les avantages de l'utilisation de polymères fluorés. Ainsi, il est montré que le PVdF-HFP peut être chimiquement, thermiquement (T_f = 135 °C - 140 °C) et électriquement (constante diélectrique de l'ordre de 11,4 à 100 Hz) stable, inerte face aux solvants et aux huiles à température ambiante. Il est résistant au vieillissement et à l'oxydation, jusqu'à 4,5 V [17], et n'est pas inflammable [18].

Cependant, il semble que le PVdF-HFP puisse réagir à haute température et/ou en présence d'une base [18]. Ainsi, à 300 °C pendant 20 minutes ou à 250 °C sur des temps plus longs, il peut être observé un phénomène de déshydrofluoration de la chaîne polymère, comme le montre le schéma réactionnel de la Figure 17 [18].

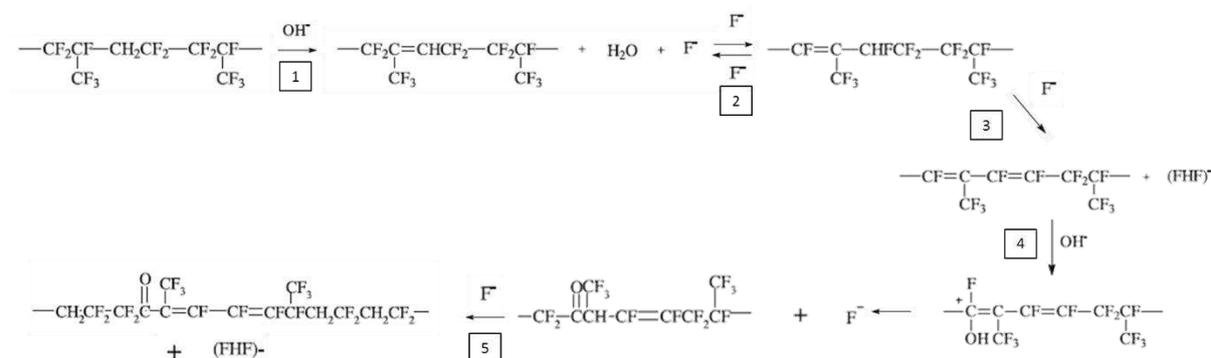
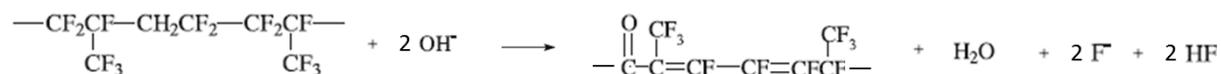


Figure 17 : Schéma réactionnel de la déshydrofluoration du PVdF-HFP [18]

Cette succession de réaction peut être simplifiée par l'équation bilan suivante :



Au sein des solutions d'électrolyte, le sel de lithium peut réagir avec les traces d'eau initialement présentes ou avec les solvants organiques et conduire à la formation de composés fluorés comme cela a déjà été indiqué au chapitre précédent. Ces composés pourraient alors dégrader l'électrolyte et les molécules fluorées formées peuvent contribuer à l'apparition de la couleur marron de l'électrolyte.

Lorsque le PVDF-HFP est présent en contact avec ces composés, des réactions acido-basique pourraient initier la dégradation du PVDF-HFP qui conduirait à former de l'eau et du HF accélérant ainsi la dégradation du sel et la formation de HF et ainsi pourrait entretenir les réactions en boucle. C'est donc l'effet conjugué de la dégradation du sel de lithium, des solvants et du PVdF-HFP, qui pourrait être responsable de la coloration si marquée des solutions. Cependant, des analyses du PVdF-HFP seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Afin de constater s'il existe un lien entre l'aspect qualitatif de la couleur brune, la potentielle dégradation du PVdF-HFP et la quantité d'acide fluorhydrique (HF), un dosage de l'HF a été réalisé. Les résultats sont compilés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Concentration en HF après vieillissement des électrolytes pendant 19 jours

Electrolyte	LPX - EC/DMC/EMC (1:1:1 en masse) 25 ppm d'H ₂ O				LP10 - EC/PC/DMC (1:1:3 en masse) + 2 %VC 43 ppm d'H ₂ O			
	Neuf	Seul à 45 °C	+ PE à 45 °C	+ PVdF-HFP à 45 °C	Neuf	Seul à 45 °C	+ PE à 45 °C	+ PVdF-HFP à 45 °C
Concentration en HF (ppm)	155	490	433	523	343	/	429	460

A l'état neuf, il apparait que le taux d'HF est plus important dans le LP10 que dans le LPX. Ce qui est logique compte tenu des teneurs en eau mesurées.

Par ailleurs, la concentration en acide fluorhydrique est plus grande pour les solutions ayant vieilliées en présence de PVdF-HFP que celles ayant vieilliées avec du PE. Au vue de ces résultats et en s'appuyant sur l'équation bilan de la Figure 17, il semble bien que le polymère ait contribué à cette augmentation de concentration en HF.

La dégradation du film de PVdF-HFP au cours du vieillissement calendaire au sein de la batterie lithium-ion semble donc pouvoir être causée par trois facteurs : la température, la présence d'une base et/ou son oxydation.

Il semble difficilement envisageable que la température soit seule initiatrice de la réaction de dégradation du PVDF-HFP. Même si la température de 45 °C a été maintenue pendant 9 mois, ces conditions sont bien trop douces comparées aux 250 °C appliquées quelques minutes ou heures spécifiées dans la littérature. La durée des tests étant très différente, il faudrait étudier la cinétique de dissolution de la chaîne polymère pour conclure pleinement.

L'hypothèse de la présence d'une base au sein de l'électrolyte pourrait être envisagée si la réaction entre le lithium intercalé dans le graphite et des traces d'eau présentes est considérée [19] :



La présence d'eau dans l'électrolyte des éléments lithium-ion de l'étude ne peut pas être vérifiée mais il est possible que la teneur en eau soit équivalente aux valeurs classiquement mesurées dans les électrolytes commerciaux disponibles au laboratoire (inférieure ou égale à 50 ppm). Si la présence d'eau en faible quantité est avérée, il apparaît alors possible qu'un ion OH^- puisse être formé et réagisse sur la chaîne $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$. Cependant cette réaction est en compétition avec celle impliquant le sel de lithium.

Il faut également considérer l'environnement électrochimique auquel le séparateur est soumis, en contact avec l'électrode positive qui fonctionne sur une gamme de potentiel comprise entre 2,5 V et 4,3 V vs Li^+/Li , et l'électrode négative qui fonctionne sur une gamme de potentiel comprise entre 1,0 V et 0,01 V vs Li^+/Li , donc potentiellement réductrice. En vieillissement calendaire à 100 % de SOC, le séparateur se trouve en contact avec l'électrode positive qui a un potentiel de 4,3 V, donc proche du potentiel oxydant du PVdF-HFP qui est de 4,5 V (Figure 18). Cet environnement électrochimique pourrait dégrader la chaîne polymère. Cette hypothèse nécessite cependant d'être confirmée par une étude expérimentale spécifique, la littérature ne fournissant aucune information pour le faire.

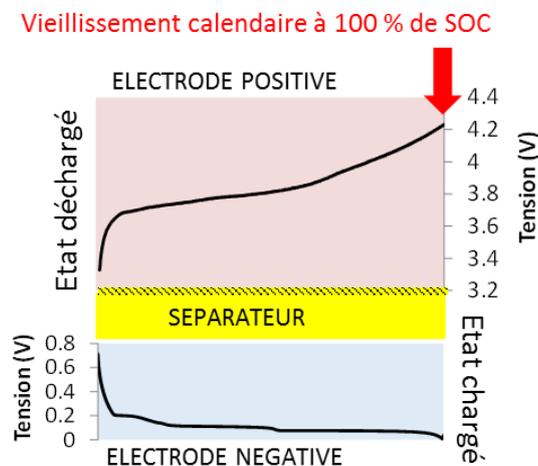


Figure 18 : Profils en tension des électrodes positives et négatives avec indication de l'état 100 % chargé

Enfin, comme vu plus haut, le gonflement du polymère par l'électrolyte étant plus important lorsque la température est élevée, et cela malgré la présence du sel de lithium, il peut être imaginé que celui-ci a perdu une partie de ses propriétés mécaniques et s'est partiellement dissout dans l'électrolyte pendant le vieillissement. Cela expliquerait aussi le fait que le polymère est toujours présent après lavage au DMC à froid, lavage simple par trempage, mais n'est plus décelable après lavage au DMC à chaud, par montage Soxhlet. Dans ce deuxième cas en effet, le polymère se gonflerait de DMC facilement du fait de la chaleur et se dissoudrait dans le solvant.

V.2. Hypothèses du mécanisme de dégradation de la structure du PE

Une fois lavés au Soxhlet, le séparateur n'est constitué que de PE monocouche, dépourvu de la couche de PVdF-HFP. Il a ainsi été constaté que cette structure PE avait été impactée de façon significative au cours du vieillissement en calendaire à 45 °C. En revanche, seules de très faibles modifications ont pu être observées pour les échantillons vieillis en calendaire à 25 °C ou en cyclage à 45 °C.

Les modifications observées sur le séparateur Cal 45 °C peuvent être clairement rapprochées de celles ayant eu lieu sur les échantillons étudiés dans le chapitre 3. Par conséquent, il semble ici encore que ce soit la SEI de l'électrode négative de graphite qui, en augmentant en épaisseur, pendant le vieillissement calendaire ait interpénétré le séparateur, bouché la porosité en surface et donc réduit la mobilité des ions lithium.

L'absence de modification du séparateur Cal 25 °C montrerait, que malgré le vieillissement en calendaire à 100 % de SOC, la SEI par une croissance plus réduite, n'a pas interpénétré les pores suffisamment pour faire diminuer la porosité globale. Ainsi, seuls de faibles diminutions en diffusion au sein du système sont décelables. La température de vieillissement semble donc un facteur important dans la dégradation du séparateur.

Enfin, le fait que le séparateur Cycl 45 °C ne soit que faiblement impacté, en tout cas moins impacté que le séparateur Cal 45 °C, implique que le mode de vieillissement, favorisant des mécanismes de dégradation différents ou à des échelles différentes est aussi un facteur essentiel pour modifier de façon significative les propriétés du séparateur par l'évolution de la SEI. En effet, en cyclage, le temps de séjour de la cellule à tension élevée est réduit et n'a jamais atteint ici les 100 % de SOC, le cyclage ayant été réalisé entre 10 % et 90 % de SOC. La SEI ne s'est pas accumulée de façon continue comme pendant les phases de stockage mais a subi des contraintes mécaniques à chaque cycle de charge/décharge sans subir d'épaississement important. Ainsi donc, c'est bien l'action combinées des deux facteurs, température et durée de stockage à tension élevée qui est à l'origine du bouchage des pores du séparateur par l'intermédiaire de la croissance de la SEI.

Cependant les contraintes mécaniques associées aux dilatations/contractions des matériaux d'insertion lors des phases de charge/décharge successives n'ont pas impactée significativement le séparateur.

Le changement de couleur des séparateurs vieillis observé sur la face en contact avec l'électrode positive semble aussi corroborer l'hypothèse émise dans le chapitre précédent. Le changement de couleur du séparateur est associé à la fois à la température et au potentiel de l'électrode positive ainsi qu'à sa nature chimique et correspondrait donc à une instabilité électrochimique, thermique et/ou chimique. En effet, il semble que la couleur du séparateur est d'autant plus foncée que la température de vieillissement en calendrier et le potentiel moyen de l'électrode positive sont élevées. Cela renforce donc l'idée que les surfactants présents à la surface du séparateur subissent une oxydation à l'électrode positive afin de garantir l'intégrité du polymère en PE (Figure 18). Les produits d'oxydation de ces surfactants pourraient être de couleur brune et produire la coloration du séparateur.

VI. Conclusions

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation d'un séparateur de type PE revêtu d'une couche de PVdF-HFP. Cette couche ne fait pas partie des revêtements habituels qui peuvent être trouvés sur les séparateurs commerciaux classiques, faisant donc de lui un séparateur relativement « innovant ». Il a pu être montré l'intérêt de cette couche en termes d'un gain de performances en puissance. Cependant ce gain est limité dans le temps car cette couche peut se dégrader dans certaines conditions de température et de fonctionnement, conduisant à la formation d'acide fluorhydrique et d'eau qui pourraient avoir des conséquences sur d'autres composants interne tels que l'électrolyte ou les collecteurs. Cependant, cette couche n'étant pas très épaisse, les conséquences sur les dégradations de ces composants restent sans doute très limitées. Dès lors, le séparateur se comporte comme un séparateur en PE simple et, en accord avec la croissance de la SEI, la porosité de surface se dégrade par un encrassement des pores par l'accumulation de composés solides de la SEI. Aucune conséquence sur les propriétés mécaniques n'a été observée, mais les performances électrochimiques en puissance se dégradent fortement.

Le travail expérimental a permis d'évaluer différentes méthodes de lavage et discréditer proprement l'évolution morphologique et électrochimique de la matrice polymère sans l'interaction des résidus solides associés à l'électrolyte et à ses produits de dégradation. Le schéma récapitulatif de la Figure 19 fait le bilan des résultats obtenus.

La dégradation du séparateur est associée à une fermeture de sa porosité de surface qui n'induit pas de modification en termes de comportement mécanique à l'élongation, ni en termes de stabilité mécanique en température. Les conséquences sur la sécurité de l'élément lithium après vieillissement en cas d'événement abusifs de type écrasement ou choc ne sont donc pas avérées. Le séparateur en tant qu'organe de sécurité face aux risques mécaniques garde son efficacité tout au long de la vie de la batterie lithium-ion. Cependant, il reste à évaluer l'impact possible sur des événements électriques abusifs ce qui sera le thème du chapitre suivant.

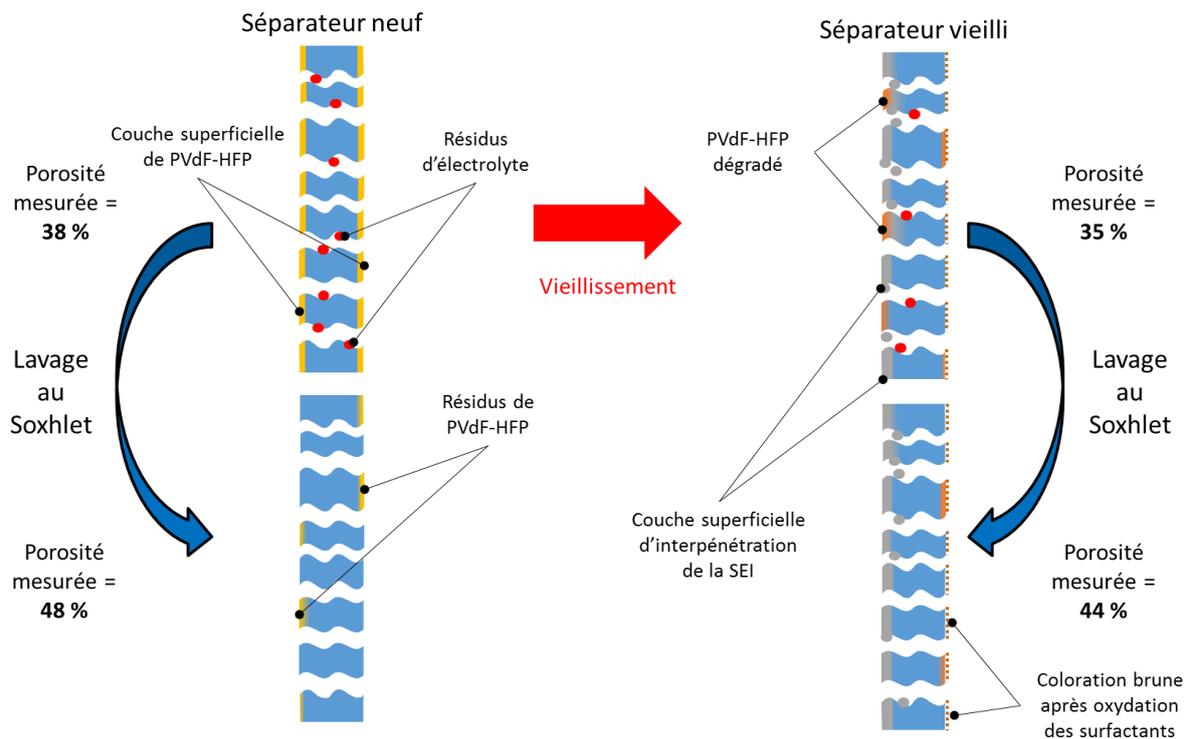


Figure 19 : Schéma récapitulatif des conséquences du vieillissement et du lavage sur un séparateur PE avec couche de PVdF-HFP

Références

- [1] M. Ue, « SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS | Electrolytes: Nonaqueous », in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2009, p. 71-84.
- [2] B. Zhang *et al.*, « Role of 1,3-Propane Sultone and Vinylene Carbonate in Solid Electrolyte Interface Formation and Gas Generation », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 21, p. 11337-11348, mai 2015.
- [3] S. S. Zhang, K. Xu, et T. R. Jow, « A Thermal Stabilizer for LiPF₆-Based Electrolytes of Li-Ion Cells », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, n° 9, p. A206-A208, sept. 2002.
- [4] S. S. Zhang, « A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 162, n° 2, p. 1379-1394, nov. 2006.
- [5] B. P. Matadi *et al.*, « Effects of Biphenyl Polymerization on Lithium Deposition in Commercial Graphite/NMC Lithium-Ion Pouch-Cells during Calendar Aging at High Temperature », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 6, p. A1089-A1097, janv. 2017.
- [6] R. E. Sousa *et al.*, « Influence of the porosity degree of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) separators in the performance of Li-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 263, p. 29-36, oct. 2014.
- [7] R. Luo *et al.*, « Three-Dimensional Nanoporous Polyethylene-Reinforced PVDF-HFP Separator Enabled by Dual-Solvent Hierarchical Gas Liberation for Ultrahigh-Rate Lithium Ion Batteries », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, n° 3, p. 921-927, mars 2018.
- [8] K. J. Kim, J.-H. Kim, M.-S. Park, H. K. Kwon, H. Kim, et Y.-J. Kim, « Enhancement of electrochemical and thermal properties of polyethylene separators coated with polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene co-polymer for Li-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 198, p. 298-302, janv. 2012.
- [9] J. Zhang *et al.*, « Porous poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) polymer membrane with sandwich-like architecture for highly safe lithium ion batteries », *J. Membr. Sci.*, vol. 472, p. 133-140, déc. 2014.
- [10] C. M. Costa, M. M. Silva, et S. Lanceros-Méndez, « Battery separators based on vinylidene fluoride (VDF) polymers and copolymers for lithium ion battery applications », *RSC Adv.*, vol. 3, n° 29, p. 11404-11417, juill. 2013.
- [11] J. Zhang, B. Sun, X. Huang, S. Chen, et G. Wang, « Honeycomb-like porous gel polymer electrolyte membrane for lithium ion batteries with enhanced safety », *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 6007, 2014.
- [12] J. Christensen et J. Newman, « A Mathematical Model for the Lithium-Ion Negative Electrode Solid Electrolyte Interphase », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n° 11, p. A1977-A1988, nov. 2004.

- [13] « ASTM D1204-14, Standard Test Method for Linear Dimensional Changes of Nonrigid Thermoplastic Sheeting or Film at Elevated Temperature. » ASTM International, 2014.
- [14] S. S. Zhang, « 096. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 164, n° 1, p. 351-364, 2007.
- [15] D. Karabelli, « Séparateurs macroporeux innovants à base de poly(fluorure de vinylidène) pour supercondensateurs », phdthesis, Université de Grenoble, 2011.
- [16] S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr, et K. Kinoshita, « Chemical Reactivity of PF 5 and LiPF6 in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, n° 4, p. A42-A44, avr. 2001.
- [17] W. Liu, X. K. Zhang, F. Wu, et Y. Xiang, « A study on PVDF-HFP gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 213, n° 1, p. 012036, 2017.
- [18] A. Taguet, B. Ameduri, et B. Boutevin, « Crosslinking of Vinylidene Fluoride-Containing Fluoropolymers », *Adv. Polym. Sci.*, vol. 184, p. 127-211, 2005.
- [19] W. Li, J. R. Dahn, et D. S. Wainwright, « Rechargeable Lithium Batteries with Aqueous Electrolytes », *Science*, vol. 264, n° 5162, p. 1115-1118, mai 1994.

Chapitre 5 :

Impact du vieillissement sur la sécurité

Table des matières

I.	Introduction	163
II.	Evaluation du comportement en surcharge de cellules 18650	165
	<i>II.1. Analyses ante-mortem des cellules 18650 neuves</i>	<i>165</i>
	<i>II.2. Analyses des résultats obtenus pour les cellules G/LFP.....</i>	<i>169</i>
	<i>II.3. Analyses des résultats obtenus pour les cellules LTO/LFP.....</i>	<i>185</i>
	<i>II.4. Conclusion intermédiaire.....</i>	<i>193</i>
III.	Impact du séparateur sur le court-circuit interne	194
	<i>III.1. Poussée dendritique</i>	<i>194</i>
	<i>III.2. Test en pile lithium/lithium à courant constant.....</i>	<i>194</i>
	<i>III.3. Conclusion intermédiaire.....</i>	<i>199</i>
IV.	Conclusions	200
	Références	201

I. Introduction

Les travaux présentés dans les précédents chapitres du manuscrit se sont essentiellement concentrés sur le séparateur. Ils ont montré que celui-ci pouvait se dégrader et que ces dégradations pouvaient avoir un impact sur les performances à régime de courant élevé. Cependant, la question de l'impact des dégradations observées sur le séparateur sur le comportement en situation abusive n'a pas encore été abordée et le comportement en sécurité de la batterie en elle-même, après vieillissement, n'a pas encore été évalué.

Deux approches ont été suivies afin d'évaluer le risque de surcharge d'une part et le risque de court-circuit interne par poussée dendritique de lithium d'autre part.

Pour la surcharge, il a été choisi de tester des accumulateurs commerciaux cylindriques 18650. Ce type d'accumulateur est souvent utilisé en série ou en parallèle dans des packs batterie. Or, l'incident de surcharge est un risque important pour le fonctionnement de ces packs notamment en cas de déséquilibre de l'état de charge d'un élément au sein d'une chaîne d'éléments interconnectés. C'est pourquoi ce genre de test abusif est très souvent regardé au niveau normatif afin de qualifier le comportement en sécurité d'un élément lithium-ion [1]. En effet, comme vu au chapitre 1, lors d'un événement de surcharge, l'emballement thermique de l'accumulateur peut avoir lieu avec une augmentation de la pression interne et risque d'explosion. Les éléments de format cylindrique 18650 et 21700 ont été sécurisés par l'ajout d'organes de sécurité présent sous le capot supérieur, comme le CID (Current Interrupt Device), associé au risque de surpression interne. Son mode de déclenchement sera décrit plus loin dans ce chapitre. C'est le format cylindrique 18650 qui a été sélectionné car c'est le format le plus courant et le plus commercialisé aussi bien pour les applications portables que pour les packs de batteries de véhicules électriques. Afin d'être le plus complet possible et de comparer d'éventuelles différences de comportement, deux types d'éléments ont été testés, G/LFP, LTO/LFP avant et après deux types de vieillissement : en condition calendaire ou en condition de cyclage. Le choix de ces deux technologies se justifie par le fait qu'il sera ainsi possible de discréditer l'impact de la croissance de la SEI sur le séparateur considérant que le LTO ne forme pas d'interface solide avec l'électrolyte.

Avant le test en surcharge, chaque cellule a été instrumentée afin de suivre la déformation du boîtier, la tension de la cellule et sa température de peau au cours de l'essai. Les cellules ont ensuite été expertisées dans le but de relier les comportements observés lors du test aux dégradations des composants internes. Tous les résultats obtenus ont été comparés aux analyses faites sur une cellule neuve et une cellule après vieillissement non surchargée. Cette stratégie a été

mise en œuvre afin de comprendre et de dissocier les différents mécanismes de dégradation associés au vieillissement d'une part et à la surcharge d'autre part.

Concernant le risque de court-circuit interne par poussée dendritique de lithium, il a été étudié sur des cellules de laboratoire en format pile bouton grâce à des tests permettant de faire croître des dendrites de lithium métallique à travers le séparateur. Le format pile-bouton a été choisi afin de permettre un grand nombre de répétition du test et ainsi de faire une étude statistique. Ils permettront de constater l'impact que peut avoir le bouchage des pores du séparateur, mise en évidence dans les chapitres précédents, sur le court-circuit par percée dendritique.

II. Evaluation du comportement en surcharge de cellules 18650

II.1. Analyses *ante-mortem* des cellules 18650 neuves

Deux types d'éléments 18650 fabriqués par la société taiwanaise PHET¹, avec des chimies d'électrode différentes, ont été choisis :

- Des éléments 18650 G/LFP (modèle IFR13N0-SP1100-08) et,
- Des éléments 18650 LTO/LFP (modèle IFR18650-09K).

Le Tableau 1 présente l'ensemble des caractéristiques des cellules d'après la fiche constructeur.

Tableau 1 : Présentation des principales caractéristiques des cellules commerciales 18650 d'après les données issues des fiches techniques des fabricants

SYSTEME	GRAPHITE/LFP	LTO/LFP
Capacité	1050 mAh	1000 mAh
Tension fin de charge	3,65 V	2,40 V
Tension fin de décharge	2,00 V	1,10 V
Tension nominale	3,2 V - 3,3 V	1,8 V
Courants de charge - décharge standards	Charge - Décharge 1C - 2C	Charge - Décharge 1C - 1C
Décharge rapide maximale	5C	10C
Energies massique et volumique	85 Wh/kg 206 Wh/L	48,5 Wh/kg 113 Wh/L
Résistance interne	< 27 mΩ	< 24 mΩ
Poids	< 40 g	< 39 g

Les énergies massiques et volumiques sont typiques des deux technologies d'éléments G/LFP et LTO/LFP, plus faibles pour le LTO/LFP en raison d'une tension nominale deux fois plus faible.

Des analyses *ante-mortem* ont été effectuées afin de caractériser tous les composants internes présents dans les cellules PHET G/LFP ou LTO/LFP. Avant d'être démontées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée, les éléments ont été déchargés suivant un protocole CC-CV à régime lent afin de les décharger complètement. Le même protocole de décharge avant démontage a été appliqué aux éléments vieillis, ce qui permet ainsi de pouvoir comparer les résultats des caractérisations associées aux électrodes. En particulier, cela permet de comparer l'état de lithiation des électrodes à l'état déchargé avant et après vieillissement.

¹ <https://www.phet.com.tw/en/product>

II.1.1. Nature des électrodes et de l'électrolyte

Les électrodes ont été caractérisées par DRX et MEB-EDX afin de vérifier la nature des matériaux actifs et leur stœchiométrie à l'état neuf. Les spectres ont permis de confirmer la présence de Li_xFePO_4 pour les électrodes positives des deux cellules PHET. Le matériau négatif est bien du graphite pour l'élément G/LFP et du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ l'élément LTO/LFP.

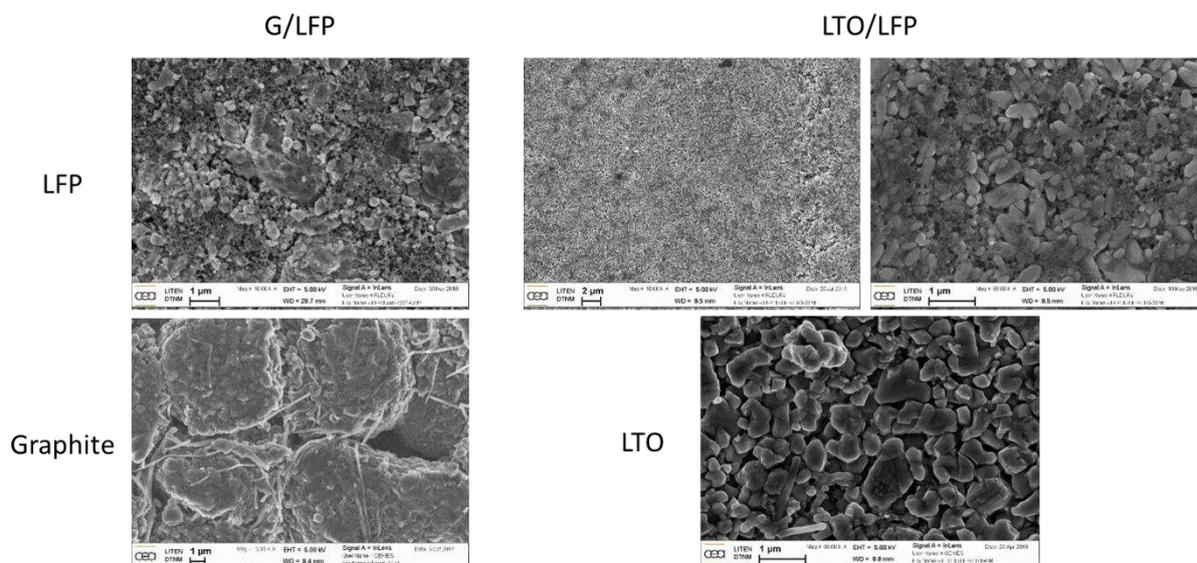


Figure 1 : Clichés MEB des électrodes positives et négatives pour G/LFP et LTO/LFP

Les clichés MEB des électrodes LFP, graphite et LTO à l'état neuf sont présentés à la Figure 1.

Les particules de LFP sont de plus petites tailles pour l'électrode de l'élément LTO/LFP afin de gagner en puissance et permettre des décharges à des courants plus élevés (10C en LTO/LFP contre 5C en G/LFP). L'électrode de graphite est constituée de particules sphériques de 5 µm à 10 µm en présence de fibres. Le LTO présente des particules inférieures au micron avec également la présence de fibres.

Les électrolytes ont été caractérisés par GC-MS et les proportions des solvants identifiés sont présentées dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2 : Proportions des espèces présentes dans les électrolytes neufs des éléments PHET 18650

Proportion en solvant (%)	G/LFP	LTO/LFP
EC	69	75
PC	15	17
DMC	6	3
EMC	10	5
DEC	0	0

Les deux électrolytes présentent les mêmes solvants, décrits à la Figure 2, mais dans des proportions légèrement différentes. Aucun additif n'a pu être décelé.

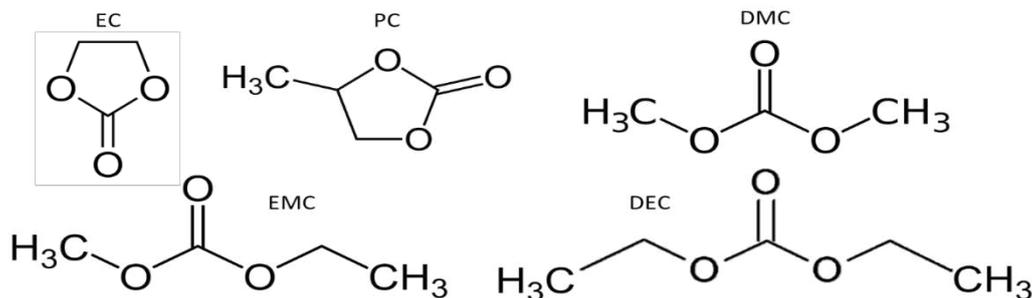


Figure 2 : Molécules des solvants possibles des électrolytes neufs des cellules PHET 18650

II.1.2. Nature du séparateur

Les analyses par DSC et FT-IR ont montré que les séparateurs des deux cellules PHET sont en polyéthylène pur. L'analyse par DSC a permis de déterminer que la température de fusion est, pour les deux séparateurs, d'environ 140 °C comme le montrent les thermogrammes de la Figure 3. De plus, la température T_{onset} , qui correspond à la température à partir de laquelle le processus de fusion du polymère commence, est d'environ 124 °C pour les deux.

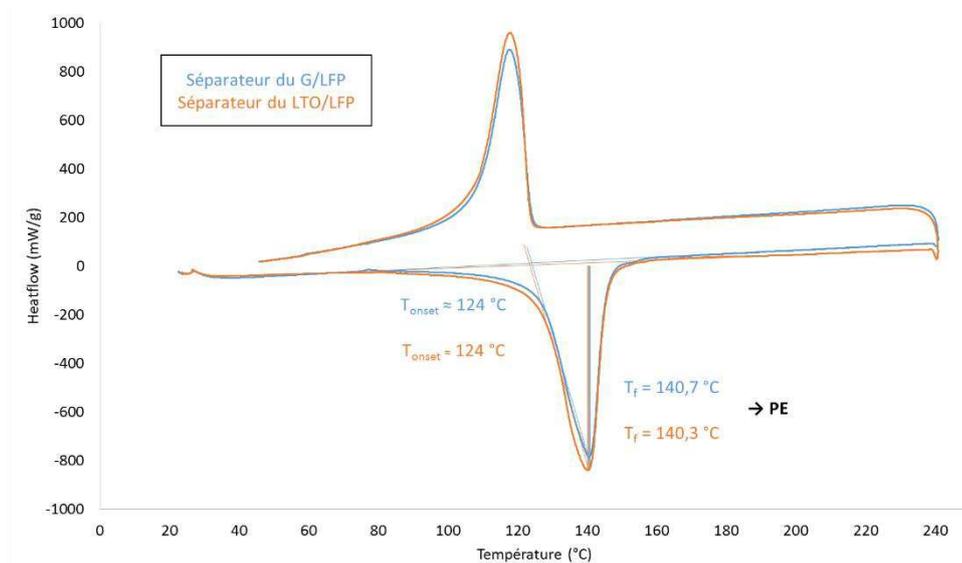


Figure 3 : Thermogrammes des séparateurs neufs des cellules PHET 18650

La nature des deux séparateurs est bien confirmée comme étant du PE, au vue des spectres infrarouges des séparateurs neufs présentés en Annexe 13.

Des analyses morphologiques par MEB ont également été effectuées. Les clichés sont présentés à la Figure 4.

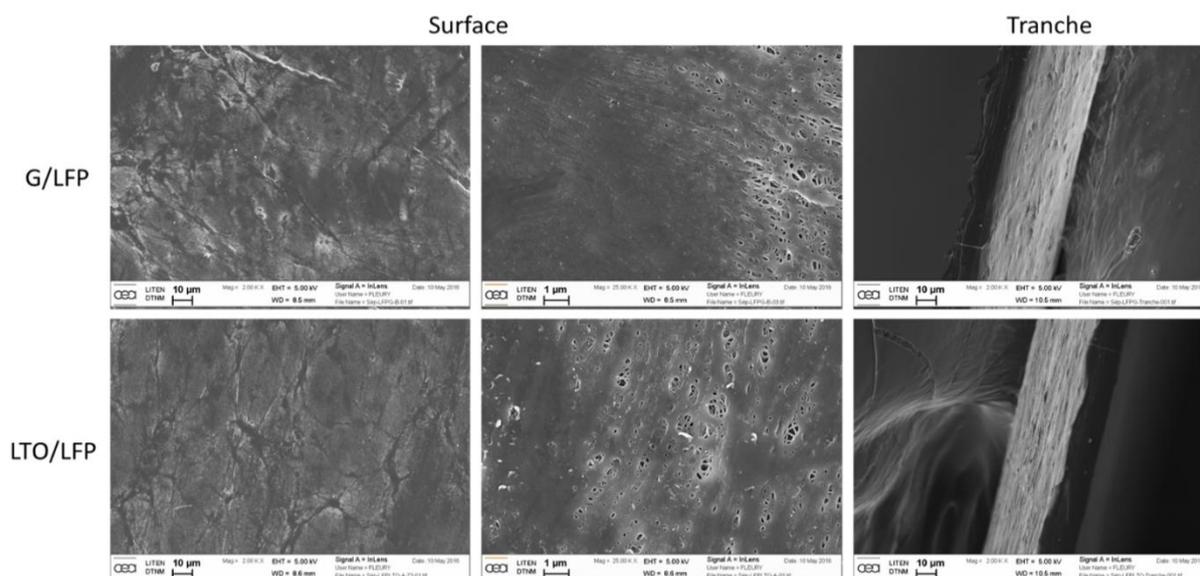


Figure 4 : Clichés MEB de la surface et de la tranche des séparateurs neufs des cellules PHET 18650

Les deux séparateurs ont exactement la même morphologie de surface et sont tous les deux constitués d'un film monocouche. L'analyse par pycnométrie hélium montre que leurs deux porosités sont semblables et proches de 43 % (plus précisément 43,7 % pour le G/LFP et 42,4 % pour le LTO/LFP).

II.1.3. Conditions de vieillissement

Deux lots de deux cellules de chaque technologie ont donc été caractérisés en vieillissement suivant deux protocoles de vieillissements.

- En mode calendaire : le vieillissement a été effectué à 60 °C à 100 % d'état de charge avec maintien continu de la tension (*floating* à 3,65 V pour les G/LFP, 2,40 V pour les LTO/LFP) pendant 75 jours.
- En cyclage : le vieillissement a eu lieu sur la même période à 60 °C. Les cellules ont effectuées 500 cycles dans les conditions de charge et de décharge standards données par le constructeur et indiquées dans le Tableau 1.

Le plan d'expériences est détaillé dans le Tableau 3.

La capacité des éléments a été contrôlée au cours de trois tests de check-up. Un check-up initial, avant le départ des essais en vieillissement, un check-up intermédiaire après 250 cycles ou 44 jours de stockage sous tension et un check-up final après 500 cycles ou 75 jours de stockage sous tension. Ils ont consisté en 5 cycles de charge/décharge à régime C/10. Les check-up finaux ont permis d'obtenir l'état de santé atteint par les éléments (SOH) au terme du vieillissement avant que l'essai en surcharge ou l'ouverture ne soit effectué. Les valeurs obtenues sont compilées dans le

Tableau 3. L'évolution des capacités en décharge au cours du cyclage des cellules G/LFP et LTO/LFP sont données en Annexe 12.

Tableau 3 : Description du protocole de caractérisation affilié à chaque cellule vieillie et leur SOH après vieillissement

G/LFP ou LTO/LFP	Image en Tomographie X	Surcharge	Démontage	SOH après vieillissement (%)	
				G/LFP	LTO/LFP
Neuve 1	Avant vieillissement	Non	Avant vieillissement	100	100
Neuve 2	Après surcharge	Oui	Après surcharge	100	100
Cycl 1	Non	Oui	Après surcharge	68,6	87,4
Cycl 2	Après vieillissement	Non	Après vieillissement	69,1	91,6
Cal 1	Non	Oui	Après surcharge	69,9	30,3
Cal 2	Après vieillissement	Non	Après vieillissement	71,2	42,2

Les vieillissements effectués sur les deux répliquas sont globalement répétables. Ainsi, les cellules G/LFP ayant vieilli en calendrier ou en cyclage ont un SOH final d'environ 70 %. Les cellules LTO/LFP ayant vieilli en cyclage ont des SOH d'environ 90 % contre 36 %, en moyenne, en calendrier.

Pour chaque lot de deux batteries, l'une d'elle a été analysée *ante-mortem*, c'est-à-dire directement après vieillissement ; l'autre a été testée en surcharge en Bat-box après avoir été instrumentée avec une jauge de déformation. Après le test en surcharge, cette dernière est analysée en *post-mortem*.

II.2. Analyses des résultats obtenus pour les cellules G/LFP

II.2.1. Analyses *ante-mortem* avant surcharge

Avant ouverture, des analyses par tomographie X ont été effectuées afin de visualiser le bobinage à l'intérieur des cellules cylindriques. Une telle visualisation est essentielle pour observer les altérations possible de l'enroulement qui peuvent survenir lors du vieillissement et qui sont associées à des contraintes mécaniques internes dues à l'augmentation de l'épaisseur des électrodes ou à un dégagement gazeux [2]. Ces déformations ont majoritairement lieu au milieu de l'enroulement, et c'est pourquoi c'est cette zone qui est présentée sur les images de la Figure 5.

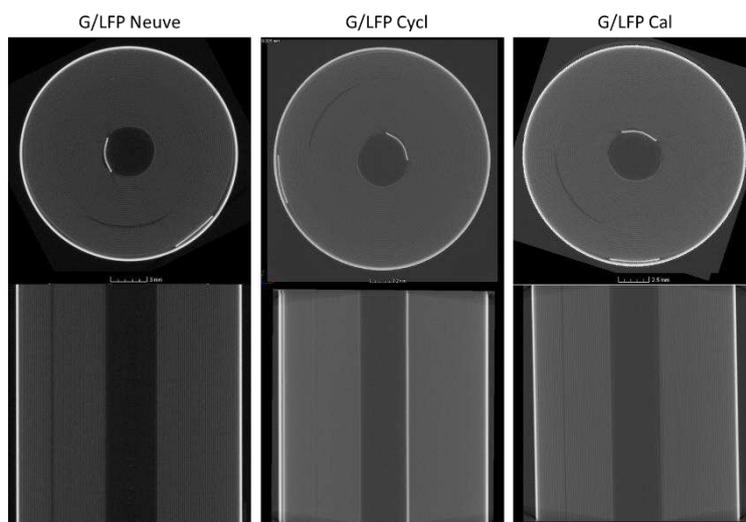


Figure 5 : Images en tomographie X du milieu des cellules G/LFP avant démontage neuve et vieilles en cyclage ou en calendrier

Comme le montre les images, les cellules PHET G/LFP ne présentent pas de mandrin au centre de l'enroulement. L'enroulement de toutes les cellules, qu'elles soient vieilles ou non, est identique. Le collecteur en cuivre, qui apparaît le plus brillant sur les images du fait qu'il est un élément dense, dessine des lignes parfaitement concentriques. Des mesures d'épaisseur de plusieurs spires, effectuées à partir de ces images, ne montrent ainsi aucune augmentation d'épaisseur suite au vieillissement. Le vieillissement n'a donc pas altéré le bobinage puisqu'aucune pliure n'est visible, ce qui semble montrer qu'aucune contrainte mécanique ne s'est exercée et qu'aucun gaz ne s'est formé.

Ces observations ont été confirmées lors du démontage puisqu'aucun défaut n'a pu être détecté visuellement sur les électrodes ou sur le séparateur. De façon générale, les différents composants internes ont visuellement le même aspect comme le montrent les photos de la Figure 6.

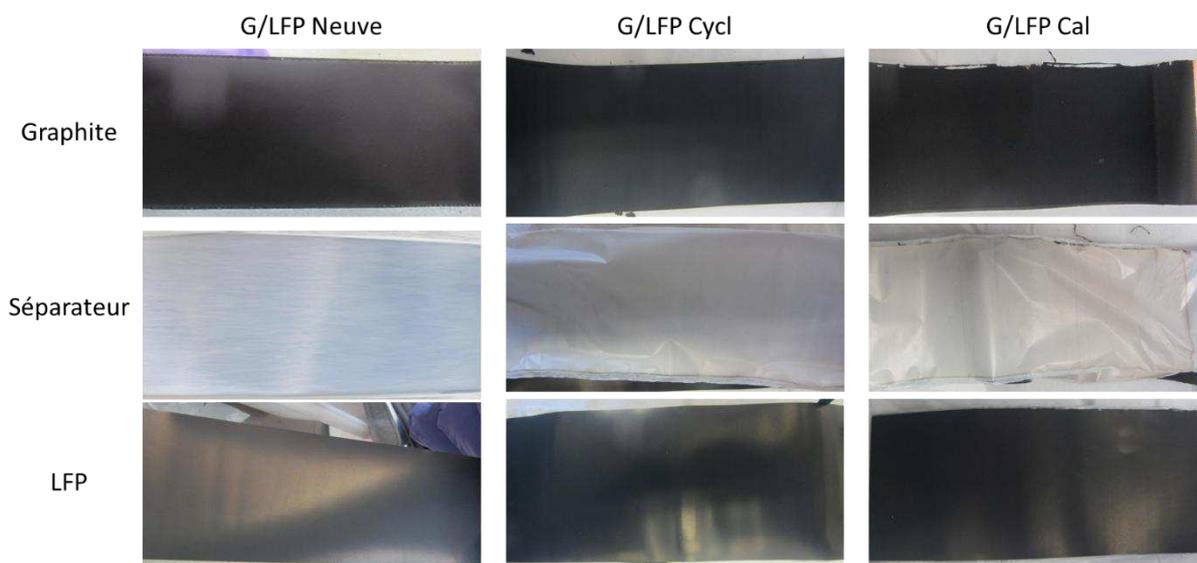


Figure 6 : Photographies au démontage des électrodes et du séparateur des cellules PHET G/LFP neuve et vieilles en cyclage et en calendrier

L'électrode négative est plus particulièrement intéressante à observer car une inhomogénéité de couleur associée à l'état de lithiation des particules est un indicateur visuel d'une hétérogénéité de fonctionnement. Ici, seule la couleur du séparateur est visiblement différente. En effet, comme cela a déjà été observé lors des essais menés sur les séparateurs dans les chapitres précédents, il peut être constaté que le séparateur vieilli en condition calendaire a pris une teinte légèrement brune, particulièrement sur la face en contact avec l'électrode positive. Cette fois-ci par contre, la nature de l'électrode étant différente des observations faites précédemment, seul le potentiel et la température peuvent être incriminés pour expliquer cette coloration, les éléments Ni, Co et Mn n'étant pas présents.

Afin de déterminer les dégradations qu'a pu subir l'électrolyte au cours du vieillissement, il a été analysé par GC-MS, juste après ouverture. Pour rappel, l'électrolyte n'est pas en excès mais présent dans la porosité des électrodes et du séparateur. Il est donc récupéré en immergeant un morceau de séparateur fraîchement récupéré de la cellule, donc encore imbibé d'électrolyte dans l'acétonitrile, le solvant porteur de la GC-MS. Les résultats quantitatifs obtenus pour les cellules G/LFP sont répertoriés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Quantité de chaque élément présent dans les électrolytes des cellules G/LFP neuve et vieilles

%sans ACN	G/LFP Neuve	G/LFP Cycl	G/LFP Cal
EC	69	76	79
PC	15	13	10
DMC	6	6	3
EMC	10	5	8
DEC	0	0	0
%deg/EC	G/LFP Neuve	G/LFP Cycl	G/LFP Cal
Dégradation du sel	1,9	22,6	23,0
DMDOHC + EMDOHC*	2,7	7,3	5,1

*Dimethyl-2,5-dioxaheptane dicarboxylate + Ethylmethyl-2,5-dioxaheptane dicarboxylate

Quel que soit le vieillissement, les solvants restent dans des proportions quasiment identiques. Il apparaît dans tous les cas des molécules, DMDOHC et EMDOHC, formées par la transestérification des carbonates EMC et DMC, dégradation favorisée par les températures élevées [3], [4]. Une légère augmentation de ces produits de dégradation peut être observée pour les cellules vieilles même si celle-ci reste faible. Il semble par ailleurs que le sel s'est largement dégradé pendant le vieillissement et ce indifféremment selon le mode de vieillissement. Cela ne peut cependant pas expliquer la chute de capacité observée en fin de vieillissement.

Afin de connaître l'état de santé des électrodes neuves et vieilles, des analyses du profil en décharge des cellules neuves et vieilles ont été entreprises. En traçant la dérivée de la courbe $U =$

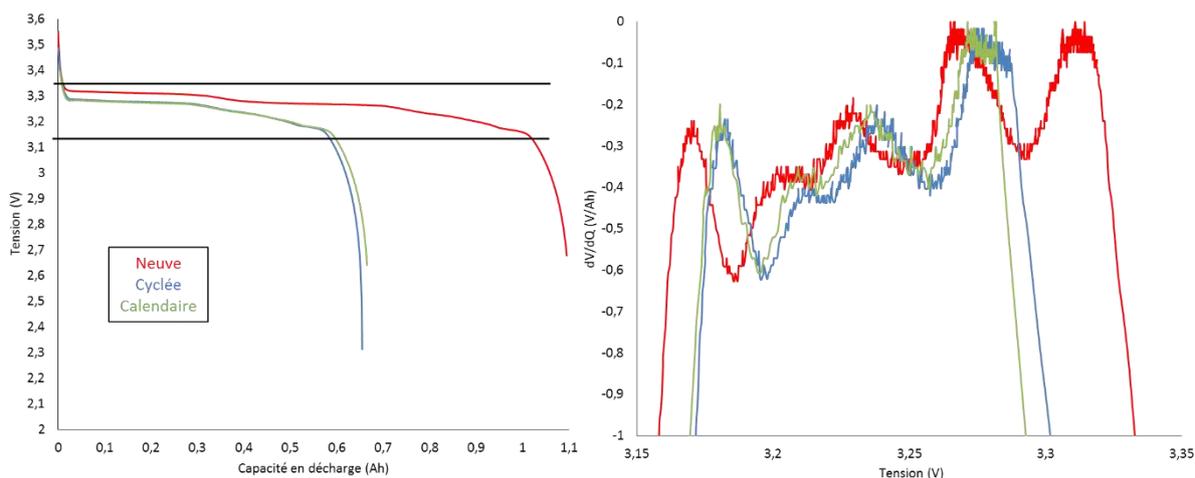


Figure 7 : Courbes de décharge à C/10 des cellules neuve et vieilles et les dérivées associées

f(C), il est possible d’observer les différents plateaux de tensions correspondants aux différents états de lithiation des électrodes. Ici, l’analyse est d’autant plus simple que le profil de lithiation de la LFP présente un plateau constant sur une large plage de capacité, notamment entre 3,10 V et 3,40 V. Ainsi, les points d’inflexion sur le profil en tension ne correspondent qu’aux processus de lithiation de l’électrode de graphite. La Figure 7 montre donc les courbes de décharges effectuées à C/10 lors du check-up final avant ouverture des éléments neufs et vieillis, ainsi que la dérivée, dV/dQ , associée.

L’intensité des pics des dérivées des courbes étant identique, il est possible d’affirmer que la capacité de l’électrode de graphite a peu évolué [5]. Par ailleurs, il est visible, pour les deux cellules vieilles, que le dernier plateau du graphite n’est jamais atteint. Cela est révélateur d’une perte d’ions lithium échangeables. De plus, la résistance interne des cellules vieilles est légèrement supérieure compte tenu du décalage des courbes de potentiel vers des valeurs plus faibles.

La perte en capacité des cellules vieilles ne semble donc pas liée à une dégradation de l’électrode de graphite mais peut être à l’électrode positive. Afin de s’en assurer, des tests en demi-pile, assemblant cette électrode face au lithium métal, ont été entrepris. Les résultats obtenus sont présentés au Tableau 5.

Tableau 5 : Résultats des électrodes LFP après test en demi-pile réalisé sur deux piles bouton

	Neuve	Cycl	Cal
Capacité résiduelle (mAh)	0,44	$0,67 \pm 0,03$	$0,66 \pm 0,01$
Capacité réversible (mAh)	$2,34 \pm 0,01$	$1,47 \pm 0,01$	$1,48 \pm 0,01$
/ SOH associé (%)	/ 100	/ 62,8	/ 63,5

Les batteries étant démontée déchargée, l’électrode positive se retrouve normalement pleinement lithiée. Pour s’en assurer, le test débute par une lithiation de celle-ci qui correspond à la « capacité résiduelle » mesurée. Celle-ci correspond donc à une quantité de lithium consommée, et donc à une perte de lithium échangeable. Concernant, la batterie neuve, cette capacité traduit la quantité de

lithium utilisée lors de la formation de la SEI. Pour la cellule neuve, cette perte est de 0,44 mAh soit 18,8 % de la capacité initiale en ion lithium (capacité réversible de l'électrode positive neuve). Cette valeur semble légèrement plus élevée que les valeurs classiques ($\approx 10\%$), ce qui peut être révélateur d'un vieillissement prématuré de la SEI. Pour les cellules vieilles, pour lesquelles cette capacité est supérieure d'environ 0,23 mAh, cela correspond à la perte de lithium au cours du vieillissement, lors de l'accroissement de la SEI. Il semble donc que celle-ci soit aussi importante en cyclage qu'en calendaire.

La capacité réversible est la capacité mesurée au cours du 5^{ème} cycle. Les valeurs des capacités réversibles, obtenues pour les électrodes vieilles, présentent une baisse de 37 % par rapport à la capacité initiale de l'électrode neuve. Il apparaît donc clairement que ce sont les dégradations de celles-ci qui sont à l'origine des chutes de capacité des différentes cellules vieilles. Ces dégradations peuvent avoir été causées par :

- des effets mécaniques à différents niveaux : la contraction/expansion des matériaux d'électrodes au cours des cycles de charge/décharge peut conduire à une décohésion des particules de matières actives et donc à une perte de contact électrique.
- des modifications de la structure cristalline des matériaux d'électrode en surface ou en volume, bloquant l'insertion ou la désinsertion des ions lithium.
- des effets chimiques associés à l'électrolyte : dégradation des solvants avec création de bulles de gaz qui masquent localement le matériau actif pouvant entraîner la formation de *lithium plating* en pourtour, assèchement par consommation totale de l'électrolyte etc.

En reprenant le formalisme du chapitre 1, les pertes de capacité ont été représentées sur la Figure 8. Ainsi, le volume d'insertion des électrodes positives se sont réduits ainsi que la quantité de lithium échangeable dans les cellules.

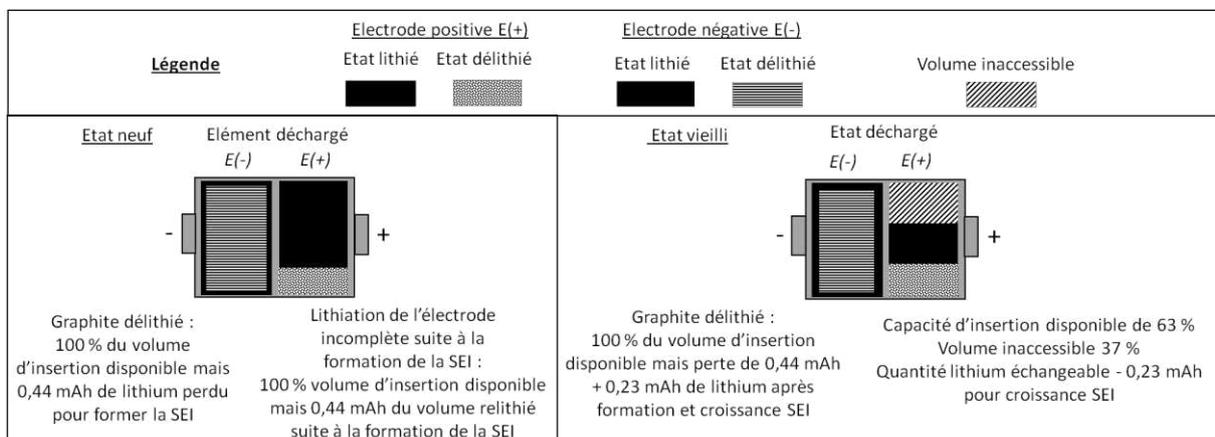


Figure 8 : Schémas des modes de dégradation au sein des cellules 18650 G/LFP vieilles

Les séparateurs ont également été caractérisés après vieillissement. Toutes les analyses ont été effectuées sur des séparateurs lavés au Soxhlet dans le DMC pendant 48 h. Des analyses morphologiques ont d’abord été entreprises par pynométrie hélium et par Gurley. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Valeurs mesurées des porosités et des Gurley des séparateurs neuf et vieillis lavés au Soxhlet des cellules G/LFP

Lavé Soxhlet	G/LFP Neuve	G/LFP Cycl	G/LFP Cal
Porosité (%)	43,7	43,5	31,7
Gurley (s)	420 ± 26	354 ± 8	1021 ± 243

Le séparateur de la cellule vieillie en cyclage présente des valeurs proches du séparateur neuf et ne semble donc pas avoir été modifié morphologiquement.

Pour le séparateur ayant vieilli en condition calendaire, le constat est très différent. En effet, la porosité globale de ce séparateur a baissé de 12 % par rapport au séparateur neuf atteignant seulement 32 % de porosité. De la même façon, sa perméabilité à l’air a drastiquement chuté puisqu’elle passe d’environ 420 s pour le séparateur neuf à plus de 1000 s. Cette valeur élevée reste en accord avec cette chute de porosité importante.

Afin de constater les conséquences sur la mobilité des ions lithium au travers de ces séparateurs, des tests électrochimiques en C-rate ont été menés. Les résultats sont présentés par le graphique de la Figure 9.

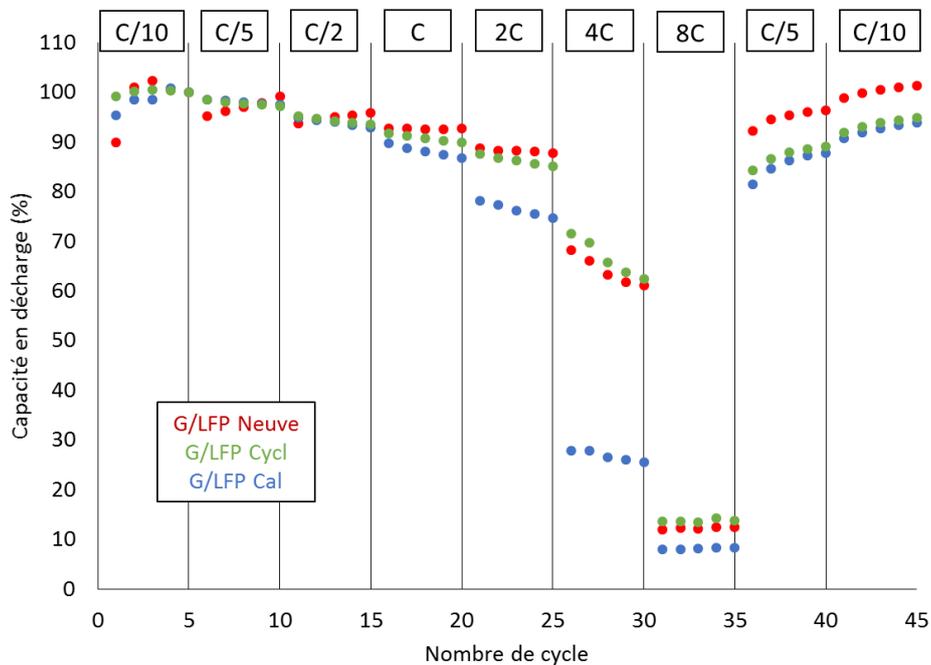


Figure 9 : Performances en C-rate de piles bouton avec séparateurs neuf et vieillis des cellules G/LFP

Aucune différence n'est décelable entre les séparateurs neuf et vieillis jusqu'à C/2 voire C. A 2C en revanche, le séparateur vieilli en calendaire entraîne une chute de la capacité en décharge de la pile bouton. Cette chute se confirme à 4C et à 8C où elle tombe à respectivement 26 % et 8 %.

Le fait que cette chute de capacité soit établie à partir de courant relativement faible et apparaisse de façon si importante à courant élevé est inédit dans les études montrées jusqu'ici. Cela est à relier à la baisse de 10 % de la porosité du séparateur vieilli en calendaire. Elle empêche effectivement les ions lithium de transiter facilement d'une électrode à l'autre et réduit leur mobilité au sein du système séparateur/électrolyte, diminuant donc la capacité en décharge de la pile bouton.

Cette baisse de porosité peut s'expliquer pour le vieillissement calendaire par l'interpénétration de la SEI et du séparateur. En effet, dans ces conditions de vieillissement (60 °C et SOC élevé), la croissance de la SEI est favorisée [6], [7]. Cette croissance est associée à une perte de lithium échangeable, mise en évidence sur les tests en pile bouton par une capacité résiduelle en lithiation de l'électrode LFP après vieillissement supérieure à celle à l'état neuf de 11 %. Cependant, cette dernière observation a été faite de façon équivalente pour l'électrode vieillie en cyclage. Seule l'hypothèse d'une couche de SEI moins intimement liée au séparateur pourrait expliquer les différences de propriétés après lavage.

En conclusion, concernant les cellules G/LFP le vieillissement se traduit par une perte de matériaux actifs à l'électrode positive et par une perte en ions lithium échangeables causée par la formation et la croissance de la SEI.

II.2.2. Tests en surcharge

Les cellules doublons, vieilles dans les mêmes conditions que celles étudiées précédemment, ont été testées en surcharge afin de constater l'impact ou non du vieillissement sur leur comportement sécuritaire. Comme déjà indiqué au chapitre 2, le test en surcharge a consisté en une charge à 2C jusqu'à $2 \times U_{\max}$ (soit 7,30 V). L'essai est effectué dans une boîte métallique sécurisée « Bat-box », décrite au chapitre 2. Les résultats de ces essais sont détaillés dans les paragraphes suivants.

Les cellules ont été instrumentées avec une jauge de déformation afin de suivre, au cours du test, les déformations du boîtier (E_p et E_q). L'ensemble des résultats du test sont compilés dans la Figure 10². Les courbes sont toutes tracées en fonction de la capacité en surcharge, qui correspond à un pourcentage de surcharge (SC), également indiqué. Afin de simplifier la discussion des zones I, II, III et IV ont été distinguées.

² Suite à un problème expérimental pour la cellule neuve E_q est associée à la jauge 1 et E_p à la jauge 3

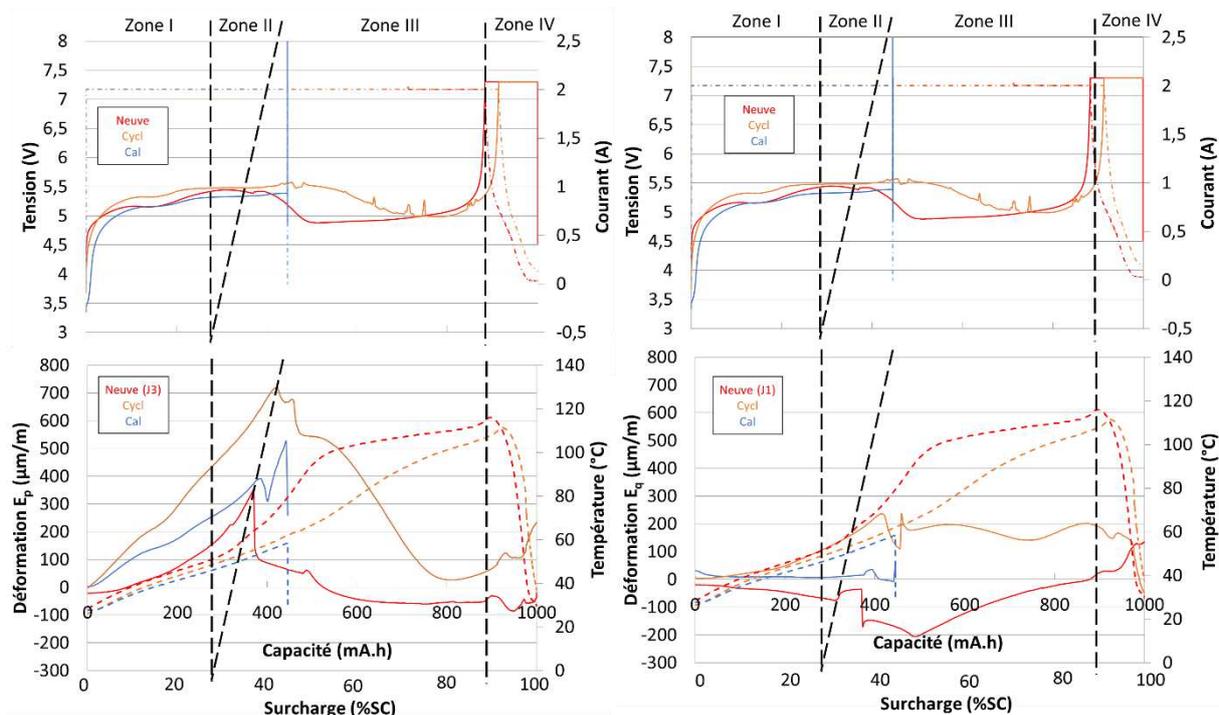


Figure 10 : Déformations principales E_p à gauche et E_q à droite, tensions (traits pleins) et températures et courants (pointillés) des cellules G/LFP neuve et vieilles au cours de leur test en surcharge

La **zone I** a été définie comme étant la zone où les profils en température de toutes les cellules suivent la même évolution, à savoir une montée progressive en température jusqu'à atteindre environ 50 °C. Cette zone couvre environ les trente premiers pourcents de la surcharge. Dans cette zone, les profils en tension suivent globalement la même évolution et atteignent un plateau à environ 5,4 V. Il est possible d'en déduire que les potentiels de l'électrode positive et de l'électrode négative ont atteint un plateau pouvant correspondre au front de l'électrolyte en oxydation côté positif et en réduction côté négatif [8]. Pour les trois cellules, les déformations E_p sont en constante augmentation. C'est la cellule vieillie par cyclage qui semble subir les déformations les plus importantes, aussi bien pour E_p que pour E_q . Il peut d'ailleurs être noté que les autres cellules ne se déforment quasiment pas dans ce dernier sens. Toutes ces observations semblent indiquer que le vieillissement a un impact, pour le début de la surcharge, uniquement sur le comportement en déformation des cellules.

La **zone II** correspond à la zone où la déformation principale atteint son maximum ou son premier extremum local. La température de la cellule neuve augmente plus rapidement que celles des autres qui suivent la même pente qu'à la phase précédente. Cela est probablement dû au fait que cette cellule contient plus d'énergie car son SOH est de 100 %. Les profils de tension n'évoluent pas dans cette zone II et se maintiennent sur le plateau à 5,4 V. Les extrema interviennent à des états de surcharge de 36 %SC pour l'élément neuf, 42 %SC pour l'élément cyclé et 38 %SC pour l'élément en calendrier. La suppression d'enclenchement de l'événement est donc atteinte à un état de surcharge

plus faible pour l'élément neuf, ce qui implique une production de gaz plus importante qui peut être liée à la montée en température plus rapide. L'évent se déclenche plus tardivement pour l'élément cyclé qui présente une montée en température la plus lente. Pour l'élément en calendaire, l'ouverture de l'évent atténue la déformation de l'élément mais de façon très temporaire.

La **zone III** commence juste après cet extremum et coïncide avec l'ouverture de l'évent dimensionné pour s'ouvrir à une valeur de surpression interne donnée. En effet, sa déformation augmente de nouveau jusqu'à 44 %SC avant que le courant ne soit interrompu, conjointement à la chute de la tension à 0 V observée. La température de la cellule mesurée à ce moment-là est relativement faible et égale à 58 °C. L'interruption du courant et la chute de tension sont provoquées par le déclenchement du coupe-circuit, le CID (Current Interruptive Device). Ce mécanisme de coupe circuit est complémentaire à l'évent de dégazage et est présent sur la plupart des cellules cylindriques, comme le montre le schéma de la Figure 11 [9], [10], [11]. Le CID est un diaphragme de métal qui s'ouvre lorsque la pression interne de la cellule est trop forte. Une fois ouvert, il provoque la déconnexion de l'électrode de la borne et donc l'évacuation du gaz produit. Le passage du courant

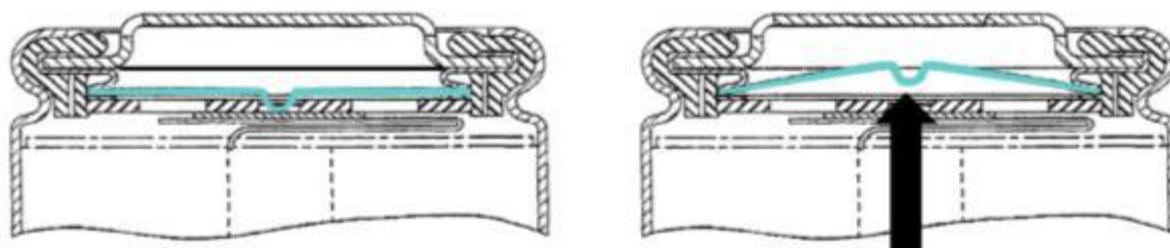


Figure 11 : Schéma du Current Interrupt Device (CID) [3]

n'est alors plus possible car le circuit extérieur est interrompu. Les réactions de surcharge associées sont donc stoppées. Ce dispositif permet donc d'éviter tout risque d'emballement thermique.

L'enclenchement du coupe-circuit ne se produit que pour la cellule vieillie en calendaire. Pour les deux autres éléments, une tension est toujours mesurée et le courant de surcharge est maintenu, c'est la raison pour laquelle la température continue à croître pour atteindre en fin de zone III, les maxima de 115 °C à 90 %SC pour la cellule neuve et de 108 °C à 94 %SC pour la cellule cyclée. Dans le même laps de temps, les tensions chutent légèrement pour atteindre environ 5 V avant d'augmenter brutalement et atteindre $2 \times U_{\max} = 7,30$ V. Cette montée s'effectue juste avant que la température maximale ne soit atteinte.

Enfin, la dernière phase, la **zone IV**, montre qu'une fois la tension maximale de seuil atteinte, les températures des deux cellules ne font que décroître tout comme le courant qui jusqu'ici était stable. Aucun emballement thermique ne peut donc plus avoir lieu et le test est stoppé une fois la température de 30 °C atteinte.

Au cours du test, le maximum de déformations E_p est relevé à + 358 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 36 %SC pour la cellule neuve juste avant l'ouverture de l'évent, à + 720 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 42 %SC pour la cellule cyclée qui subit l'amplitude de déformation la plus importante et à + 517 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 44 %SC pour la cellule calendaire après ouverture de l'évent et avant déclenchement du coupe-circuit.

L'hypothèse retenue à ce stade, pour expliquer l'enclenchement du coupe-circuit de la cellule vieillie en calendaire uniquement, est associée aux conditions de vieillissement calendaire qui auraient entraîné une quantité de SEI importante sur l'électrode de graphite. Dans un second temps, lors de la surcharge, la dégradation de cette couche de SEI et la décomposition de l'électrolyte auraient produit une grande quantité de gaz entraînant alors l'ouverture du CID. Cette hypothèse sera largement discutée plus loin.

II.2.3. Analyses post-mortem après surcharge

Afin d'observer les conséquences du test en surcharge sur les composants internes des cellules G/LFP et d'en comprendre les causes, l'ouverture de ces cellules a été effectuée. Avant ouverture, les cellules ont été analysées par tomographie X afin d'évaluer l'état de l'enroulement et d'observer le CID. Les clichés des enroulements sont présentés à la Figure 12.

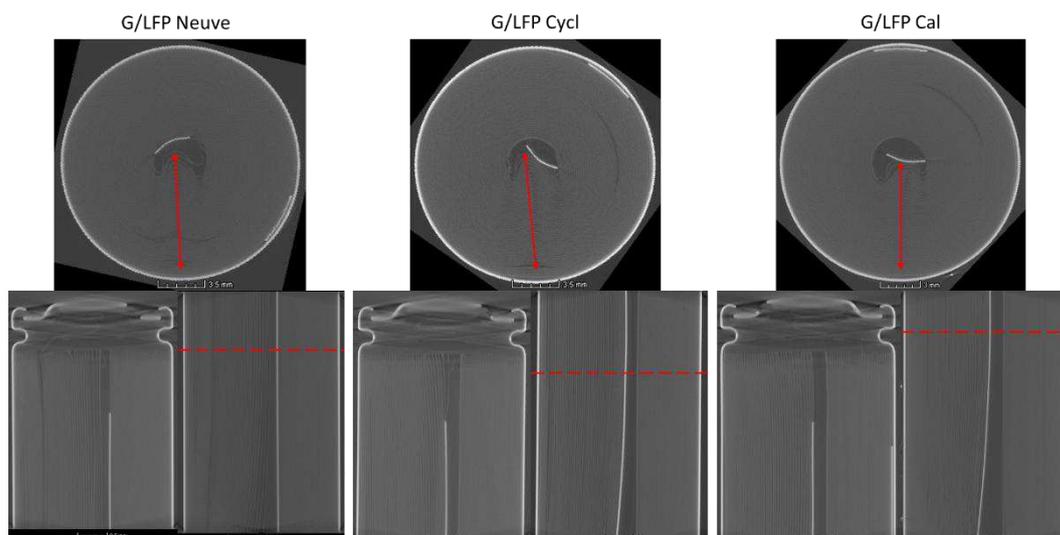
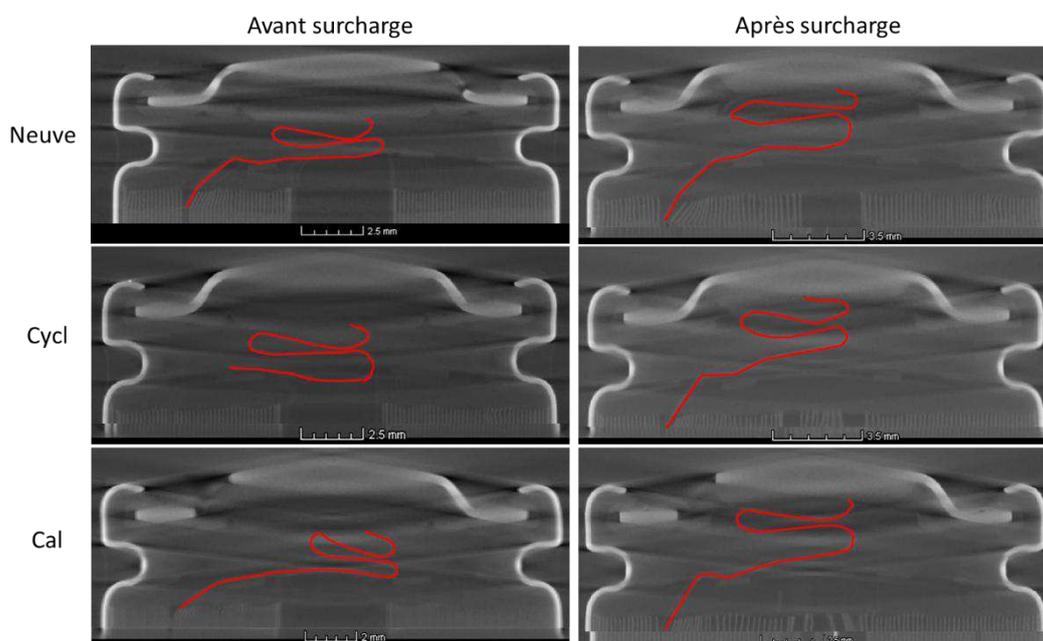


Figure 12 : Images en tomographie X du haut, du milieu et du diamètre (au niveau du trait pointillé rouge) des cellules G/LFP neuve et vieilles en cyclage ou en calendaire avant démontage mais après surcharge

Toutes les cellules présentent des écartements de leurs spires au cœur de l'enroulement, dans la zone centrale dépourvue de mandrin. Les mesures de l'amplitude de ces écartements cumulées, faites au niveau de la double flèche rouge sur les images, révèlent qu'elles sont quasiment équivalentes d'une cellule à l'autre. En effet, elle est de 8,8 mm pour la cellule neuve, 8,6 mm pour la cellule cyclée et 8,0 mm pour la cellule calendaire.

Dans les trois cas, la surcharge produit du gaz déformant l'enroulement. Cette déformation vers le centre absorbe dans un premier temps la surpression créée par le gaz. Lorsque celle-ci atteint la valeur critique de l'ouverture de l'évent, quelle que soit la cellule, celui-ci s'ouvre et permet au gaz d'être évacué.

Des images focalisées sur la zone supérieure du boîtier des cellules ont donc été effectuées afin d'observer l'état du dispositif de sécurité et de comprendre pourquoi le coupe-circuit n'a fonctionné que dans un cas. Les images sont données en Figure 13.



Bien que les images ne permettent pas de voir le CID à proprement parlé, il est possible de distinguer la languette qui relie le capot supérieur du boîtier à la bande positive. Pour plus de lisibilité celle-ci a été surlignée en rouge sur les images. Pour les cellules n'ayant pas subies de surcharge, cette languette est positionnée de la même façon quelle que soit la cellule. De plus, sa jonction avec le haut du boîtier semble se faire à un niveau relativement bas sous le capot.

A l'inverse, ces languettes sont dépliées sur les cellules après surcharge. Elles atteignent en effet le haut du capot de la borne positive, et cela pour les trois cellules. Cela confirme donc bien que

les événements se sont ouverts pour toutes les cellules au cours de la surcharge mais que l'enclenchement du coupe-circuit ne s'est pas produit pour les cellules neuve et cyclée.

L'ouverture de l'événement pour la cellule en calendrier n'a *a priori* pas conduit à une diminution de la pression interne suffisante ce qui a forcé l'enclenchement du coupe-circuit. Malheureusement, les images ne sont pas suffisamment définies pour voir s'il y a discontinuité ou non entre le disque et le capot supérieur pour les différents éléments.

Finalement, ces observations confirment les résultats en déformation lors de la surcharge énoncés plus haut sur tous les éléments, à savoir que les événements se sont tous ouverts. Il est possible maintenant d'envisager l'hypothèse que le CID s'est ouvert de façon à permettre le dégazage de la cellule, réduisant ainsi la pression interne et les déformations, mais sans permettre la déconnexion de la languette du boîtier, permettant alors la poursuite du test. Il est alors possible de comparer les valeurs de température et de déformations qui ont amené à l'ouverture de l'événement. Le Tableau 7 présente ainsi les valeurs relevées.

Tableau 7 : Valeurs des déformations (E_p) à l'ouverture de l'événement ainsi que les températures de peau et les taux de surcharge associés et les températures maximales atteintes pour les cellules Neuve, Cycl et Cal

	%SC	Déf ($\mu\text{m}/\text{m}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)
Neuve	36	+ 358	64	115
Cycl	42	+ 720	60	108
Cal	38 (44)*	+ 392 (+ 517)*	54 (58)*	58

* A l'enclenchement du coupe-circuit

Au cours du test, le maximum de déformations E_p est relevé à + 358 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 36 %SC pour la cellule neuve, à + 720 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 42 %SC pour la cellule cyclée et à + 517 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 44 %SC pour la cellule calendrier même après l'ouverture de l'événement. Il apparaît alors qu'il ne semble pas y avoir de lien entre les valeurs de déformations des différentes cellules étudiées, ni entre les capacités en surcharge associées à celles-ci.

En revanche, la valeur maximale de déformation qui entraîne l'ouverture de l'événement est enregistrée aux environs de 60 $^{\circ}\text{C}$ pour les cellules neuve et cyclée et à une température légèrement plus faible pour la calendrier, indiquant que la production de gaz a été plus précoce. La température étant mesurée en surface de la cellule, il faut considérer que la température interne de la cellule est plus importante. Or, dès 68 $^{\circ}\text{C}$, comme vu au chapitre 1, la décomposition de la SEI peut être amorcée et provoquer les premières générations de composés gazeux. C'est ce gaz qui semble être à l'origine de la montée de la pression interne de la cellule, des déformations de l'enroulement et de l'ouverture de l'événement. En effet, il a par ailleurs été montré que l'électrode LiFePO_4 est stable thermiquement jusqu'à 200 $^{\circ}\text{C}$ [12] et que la température de fusion la plus basse des composés

d'électrolyte présents est celle du DMC qui est de 90 °C à pression atmosphérique, donc qu'aucune autre réaction ne peut avoir lieu *a priori*.

De plus, les déformations du boîtier étant différentes et le CID ne s'ouvrant pas à des températures identiques, il peut être supposé que la composition chimique de la SEI ne se soit pas semblable sur les différentes électrodes de graphite ou bien présente dans diverses proportions. Ainsi, il apparaît que la cellule neuve montre une température d'ouverture légèrement plus élevée que les autres, ce qui pourrait indiquer que la SEI est présente en moins grande quantité et/ou qu'elle est plus stable que celle des autres cellules. Cela semble en accord avec le fait que la cellule soit neuve et donc que les cycles de formations effectués par le fabricant avant sa commercialisation aient donné lieu à une SEI stable. Au contraire, les cellules vieilles auraient une SEI plus importante ou en tout cas moins stable thermiquement. *A priori*, la cellule vieillie en calendrier semble avoir la SEI la moins stable des trois cellules.

Après ces observations, les cellules ont été ouvertes sous atmosphère contrôlée à un état de charge proche de celui mesuré à la fin du test en surcharge et l'ouverture du CID de toutes les cellules a pu être confirmée visuellement. Il a ainsi été possible de comprendre son dysfonctionnement. Comme le montre le schéma de la Figure 14, le CID présent sur ces cellules est constitué d'un simple disque dont le pourtour a été mécaniquement fragilisé (affinement de l'épaisseur du disque) pour céder en cas d'augmentation de la pression interne. A ce disque est soudée la languette permettant la connexion entre le boîtier et la bande positive.

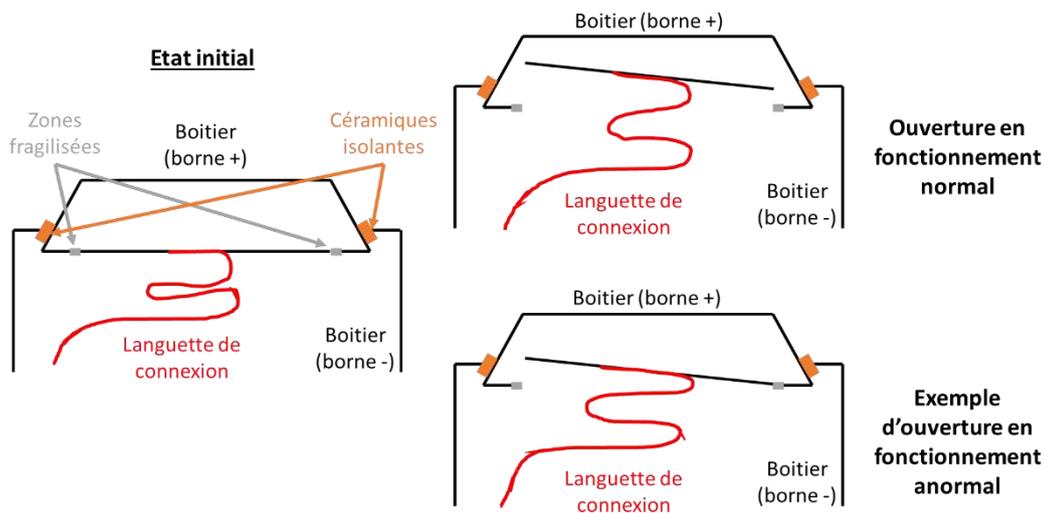


Figure 14 : Schéma du fonctionnement normal et anormal du CID présent sur les cellules étudiées

En fonctionnement normal, schéma du haut à droite, l'événement et la coupure du circuit électrique s'enclenchent simultanément. En cas de dysfonctionnement, le disque peut rester en contact avec le boîtier malgré son ouverture, comme le montre le schéma en bas à droite. Ce dysfonctionnement peut s'avérer dangereux pour la sécurité de la batterie et de ses utilisateurs.

Enfin, les photos lors du démontage des cellules surchargées sont répertoriées à la Figure 15, la Figure 16 et la Figure 17.

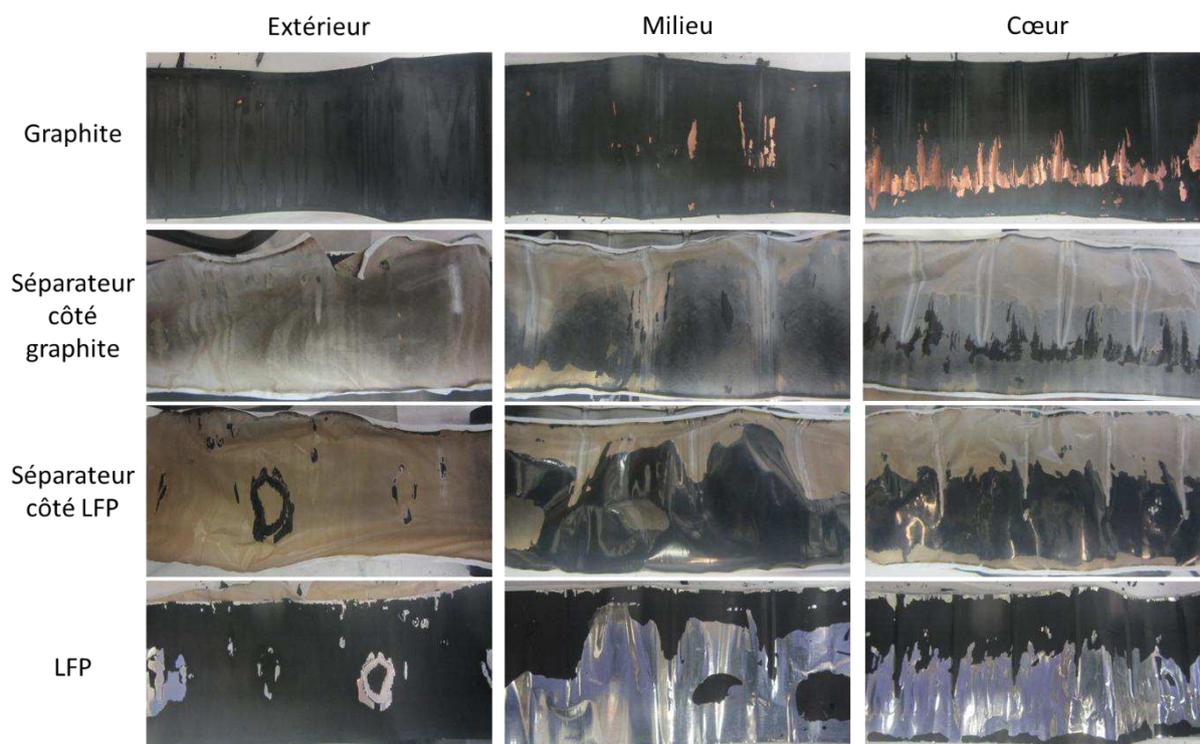


Figure 15 : Photos lors du démontage des électrodes et du séparateur de la cellule G/LFP neuve surchargée au début, au milieu et à la fin de l'enroulement

La cellule neuve (Figure 15) et vieillie en cyclage (Figure 16) ont des comportements proches lors de la surcharge et présentent visuellement les mêmes défauts. Les cellules sont complètement sèches par l'absence d'électrolyte. De plus, comme le montrent les photos, les électrodes négatives et positives sont complètement collées au séparateur et cela dès les premiers tours d'enroulement. De même, l'ensemble des électrodes et du séparateur sont grandement impactés par la déformation de l'enroulement puisque des ondulations sont visibles associées aux écartements des spires du cœur observés sur les images en tomographie X. Logiquement, les dégradations observées sur l'ensemble des électrodes et du séparateur sont plus sévères à mesure que l'enroulement s'approche de la fin et donc du cœur de la cellule qui est particulièrement déformé.

De plus, alors que les séparateurs des cellules neuve et cyclée ne présentaient aucune coloration brune avant la surcharge, celle-ci est apparue lors de celle-ci. Il faut noter que le séparateur présente une teinte brune plus claire dans les zones de pliures des électrodes. Les bulles de gaz qui ont déformé l'enroulement à ces endroits ont ainsi limité l'oxydation du séparateur puisque le séparateur n'était plus en contact avec l'électrode positive. Ce type d'observations et de conclusions ont déjà pu être faits lors de l'analyse d'autres cellules, cylindriques ou non, et qui ont fait l'objet de publications [2], [13].

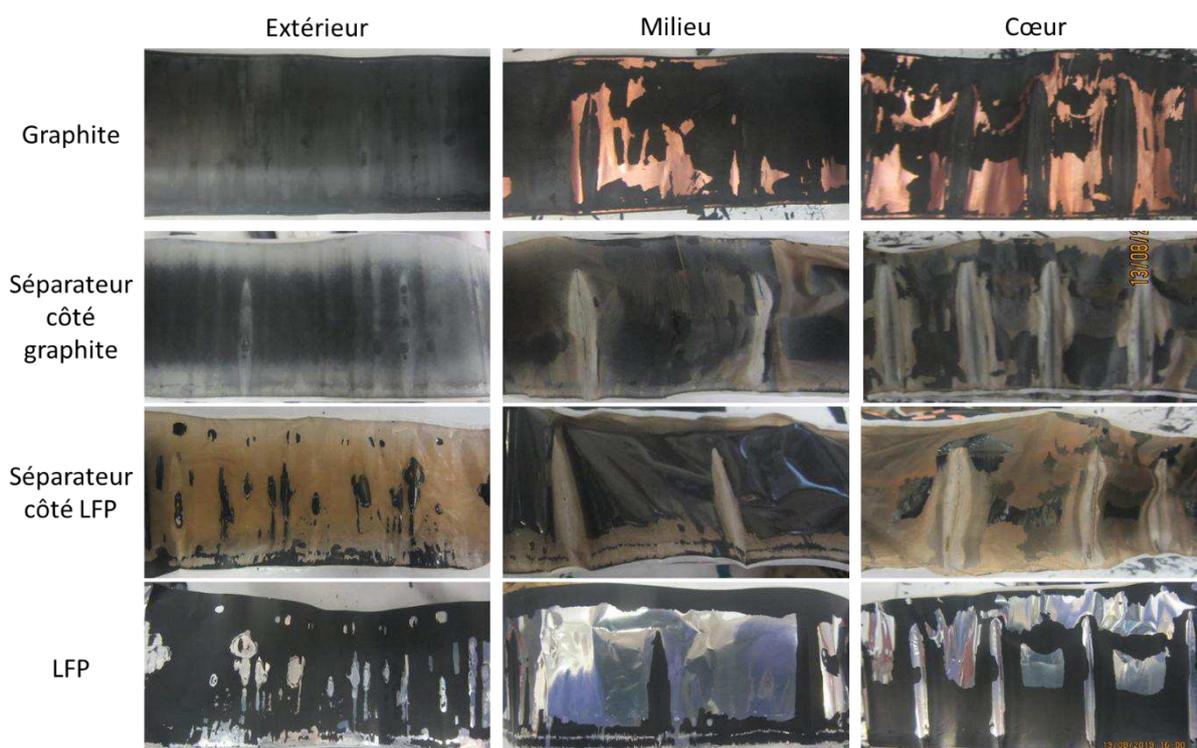


Figure 16 : Photos lors du démontage des électrodes et du séparateur de la cellule G/LFP cyclée surchargée au début, au milieu et à la fin de l'enroulement

Toutes ces dégradations sont à relier au niveau de température atteint, supérieur à 100 °C. Si cette température est atteinte en surface, celle-ci est forcément plus élevée au cœur et il est envisageable qu'elle ait pu atteindre des valeurs de l'ordre de 124 °C qui correspond à la température du début de fusion du séparateur, observée par le thermogramme de la Figure 3. A cette température le séparateur en PE a donc pu commencer à fluer et à s'interpénétrer à la surface des bandes d'électrodes. Lors du déroulement, cela produit une délamination plus ou moins complète de l'électrode laissant le collecteur à nu. Le séparateur conserve cependant ses dimensions et ne montre aucune rétractation.

Pour ce qui est de la cellule vieillie en calendrier les photos du démontage sont visibles à la Figure 17.

Cette fois-ci, la température de la cellule n'a atteint que 60 °C environ avec l'ouverture de l'événement et du coupe-circuit. Les dégradations sont donc beaucoup moins marquées, comparativement aux autres cellules. Ainsi, la cellule comporte toujours de l'électrolyte et il faut attendre la fin de l'enroulement où les déformations sont les plus importantes pour constater un décollement de la matière active des électrodes sur le séparateur. Il peut cependant être remarqué que sur toute la bande, l'électrode de graphite présente des colorations inhomogènes. Cela est symptomatique d'un fonctionnement inhomogène entre le milieu de la largeur de l'électrode, c'est-à-dire là où la déformation a eu lieu, et le bord de la bande. Un dépôt blanc le long de la ligne de déformation est clairement visible. Il a été identifié comme étant du lithium *plating* après avoir testé sa réactivité à l'eau. Celui-ci a peut être occasionné la formation de gaz en des proportions plus importantes ou de façon plus brutale que pour les autres cellules [14], expliquant aussi l'ouverture de l'événement à une température plus faible.

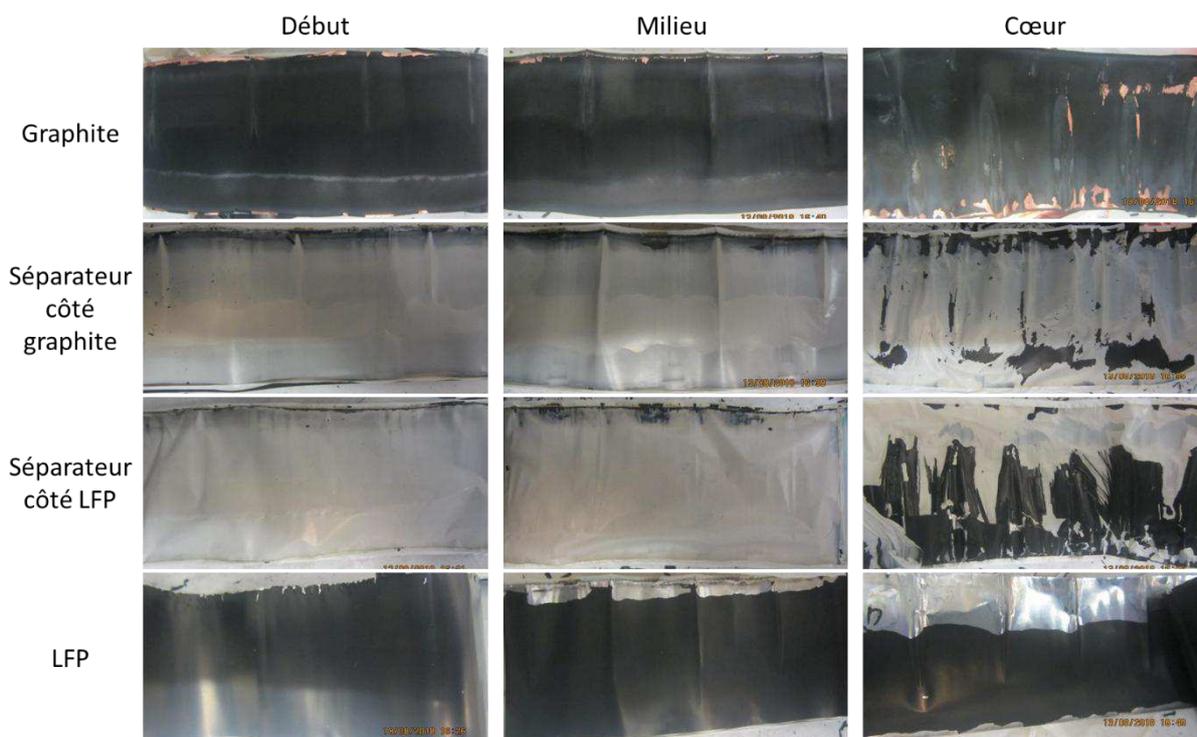


Figure 17 : Photos lors du démontage des électrodes et du séparateur de la cellule G/LFP calendaire surchargée au début, au milieu et à la fin de l'enroulement

Finalement, c'est cette cellule qui a été le plus impactée par le vieillissement, notamment par rapport à son séparateur, mais le moins par la surcharge, comme pouvait le présager son arrêt rapide lors du test, compte tenu de l'ouverture de son CID à faible niveau de surcharge.

II.3. Analyses des résultats obtenus pour les cellules LTO/LFP

II.3.1. Analyses ante-mortem avant surcharge

Comme précédemment pour les cellules G/LFP, des images par tomographie X ont été effectuées avant l'ouverture des cellules LTO/LFP. Les images du milieu de l'enroulement sont présentées à la Figure 18.

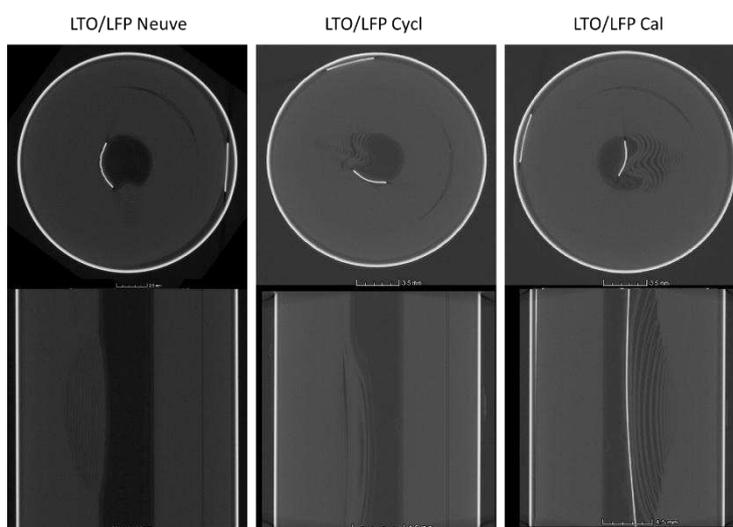


Figure 18 : Images en tomographie X du milieu des cellules LTO/LFP avant démontage neuve et vieilles en cyclage ou en calendaire

Tout comme les cellules G/LFP, les cellules LTO/LFP ne présentent pas de mandrin central. Les images montrent aussi que toutes les cellules présentent une déformation, y compris la cellule neuve. La déformation maximale pour la cellule neuve est de 3,7 mm, contre 4,5 mm pour la cellule cyclée et 4,9 mm pour la cellule calendaire. Pour cette dernière, il apparaît d'ailleurs que cette déformation a poussé la languette assurant la collection du courant vers la zone du milieu. De tels endommagements internes ont pu certainement participer à la perte importante de capacité observée sur la cellule en calendaire. La déformation de la cellule neuve peut être apparue de façon anormale au cours de la formation de la cellule ou après des conditions en température, lors du transport notamment, qui ont excédées les valeurs maximales autorisées.

Une fois démontée en boîte à gant, il apparaît que ces déformations ont eu un impact visible sur toutes les électrodes et le séparateur au niveau du cœur de l'enroulement, comme le montrent les photos de la Figure 19.

Il est alors intéressant de constater que, malgré les légères déformations de l'enroulement dans le cas de la cellule neuve, très peu d'impacts sont visibles sur ses composants internes. En effet, alors que les photos sont prises sur les zones situées au cœur de l'enroulement, donc à l'endroit le plus susceptible d'être endommagé, seules quelques plissures sont observables sur les électrodes

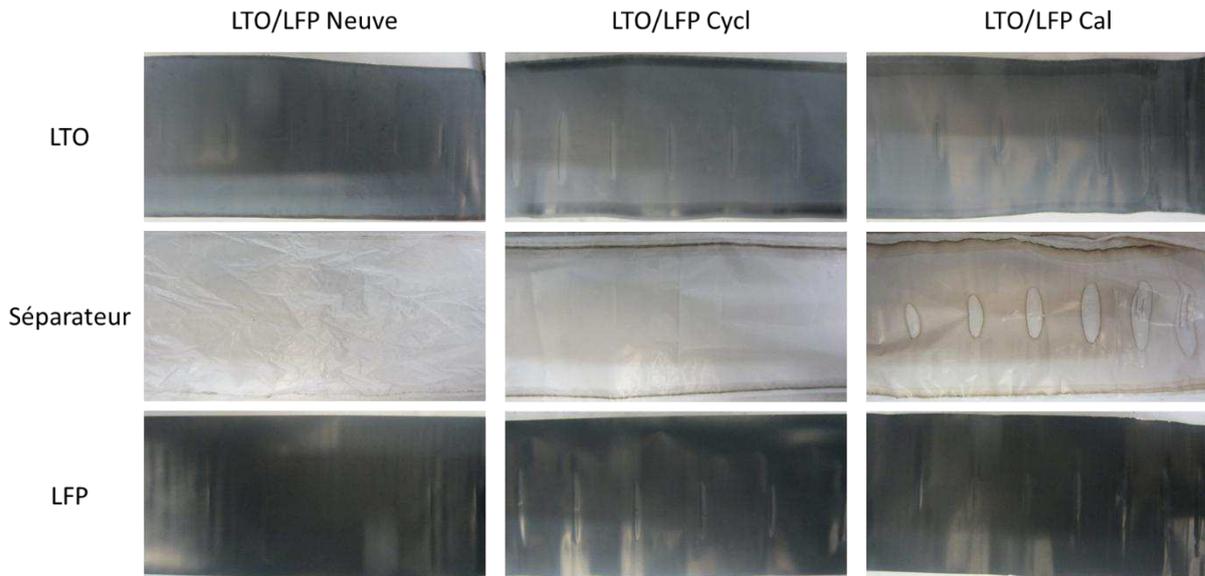


Figure 19 : Photographies au démontage du cœur de l'enroulement des électrodes et du séparateur des cellules PHET LTO/LFP neuve et vieilles en cyclage et en calendaire positive et négative. Pour ce qui est du séparateur, non seulement il ne présente pas de pliure particulière mais il est d'une couleur blanche, telle qu'attendue pour un état neuf.

Pour ce qui est de la cellule ayant vieilli en cyclage, les électrodes sont marquées par des déformations de forme oblongue en milieu de bande, perpendiculaire à l'enroulement. L'électrode négative, en plus de ses déformations, présente à ces endroits une coloration plus claire. Celle-ci montre également deux zones en bordure de la bande plus sombre et plus large que celles présentes sur l'électrode de la cellule neuve. Dans ce dernier cas, ces zones de 1 mm de large correspondent à l'excès de l'électrode négative par rapport à l'électrode positive et qui ne travaille donc pas. Une zone plus importante en bordure de l'électrode vieillie en cyclage n'a donc pas été sollicitée normalement. L'impact sur le séparateur est clairement visible puisqu'il présente des pliures dans les mêmes zones ainsi qu'une zone en bordure sur les deux côtés de la bande plus sombre. Aucune coloration majeure n'est observée sur l'ensemble du séparateur.

La cellule ayant subi un vieillissement en calendaire présente les mêmes défauts, la déformation des électrodes positives et négative. Celles-ci sont pliées sur presque toute la largeur de la bande et de façon de plus en plus importante vers le cœur de l'enroulement, comme observé sur les images en tomographie X. Par ailleurs, les bords de l'électrode négative de la cellule calendaire ne sont pas de la même couleur que le reste de l'électrode. Ce changement d'aspect semble indiquer que l'électrode n'a pas fonctionné de façon homogène. Il peut être supposé que c'est la pression induite par les déformations de l'enroulement qui a empêché le bon fonctionnement des bords de l'électrode. Enfin, le séparateur est de couleur brune mais de façon inhomogène. Ainsi, elle n'est pas présente dans les zones oblongues correspondant aux pliures des électrodes, mais aussi, de façon

moins visible, sur ses bords. Ce phénomène indique que, dans les zones où le gaz était présent, le séparateur n'était pas en contact avec l'électrode positive. C'est sans doute aussi le cas, tout au long des bordures du séparateur. En pourtour des poches de gaz et sur les bords des bordures, une ligne de couleur plus sombre est visible, là où des surpolarisations de l'électrode se sont produites, par effet de bord [1].

Afin de compléter ces informations visuelles, les électrolytes ont été analysés par GC-MS et les résultats sont compilés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Composition de l'électrolyte des cellules LTO/LFP neuve et vieilles

%sans ACN	LTO/LFP neuve	LTO/LFP Cycl	LTO/LFP Cal
EC	75	77	76
PC	17	16	16
DMC	3	7	1
EMC	5	0	7
DEC	0	0	0
%deg/EC	LTO/LFP neuve	LTO/LFP Cycl	LTO/LFP Cal
Dégradation du sel	1,3	3,61	7,61
DMDOHC ³ + EMDOHC ⁴	1,3	0	0

Les deux solvants EMC et DMC sont très volatiles et peuvent s'évaporer lors de l'échantillonnage du séparateur et son immersion dans l'acétonitrile (ACN), ce qui peut expliquer les différences observées pour les trois électrolytes. A l'inverse, les solvants, tels que l'EC ou le PC, qui sont très peu volatiles peuvent être comparés.

Aucun produit de dégradation (DMDOHC + EMDOHC) n'est détecté pour les éléments vieillis, bien que la formation de gaz est probable au regard des observations visuelles sur les électrodes et le séparateur. Par contre, les produits de décomposition du sel LiPF₆ sont présents en plus grande quantité, après cyclage et plus largement encore après vieillissement calendaire.

Afin d'établir l'origine des chutes de capacité observées après vieillissement, il a été effectué des tests en demi-pile sur les électrodes. Elles ont permis de connaître la capacité de chaque électrode. Les valeurs sont données dans le Tableau 9.

³ Dicarboxylate de diméthyle-2,5-dioxahexane

⁴ Dicarboxylate d'éthyleméthyle-2,5-dioxahexane

Tableau 9 : Résultats des électrodes positives et négatives des cellules vieilles en cyclage et en calendrier obtenus en demi-pile (valeurs moyennées sur 2 piles)

	LFP (capacité en lithiation)			LTO (capacité en délithiation)		
	Neuve	Cycl	Cal	Neuve	Cycl	Cal
Capacité résiduelle (mAh)	0,20	0,29 ± 0,02	0,32 ± 0,05	0	0	0
Capacité réversible (mAh)	1,69 ± 0,06	1,70 ± 0,02	1,69 ± 0,02	1,50 ± 0,01	1,45 ± 0,02	1,43 ± 0,01
/ SOH associé (%)	/	/	/	/	/	/
	100,0 ± 3,6	100,0 ± 0,5	99,3 ± 1,3	100,0 ± 0,7	96,6 ± 1,7	95,1 ± 0,2

Ni le vieillissement en cyclage, ni le vieillissement en calendrier sous tension ne semble avoir impacté les électrodes.

Concernant les électrodes positives en LFP, les capacités résiduelles traduisent une faible perte en lithium échangeable qui ne peut être attribuée, cette fois, à la formation d'une SEI puisque ce type de couche n'est pas présent sur les électrodes négative en LTO [2]. Aucune explication à ce phénomène n'a cependant pu être trouvée. Par ailleurs, les trois électrodes de LFP présentent quasiment la même capacité réversible, montrant une bonne intégrité des matériaux actifs malgré le vieillissement.

L'électrode LTO est l'électrode limitante de la cellule compte tenu d'une capacité réversible inférieure à celle de la LFP. Les deux électrodes vieilles présentes une légère perte de capacité qui ne peut expliquer la perte mesurée sur la cellule complète, en calendrier notamment (SOH ≈ 36 %). Cela appuie donc l'hypothèse d'une accumulation de gaz qui a réduit l'accessibilité des ions aux particules.

Des analyses morphologiques des séparateurs vieillis lavés par Soxhlet ont été effectuées et ont données les résultats répertoriés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Valeurs mesurées des porosités et des Gurley des séparateurs neuf et vieillis lavés au Soxhlet des cellules LTO/LFP

Lavé Soxhlet	LTO/LFP neuf	LTO/LFP Cycl	LTO/LFP Cal
Porosité (%)	42,4	33,8	31,0
Gurley (s)	463 ± 37	327 ± 11	356 ± 3

La porosité des séparateurs a diminué après vieillissement de façon équivalente. Une évolution contradictoire entre les valeurs du séparateur neuf et celles des séparateur vieillis est décelable puisqu'après vieillissement et malgré une porosité plus faible la perméabilité est plus élevée. Ne sachant pas à ce jour si un film interfacial de type SEI peut réellement se former sur une électrode LTO, il est difficile de conclure [2].

La perte de capacité de l'élément stocké en calendrier sous tension reste à comprendre mais la présence d'une plus grande quantité de gaz, comme observé par l'analyse visuelle du séparateur et des électrodes, a certainement masqué des surfaces d'électrodes. Cela a donc réduit la quantité de matière active accessible et entraîné une perte de capacité.

II.3.2. Tests en surcharge

Les cellules LTO/LFP ont été soumises au test de surcharge. Les conditions de l'essai ont été adaptées à la chimie des cellules. Ainsi, elles ont été surchargées à 4,80 V ($2 \times U_{\max}$) à un régime de 2C. De la même façon que les cellules précédentes, les cellules LTO/LFP ont été instrumentées avec une jauge de déformation afin de suivre les déformations E_p et E_q , les tensions et les températures de peau des éléments au cours du test en surcharge. Ces résultats sont présentés dans les graphiques de la Figure 20.

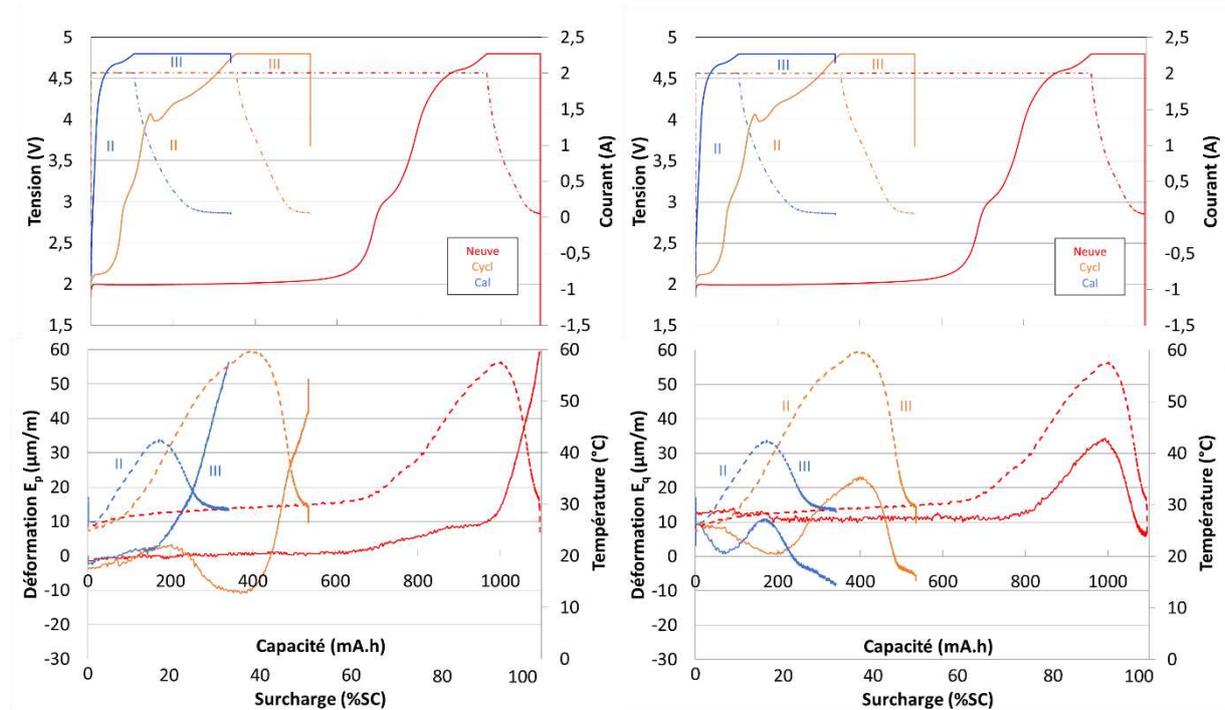


Figure 20 : Déformations principales, tensions (traits pleins) et températures, courants (pointillés) des cellules LTO/LFP neuve et vieilles au cours de leur test en surcharge

Trois zones peuvent être facilement distinguées considérant l'évolution de la tension et des déformations :

- **Zone I** : pas d'évolution de la tension, pas de déformation de la cellule ni d'évolution de la température (pas de zone I pour l'élément en calendrier)
- **Zone II** : augmentation de la tension, de la température et de la déformation E_q mais déformation E_p constante

- **Zone III** : passage en *floating* de la tension avec diminution de la température, du courant, de la déformation E_q et augmentation de la déformation E_p

Ainsi, toutes les cellules ont le même comportement mais ses variations se produisent à des pourcentages de surcharge différents. Ceux-ci peuvent être reliés à leur état de santé respectif. Pour rappel, les états de santé sont de 100 % de SOH pour l'élément neuf, 87,4 % de SOH pour l'élément cyclé et 30,3 % de SOH pour l'élément stocké en calendaire sous tension (Tableau 3).

En **zone I**, les tensions, les déformations et les températures des cellules évoluent très peu. Cette phase n'est quasiment pas visible pour la cellule calendaire qui passe très vite dans la zone II.

Cette **zone II** est caractérisée par l'augmentation de la tension qui atteint la valeur maximale imposée (4,8 V), les températures de toutes les cellules augmentent également pour atteindre leur maximum. Ainsi, la cellule neuve atteint environ 57 °C à 91 %SC, la cellule cyclée 59 °C à 36 %SC et la cellule calendaire 42 °C à 16 %SC. Ces températures maximales sont atteintes juste après le passage sur le plateau de tension à 4,8 V. Dans le même temps, les déformations dans le sens E_p restent relativement stables tandis qu'une augmentation dans le sens E_q est décelable et atteint un maximum coïncidant au moment où la température maximale est atteinte. La déformation E_q maximale de la cellule neuve est de 33,7 $\mu\text{m}/\text{m}$, 22,4 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour la cellule cyclée et 9,9 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour la cellule calendaire.

La dernière zone correspond au maintien de la tension en *floating* qui entraîne la diminution de la température de la cellule. Tout emballement thermique est alors impossible à ce stade et c'est pourquoi le test a été stoppé une fois que la température de la cellule soit revenue à 30 °C. Cette phase conduit toujours à l'augmentation de la déformation dans le sens E_p des cellules neuve ou vieilles. Dans le sens E_q , par contre, les déformations diminuent avec la température.

Afin de comparer les valeurs de déformation et de température maximales ainsi que les pourcentages de surcharge associés, ces valeurs ont été répertoriées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Bilan du test de surcharge

	E_p max	E_q max	T_{max}
Elément neuf SOH = 100 %	60 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 99,5 %SC	34 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 90,2 %SC	57 °C à 90,5 %SC
Elément cyclé SOH = 87,4 %	42 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 48,4 %SC	23 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 36,4 %SC	59 °C à 36,7 %SC
Elément calendaire SOH = 30,3 %	56 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 31,0 %SC	11 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 15,3 %SC	42 °C à 15,8 %SC

Que ce soit l'événement ou le coupe-circuit, les organes de sécurité de toutes les cellules ne se sont pas déclenchés pendant la surcharge, information confirmée à l'ouverture des cellules. L'augmentation de la pression interne n'a donc pas été suffisante pour atteindre la pression d'ouverture de l'événement.

L'élément vieilli en calendrier a atteint la tension maximum de surcharge pour un taux de surcharge faible tout en ayant une déformation E_q minimale.

Globalement, les températures et les déformations maximales atteintes dans le cas de ces cellules LTO/LFP sont bien plus faibles que celles atteintes avec les éléments G/LFP. Il faut tout de même considérer le fait qu'à l'état neuf, les LTO/LFP sont deux fois moins énergétiques que les G/LFP, 48,5 Wh/kg contre 85 Wh/kg respectivement. Cela dit, la technologie LTO/LFP reste de toute façon plus sûre, comme la littérature l'a déjà montrée [3].

II.3.3. Analyses post-mortem après surcharge

Afin d'observer les dégradations des composants internes après la surcharge, les cellules ont été ouvertes en boîte à gants. Les photos des démontages sont présentées en Figure 21 pour les cellules neuve, vieilles en cyclage et vieilles en calendrier.

Toutes les cellules présentes encore de l'électrolyte comme le montre l'aspect translucide du séparateur au moment du déroulement, phénomène caractéristique de son imprégnation par l'électrolyte. Aucune déformation des électrodes et des séparateurs n'est constatée jusqu'au milieu de l'enroulement. Cependant, toutes les électrodes négatives LTO présentent deux bandes de couleur plus claire sur le haut et le bas de la largeur et cela sur toute la longueur de l'enroulement. Cette même observation a déjà été faite sur les cellules G/LFP pour l'électrode négative et indique que la déformation de l'enroulement qui est constaté plus loin dans l'enroulement a des conséquences sur l'électrode négative dès les premiers tours et cela sans qu'aucune pliure ne soit visible.

La conséquence de la surcharge est plus clairement visible au niveau de la languette de connexion, soudée au milieu de la bande positive et qui sert à collecter le courant jusqu'au haut du boîtier. A cet endroit, pour toutes les cellules, les composants enroulés (électrodes et séparateur) adhèrent les uns aux autres. Ce phénomène est plus particulièrement visible pour les cellules vieilles puisque toute l'épaisseur de l'enduction, aussi bien positive que négative, présente de part et d'autre de la languette, s'est retrouvée sur le séparateur. Pour la cellule neuve, la délamination de l'électrode positive est superficielle compte tenu que le collecteur « nu » n'est pas visible. Ce phénomène pourrait être caractéristique d'une montée en température locale associée au passage du courant dans la languette. Or, la surcharge a été effectuée à un régime de courant de 2C, considérant la capacité initiale de la cellule, ce qui ne peut, *a priori*, pas justifier une montée en température importante. De plus, une telle montée en température aurait dû être mesurée en partie en surface, or la température maximale mesurée n'est que de 60°C.

Chapitre 5 : Impact du vieillissement sur la sécurité

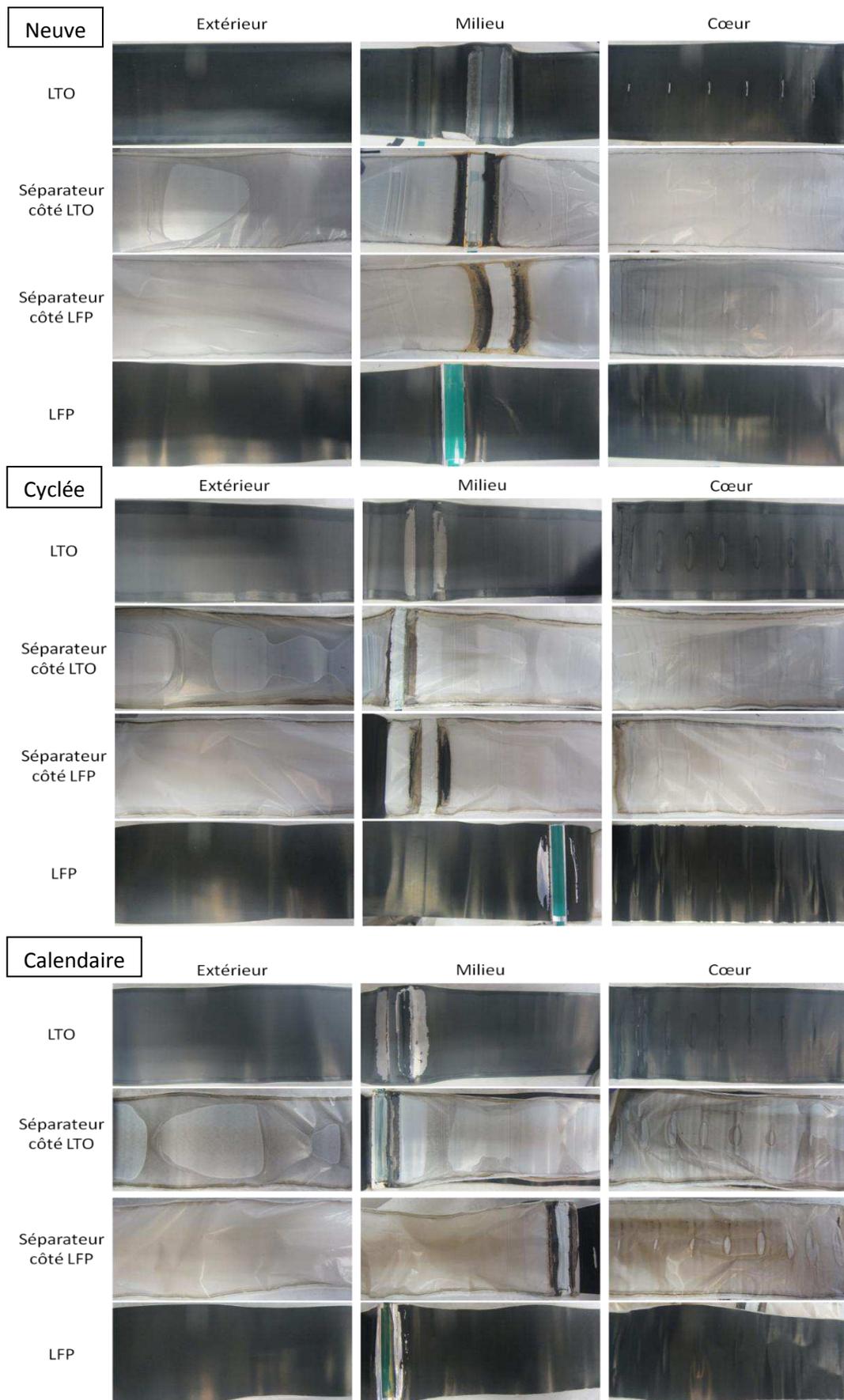


Figure 21 : Photos lors du démontage des électrodes et du séparateur de la cellule LTO/LFP neuve, cyclée et calendaire surchargée au début, au milieu et à la fin de l'enroulement

Plus vraisemblablement, des surpolarisations importantes sur les électrodes ont pu avoir lieu par effet de bord. En effet, au niveau de cette languette, l'induction positive n'est pas présente alors que l'induction négative l'est. Ainsi, très localement, le potentiel de surcharge vu par l'électrode positive peut être supérieur à 4,8 V ou inférieur à 1 V pour l'électrode négative et dégrader le liant des électrodes. Par ailleurs, pour les cellules vieilles, et plus particulièrement pour la cellule en calendrier, les délaminations sont plus importantes et concernent également l'électrode positive. Cela peut s'expliquer par le fait que le courant de 2C appliqué est calculé pour une capacité initiale de cellule de 1 Ah. Or, ce courant correspond à un régime d'environ 7C pour la cellule vieillie, compte tenu de sa perte de capacité de 70 % liée à la perte de matière active accessible, masquée par la présence de gaz. Les surpolarisations sont alors d'autant plus importantes.

Pour ce qui est de l'état du cœur de l'enroulement, il semble que les déformations ne soient pas beaucoup plus étendues que celles déjà observées avant le test en surcharge. Cependant, elles semblent plus marquées pour les cellules vieilles, du fait notamment de la coloration inhomogène des électrodes négatives de LTO et particulièrement de celle de la cellule cyclée puisque le pourtour des zones déformées est plus sombre.

Enfin, les séparateurs ont des aspects relativement similaires à ceux observés avant la surcharge. En effet, le séparateur de la cellule neuve avant et après surcharge est toujours blanc. De même, le séparateur de la cellule cyclée présente globalement le même aspect après surcharge, avec des bandes colorées brunes en haut et en bas de sa largeur. Pour finir, le séparateur vieilli en calendrier a gardé une coloration brune comparable à celle d'avant la surcharge. Les mêmes zones non oxydées au milieu des pliures sont d'ailleurs visibles et qui correspondent aux endroits où les électrodes n'ont pu être en contact avec le séparateur à cause du gaz présent.

Ces démontages ont donc confirmé le fait que les cellules après surcharge n'ont pas subi visuellement de dégradation supplémentaire que celles observées pendant le vieillissement. Seules les électrodes et le séparateur sont dégradés au niveau de la languette de connexion positive au centre de la bande, probablement par des surpolarisations locales.

II.4. Conclusion intermédiaire

Les dégradations associées à la croissance de la SEI ont donc impacté la porosité du séparateur mais n'ont aucunement dégradé son comportement mécanique ou thermique. Cela est confirmé par l'aspect du séparateur après l'essai de surcharge qui reste intègre et qui conserve son rôle d'isolant

électrique. Des émissions de gaz associées à la dégradation de la SEI plus instable thermiquement et la réactivité du graphite lithié vis-à-vis de l'électrolyte engendrent une augmentation de la pression interne et de la température plus importante pour l'élément stocké en calendaire sous tension.

III. Impact du séparateur sur le court-circuit interne

III.1. Poussée dendritique

Comme cela a été clairement établi dans les chapitres précédents, les dégradations du séparateur se répercutent sur les performances de la cellule. Par ailleurs, le séparateur, bien que dégradé pendant la surcharge, garde une certaine intégrité physique permettant d'assurer la sécurité des éléments testés, même pour les éléments G/LFP qui ont été portés à des températures élevées.

L'objectif de cette partie est de savoir si, après vieillissement, le séparateur peut être moins résistant à la percée dendritique du lithium et donc au court-circuit interne. Aujourd'hui, aucune étude exprime clairement comment se fait la progression de la dendrite dans la matrice polymère. Deux phénomènes sont possibles, la percée mécanique du séparateur par la dendrite ou bien une poussée de la dendrite suivant sa tortuosité. Dans les deux cas, c'est l'appauvrissement local en ion lithium sur l'électrode négative qui favorise l'apparition de dendrites [1]. L'encrassement du séparateur peut alors constituer une barrière physique à franchir pour la dendrite, ou bien un facteur favorable compte tenu que la mobilité des ions lithium est rendu plus difficile par la diminution de la porosité du séparateur sur la face en contact avec l'électrode de graphite. La question se pose donc de savoir si la dégradation du séparateur peut impacter l'apparition des dendrites et leurs croissances.

III.2. Test en pile lithium/lithium à courant constant

Il a été choisi d'étudier la croissance des dendrites en format pile bouton. Plusieurs protocoles et assemblages ont été testés afin de recréer, de façon reproductible, le phénomène de croissance dendritique. Finalement, c'est une configuration en pile bouton symétrique lithium/lithium qui a été retenue. Le format est détaillé au chapitre 2, mais pour rappel, les surfaces d'électrode de lithium sont :

- 2,01 cm² pour l'électrode définie comme négative sur laquelle la réduction des ions lithium a lieu (disque de 16 mm de diamètre)
- 1,54 cm² pour l'électrode définie comme positive et qui s'oxyde (disque de 14 mm de diamètre)

Le protocole choisi est un processus de charge à courant constant qui consiste donc à appliquer un courant, ou une densité de courant, de façon continue et à enregistrer l'évolution de la tension. L'apparition de fluctuations de celle-ci est synonyme de micro court-circuits internes. Ce type de test a déjà été appliqué dans la littérature pour la technologie lithium-métal polymère [1], [2].

Dans un premier temps, des tests préliminaires ont été effectués à différents régimes de courant (0,05 mA ; 0,1 mA ; 0,3 mA et 0,5 mA) avec un séparateur neuf en polypropylène microporeux de porosité 41 %, de valeur de Gurley 620 s et d'épaisseur 25 μm . La Figure 22 reporte pour chacun des courants testés le temps de première et deuxième chute de potentiel correspondant à un court-circuit. Il faut noter que, pour les essais suivants, chaque incertitude a été obtenue après essai sur 5 piles boutons effectuées et testées dans des conditions identiques. Un exemple de courbe obtenue est montré en Annexe 14.

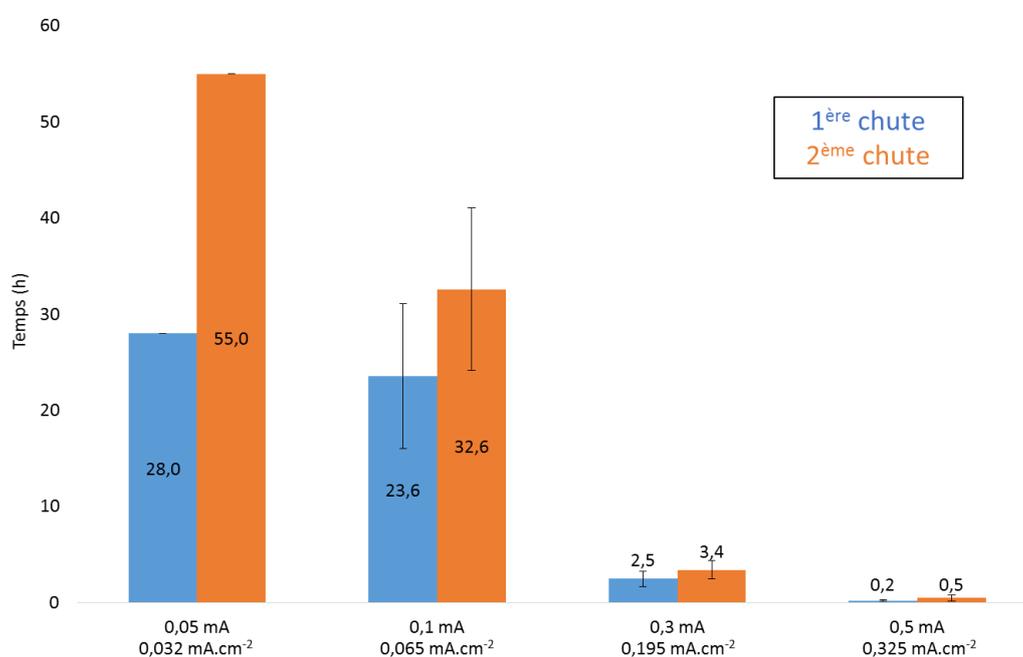


Figure 22 : Temps de court-circuit des piles boutons avec séparateur Celgard 2400 neuf à différents régimes de courant

Ces temps sont associés à l'apparition d'un premier et d'un deuxième court-circuit causé par une ou plusieurs dendrites qui atteignent l'électrode négative. Cette chute de potentiel peut être très temporaire et la tension peut remonter pour se restabiliser à son niveau initial. Cette chute de tension est causée par la dendrite qui entre en contact avec l'électrode positive et réduit brutalement la résistance électrique interne de la cellule. A cet instant, tout le courant transite par la dendrite et produit un échauffement rapide et la fusion du lithium. Le court-circuit est alors stoppé et la cellule fonctionne de nouveau comme avant. Ce phénomène est appelé « effet fusible » par analogie aux fusibles électriques qui fondent lorsqu'un courant trop élevé les traversent [1].

La seconde chute de tension est souvent plus importante car associée à plusieurs courts-circuits simultanés au sein de la cellule. L'effet fusible n'est alors plus aussi efficace compte tenu de la répartition du courant de charge dans plusieurs dendrites en même temps.

Il faut remarquer tout d'abord que les valeurs obtenues ont un écart-type plutôt faible et que seules les mesures effectuées à 0,1 mA (0,065 mA.cm⁻²) sont peu précises. Ensuite, il faut voir que plus le courant augmente, plus le temps de court-circuit est court. Cela est lié au fait que l'apparition de dendrite est favorisée par la déplétion locale de la concentration en lithium à l'interface. Le courant de 0,6 mA (0,390 mA.cm⁻²) constitue une valeur limite car le court-circuit est immédiat dès l'application du courant. Afin de valider le protocole, les résultats obtenus ont été comparés à la loi proposée ci-après qui relie la densité de courant j et le temps de court-circuit [1], [2], [3] :

$$t_{cc} = f(j^{-2})$$

En effet, Rosso *et al.* a montré que le temps de court-circuit, t_{cc} , est environ égal au temps de Sand, lui-même répondant à une loi puissance d'exposant -2 et dépendant entre autre des mobilités anioniques et cationiques des espèces présentes et de leurs constantes de diffusion.

Le temps de Sand décrit le fait que lorsqu'une cellule est polarisée avec un électrolyte binaire et une densité de courant suffisamment élevée, les concentrations ioniques à l'interface de l'électrode négative arrivent à zéro au bout d'un temps τ_s appelé temps de Sand [3]. La correspondance semble ensuite établie par le fait qu'il existe et/ou qu'il se forme des inhomogénéités locales à la surface de l'électrode lors de la surcharge. Ces inhomogénéités peuvent être causées par la géométrie de l'électrode elle-même mais aussi par la SEI présente. Ainsi, la concentration en ion lithium n'est plus uniforme et une dendrite peut alors se former. Or, le temps caractéristique pour le début de ce phénomène est bien limité par la diffusion et dépend de l'inhomogénéité en densité de courant, d'où la relation évoquée plus haut [1].

Afin de valider cette théorie avec les valeurs de 2^{ème} court-circuit présentées plus haut et donc de valider dans le même temps la méthode de surcharge et d'identification des courts-circuits, les données ont été tracées dans la Figure 23 en traçant t_{cc} en fonction de la densité de courant j .

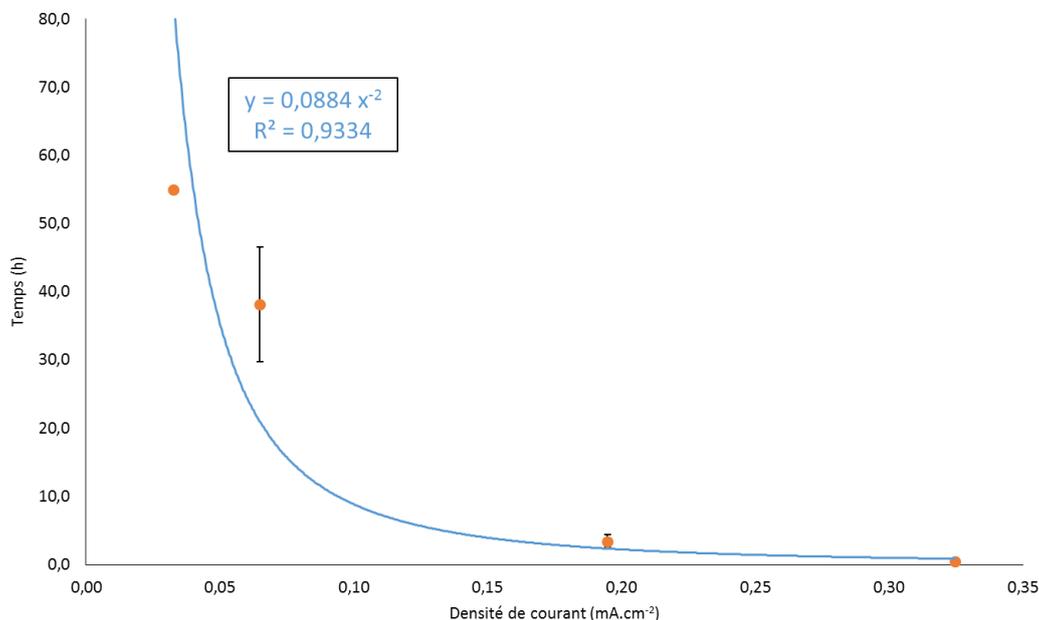


Figure 23 : Corrélation entre temps de Sand et temps de court-circuit à différents régimes de courant

Ainsi, les données sont censées suivre une loi puissance d'exposant -2.

Il apparaît que les valeurs de temps pour la deuxième chute en tension, plus facilement détectable car plus importante, suivent cette loi avec un R^2 qui atteint 0,9334. Il semble donc que la prise en compte du temps de court-circuit pour la deuxième chute de tension est relativement fiable.

Maintenant, que la méthode est validée et que les résultats obtenus sont en accord avec la littérature, des tests en surcharge ont été effectués avec les séparateurs neuf et vieillis des cellules G/LFP et LTO/LFP. Ces tests ont été réalisés à une seule valeur de courant de 0,3 mA (0,195 mA.cm⁻²) pour laquelle le temps de court-circuit était de l'ordre de quelques minutes. Les résultats de ces essais sont donnés dans le graphique de la Figure 24.

Il semble ici que le temps de court-circuit associé à la première chute de tension soit équivalent d'un échantillon à l'autre. En revanche, la seconde chute se produit de façon plus rapide pour les échantillons vieillis que pour l'échantillon neuf. C'est en particulier le séparateur ayant vieilli en calendrier qui présente le temps de court-circuit associé à la deuxième chute en tension le plus court.

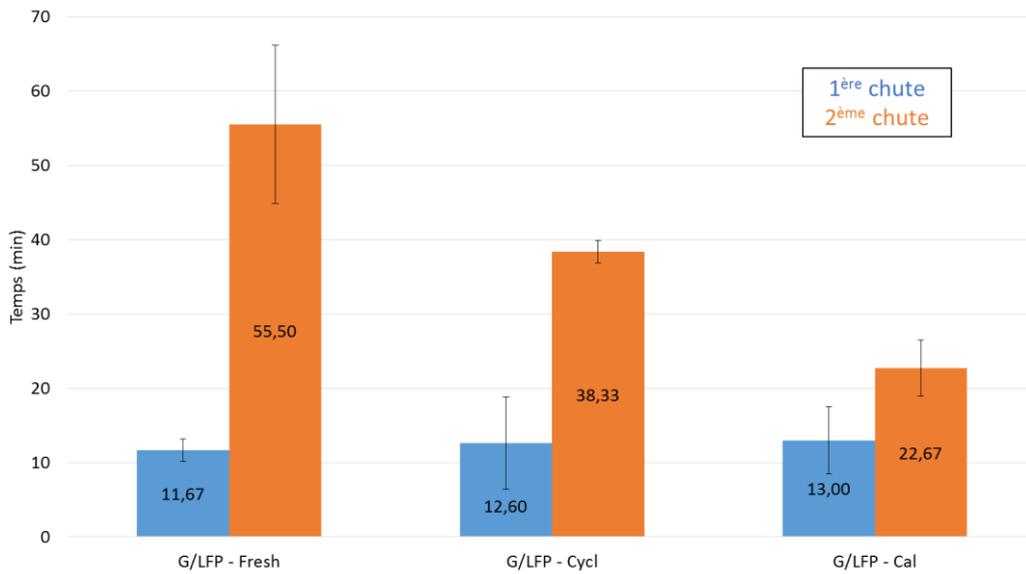


Figure 24 : Temps de court-circuit des piles boutons avec séparateur G/LFP neuf et vieillis après application d'un courant de 0,3 mA

Ces résultats confirment l'observation faites plus haut, à savoir qu'il est préférable de prendre en compte le temps associé à la deuxième chute en tension plus flagrant plutôt que le premier qui peut être non significatif. Considérant ce deuxième temps de court-circuit, il est ainsi possible de discriminer le comportement des séparateurs en fonction de leur état de dégradation. Ces résultats semblent en accord avec le fait que le séparateur vieilli en calendaire a une porosité réduite et donc que la diffusion des ions lithium est ralentie. Cela conduit alors à des déplétions de concentration en ions lithium plus importantes qui favorisent l'apparition des dendrites.

Afin de compléter ce graphique qui ne représente que les deux premières chutes en tension, il convient de comparer aussi le nombre de chute de tension en fonction du temps. Le Tableau 12 présente donc le nombre de courts-circuits répertoriés après une heure et après deux heures de charge moyenné pour chaque échantillon.

Tableau 12 : Nombre de courts-circuits après une ou deux heures de charge

Court-circuit	1h	2h
G/LFP - Neuf	1,4 ± 1,1	3,0 ± 0,7
G/LFP - Cycl	1,5 ± 1,3	3,0 ± 1,0
G/LFP - Cal	3,0 ± 1,4	4,3 ± 0,5

Ainsi, quel que soit le critère considéré, les cellules avec le séparateur vieilli en calendaire ont subi un nombre de court-circuit plus important. Il est moins évident de discriminer le séparateur cyclé du séparateur neuf compte tenu des incertitudes, des problèmes de reproductibilité et du fait que le

séparateur cyclé soit moins impacté en terme de diminution de porosité (Tableau 6). A l'inverse le séparateur vieilli en calendaire montre une diminution en porosité, en perméabilité et de ses propriétés électrochimiques en puissance (Figure 9) très importantes.

Concernant les résultats obtenus pour les séparateurs des cellules LTO/LFP, ils sont présentés

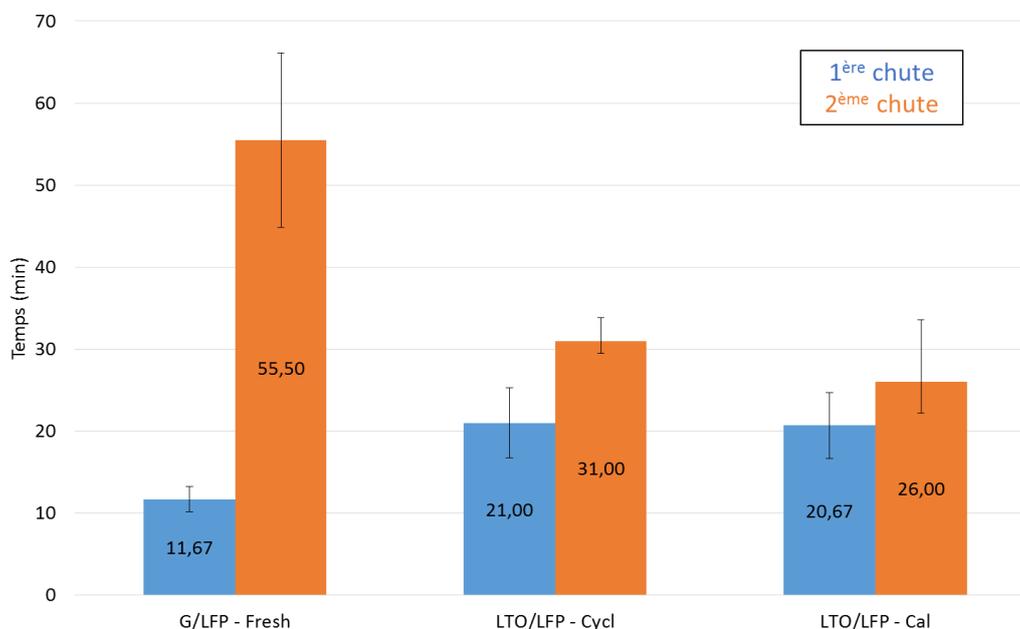


Figure 25 : Temps de court-circuit des piles boutons avec séparateur LTO/LFP neuf et vieillis après application d'un courant de 0,3 mA

par le graphique de la Figure 25.

Il est alors possible de confirmer, en accord avec les caractérisations morphologiques effectuées, et aux incertitudes près, que le comportement de ces séparateurs vieillis est identique face aux courts-circuits. Par ailleurs, après vieillissement, les temps de court-circuit sont plus faibles en corrélation avec la porosité réduite des séparateurs.

III.3. Conclusion intermédiaire

Etant données que les inhomogénéités de courant à l'interface sont à l'origine de la formation de dendrites de lithium, un lien peut être fait entre la porosité du séparateur, l'obstruction de certains pores limitant la mobilité des ions lithium et l'apparition de déplétions locales de concentration qui entraînent la formation des dendrites.

IV. Conclusions

Deux approches ont été réalisées pour évaluer le séparateur face à la surcharge et face au court-circuit interne.

Vis-à-vis de la surcharge, les dégradations associées à la croissance de la SEI ont impacté la porosité du séparateur mais n'ont aucunement dégradé son comportement mécanique ou thermique. Cela est confirmé par l'aspect du séparateur après essai de surcharge qui reste intègre et qui conserve son rôle d'isolant électrique.

Des émissions de gaz associées à la dégradation de la SEI plus instable thermiquement et la réactivité du graphite lithié vis-à-vis de l'électrolyte engendrent une augmentation de la pression interne et une température plus importante pour l'élément stocké en calendaire sous tension.

La présence du dispositif de sécurité CID, qui doit s'enclencher dès que la pression interne dans la cellule dépasse un certain seuil, permet l'évacuation des gaz et l'interruption du courant pour réduire le risque d'emballlement thermique. Cependant, l'interruption du courant, associé à un mécanisme de coupe-circuit interne au CID, n'est pas systématique après l'ouverture de l'évent. L'emballlement thermique de la cellule pourrait alors potentiellement se poursuivre.

Vis-à-vis du court-circuit interne par poussée dendritique de lithium, un lien existe entre l'obstruction de la porosité du séparateur, prouvée par la diminution de performance à fort régime de courant, et la formation de dendrites de lithium métal. En effet, dans le cas d'un séparateur dont la porosité est réduite, la mobilité et la diffusion des ions lithium peuvent être localement réduites entraînant des inhomogénéités de courant à l'interface du graphite. Or, de telles hétérogénéités favorisent l'apparition de dendrites sur une zone privilégiée. Le temps de court-circuit est ainsi écourté dans le cas de séparateur dont la porosité est fortement obstruée.

Références

- [1] Nations Unies, « UN Manual of Tests and Criteria Manual of Tests and Criteria Sixth revised edition », ISBN 978-92-1-239138-0, 2015.
- [2] X. Fleury, M. H. Noh, S. Geniès, P. X. Thivel, C. Lefrou, et Y. Bultel, « Fast-charging of Lithium Iron Phosphate battery with ohmic-drop compensation method: Ageing study », *J. Energy Storage*, vol. 16, p. 21-36, avr. 2018.
- [3] A. Friesen, X. Mönnighoff, M. Börner, J. Haetge, F. M. Schappacher, et M. Winter, « Influence of temperature on the aging behavior of 18650-type lithium ion cells: A comprehensive approach combining electrochemical characterization and post-mortem analysis », *J. Power Sources*, vol. 342, p. 88-97, févr. 2017.
- [4] G. Gachot *et al.*, « Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries », *J. Power Sources*, vol. 178, n° 1, p. 409-421, mars 2008.
- [5] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, E. Martinez-Laserna, L. M. Rodriguez-Martinez, et I. Villarreal, « Cycle ageing analysis of a LiFePO₄/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions », *J. Power Sources*, vol. 275, p. 573-587, févr. 2015.
- [6] S. Leroy *et al.*, « Surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries: AFM and XPS study », *Surf. Interface Anal.*, vol. 37, n° 10, p. 773-781, oct. 2005.
- [7] J. Christensen et J. Newman, « A Mathematical Model for the Lithium-Ion Negative Electrode Solid Electrolyte Interphase », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n° 11, p. A1977-A1988, nov. 2004.
- [8] M. Moshkovich, Y. Gofer, et D. Aurbach, « Investigation of the Electrochemical Windows of Aprotic Alkali Metal (Li, Na, K) Salt Solutions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 4, p. E155-E167, avr. 2001.
- [9] C. Mikolajczak, M. Kahn, K. White, et R. T. Long, *Lithium-ion batteries hazard and use assessment*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [10] M. Brand *et al.*, « Electrical safety of commercial Li-ion cells based on NMC and NCA technology compared to LFP technology », in *Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS27), 2013 World*, 2013, p. 1-9.
- [11] P. Burrus, G. Deng, et E. Louie, « Current interrupt device for rechargeable cells », US20040232888 A1, 25-nov-2004.
- [12] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, et T. Prem Kumar, « Safety mechanisms in lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 155, n° 2, p. 401-414, avr. 2006.
- [13] B. P. Matadi *et al.*, « Effects of Biphenyl Polymerization on Lithium Deposition in Commercial Graphite/NMC Lithium-Ion Pouch-Cells during Calendar Aging at High Temperature », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 6, p. A1089-A1097, janv. 2017.

- [14] M. Börner *et al.*, « Correlation of aging and thermal stability of commercial 18650-type lithium ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 342, p. 382-392, févr. 2017.

Conclusions

Générales

Ces travaux de thèse ont permis d'aborder différents aspects de la sécurité des batteries Li-ion, allant de l'échelle microscopique, avec l'impact du vieillissement des matériaux, jusqu'à l'échelle d'une cellule complète avec ses dispositifs de sécurité.

Le séparateur, acteur central de la sécurité d'une batterie, a été étudié au travers de trois études. Ce manuscrit de thèse a débuté par une introduction générale sur les batteries lithium-ion et une étude bibliographique sur la sécurité et le séparateur. La méthodologie de caractérisation a ensuite été décrite, ainsi que le panel de techniques de caractérisation mis en œuvre et appliquée à des séparateurs neufs et issus de vieillissements en conditions normales ou après surcharge. Le premier chapitre expérimental, le chapitre 3, s'est efforcé de décrire au mieux différents types de séparateurs neufs avant d'en sélectionner deux pour vieillissement à l'échelle du laboratoire. Cette étude ayant permis d'avoir un premier aperçu des processus de dégradation, le chapitre 4 s'est intéressé à des vieillissements similaires mais réalisés à l'échelle de cellules commerciales. Puis, afin d'évaluer l'aspect sécurité, deux approches ont été choisies pour étudier la surcharge et le court-circuit interne, considérant le séparateur à l'état neuf et dégradé. La surcharge a été abordée en caractérisant des cellules commerciales soumises à des conditions de cyclage ou de stockage calendaire. Le court-circuit interne a été reproduit à l'échelle de cellule de laboratoire.

Plus généralement, une partie de cette étude s'est intéressée à différentes méthodes de lavage des séparateurs et a permis d'observer l'évolution morphologique et électrochimique du polymère poreux sans l'interférence des résidus solides associés aux produits de dégradation de l'électrolyte. Ainsi, la porosité et la tortuosité de la matrice polymère, associées à la conductivité ionique du système séparateur/électrolyte, ont pu être étudiées.

Il a alors pu être montré que, bien que le séparateur soit électrochimiquement inactif, il est directement impacté par le vieillissement des électrodes positive et négative, avec lesquelles il est en contact, mais aussi par la dégradation de l'électrolyte. Il a été prouvé que les conditions de vieillissement en calendaire, et spécialement à 100 % d'état de charge, sont les plus sévères, du fait des mécanismes de dégradation associés. Dans ce cas, les dégradations observées sont de natures différentes selon la face du séparateur considérée.

Ainsi coté électrode positive (de type $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ dans le cas choisi), lors d'un vieillissement calendaire, aucun changement morphologique du séparateur en surface n'a été constaté par microscopie à force atomique (AFM). Cependant, une oxydation chimique a été observée par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). Celle-ci entraîne une coloration brune du séparateur causée par l'oxydation de surfactants phénoliques. En effet, ces composés antioxydants sont utilisés pour protéger les polyoléfines, comme le polyéthylène (PE), contre les

conditions oxydantes afin qu'ils conservent leurs propriétés mécaniques. Ainsi, il semble que leurs composés de dégradation soient des molécules colorées modifiant la couleur du polymère. Ce phénomène est par ailleurs catalysé par la présence de métaux, tels que le nickel, le cobalt ou le manganèse, d'où le fait qu'il soit observable systématiquement sur des séparateurs ayant vieillis en contact avec une électrode constituée avec ces métaux. Il faut tout de même noter que cette oxydation a aussi été observée pour des séparateurs ayant vieillis en calendrier avec maintien en tension à 60 °C en contact avec des électrodes de LiFePO₄ (LFP). De même, après un épisode en surcharge avec montée en température dans une cellule cylindrique, le séparateur est apparu brun. Ainsi, la température et le potentiel de l'électrode sont aussi des paramètres favorisant l'oxydation des surfactants.

Du côté de l'électrode négative en graphite, il a été montré qu'un dépôt vient obstruer les pores du séparateur en extrême surface si la cellule est vieillie en condition calendaire. Ce dépôt diminue alors la porosité du séparateur et apparaît d'autant plus épais que le séparateur est vieilli à fort potentiel. Celui-ci entraîne une baisse des performances électrochimiques des séparateurs et donc des cellules à fort régime de courant. Cela est causé par une limitation des phénomènes de diffusion des ions lithium à travers le séparateur. Enfin, l'obstruction de la porosité du séparateur favorise aussi la poussée dendritique du lithium métal. En effet, dans le cas d'un séparateur extrêmement bouché dans lequel la diffusion des ions lithium est rendue très difficile, des inhomogénéités de courant peuvent apparaître conduisant à des hétérogénéités de concentration en ions lithium à l'interface avec l'électrode négative. Or, ces conditions sont favorables à la formation et la croissance de dendrites de lithium métal.

L'origine de ce dépôt semble quant à elle bien comprise puisque tout indique que c'est l'interpénétration de la SEI (Solid Electrolyte Interphase) de l'électrode de graphite dans l'extrême surface de la porosité du séparateur associée aux produits de dégradation de l'électrolyte qui constitue ce phénomène. En effet, toutes les analyses physico-chimiques effectuées (infra-rouge (FT-IR), spectroscopie Raman et XPS) convergent en ce sens. De plus, l'analyse poussée des résultats par XPS montre que le dépôt est constitué de composés fluorés et d'alkyl carbonates, tels que ceux présents dans la SEI. Cette observation indirecte semble alors confirmer certains modèles de SEI qui affirment que les composés inorganiques (LiF) se forment à la surface du graphite tandis que les produits organiques sont plutôt présents sur la partie externe de la couche. Or ce sont bien des composés plutôt organiques qui interpénètrent le séparateur et qui viennent boucher ses pores.

Des analyses sur des séparateurs ayant vieillis dans des conditions calendaires comparables à celles évoquées plus haut mais en contact avec une électrode de LTO ont montré cette fois

qu'aucune modification des propriétés morphologiques du séparateur ne pouvait être décelée. En effet, cette électrode négative ne se recouvre pas d'une couche de passivation de type SEI comme pour l'électrode de graphite. Ainsi, aucun dépôt ne vient obstruer les pores du séparateur et il apparaît comme ayant quasiment les mêmes propriétés qu'un séparateur neuf.

Une partie de l'étude sur les séparateurs a aussi démontré que le vieillissement en cyclage n'a qu'un faible impact sur les propriétés des séparateurs. Ainsi, la porosité semble être la même que celle du séparateur neuf et seule une légère différence à régime de courant élevé peut être décelable. Cela peut s'expliquer par le fait que la SEI se forme en charge mais se solubilise en décharge. Elle ne s'épaissit donc pas suffisamment pour interpénétrer la porosité de surface du séparateur de façon conséquente.

Enfin, que ce soit pour des séparateurs vieillis en calendrier ou en cyclage, aucune conséquence sur les propriétés mécaniques n'a été clairement observée. La dégradation du séparateur, bien qu'étant associée à une obstruction de sa porosité de surface, n'induit pas de modification significative en termes de comportement mécanique à l'élongation. De même, la stabilité mécanique en température n'a pas été impactée par le vieillissement. Les conséquences du vieillissement du séparateur sur la sécurité d'élément lithium-ion en cas d'événement abusifs de type écrasement ou choc ne sont donc pas avérées. Le séparateur, en tant qu'organe de sécurité face aux risques mécaniques, semble donc pouvoir garder son efficacité tout au long de la vie de la batterie.

Par ailleurs, la caractérisation d'un séparateur de type PE revêtu d'une couche de PVdF-HFP (poly(vinylidène fluoride - hexafluoropropylène) a permis de valider les résultats énoncés précédemment. Cette couche ne fait pas partie des revêtements habituels qui peuvent être trouvés sur les séparateurs commerciaux, faisant donc de lui un séparateur relativement innovant. L'intérêt de cette couche a pu être montré en termes de gain de performances en puissance. Cependant ce gain est limité dans le temps car cette couche peut se dégrader sous certaines conditions de température et de fonctionnement, conduisant à la formation d'acide fluorhydrique et d'eau qui pourraient avoir des conséquences sur d'autres composants internes tels que l'électrolyte et les collecteurs. Cependant, cette couche étant peu épaisse, les conséquences sur les dégradations de ces composants restent sans doute limitées. Dès lors, le séparateur se comporte comme un séparateur en PE simple et toutes les dégradations déjà évoquées sont alors décelables. Finalement, alors que de nombreuses études s'attèlent à trouver des séparateurs de plus en plus performants, notamment par l'intermédiaire de couche supplémentaire sur des structures microporeuses en polyoléfine, la question de leurs comportements en vieillissement doit être prise en compte afin que ces modifications soient durables.

Pour finir, il a été montré que la SEI n'a pas seulement un impact sur les performances de la cellule, mais qu'elle contribue à l'origine de l'emballement thermique d'une cellule subissant une surcharge. En effet, l'instabilité thermique de la SEI sur l'électrode négative en graphite causée par le vieillissement apparaît comme un facteur potentiellement aggravant lors d'une montée en température interne de la cellule, ici pendant une surcharge. La croissance de la SEI est favorisée lors d'un vieillissement calendaire à 100 % de SOC et son instabilité thermique conduit à une augmentation rapide de la pression interne, comme constatée lors du test de surcharge réalisé sur une cellule stockée en calendaire à haut SOC et à 60 °C. Ainsi, une cellule neuve ou une cellule ayant subi un vieillissement en cyclage apparaît comme ayant une stabilité en surcharge légèrement plus importante. Dans tous les cas, c'est la SEI, en se dégradant à des températures de l'ordre de 80 °C selon sa stabilité, qui entraîne la formation de gaz et donc l'augmentation de la pression interne de la cellule. Dans le cas où la cellule est munie d'un dispositif de sécurité, tel qu'un CID, aucun risque d'emballement thermique majeure n'a été constaté avec l'ouverture de l'évent et dans le cas d'une montée en pression plus violente, le déclenchement du coupe-circuit, constaté uniquement pour la cellule vieillie en calendaire. Cependant, il a été prouvé que ces dispositifs de sécurité, bien que permettant le dégazage des composés formés par la dégradation de la SEI, n'impliquent pas nécessairement la discontinuité du circuit électrique en cas d'augmentation de la pression interne. La cellule peut alors potentiellement partir en emballement thermique selon les conditions abusives auxquelles elle est soumise. La bonne conception des dispositifs de sécurité, tels que le CID, doit donc être assurée avant la commercialisation d'une cellule électrochimique afin d'éviter ce genre de phénomène.

Pour conclure, plus encore que l'amélioration du séparateur, c'est bien l'amélioration de la stabilité de la SEI qui semble primordiale au vu des études présentées dans ce manuscrit. Ainsi, une couche de SEI stable chimiquement permettrait d'éviter l'obstruction des pores du séparateur, qui peut entraîner des baisses de performance et favoriser la formation de dendrites de lithium. Elle pourrait aussi être plus stable thermiquement et réduire ainsi les dégagements gazeux, prémices d'un emballement thermique.

Annexes

Liste des figures

Liste des tableaux

Annexes

Chapitre 3

Commercial Trilayer Products

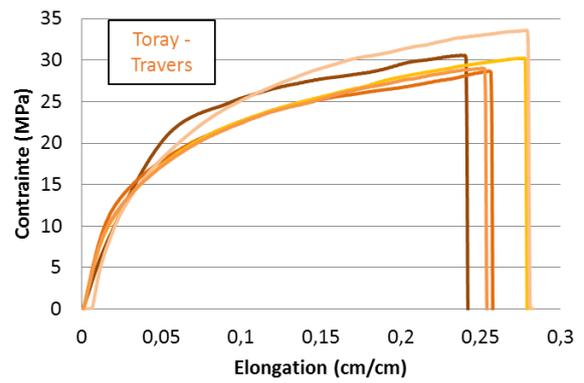
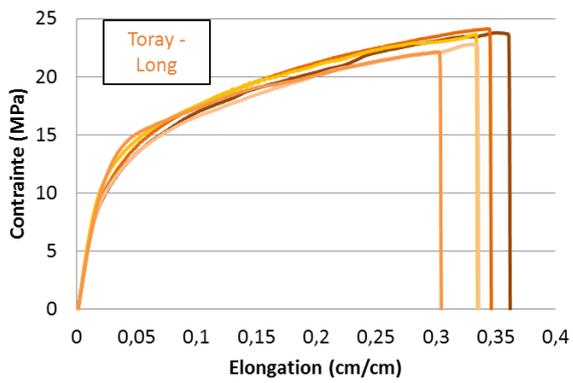
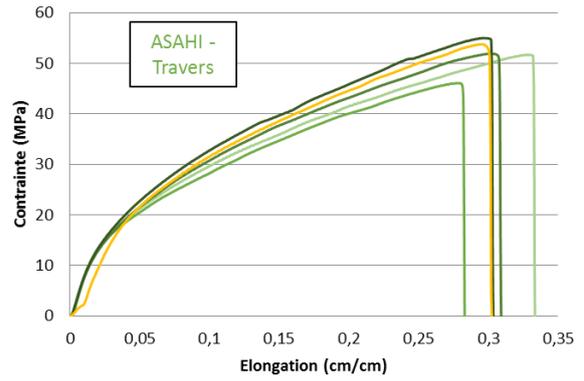
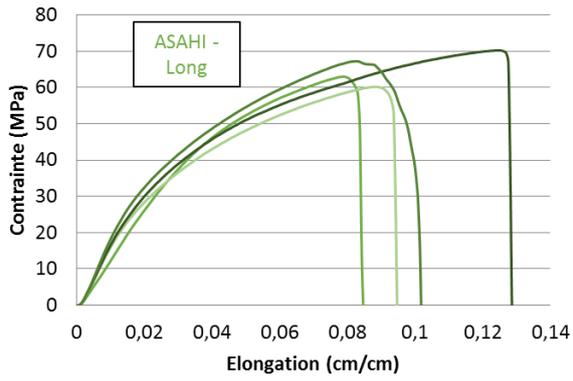
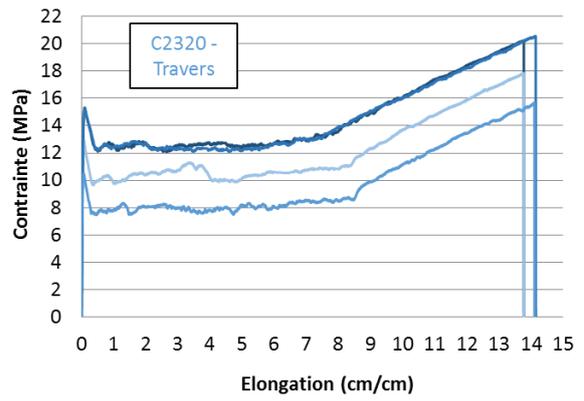
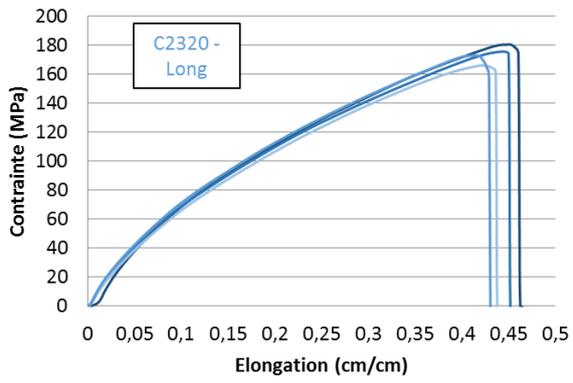
Product	2320
Thickness; μm	20
JIS Gurley; seconds	530
Porosity	39%
PP Pore Size; μm	0.027
TD Shrinkage @ 90° C / 1 hour	0.0%
MD Shrinkage @ 90° C / 1 hour	<5.0%
Puncture Strength; grams	>360
TD Tensile Strength; kgf/cm²	165
MD Tensile Strength; kgf/cm²	2050

Monolayer PP	
Product	2500
Thickness; laminated film; μm	-
Thickness; base film; μm	25
JIS Gurley; seconds	200
Porosity	55%
PP Pore Size; μm	0.064
TD Shrinkage @ 90° C / 1 hour	0.0%
MD Shrinkage @ 90° C / 1 hour	<5.0%
Puncture Strength; grams	>335
TD Tensile Strength; kgf/cm²	135
MD Tensile Strength; kgf/cm²	1055

Basic Membrane Property	Unit of Measure	Dreamweaver Silver™ 25
Thickness (12.6 psi)	μm	27
Thickness (25 psi)	μm	26
Gurley (JIS)	seconds	80
Porosity	%	56%
Pore Size	μm	1.1
TD Shrinkage @ 160 C	%	0
MD Shrinkage @ 160 C	%	2
TD Strength	Kgf/cm ²	175
MD Strength	Kgf/cm ²	330
Young's Modulus	Kgf/cm ²	23,000
Melt Integrity	C	300
Puncture Strength	g	280
Moisture Content	%	3.7%

Company	Reference	Composition	Thickness (μm)	Porosity (%)	Advantages / Applications
ASAHI	ND 525	PE	25	45	High performance, long cycle life
TORAY	RK 2301	PE ceramic coated	20	N.C.	High performance, long cycle life

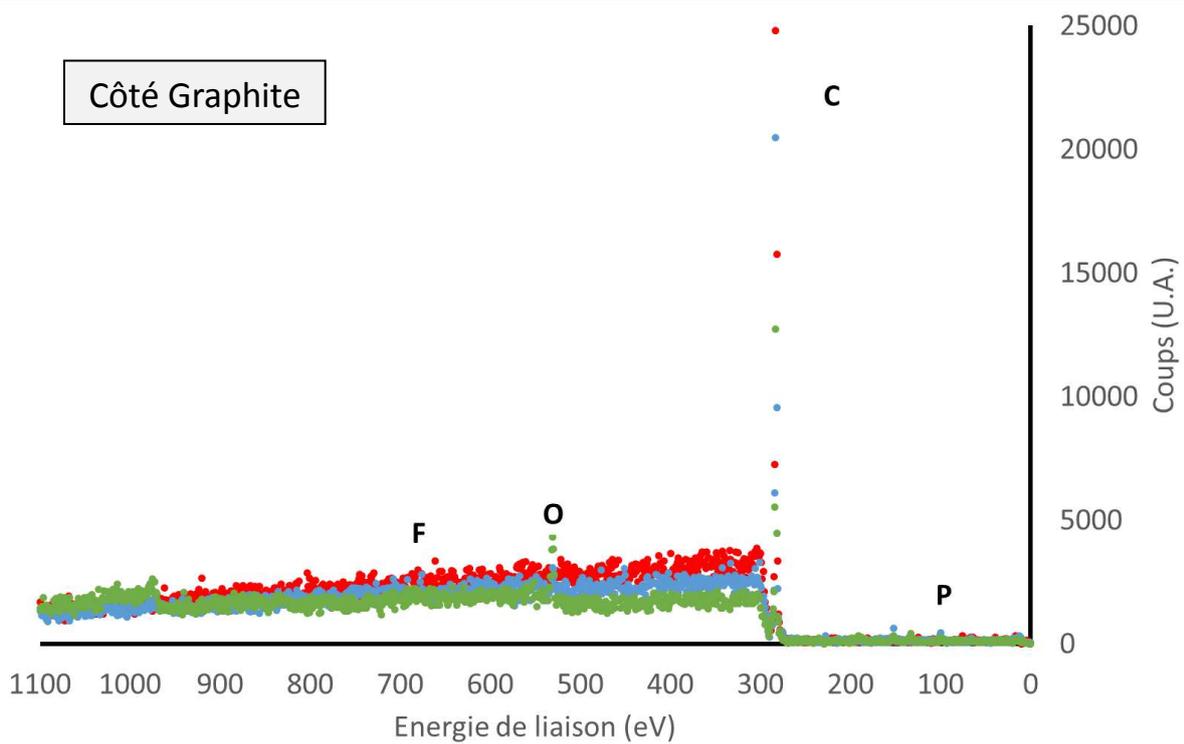
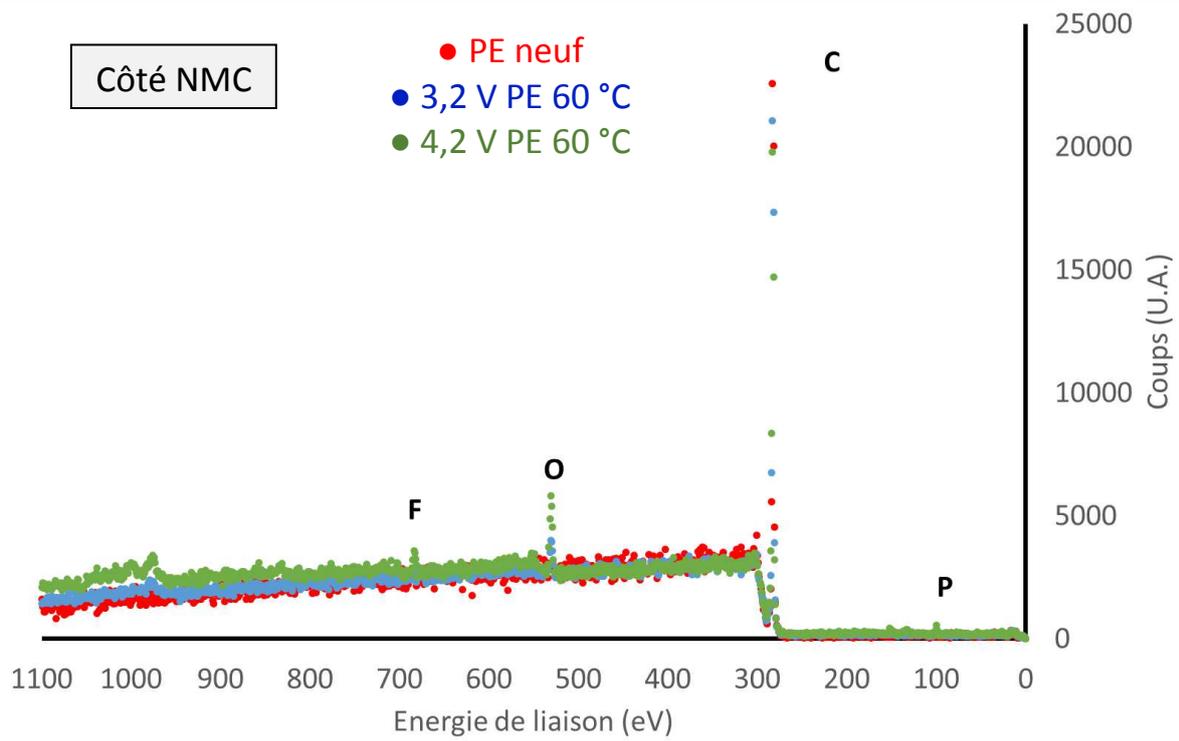
Annexe 1 : Fiches techniques des séparateurs testés, données fournisseurs



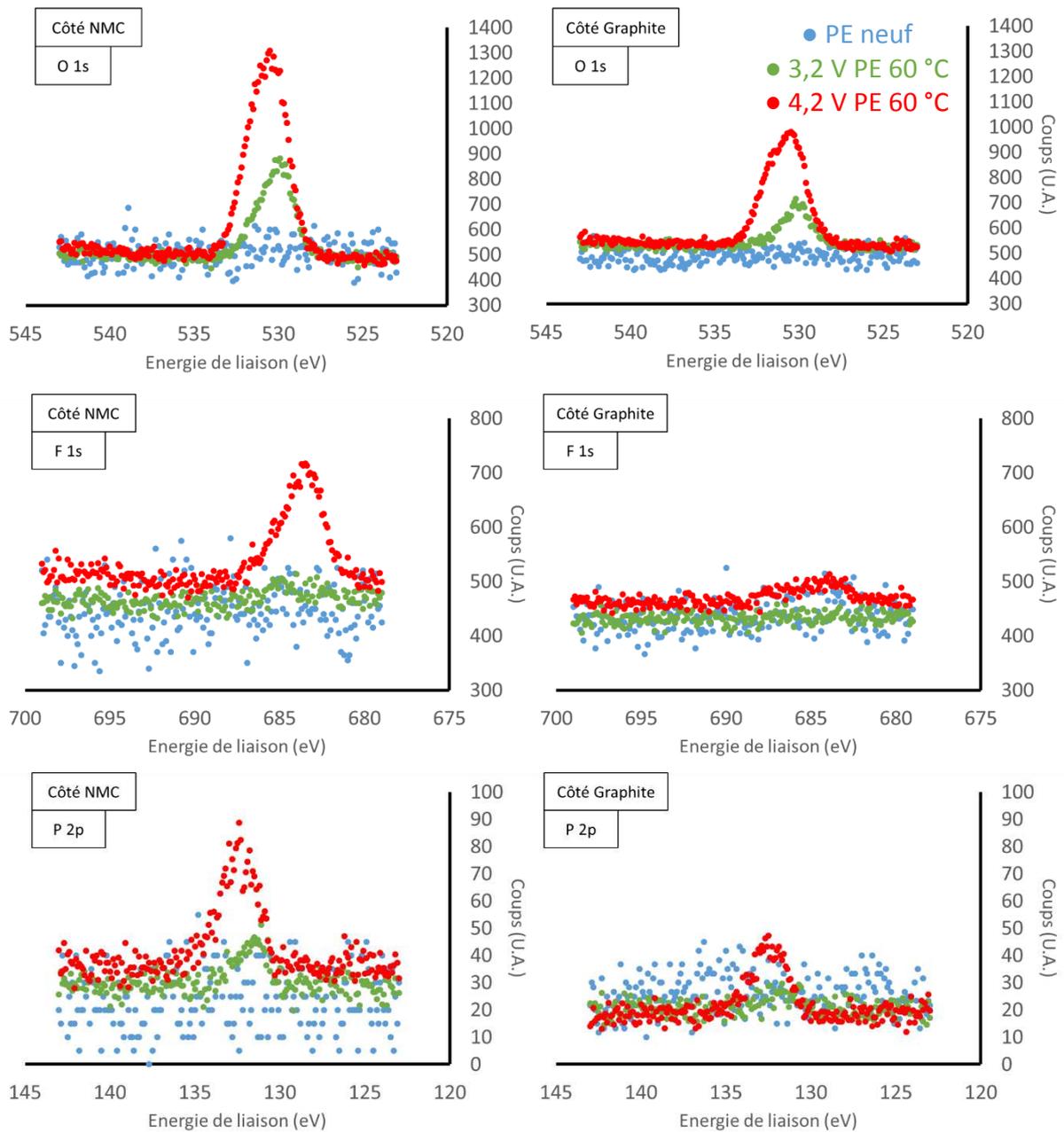
Annexe 2 : Courbes de traction des séparateurs commerciaux testés

Température	Temps	Potentiel	LFP		NMC	
			PP	PE	PP	PE
45 °C	1 mois	3,2 V				
		3,7 V				
		4,2 V	/	/		
60 °C	1 mois	3,2 V				
		3,7 V				
		4,2 V	/	/		
75 °C	1 mois	3,2 V				
		3,7 V				
		4,2 V	/	/		

Annexe 3 : Photos des séparateurs côté électrode positive vieillis



Annexe 4 : Spectre de survol des séparateurs PE neuf et vieillis côté Graphite et côté NMC

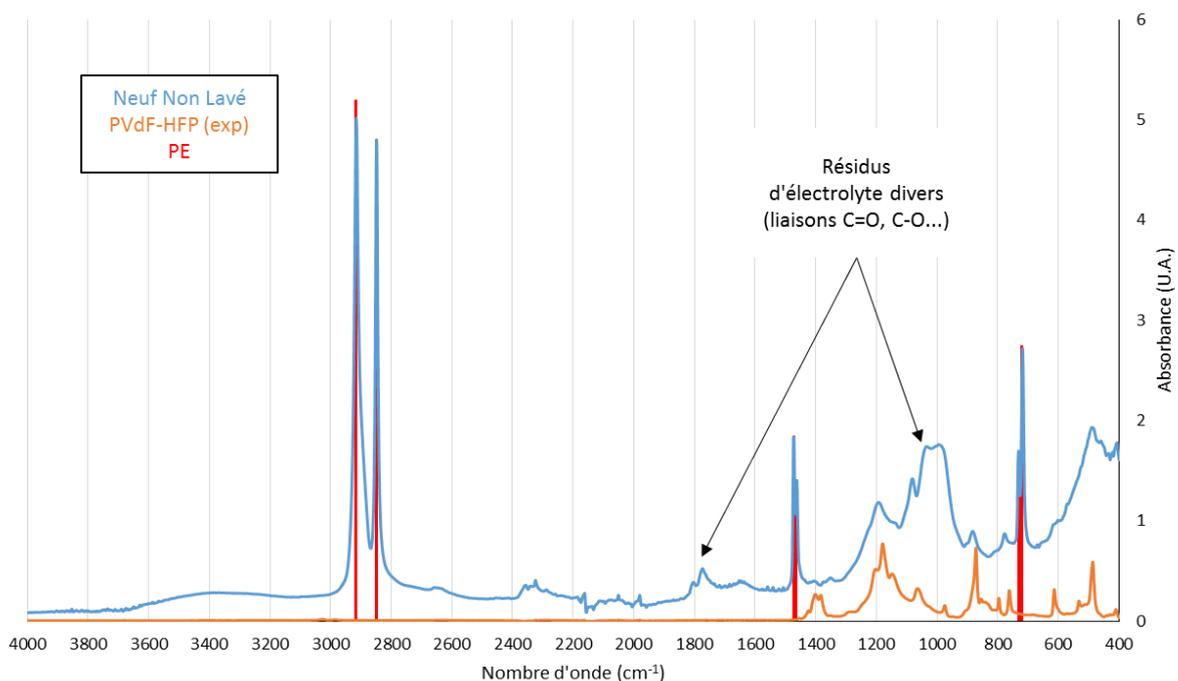


Annexe 5 : Spectres des éléments O 1s, F 1s et P 2p des séparateurs PE neuf et vieillis côté Graphite et côté NMC

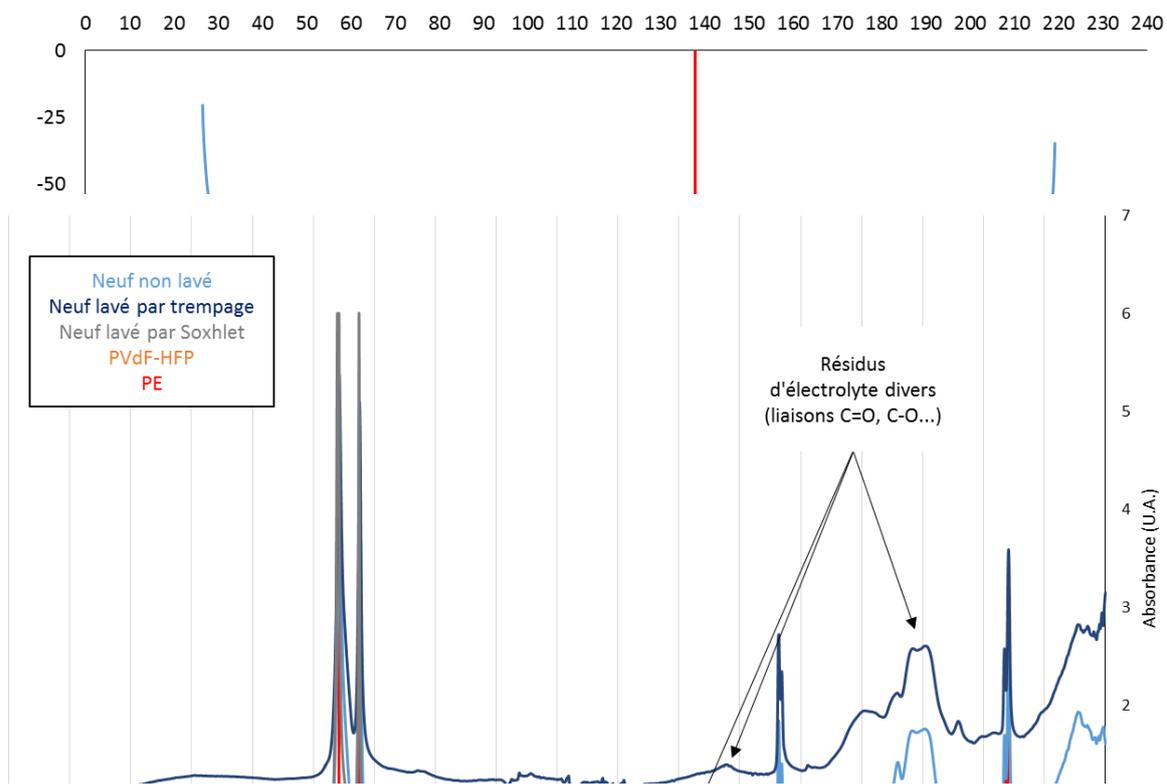
Chapitre 4

Items	Specification			Remarks
Current (maximum)	Charge	Continuous	48 A (3 C)	@ 23 ± 3 °C
	Discharge	Continuous	128 A (8 C)	@ 23 ± 3 °C
		Peak	240 A (15 C)	<10 sec, > SOC 50 %
Cycles @ 1C/1C, to 80 % of capacity	Up to 4000			80 % DOD or 3.4 ~ 4.1 V (@ 23 ± 3 °C)
Charging Temperature ^(a)	0 ~ 10°C	<0.3 C		
	10 ~ 35°C	< 3 C		
	35 ~ 45°C	< 1 C		
Discharging Temperature ^(b)	-10 ~ 55°C			
Storage Temperature	-20 ~ 25°C	1 year		@ 60 ± 25 % R.H. SOC 50 ± 5 %
	25 ~ 40°C	3 months		
	40 ~ 60°C	<1 week		

Annexe 6 : Fiche technique de la cellule commerciale stackée

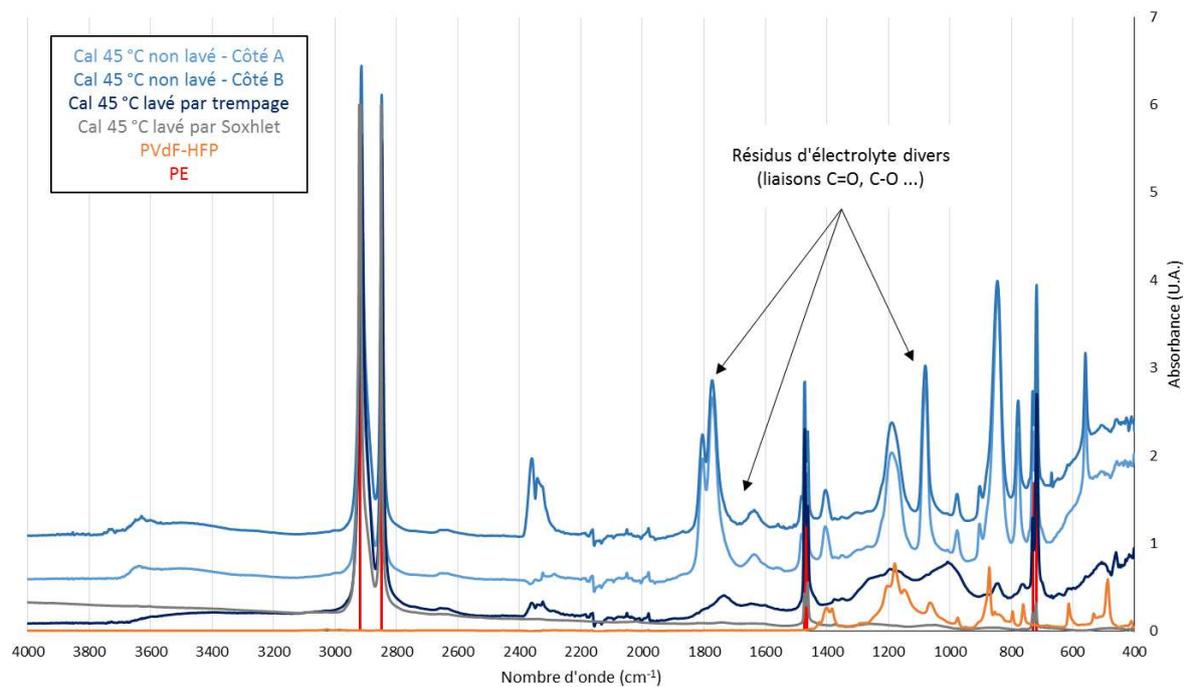


Annexe 7 : Spectres infrarouge du séparateur inconnu neuf non lavé comparé à du PVdF-HFP(Solef® 21510) et du PE (CAS N°9002-88-4)

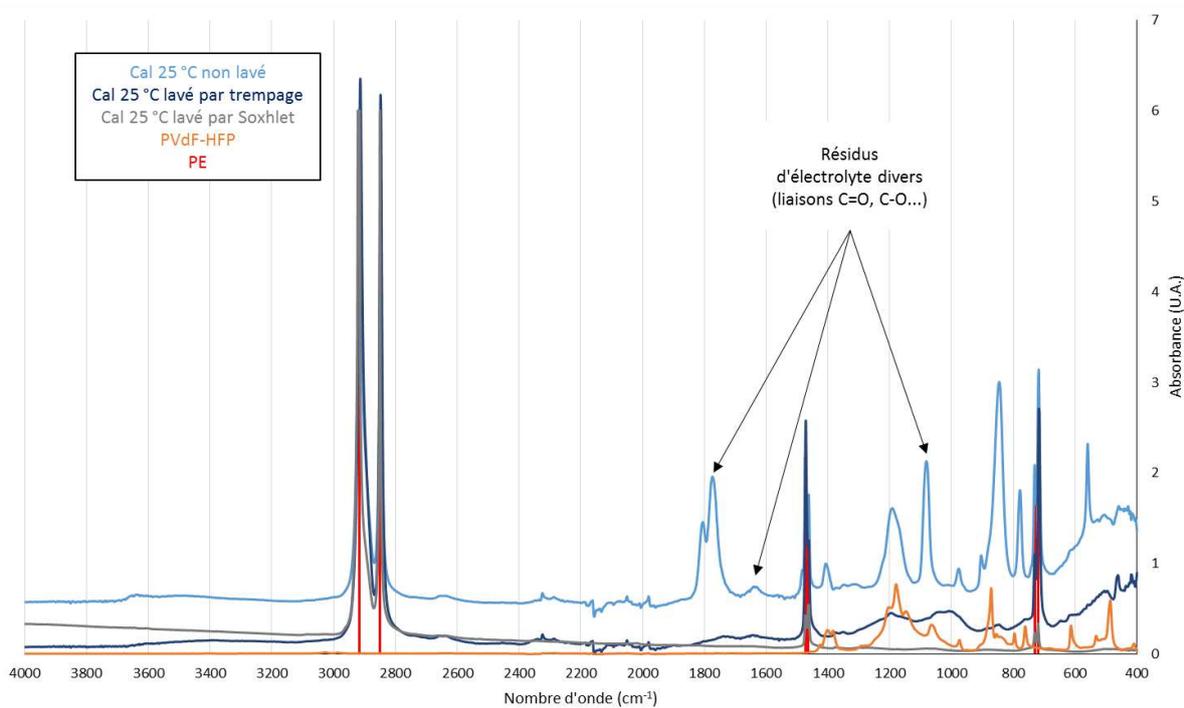


Annexe 8 : Thermogramme d'un film de PVdF-HFP (Solef® 21510) réalisé au laboratoire

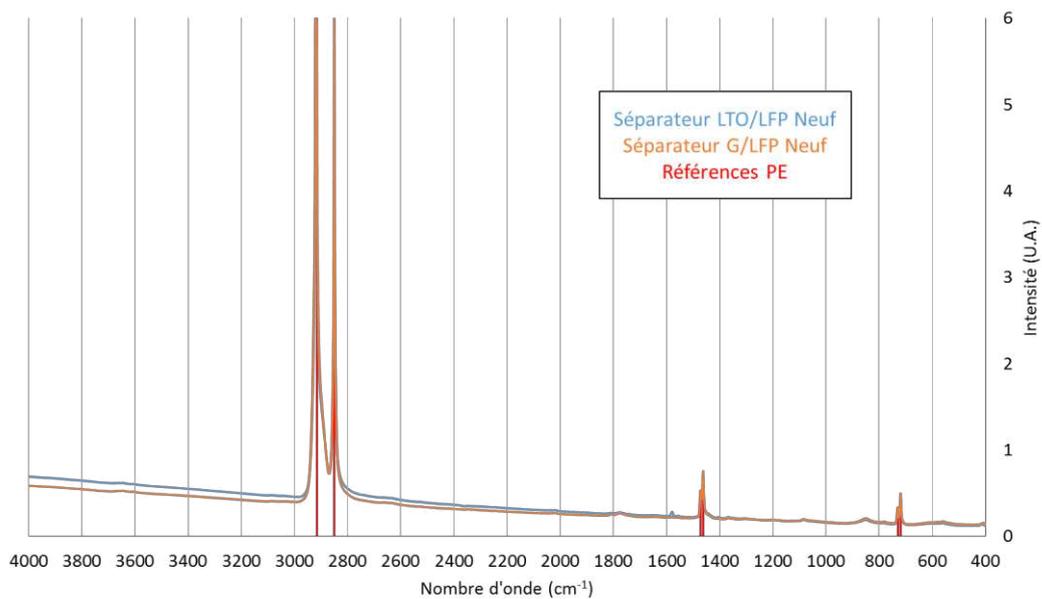
Annexe 9 : Spectres infrarouge des séparateurs neufs, non lavé, lavé par trempage et lavé par Soxhlet et comparés aux spectres IR des composés purs PVdF HFP (Solef® 21510) et PE (CAS N°9002-88-4)



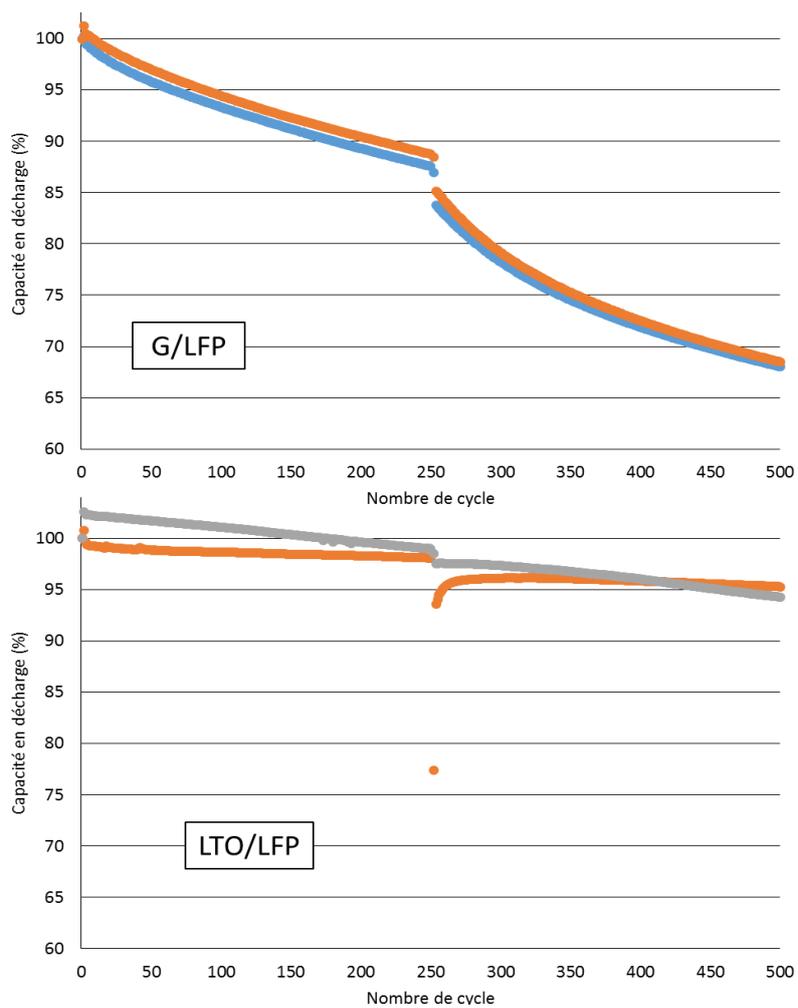
Annexe 11 : Spectres infrarouge des séparateurs Cal 45 °C non lavé des deux côtés, lavé par trempage et lavé par Soxhlet comparés au PVdF-HFP (Solef® 21510) et au PE (CAS N°9002-88-4)



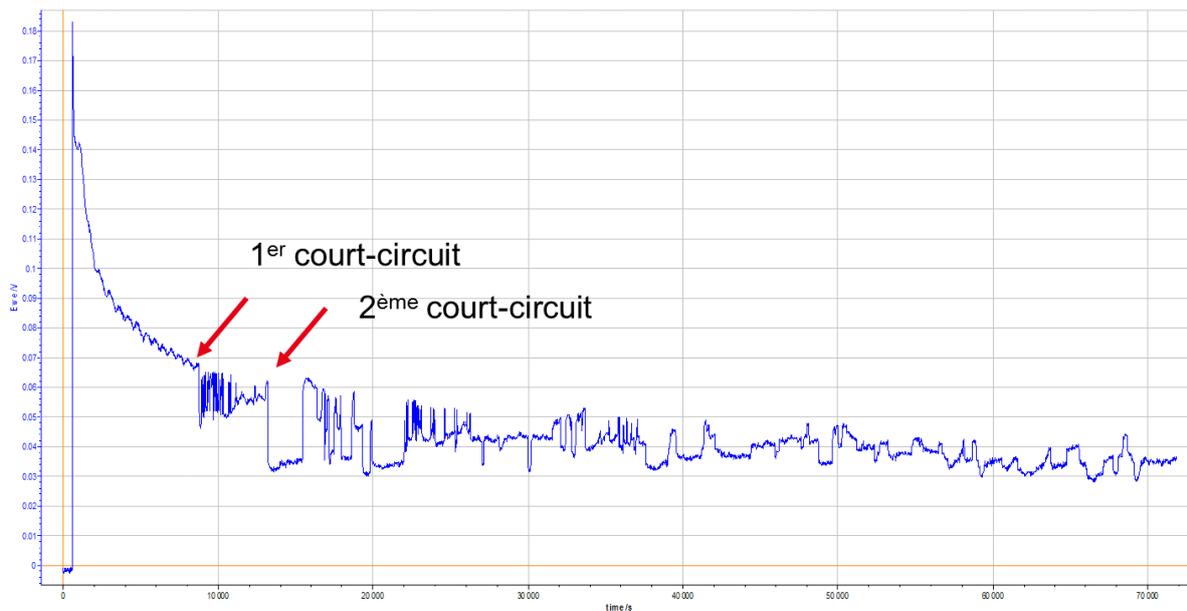
Annexe 10 : Spectres infrarouge des séparateurs Cal 25 °C non lavé, lavé par trempage et lavé par Soxhlet comparés au PVdF-HFP (Solef® 21510) et au PE (CAS N°9002-88-4)



Annexe 13 : Spectres infrarouge des séparateurs des cellules PHET G/LFP et LTO/LFP neuves comparés aux pics de référence du PE



Annexe 12 : Evolution des capacités en décharges des éléments G/LFP et LTO/LFP vieillies en cyclage



Annexe 14 : Exemple de courbe obtenue lors du test de poussée dendritique

Liste des figures

Introduction

Figure 1 : Comparaison des puissances et énergies spécifiques des différents types d'accumulateurs [2]	3
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---

Chapitre 1 :

Figure 1 : Schéma de principe d'une batterie Li-ion en charge et en décharge [11]	14
Figure 2 : Schémas de principe d'une batterie pleinement déchargée et pleinement chargée [11]....	15
Figure 3 : Historiques des différents modèles et explication proposés pour la structure de la SEI [20]	18
Figure 4 : Représentation schématique des électrodes positive et négative d'un élément Li-ion lors de l'étape de formation.....	19
Figure 5 : Carbonate de fluoroéthylène et sa décomposition en VC et HF [30]	20
Figure 6 : Croissance de la SEI et ses conséquences sur les performances de la cellule complète	24
Figure 7 : Mécanismes de formation du lithium plating dans différentes conditions [61].....	25
Figure 8 : Impact du vieillissement de l'électrode négative sur les performances de la cellule complète	27
Figure 9 : Impact du vieillissement de l'électrode positive sur les performances de la cellule complète	28
Figure 10 : Schéma qualitatif de la réaction en chaîne lors d'un emballement thermique	32
Figure 11 : Dendrite de Li sur Li Métal [81]	34
Figure 12 : Schéma de synthèse par voie sèche des séparateurs [84].....	36
Figure 13 : Cliché MEB de la porosité d'un séparateur commercial	36
Figure 14 : Schéma récapitulatif du processus d'oxydation des polymères et du rôle des antioxydants [101]	38
Figure 15 : Clichés MEB d'un séparateur commercial tri-couche PP/PE/PP [54].....	38
Figure 16 : Cliché MEB d'un séparateur commercial avec revêtement céramique	39
Figure 17 : Schéma de principe de la fonctionnalisation d'un séparateur PP [110]	41
Figure 18 : Schéma de principe du séparateur avec film de cuivre [119]	42
Figure 19 : Courbes en voltammétrie cyclique à gauche et en C-rate à droite [124]	43
Figure 20 : Comparaison entre compression, porosité, conductivité et capacité en décharge [52]	45

Figure 21 : Spectre FT-IR d'un séparateur PE après vieillissement à 90 °C pendant 4 h à 4,4 V [125] .	45
Figure 22 : Conditions de vieillissement et d'analyses [126]	46
Figure 23 : Images AFM de séparateurs vieillis [126].....	46
Figure 24 : Clichés MEB de séparateurs neuf (a) et vieilli (b) [127]	47
Figure 25 : Spectres de fluorescence de trois parties du séparateur [127]	48
Figure 26 : Spectres d'impédance de séparateurs à différents temps de vieillissement [127]	48

Chapitre 2 :

Figure 1 : Schéma introductif des techniques de caractérisation en volume et en surface utilisées, adaptation [1].....	63
Figure 2 : Images en tomographie X d'un élément 18650 (PHET G/LFP).....	64
<i>Figure 3 : Photos du démontage d'une pile bouton</i>	65
Figure 4 : Photos du démontage d'un élément pouch cell	66
Figure 5 : Photos des étapes du démontage d'un élément cylindrique 18650	67
Figure 6 : Schéma de principe d'un montage Soxhlet [4].....	68
Figure 7 : Equipement du test du Gurley et description de son mode de fonctionnement	71
Figure 8 : Courbes de traction et éprouvette H4	73
Figure 9 : Etapes des protocoles de charge et de décharge.....	77
Figure 10 : Schéma de l'assemblage d'une pile bouton complète.....	78
Figure 11 : Schéma de l'assemblage d'une pile bouton cale/cale pour mesure de la conductivité du système électrolyte/séparateur (a) et électrolyte seul (b)	80
Figure 12 : Schéma de l'assemblage d'une demi-pile bouton	83
Figure 14 : Formules chimiques des composés de l'électrolyte pour surcharge et poussée dendritique	85
Figure 13 : Schéma de la configuration des piles bouton en surcharge pour poussée dendritique.....	85
Figure 15 : Jauges de type rosette rectangulaire à 3 éléments 0 ° - 45 ° - 90 ° , les valeurs associées et l'orientation de la jauge sur la cellule	86
Figure 16 : Photographie du dispositif "Bat-box" pour les essais en surcharge.....	88

Chapitre 3 :

Figure 1 : Porosité, Gurley et tortuosité des séparateurs commerciaux testés en fonction de leur conductivité.....	97
Figure 2 : Schémas d'illustration de la déformation des pores (cas anisotrope).....	97

Figure 3 : Schémas récapitulatifs des propriétés des principales électrodes commerciales [3].....	99
Figure 4 : Schéma du protocole de vieillissement calendaire et de l'évolution du potentiel au cours du temps.....	101
Figure 5 : Capacités réversibles, pertes irréversibles de capacités et tensions finales des piles bouton G/NMC après vieillissement.....	101
Figure 6 : Capacités réversibles, pertes irréversibles de capacités et tensions finales des pouch cells G/NMC après vieillissement.....	101
Figure 7 : Analyses par GC-MS des électrolytes des pouch cells G/NMC vieillis dans différentes conditions.....	102
Figure 8 : Capacités réversibles, pertes irréversibles de capacités et tensions finales des piles bouton G/LFP après vieillissement.....	103
Figure 9 : Images AFM de la surface de séparateurs neuf et vieillis (échelle du scan en XY pour chaque image: 5 μm x 5 μm) et photographies des surfaces associées (diamètre du séparateur = 16,5 mm).....	108
Figure 10 : Spectres infrarouge des séparateurs PE neuf et vieillis côté NMC et graphite.....	108
Figure 11 : Spectres Raman des séparateurs PE neuf et vieillis côté Graphite et côté NMC.....	111
Figure 12 : Analyse quantitative des liaisons chimiques présentes des deux côtés des séparateurs neuf et vieillis.....	111
Figure 13 : Spectres du carbone 1s des deux côtés des séparateurs neuf et vieillis.....	114
Figure 14 : Performances en C-rate de piles bouton G/NMC avec séparateurs PE vieillis à 3,2 V, 3,7 V et 4,2 V à 60 °C (Courants des décharges successives indiqués en haut des points expérimentaux)	114
Figure 15 : Performances en C-rate de piles bouton avec séparateurs PE vieillis à 4,2 V à 45 °C, 60 °C et 75 °C.....	118
Figure 16 : PE seul et PE dans les deux électrolytes LP10 et LPX après 19 jours à 45°C.....	120
Figure 17 : Surfactants antioxydants phénoliques [32].....	120
Figure 18 : Photographie du côté d'un séparateur PE ou PP ayant vieilli face à l'électrode positive d'un système G/LFP ou G/NMC en condition calendaire à 100 % de SOC à 60 °C.....	120
Figure 19 : Schéma bilan des dégradations d'un séparateur vieilli en condition calendaire à haut potentiel.....	125

Chapitre 4 :

Figure 1 : Élément lithium-ion commercial neuf en cours de démontage.....	132
Figure 2 : Solvants et additifs présents dans les éléments commerciaux étudiés (formule, température de fusion et d'ébullition).....	133

Figure 3 : Thermogrammes des séparateurs neufs non lavé, lavé par trempage et lavé au Soxhlet .	135
Figure 4 : Motif de répétition du PVdF-HFP	136
Figure 5 : Performances en C-rate de piles bouton avec séparateur non lavé (avec couche de PVdF-HFP) et séparateur lavé par Soxhlet (sans couche de PVdF-HFP) (Deux piles par essai ont été réalisés pour confirmer la reproductibilité des résultats).....	137
Figure 6 : Clichés MEB de la surface et de la tranche du séparateur neuf non lavé	138
Figure 7 : Photos des différents séparateurs neuf et vieillis (côté NMC).....	140
Figure 8 : Thermogrammes des séparateurs Cal 45 °C non lavé et lavé au Soxhlet	141
Figure 9 : Clichés MEB des séparateurs neufs et Cal 45 °C non lavés et lavés au Soxhlet	143
Figure 10 : Conductivités des piles bouton avec séparateurs neufs ou vieillis en calendaire, non lavés ou lavés par Soxhlet	144
Figure 11 : Performances en C-rate de piles bouton avec séparateurs neuf et vieillis en calendaire non lavés.....	146
Figure 12 : Performances en C-rate de piles bouton avec séparateurs neuf et vieillis en calendaire lavés au Soxhlet.....	147
Figure 13 : Performances en C-rate de piles bouton avec séparateurs neuf et vieillis à 45 °C lavés au Soxhlet.....	149
Figure 14 : Contraintes et élongations à rupture des séparateurs neuf, Cal 45 °C et Cycl 45 °C lavés au Soxhlet.....	150
Figure 15 : Photos des séparateurs Cal 45 °C après 1 heure et 24 heures à 90 °C	151
Figure 16 : PVDF-HFP et PE seul et PVDF-HFP et PE dans les deux électrolytes LP10 et LPX après 19 jours à 45 °C.....	152
Figure 17 : Schéma réactionnel de la déshydrofluoration du PVdF-HFP [18].....	153
Figure 18 : Profils en tension des électrodes positives et négatives avec indication de l'état 100 % chargé.....	155
Figure 19 : Schéma récapitulatif des conséquences du vieillissement et du lavage sur un séparateur PE avec couche de PVdF-HFP	158

Chapitre 5 :

Figure 1 : Clichés MEB des électrodes positives et négatives pour G/LFP et LTO/LFP.....	166
Figure 2 : Molécules des solvants possibles des électrolytes neufs des cellules PHET 18650.....	167
Figure 3 : Thermogrammes des séparateurs neufs des cellules PHET 18650.....	167
Figure 4 : Clichés MEB de la surface et de la tranche des séparateurs neufs des cellules PHET 18650	168

Figure 5 : Images en tomographie X du milieu des cellules G/LFP avant démontage neuve et vieilles en cyclage ou en calendaire	170
Figure 6 : Photographies au démontage des électrodes et du séparateur des cellules PHET G/LFP neuve et vieilles en cyclage et en calendaire	170
Figure 7 : Courbes de décharge à C/10 des cellules neuve et vieilles et les dérivées associées.....	172
Figure 8 : Schémas des modes de dégradation au sein des cellules 18650 G/LFP vieilles.....	173
Figure 9 : Performances en C-rate de piles bouton avec séparateurs neuf et vieillis des cellules G/LFP	174
Figure 10 : Déformations principales E_p à gauche et E_q à droite, tensions (traits pleins) et températures et courants (pointillés) des cellules G/LFP neuve et vieilles au cours de leur test en surcharge.....	176
Figure 11 : Schéma du Current Interrupt Device (CID) [3].....	177
Figure 12 : Images en tomographie X du haut, du milieu et du diamètre (au niveau du trait pointillé rouge) des cellules G/LFP neuve et vieilles en cyclage ou en calendaire avant démontage mais après surcharge.....	178
Figure 13 : Tomographies du haut des cellules neuve et vieilles avant et après surcharge (languette de la borne positive surlignée en rouge).....	179
Figure 14 : Schéma du fonctionnement normal et anormal du CID présent sur les cellules étudiées	181
Figure 15 : Photos lors du démontage des électrodes et du séparateur de la cellule G/LFP neuve surchargée au début, au milieu et à la fin de l'enroulement	182
Figure 16 : Photos lors du démontage des électrodes et du séparateur de la cellule G/LFP cyclée surchargée au début, au milieu et à la fin de l'enroulement	183
Figure 17 : Photos lors du démontage des électrodes et du séparateur de la cellule G/LFP calendaire surchargée au début, au milieu et à la fin de l'enroulement.....	184
Figure 18 : Images en tomographie X du milieu des cellules LTO/LFP avant démontage neuve et vieilles en cyclage ou en calendaire	185
Figure 19 : Photographies au démontage du cœur de l'enroulement des électrodes et du séparateur des cellules PHET LTO/LFP neuve et vieilles en cyclage et en calendaire	186
Figure 20 : Déformations principales, tensions (traits pleins) et températures, courants (pointillés) des cellules LTO/LFP neuve et vieilles au cours de leur test en surcharge	189
Figure 21 : Photos lors du démontage des électrodes et du séparateur de la cellule LTO/LFP neuve, cyclée et calendaire surchargée au début, au milieu et à la fin de l'enroulement	192
Figure 22 : Temps de court-circuit des piles boutons avec séparateur Celgard 2400 neuf à différents régimes de courant	195

Figure 23 : Corrélation entre temps de Sand et temps de court-circuit à différents régimes de courant	197
Figure 24 : Temps de court-circuit des piles boutons avec séparateur G/LFP neuf et vieillis après application d'un courant de 0,3 mA.....	198
Figure 25 : Temps de court-circuit des piles boutons avec séparateur LTO/LFP neuf et vieillis après application d'un courant de 0,3 mA.....	199

Liste des tableaux

Chapitre 1 :

Tableau 1 : Modes de défaillances des batteries Li-ion, adaptation de [40]	23
Tableau 2 : Causes, effets et influences des réactions de dégradation à l'électrode négative carbonée, adaptation de [60].....	26

Chapitre 2 :

Tableau 1 : Techniques de caractérisation mises en œuvre pour le séparateur	69
Tableau 2 : Conditions des tests en demi-pile bouton.....	83

Chapitre 3 :

Tableau 1 : Données expérimentalement obtenues sur différents séparateurs neufs et comparées avec les valeurs fournies par le fabricant.....	95
Tableau 2 : Plan d'expériences de vieillissement	100
Tableau 3 : Valeurs de porosités et de Gurley mesurées sur séparateurs vieillis	105

Chapitre 4 :

Tableau 1 : Conditions de vieillissement des éléments commerciaux testés	139
Tableau 2 : Porosités mesurées par pycnométrie hélium des différents séparateurs neufs et vieillis en calendrier.....	142
Tableau 3 : Valeurs de Gurley mesurées pour les différents séparateurs neufs et vieillis en calendrier	143
Tableau 4 : Résultats de porosité et de Gurley pour les séparateurs neuf et vieillis à 45 °C lavés au Soxhlet.....	148
Tableau 5 : Concentration en HF après vieillissement des électrolytes pendant 19 jours	154

Chapitre 5 :

Tableau 1 : Présentation des principales caractéristiques des cellules commerciales 18650 d'après les données issues des fiches techniques des fabricants	165
Tableau 2 : Proportions des espèces présentes dans les électrolytes neufs des éléments PHET 18650	166
Tableau 3 : Description du protocole de caractérisation affilié à chaque cellule vieillie et leur SOH après vieillissement	169
Tableau 4 : Quantité de chaque élément présent dans les électrolytes des cellules G/LFP neuve et vieilles	171
Tableau 5 : Résultats des électrodes LFP après test en demi-pile réalisé sur deux piles bouton	172
Tableau 6 : Valeurs mesurées des porosités et des Gurley des séparateurs neuf et vieillis lavés au Soxhlet des cellules G/LFP	174
Tableau 7 : Valeurs des déformations (E_p) à l'ouverture de l'évent ainsi que les températures de peau et les taux de surcharge associés et les températures maximales atteintes pour les cellules Neuve, Cycl et Cal	180
Tableau 8 : Composition de l'électrolyte des cellules LTO/LFP neuve et vieilles	187
Tableau 9 : Résultats des électrodes positives et négatives des cellules vieilles en cyclage et en calendrier obtenus en demi-pile (valeurs moyennées sur 2 piles)	187
Tableau 10 : Valeurs mesurées des porosités et des Gurley des séparateurs neuf et vieillis lavés au Soxhlet des cellules LTO/LFP	188
Tableau 11 : Bilan du test de surcharge	190
Tableau 12 : Nombre de courts-circuits après une ou deux heures de charge	198