



HAL
open science

Modélisation cinétique de la spectroscopie d'impédance électrochimique de cellules Li-ion

David Gruet

► **To cite this version:**

David Gruet. Modélisation cinétique de la spectroscopie d'impédance électrochimique de cellules Li-ion. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS401 . tel-02885982

HAL Id: tel-02885982

<https://theses.hal.science/tel-02885982>

Submitted on 1 Jul 2020

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.

Sorbonne Université

Ecole doctorale 388 – Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) / Groupe Renault

Modélisation Cinétique de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique de Cellules Li-ion

Par David GRUET

Thèse de doctorat d'Electrochimie

Dirigée par Vincent VIVIER

Présentée et soutenue publiquement le 23 Novembre 2018

Devant un jury composé de :

HUBIN Annick	Professeur	Rapporteur
BOUCHET Renaud	Professeur	Rapporteur
SAUVANT-MOYNOT Valérie	Chef de Département	Examinatrice
SALANNE Mathieu	Professeur	Président du Jury
SICSIC David		Encadrant Entreprise
VIVIER Vincent	Directeur de Recherche	Directeur de thèse

Plan de thèse

Introduction Générale	17
Chapitre 1 – Etat de l’art	21
Chapitre 2 – Développement du modèle d’impédance pour une électrode poreuse	75
Chapitre 3 – Influence de la SEI sur la réponse en impédance	125
Chapitre 4 – Détermination de paramètres cinétiques et ajustement des diagrammes d’impédance expérimentaux	159
Conclusions et Perspectives	223
Annexe	231



Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Vincent Vivier, pour son accompagnement tout au long de mon projet de thèse. Pour certains projets de thèse, le directeur de thèse s'assure simplement que le travail du doctorant suit son cours, ce qui n'a pas été mon cas. Vincent a porté un réel intérêt pour mon travail et je l'en remercie. Je le remercie car il a toujours su se rendre disponible pour m'aider, m'écouter, me proposer des solutions lorsque je me retrouvais dans des impasses. Je le remercie pour tout ce qu'il m'a appris, que ce soit scientifiquement sur l'électrochimie, sur l'impédance ou humainement comme pour prendre confiance dans ses résultats et savoir les valoriser, mais également pour sa bienveillance tout au long de la thèse.

Ensuite j'aimerais remercier mes autres encadrants, à commencer par David Sicsic. C'est David qui m'a proposé le sujet de thèse lorsque je n'étais encore qu'en stage de fin d'études chez Renault. Si je suis où j'en suis aujourd'hui, c'est en grande partie grâce à lui. Je tiens à le remercier pour son accompagnement tout au long de ces trois années de thèse. Malgré un emploi du temps souvent chargé, il a fait de son mieux pour respecter les engagements qu'implique l'encadrement d'une thèse. Après David, j'aimerais remercier Ivan Lucas pour son implication dans mon projet de thèse. Même si Ivan a suivi d'un peu plus loin ma thèse, il a toujours été présent aux différentes réunions d'avancement, il a toujours eu de bonnes idées pour faire face aux divers problèmes que je rencontrais. Je tiens à le remercier également car il a été d'une très grande aide pour l'écriture des différents articles qui ont découlés de cette thèse mais également pour son aide sur le manuscrit. Enfin, j'aimerais remercier Bruno Delobel. C'est avec Bruno que tout a commencé, c'était mon tuteur de stage de fin d'études à l'époque. C'est Bruno qui m'a présenté à David pour la thèse. C'est lui qui a fini de me convaincre de faire une thèse, et je ne regrette pas de l'avoir écouté. Merci Bruno. Même s'il a suivi ma thèse de plus en plus loin au fur et à mesure que celle-ci avançait, je tiens à le remercier pour ses idées, ses propositions et tout ce qu'il m'a appris sur les batteries Li-ion.

J'aimerais remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler, échanger ou débattre sur divers sujets tout au long de ma thèse. J'espère que je ne vais oublier personne.

Du côté laboratoire, j'aimerais remercier Mireille Turmine. Toujours disponible, toujours prête à se plier en 4 pour nous aider, c'est grâce à Mireille qu'une partie importante des résultats expérimentaux de cette thèse a été obtenue. Merci également pour les différentes discussions et débats que l'on a pu avoir qu'ils soient d'ordre scientifique ou non (respect des vitesses sur une autoroute, par exemple – on a presque plombé l'ambiance sur le retour de Nancy). J'aimerais remercier Françoise Pillier et Stéphanie Delbrel pour les superbes images MEB que j'ai pu obtenir, Axel Desnoyers pour les différentes cellules électrochimiques qu'il a fabriquées, Florence Billon, une des seules permanentes à manger régulièrement avec nous les non-permanents, ainsi que Martine Chaduc et Isabelle Lefebvre pour les innombrables commandes de bouteille d'Argon que j'ai dû passer. Enfin je tiens à remercier chaleureusement Carlos Sanchez, que je considère désormais comme un ami. Je le remercie pour les différentes discussions que l'on a eu que ce soit sur le football (pour rappel, la France est championne du monde, 2 fois), sur la politique, à propos de l'Espagne ou sur la recherche et les thèses. On n'a pas forcément les mêmes opinions mais c'est justement ça qui est intéressant.

Du côté entreprise, j'aimerais remercier en premier David Leray, l'homme qui fait tout, toujours disponible, toujours à voir les choses de manière positive, à relativiser. Merci David pour tout ce que tu m'as apporté, pour nos discussions autour de la boîte à gant et puis aussi pour notre mission annuelle estivale, secrète. La deuxième personne de l'équipe que je voudrais remercier est Mohamed Chakir. Merci pour ton franc-parler, tes remarques sans détours. A première vue, cela peut déstabiliser, mais avec le temps, j'ai compris que c'était pour nous faire progresser scientifiquement, qu'on se devait d'acquérir une certaine rigueur dans notre travail. Je souhaiterais ensuite remercier mes autres collègues Renault, Pierre Tran-Van, chef d'équipe, Lucas Sannier, qui a malheureusement changé d'équipe depuis, Nicolas Besnard, Nathalie Delpuech, pour les pistes qu'ils ont pu me donner sur les tests expérimentaux, Philippe Gyan et Thierry Touret.

Maintenant je souhaite remercier toute la famille des « jeunes » qui s'est formée autour de moi tout au long de cette thèse. Je remercie Fousseno, Bachir, Claire, Andrea de notamment m'avoir intégré facilement et rapidement dans l'équipe Renault au début de ma thèse. Et pour bien plus aussi. Je remercie plus particulièrement la Team, Tuan-tu, qui m'a impressionné par sa volonté et sa force mentale, Yoan, le plus grand des tchatteurs, Gwenaëlle, accroche toi il ne te reste plus qu'un an, et Adrien, vrai globetrotteur mais vrai ami aussi. Et, arrivée plus récemment, je remercie Caroline pour ta bonne humeur et tes encouragements. Côté LISE, nous nous sommes

croisés avec certains, avec d'autres nous avons avancé ensemble. Je vais remercier d'abord ceux avec qui j'ai partagé les salles 310 puis 201 : Caio, le chanteur brésilien véritable fan de Zaz, Stéphane, l'infatigable marathonnier, Marie, t'inquiète un jour t'arriveras à faire une microélectrode, Maurilio, qui a appris plus vite le Français que n'importe qui, et enfin Guillaume, pour nos discussions scientifiques mais surtout pour nos craquages et nos blagues qui ne font rire que nous. Et bien entendu je remercie tous les autres, Wanli alias Jack, Simon R., Thomas, Blanca, Elise M., Elise D., Salma, Nesrine, Hajar, Rita, Antoine, Lin, Sophie et Salvador.

Pour finir, je tiens à remercier mes amis et ma famille qui m'ont soutenu, encouragé et motivé tout au long de ces quatre ans même si mon travail reste quelque peu mystérieux pour eux. Je veux remercier plus particulièrement ma mère et mon beau-père car ce sont les premiers à m'avoir encouragé à faire une thèse. Mes derniers remerciements seront pour ma copine qui m'a épaulée, qui me remotivait dans les moments de doute mais surtout qui m'a supportée pendant ces trois années.



Liste des abréviations

Al	Aluminium
BCD	Battery Capacity Determination
<i>c.-à-d</i>	c'est-à-dire
C	Carbone
Cd	Cadmium
CEE	Circuit Electrique Equivalent
CE	Contre-Electrode (Counter Electrode)
CMC	Carboxymethyl cellulose
CPE	Elément à Phase Constante
Cu	Cuivre
CV	Voltampérométrie Cyclique
DEC	Carbonate de Diéthyle
DMC	Carbonate de Diméthyle
EC	Carbonate d'Ethylene
EMC	Carbonate d'Ethylméthyle
F	Fluor
Ferri/Ferro	Couple redox Ferricyanure/Ferrocyanure
FEM	Méthode des Eléments Finis
HF	Acide Fluorhydrique
H ₂ O	Eau
Im(X)	Partie Imaginaire de la variable X
KCl	Chlorure de Potassium
LBM	Laboratoire des BioMolécules
LCO	LiCoO ₂
LFP	LiFePO ₄
Li	Lithium
LiAsF ₆	Hexafluoroarsenate de lithium
LiBF ₄	Tetrafluoroborate de lithium
LiClO ₄	Perchlorate de lithium
Li ₂ CO ₃	Carbonate de lithium

Liste des abréviations

LiF	Fluorure de lithium
Li ₂ O	Oxyde de lithium
LiPF ₆	Hexafluorophosphate de lithium
LiSO ₃ CF ₃	Triflate de lithium
LMO	LiMn ₂ O ₄
LTO	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂
MEB	Microscope électronique à balayage
MF	Moyennes Fréquences
MH	Métal Hydrure
Mn	Manganèse
m/m	Rapport massique
Ni	Nickel
NMC	LiNi _x Mn _y Co _z O ₂
OCP	Potentiel de circuit ouvert
P2D	Pseudo 2-dimensionnal
PC	Carbonate de Propylène
PF5	Pentafluorure de phosphore
PITT	Technique de titrage intermittente potentiostatique
ppm	partie par million
Pt	Platine
R	Groupe organique qui dépend du solvant
REF	Electrode de Référence
Re(X)	Partie réelle de la variable X
SBR	Styrene-Butadiene Rubber
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
SoC	Etat de charge (State of Charge)
TLM	Modèle à Ligne de Transmission
VC	Carbonate de Vinylène
VE	Véhicule Electrique
V ₂ O ₅	Oxyde de Vanadium (V)
vol.	Rapport volumique

Liste des abréviations

WE	Electrode de travail (Working Electrode)
%m	Pourcentage massique



Liste des symboles

a_v	Surface active spécifique, m^{-1}
A	Surface de l'électrode, m^2
c	Concentration, mol/m^3
c_i	Concentration de l'espèce i , mol/m^3
c_e	Concentration de l'électrolyte, mol/m^3
c_s	Concentration moyenne au sein de la phase solide, mol/m^3
c_s^{surf}	Concentration à la surface de la particule, mol/m^3
c_{SEI}	Concentration au sein de la SEI, mol/m^3
C	Capacité, F/cm^2
C_{dl}	Capacité de double couche, F/cm^2
C_{th}	Charge électrique théorique, mAh/g
\mathcal{D}_{ij}	Coefficient de diffusion décrivant l'interaction entre les espèces i et j , cm^2/s
D_i	Coefficient de diffusion de l'espèce i , cm^2/s
$D_{i,eff}$	Coefficient de diffusion effectif de l'espèce i , cm^2/s
D_e	Coefficient de diffusion du lithium dans l'électrolyte, cm^2/s
D_s	Coefficient de diffusion du lithium dans la phase solide, cm^2/s
D_{SEI}	Coefficient de diffusion du lithium au sein de la SEI, cm^2/s
f	Fréquences, Hz
f_A	Coefficient d'activité
F	Constante de Faraday, C/mol
i_1	Densité de courant dans la phase solide, A/cm^2
i_2	Densité de courant dans l'électrolyte, A/cm^2
i_0	Densité de courant d'échange, A/cm^2
i_n	Densité de courant à l'interface électrode/électrolyte, A/cm^2
i_n	Densité de courant au sein de la SEI, A/cm^2
I	Densité de courant totale
I_{peak}	Courant de pic, A

Liste des symboles

j_n	Flux à travers l'interface électrode/électrolyte, mol/m ² /s
k	Constante de vitesse de réaction
L	Inductance, H
l_p	Longueur du pore, m
$m_{graphite}$	Masse de graphite, g
M	Masse molaire, g/mol
n	Nombre d'électrons échangés
N_i	Flux de l'espèce i , m/s
N	Nombre de particules
Q	Capacité du CPE, s ^{α} / Ω /cm ²
Q_c	Quantité de charge, As
R	Constante universelle des gaz parfaits, J/mol/K
R	Résistance, Ω
R_s	Rayon d'une particule, m
R_{SEI}	Rayon de la SEI, m
R_e	Résistance d'électrolyte, Ω
R_{ct}	Résistance de transfert de charge, Ω
s_i	Nombre stœchiométrique de l'espèce i
S	Section du pore, m ²
t	Temps, s
t_i	Nombre de transport de l'espèce i
T	Température, K
$T_{ebullition}^\circ$	Température d'ébullition, °C
T_{fusion}°	Température de fusion, °C
U	Potentiel, V
U^θ	Potentiel standard, V
U_{ref}^θ	Potentiel standard de l'état de référence, V
v_i	Vitesse de l'espèce i , m/s
v_b	Vitesse de balayage, V/s
V_{rms}	$U/\sqrt{2}$
$V_{graphite}$	Volume de graphite, m ³

$V_{particule}$	Volume d'une particule de graphite, m ³
W_a	Impédance de Warburg, Ω
\bar{X}	Terme continu
\tilde{X}	Composante variable
z_i	Charge de l'espèce i
Z	Impédance, Ω
Z_e	Impédance résiduelle du circuit électrique extérieur, Ω
$Z_{solution}$	Impédance de l'électrolyte, Ω
Z_{neg}	Impédance de l'électrode négative, Ω
Z_{pos}	Impédance de l'électrode positive, Ω
Z_{CPE}	Impédance du CPE, Ω
Z_{sp}	Impédance d'une particule unique, Ω
Z_{pe}	Impédance d'une électrode poreuse, Ω
Z_{sp+SEI}	Impédance d'une particule entourée de SEI, Ω
α	Coefficient du CPE
α_a, α_c	Coefficients de transfert
η	Surtension, V
ω	Pulsation, rad/s
φ	Déphasage, rad
φ_1	Potentiel de la phase solide, V
φ_2	Potentiel de l'électrolyte, V
φ_{SEI}	Potentiel de la SEI, V
μ_i	Potentiel électrochimique de l'espèce i, J/mol
δ	Épaisseur de l'électrode, m
δ_{SEI}	Épaisseur de la SEI, m
ρ	Résistivité de l'électrolyte, Ωm
τ	Tortuosité
ε_i	Fraction volumique de l'espèce i
ε_e	Fraction volumique d'électrolyte (porosité)
ε_s	Fraction volumique de carbone conducteur
ε_b	Fraction volumique de liant

ϵ_a	Fraction volumique de particule active
θ_s	Site de réaction
κ_i	Conductivité de l'espèce i , S/m
$\kappa_{i,eff}$	Conductivité effective de l'espèce i , S/m
κ_e	Conductivité de l'électrolyte, S/m
κ_s	Conductivité de la phase solide, S/m
κ_{SEI}	Conductivité au sein de la SEI, S/m
$\frac{\partial U}{\partial c_s}$	Variation de l'OCP en fonction de la concentration dans la phase solide, Vm ³ /mol

Liste des indices

e	electrolyte
s	solide
n	normal
eff	efficace
a	matériau actif
b	liant
1	Phase solide
2	Phase liquide

Introduction Générale

Le contexte actuel autour du réchauffement climatique a nécessité une prise de conscience collective, à toutes les échelles, c'est-à-dire du citoyen lambda avec tri des déchets jusqu'aux plus grandes entreprises par rapport à leurs émissions de gaz à effets de serre. Dans ce contexte, les grandes entreprises automobiles ont été particulièrement ciblées et une politique de réduction des émissions de gaz de leur véhicule a, petit à petit, été mise en place. Par exemple, la réglementation européenne sur les émissions de CO₂ par les véhicules particuliers a fixé comme objectif des émissions inférieures à 95 g de CO₂/km pour les véhicules neufs d'ici 2020 (la norme de 2015 était de 130 g de CO₂/km). Ces nouvelles normes relativement contraignantes ont motivé certaines entreprises à se lancer dans le développement du Véhicule Electrique (VE). C'est le cas de Renault qui s'est lancé dans le développement du VE avec notamment la ZOE Phase 2 présentée début Octobre 2016 avec une autonomie de 400 km pour une charge.

En effet, le VE est jusqu'à présent la meilleure solution pour répondre aux problèmes de réchauffement climatique, de qualité de l'air et de dépendance énergétique. L'objectif de Renault est de faire en sorte que chacun puisse bénéficier d'une voiture écologiquement plus responsable (sans émissions de gaz à effet de serre, de gaz d'échappement) tout en conservant les performances, la sécurité et pour un prix acceptable. Renault est la première entreprise automobile à avoir réalisé une commercialisation du VE à l'échelle mondiale à un prix abordable. Le pari du VE devrait révolutionner et bousculer la mobilité des automobilistes dans les différentes villes du monde. Pour les véhicules électriques, il existe différentes approches parmi lesquelles la technologie Li-ion, connue pour être des plus performantes, a été choisie par Renault.

En effet, pour un essor important, les batteries des VE doivent remplir un cahier des charges contraignant. La première obligation concerne leur durée de vie : ces batteries doivent être capables de résister à plusieurs milliers de cycles à température ambiante pour les applications haute énergie. Cependant, en cours de fonctionnement, les batteries Li-ion sont le siège de divers phénomènes de dégradation qui diminuent leurs performances. Ainsi, la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu pendant le fonctionnement et le vieillissement des batteries est essentielle afin d'améliorer la durabilité et la fiabilité de leurs performances.

L'utilisation de l'outil mathématique est un atout essentiel pour modéliser les performances d'une batterie qu'elle soit en début, milieu ou fin de vie. La modélisation permet aussi d'élucider les phénomènes de dégradation et d'estimer l'état de santé de la batterie.

Une analyse de la littérature montre que de très nombreuses études ont été menées autour de la modélisation électrochimique des batteries Li-ion. Le premier modèle comprenant deux électrodes composites et un séparateur a été présenté par Fuller à partir des travaux initiaux de Newman sur les électrodes poreuses. Ces modèles sont très utilisés dans le cas de charges et décharges galvanostatiques complètes. En revanche, ils se révèlent assez limités lorsqu'ils sont appliqués à des analyses de résultats obtenus par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). Bien que cette technique soit très répandue dans le domaine de la corrosion où son utilisation permet de caractériser de manière efficace les systèmes électrochimiques étudiés, la SIE est également utilisée dans le domaine des batteries Li-ion mais avec une interprétation qui s'avère plus compliquée et contestable, notamment à cause des électrodes poreuses au sein des batteries et d'une mesure à deux électrodes qui compliquent notablement l'interprétation de la réponse en impédance. La littérature concernant la modélisation de la SIE pour les batteries Li-ion est aussi très vaste, mais comme l'interprétation de la SIE est compliquée, la modélisation de la SEI est la plupart du temps mal maîtrisée. En effet, l'utilisation des circuits électriques équivalents (CEE) est largement répandue pour modéliser la SIE mais avec cette approche, il est difficile de faire un lien avec les phénomènes physico-chimiques intervenant et les paramètres électriques utilisés. Ainsi, il semble plus judicieux de modéliser la SIE directement à l'aide des équations régissant les différents phénomènes physico-chimiques intervenants au niveau des électrodes au sein de la batterie Li-ion que l'on peut retrouver dans le modèle de Newman.

Cependant, pour effectuer une modélisation la plus proche de la réalité possible, il est également nécessaire de déterminer expérimentalement des paramètres physiques (tels que la densité de courant d'échange ou le coefficient de diffusion des ions lithium) afin de réduire le nombre de paramètres du modèle de Newman jugé trop important par certains. Cette détermination expérimentale doit être des plus précises possible afin de développer un modèle puissant. Pour cela, il est possible d'utiliser la microélectrochimie, l'idée étant de faire des mesures d'électrochimie à l'échelle micrométrique : des mesures d'électrochimie sur une particule unique de graphite ou sur une faible quantité de grains dans des conditions idéales (sans additifs).

Les objectifs de ce projet de recherche résident dans le développement de ces deux derniers points. Le but principal est d'établir un modèle physico-chimique permettant une meilleure compréhension des spectres d'impédance tout en s'affranchissant de l'utilisation des CEE. Développer un modèle prenant en compte toutes les caractéristiques de l'électrode poreuse, paramètres géométriques et paramètres de transport/cinétiques, pourrait également mener vers un modèle prédictif permettant de gagner énormément de temps sur la fabrication des électrodes, par exemple. Ensuite, le nombre important de paramètres d'entrée nécessaires au modèle le rend moins robuste. Ces paramètres, qui proviennent du modèle de Newman, sont le plus souvent ajustés ou supposés. Afin d'augmenter la précision du modèle, nous nous concentrerons sur la détermination des paramètres cinétiques du matériau d'électrode grâce à une technique de microélectrochimie.

Le chapitre 1 est une étude bibliographique sur la batterie Li-ion, ses composants (électrode négative, électrode positive et électrolyte) ainsi que sur les phénomènes de vieillissement dont elle est sujette. Une introduction à l'impédance est également présentée. Nous expliquons pourquoi les mesures d'impédance sont difficiles sur les systèmes de batteries et nous introduisons les modèles d'impédance existants aussi bien pour le fitting que pour la compréhension de l'impédance. Pour finir, deux techniques de microélectrochimie sont présentées. Le Chapitre 2 présente le modèle de Newman utilisé comme base au modèle d'impédance qui est introduit dans une seconde étape. La relation entre l'état de charge de la batterie (appelé plus communément State of Charge, SoC) est proposée. L'influence de différents paramètres sur la réponse en impédance d'une électrode poreuse est ensuite étudiée avant d'introduire le principe de « porosité optimale ». Le Chapitre 3 prend en compte l'influence de la Solid Electrolyte Interphase (SEI) dans le modèle d'impédance utilisé. La détermination des différentes constantes de temps est effectuée afin d'améliorer la compréhension du spectre d'impédance. Le Chapitre 4 est consacré à la partie expérimentale de la thèse avec la présentation des résultats obtenus sur le graphite à l'aide de la microélectrode à cavité. Il est également présenté des résultats d'impédance effectués sur des piles boutons dites symétriques. Enfin, une conclusion est présentée avec les différentes avancées réalisées au cours de ce travail ainsi que les perspectives qui en découlent.



Chapitre 1
-
Etat de l'art

I – Les batteries Li-ion	25
I.1 – Introduction sur les batteries	27
I.2 – Les batteries Li-ion	27
I.3 – L’électrode négative.....	30
I.3 – L’électrode positive	33
I.4 – L’électrolyte	35
I.4.1 – Les sels de lithium	35
I.4.2 – Les solvants organiques	37
I.4.3 – Les additifs	38
I.5 – Les phénomènes de vieillissement.....	38
I.5.1 – La couche de passivation « Solid Electrolyte Interphase »	39
I.5.2 – Le dépôt de Lithium métal : « Lithium Plating »	41
I.5.3 – Evolution structurale des matériaux actifs	42
II – La Spectroscopie d’impédance électrochimique.....	42
II.1 – Principe	42
II.2 – Représentations de l’impédance.....	44
II.3 – La spectroscopie d’impédance électrochimique appliquée aux batteries	44
II.3.1 – Demi-Pile	45
II.3.2 – Mesure trois électrodes	46
II.2.3 – Cellules Symétriques	47
III – Les modèles d’impédance.....	49
III.1 – Les Circuits Electriques Equivalentes (CEE).....	50
III.2 – Le “Transmission Line Model” (TLM)	53
III.3 – Les modèles d’impédance « physicochimiques »	55
III.4 – Dispersion des paramètres d’entrée du modèle	57
IV – Les techniques de micro-électrochimie	60
IV.1 – Mesure sur une particule unique	60
IV.2 – La microélectrode à cavité	62
V – Objectifs de la thèse	64

I – Les batteries Li-ion

Les batteries basées sur les technologies au lithium (Li-ion et Li-métal) ont été plébiscitées ces dernières années car elles possèdent des caractéristiques très intéressantes en termes de stockage d'énergie. En effet, elles présentent des densités d'énergie plus importantes que les batteries au plomb, Ni-Cd et Ni-MH (Figure 1.1). Bien que les batteries Li-métal aient potentiellement des densités d'énergie plus importantes, les batteries Li-ion sont réputées plus sûres. En effet, lorsqu'elles sont utilisées avec un électrolyte liquide, des dendrites peuvent se former à la surface de l'électrode de lithium métal pouvant mener à un échauffement et possiblement à une explosion de la batterie à cause des électrolytes utilisés, très inflammables.. Afin de parer à cette défaillance, il a été proposé d'utiliser des polymères conducteurs d'ions lithium. Cependant cette solution induit une utilisation de la batterie à des températures de l'ordre de $\sim 70^{\circ}\text{C}$. Ceci rend l'utilisation de ce type de système compliquée pour des applications automobiles sauf pour des applications spécifiques d'autopartage comme AutoLib qui a remporté un franc succès lors de son lancement en région parisienne.

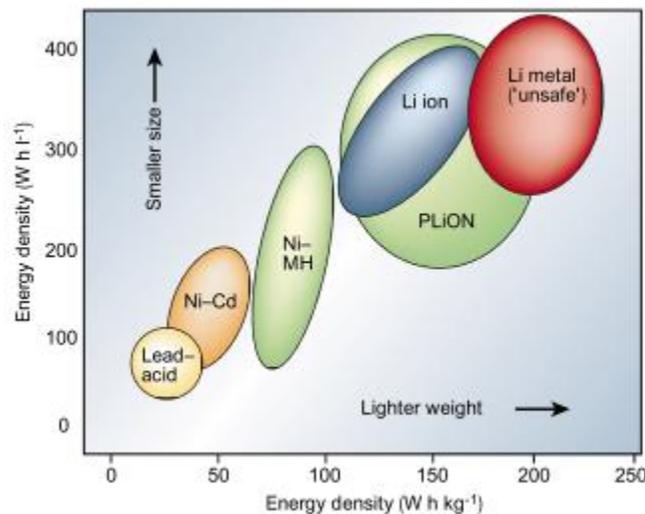


Figure 1.1. Diagramme de Ragone [1]

Depuis leur invention par Sony au début des années 1990 [2, 3], les batteries Li-ion ont été très largement développées et utilisées pour des petits appareils électroniques comme les téléphones portables ou les ordinateurs portables. La baisse du coût due aux investissements toujours plus importants et les caractéristiques énergétiques de ces batteries ont ainsi permis de rendre crédible leur utilisation pour des applications automobiles.

La recherche dans le domaine des batteries Li-ion se concentre sur le développement de système avec des densités d’énergie et de puissance encore plus élevées et des durées de vie plus importantes. Dans ce but, la majorité des efforts de ces dernières années s’est concentrée sur :

- Le développement de nouveaux matériaux aussi bien pour l’électrode négative (principalement des composés carbonés et des oxydes de métaux de transition [4, 5]) que pour l’électrode positive (oxydes de métaux de transition [6-9], matériaux polyanioniques [10]). En effet, l’objectif est d’obtenir des matériaux permettant aux systèmes Li-ion d’avoir des densités de puissance et d’énergie toujours plus élevées à moindre coût pour un volume optimisé. Cependant cela dépendra principalement du prix et de la rareté du matériau considéré comme le montre la Figure 1.2.

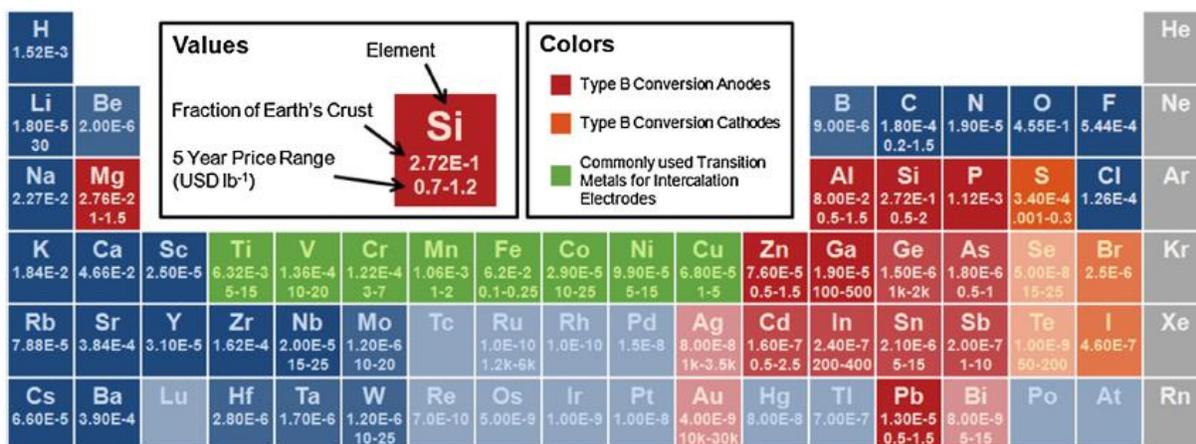


Figure 1.2. Disponibilité et prix des éléments susceptibles d’être utilisés en tant que matériau d’électrode [5]

- Le développement d’électrolyte plus performants (liquides ioniques, électrolytes polymères, solides inorganiques), c’est-à-dire possédant une stabilité électrochimique et une conductivité ionique élevées.

En effet, les batteries Li-ion sont des systèmes complexes et les propriétés des matériaux d’électrodes (notamment les propriétés surfaciques) mais aussi celles de l’électrolyte sont cruciales pour la performance finale du système.

I.1 – Introduction sur les batteries

On distingue deux types de système électrochimique : les accumulateurs primaires et les accumulateurs secondaires. Pour le premier, plus communément appelé piles, l’énergie électrochimique est irréversiblement transformée en énergie électrique alors que pour le deuxième, plus communément appelé batterie, il est possible d’utiliser l’électricité pour effectuer les réactions inverses.

Un système électrochimique est constitué de deux électrodes, une électrode négative et une électrode positive, ainsi que d’un séparateur imprégné d’électrolyte (Figure 1.3). Le séparateur imbibé est indispensable car il permet de réduire au maximum la distance entre les deux électrodes, ce qui permet de diminuer la résistance d’électrolyte, tout en évitant les courts-circuits internes.

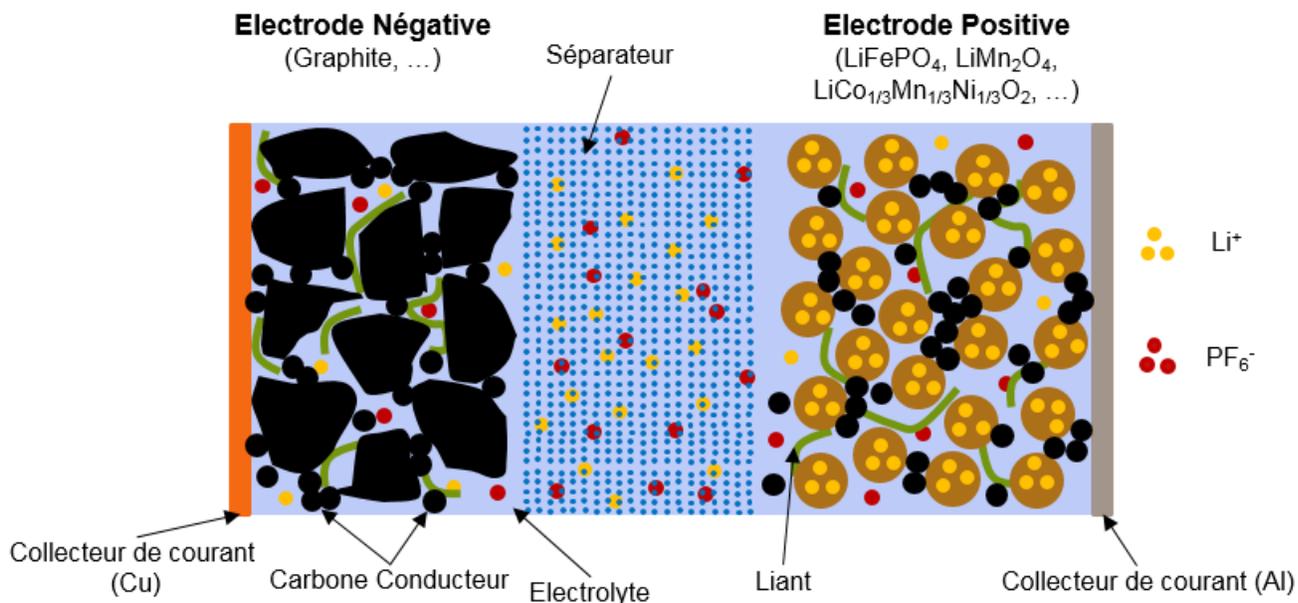


Figure 1.3. Composition d'une batterie Li-ion

I.2 – Les batteries Li-ion

Les batteries Li-ion suivent le principe dit de « Rocking Chair » dans lequel les ions lithium vont et viennent entre l’électrode positive et l’électrode négative pendant le fonctionnement de la batterie. Les matériaux d’électrodes sont des matériaux d’insertion qui se comportent comme réseaux hôtes pour les ions lithium (Figure 1.4).

Electrode négative - Le matériau actif le plus répandu pour l’électrode négative est le graphite. Il est capable d’intercaler le lithium à des potentiels compris entre 0,2 V et 0 V vs. Li^+/Li , proche du potentiel du lithium métallique. D’autres matériaux peuvent être utilisés comme $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) mais la tension de cellule et la densité d’énergie obtenues sont alors plus faibles [5].

Electrode Positive - On utilise plutôt des métaux de transition comme matériau actif. C’est un oxyde de métal lithié LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$), LiMn_2O_4 , LiFePO_4 . L’intercalation du lithium dans ces composés se fait à des potentiels élevés, autour de 4 V vs. Li^+/Li . Le matériau le plus utilisé est LiCoO_2 , qui possède une capacité spécifique de 155 mAh/g. L’utilisation du matériau polyanionique LiFePO_4 est possible mais il possède une densité de puissance plus faible (à cause de sa faible conduction électronique et du faible coefficient de diffusion du lithium [10]).

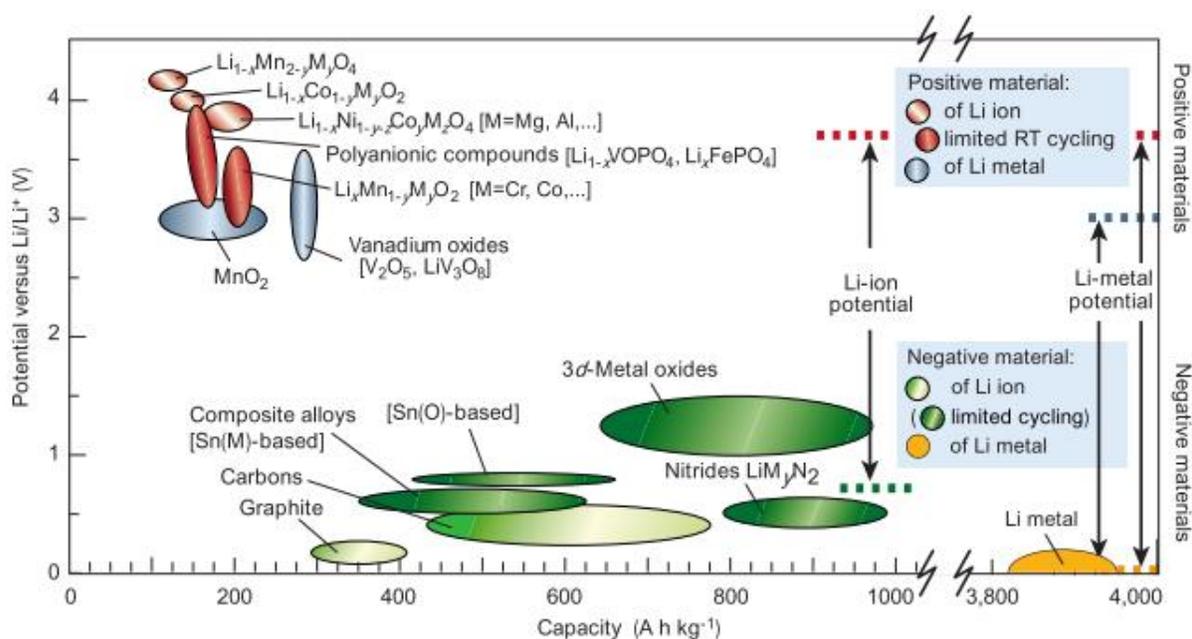


Figure 1.4. Les différents matériaux d’électrodes positives et négatives [1]

Electrolyte - De manière conventionnelle, les batteries Li-ion utilisent l’hexafluorophosphate (*c.-à-d.* LiPF_6) en tant que sel de fond, un mélange de carbonate (carbonate d’éthylène, carbonate de diméthyle,...) en tant que solvant et de carbonate de vinylène (VC) comme additif. Dans ce cas, l’utilisation du VC sert à améliorer la durée de vie de la batterie mais il est possible d’ajouter d’autres additifs afin d’améliorer d’autres aspects comme par exemple la stabilité thermique.

A chaque électrode se déroule une réaction électrochimique : lors de la décharge de la batterie, l’électrode négative joue le rôle d’anode car il s’y produit une réaction d’oxydation (*c.-à-d.* libération d’électrons) tandis que l’électrode positive joue le rôle de cathode car il s’y produit une

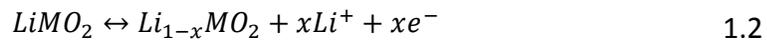
réaction de réduction (*c.-à-d.* consommation d’électrons). Ces réactions entraînent le transfert d’électrons d’un matériau à un autre à l’aide d’un circuit électrique externe (Figure 1.5). En revanche, lors de la charge de la batterie, les réactions inversent se produisent. C’est cette caractéristique qui distingue une pile d’une batterie car alors la batterie est dite rechargeable.

Les réactions électrochimiques peuvent être décrites comme étant :

A l’électrode négative (cas du graphite) :



A l’électrode positive (cas du matériau de transition $LiMO_2$) :



La réaction totale est :

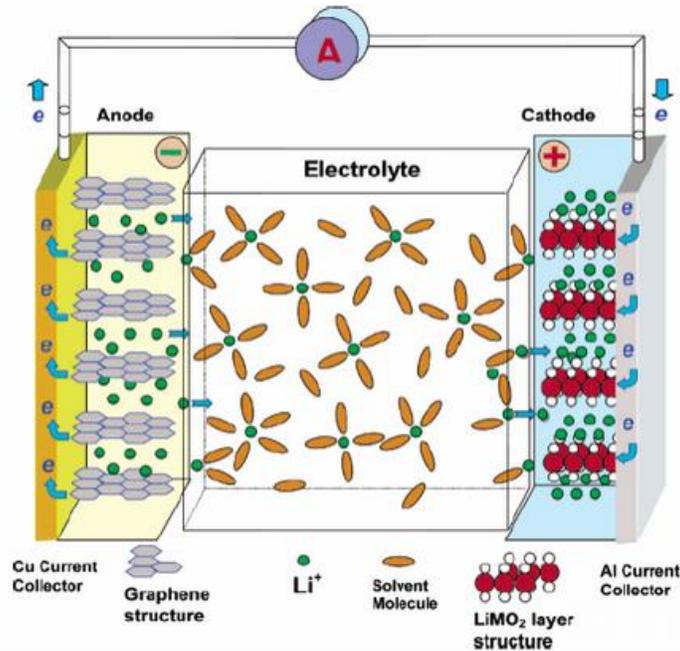
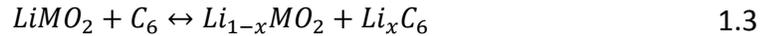


Figure 1.5. Illustration du fonctionnement d'une batterie Li-ion composée d'une électrode à base de graphite et d'une électrode positive de type $LiMO_2$ [11]. Dans cet exemple, la batterie fonctionne en décharge.

La capacité théorique de l'électrode de graphite est calculée à partir de l'état 100% lithié de l'électrode, c'est-à-dire $Li_{x=1}C_6$. En utilisant la loi de Faraday, on obtient :

$$C_{th} = \frac{n * x * F}{3,6 * M_{C_6}} = \frac{1 * 1 * 96500}{3,6 * 6 * 12} = 372 \text{ mAh/g} \quad 1.4$$

Où n est le nombre d’électrons échangés, x le nombre de lithium, $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ la constante de Faraday, $M_{C_6} = 6 \cdot 12 \text{ g.mol}^{-1}$ la masse molaire du graphite et 3,6 qui correspond à la conversion A.sec en mA.heures.

I.3 – L’électrode négative

Les premières électrodes négatives utilisées dans les batteries Li-ion étaient du lithium métal. Cependant, comme expliqué précédemment, d’autres matériaux d’électrodes ont été développés car le lithium métal ne possède pas une surface stable lors des cycles de charge/décharge ce qui entraîne la formation de dendrites responsables de courts-circuits. Pour obtenir une énergie spécifique élevée, le matériau doit être capable de stocker une grande quantité de charge, c’est-à-dire de posséder une capacité élevée.

Le Graphite

L’électrode négative la plus communément utilisée dans les batteries Li-ion est le graphite [4, 5, 12, 13]. C’est un composé lamellaire formé par des plans de graphène (Figure 1.6a). Chaque couche de graphène correspond à des atomes de carbone arrangés en cycles hexagonaux (Figure 1.6b). Les interactions entre les plans de graphène sont limitées à des forces de Van Der Walls. L’insertion du lithium s’effectue entre les plans du graphène, qui offrent une bonne stabilité mécanique ainsi qu’une conductivité électrique suffisante, ce qui permet de stocker l’équivalent d’un atome de lithium pour six atomes de carbones pour arriver à la formulation LiC_6 .

Le graphite s’est imposé comme le matériau d’électrode négative le plus utilisé dans les systèmes de batterie de par ses excellentes propriétés physiques (conductivité électrique importante, expansion volumique faible et potentiel d’insertion/désinsertion du lithium vs. Li faible) mais également et surtout par son faible coût et son abondance.

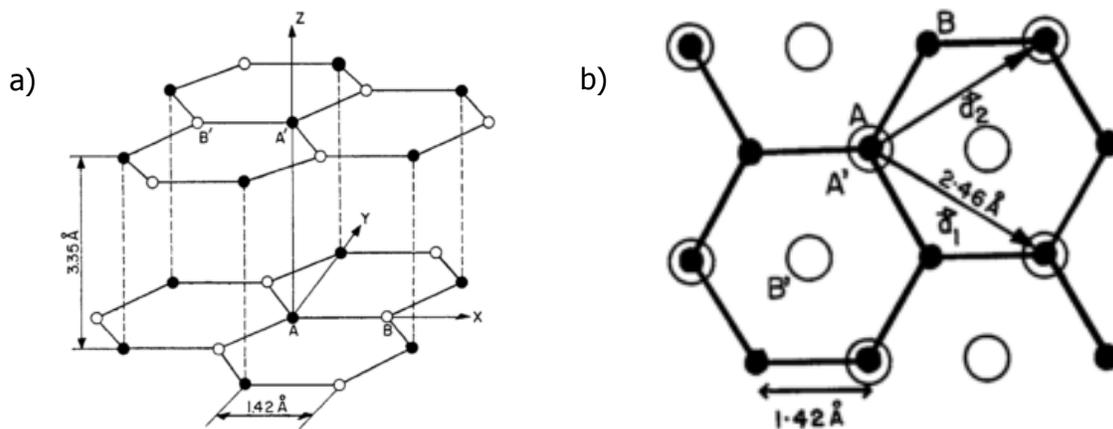


Figure 1.6. (a) Structure du graphite formé de plans de graphène arrangés en cycles hexagonaux de carbone (b) Cycles hexagonaux de carbone [12]

La nature du graphite utilisé peut énormément varier car beaucoup de paramètres entrent en compte : le type de carbone (Hard Carbon, Soft Carbon, carbone ordonné, carbone désordonné, nanotubes de carbone), la pureté du graphite, la taille des particules, la distribution de taille des particules etc.

D’un point de vue pratique une électrode négative est obtenue en mélangeant les particules de graphite avec un liant (afin qu’elles soient collées les unes aux autres) et les particules de carbone conducteur (afin d’améliorer la conductivité électronique de l’électrode, c’est-à-dire entre les grains). Lors de la fabrication de l’électrode, pour en optimiser ses performances, celle-ci doit posséder une grande surface active (pour obtenir des cinétiques rapides). Il est également important d’obtenir le meilleur compromis entre le transport électronique (favorisé pour des électrodes peu poreuses) et le transport ionique (favorisé pour des électrodes très poreuses).

La lithiation de l’électrode se déroule principalement à des potentiels faibles (en dessous de 0,2V vs. Li^+/Li) et un faible changement de volume de l’électrode (de l’ordre de 10%) peut être enregistré. Lors de la lithiation, selon la quantité de lithium insérée dans l’électrode de graphite, différentes structures d’électrodes se forment. En effet, sur les courbes de charges/décharges du graphite, on observe 3 plateaux distincts qui correspondent à des changements de phase, appelés « *stages* », et qui ont lieu successivement (Figure 1.7). On distingue 4 *stages* lors de la lithiation du graphite (Figure 1.8) [14-20]:

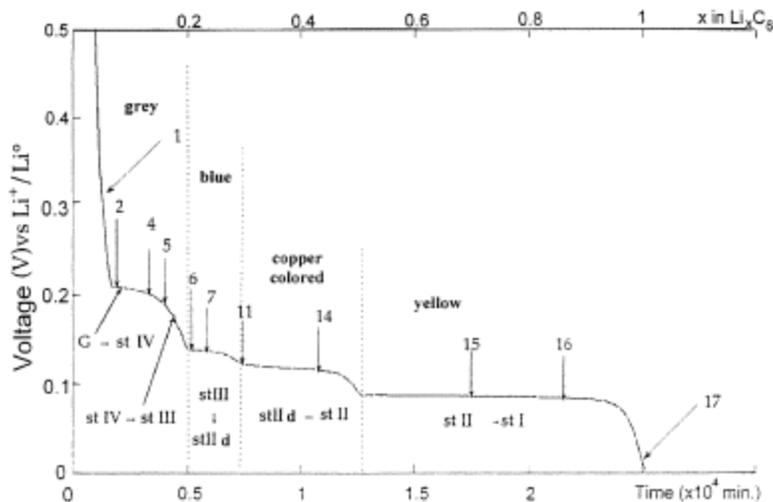


Figure 1.7. Courbe de lithiation d'une électrode de graphite [21]

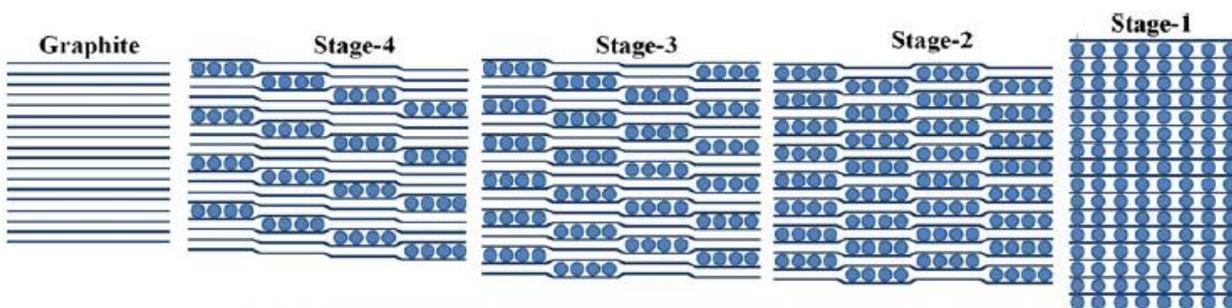


Figure 1.8. Etat de lithiation du graphite pour les différents "stages" [17]

- **Aux alentours de 0,21 mV vs Li⁺/Li** : les ions lithium s'insèrent de manière aléatoire dans la structure du graphite. La structure alors obtenue n'est pas bien définie. Il s'agit du stade 4. La couleur de l'électrode dans cette région de potentiel est gris foncé/noir.
- **Entre 0,20 mV et 0,12 mV vs. Li⁺/Li** : on a une coexistence entre le stade 4 et le stade 3. Le stade 3 correspond à LiC₃₂ une structure plus organisée que le stade 4. La couleur de l'électrode dans cette région de potentiel est bleue.
- **Au plateau aux alentours de 0,12 mV vs. Li⁺/Li** : il s'agit d'une coexistence entre le stade 3 (LiC₃₂) et le stade 2 (LiC₁₂). La couleur de l'électrode dans cette région de potentiel est cuivrée.

- **Au plateau aux alentours de 0,12 mV vs. Li⁺/Li :** Lorsque le taux d’insertion de lithium, x , dans le graphite devient supérieur à 0,5, LiC₆ peut se former. Il s’agit du stade 1, mais toujours en coexistence avec le stade 2 jusqu’à la lithiation totale de l’électrode. La couleur de l’électrode dans cette région de potentiel est jaune-or.

Levi et al. ont mené une étude sur l’évolution des « *stages* » du graphite en fonction de la température en effectuant des mesures de voltampérométrie cyclique (CV). Ils ont également évalué la variation du coefficient de diffusion du lithium dans le graphite en fonction du potentiel d’insertion et de la température.

Li₄Ti₅O₁₂ (LTO)

Malgré les bonnes performances du graphite, d’autres matériaux sont ou ont été envisagés pour l’électrode négative comme le LTO qui est un métal d’oxyde de transition [5, 22]. Le LTO possède une excellente stabilité thermique, une durée de vie élevée (favorisée par une expansion volumique quasi nulle) mais possède une capacité plus faible que le graphite (175 mAh/g). En revanche, l’insertion du lithium s’effectue à des potentiels élevés (*c.-à-d.* 1,55 V vs. Li⁺/Li) situés dans la fenêtre électrochimique de stabilité de l’électrolyte ce qui évite d’éventuelles réactions secondaires de décomposition de l’électrolyte comme il peut y en avoir pour l’électrode de graphite. Cependant, sa faible capacité et la génération éventuelle de gaz à la surface du LTO font que ce matériau est peu utilisé [5].

Le Silicium

Depuis la fin des années 90, de nombreuses études sont menées quant à l’utilisation du silicium en tant qu’électrode négative pour des batteries Li-ion suite à la publication de brevets par la société Fujifilm. En effet, son énorme capacité spécifique (plus de 3000 mAh/g) et le faible potentiel d’insertion/désinsertion du lithium vs. Li⁺/Li font de ce matériau un sérieux candidat en tant que matériau d’électrode négative [23-25]. Cependant, l’expansion volumique très importante (+ 300 %) et l’importante capacité irréversible observée n’ont jamais permis de rendre les applications de ce matériau crédibles.

I.3 – L’électrode positive

Contrairement à l’électrode négative, les candidats comme matériaux d’électrodes pour l’électrode positive sont plus nombreux. Les matériaux d’électrodes positives doivent remplir un certain nombre de critères [26] :

- Ils doivent être capables d’insérer une quantité importante de lithium tout en évitant des changements structuraux lors de son insertion/désinsertion
- La réaction du lithium avec le matériau d’électrode doit se réaliser à des potentiels élevés par rapport au lithium afin d’obtenir une haute densité d’énergie et une tension d’alimentation élevée. Généralement, les candidats retenus ont une tension d’utilisation supérieure à 3 V vs. Li⁺/Li
- Ils doivent posséder une conductivité électronique et ionique élevées
- Les matériaux d’électrodes doivent être insolubles dans l’électrolyte
- Ils doivent également être abondants et disponibles à faible coût

Il existe plusieurs matériaux d’électrodes positives, parmi lesquels les oxydes de métaux de transition comme LiMO₂ (M=Co, Ni), LiNi_xMn_yCo_zO₂ avec x+y+z=1 (NMC) ou LiMn₂O₄ (LMO) offrent des propriétés intéressantes. Les deux premiers matériaux sont des composés lamellaires tandis que LiMn₂O₄ cristallise en structure spinelle [26].

Le matériau d’électrode positive le plus utilisé est le LiCoO₂ qui possède une capacité élevée (155 mAh/g) et un potentiel élevé (3,9 V vs. Li⁺/Li). Bien qu’il possède une capacité plus faible (120 mAh/g) et un potentiel légèrement plus élevé (4 V vs. Li⁺/Li), LiMn₂O₄ reste intéressant pour des applications à faible investissement. Cependant, sa perte de capacité à températures élevées est plus importante par rapport à LiCoO₂. De plus, les matériaux d’électrode à base de manganèse peuvent subir une dissolution sélective du Mn, entraînant la dégradation du matériau au cours du cyclage. En effet, lorsque l’électrolyte à base de LiPF₆ réagit avec les traces d’eau présentes dans le liquide, l’acide fluorhydrique, HF, peut se former et réagir avec la structure spinelle du matériau selon la réaction Eq. 1.5. Cette attaque solubilise les ions Mn²⁺ de manière irréversible entraînant une perte de capacité pour l’insertion des ions lithium dans la structure LMO (Eq. 1.6).



Hormis les oxydes de métaux de transition, les matériaux polyanioniques peuvent être utilisés comme matériau d’électrode positive. Parmi les matériaux polyanioniques, le plus utilisé et le plus connu est le LiFePO₄ (LFP) qui cristallise dans une structure cristalline de type olivine [10]. Le LFP possède une capacité théorique de 170 mAh/g et la réaction d’insertion et de désinsertion du lithium dans la structure du LFP s’effectue à un potentiel de 3,5 V vs. Li⁺/Li. Cependant, il s’avère difficile de délivrer toute la capacité du LFP en raison de sa faible conductivité électronique (10⁻⁹

S/cm à 25°C) et de la faible diffusion des ions lithium au sein de sa structure (10^{-14} à 10^{-16} cm²/s) [10].

I.4 – L’électrolyte

L’électrolyte dans les batteries Li-ion est composé d’un sel de lithium, de solvants et éventuellement d’additifs. Pour pouvoir répondre aux besoins des batteries Li-ion, un électrolyte doit remplir plusieurs critères [27] :

- Une conductivité ionique élevée, car la diffusion des ions lithium dans l’électrolyte ou dans les pores de l’électrode est souvent limitante ;
- Une bonne stabilité chimique et électrochimique ;
- Une bonne stabilité thermique lors du fonctionnement de la batterie ;
- Une faible toxicité ;
- Un faible coût.

I.4.1 – Les sels de lithium

La plupart des solvants de batteries Li-ion sont basés sur l’utilisation de l’hexafluorophosphate de lithium, LiPF₆, comme un sel de fond. Ces solutions possèdent une conductivité élevée ainsi que de bonnes propriétés en termes de sécurité. Cependant, ce sel de lithium a un prix élevé et réagit avec l’eau ce qui nécessite une utilisation dans un environnement sec [26].

Le Tableau 1.1 résume les principaux sels de lithium utilisés dans les batteries Li-ion, ainsi que certaines de leurs propriétés.

Tableau 1.1. Propriétés des sels de lithium les plus utilisés dans les batteries Li-ion [26-28]

Sel de lithium	T_{fusion} (°C)	ϕ anion (nm)	Masse molaire (g/mol)	Avantages	Inconvénients
LiPF ₆ Hexafluorophosphate de lithium	194	0,254	151,9	Electronégativité élevée, couche de passivation stable sur l’aluminium	Sensible à l’hydrolyse, forme du HF
LiBF ₄ Tetrafluoroborate de lithium	>300	0,229	93,7	Moins hygroscopique que LiPF ₆	Faible conductivité ionique et formation d’une SEI instable
LiAsF ₆ Hexafluoroarsenate de lithium	>300	0,260	195,9	Meilleure conductivité ionique que LiPF ₆	Toxique

LiClO ₄ Perchlorate de lithium	236	0,237	106,4	Abondant	Aucune stabilité thermique
LiSO ₃ CF ₃ Triflate de lithium	>300	0,270	156	Abondant	Corrosion de l’Al à haut potentiel

Hydrolyse du LiPF₆

En solution, l’anion PF_6^- a tendance à se dissocier en PF_5 et F^- selon :



Le cation Li^+ associé à PF_6^- réagit avec F^- laissé vacant pour donner [29] :



La présence de trace d’eau dans des électrolytes à base de LiPF₆ (en général, à partir de 15 ppm d’eau [26]) provoque une réaction irréversible avec PF_5 :



La génération de HF pose problème car s’il réagit avec l’eau, il va à son tour former du fluor F^- qui est un gaz. Cette génération de gaz provoque des gonflements de la batterie qui peuvent également dégrader les matériaux d’électrodes.

Effet de la concentration en LiPF₆

La concentration en LiPF₆ au sein de l’électrolyte est un paramètre important afin d’obtenir une conductivité optimale. En effet, la concentration en LiPF₆ va, entre autre, jouer sur la viscosité de l’électrolyte. La Figure 1.9 présente les courbes de conductivités obtenues pour différentes concentrations en LiPF₆ dans un mélange ternaire de solvants PC/EC/DMC en fonction de la température. On observe que la température a une influence sur la conductivité de l’électrolyte et que pour une température de 20°C, la concentration couramment utilisée de 1 M en LiPF₆ est optimale [30].

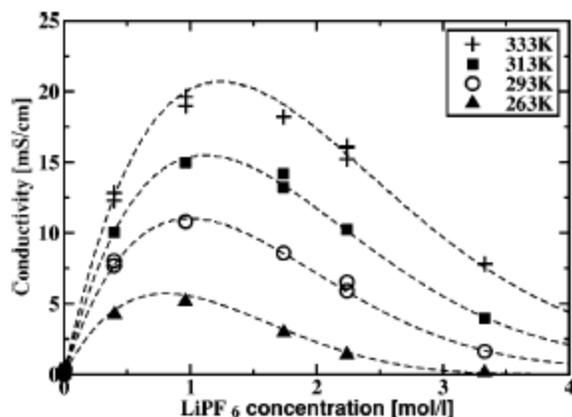


Figure 1.9. Conductivité d’un mélange PC/EC/DMC + LiPF₆ en fonction de la concentration en LiPF₆ [30]

I.4.2 – Les solvants organiques

De nombreux solvants ont été étudiés comme électrolytes non-aqueux potentiels pour les batteries au lithium. Cependant, les solvants carbonatés sont les plus utilisés par rapport aux autres (éthers, acétates) car ils offrent une excellente stabilité, de bonnes propriétés de sécurité et ils sont compatibles chimiquement avec les matériaux d’électrodes [26]. Leur forte constante diélectrique (surtout pour le Carbonate d’Éthylène (EC) et le Carbonate de Propylène (PC)) permet notamment de dissoudre facilement 1M de sel. Le Tableau 1.2 résume les principales propriétés des solvants les plus utilisés dans les batteries Li-ion. Le Tableau 1.3 donne les conductivités ioniques de ces solvants et de mélanges de ces solvants à 20°C dans 1M de LiPF₆.

Tableau 1.2. Propriétés des solvants les plus couramment utilisés dans les batteries Li-ion [26]

Solvant	$T_{fusion} (^{\circ}C)$	$T_{ebullition} (^{\circ}C)$	Constante diélectrique	Viscosité (cP)	Densité (g/ml)
Carbonate d’Éthylène (EC)	39	248	89,6*	1,86*	1,41
Carbonate de Propylène (PC)	-49,2	242	64,4	2,53	1,21
Carbonate de Diméthyle (DMC)	0,5	90	3,11	0,59	1,07
Carbonate de Diéthyle (DEC)	-43	127	2,81	0,75	0,97
Carbonate d’Éthylméthyle (EMC)	-55	108	2,96	0,65	1,0

*Mesuré à 40°C

Tableau 1.3. Conductivités ioniques d’1M de LiPF₆ dans différents solvants de batteries Li-ion à 20°C [26]

Solvant	m/m	Conductivité ionique (mS/cm)
Solvants seuls		
EC	-	6,9
PC	-	8,4
DMC	-	6,5
DEC	-	2,9
EMC	-	4,3

Mélange binaire de solvants		
EC:DMC	50/50	10
EC:DEC	50/50	7,0
EC:EMC	50/50	8,5
Mélange ternaire de solvants		
EC:DMC:EMC	15/25/60	7,6

I.4.3 – Les additifs

Pour améliorer les performances des batteries, il est possible d’utiliser des additifs qui représentent une solution efficace et économique. En général, la quantité d’additifs dans l’électrolyte ne dépasse pas 5% aussi bien en volume qu’en masse [31].

Les additifs sont capables :

- De faciliter la formation d’une couche de passivation à la surface du graphite (voir section I.5) ;
- De réduire la génération de gaz lors de la formation de la couche de passivation et du cyclage ;
- D’améliorer la stabilité thermique du LiPF_6 ;
- D’empêcher la dissolution des matériaux de cathode ;
- D’améliorer les propriétés physicochimiques de l’électrolyte.

I.5 – Les phénomènes de vieillissement

Comme nous avons pu le voir précédemment, les batteries Li-ion sont des systèmes complexes (matériaux actifs, électrolyte,...). En fonction des éléments utilisés pour les fabriquer, elles vont présenter des caractéristiques spécifiques initiales en densité d’énergie et en puissance. Cependant, ces caractéristiques vont évoluer (se dégrader) au cours de la vie de la batterie. C’est cette évolution ou dégradation que nous appelons « vieillissement ». Ce dernier peut se traduire de différentes manières : diminution de l’énergie, augmentation de la résistance interfaciale, etc. Mais dans tous les cas, le vieillissement s’accompagne d’une diminution des performances de la batterie. L’origine du vieillissement des batteries Li-ion peut venir de plusieurs types de phénomènes. De manière non-exhaustive, nous pouvons lister les phénomènes suivants :

- La formation d’une couche de passivation au niveau de l’interface entre l’électrode négative et électrolyte (ou SEI pour Solid Electrolyte Interphase)
- Le dépôt de lithium métal sur l’électrode négative

- L’évolution structurale des matériaux actifs

I.5.1 – La couche de passivation « Solid Electrolyte Interphase »

Il existe une gamme de potentiel sur laquelle l’électrolyte est stable électrochimiquement : on appelle cette gamme de potentiel la fenêtre électrochimique de l’électrolyte. En général, elle est comprise entre 1 et 4,5 V vs. Li⁺/Li (Figure 1.10).

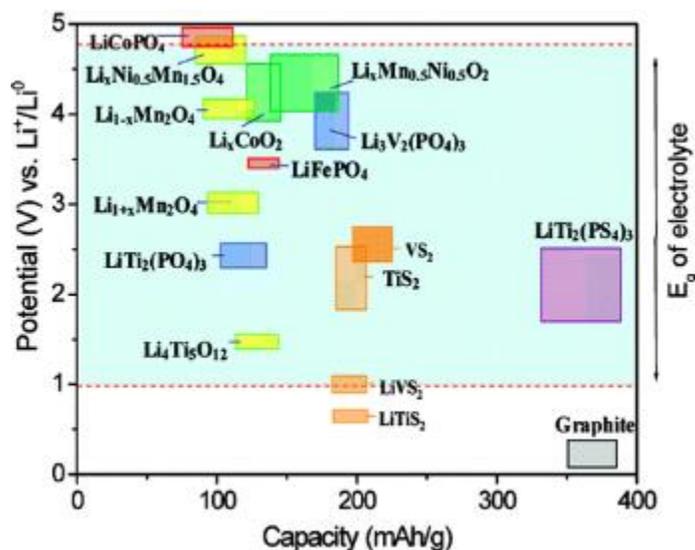
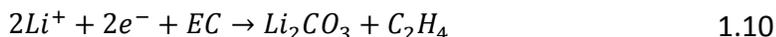


Figure 1.10. Potentiel en fonction de la capacité de plusieurs matériaux d’électrode par rapport à la fenêtre électrochimique de l’électrolyte EC:DEC (1:1) + 1 M LiPF₆ [13]

Comme nous l’avons vu dans la section I.2, l’insertion du lithium dans l’électrode de graphite s’effectue à des potentiels situés en dessous de 1 V vs. Li⁺/Li. Ainsi, aux potentiels situés aux alentours de 0.8 V vs. Li⁺/Li, à la surface de l’électrode de graphite va avoir lieu la réaction de décomposition de l’électrolyte qui va former une couche passivante appelée « Solide Electrolyte Interphase » [29, 32-38]. La réaction de formation de la SEI est généralement décrite par la réduction du solvant EC présent dans l’électrolyte [29, 36] selon :



La SEI est composée de diverses espèces organiques (ROCO₂Li, ROLi, ...) et d’espèces inorganiques (Li₂CO₃, LiF, Li₂O, ...) insolubles ou partiellement solubles [26, 29]. Elle est perméable aux ions lithium et elle n’est pas bonne conductrice électronique. La SEI va croître à l’interface graphite/SEI et non à l’interface SEI/électrolyte.

Cependant, la SEI est principalement formée pendant la première lithiation du graphite et sa formation provoque une perte irréversible de capacité de l’ordre de 10% de la capacité totale du

graphite (Figure 1.11). Bien que la SEI consomme des ions lithium et des électrons induisant une diminution de capacité, sa présence a un effet bénéfique. En effet, une fois formée, la SEI va ralentir la dégradation de l’électrolyte lors des cycles successifs. En plus de limiter la dégradation de l’électrolyte, la SEI favorise également la désolvatation des ions lithium [35], ce qui a pour conséquence d’empêcher l’exfoliation des plans de graphène du graphite, comme illustré sur la Figure 1.12.

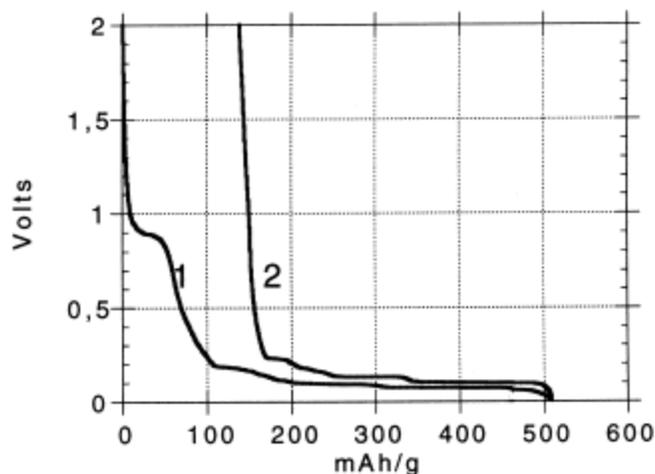


Figure 1.11 : Evolution du potentiel en fonction de la capacité lors de la première décharge (1) et charge (2) d'une cellule Li/graphite. Le plateau entre 0,8 et 0,9 V vs. Li^+/Li lors de la décharge correspond à la formation de la SEI [32]

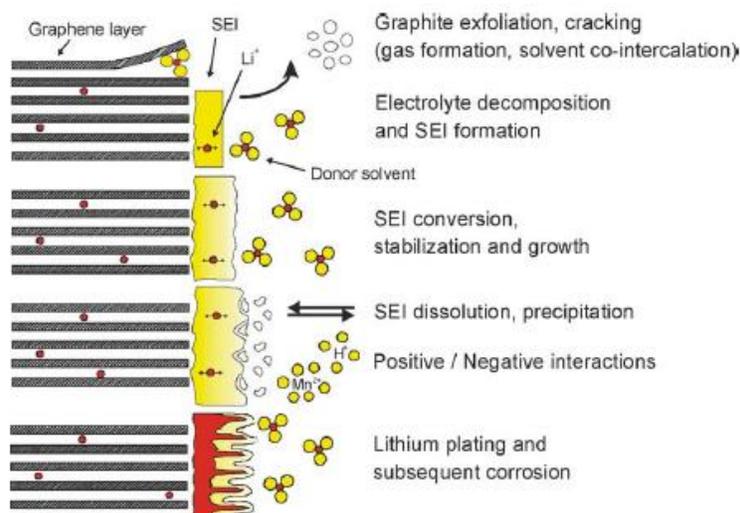


Figure 1.12 : Les changements à l'interface électrode/électrolyte [35]

La SEI est d’autant plus importante qu’elle joue également un rôle sur la cinétique d’insertion du lithium dans l’électrode négative. En effet, plus la SEI est épaisse, plus les espèces présentent

des difficultés à atteindre la surface de l’électrode négative. Il devient donc important de contrôler la nature de la SEI, son épaisseur et sa croissance. Des paramètres tels que la composition de l’électrolyte, la température, le type de carbone et la densité de courant doivent être contrôlés finement afin d’obtenir la SEI souhaitée.

Dans ces conditions, le choix de l’électrolyte est primordial sur la formation de la SEI. Un électrolyte qui contient une quantité importante de EC va entraîner la formation rapide d’une SEI épaisse, défavorable à l’intercalation rapide du lithium au sein du graphite. Pour stabiliser au maximum la SEI, des additifs peuvent être utilisés [33, 35]. Le plus utilisé est le VC, qui présente comme avantage de former une couche robuste et stable à la surface du graphite [36].

La température, quant à elle, est un facteur impactant la nature de la SEI. En effet, les électrolytes à base de LiPF_6 sont sensibles à la température car la constante cinétique de décomposition du LiPF_6 en LiF et PF_5 est élevée. Ainsi, lorsque la batterie Li-ion est exposée à des températures élevées ($T > 45^\circ\text{C}$), la vitesse de dégradation de la SEI augmente et celle-ci a tendance à se dissoudre [35]. En plus d’impacter la composition de la SEI, l’utilisation de températures élevées a aussi un impact sur la morphologie de la SEI.

I.5.2 – Le dépôt de Lithium métal : « Lithium Plating »

Nous avons expliqué ci-dessus que la température joue un rôle important sur la perte de capacité. Ainsi, plus la température est élevée, plus la perte de capacité est rapide. Cependant, si la température devient trop faible, le potentiel d’intercalation des matériaux d’électrodes carbonées approche de celui du lithium métal [35, 36]. Dans certaines conditions, un dépôt de lithium (« lithium plating ») peut être observé à la surface du graphite.

La formation du dépôt de lithium est principalement due à la température et à la vitesse de charge mais aussi à la nature de l’électrolyte et au rapport des capacités entre l’anode et la cathode [36]. En effet, il est important de bien équilibrer les capacités des deux électrodes pour éviter, par exemple, que l’électrode de graphite soit entièrement lithiée alors qu’il reste du lithium à insérer. Le lithium restant va alors se déposer sous forme de lithium métal à la surface du graphite.

De plus, la réaction de déposition/dissolution a un rendement bien inférieur à 1 ce qui cause une perte irréversible de capacité de la batterie.

I.5.3 – Evolution structurale des matériaux actifs

La détérioration de la structure de l’électrode négative est un phénomène de vieillissement important. En effet, dans le cas du graphite, la contrainte mécanique due à l’insertion et la désinsertion des ions lithium craque, fissure et sépare les particules de graphite désorientant ainsi une partie de ces particules. Des particules de graphite moins orientées entraînent une intercalation des ions lithium plus difficile. Les expansions de volume peuvent aller jusqu’à 30% ce qui peut facilement provoquer l’exfoliation du graphène amenant à la pulvérisation de la particule.

Enfin, ces variations de volume se déroulant lors des cycles de charge/décharge, il peut arriver qu’il y ait une perte de contact inévitable menant à une perte de capacité due à l’isolement des particules au sein de l’électrode composite [35].

II – La Spectroscopie d’impédance électrochimique

La spectroscopie d’impédance électrochimique (SIE) est une technique très utilisée pour étudier et caractériser des phénomènes qui ont lieu aux interfaces d’un système électrochimique comme la corrosion des matériaux ou bien les réactions impliquées dans les batteries.

Cette technique permet de suivre la réponse en fréquence du système étudié. Ainsi, en choisissant une plage de fréquences suffisamment importante, tous les paramètres décrivant les phénomènes physicochimiques sont contenus dans la réponse. En effet, pour une électrode poreuse d’une batterie Li-ion, il est possible d’identifier la diffusion du lithium dans la particule, le transfert de charge à l’interface électrode/électrolyte et la diffusion du lithium à travers la SEI.

II.1 – Principe

La SIE décrit la réponse d’un système électrochimique lorsque celui-ci est soumis à une perturbation temporelle soit en potentiel (perturbation potentiostatique) soit en courant (perturbation galvanostatique) autour d’un point stationnaire. Dans le cas d’une perturbation potentiostatique, le signal appliqué peut s’écrire comme :

$$\Delta E = \overline{\Delta E} \cdot \cos(\omega t) + E_0 \quad 2.1$$

Où $\overline{\Delta E}$ est l’amplitude du signal, E_0 le point stationnaire autour duquel est effectué la perturbation, t le temps en secondes et ω la pulsation en rad/s reliée à la fréquence par la relation $\omega = 2\pi f$

La réponse en courant obtenue à la suite de la perturbation peut s’écrire :

$$\Delta I = \overline{\Delta I} \cdot \cos(\omega t + \varphi) + I_0 \quad 2.2$$

Où $\overline{\Delta I}$ est l’amplitude du signal, I_0 le point stationnaire autour duquel est effectué la perturbation et φ le déphasage.

La plupart du temps, les systèmes électrochimiques ne sont pas des systèmes linéaires. Cependant, l’impédance électrochimique ne s’applique qu’à des systèmes linéaires et pour remédier à ce problème, on utilise de faibles amplitudes de perturbation que l’on doit optimiser pour chaque expérience ($\overline{\Delta E}$ varie en général entre 1 et 20 mV) afin de travailler sur un domaine de la courbe courant/tension assimilable à un domaine linéaire. La Figure 1.13.a représente ce schéma de fonctionnement. L’impédance du système est alors définie par la fonction de transfert correspondant au rapport de la perturbation en tension sur la réponse en courant pour chaque fréquence f de la perturbation potentiostatique (Figure 1.13.b).

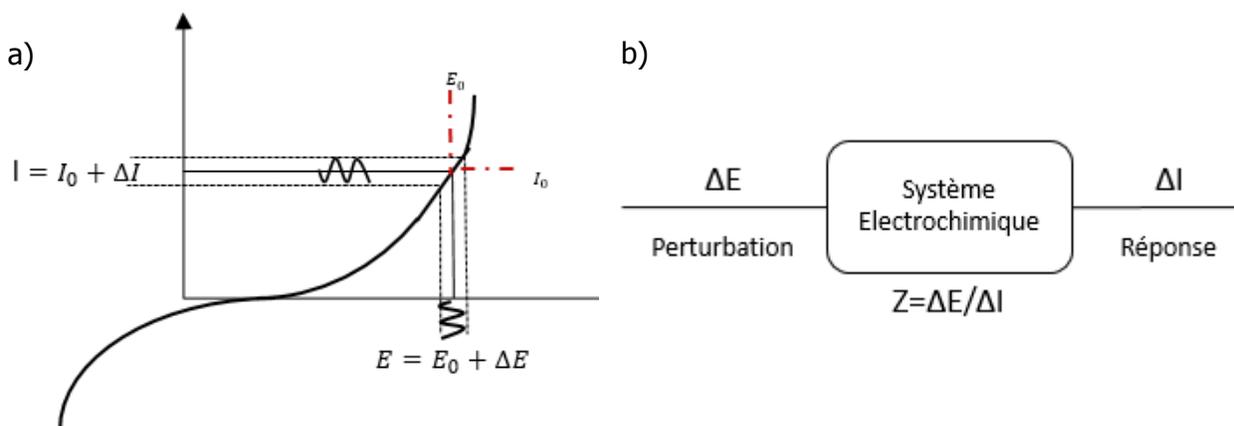


Figure 1.13. (a) Schéma de fonctionnement de la SIE. (b) Calcul de l'impédance

On peut écrire l’impédance comme étant :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = Z_0 \cdot e^{j\Phi(\omega)} = Z_0 \left(\cos(\Phi(\omega)) + j\sin(\Phi(\omega)) \right) \quad 2.3$$

Avec : $Z_0 = \frac{E_0}{I_0}$ le module de l’impédance

L’impédance est donc une fonction de transfert complexe ce qui lui offre la possibilité d’être représentée graphiquement de plusieurs manières.

II.2 – Représentations de l’impédance

Il existe plusieurs représentations pour tracer des résultats d’impédance mais parmi toutes ces représentations, deux sont plus couramment utilisées :

- La première représentation, la plus répandue, utilise les parties réelle ($\text{Re}(Z)$) et imaginaire ($\text{Im}(Z)$) de l’impédance qui sont tracées en coordonnées cartésiennes dans un plan orthonormal. Dans cette représentation, appelée *représentation de Nyquist*, chaque point correspond à une fréquence.
- La deuxième représentation souvent utilisée est le *diagramme de Bode*. Dans ce cas-là, le module de l’impédance $|Z| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2}$ et la phase Φ sont tracés en fonction de la fréquence.

II.3 – La spectroscopie d’impédance électrochimique appliquée aux batteries

Plusieurs configurations ont été réalisées dans la littérature pour étudier l’impédance électrochimique sur des matériaux d’électrodes :

- La demi-pile, qui consiste à mettre un matériau d’électrode face à une électrode de lithium métal. Cette configuration est efficace pour l’étude et la caractérisation d’un matériau d’électrode. Cependant, l’analyse du diagramme d’impédance est difficile car il contient les contributions relatives aux deux électrodes de la batterie.
- La pile symétrique, qui consiste à fabriquer une pile bouton constituée de deux électrodes identiques. Cette technique permet de s’affranchir de la contribution de l’électrode de lithium d’un montage demi-pile dans le spectre d’impédance mais la réalisation de cette configuration est plus compliquée expérimentalement.
- Une mesure trois électrodes, qui consiste à utiliser comme dans un système d’étude en électrochimie analytique classique, une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode. On peut alors effectuer des mesures d’impédance sur l’électrode de travail en s’affranchissant de la contribution de la contre-électrode, ceci grâce à l’électrode de référence. Cependant, la mise en œuvre d’un tel dispositif expérimental (placement et nature de l’électrode de référence) est extrêmement difficile et perturbe généralement l’ensemble du système.

II.3.1 – Demi-Pile

Généralement, on appelle demi-pile un système électrochimique avec lequel on travaille sur une seule électrode : une électrode composée du matériau d’électrode étudiée (WE – Electrode de travail) généralement mise en face d’une électrode de lithium de métal (qui joue à la fois le rôle d’électrode de référence – REF – et de contre électrode - CE) (**Figure 1.14**).

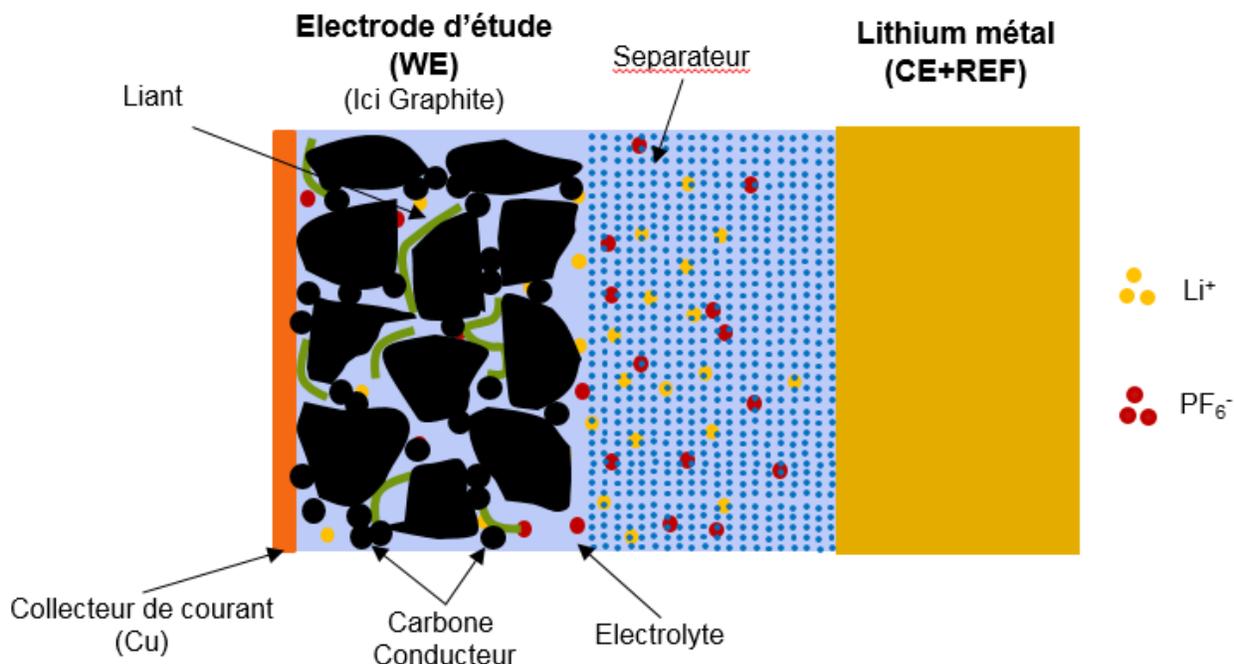


Figure 1.14. Représentation schématique d'une demi-pile

Les systèmes de demi-pile sont en général privilégiés pour tester en cyclage les matériaux d’électrode *via* des systèmes batteries de petite taille comme les piles boutons ou les cellules pouch. Facile à mettre en place, ils permettent d’évaluer efficacement un matériau soit en cyclage soit en le soumettant à différents régimes de charge/décharge (test en puissance).

Les mesures d’impédance réalisées sur ces systèmes sont cependant difficiles voire impossibles à interpréter. Cela vient du fait que l’électrode de lithium joue à la fois le rôle d’électrode de référence et de contre électrode. Ainsi, dans la réponse d’impédance, les contributions des deux électrodes sont présentes et difficilement séparables. De plus, l’impédance d’une électrode de lithium métal varie de manière aléatoire dans le temps, ce qui ne permet pas de remplir les conditions de stationnarité qu’exige l’impédance. Des études ont tout de même été menées afin d’incorporer à la pile bouton une électrode de référence [39], mais les résultats obtenus ne

permettent pas encore d’envisager un développement important de cette technique. Des études ont également été menées sur la formation de la SEI [40].

Parallèlement, des cellules permettant de faire des mesures à trois électrodes ont été développées.

II.3.2 – Mesure trois électrodes

Pour étudier les propriétés physiques des matériaux d’électrodes à l’aide de l’impédance, une cellule à trois électrodes est privilégiée avec le matériau d’intérêt en tant qu’électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode (qui est en général une fine plaque de lithium métal). La plupart du temps, une cellule de type Swagelok est utilisée (Figure 1.15).

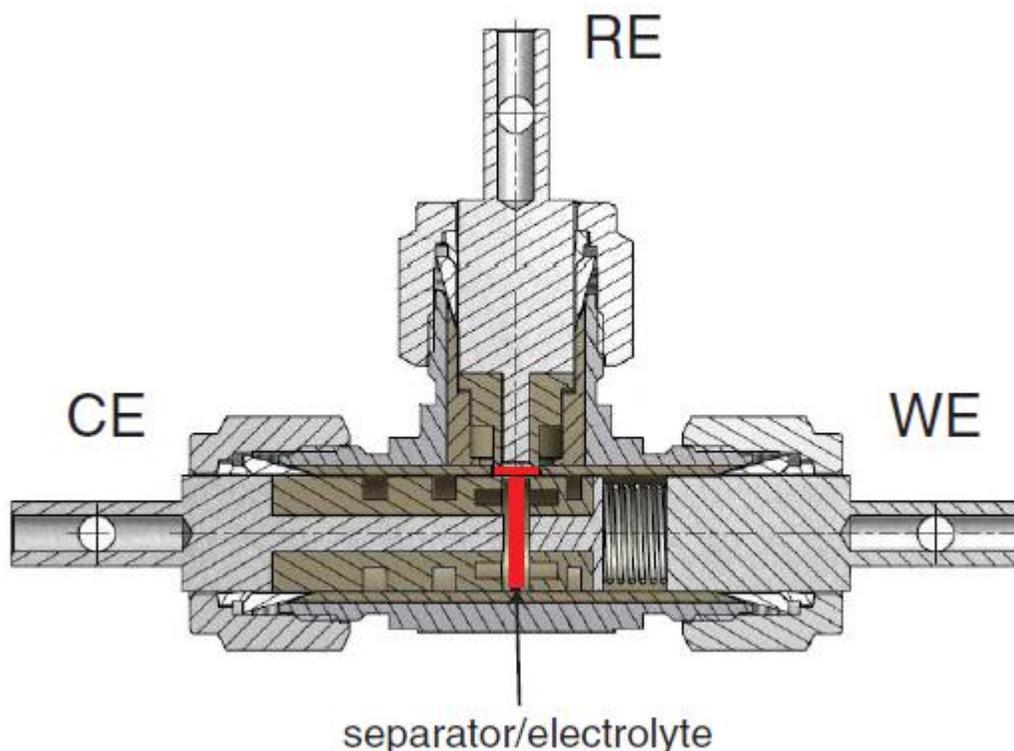


Figure 1.15. Représentation d'une cellule Swagelok

Pour les études d’impédance, cette configuration à 3 électrodes a été utilisée plusieurs fois pour caractériser des matériaux d’électrodes, que ce soit des matériaux d’électrodes positives [41, 42] ou des matériaux d’électrodes négatives [43, 44]. *Xu et al.* ont par exemple étudié la première lithiation/délithiation d’une électrode de carbone [44]. Ils ont d’ailleurs observé deux constantes de temps dans le domaine des moyennes fréquences (qui en comprend d’habitude un seul, relatif au transfert de charge) qu’ils ont attribuées à une inhomogénéité de surface de l’électrode, en

accord avec les travaux de *Levi et al.* [43]. D’autres études ont été réalisées pour étudier la formation de la SEI sur les électrodes à base de carbone [45, 46].

Cependant la présence de l’électrode de référence pose des problèmes dans les mesures d’impédance car des distorsions et des artefacts peuvent apparaître. *Ender et al.* [47, 48], à l’aide d’un modèle aux éléments finis (FEM), ont expliqué deux causes de distorsions répandues : l’asymétrie géométrique et l’asymétrie électrochimique. L’asymétrie géométrique vient d’une différence de taille entre l’électrode de travail et la contre-électrode. Cette différence entraîne des artefacts dans la réponse d’impédance dus à un flux de courant radial au niveau de l’électrode de référence. L’asymétrie électrochimique, elle, se présente lorsque les deux électrodes sont parfaitement identiques en taille mais que le séparateur imprégné d’électrolyte est plus grand que les électrodes. Les lignes d’équipotentiels sont déformées et dépendantes de la fréquence d’excitation (Figure 1.16). Il en résulte une densité de courant inhomogène dans l’électrolyte au voisinage de l’électrode de référence.

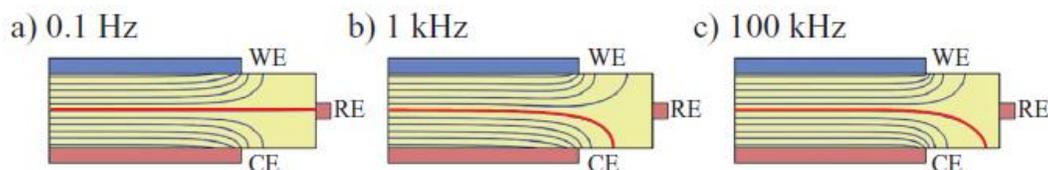


Figure 1.16. Lignes d’équipotentiels en fonction de la fréquence dans une cellule type pile bouton [48]
De plus, le placement de l’électrode de référence [49, 50], son design [48, 49, 51] et sa nature [52, 53] peuvent également donner lieu à des asymétries électrochimique ou géométrique.

L’utilisation d’une cellule à trois électrodes permet d’étudier les matériaux d’électrode à l’aide de la SIE. Cependant, cette configuration a ses limites qui résident principalement dans la présence de l’électrode de référence. Une ultime solution est l’utilisation de cellules symétriques.

II.2.3 – Cellules Symétriques

La mise en place d’une mesure sur une cellule symétrique demande beaucoup d’attention et de minutie. En effet, le principe est d’utiliser deux électrodes de même nature qui ont préalablement cyclé dans une configuration de demi-pile, de les extraire de leur configuration demi-pile (c’est-à-dire d’ouvrir la pile bouton ou la cellule pouch) et de les placer face à face dans une nouvelle pile bouton. La Figure 1.17 résume le principe d’une pile symétrique.

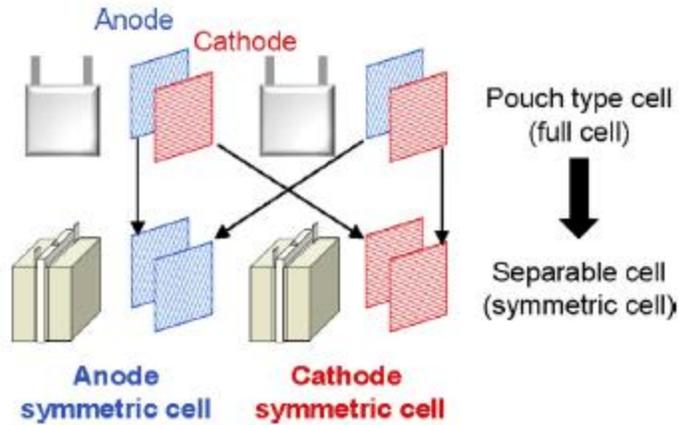


Figure 1.17. Principe de fabrication d'une pile symétrique [54]

L'impédance d'un système électrochimique équipé de deux électrodes, une électrode positive et une électrode négative, d'un séparateur et d'un électrolyte s'écrit de la manière suivante :

$$Z_{batterie} = Z_e + Z_{solution} + Z_{neg} + Z_{pos} \quad 2.4$$

Avec : Z_e l'impédance résiduelle du circuit électrique extérieur, $Z_{solution}$ l'impédance de l'électrolyte, Z_{neg} l'impédance de l'électrode négative et Z_{pos} l'impédance de l'électrode positive.

Pour une cellule symétrique fabriquée à l'aide de deux électrodes négatives identiques, l'expression de l'impédance devient :

$$Z_{symétrique} = Z_e + Z_{solution} + Z_{négative,1} + Z_{négative,2} \quad 2.5$$

Comme nous avons deux électrodes identiques, on obtient :

$$Z_{négative,1} = Z_{négative,2} = Z_{négative} \quad 2.6$$

$$Z_{symétrique} = Z_e + Z_{solution} + 2 \cdot Z_{négative} \quad 2.7$$

Ainsi, pour avoir le comportement du matériau d'électrode étudié lors de la mesure d'impédance sur une électrode d'impédance, il suffit de diviser par deux le spectre d'impédance obtenu.

De nombreuses études d'impédance ont été menées sur les piles symétriques à base de matériaux de batterie [54-59]. *Momma et al.* [54] ont notamment étudié la dégradation des électrodes lors de cyclages. Ils ont également noté que la résistance de transfert de charge de la cathode augmente après assemblage en pile symétrique et attribué ce phénomène à la dégradation de la surface de l'électrode lors du réassemblage. *Amine et al.* [55] ont de leur côté montré que la contribution de la cathode était dominante par rapport à celle de l'anode dans la réponse

d’impédance d’une cellule complète. De plus, ils ont remarqué que l’impédance des électrodes, en condition de corrosion calendaire, augmente.

L’utilisation de piles symétriques possède en revanche plusieurs points faibles :

- La fabrication de piles symétriques est une manipulation longue, délicate et dont la réponse peut être altérée par la manipulation (montages et démontages successifs en pile bouton)
- Il n’est pas possible de faire des études d’impédance en cyclage sur ce type de système

De plus, quel que soit le système utilisé pour effectuer des mesures d’impédance sur les matériaux d’électrodes, l’interprétation de ces diagrammes reste difficile. D’une part, la configuration utilisée va avoir une influence sur la réponse en impédance du système. En montage demi-pile, les diagrammes d’impédance ne sont pratiquement pas exploitables. Pour les montages à trois électrodes, des distorsions et artefacts provenant de la géométrie du système peuvent venir perturber la réponse en impédance. Enfin l’usage de pile symétrique est sujette à une détérioration des électrodes par l’utilisateur et donc là encore, à une modification de la réponse en impédance. D’autre part, la complexité des électrodes poreuses (composées de matériau actif, de carbone conducteur et de liant) ainsi que les nombreux phénomènes physicochimiques se déroulant à l’interface électrode/électrolyte rendent l’interprétation des spectres d’impédance d’une électrode poreuse difficile. Pour faciliter la compréhension des spectres d’impédance, de nombreux modèles ont été développés.

III – Les modèles d’impédance

La modélisation est un outil puissant qui permet deux choses :

- Exploiter les résultats obtenus via une technique expérimentale
- Prédire le comportement d’un système

La modélisation appliquée à la SIE se résume bien souvent à l’interprétation de résultats expérimentaux *via* l’utilisation de circuits électriques équivalents (CEE). En effet, en exploitant l’analogie qui existe entre l’impédance électrochimique et les circuits électriques, il est possible

d’ajuster les résultats expérimentaux dans le but d’extraire des paramètres cinétiques caractérisant le système.

Hormis les CEE, un autre concept de modèle est utilisé pour l’interprétation des diagrammes d’impédance : le modèle à ligne de transmission (TLM). Ce modèle a été développé par De Levie pour les électrodes poreuses [60]. Ce modèle donne l’expression de l’impédance dans un pore cylindrique d’une électrode poreuse et est ensuite étendu au nombre de pores de l’électrode, par exemple en supposant que les pores sont identiques.

Si l’utilisation des CEE est majoritairement privilégiée, en revanche, l’interprétation des résultats d’impédance *via* des modèles directement liés aux équations qui décrivent les phénomènes physicochimiques est beaucoup plus rare. Le travail de cette thèse est, entre autre, de proposer un modèle d’impédance se basant sur le modèle des électrodes poreuses initialement développé par Newman [61] afin de décrire les phénomènes jouant un rôle dans la réponse de l’impédance d’une électrode poreuse.

III.1 – Les Circuits Electriques Equivalentes (CEE)

L’utilisation des CEE vient principalement de l’étroite relation qui existe entre l’impédance et les circuits électriques. En effet, les CEE sont un arrangement, en série ou en parallèle, de composants électriques passifs. En principe, ces composés se limitent aux résistances, aux inductances et aux condensateurs [62]. Le Tableau 1.4 montre la relation entre le courant et le potentiel de ces composants électriques ainsi que l’expression d’impédance associée.

Tableau 1.4. Expression de l'impédance associée aux composants électriques

	Résistance, R	Inductance, L	Capacité, C
Relation $U(t) - I(t)$	$U(t) = R.I(t)$	$U(t) = L.\frac{dI(t)}{dt}$	$I(t) = C.\frac{dU(t)}{dt}$
Impédance associée	$Z = R$	$Z = j\omega L$	$Z = \frac{1}{j\omega C}$

Pour une interface électrode/électrolyte où a lieu une simple réaction faradique consistant en un transfert électronique et un transfert de matière, le système électrochimique peut être représenté de manière idéale grâce à un circuit électrique de Randles, représenté Figure 1.18a. Ce modèle idéal tient en compte du transfert de charge opérant à l’interface ainsi que de la diffusion des

espèces en solution. Le diagramme de Nyquist équivalent à ce système électrochimique idéal est donné Figure 1.18b.

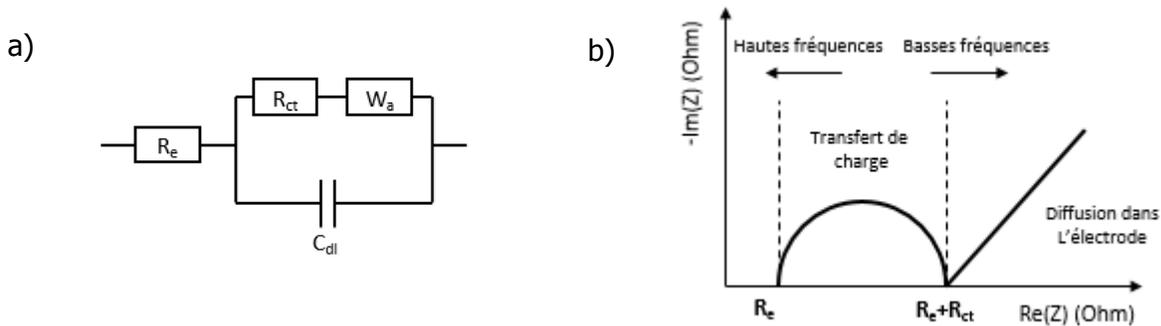


Figure 1.18. (a) Circuit de Randles. (b) Diagramme de Nyquist d'une interface idéale électrode/électrolyte R_e qui représente la résistance d'électrolyte, R_{ct} la résistance de transfert de charge, C_{dl} la capacité de double couche à l'interface électrode/électrolyte et W_a l'impédance de diffusion semi-infinie appelée impédance de Warburg caractérisée par une pente à 45° pour les basses fréquences.

Bien entendu, du fait du caractère poreux de ces électrodes, les systèmes Li-ion fournissent des réponses d'impédance non-idéales. La plupart du temps, l'impédance obtenue expérimentalement sur des cellules Li-ion ne présente pas de demi-cercles parfaits mais des demi-cercles aplatis et des dispersions en fréquences peuvent être observées.

Pour tout de même pouvoir relier les réponses d'impédance non-idéales aux CEE, la notion d'élément à phase constante (CPE) a été introduite. L'impédance d'un CPE est donnée par [63, 64] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad 3.1$$

Où Q et α sont deux paramètres indépendants de la fréquence. Lorsque $\alpha = 1$, Q s'exprime en F/cm^2 et représente la capacité à l'interface. Lorsque $\alpha \neq 1$, Q s'exprime en $s^\alpha/\Omega cm^2$ et caractérise une réponse capacitive hétérogène de l'interface.

L'impédance associée à une réaction faradique simple sans diffusion peut s'exprimer par

$$Z_{CPE} = \frac{R_e}{1 + (j\omega)^\alpha Q R_e} \quad 3.2$$

En plus de la non-uniformité de la surface active introduite par le caractère poreux de l’électrode, d’autres phénomènes physicochimiques ont lieu à l’interface électrode poreuse/électrolyte, comme la formation de la SEI. La formation de la couche passivante complexifie la réponse en impédance du système par l’apparition d’une constante de temps additionnelle. Afin d’illustrer ce phénomène, la Figure 1.19 donne l’impédance idéale entre une particule de matériau actif et l’électrolyte en considérant la formation de la SEI à l’interface particule/électrolyte. Les phénomènes électrochimiques associés à cette réponse spectrale sont les suivants :

- *Zone 1* : La résistance de l’électrolyte
- *Zone 2* : Un demi-cercle hautes fréquences généralement associé à la migration du lithium à travers la SEI [40, 54]
- *Zone 3* : Un deuxième demi-cercle à moyennes fréquences associé au phénomène de transfert de charge à la surface de la particule de matériau actif
- *Zone 4* : La diffusion dans la particule de matériau actif

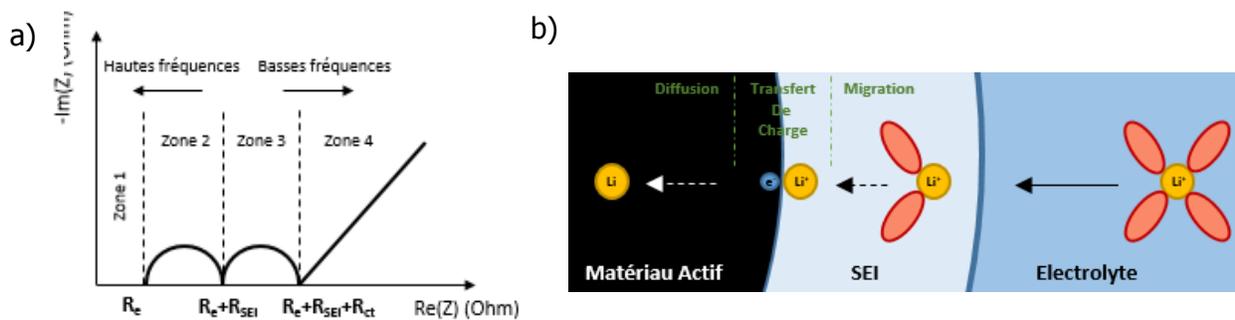


Figure 1.19. (a) Diagramme de Nyquist d’une impédance idéale entre une particule de matériau actif et l’électrolyte ; (b) Schéma des phénomènes physiques associés

Le diagramme d’impédance ainsi obtenu peut-être relié au CEE suivant :

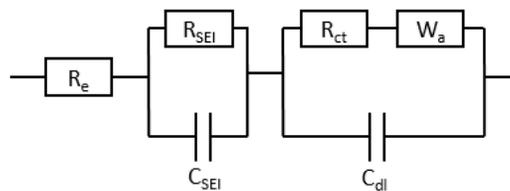


Figure 1.20. Circuit électrique équivalent associé à l’impédance idéale

La relation entre l’impédance et les composants électriques et leur facilité d’utilisation dans des CEE a rendu très populaire l’utilisation des CEE comme outil de modélisation de résultats

d’impédance électrochimique. Il n’est pas question, ici, de remettre en cause leur utilisation mais plutôt leur interprétation.

En effet, il sera toujours possible, *via* les CEE, de proposer un circuit qui permettra un bon ajustement des diagrammes expérimentaux. Grâce aux différentes constantes de temps que l’on peut facilement introduire, une multitude de CEE différents peuvent être utilisés pour modéliser un même résultat d’impédance. Le problème réside alors dans la justification de l’association de ces constantes de temps et leur interprétation. De nombreuses études ont recours aux CEE afin d’exploiter les spectres d’impédance pour interpréter des résultats similaires [41, 42, 44, 45, 51, 54, 65, 66]. Cependant, on constate que chaque étude utilise un CEE différent et justifie son utilisation selon sa propre interprétation des phénomènes physicochimiques se déroulant à l’interface électrode/électrolyte. Il faut aussi noter que souvent, les auteurs raisonnent en termes de constantes de temps et non de processus élémentaires. Il faut donc être prudent lors de l’interprétation des CEE.

Il existe cependant un modèle pour les électrodes poreuses, utilisant les CEE, qui possède un sens physique bien définie. Ce modèle, développé par De Levie, est le « Transmission Line Model », TLM, que nous allons brièvement introduire dans la partie suivante [60].

III.2 – Le “Transmission Line Model” (TLM)

Dans le modèle à ligne de transmission, De Levie a supposé que l’électrode poreuse était composée de pores identiques, non-interconnectés [60]. Chaque pore est supposé avoir des résistances d’électrolyte et d’électrodes uniformément distribuées à travers toute sa longueur. De Levie s’est en particulier intéressé à un pore unique, de section uniforme, rempli de manière homogène par l’électrolyte. La résistance de l’électrode est supposée négligeable, ce qui signifie que la conductivité de la matrice solide est infinie. De Levie considère que l’impédance d’une électrode poreuse peut-être représentée par une ligne à transmission (Figure 1.21), en considérant la contribution locale de l’impédance indépendante de la position le long de l’axe principal du pore.

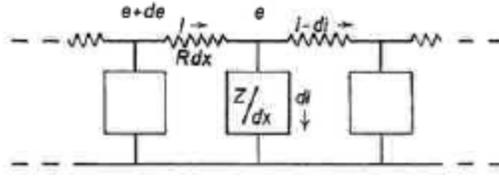


Figure 1.21. Représentation d'une section d'un pore par la méthode de la ligne à transmission. e représente le potentiel, i le courant, x la distance le long du pore, R la résistance de la solution par unité de longueur du pore et Z l'impédance locale

Lorsque la résistance et le l'impédance locale sont indépendantes de x , on a :

$$\frac{d^2 e}{dx^2} - \frac{R}{Z} e = 0 \quad 3.1$$

$$\frac{d^2 i}{dx^2} - \frac{R}{Z} i = 0 \quad 3.2$$

On considère que Z est dépendant de x lorsque les concentrations des réactifs et produits varient en fonction de la profondeur du pore. De même, R sera dépendant de x en absence d'un excès d'électrolyte support.

Dans son modèle, De Levie considère Z indépendant de x (pas de gradient de concentration axial) tout comme R (chute ohmique négligeable). L'impédance du pore $Z_{deLevie}$ (en Ω) s'exprime alors par :

$$Z_{deLevie} = \sqrt{R \cdot Z} \cdot \operatorname{cotanh} \left(l \sqrt{\frac{R}{Z}} \right) \quad 3.3$$

Avec : R la résistance d'électrolyte pour une unité de longueur de pore en $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, Z l'impédance par unité de longueur du pore en $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ et l la profondeur du pore en cm.

R et Z peuvent s'exprimer en fonction du rayon r du pore :

$$\frac{1}{R} = \pi r^2 \kappa \quad 3.4$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{2\pi r}{Z_{interface}} \quad 3.5$$

$$\frac{1}{\rho} = \sqrt{\frac{r \cdot \kappa}{2}} \cdot Z_{interface} \quad 3.6$$

r est le rayon du pore en cm, κ la conductivité de l’électrolyte en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $Z_{interface}$ l’impédance interfaciale par unité de surface en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ et ρ la profondeur de pénétration en cm^{-1} .

Plus tard, inspirés des travaux de De Levie, des modèles d’impédance prenant en compte le gradient de potentiel [67], le gradient de concentration [68] ou les deux [69] ont été développés.

Bien que le modèle de De Levie utilise les circuits électriques, son modèle est souvent utilisé afin de modéliser les spectres d’impédance d’électrodes poreuses [70-72]. Contrairement aux CEE classiques, le TLM tente d’apporter une description précise et claire d’un pore, puis d’une électrode poreuse. Cependant, ce type de modèle reste dans la catégorie des modèles empiriques. Plus tard en revanche, des modèles d’impédance ont été développés à partir d’équations décrivant les phénomènes physicochimiques se déroulant lors du fonctionnement d’une batterie Li-ion.

III.3 – Les modèles d’impédance « physicochimiques »

Dans la deuxième partie du 20^{ème} siècle, une équipe Américaine dirigée par Prof. Newman s’est concentrée sur le développement d’un modèle pour les électrodes poreuses. Le modèle qu’ils ont développé rentre dans la catégorie des modèles « physicochimiques » (ou « électrochimique ») du fait que le transport de masse et les cinétiques électrochimiques sont décrites par un système d’équations partielles [61, 73]. L’idée de ce type de modèle est de décomposer l’ensemble du processus en événements élémentaires. Ce modèle est également appelé « P2D model » pour « pseudo 2-dimensionnal model ». Il s’appuie sur la théorie des électrodes poreuses et considère notamment un électrolyte binaire. Le P2D sera plus particulièrement décrit dans le Chapitre 2. Il a été développé principalement dans le but de simuler des courbes de charge/décharge et de prédire les performances d’un design spécifique d’une cellule Li-ion.

Ce modèle ne peut donc être utilisé en l’état pour la modélisation de la SIE, une étape de linéarisation des équations devant être effectuée. En 2000, toujours par l’équipe de Newman, Meyers *et al.* a établi une solution analytique pour l’impédance d’une particule unique de matériau d’insertion en considérant les cinétiques de transfert de charge à l’interface particule/électrolyte (la cinétique électrochimique est dans ce cas décrite par l’équation de Butler-Volmer) mais également en prenant en compte les cinétiques de diffusion de l’ion lithium dans la particule

(c’est-à-dire dans la phase solide) [74]. Pour étendre leur modèle d’impédance à une électrode poreuse, ils ont considéré une distribution de taille de particules au sein de l’électrode poreuse. La même année, Doyle *et al.* ont développé un modèle numérique pour calculer l’impédance d’une cellule complète (électrode poreuse/séparateur/électrode poreuse) en prenant en compte les cinétiques à l’interface ainsi que la diffusion dans la phase solide et dans la phase liquide [75].

Plus tard, Subramanian *et al.* ont proposé une solution analytique d’impédance d’une électrode poreuse en considérant la diffusion dans la phase liquide mais en négligeant la diffusion dans la phase solide [76] alors que, Sikha et White l’ont pris en compte dans leur modèle [77] et l’ont étendu à une cellule complète composée de deux électrodes poreuses [78].

Plus récemment, une équipe chinoise s’est intéressée au développement de solutions analytiques pour les électrodes poreuses de batterie Li-ion. Huang *et al.* [79] ont développé un modèle pour une particule « secondaire », c’est-à-dire une particule composée de plusieurs particules (Figure 1.22). Dans leur modèle, ils ont également étudié l’influence de la SEI. Ils ont également proposé une solution analytique d’impédance pour l’interface électrode/électrolyte avec laquelle ils ont analysé les réponses d’impédance dans les cas où le courant faradique et le courant de la charge de la double couche sont couplés ou non et en fonction du lieu de la réaction de transfert de charge à l’interface [80].

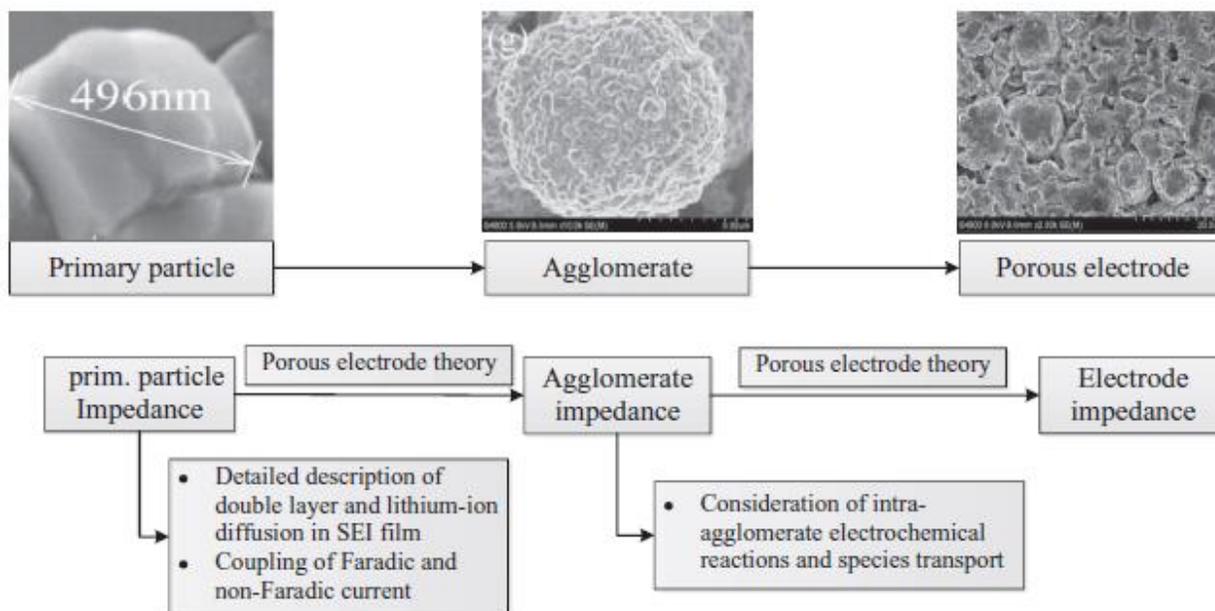


Figure 1.22. Explication du modèle particule "secondaire" [81]

Enfin, en 2016, Huang et Zhang [82] ont proposé une solution analytique pour l’impédance de trois systèmes différents : une électrode bloquante, une électrode poreuse où seule une réaction faradique a lieu à la surface des particules et une électrode poreuse composée de particules permettant l’insertion et la désinsertion.

Dans le cadre de la thèse, le développement et l’utilisation d’un modèle physicochimique a été considéré car nous considérons qu’ils apportent une meilleure compréhension de l’impédance, notamment dans la séparation des constantes de temps associés aux différents phénomènes se déroulant au sein de l’électrode poreuse. Comme de nombreux modèles ont déjà été développés dans la littérature, nous avons décidé de nous appuyer sur le modèle développé par Huang et Zhang en 2016. Ce modèle, dérivé des équations développées par Newman et son équipe, prend en compte tous les phénomènes physicochimiques : le transfert de charge à l’interface ainsi que les phénomènes de diffusion dans les phases solides et liquides. Ce modèle sera détaillé dans le Chapitre 2. Nous étudierons l’influence des paramètres sur la réponse d’impédance et nous incorporerons également la dépendance avec l’état de charge de la batterie (SoC) au modèle afin de suivre l’évolution de l’impédance avec le SoC. Nous ajouterons également un modèle de SEI afin d’étudier son influence sur la réponse d’impédance.

III.4 – Dispersion des paramètres d’entrée du modèle

Comme indiqué précédemment, le modèle d’impédance considéré dans cette étude est inspiré du modèle développé par Newman. Cependant, malgré le fait que le modèle de Newman donne des résultats satisfaisants pour les simulations de courbes de charge/décharge, un des points faibles de ce modèle est le nombre de paramètres utilisé, jugé trop important par certains. De plus, comme le montre la Figure 1.23, les paramètres sont soit tirés d’une autre publication, soit supposés, soit ajustés ou soit, dans de très rares cas, déterminés expérimentalement.

On constate que la majorité des paramètres sont tirés d’une autre publication ou qu’ils sont tout simplement supposés. Cette manière d’utiliser les paramètres pour le modèle de Newman entraîne une dispersion des valeurs qui peut être assez importante. Et cette dispersion est également problématique quant à la fiabilité des valeurs employées. Par exemple, la Figure 24a montre les valeurs du coefficient de diffusion dans la phase solide pour l’électrode négative (points noirs) et l’électrode positive (triangles rouges) utilisés tandis que la Figure 24b montre les valeurs employées, lorsqu’elles sont données, de la constante cinétique k^0 .

	D_e	σ_-	σ_+	d_-	d_e	d_+	R_-	R_+	$D_{s,-}$	$D_{s,+}$	β_-	β_e	β_+	τ_+	C^*	$C_{s,max,-}$	$C_{s,max,+}$	$\varepsilon_{s,-}$	ε_-	ε_e	$\varepsilon_{s,+}$	ε_+	$k_{0,+}$	$k_{0,-}$	κ_e
Albertus_2008 [160]	L	A	A	F	A	F	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	A	A	L
Albertus_2009 [161]	L	L	L	A	A	A	A	A	L	L	L	L	L	L	A	L	L	A	A	A	A	A	L	L	L
Awarke_2013 [81]	L	A	A	L	L	L	L	L	L	L	F	F	F	L	L	L	L	A	A	A	A	A	F	F	L
Christensen_2013 [107]	L	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	L
Cobb_2014 [155]	L	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	L	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	L
Darling_1997 [153]	L	L	L	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	L	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	L
Darling_1998 [80]	L	L	L	A	A	A	A	A	F	F	F	A	A	A	L	A	A	A	A	A	A	A	F	F	L
Ecker_2015 [88], [141]	M	M	M	M	M	M	F	M	L	L	L	M	M	M	L	M	M	M	M	M	M	M	F	F	M
Ferrese_2012 [112]	L	L	L	M	M	M	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Ferrese_2014 [99]	L	L	L	M	M	M	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Fu_2014 [162]	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Guo_2013 [103], [104]	L	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	L	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	L
Jsari_2011 [114]	F	L	L	L	L	L	F	F	L	L	L	L	L	L	L	L	L	F	F	F	F	F	F	A	F
Ji_2013 [105]	L	L	L	M	M	M	A	A	L	L	L	L	L	L	M	L	L	L	M	M	L	M	F	F	L
Kim_2014 [92]	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Kumaresan_2008 [163]	L	L	L	A	A	A	A	F	L	F	F	F	F	F	A	A	A	A	A	A	A	A	F	F	L
Zhang_2014 [93]	F	A	A	A	A	A	F	F	F	F	F	A	A	A	F	A	A	F	F	F	F	F	F	F	F
Legrand_2014 [95]	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Martinez-Rosas_2011 [72]	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Ning_2004 [164]	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Nyman_2010 [73]	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Barai_2015 [84]	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Prada_2013 [165]	L	A	A	M	M	M	M	M	A	L	L	L	L	L	A	L	L	A	A	A	A	A	A	A	L
Ramadass_2003	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	F	F	L
Ramadass_2004	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	L
Sikha_2004 [144]	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	F	F	F	F	F	F	A	L
Stephenson_2007 [116]	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	F	F	L
Suthar_2015 [86], [157]	L	L	L	A	A	A	A	A	L	L	A	A	A	A	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Lin_2013 [108]	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Zavalis_2012 [110]	L	A	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Zhao_2015 [87]	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L

Figure 1.23. Les paramètres utilisés pour le modèle de Newman dans différentes publications. En bleu, les paramètres sont tirés d'une autre publication (L). En rouge, les paramètres ont été déterminés par ajustement (F). En jaune, les paramètres sont soit supposés par l’auteur, soit donnés sans explications (A). En vert, les paramètres sont déterminés expérimentalement (M) [83]

On peut observer que la dispersion des valeurs est relativement importante (surtout pour la constante cinétique) pouvant aller jusqu’à plusieurs ordres de grandeur. Cependant, il est important de noter que la constante cinétique n’est que très peu utilisée puisque la plupart du temps, les ajustements permettent de déterminer la densité de courant d’échange, i_0 , qui dépend de la concentration locale en lithium et de la constante cinétique.

Dans le cas de notre étude, nous avons voulu déterminer certains paramètres cinétiques du matériau d’électrode poreuse à l’aide de mesures « locales », de techniques de micro-électrochimie.

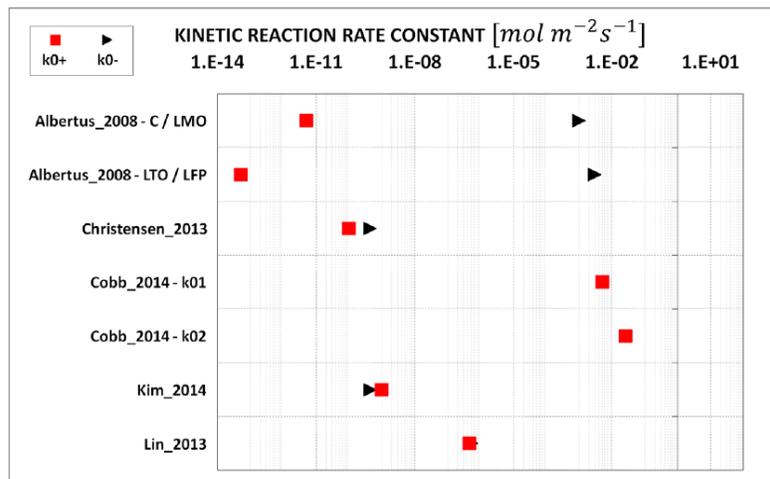
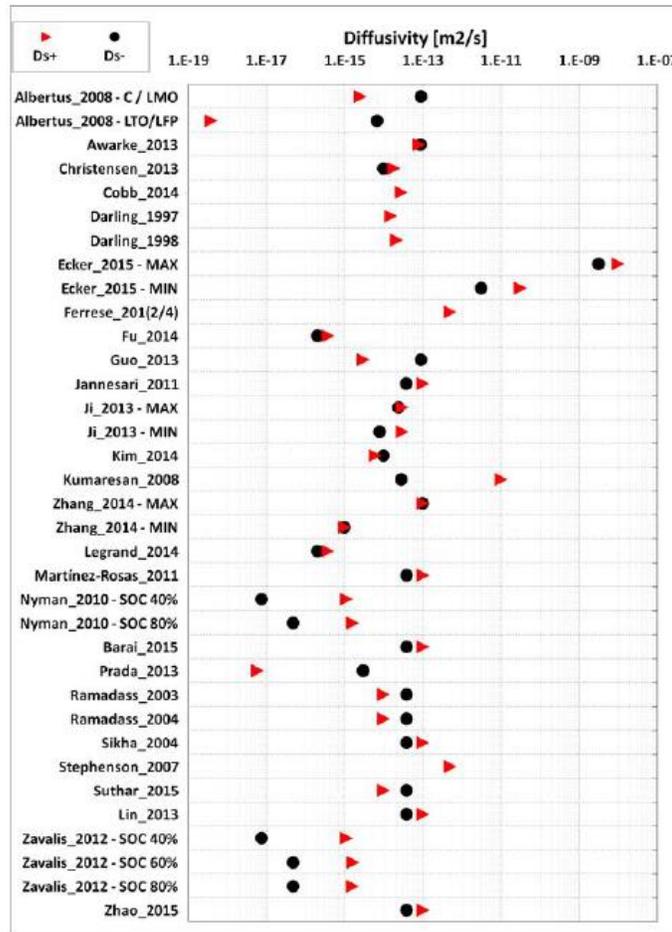


Figure 24. (a) Valeurs des coefficients de diffusion dans la phase solide rapportés dans la littérature, (b) Valeurs de la constante cinétique rapportées dans la littérature [83]

IV – Les techniques de micro-électrochimie

Comme expliqué dans la première partie, l'insertion du lithium dans le graphite est un processus réversible qui a lieu à des potentiels faibles par rapport au potentiel du couple Li^+/Li . Généralement, une étude détaillée des cinétiques mises en jeu durant ce processus demeure compliquée. En effet, les électrodes dans les batteries sont généralement des électrodes poreuses composites, c'est-à-dire d'un mélange de particules de matériau actif, de carbone conducteur ainsi que de liant. Ces deux derniers sont des additifs qui permettent d'améliorer les performances du système complet durant les cycles de charge et décharge de la batterie. Ainsi, la réponse électrochimique de l'électrode poreuse n'est pas la réponse du matériau actif seul, il est nécessaire de prendre en compte ces additifs qui peuvent modifier les propriétés intrinsèques du matériau actif. De ce fait, de nombreuses techniques ont été mises en œuvre pour l'étude du matériau actif sans additifs. Deux d'entre elles sont présentées ici : la mesure sur une particule unique et la microélectrode à cavité.

IV.1 – Mesure sur une particule unique

La manière la plus évidente de travailler sur le matériau actif, tout en s'affranchissant des additifs, consiste à étudier une particule unique de matériau. Cette approche n'est en revanche pas évidente à mettre en place car elle requiert une installation adéquate et demande une grande précision. Concrètement, la mesure sur une particule unique consiste à mettre en contact une particule de matériau avec une microélectrode qui sert de collecteur de courant. Une fois le contact correctement établi, les mesures électrochimiques peuvent être effectuées.

Cette technique a été utilisée plusieurs fois pour étudier des matériaux d'électrodes [65, 66, 84-97]. En 1999, *Uchida et al.* [85, 86] ont étudié la réponse électrochimique d'une particule unique de carbone mésoporeux en bloquant une particule contre une micro-bande de nickel (Figure 1.25). La particule est connectée à un microfilament de Molybdène et des mesures simultanées de propriétés électrochimiques (voltampérométrie cyclique) et de conductivité ont été effectuées.

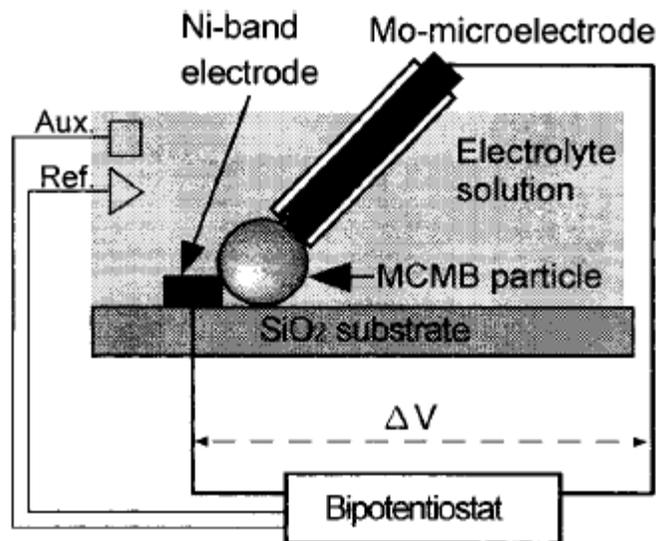


Figure 1.25. Dispositif expérimental pour la mesure sur une particule de carbone mésoporeux utilisé par *Uchida et al* [85]

Plus tard, l'étude de l'insertion du lithium dans une particule de carbone mésoporeux possédant une structure similaire au graphite (MCMB28) [66] ainsi que dans une particule à la structure désorganisée (MCMB10) [65] à l'aide de mesures de SIE. Ils ont notamment remarqué que le coefficient de diffusion apparent du lithium dans la particule, qui varie avec les changements de structure cristallographique, était stable en fonction du potentiel pour le MCMB10 contrairement au matériau MCMB28. Cela vient de la structure désorganisée de la particule qui n'est pas favorable à des modifications structurales lors de l'insertion du lithium.

Plus récemment, *Dokko et al.* [97] ont étudié la désinsertion du lithium d'une particule de carbone possédant une structure similaire au graphite à l'aide d'une microélectrode de nickel en modifiant les régimes de décharge (c'est-à-dire en utilisant différentes densités de courant). Ils ont conclu que la particule, initialement lithiée, pouvait supporter des régimes de décharge très élevés (jusqu'à 500C) avec un rendement de 98%.

Outre les études sur le carbone, d'autres matériaux d'électrodes ont été soumis à des tests sur une particule unique. Par exemple, des matériaux d'électrode positive comme LiMn_2O_4 [84, 88, 91, 93] et LiCoO_2 [84, 88-90] ont été étudiés.

Cependant, bien que la mesure sur une particule soit très utile pour déterminer les propriétés cinétiques d'un matériau, sa mise en place s'avère difficile. En effet, pour pouvoir effectuer une mesure propre, il faut a minima pouvoir utiliser un microscope pour isoler une particule, posséder un micromanipulateur afin d'approcher la microélectrode de la particule et, éventuellement, être

capable d’isoler le montage expérimental du bruit et d’éventuelles vibrations provenant de l’extérieur. Dans le cas des matériaux d’insertion comme le graphite, il faut aussi tenir compte du gonflement de la particule pour s’assurer un contact continu entre le collecteur de courant et la particule. De plus, comme nous travaillons en milieu lithium, il faut être capable de placer le montage expérimental en boîte à gants. Pour finir, travailler sur une particule unique implique que de très petits courants vont être engagés ce qui nécessite un appareillage spécifique. Toutes ces contraintes font que ce dispositif est difficile à mettre en place. D’autres possibilités permettent de travailler sur un matériau pur comme la microélectrode à cavité.

IV.2 – La microélectrode à cavité

La microélectrode à cavité a l’avantage d’être un dispositif expérimental plus simple à mettre en place par rapport à la mesure sur une particule unique. Pour fabriquer une microélectrode à cavité, un fil de taille micrométrique en platine est scellé dans du verre en chauffant à l’aide d’un chalumeau. Une fois le verre refroidi, l’extrémité est polie jusqu’à ce que la surface du fil de platine soit visible. Puis, par dissolution du fil, une microcavité est créée. Une faible quantité de matériau est alors insérée dans la cavité de taille micrométrique afin d’effectuer des mesures électrochimiques sur quelques grains comme le montre la Figure 1.26.

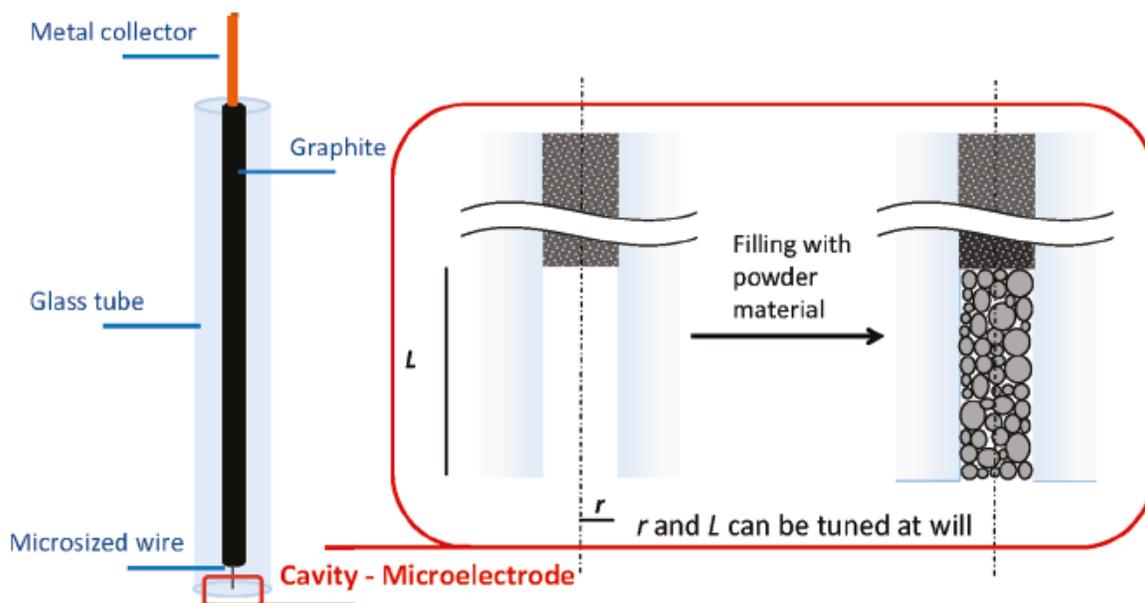


Figure 1.26. Schéma et principe d'une microélectrode à cavité [98]

Plusieurs matériaux ont été étudiés grâce à la microélectrode à cavité comme des hydrures métalliques [99] ou la polyaniline [100] pour lesquels des tests sur plusieurs milliers de cycle ont été effectués. Certains matériaux d’insertion ont également été étudiés comme le V_2O_5 qui a démontré une très bonne stabilité électrochimique après 1500 cycles. D’autres matériaux d’insertion plus conventionnels comme $LiMn_2O_4$ [101, 102] ou $LiFePO_4$ [103] ont également été étudiés. La microélectrode à cavité n’a en revanche pas été utilisée pour tester ces derniers en cyclage, mais pour déterminer des paramètres cinétiques du matériau tels que la densité de courant d’échange ou le coefficient de diffusion du lithium dans le matériau.

Le principal avantage de cette technique est qu’elle ne nécessite pas de travailler avec un microscope optique, comme pour la mesure sur une particule unique, qui peut être contraignant notamment pour effectuer des tests en boîte à gants. Certes, son utilisation ne nous fait pas travailler sur un grain unique mais la quantité de matériau étudié reste tout de même très faible (quelques grains). Ainsi, on peut tout de même considérer que les propriétés électrochimiques obtenues restent très proches des propriétés du matériau pur. De plus, l’intérêt de travailler sur plusieurs grains va notamment résider dans la valeur du courant que l’on va mesurer. Il va tout de même rester faible (dans des gammes du nA au μA) mais permettra d’effectuer des techniques électrochimiques telles que la chronopotentiométrie sans atteindre les limites du potentiostat, ce que ne permet pas toujours la mesure sur une particule unique. Enfin, d’un point de vue mécanique, lors d’expériences sur des matériaux d’insertion de lithium, l’expansion volumique des particules va avoir un impact plus faible que sur la mesure sur une particule unique. En effet, avec la mesure sur une particule unique, avec le gonflement, si le contact est interrompu, cela signifie qu’il faut recommencer l’expérience du début. Dans le cas de la μ -électrode à cavité, il est possible que l’expansion volumique éjecte des particules de la cavité lors des premiers cycles, ce qui sera visible expérimentalement par une chute brutale du courant. Cependant, au bout de quelques cycles, lorsque le surplus de matière est éjecté, on observe une stabilisation du courant.

V – Objectifs de la thèse

Cette thèse a pour objectifs d’améliorer la compréhension des spectres d’impédance obtenue sur des électrodes poreuses de batteries Li-ion par le développement d’un modèle de SIE se basant sur la description physicochimique des phénomènes se déroulant à l’interface électrode/électrolyte. En effet, comme il a été expliqué précédemment, la grande majorité des résultats expérimentaux d’impédance sont traités par l’intermédiaire de CEE qui sont des modèles empiriques dont l’utilisation et la validité peuvent être discutables. Grâce au modèle de Newman, qui traduit tous les phénomènes physicochimiques se déroulant à l’interface électrode/électrolyte en équations mathématiques, il est possible de développer un modèle d’impédance dont l’interprétation sera unique car chaque terme sera clairement défini (dans le sens où chaque terme sera relié à un phénomène de diffusion ou à un phénomène de transfert de charge).

Dans cette thèse, nous allons développer un modèle d’impédance qui prend en compte les caractéristiques de l’électrode poreuse (épaisseur, porosité, tortuosité etc.), les paramètres de transport (coefficient de diffusion, nombre de transport etc.) et les paramètres cinétiques (densité de courant d’échange). Nous allons également faire un premier pas vers l’aspect prédictif du modèle en étudiant l’évolution de l’impédance d’une électrode poreuse avec l’état de charge de celle-ci. Pour que le modèle soit le plus complet possible, il est impératif de prendre en compte tous les phénomènes se déroulant lors du fonctionnement de la batterie. C’est donc pour cela que nous allons également incorporer à notre modèle l’impact de la formation de la SEI sur les spectres d’impédance.

Toujours dans le but d’augmenter la qualité de notre modèle, nous avons décidé d’effectuer des mesures de microélectrochimie sur une poudre de graphite par l’intermédiaire de la microélectrode à cavité. Nous avons privilégié cette technique pour sa mise en place plus aisée que les mesures sur particules uniques. L’intérêt de cette démarche réside dans le fait d’utiliser les paramètres cinétiques déterminés expérimentalement pour alimenter le modèle d’impédance et d’ainsi réduire le nombre de paramètres à ajuster lorsque le modèle sera confronté à l’expérience.

1. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 359-367.
2. Stevenson, K.J., *The origin, development, and future of the lithium-ion battery*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012. **16**(6): p. 2017-2018.
3. Blomgren, G.E., *The Development and Future of Lithium Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **164**(1): p. A5019-A5025.
4. Kaskhedikar, N.A. and J. Maier, *Lithium Storage in Carbon Nanostructures*. Advanced Materials, 2009. **21**(25-26): p. 2664-2680.
5. Nitta, N., et al., *Li-ion battery materials: present and future*. Materials Today, 2015. **18**(5): p. 252-264.
6. Yoshio, M., et al., *Preparation of $Li_yMn_xNi_{1-x}O_2$ as a cathode for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 1998. **74**(1): p. 46-53.
7. Liu, Z.L., A.S. Yu, and J.Y. Lee, *Synthesis and characterization of $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ as the cathode materials of secondary lithium batteries*. Journal of Power Sources, 1999. **81**: p. 416-419.
8. Yoshio, M., et al., *Preparation and properties of $LiCo_yMn_xNi_{1-x-y}O_2$ as a cathode for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2000. **90**(2): p. 176-181.
9. Shaju, K.M., G.V.S. Rao, and B.V.R. Chowdari, *Performance of layered $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ as cathode for Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2002. **48**(2): p. 145-151.
10. Gong, C., et al., *Advanced carbon materials/olivine $LiFePO_4$ composites cathode for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2016. **318**: p. 93-112.
11. John B. Goodenough, H.D.A., and M.V. Buchanan, eds., *Basic Research Needs for Electrical Energy Storage : Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Electrical Energy Storage, April 2-4, 2007*. Washington, DC : Office of Basic Energy Sciences, Department of Energy, 2007.
12. Chung, D.D.L., *Review graphite*. Journal of Materials Science, 2002. **37**(8): p. 1475-1489.
13. Goodenough, J.B. and Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(3): p. 587-603.
14. Dahn, J.R., R. Fong, and M.J. Spoon, *SUPPRESSION OF STAGING IN LITHIUM-INTERCALATED CARBON BY DISORDER IN THE HOST*. Physical Review B, 1990. **42**(10): p. 6424-6432.
15. Fong, R., U. Vonsacken, and J.R. Dahn, *STUDIES OF LITHIUM INTERCALATION INTO CARBONS USING NONAQUEOUS ELECTROCHEMICAL-CELLS*. Journal of the Electrochemical Society, 1990. **137**(7): p. 2009-2013.

16. Dahn, J.R., *PHASE-DIAGRAM OF LIXC₆*. Physical Review B, 1991. **44**(17): p. 9170-9177.
17. Sethuraman, V.A., et al., *Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(11): p. 3655-3660.
18. Guerard, D. and A. Herold, *INTERCALATION OF LITHIUM INTO GRAPHITE AND OTHER CARBONS*. Carbon, 1975. **13**(4): p. 337-345.
19. Yao, T., et al., *Analysis of layered structures of lithium-graphite intercalation compounds by one-dimensional Rietveld method*. Solid State Ionics, 2004. **175**(1-4): p. 199-202.
20. Billaud, D., et al., *Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996. **57**(6-8): p. 775-781.
21. Billaud, D. and F.X. Henry, *Structural studies of the stage III lithium-graphite intercalation compound*. Solid State Communications, 2002. **124**(8): p. 299-304.
22. Chen, Z., et al., *Titanium-Based Anode Materials for Safe Lithium-Ion Batteries*. Advanced Functional Materials, 2013. **23**(8): p. 959-969.
23. Jung, H.J., et al., *Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries*. Journal of Power Sources, 2003. **115**(2): p. 346-351.
24. Ding, N., et al., *Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si*. Solid State Ionics, 2009. **180**(2-3): p. 222-225.
25. Chandrasekaran, R., et al., *Analysis of Lithium Insertion/Deinsertion in a Silicon Electrode Particle at Room Temperature*. Journal of the Electrochemical Society, 2010. **157**(10): p. A1139-A1151.
26. Linden David, R.T.B., *Handbook of Batteries : Third Edition* McGraw-Hill, 2001: p. pp 35.1-35.94.
27. Aurbach, D., et al., *Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review*. Electrochimica Acta, 2004. **50**(2-3): p. 247-254.
28. Gordon, I.A.J., *Cycling Performance, Post-Mortem and Impedances Analyses of High-Energy density Li-ion Cells Designed for Fast Charging in BEVs*. 2014.
29. Arora, P., *Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(10): p. 3647.
30. Valoen, L.O. and J.N. Reimers, *Transport properties of LiPF₆-based Li-ion battery electrolytes*. Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**(5): p. A882-A891.
31. Zhang, S.S., *A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2006. **162**(2): p. 1379-1394.

32. Flandrois, S. and B. Simon, *Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries*. Carbon, 1999. **37**(2): p. 165-180.
33. Sarre, G., P. Blanchard, and M. Broussely, *Aging of lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2004. **127**(1-2): p. 65-71.
34. Broussely, M., et al., *Main aging mechanisms in Li ion batteries*. Journal of Power Sources, 2005. **146**(1-2): p. 90-96.
35. Vetter, J., et al., *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2005. **147**(1-2): p. 269-281.
36. Agubra, V. and J. Fergus, *Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms*. Materials, 2013. **6**(4): p. 1310-1325.
37. Pinson, M.B. and M.Z. Bazant, *Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction*. Journal of the Electrochemical Society, 2013. **160**(2): p. A243-A250.
38. Lin, C., et al., *Aging Mechanisms of Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles*. Journal of Chemistry, 2015. **2015**: p. 1-11.
39. Juarez-Robles, D., et al., *Impedance Evolution Characteristics in Lithium-Ion Batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2017. **164**(4): p. A837-A847.
40. Chung, K., et al., *Impedance studies of the solid electrolyte interface of carbon anodes in lithium ion batteries*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2004. **10**(2): p. 290-294.
41. Nakayama, M., et al., *Study on the AC impedance spectroscopy for the Li insertion reaction of $\text{Li}_x\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ at the electrode-electrolyte interface*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(38): p. 10603-10607.
42. Wang, L., et al., *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Li-ion Batteries*. International Journal of Electrochemical Science, 2012. **7**(1): p. 345-353.
43. Levi, M.D. and D. Aurbach, *Impedance spectra of porous, composite intercalation electrodes: The origin of the low-frequency semicircles*. Journal of Power Sources, 2005. **146**(1-2): p. 727-731.
44. Xu, S.-D., et al., *Impedance Spectra of Nonhomogeneous, Multilayered Porous Composite Graphite Electrodes for Li-Ion Batteries: Experimental and Theoretical Studies*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(18): p. 9210-9219.
45. Itagaki, M., et al., *In situ electrochemical impedance spectroscopy to investigate negative electrode of lithium-ion rechargeable batteries*. Journal of Power Sources, 2004. **135**(1-2): p. 255-261.

46. Schranzhofer, H., et al., *Electrochemical impedance spectroscopy study of the SEI formation on graphite and metal electrodes*. Journal of Power Sources, 2006. **153**(2): p. 391-395.
47. Ender, M., A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, *Analysis of Three-Electrode Setups for AC-Impedance Measurements on Lithium-Ion Cells by FEM simulations*. Journal of the Electrochemical Society, 2012. **159**(2): p. A128-A136.
48. Ender, M., J. Illig, and E. Ivers-Tiffée, *Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **164**(2): p. A71-A79.
49. Klink, S., et al., *The importance of cell geometry for electrochemical impedance spectroscopy in three-electrode lithium ion battery test cells*. Electrochemistry Communications, 2012. **22**: p. 120-123.
50. Hoshi, Y., et al., *Optimization of reference electrode position in a three-electrode cell for impedance measurements in lithium-ion rechargeable battery by finite element method*. Journal of Power Sources, 2015. **288**: p. 168-175.
51. Itagaki, M., et al., *In-situ EIS to determine impedance spectra of lithium-ion rechargeable batteries during charge and discharge cycle*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015. **737**: p. 78-84.
52. Gomez-Camer, J.L. and P. Novak, *Electrochemical impedance spectroscopy: Understanding the role of the reference electrode*. Electrochemistry Communications, 2013. **34**: p. 208-210.
53. La Mantia, F., et al., *Reliable reference electrodes for lithium-ion batteries*. Electrochemistry Communications, 2013. **31**: p. 141-144.
54. Momma, T., et al., *Distinction of impedance responses of Li-ion batteries for individual electrodes using symmetric cells*. Electrochimica Acta, 2014. **131**: p. 195-201.
55. Chen, C.H., J. Liu, and K. Amine, *Symmetric cell approach and impedance spectroscopy of high power lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2001. **96**(2): p. 321-328.
56. Ong, T.S. and H. Yang, *Symmetrical Cell for Electrochemical AC Impedance Studies of Lithium Intercalation into Graphite*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2001. **4**(7): p. A89.
57. Ogihara, N., et al., *Theoretical and Experimental Analysis of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy Using a Symmetric Cell*. Journal of the Electrochemical Society, 2012. **159**(7): p. A1034-A1039.
58. Ogihara, N., et al., *Impedance Spectroscopy Characterization of Porous Electrodes under Different Electrode Thickness Using a Symmetric Cell for High-Performance Lithium-Ion Batteries*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(9): p. 4612-4619.
59. Gordon, I.J., et al., *Original implementation of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in symmetric cells: Evaluation of post-mortem protocols applied to characterize*

- electrode materials for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2016. **307**: p. 788-795.
60. De Levie, R., *Electrochemical Response of Porous and Rough Electrodes*. Adv. Electrochem. Electrochem. Eng 1967. **6**: p. 329.
61. Fuller, T.F., M. Doyle, and J. Newman, *Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell*. Journal of the Electrochemical Society, 1994. **141**(1): p. 1-10.
62. Tribollet, M.E.O.B., *Electrical Circuits. Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 1st ed. ed, ed. I. John Wiley & Sons, Publication. 2008.
63. Lasia, A., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. 1999.
64. Orazem M and T. B., *Time Constant Dispersions. Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2008.
65. Dokko, K., et al., *Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part II. Disordered carbon*. Electrochimica Acta, 2001. **47**(6): p. 933-938.
66. Umeda, M., et al., *Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part 1. Graphitized carbon*. Electrochimica Acta, 2001. **47**(6): p. 885-890.
67. Lasia, A., *IMPEDANCE OF POROUS-ELECTRODES*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995. **397**(1-2): p. 27-33.
68. Keddam, M., C. Rakotomavo, and H. Takenouti, *IMPEDANCE OF A POROUS-ELECTRODE WITH AN AXIAL GRADIENT OF CONCENTRATION*. Journal of Applied Electrochemistry, 1984. **14**(4): p. 437-448.
69. Cachet, C. and R. Wiart, *COUPLED AXIAL GRADIENTS OF POTENTIAL AND CONCENTRATION IN A CYLINDRICAL PORE ELECTRODE - AN IMPEDANCE MODEL*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1985. **195**(1): p. 21-37.
70. Barcia, O.E., et al., *Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes*. Electrochimica Acta, 2002. **47**(13-14): p. 2109-2116.
71. Illig, J., et al., *Modeling graphite anodes with serial and transmission line models*. Journal of Power Sources, 2015. **282**: p. 335-347.
72. Gordon, I.A.J., et al., *Electrochemical Impedance Spectroscopy response study of a commercial graphite-based negative electrode for Li-ion batteries as function of the cell state of charge and ageing*. Electrochimica Acta, 2017. **223**: p. 63-73.
73. Newman, J. and K.E. Thomas-Alyea, *ELECTROCHEMICAL SYSTEMS - Third Edition*. John Wiley & Sons, Inc., 2004.

74. Meyers, J.P., et al., *The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(8): p. 2930-2940.
75. Doyle, M., J.P. Meyers, and J. Newman, *Computer simulations of the impedance response of lithium rechargeable batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(1): p. 99-110.
76. Devan, S., V.R. Subramanian, and R.E. White, *Analytical Solution for the Impedance of a Porous Electrode*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(6): p. A905.
77. Sikha, G. and R.E. White, *Analytical expression for the impedance response of an insertion electrode cell*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(1): p. A43-A54.
78. Sikha, G. and R.E. White, *Analytical Expression for the Impedance Response for a Lithium-Ion Cell*. Journal of the Electrochemical Society, 2008. **155**(12): p. A893-A902.
79. Huang, J., et al., *An Agglomerate Model for the Impedance of Secondary Particle in Lithium-Ion Battery Electrode*. Journal of the Electrochemical Society, 2014. **161**(8): p. E3202-E3215.
80. Huang, J., et al., *Analytical Solution to the Impedance of Electrode/Electrolyte Interface in Lithium-Ion Batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2015. **162**(13): p. A7037-A7048.
81. Huang, J., et al., *An Analytical Three-Scale Impedance Model for Porous Electrode with Agglomerates in Lithium-Ion Batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2015. **162**(4): p. A585-A595.
82. Huang, J. and J.B. Zhang, *Theory of Impedance Response of Porous Electrodes: Simplifications, Inhomogeneities, Non-Stationarities and Applications*. Journal of the Electrochemical Society, 2016. **163**(9): p. A1983-A2000.
83. Falconi, A., *Modélisation électrochimique du comportement d'une cellule Li-ion pour application au véhicule électrique*, in *Ecole Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production*. 2016, Grenoble Alpes.
84. Uchida, I., H. Fujiyoshi, and S. Waki, *Microvoltammetric studies on single particles of battery active materials*. Journal of Power Sources, 1997. **68**(1): p. 139-144.
85. Nishizawa, M., et al., *Ion- and electron-transport properties of a single particle of disordered carbon during the lithium insertion reaction*. Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(24): p. 4933-4936.
86. Nishizawa, M., H. Koshika, and I. Uchida, *Microelectrode techniques for in situ measurements on electrical conductance of a carbon particle and its composite film during electrochemical lithium insertion/extraction*. Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(1): p. 192-196.

87. Nishizawa, M. and I. Uchida, *Microelectrode-based characterization systems for advanced materials in battery and sensor applications*. *Electrochimica Acta*, 1999. **44**(21-22): p. 3629-3637.
88. Dokko, K., et al., *Microvoltammetry for cathode materials at elevated temperatures: electrochemical stability of single particles*. *Journal of Power Sources*, 2000. **90**(1): p. 109-115.
89. Waki, S., et al., *High-Speed voltammetry of Mn-doped LiCoO₂ using a microelectrode technique*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2000. **4**(4): p. 205-209.
90. Dokko, K., et al., *Kinetic characterization of single particles of LiCoO₂ by AC impedance and potential step methods*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001. **148**(5): p. A422-A426.
91. Dokko, K., et al., *Rapid evaluation of charge/discharge properties for lithium manganese oxide particles at elevated temperatures*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2002. **6**(3): p. 188-193.
92. Luo, Y., W.-B. Cai, and D.A. Scherson, *In Situ, Real-Time Raman Microscopy of Embedded Single Particle Graphite Electrodes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002. **149**(8): p. A1100.
93. Dokko, K., et al., *Kinetic study of Li-ion extraction and insertion at LiMn₂O₄ single particle electrodes using potential step and impedance methods*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003. **150**(4): p. A425-A429.
94. Palencsár, A. and D.A. Scherson, *Electrochemical and In Situ Optical Characterization of Single Micrometer-Size Particles of Spherical Nickel Oxide in Alkaline Aqueous Electrolytes*. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003. **6**(4): p. E1.
95. Jebaraj, A.J.J. and D.A. Scherson, *Microparticle Electrodes and Single Particle Microbatteries: Electrochemical and in Situ MicroRaman Spectroscopic Studies*. *Accounts of Chemical Research*, 2013. **46**(5): p. 1192-1205.
96. Kanamura, K., et al., *Electrochemical Evaluation of Active Materials for Lithium Ion Batteries by One (Single) Particle Measurement*. *Electrochemistry*, 2016. **84**(10): p. 759-765.
97. Dokko, K., et al., *High-Rate Lithium Deintercalation from Lithiated Graphite Single-Particle Electrode*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010. **114**(18): p. 8646-8650.
98. Locatelli, C., et al., *Quantitative Studies on Electrode Material Properties by Means of the Cavity Microelectrode*. *Analytical Chemistry*, 2011. **83**(7): p. 2819-2823.
99. Merzouki, A., et al., *Microelectrochemistry study of metal-hydride battery materials Cycling behavior of LaNi_{3.55}Mn_{0.44}0.3Co_{0.75} compared with LaNi₅ and its mono-substituted derivatives*. *Journal of Power Sources*, 2002. **109**(2): p. 281-286.

100. Vivier, V., et al., *Cavity microelectrode for studying battery materials: application to polyaniline powder*. *Electrochemistry Communications*, 2000. **2**(3): p. 180-185.
101. Yang, W.S., et al., *Electrochemical studies of Li/LixMn2O4 by using powder microelectrode*. *Solid State Ionics*, 1999. **121**(1-4): p. 85-89.
102. Lu, D., et al., *Study on Electrode Kinetics of Li+ Insertion in LixMn2O4 (0 <= x <= 1) by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(32): p. 12067-12074.
103. Come, J., et al., *Electrochemical Kinetic Study of LiFePO4 Using Cavity Microelectrode*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011. **158**(10): p. A1090-A1093.





Chapitre 2

-

Développement du modèle d'impédance pour une électrode poreuse

I – Introduction	79
II – Introduction du modèle de Newman	80
III – Adaptation du modèle de Newman à l'impédance.....	85
III.1 – Rappel sur l'impédance.....	85
III.2 – Linéarisation du modèle de Newman.....	85
III.2.1 – Modèle « Particule Unique »	85
III.2.2 – Modèle électrode poreuse.....	88
IV – Influence des paramètres sur la réponse d'impédance	94
IV.1 – Résultats d'impédance sur une particule unique	94
IV.1.1 – Influence du rayon de la particule	96
IV.1.2 – Influence du coefficient de diffusion	97
IV.1.3 – Influence de dU/dc_s	98
IV.2 – Résultats d'impédance pour une électrode poreuse.....	99
IV.2.1 – Influence du rayon des particules d'insertion de l'électrode poreuse	101
IV.2.2 – Influence de la porosité de l'électrode poreuse	102
IV.2.3 – Influence de l'épaisseur de l'électrode poreuse.....	103
V – Porosité optimale.....	106
V.1 – Influence des paramètres géométriques de l'électrode poreuse.....	107
V.2 – Influence de la composition de l'électrode.....	108
V.3 – Limitations du modèle	110
VI – Evolution de l'impédance avec l'état de charge (SoC).....	111
VI.1 – Evolution pour une particule unique	113
VI.2 – Evolution pour une électrode poreuse.....	116
VII – Conclusions.....	119

I – Introduction

Ce chapitre présente le modèle d'impédance pour une électrode poreuse composée de particules d'insertion en utilisant une description physico-chimique des phénomènes se déroulant au sein de l'électrode.

Dans un premier temps, le modèle de Newman, sur lequel se fonde le modèle d'impédance d'une électrode poreuse, est présenté. Les différentes relations traduisant les phénomènes représentant la cinétique et le transport seront introduites.

Ensuite, la linéarisation du modèle de Newman sera présentée. Elle permettra d'aboutir à une solution analytique de l'impédance électrochimique pour une particule unique puis pour une électrode poreuse.

L'influence des différents paramètres du modèle sur la réponse d'impédance sera par la suite étudiée. Pour le modèle particule unique, nous nous intéresserons en particulier à l'influence du rayon de la particule et au coefficient de diffusion dans la phase solide. Pour une électrode poreuse, nous étudierons principalement l'influence de paramètres géométriques tels que la porosité ou l'épaisseur de l'électrode.

Suite à cette étude, la notion de porosité optimale sera introduite. Nous montrerons qu'il existe une porosité optimale pour laquelle la résistance de transfert de charge de l'électrode poreuse peut être minimisée.

Pour finir, dans le but de développer un modèle prédictif, nous étudierons l'évolution de l'impédance d'une particule unique de graphite ainsi que d'une électrode poreuse composée de particules graphite en fonction de l'état de charge du matériau.

II – Introduction du modèle de Newman

Pour une électrode plane, la réaction électrochimique est restreinte à l'interface formée par le métal et la solution. Pour une électrode poreuse, la géométrie de l'interface peut être complexe et s'étend à travers l'épaisseur de l'électrode.

En 1962, Newman et Tobias [1] ont effectué une analyse théorique de la distribution de courant dans les électrodes poreuses. Ils ont étudié un système à une dimension composé d'un électrolyte et d'une électrode poreuse déposée sur une feuille de métal. Dans un premier temps, ils ont considéré les concentrations uniformes au sein de l'électrode poreuse et à l'aide d'une approximation linéaire ou une approximation de Tafel, ils ont montré que la distribution de courant et la réactivité ne sont pas uniformes au sein de l'électrode. De plus, l'approximation linéaire semble amener à une description incorrecte du système. Dans un second temps, ils ont étudié l'influence de la variation de concentration d'un mécanisme mettant en jeu un processus de diffusion. Ils ont montré que l'effet d'appauvrissement déplace le lieu de la réaction dans l'interface électrode/électrolyte. De plus, ils ont montré que les conductivités effectives des deux phases (l'électrolyte dans le pore et la matrice solide) influent sur les distributions de courant et de réactions.

Au travers ce travail, Newman et Tobias ont proposé un premier modèle pour décrire les propriétés macroscopiques des électrodes poreuses moyennées à la surface de l'électrode poreuse (qui est une surface complexe et de géométrie aléatoire) dans le cas d'un électrolyte binaire.

En effet, les propriétés de transport dans l'électrolyte sont fondamentales pour établir une bonne description des électrodes poreuses. Il est possible de considérer l'électrolyte comme étant un composé binaire composé d'anions, de cations et d'un solvant. Dans leur travail de 1965, Newman et Tobias [2] ont introduit une théorie essentielle au modèle des électrodes poreuses : la théorie des solutions concentrées. En effet, ils considèrent que la force gouvernante pour les fortes concentrations d'électrolyte est caractérisée par le gradient des potentiels électrochimiques. Cette force exercée par une espèce i sur une espèce j s'exprime par rapport à leur vitesse relative :

$$c_i \nabla \mu_i = RT \sum_j \frac{c_i c_j}{c_T D_{ij}} (v_j - v_i) \quad 2.1$$

Avec c_i la concentration de l'espèce i , μ_i le potentiel électrochimique de l'espèce i , c_T la concentration totale, \mathcal{D}_{ij} le coefficient de diffusion décrivant l'interaction entre les espèces i et j et v_i la vitesse de l'espèce i .

Dans leur étude, ils ont ensuite proposé une méthode pour prédire des paramètres de transport variant avec la concentration (comme le coefficient de diffusion).

Par la suite, en 1975, Newman et Tiedemann [3] ont développé la théorie des électrodes poreuses, dans laquelle ils donnent une description macroscopique des électrodes poreuses. Ils ont ainsi proposé les différentes équations à prendre en compte pour décrire le système et synthétisé les différents travaux effectués sur les électrodes poreuses.

Le premier modèle pour un système Li-ion a été proposé en 1994. Fuller et al. [4] ont simulé la double insertion du lithium dans une cellule composée de deux électrodes composites et d'un séparateur. A l'aide de ce modèle, ils ont pu simuler des courbes de charges et de décharges galvanostatiques. Le modèle qu'ils ont développé est présenté ci-après.

On considère le transport des ions lithium entre l'électrode positive et l'électrode négative comme étant unidirectionnel. Les électrodes sont composées d'un matériau conducteur inerte, de l'électrolyte et du matériau actif (Figure 2.1).

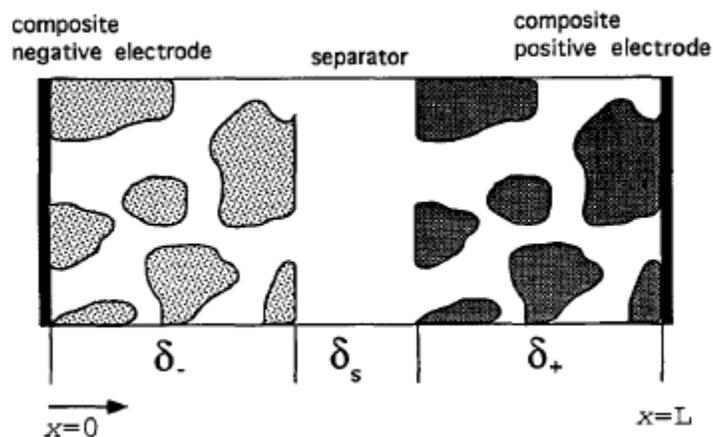


Figure 2.1. Système considéré par Fuller et al. pour modéliser une batterie Li-ion [4]

Dans le modèle, le transport est décrit par la théorie des solutions concentrées introduite en 1965 par Newman et Tobias [2].

On considère un électrolyte binaire (Li^+ et X^-) dans un solvant. On introduit φ_1 et φ_2 les potentiels, en volt, dans la phase solide et dans l'électrolyte respectivement. Ces potentiels sont mesurés

par rapport à une électrode de référence de lithium plongée dans la solution. De la même manière, i_1 et i_2 sont les densités de courant respectivement dans la phase solide et dans l'électrolyte (en A.cm⁻²). Par la suite, les changements de volume sont supposés négligeables.

Relations dans l'électrolyte

En considérant la vitesse du solvant nulle, les flux des espèces dans l'électrolyte s'écrivent :

$$N_+ = -v_+ D_e \nabla c_e + \frac{i_2 t_+}{z_+ F} \quad 2.2$$

$$N_- = -v_- D_e \nabla c_e + \frac{i_2 t_-}{z_- F} \quad 2.3$$

Avec : v_i le coefficient stœchiométrique de l'espèce i , $c_e = c_i/v_i$ la concentration de l'électrolyte en mol.m⁻³, D_e le coefficient de diffusion de l'électrolyte en m².s⁻¹, t_i le nombre de transport de l'espèce i , z_i la charge de l'espèce i et $F = 96485$ C.mol⁻¹ la constante de Faraday.

Le bilan de matière dans l'électrolyte s'exprime selon :

$$\varepsilon_e \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(\varepsilon_e D_e \nabla c_e) - \frac{i_2}{F v_+ z_+} \nabla t_+ + \frac{a_v j_n (1 - t_+)}{v_+} \quad 2.4$$

Avec : ε_e la porosité de l'électrode (supposée constante), a_v la surface d'interface spécifique en m⁻¹ et j_n le flux à travers l'interface électrode/électrolyte en mol.m⁻².s⁻¹.

En supposant une réaction de transfert de charge entraînant un procédé d'insertion tel que :



où θ_s représentant un site de réaction dans le matériau actif et en supposant une cinétique qui suit la loi de Butler-Volmer, on a alors :

$$j_n = k c_e^{\alpha_a} (c_t - c_s)^{\alpha_a} (c_s)^{\alpha_c} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} (\eta - U)\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} (\eta - U)\right) \right] \quad 2.6$$

Avec : k la constante de vitesse de réaction, α_a, α_c les coefficients de transfert, c_t la concentration dans le matériau d'intercalation à l'état 100% lithié en mol.m⁻³, c_s la concentration de lithium dans la particule solide en mol.m⁻³, $R = 8.314$ J.mol⁻¹.K⁻¹ la constante universelle des gaz parfaits, T la température en Kelvin, η la surtension en V et U le potentiel de circuit ouvert en V.

Ici, k est le produit des constantes de vitesse dans le sens direct et indirect de la réaction, chacune élevée à une puissance dépendant des coefficients de transfert. La surtension est définie comme étant :

$$\eta = \varphi_1 - \varphi_2 \quad 2.7$$

Le potentiel de circuit ouvert des matériaux d'insertion varie avec la quantité de lithium inséré et son expression générale est :

$$U = U^\theta - U_{ref}^\theta + F(c_s) \quad 2.8$$

Avec : U^θ le potentiel standard de la cellule en V, U_{ref}^θ le potentiel standard de l'état de référence de la cellule en V et $F(c_s)$ une fonction générale de la composition de la particule.

Par exemple, le potentiel de circuit ouvert pour électrode de graphite peut s'exprimer comme étant : $U = -0.132 + 1.41 \exp(-3.52x)$ où x est la quantité de lithium insérée dans Li_xC_6 [4].

La densité de courant dans les deux phases s'écrit :

$$I = i_1 + i_2 \quad 2.9$$

$$i_1 = -\kappa_s \nabla \varphi_1 \quad 2.10$$

$$i_2 = -\kappa_e \nabla \varphi_2 + \frac{\kappa_e RT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln c} \right) (1 - t_+^0) \nabla \ln c_e \quad 2.11$$

Avec : I la densité de courant totale du système en $A.m^{-2}$, κ_s la conductivité de la phase solide en $S.m^{-1}$, κ_e la conductivité de l'électrolyte en $S.m^{-1}$ et f_A le coefficient d'activité.

Le flux à l'interface pore/solution j_n est lié au gradient de la densité de courant d'électrolyte à travers l'électrode par la loi de Faraday :

$$aj_n = \frac{-S_i}{nF} \nabla i_2 \quad 2.12$$

Les conditions aux frontières associées à ce modèle sont :

$$\nabla c = 0 \text{ en } x = 0 \text{ et } x = L \quad 2.13$$

$$\nabla \Phi_1 = -I/\sigma \text{ en } x = 0 \text{ et } x = L \quad 2.14$$

Avec L l'épaisseur de la cellule.

Dans les milieux poreux, les propriétés de transport doivent tenir compte du chemin qu'emprunte chaque espèce. Ainsi, la porosité doit être prise en compte lors de la mesure du coefficient de diffusion et de la conductivité de l'électrolyte :

$$\kappa_{eff} = \kappa \varepsilon^{1.5} \quad 2.15$$

$$D_{eff} = D \varepsilon^{0.5} \quad 2.16$$

Relations dans la phase solide

Le matériau actif est considéré comme étant constitué de particules sphériques de rayon R_s dans lesquelles le transport des ions lithium est assuré par diffusion. En considérant la composante radiale pour décrire la diffusion dans le grain sphérique, il vient :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \left(\frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} \right) \quad 2.17$$

Avec : D_s le coefficient des ions lithium dans le matériau actif supposé constant en m^2/s

Les conditions aux frontières pour cette relation sont :

$$\frac{\partial c_s}{\partial r} = 0 \text{ en } r = 0 \quad 2.18$$

$$j_n = -D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \text{ en } r = R_s \quad 2.19$$

Ce modèle, qui s'appuie donc sur la théorie des solutions concentrées et la théorie des électrodes poreuses, a été le premier à décrire le fonctionnement d'une batterie Li-ion [5]. Il a été largement repris par de nombreux auteurs, que ce soit de manière originelle ou modifiée. Lai et Ciucci [6] ont reformulé le modèle de Newman en ne travaillant par exemple qu'avec les potentiels électrochimiques des porteurs de charges, jugés physiquement plus intuitifs. Ferguson et Bazant [7] ont eux étendu le modèle aux matériaux de transition de phase.

En utilisant de ce modèle, il est possible de concevoir un modèle d'impédance. En effet, lorsque l'on fait une mesure d'impédance, on perturbe le système à l'aide d'un signal de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement stationnaire. Cette faible amplitude permet de linéariser les équations proposées dans le modèle de Newman afin d'obtenir une expression analytique d'impédance. L'avantage de cette technique est que l'expression d'impédance sera directement liée aux équations qui représentent les phénomènes physiques intervenant au sein de la batterie par rapport aux circuits équivalents dont l'usage est très répandu dans la littérature. Il sera alors possible de déterminer quels phénomènes sont observables dans la réponse d'impédance mais également leur influence sur l'impédance globale du système.

III – Adaptation du modèle de Newman à l'impédance

III.1 – Rappel sur l'impédance

Lorsque l'on réalise une mesure d'impédance, on applique une perturbation, généralement sinusoïdale, de faible amplitude en potentiel ou en courant à différentes fréquences autour d'un point de fonctionnement. Le courant, ou potentiel, obtenu permet de calculer une fonction de transfert du système électrochimique correspondant à l'impédance électrochimique du système.

On se place dans des conditions telles que l'amplitude de la perturbation appliquée est suffisamment faible pour considérer le système linéaire. Ainsi, chaque variable du système considéré peut s'exprimer comme la somme d'un terme continu et d'un terme correspondant à la réponse à la perturbation. Si on considère que X est une variable du système, alors sa réponse à la perturbation va pouvoir s'exprimer selon

$$X = \bar{X} + Re[\tilde{X}.exp(j\omega t)] \quad 2.20$$

Avec \bar{X} le terme continu et \tilde{X} la composante variable.

C'est justement cette condition de linéarité que l'on va exploiter afin de déterminer une expression analytique d'impédance. En effet, la condition de linéarité va nous permettre de linéariser les équations aux dérivées partielles utilisées dans le modèle de Newman, permettant *in fine*, d'obtenir un système d'équations plus simple à résoudre. Nous aurons ainsi une solution analytique qui décrira complètement le comportement du système étudié.

Dans le cas particulier des électrodes poreuses de batteries Li-ion, plusieurs solutions analytiques pour l'impédance électrochimique ont été développées en se basant sur le modèle de Newman. Elles se différencient sur le fait de considérer uniquement la diffusion dans la phase solide [8], uniquement la diffusion dans la phase liquide [9] ou les deux [10, 11].

Pour notre modèle d'impédance, nous allons utiliser le modèle récemment développé par Huang et Zhang pour une électrode composée de particules d'insertion [11].

III.2 – Linéarisation du modèle de Newman

III.2.1 – Modèle « Particule Unique »

Considérons une particule d'insertion sphérique pour laquelle on suppose que la réduction de l'ion lithium se déroule à la surface de la particule et que le transport dans la particule est uniquement

dû à de la diffusion (Figure 2.2). On suppose également que les courants faradiques et non-faradiques sont séparables.

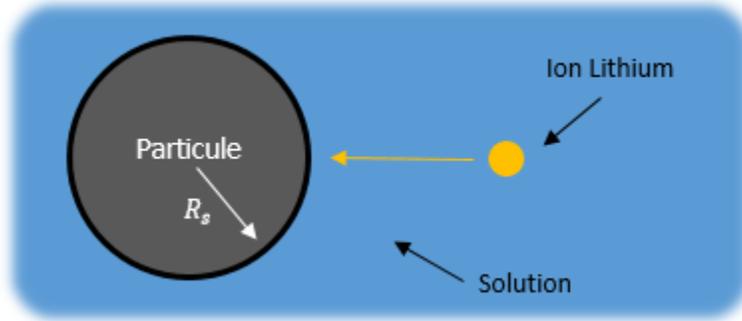


Figure 2.2: Représentation d'une particule élémentaire considérée pour le calcul de l'impédance La densité de courant faradique, qui correspond au transfert de charge se déroulant à la surface de la particule, est donnée par la relation de Butler-Volmer :

$$i_n = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT}(\phi - U)\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT}(\phi - U)\right) \right] \quad 2.21$$

Où i_0 est la densité de courant d'échange.

En utilisant l'approximation communément utilisée $\exp(ax) \approx 1 + ax$ lorsque $x \rightarrow 0$, la linéarisation de l'équation de Butler-Volmer donne :

$$\tilde{i}_n = i_0 \frac{F}{RT} [\tilde{\Phi} - \tilde{U}] \quad 2.22$$

De plus, en prenant en compte que le potentiel de circuit ouvert dépend de la concentration à la surface de la particule, on peut exprimer :

$$\tilde{U} = \frac{\partial U}{\partial c_s} \tilde{c}_s^{surf} \quad 2.23$$

Avec c_s la concentration moyenne à l'intérieur de la particule et \tilde{c}_s^{surf} la concentration à la surface de la particule. En utilisant Eq. 2.22, on obtient :

$$\tilde{i}_n = i_0 \frac{F}{RT} \left[\tilde{\Phi} - \frac{\partial U}{\partial c_s} \tilde{c}_s^{surf} \right] \quad 2.24$$

La variation de la concentration dans la particule sphérique s'exprime selon l'équation 2.17, qui peut également se réécrire comme

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \quad 2.25$$

En utilisant la transformée de Laplace, on obtient

$$j\omega\tilde{c}_s = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(r^2 \frac{\partial \tilde{c}_s}{\partial r} \right) \quad 2.26$$

La solution à cette équation permet de déterminer la concentration à la surface de la particule

$$\tilde{c}_s^{surf} = \tilde{c}_s(r = R_s) = \tilde{i}_n Y_s \quad 2.27$$

avec

$$Y_s = \frac{R_s}{FD_s} \frac{\sinh(\sqrt{j\Omega_s})}{\sinh(\sqrt{j\Omega_s}) - \sqrt{j\Omega_s} \cosh(\sqrt{j\Omega_s})}$$

$$\Omega_s = \frac{\omega R_s^2}{D_s}$$

La densité de courant totale s'exprime comme étant la somme du courant faradique et du courant non-faradique :

$$\tilde{i}_{total} = \tilde{i}_n + \tilde{i}_{non-faradique} \quad 2.28$$

Le courant non-faradique provient du courant induit par la double couche, C_{dl} . Son expression dans le domaine fréquentiel donne :

$$\tilde{i}_{non-faradique} = j\omega C_{dl} \tilde{\Phi} \quad 2.29$$

Dans cette partie, on supposera que seule la double couche contribue à la capacité interfaciale.

En combinant les équations 2.24, 2.27, 2.28 et 2.29, on obtient :

$$\tilde{i}_{total} = \frac{1}{R_{ct} + Y_s \frac{\partial U}{\partial c_s}} \tilde{\Phi} + j\omega C_{dl} \tilde{\Phi} \quad 2.30$$

Avec R_{ct} la résistance de transfert de charge donnée par $R_{ct} = \frac{RT}{i_0 F}$

L'impédance électrochimique totale de la particule est donnée par :

$$Z_{sp} = \frac{\tilde{i}_{total}}{\tilde{\Phi}} \quad 2.31$$

C'est-à-dire :

$$Z_{sp} = \frac{1}{\frac{1}{R_{ct} + Y_s \frac{\partial U}{\partial c_s}} + j\omega C_{dl}} \quad 2.32$$

Cette expression d'impédance est la même que celle développée par Meyers et al. [8]. Elle prend en compte la diffusion de l'ion lithium dans la phase solide ainsi que la cinétique de transfert de charge. Pour étendre leur modèle à une électrode poreuse, Meyers et al. ont utilisé une

distribution gaussienne du logarithme de la taille des particules. Le courant total est donc la somme des contributions de chacune des particules, mais les phénomènes de diffusion pouvant intervenir dans les pores de l'électrode ne sont pas pris en compte. Dans notre cas, pour développer un modèle d'électrode poreuse, nous allons partir des équations de Newman associées à l'électrolyte (bilan de matière et densité de courant) et utiliser l'expression de l'impédance sur une particule pour faire la connexion.

III.2.2 – Modèle électrode poreuse

On considère que l'électrode poreuse est composée de plusieurs particules supposées sphériques comme le montre la figure. Le modèle pour une électrode poreuse est, pour rappel, basé sur la théorie des solutions concentrées. Nous considérons un électrolyte binaire 1:1 (c.-à-d. composé d'ions chargés positivement – Li^+ – et d'ions chargés négativement – PF_6^-) dans un solvant et on suppose que le transport au sein de l'électrolyte se fait selon une unique dimension. De plus, le coefficient de diffusion effectif de l'électrolyte $D_{e,eff}$, le nombre de transport t_+ , la fraction volumique d'électrolyte dans l'électrode ε_e (c.-à-d. la porosité) et la capacité de double couche C_{dl} sont supposés être des paramètres constants. Le coefficient d'activité est lui supposé constant et égal à 1.

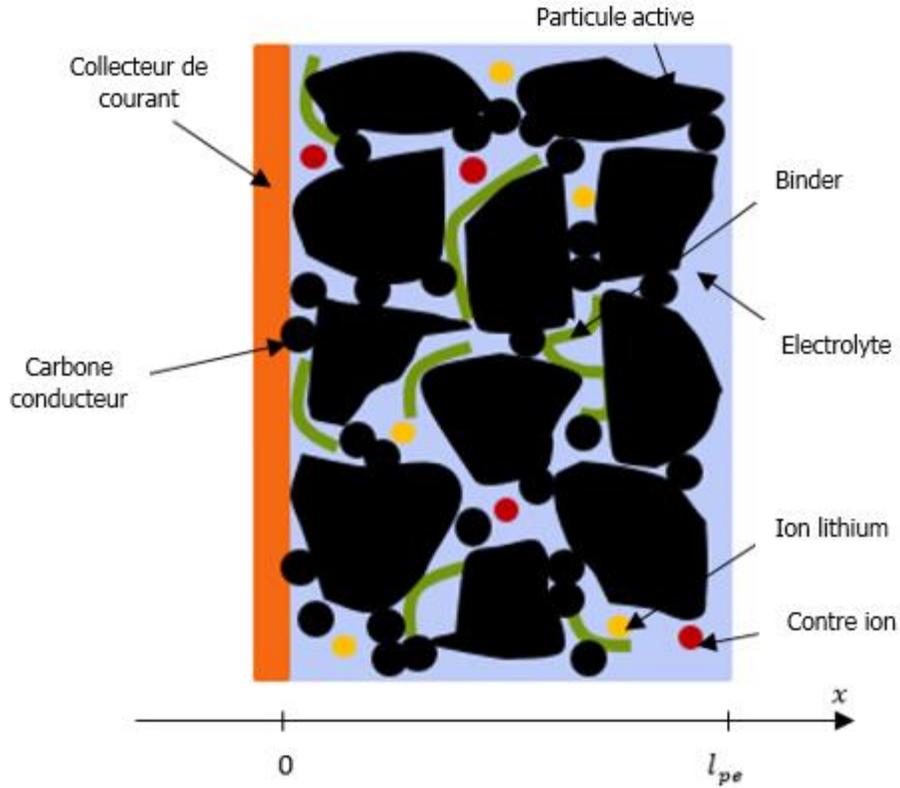


Figure 2.3. Représentation schématique d'une électrode poreuse

Le modèle d'impédance pour une électrode poreuse composée de particules d'insertion présenté est basé sur celui développé par Huang et Zhang. Le bilan de matière dans l'électrolyte s'exprime selon :

$$\varepsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = D_{e,eff} \frac{\partial^2 c_e}{\partial x^2} + \frac{a_v i_n}{F} (1 - t_+) \quad 2.33$$

Avec i_n la densité de courant à l'interface électrode/électrolyte et a_v l'aire spécifique égale à $3 \frac{\varepsilon_a}{R_s}$ où ε_a est la fraction volumique de particules actives.

Avec ces hypothèses, la densité de courant dans l'électrolyte (Eq. 2.11) se réécrit :

$$i_2 = -\kappa_{e,eff} \frac{\partial \varphi_2}{\partial x} + \frac{2\kappa_{e,eff} RT}{F} (1 - t_+) \frac{\partial \ln(c_e)}{\partial x} \quad 2.34$$

Avec $\kappa_{e,eff}$ la conductivité effective de l'électrolyte.

La densité de courant dans la phase solide est donnée par la loi d'ohm :

$$i_1 = -\kappa_{s,eff} \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} \quad 2.35$$

Avec $\kappa_{s,eff}$ la conductivité effective de la phase solide.

L'hypothèse d'électroneutralité s'exprime selon

$$\frac{\partial i_1}{\partial x} + \frac{\partial i_2}{\partial x} = 0 \quad 2.36$$

et la densité de courant peut s'exprimer en fonction du courant faradique :

$$\frac{\partial i_2}{\partial x} = a_v i_n \quad 2.37$$

En utilisant les équations 2.33, 2.34, 2.35, 2.36 et 2.37, nous pouvons écrire le bilan de matière, la densité de courant de l'électrolyte et la densité de courant dans la phase solide dans le domaine fréquentiel comme :

$$j\omega\varepsilon_e \tilde{c}_e = D_{e,eff} \frac{\partial^2 \tilde{c}_e}{\partial x^2} + \frac{a_v \tilde{i}_n}{F} (1 - t_+) \quad 2.38$$

$$a_v \tilde{i}_n = -\kappa_{e,eff} \frac{\partial^2 \tilde{\phi}_2}{\partial x^2} + \frac{2\kappa_{e,eff} RT}{F \tilde{c}_e} (1 - t_+) \frac{\partial^2 \tilde{c}_e}{\partial x^2} \quad 2.39$$

$$-a_v \tilde{i}_n = -\kappa_{s,eff} \frac{\partial^2 \tilde{\phi}_1}{\partial x^2} \quad 2.40$$

On peut également exprimer la densité de courant locale en fonction de l'impédance d'une particule :

$$\tilde{\phi}_1 - \tilde{\phi}_2 = Z_{sp} \tilde{i}_n \quad 2.41$$

A l'aide des équations 2.38, 2.39, 2.40 et 2.41, on obtient le système suivant :

$$\frac{\partial^2 \tilde{c}_e}{\partial x^2} = \theta_1 \tilde{c}_e + \theta_2 (\tilde{\phi}_1 - \tilde{\phi}_2) \quad 2.42$$

$$\frac{\partial^2 (\tilde{\phi}_1 - \tilde{\phi}_2)}{\partial x^2} = \theta_3 \tilde{c}_e + \theta_4 (\tilde{\phi}_1 - \tilde{\phi}_2) \quad 2.43$$

où

$$\theta_1 = \frac{j\omega\varepsilon}{D_{e,eff}} \quad 2.44$$

$$\theta_2 = -\frac{1 - t_+}{F D_{e,eff} Z_{loc}} \frac{a_v}{F} \quad 2.45$$

$$\theta_3 = -\frac{2j\omega\varepsilon RT (1 - t_+)}{F D_{e,eff} c_0} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_e} \right) \quad 2.46$$

$$\theta_4 = \left(\frac{2RT (1 - t_+)^2}{F^2 D_{e,eff} c_0} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_e} \right) + \left(\frac{1}{\kappa_{e,eff}} + \frac{1}{\kappa_{s,eff}} \right) \right) \frac{a_v}{Z_{loc}} \quad 2.47$$

Les équations 2.42 et 2.43 peuvent former un système matriciel dont les valeurs propres et les vecteurs sont les suivants :

$$\lambda_1 = \frac{\theta_1 + \theta_4 - \sqrt{(\theta_1 - \theta_4)^2 + 4\theta_2\theta_3}}{2} \quad 2.48$$

$$\lambda_2 = \frac{\theta_1 + \theta_4 + \sqrt{(\theta_1 - \theta_4)^2 + 4\theta_2\theta_3}}{2} \quad 2.49$$

$$V_1 = \begin{pmatrix} v_1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2\theta_2}{\theta_4 - \theta_1 - \sqrt{(\theta_1 - \theta_4)^2 + 4\theta_2\theta_3}} \\ 1 \end{pmatrix} \quad 2.50$$

$$V_2 = \begin{pmatrix} v_2 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2\theta_2}{\theta_4 - \theta_1 + \sqrt{(\theta_1 - \theta_4)^2 + 4\theta_2\theta_3}} \\ 1 \end{pmatrix} \quad 2.51$$

On introduit les vecteurs $X = \begin{pmatrix} \tilde{c}_e \\ \tilde{\phi}_1 - \tilde{\phi}_2 \end{pmatrix}$ et $Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix}$ ainsi que les matrices $P = \begin{bmatrix} v_1 & v_2 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$, $A = \begin{bmatrix} \theta_1 & \theta_2 \\ \theta_3 & \theta_4 \end{bmatrix}$ et $H = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix}$. On pose $X = PY$. Ainsi, nous pouvons réécrire l'équation $\frac{\partial^2}{\partial x^2} X = AX$ (qui représente le système matriciel formé par les équations 2.42 et 2.43) comme :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} PY &= APY \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} Y &= P^{-1}APY \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} Y &= HY \end{aligned} \quad 2.52$$

De cette manière, nous avons accès à un système d'équations beaucoup plus simple à résoudre composé des deux équations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 y_1}{\partial x^2} = \lambda_1 y_1 \\ \frac{\partial^2 y_2}{\partial x^2} = \lambda_2 y_2 \end{cases} \quad 2.53$$

Les solutions associées aux deux équations sont :

$$\begin{cases} y_1 = \alpha_1 \sinh(\sqrt{\lambda_1}x) + \alpha_2 \cosh(\sqrt{\lambda_1}x) \\ y_2 = \beta_1 \sinh(\sqrt{\lambda_2}x) + \beta_2 \cosh(\sqrt{\lambda_2}x) \end{cases} \quad 2.54$$

En utilisant la relation $X = PY$ introduite précédemment, on peut exprimer \tilde{c}_e et $\tilde{\phi}_1 - \tilde{\phi}_2$:

$$\begin{aligned} \tilde{c}_e = v_1 & \left(\alpha_1 \sinh(\sqrt{\lambda_1} x) + \alpha_2 \cosh(\sqrt{\lambda_1} x) \right) \\ & + v_2 \left(\beta_1 \sinh(\sqrt{\lambda_2} x) + \beta_2 \cosh(\sqrt{\lambda_2} x) \right) \end{aligned} \quad 2.55$$

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_1 - \tilde{\phi}_2 = & \left(\alpha_1 \sinh(\sqrt{\lambda_1} x) + \alpha_2 \cosh(\sqrt{\lambda_1} x) \right) \\ & + \left(\beta_1 \sinh(\sqrt{\lambda_2} x) + \beta_2 \cosh(\sqrt{\lambda_2} x) \right) \end{aligned} \quad 2.56$$

Les constantes $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$ et β_2 sont obtenues grâce aux conditions aux limites :

$$\begin{bmatrix} \sqrt{\lambda_1} v_1 & 0 & \sqrt{\lambda_2} v_2 & 0 \\ \sqrt{\lambda_1} & 0 & \sqrt{\lambda_2} & 0 \\ \sinh(\sqrt{\lambda_1} l_p) v_1 & \cosh(\sqrt{\lambda_1} l_p) v_1 & \sinh(\sqrt{\lambda_2} l_p) v_2 & \cosh(\sqrt{\lambda_2} l_p) v_2 \\ c_1 & c_2 & c_3 & c_4 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \beta_1 \\ \beta_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ \kappa_{s,eff} \\ 0 \\ 1 \\ \kappa_{e,eff} \end{bmatrix} \tilde{i}_{app} \quad 2.57$$

Avec

$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{\lambda_1} \cosh(\sqrt{\lambda_1} l_p) \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_1 \right) \\ \sqrt{\lambda_1} \sinh(\sqrt{\lambda_1} l_p) \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_1 \right) \\ \sqrt{\lambda_2} \cosh(\sqrt{\lambda_2} l_p) \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_2 \right) \\ \sqrt{\lambda_2} \sinh(\sqrt{\lambda_2} l_p) \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_2 \right) \end{bmatrix}$$

Après calcul, on obtient :

$$\alpha_1 = -\frac{\tilde{i}_{app}}{\kappa_{s,eff} \sqrt{\lambda_1}} \left(\frac{v_2}{v_2 - v_1} \right) \quad 2.58$$

$$\beta_1 = \frac{\tilde{i}_{app}}{\kappa_{s,eff} \sqrt{\lambda_2}} \left(\frac{v_1}{v_2 - v_1} \right) \quad 2.59$$

$$\begin{aligned} \alpha_2 = & -\frac{\tilde{i}_{app}}{\kappa_{s,eff}} \frac{1}{\sqrt{\lambda_2} \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_2 \right) v_1 \tanh(\sqrt{\lambda_2} l_p) - \sqrt{\lambda_1} \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_1 \right) v_2 \tanh(\sqrt{\lambda_1} l_p)} \\ & \left(-\frac{v_2}{\cosh(\sqrt{\lambda_1} l_p)} - \frac{\kappa_{e,eff}}{\kappa_{s,eff}} \frac{v_2}{v_2 - v_1} \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_1 \right) v_2 \right. \\ & \left. + \frac{\kappa_{e,eff}}{\kappa_{s,eff}} \frac{v_2}{v_2 - v_1} \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_2 \right) v_1 \left(\frac{1}{\cosh(\sqrt{\lambda_1} l_p) \cosh(\sqrt{\lambda_2} l_p)} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\sqrt{\lambda_2}}{\sqrt{\lambda_1}} \tanh(\sqrt{\lambda_1} l_p) \tanh(\sqrt{\lambda_2} l_p) \right) \right) \end{aligned} \quad 2.60$$

$$\beta_2 = -\frac{\tilde{i}_{app}}{\kappa_{s,eff}} \frac{1}{\sqrt{\lambda_2} \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_2\right) v_1 \tanh(\sqrt{\lambda_2} l_p) - \sqrt{\lambda_1} \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_1\right) v_2 \tanh(\sqrt{\lambda_1} l_p)}$$

$$\left(\frac{v_1}{\cosh(\sqrt{\lambda_2} l_p)} - \frac{\kappa_{e,eff}}{\kappa_{s,eff}} \frac{v_1}{v_2 - v_1} \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_2\right) v_1 \right. \\ \left. + \frac{\kappa_{e,eff}}{\kappa_{s,eff}} \frac{v_1}{v_2 - v_1} \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_1\right) v_2 \left(\frac{1}{\cosh(\sqrt{\lambda_1} l_p) \cosh(\sqrt{\lambda_2} l_p)} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\sqrt{\lambda_1}}{\sqrt{\lambda_2}} \tanh(\sqrt{\lambda_1} l_p) \tanh(\sqrt{\lambda_2} l_p) \right) \right)$$
2.61

L'impédance de l'électrode poreuse s'exprime selon :

$$Z_{pe} = \frac{\tilde{\Phi}_1(x=0) - \tilde{\Phi}_2(x=l_p)}{\tilde{i}_{app}}$$

$$Z_{pe} = \frac{\tilde{\Phi}_1(x=0) - \tilde{\Phi}_1(x=l_p)}{\tilde{i}_{app}} + \frac{\tilde{\Phi}_1(x=l_p) - \tilde{\Phi}_2(x=l_p)}{\tilde{i}_{app}}$$
2.62

Le deuxième terme de l'équation 2.62 est connu grâce à l'équation 2.56. Pour déterminer le premier terme, il faut exprimer la variation du potentiel dans la phase solide. Pour cela, on utilise les équations 2.40 et 2.41 :

$$\frac{\partial^2 \tilde{\Phi}_1}{\partial x^2} = \frac{a_v}{\kappa_{s,eff} Z_{loc}} \left(\left(\alpha_1 \sinh(\sqrt{\lambda_1} x) + \alpha_2 \cosh(\sqrt{\lambda_1} x) \right) \right. \\ \left. + \left(\beta_1 \sinh(\sqrt{\lambda_2} x) + \beta_2 \cosh(\sqrt{\lambda_2} x) \right) \right)$$
2.63

En effectuant une double intégration, nous obtenons :

$$\tilde{\Phi}_1 = \frac{a_v}{\kappa_{s,eff} Z_{loc}} \left(\left(\frac{\alpha_1}{\lambda_1} \sinh(\sqrt{\lambda_1} x) + \frac{\alpha_2}{\lambda_1} \cosh(\sqrt{\lambda_1} x) \right) \right. \\ \left. + \left(\frac{\beta_1}{\lambda_2} \sinh(\sqrt{\lambda_2} x) + \frac{\beta_2}{\lambda_2} \cosh(\sqrt{\lambda_2} x) \right) \right) + d_1 x + d_2$$
2.64

Avec d_1 et d_2 qui sont deux constantes à déterminer. Pour cela, on utilise les conditions aux frontières. On obtient :

$$d_1 = -\frac{\tilde{i}_{app}}{\kappa_{s,eff}} - \frac{a_v}{\kappa_{s,eff} Z_{loc}} \left(\frac{\alpha_1}{\sqrt{\lambda_1}} + \frac{\beta_1}{\sqrt{\lambda_2}} \right)$$
2.65

$$d_2 = -\frac{a_v}{\kappa_{s,eff} Z_{loc}} \left(\frac{\alpha_2}{\lambda_1} + \frac{\beta_2}{\lambda_2} \right)$$
2.66

En utilisant les équations 2.44 – 2.51, 2.56 – 2.57, 2.58 – 2.62 et 2.64 – 2.66 l'expression analytique d'impédance pour une électrode poreuse est la suivante :

$$Z_{pe} = \frac{l_p}{\kappa_{s,eff}} + \frac{a_v}{\kappa_{s,eff} Z_{loc} \tilde{i}_{app}} \left(\left(\frac{\alpha_1}{\sqrt{\lambda_1}} + \frac{\beta_1}{\sqrt{\lambda_2}} \right) l_p + \left(\frac{\alpha_2}{\lambda_1} + \frac{\beta_2}{\lambda_2} \right) - \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{v_2}{v_1 \lambda_1} \right) \Lambda \right) + \frac{1}{\tilde{i}_{app}} \left(1 - \frac{v_2}{v_1} \right) \Lambda \quad 2.67$$

$$\Lambda = - \frac{\tilde{i}_{app}}{\kappa_{e,eff} \sqrt{\lambda_2} \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_2 \right) v_1 \tanh(\sqrt{\lambda_2} l_p) - \sqrt{\lambda_1} \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_1 \right) v_2 \tanh(\sqrt{\lambda_1} l_p)} v_1 \left(1 + \frac{\kappa_{e,eff}}{\kappa_{s,eff}} \frac{1}{v_2 - v_1} \left(\frac{\left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_1 \right) v_2}{\cosh(\sqrt{\lambda_1} l_p)} - \frac{\left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1} v_2 \right) v_1}{\cosh(\sqrt{\lambda_2} l_p)} \right) \right) \quad 2.68$$

L'avantage de développer une solution analytique réside dans le fait qu'il est très simple d'étudier l'influence des différents paramètres sur la réponse d'impédance. En effet, en conservant tous les paramètres constants excepté celui que l'on étudie, on est capable d'étudier l'évolution de la réponse d'impédance.

IV – Influence des paramètres sur la réponse d'impédance

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence de paramètres importants pour la réponse en impédance. Nous allons tout d'abord nous intéresser au modèle particule unique puis, dans un second temps, nous étudierons l'influence de paramètres sur la réponse d'impédance du modèle électrode poreuse.

IV.1 – Résultats d'impédance sur une particule unique

Le Tableau 2.1 résume les paramètres utilisés pour les simulations du modèle particule unique. La Figure 2.4 présente le spectre d'impédance typique que l'on obtient pour une particule unique. Sur ce diagramme d'impédance, plusieurs domaines peuvent être observés : dans la partie hautes fréquences, nous avons un demi-cercle correspondant au transfert de charge en parallèle avec la double couche. Dans la partie basses fréquences, une droite dont la pente est égale à 45° peut être observée. Il s'agit de la diffusion du lithium dans la particule. Enfin, pour les très basses fréquences, nous avons une droite verticale typique d'un comportement capacitif. En effet, aux très basses fréquences, on travaille sur le matériau complet et tous les sites de lithium au potentiel considéré disponibles sont occupés. A ces fréquences, nous avons une lithiation/délithiation complète du matériau qui introduit une capacité différente de la capacité de double couche, c'est

une capacité faradique. La fréquence à laquelle a lieu la transition entre le comportement diffusif et le comportement capacitif permet de déterminer la profondeur de pénétration du signal soit, ici, le rayon de la particule.

Tableau 2.1. Paramètres utilisés pour les simulations du modèle Single Particle

Paramètres	Valeur	Référence
F	96485 C.mol^{-1}	
α_a, α_c	0.5	
i_0	$0,0036 \text{ A.cm}^{-2}$	[12]
R_s	$1 \mu\text{m}$	[12]
D_s	$1.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$	[8]
$\frac{\partial U}{\partial c_s}$	$-20.27 \text{ V.cm}^3.\text{mol}^{-1}$	[8]
C_{dl}	$20 \mu\text{F.cm}^{-2}$	

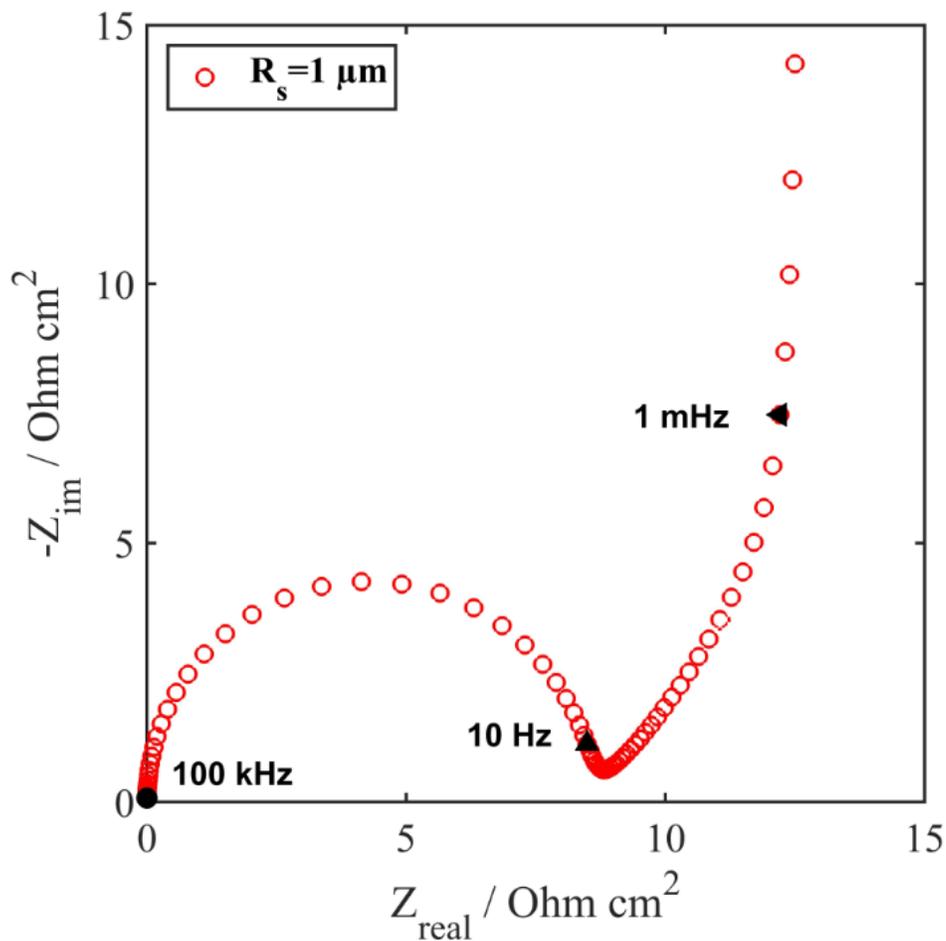


Figure 2.4. Diagramme Nyquist de l'impédance obtenue pour une particule unique

IV.1.1 – Influence du rayon de la particule

La Figure 2.5 montre l'influence du rayon de la particule sur les diagrammes d'impédance. On observe que le comportement capacitif est atteint à des fréquences plus basses lorsque le rayon de la particule est plus important. Ce comportement particulier varie en fonction de la profondeur de pénétration du signal dans la particule. Pour des rayons de particules importants, la fréquence de la perturbation n'est pas assez faible pour affecter tout le volume de la particule, ce qui permet d'observer uniquement le comportement diffusif.

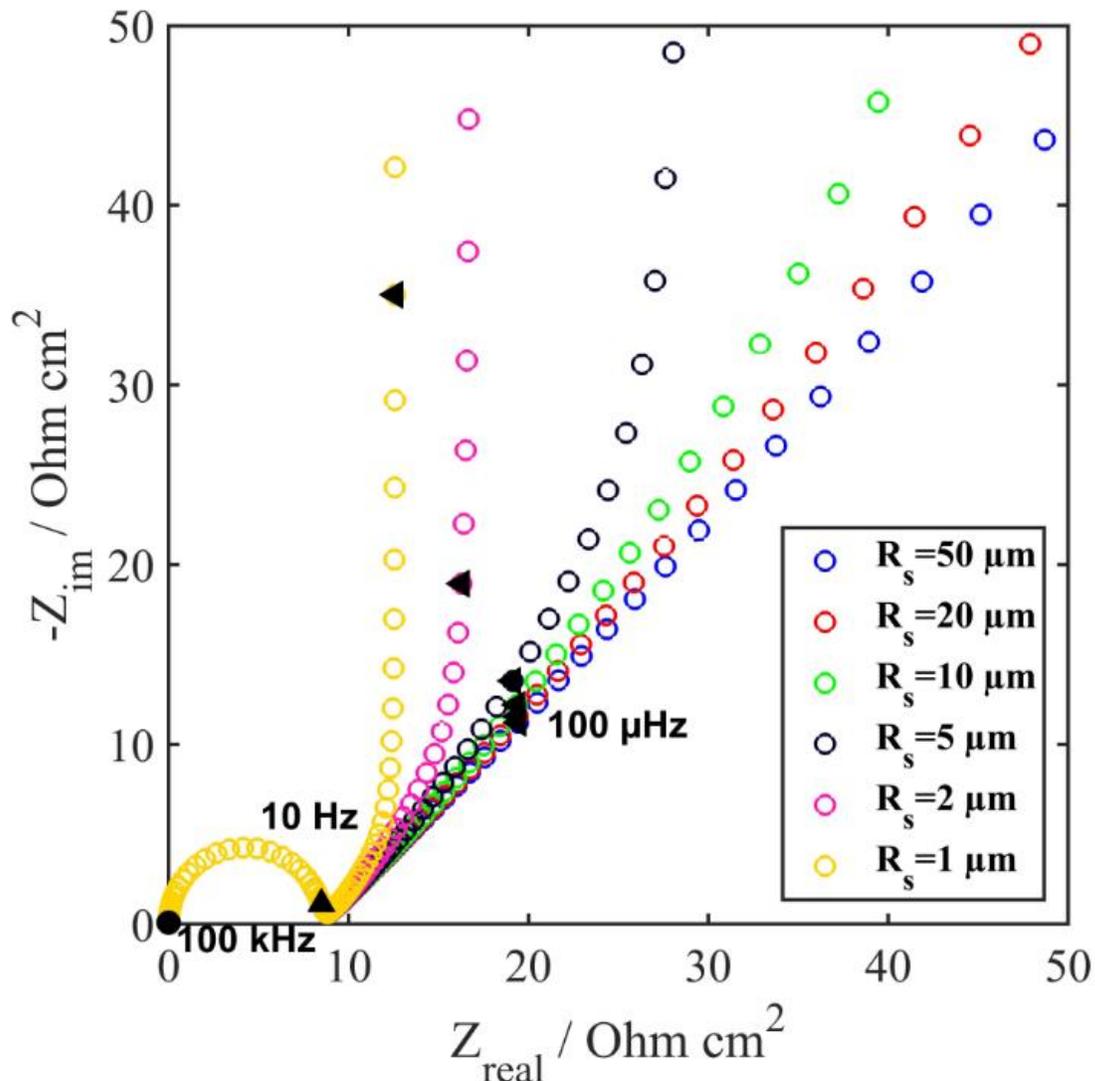


Figure 2.5. Influence du rayon de la particule sur la réponse en impédance

IV.1.2 – Influence du coefficient de diffusion

La Figure 2.6 montre l'influence du coefficient de diffusion sur la réponse en impédance. Lorsque le coefficient de diffusion augmente, le phénomène de diffusion de l'ion lithium dans la particule est de plus en plus limitant. Sur le spectre d'impédance, l'aspect limitant se traduit par la droite à 45° sur une partie du domaine du diagramme en basses fréquences. Lorsque le coefficient de diffusion est élevé (*c.-à-d.* $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$), seul le comportement capacitif est observé dans les basses fréquences. La droite à 45° n'est pas visible, ce qui indique que la diffusion n'est jamais limitante pour ces valeurs de D_s . Pour les valeurs les plus faibles du coefficient de diffusion, on observe que les différentes constantes de temps peuvent se chevaucher (par exemple pour $D_s = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$).

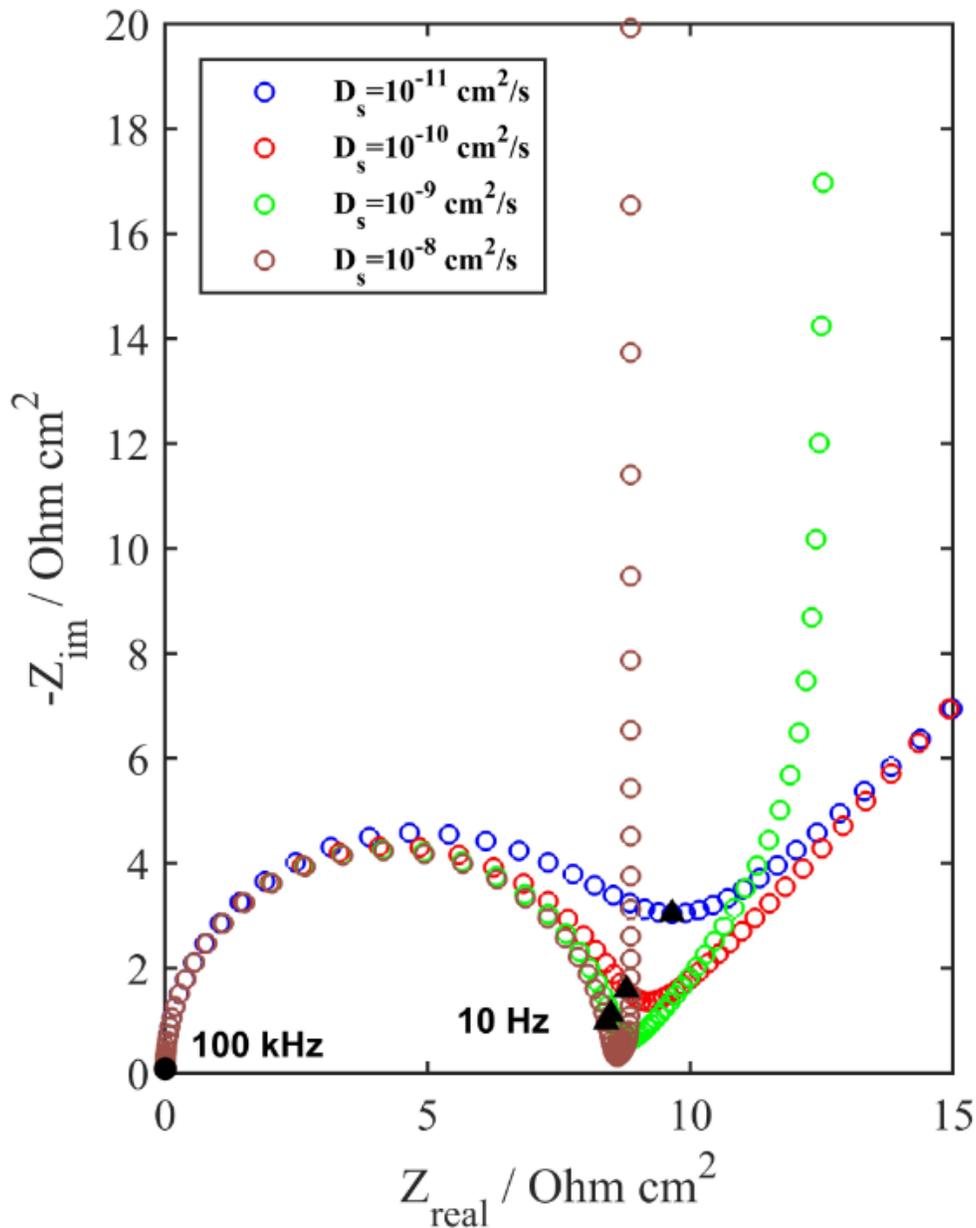


Figure 2.6. Evolution de l'impédance d'une particule en fonction du coefficient de diffusion

IV.1.3 – Influence de dU/dc_s

Le terme $\frac{\partial U}{\partial c_s}$ traduit la pente de la courbe de potentiel de circuit ouvert du matériau de l'électrode poreuse avec la lithiation de ce matériau. La Figure 2.7 montre son influence sur la réponse en impédance. On constate que la variation de ce paramètre va uniquement impacter les moyennes et basses fréquences et notamment la partie diffusion dans la particule. Ceci n'est pas surprenant car d'un point de vue mathématique, lorsque l'on examine l'équation 2.32, on peut voir que la

variation de ce paramètre va uniquement changer le terme $Y_s \frac{\partial U}{\partial c_s}$ qui correspond à la diffusion dans la phase solide.

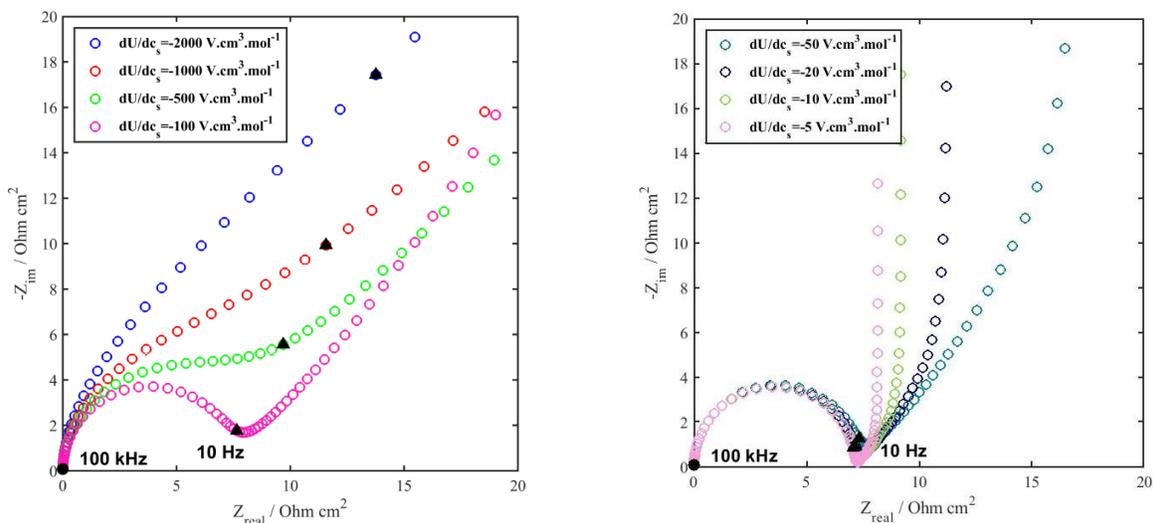


Figure 2.7. Influence de $\frac{\partial U}{\partial c_s}$ sur la réponse en impédance

Lorsque la pente de la courbe de circuit ouvert augmente, il y a un chevauchement des phénomènes physiques qui fait que la boucle de transfert de charge n'est plus individualisée.

IV.2 – Résultats d'impédance pour une électrode poreuse

Le Tableau 2.2 résume les paramètres utilisés pour les simulations pour une électrode poreuse. Comme le montre la Figure 2.8, le spectre global de l'impédance d'une électrode poreuse est différent de celui obtenu sur une particule unique. En effet, dans la région des moyennes-basses fréquences, on observe une droite de pente 22,5° qui correspond à la diffusion des ions lithium dans les pores de l'électrode [13, 14]. De plus, le demi-cercle correspondant au transfert de charge débute, dans les très hautes fréquences, par une droite d'une pente de 45°. Ce comportement traduit également le caractère poreux du système étudié, comme l'a démontré De Levie dans ses travaux [15].

Tableau 2.2. Paramètres utilisés pour les simulations du modèle de l'électrode poreuse

Paramètres	Valeurs	Références
<i>Paramètres géométriques</i>		
δ	$100 \mu m$	[11]
ϵ_e	$0,4$	[11]
τ	$1 - 1.6 \ln(\epsilon_e)$	[11]
l_p	$\delta \cdot \tau$	[11]
ϵ_s	$0,2$	[11]
ϵ_b	$0,05$	[11]
ϵ_a	$1 - \epsilon_e - \epsilon_s - \epsilon_b$	[11]
a_v	$3 \frac{\epsilon_a}{R_s}$	
R_s	$1 \mu m$	[12]
<i>Paramètres cinétiques et de transport</i>		
i_0	$0,0036 A.cm^2$	[12]
c_t	$16,1 \cdot 10^{-3} mol.cm^{-3}$	[12]
F	$96485 C.mol^{-1}$	
α_a, α_c	$0,5$	
D_s	$2 \cdot 10^{-12} cm^2.s^{-1}$	[12]
D_e	$2.6 \cdot 10^{-6} cm^2.s^{-1}$	[12]
$D_{e,eff}$	$D_e \cdot \frac{\epsilon_e}{\tau}$	[11]
κ_s	$10^{-1} S.cm^{-1}$	[11]
$\kappa_{s,eff}$	$\kappa_s \cdot \frac{\epsilon_s}{\tau}$	[11]
κ_e	$10^{-2} S.cm^{-1}$	[11]
$\kappa_{e,eff}$	$\kappa_e \cdot \frac{\epsilon_e}{\tau}$	[11]
c_e	$1 \cdot 10^{-3} mol.cm^{-3}$	
t_+	$0,363$	[12]
$\frac{\partial U}{\partial c_s}$	$-20,27 V.cm^3.mol^{-1}$	[8]
f_A	1	[12]
C_{dl}	$20 \mu F.cm^{-2}$	

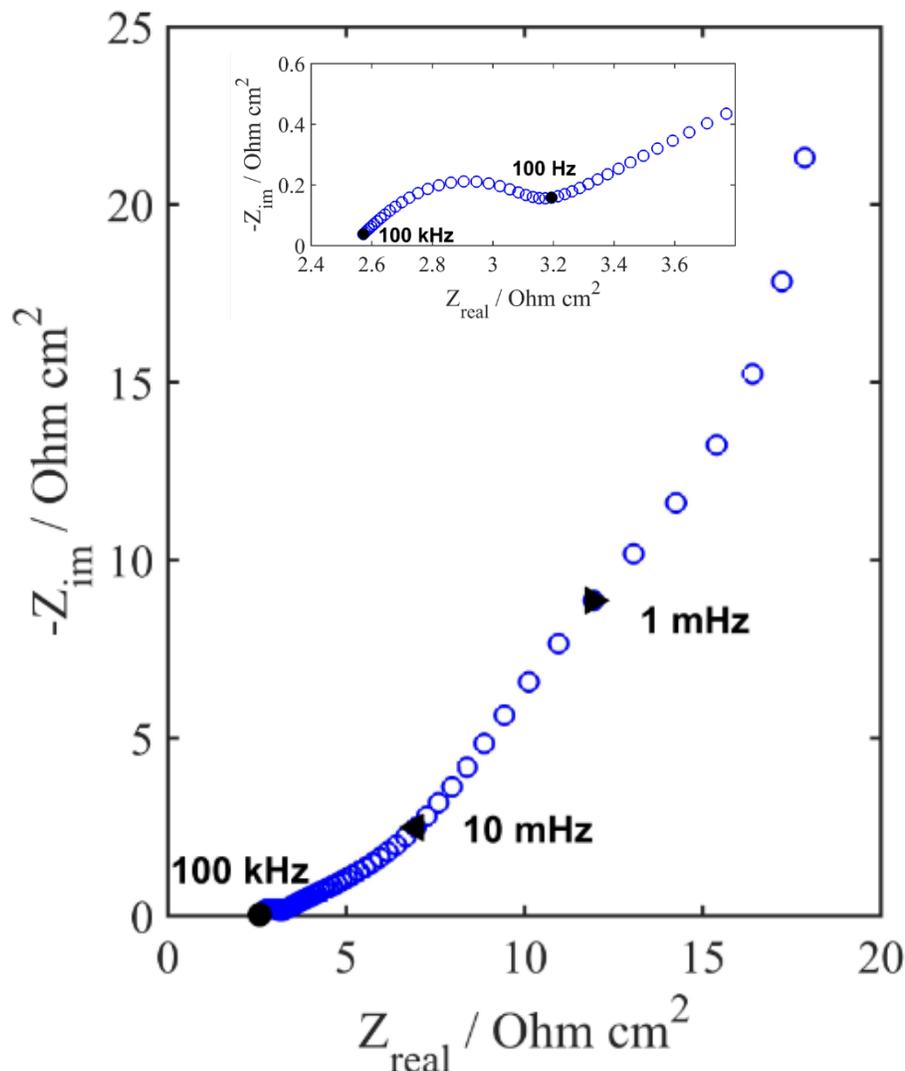


Figure 2.8. Diagramme de Nyquist de l'impédance d'une électrode poreuse composée de particules de matériau d'insertion

IV.2.1 – Influence du rayon des particules d'insertion de l'électrode poreuse

La Figure 2.9a montre l'influence de la taille des particules sur la partie basses fréquences de l'impédance. La même observation que pour l'impédance sur une particule unique peut être faite. En effet, le comportement capacitif est atteint plus rapidement pour des petites particules. Ceci peut simplement s'expliquer en remarquant que le courant total est la somme du courant pour chacun des grains, donc le comportement capacitif observé en basse fréquence est la somme de courants capacitifs. La Figure 2.9b montre l'évolution de la boucle du transfert de charge en fonction de la taille des particules. On constate que la résistance de transfert de charge est plus importante pour des particules possédant un rayon important. Cette évolution peut s'expliquer par la variation de la surface active de l'électrode poreuse qui s'exprime selon $a_v = 3 \frac{\epsilon_a}{R_s}$. Lorsque

le rayon des particules augmente, la surface active diminue ce qui se traduit par une augmentation de la résistance de transfert de charge.

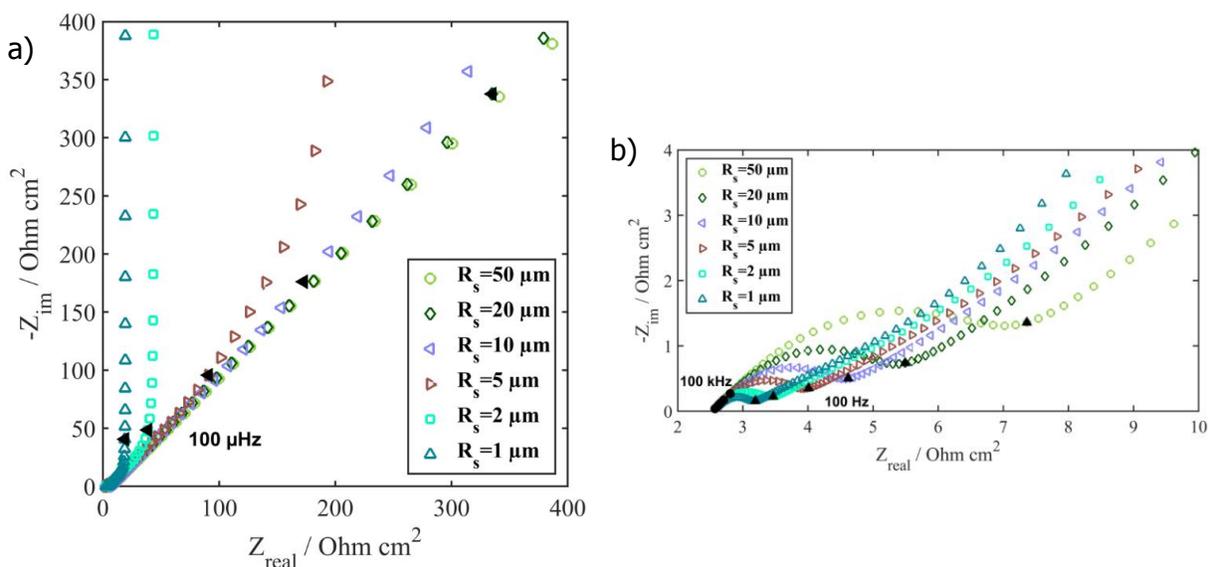


Figure 2.9. (a) Influence du rayon des particules d'une électrode poreuse sur la réponse en impédance en basses fréquences (b) et en hautes fréquences

IV.2.2 – Influence de la porosité de l'électrode poreuse

La Figure 2.10 montre l'évolution de l'impédance en fonction de la porosité de l'électrode. On constate que plus la porosité est importante, moins la diffusion du lithium dans les pores de l'électrode est visible. En effet, pour des porosités faibles, c'est-à-dire lorsque l'électrode est compacte, la diffusion dans la phase liquide est plus limitante ce qui se traduit par une augmentation de l'impédance (constante de temps plus élevée). En augmentant la porosité de l'électrode, les pores sont plus facilement remplis par l'électrolyte et donc la diffusion du lithium dans les pores est facilitée ce qui se traduit par une diminution de l'impédance. Pour une porosité de 60%, seule la diffusion dans les particules est observée. La diffusion dans l'électrolyte n'est plus un facteur limitant. Cependant, ces résultats sont valables uniquement pour une série de paramètres (densité de courant, coefficient de diffusion du lithium dans la solution, etc.) et la porosité où seule la diffusion dans la particule est observée peut varier selon la valeur des paramètres utilisés.

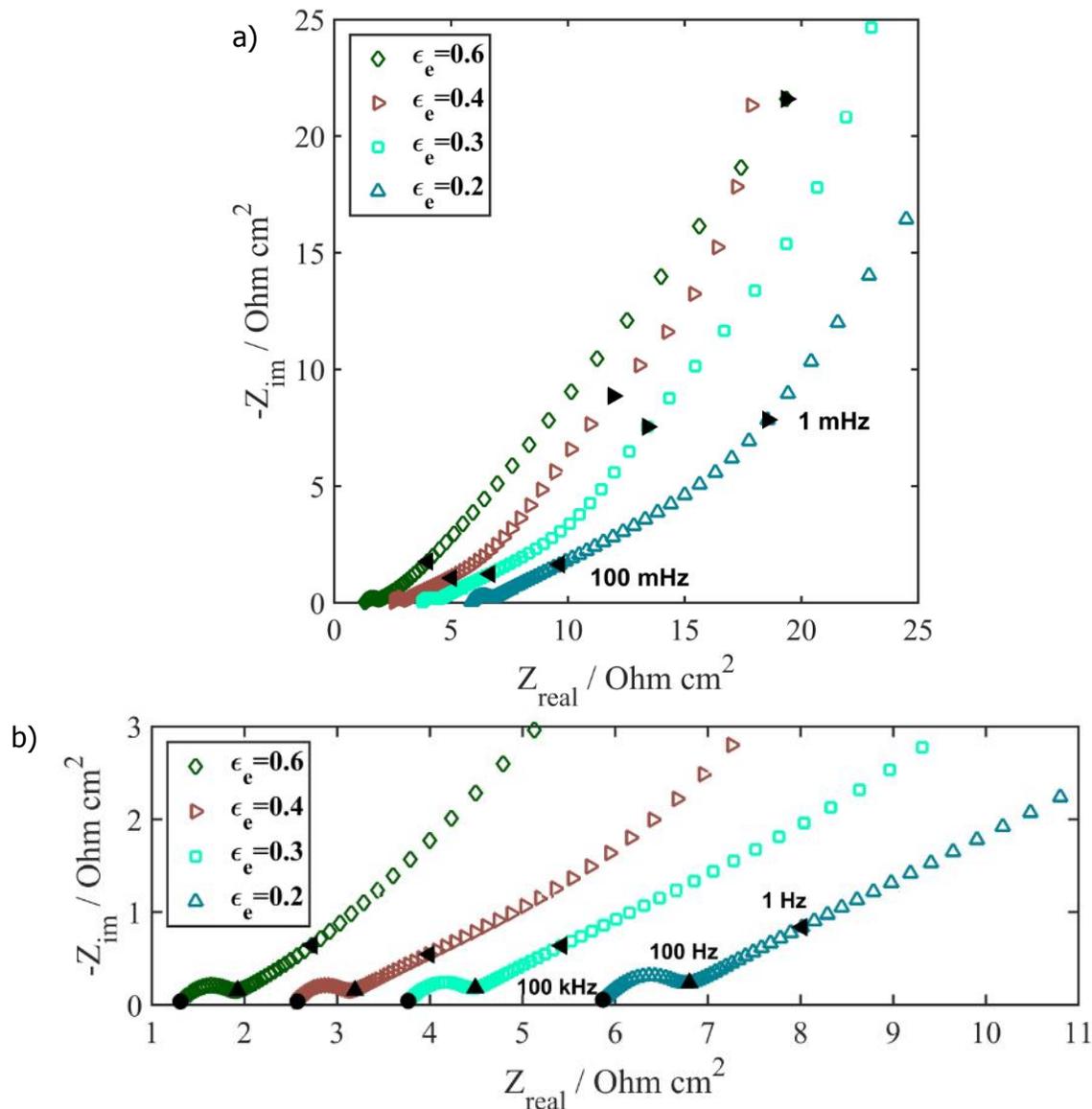


Figure 2.10. (a) Evolution de l'impédance en fonction de la porosité de l'électrode dans les basses fréquences et (b) dans les hautes fréquences

IV.2.3 – Influence de l'épaisseur de l'électrode poreuse

Lorsque l'on modifie l'épaisseur de l'électrode, la longueur des pores de l'électrode est directement impactée comme le montre le Tableau 2.2. L'influence de l'épaisseur sur la réponse de l'électrode poreuse est présentée sur la Figure 2.11. On constate que le domaine de fréquence associé à la diffusion du lithium dans la solution diminue pour des électrodes fines. Cette observation vient du fait qu'à porosité constante, modifier l'épaisseur de l'électrode revient uniquement à jouer sur la longueur des pores de l'électrode et donc à modifier la longueur parcourue par l'ion lithium entre la solution et la surface active. Ainsi, pour des électrodes épaisses, le chemin parcouru par

l'ion lithium est plus important ce qui se traduit en impédance par une contribution de la diffusion sur un domaine de fréquence plus grand. Le phénomène est plus limitant.

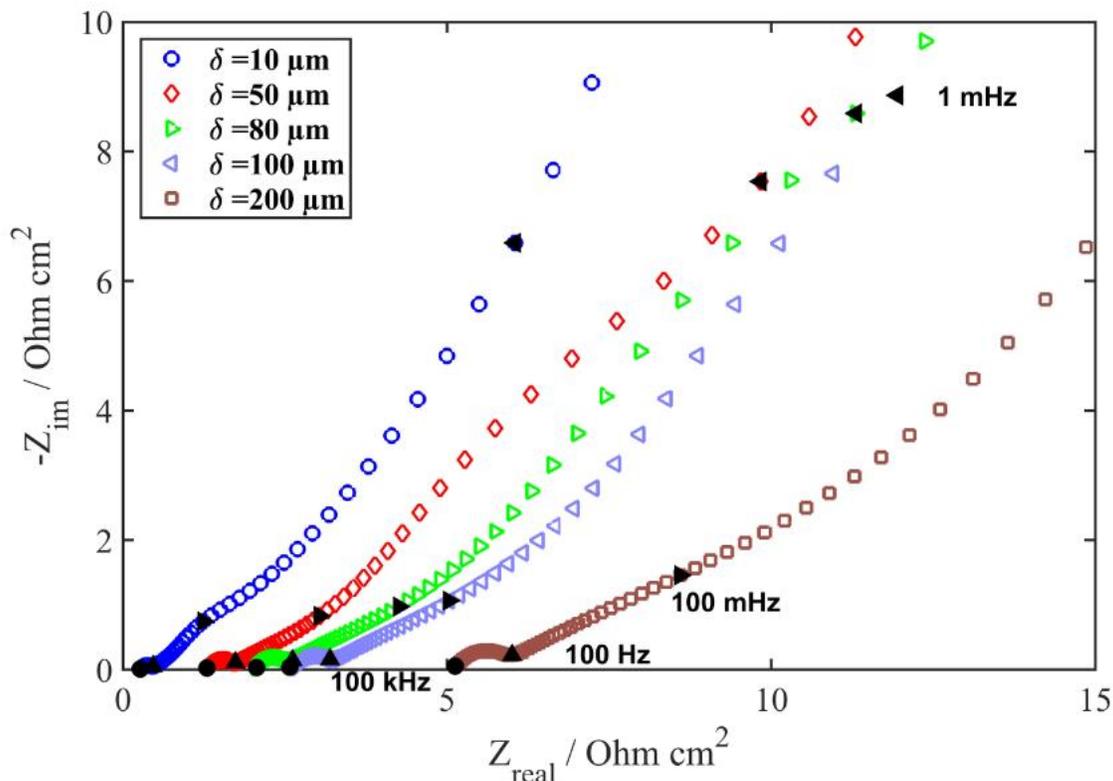


Figure 2.11. Influence de l'épaisseur sur la réponse en impédance d'une électrode poreuse

On peut également observer que la résistance de l'électrolyte change en fonction de l'épaisseur de l'électrode. Celle-ci est plus importante pour des électrodes épaisses. De manière générale, la résistance d'électrolyte dépend uniquement de la géométrie de l'électrode et non des processus physico-chimiques qui ont lieu en son siège. Pour une électrode poreuse, la résistance d'électrolyte va dépendre de la longueur de l'électrode mais également de la résistance des pores, qui pour un seul pore est égale à

$$R_{pore} = \rho \frac{l_p}{S} \quad 2.69$$

Avec ρ la résistivité de la solution, S la section du pore et l_p la longueur du pore.

Ainsi, modifier l'épaisseur de l'électrode revient à jouer sur la résistance des pores de l'électrode qui est directement lié à la résistance de l'électrolyte.

D'un point de vue mathématique, si l'on se concentre sur l'expression analytique de l'impédance développée (Eq. 2.67), on remarque que le premier terme est indépendant de la fréquence et dépend de l'épaisseur de l'électrode par l'intermédiaire de la longueur du pore l_p .

Comme nous avons pu le voir, l'un des grands avantages de développer une expression analytique réside dans la facilité d'étudier l'influence des différents paramètres du modèle. En effet, chaque paramètre peut être modifié individuellement afin d'étudier son impact sur la réponse sans pour autant que le temps de calcul ne soit allongé. Au-delà de s'intéresser à l'influence des paramètres sur la réponse d'impédance globale, nous avons également étudié l'évolution de la résistance de transfert de charge avec la variation des paramètres. Lorsque l'on a étudié la variation de la résistance de transfert de charge avec la porosité de l'électrode, nous avons été surpris d'obtenir une variation en forme de parabole comme le montre la Figure 2.12. Cette variation nous a permis d'introduire le concept de porosité optimale, que nous allons détailler dans la partie suivante.

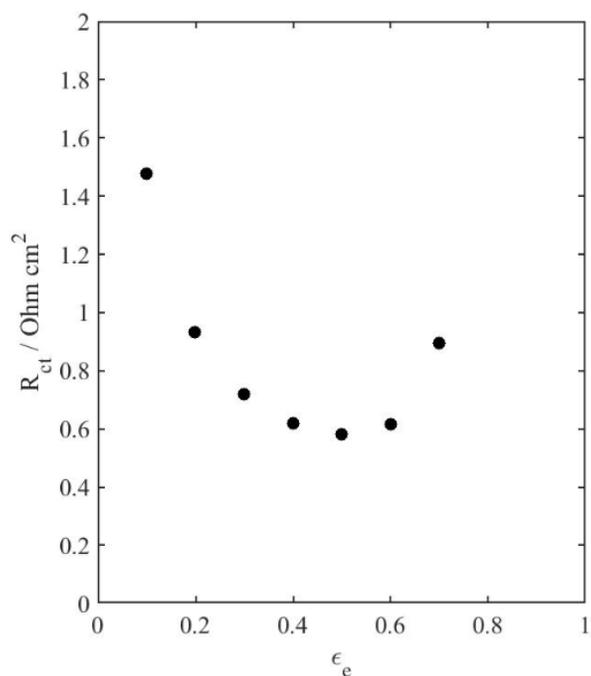


Figure 2.12. Evolution de la résistance de transfert de charge en fonction de la porosité de l'électrode

V – Porosité optimale

La résistance de transfert de charge est une des caractéristiques clés d'un spectre d'impédance. Généralement, on cherche à avoir une résistance de transfert de charge la plus faible possible afin que le système étudié ne soit pas limité cinétiquement. Plus la résistance de transfert de charge est faible, plus la cinétique de la réaction se fait facilement et inversement.

Sur la Figure 2.12, on observe que la résistance de transfert de charge possède une valeur minimale pour une porosité spécifique, que nous définissons comme étant la porosité optimale de l'électrode. En effet, la courbe en forme de parabole nous indique ici que pour obtenir la résistance de transfert de charge la plus faible possible, il faut privilégier une électrode dont la porosité se situe autour de 50%.

Lorsque l'on modifie la porosité, d'après les données du Tableau 2.2, plusieurs paramètres du modèle vont être impactés : la fraction volumique de particule active ϵ_a , la conductivité effective de la solution $\kappa_{e,eff}$ et le coefficient de diffusion dans la solution $D_{e,eff}$.

Ainsi, lorsque l'on diminue la porosité de l'électrode, nous allons avoir une électrode plus compacte (car l'épaisseur reste constante). En effet, la diminution de porosité est compensée par une augmentation de la fraction volumique de matériau actif. De plus, diminuer la porosité de l'électrode impacte directement la conductivité effective de la solution mais aussi le coefficient de diffusion de l'électrolyte. Ainsi, l'augmentation de la résistance de transfert de charge se traduit par le fait que les propriétés de transport du lithium dans la solution diminuent et dans le même temps par l'augmentation de la fraction volumique de matériau actif. Aux faibles porosités, le système est limité par le transport de matière.

Inversement, lorsque l'on augmente la porosité de l'électrode, les pores de l'électrode vont être plus grands favorisant le transport du lithium dans la solution en améliorant les propriétés de transport (meilleure conductivité effective et meilleur coefficient de diffusion dans la solution). En revanche, en augmentant la porosité, nous diminuons la fraction volumique de matériau actif donc nous diminuons la quantité de matériau actif au sein de l'électrode. Nous avons donc un système limité cinétiquement qui se traduit par une augmentation de la résistance de transfert de charge. Ceci explique la courbe en forme de parabole que nous observons.

Il est important de rappeler que la variation de porosité ne modifie pas l'épaisseur de l'électrode ou la conductivité effective dans la phase solide, par exemple. Nous travaillons ici avec des fractions volumiques de matériau actif, d'additifs et d'électrolyte. Suite à ce résultat, nous avons également observé les variations de la résistance de transfert de charge en modifiant des paramètres géométriques de l'électrode poreuse.

V.1 – Influence des paramètres géométriques de l'électrode poreuse

La Figure 2.13a montre l'évolution de la résistance de transfert de charge en fonction de la porosité pour différentes épaisseurs d'électrode tandis que la Figure 2.13b montre la variation de la résistance de transfert de charge en fonction de la porosité pour différents rayons de particule.

On observe que lorsque l'on s'intéresse à la variation de la résistance de transfert de charge en fonction de l'épaisseur de l'électrode, on observe le même comportement parabolique. On constate également que la résistance de transfert de charge ne change pas selon l'épaisseur de l'électrode sauf pour des électrodes très poreuses (porosité > 60%). En effet, pour une porosité élevée, les électrodes fines ont une résistance de transfert plus importante que pour les électrodes épaisses. Lorsque l'on change la porosité, la fraction volumique de matériau actif diminue alors que la conductivité effective de la phase solide augmente. Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur favorise le contact entre particules de matériau actif ce qui donne lieu à un transfert de charge plus efficace.

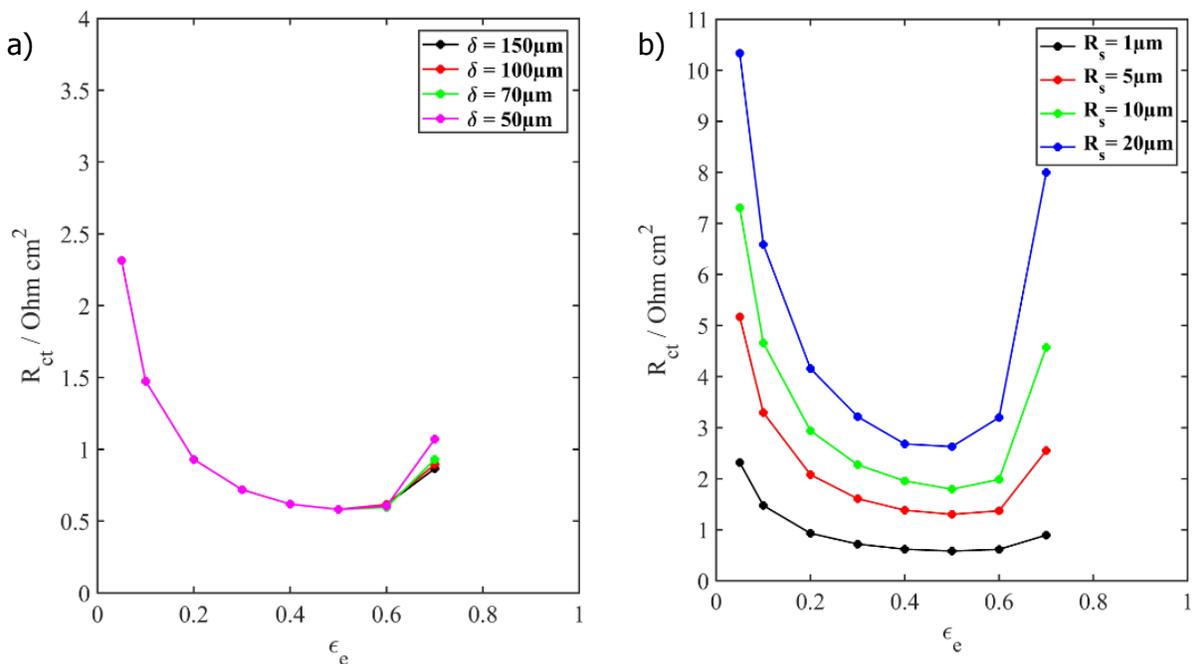


Figure 2.13. Evolution de la résistance de transfert de charge avec la porosité pour différentes épaisseurs (a) et pour différents rayons de particules (b)

Lorsque l'on modifie le rayon des particules de l'électrode poreuse, à épaisseur d'électrode constante, on conserve la forme parabolique de l'évolution de la résistance de transfert de charge avec la porosité et on constate également que la résistance de transfert de charge est plus importante pour des grosses particules. Comme expliqué dans la partie IV.2.1, ceci vient du fait que la surface active diminue lorsque l'on augmente le rayon des particules. Lorsque la porosité de l'électrode est importante, on constate que la variation de la résistance de transfert de charge est plus importante pour des électrodes composées de grosses particules comparée à celles composées de faibles particules. Utiliser des petites particules semble favoriser le contact inter-particules grâce à une meilleure percolation du système.

On constate donc que l'on peut déterminer une porosité optimale selon les paramètres géométriques de l'électrode poreuse. Mais cette porosité optimale peut également être déterminée selon la composition de l'électrode poreuse en modifiant les fractions volumiques de matériau actif, de liant et de carbone conducteur.

V.2 – Influence de la composition de l'électrode

Pour une fraction volumique de liant constante ($\epsilon_b = 0,05$), lorsque l'on modifie la fraction volumique de carbone conducteur, on constate que l'on modifie la valeur de la porosité optimale comme le montre la Figure 2.14a. En moyenne, la résistance de transfert de charge pour une fraction volumique très faible (0,01) est plus importante. En effet, lorsque l'on modifie la fraction volumique de carbone conducteur, on modifie la conductivité effective de la phase solide. Pour $\epsilon_s = 0,01$, cette conductivité, trop faible, se traduit par un transfert de charge moyen plus difficile.

En revanche, pour des porosités inférieures à 20%, le transfert de charge est plus facile pour $\epsilon_s = 0,01$. En effet, à ces porosités, le coefficient de diffusion effectif et la conductivité effective du lithium dans l'électrolyte deviennent des facteurs limitants (du fait qu'ils sont directement reliés à la porosité). Ainsi le transfert de charge est limité, ici, par l'approvisionnement des ions lithium aux sites réactifs. Toujours pour ces porosités, la résistance de transfert de charge est plus importante pour des fractions volumiques élevées en carbone conducteur. Ce résultat paraît cohérent avec le fait que notre système est limité par l'approvisionnement des ions lithium, qui est d'autant plus limitant que la conductivité effective de la phase solide est grande.

Pour des porosités élevées (supérieures à 50%), on observe que, la résistance de transfert de charge semble diminuer linéairement lorsque l'on diminue la fraction volumique de carbone conducteur. Cependant pour de faibles valeurs de la fraction volumique en carbone conducteur, la résistance de transfert de charge augmente de nouveau. On constate néanmoins qu'il est plus avantageux pour le système, d'un point de vue cinétique, d'avoir une quantité trop importante de carbone conducteur qu'une quantité trop faible.

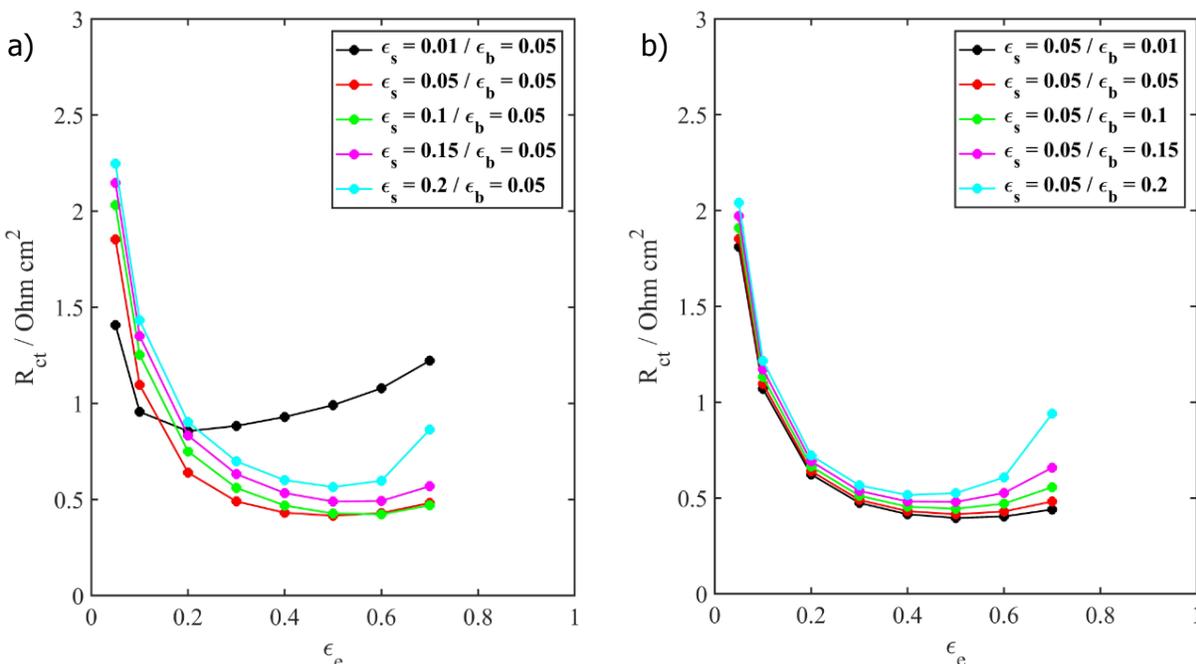


Figure 2.14. Influence de la résistance de transfert de charge en fonction de la porosité en fonction de la fraction volumique de carbone conducteur (a) et de la fraction volumique de liant (b)

La Figure 2.14b montre l'évolution de la résistance de transfert de charge lorsque l'on modifie la fraction volumique de liant tout en conservant une fraction volumique de carbone conducteur constante. On constate que plus la fraction volumique de liant est importante, plus la résistance de transfert de charge résultante est grande. Lorsque l'on modifie la fraction volumique de liant, on modifie uniquement la fraction volumique de matériau actif. Ainsi, lorsque la fraction volumique de liant est grande, moins de matériau actif compose l'électrode. Il y a donc moins de sites réactifs disponibles pour le lithium, ce qui se traduit par une résistance de transfert de charge plus importante. Cette tendance est d'autant plus vraie que l'électrode est poreuse.

Pour des faibles porosités, l'influence de la porosité est plus importante sur la résistance de transfert de charge que la fraction volumique de liant. La modification des propriétés de transport

dans l'électrolyte par l'intermédiaire de la variation de porosité est un facteur dont l'impact sur les performances de l'électrode est plus significatif.

A l'aide du modèle d'impédance pour une électrode poreuse, nous avons pu mettre en avant le principe de porosité optimale pour laquelle les performances de l'électrode sont optimisées. Cependant, le modèle possède quelques limitations qui doivent d'être explicitées afin d'avoir un avis critique sur les résultats présentés précédemment.

V.3 – Limitations du modèle

Le modèle d'impédance développé permet d'obtenir une solution analytique d'impédance en se basant sur les phénomènes physico-chimiques se déroulant au sein d'une électrode poreuse. Ainsi, il est possible d'étudier facilement l'influence des paramètres géométriques de l'électrode poreuse, des paramètres cinétiques ou des paramètres de transport sur la réponse d'impédance. Néanmoins, ce modèle possède plusieurs limitations qu'il faut préciser :

- Tout d'abord, la solution analytique de l'impédance est obtenue en utilisant le modèle de Newman. Ainsi, notre modèle d'impédance possède les mêmes faiblesses qui peuvent être reprochées au modèle de Newman, à commencer par le nombre de paramètres utilisés. D'une part, plus le nombre de paramètres est important, plus l'ajustement des données expérimentales se fera facilement (c'est également l'argument principal des détracteurs des circuits électriques équivalents). D'autre part, les paramètres utilisés dans le modèle de Newman sont difficiles à déterminer expérimentalement et donc, la plupart du temps, ils sont soit tirés de la littérature, soit estimés.

De plus, dans le modèle de Newman, les interactions qui peuvent exister entre les particules ne sont pas prises en compte. Ainsi, par exemple, la diffusion d'un ion lithium entre deux particules par l'intermédiaire de la surface de contact entre ces deux particules n'est pas considérée.

- Le modèle développé ne prend pas en compte le principe de percolation des particules. En effet lorsqu'on modifie la fraction volumique de carbone conducteur, seule la conductivité effective de la phase solide est modifiée sans changer la façon dont les particules sont organisées dans l'électrode, et ce malgré l'introduction de la tortuosité (qui vient uniquement modifier la longueur des pores).
- Le principe de percolation est d'autant moins pris en compte que dans le modèle on considère la densité de courant locale, c'est-à-dire la densité de courant d'échange,

uniforme à travers l'électrode. Ceci n'est pas forcément vrai car la densité de courant peut changer en fonction du taux de lithiation de l'électrode poreuse, c'est-à-dire en fonction de son état de charge (SoC).

Pour pallier cette dernière limitation, nous avons voulu améliorer le modèle en y incorporant la dépendance à l'état de charge de l'électrode.

VI – Evolution de l'impédance avec l'état de charge (SoC)

Dans cette partie, nous allons étudier l'évolution de l'impédance d'une électrode poreuse en fonction du SoC. En effet, jusque maintenant, nous avons considéré tous les paramètres utilisés constants dans le but de mieux comprendre comment ces paramètres venaient modifier le spectre d'impédance d'une électrode poreuse. Cependant, dans la réalité, certains paramètres sont modifiés en fonction du taux de lithiation de l'électrode. Pouvoir suivre l'impédance en fonction de l'état de charge de l'électrode permettrait de créer non seulement un modèle plus proche de la réalité, mais également de faire un pas vers un modèle prédictif. De plus, si nous sommes capables de prédire comment va évoluer l'impédance au fur et à mesure de la lithiation de l'électrode, nous serons alors capables de définir, par exemple, le design d'une géométrie d'électrode optimale (épaisseur, porosité, etc.).

Pour notre étude, nous allons considérer la dépendance avec l'état de charge de deux paramètres : la densité de courant d'échange i_0 ainsi que la variation de l'OCP avec la concentration dans la particule $\frac{\partial U}{\partial c_s}$. Ces deux paramètres sont directement reliés au SoC de l'électrode.

La densité de courant d'échange apparaît dans la relation de Butler-Volmer donnée par l'équation 2.21. Cette densité de courant d'échange peut s'exprimer comme étant :

$$i_0 = Fk c_e^{\alpha_a} (c_t - c_s)^{\alpha_a} c_s^{\alpha_c} \quad 2.70$$

Elle dépend directement de la concentration à la surface de la particule c_s et de la concentration lorsque la particule est totalement lithiée c_t . Or, ces deux paramètres peuvent être reliés par l'intermédiaire du taux d'insertion x , qui traduit le SoC de l'électrode.

$$x = \frac{c_s}{c_t} \quad 2.71$$

Ainsi, en utilisant les équations 2.70 et 2.71, nous pouvons exprimer la densité de courant d'échange en fonction du taux d'insertion :

$$i_0 = Fk'c_e^{\alpha_a}(1-x)^{\alpha_a}x^{\alpha_c} \quad 2.72$$

Avec $k' = kc_t^{\alpha_a+\alpha_c}$

La Figure 2.15 montre l'évolution de la densité de courant d'échange en fonction du taux d'insertion pour différentes valeurs de α_a et α_c .

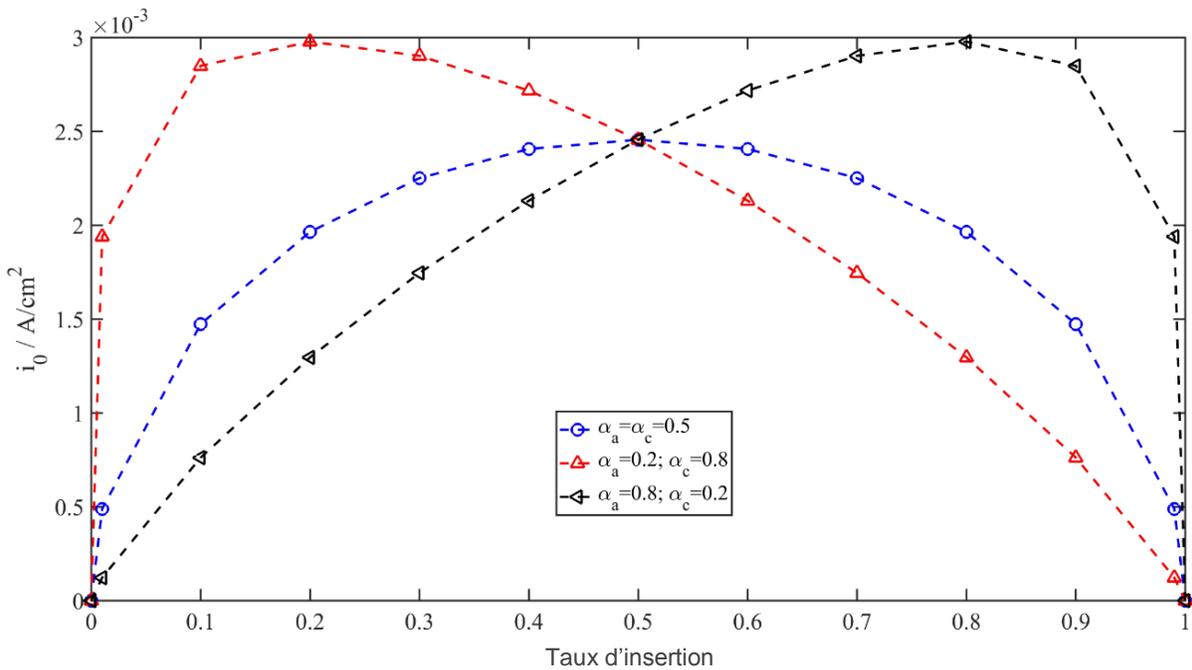


Figure 2.15. Evolution de la densité de courant d'échange en fonction du SoC de l'électrode. Lorsque le taux d'insertion est égal à 0, l'électrode est considérée totalement délithiée. Lorsque le taux d'insertion est égal à 1, l'électrode est considérée totalement lithiée

De la même manière, $\frac{\partial U}{\partial c_s}$ est également connecté au SoC de l'électrode. En effet, $\frac{\partial U}{\partial c_s}$ peut être déterminé en utilisant la courbe de charge d'une électrode (dans notre cas, c'est une courbe de charge de graphite) à régime très lent C/50, qui nous permet d'être dans des conditions de stationnarité. Cette courbe d'OCP peut être tracée en fonction du taux d'insertion comme le montre la Figure 2.16a.

En utilisant l'équation 2.71, nous pouvons exprimer $\frac{\partial U}{\partial c_s}$ en fonction du taux d'insertion :

$$\frac{\partial U}{\partial c_s} = \frac{1}{c_t} \frac{\partial U}{\partial x} \quad 2.73$$

En utilisant la courbe d'OCP et connaissant la valeur de c_t , il est possible de tracer $\frac{\partial U}{\partial c_s}$ comme le montre la Figure 2.16b.

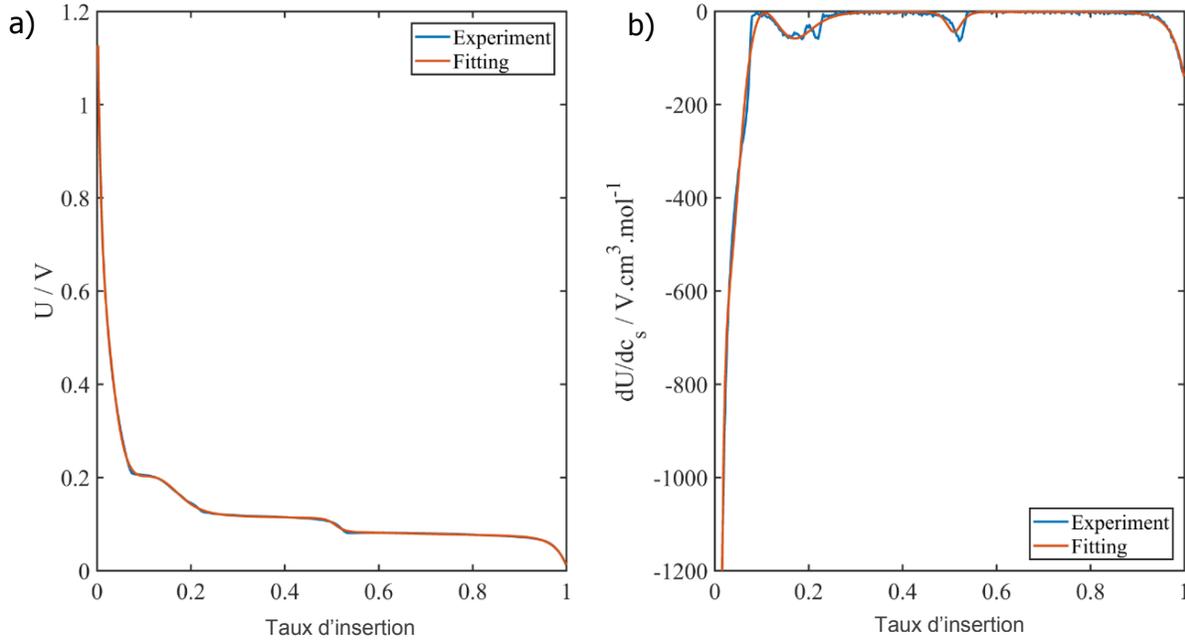


Figure 2.16. (a) Evolution du potentiel d'une électrode de graphite en fonction du taux d'insertion obtenue à un régime C/50 (b) La courbe $\frac{\partial U}{\partial c_s}$ associée pour $c_t = 16,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol. cm}^{-3}$

Les courbes donnant l'OCP et $\frac{\partial U}{\partial c_s}$ ont été ajustées à l'aide d'une fonction polynomiale qui sera par la suite utilisée en tant que donnée d'entrée du modèle. Ici, l'objectif n'est pas d'obtenir des paramètres à partir de l'analyse de ces deux courbes, mais d'avoir deux expressions analytiques qui seront utilisées pour calculer l'impédance du système à différents points de fonctionnement.

En utilisant ces deux paramètres, nous allons étudier l'évolution de l'impédance d'une particule unique puis d'une électrode poreuse en fonction de l'état de charge.

VI.1 – Evolution pour une particule unique

En utilisant la courbe de titration d'une électrode de graphite donnée sur la Figure 2.16 ainsi que les paramètres du Tableau 2.3, nous avons dans un premier temps déterminé l'évolution de l'impédance d'une particule unique Z_{sp} en fonction du SoC de l'électrode. Cette évolution est donnée Figure 2.17.

Tableau 2.3. Paramètres utilisés pour les simulations du modèle particule unique en fonction du SoC

Paramètres	Valeur	Référence
F	96485 C.mol^{-1}	
α_a, α_c	$0,5$	
c_t	$16,1.10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$	[12]
c_e	$1.10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$	
k	10^4 cm.s^{-1}	estimée
i_0	$Fk'c_e^{\alpha_a}(1-x)^{\alpha_a}x^{\alpha_c}$	[12]
R_s	$1 \mu\text{m}$	[12]
D_s	$2.10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$	[12]
C_{dl}	$20 \mu\text{F.cm}^{-2}$	

Lorsque le taux de lithium dans la particule augmente, c'est-à-dire que le SoC augmente, le diamètre de la boucle attribuée au transfert de charge diminue de 1% à 50% de la SoC puis augmente. Cela suit l'évolution de la densité de courant lorsque les coefficients de transfert de charge sont égaux à 0,5. A partir de 50% de la SoC, l'augmentation de la résistance de transfert de charge peut s'expliquer par la diminution de sites disponibles pour le lithium au sein de la particule qui se traduit par un transfert de charge plus difficile. Il est également important de mentionner des comportements spécifiques sur les spectres d'impédance :

- A 1% de la SoC, la réponse de la particule est une droite verticale caractéristique d'un comportement capacitif. En effet, pour ce taux de lithiation, l'électrode se comporte comme une électrode bloquante où une accumulation de charge a lieu à l'interface particule/électrolyte.
- Idéalement, le même type de comportement est attendu lorsque la particule est complètement lithiée, c'est-à-dire à 100% de SoC. Cependant, la réponse d'impédance ne correspond pas à un comportement capacitif. On constate en effet que l'on distingue la boucle relative au transfert de charge et qu'elle est bien plus importante comparée aux autres états de charge. Ceci traduit le fait que le transfert de charge est bien plus compliqué lorsque la particule est totalement lithiée. En effet, lorsque la particule est à 100% de SoC, presque tous les sites disponibles sont occupés par un ion lithium.
- On observe des comportements spécifiques pour les états de charge à 20% et 50%. En effet, contrairement aux autres états de charge, il y a un chevauchement des constantes

de temps du transfert de charge et de la diffusion dans la particule solide. Ces comportements viennent d'un changement brutal de la valeur de la constante de temps relative à la diffusion dans la particule solide et donnée par le produit $Y_s \frac{\partial U}{\partial c_s}$ que l'on obtient dans l'équation 2.32. Plus particulièrement cette constante de temps est modifiée par le paramètre $\frac{\partial U}{\partial c_s}$ puisque Y_s reste constant pour n'importe quel SoC à une fréquence donnée. En effet, en observant la courbe de titration donnée en Figure 2.16, on constate que les variations de $\frac{\partial U}{\partial c_s}$ correspondent aux transitions de phase du graphite. Ces transitions de phase semblent donc impacter de manière significative le spectre d'impédance.

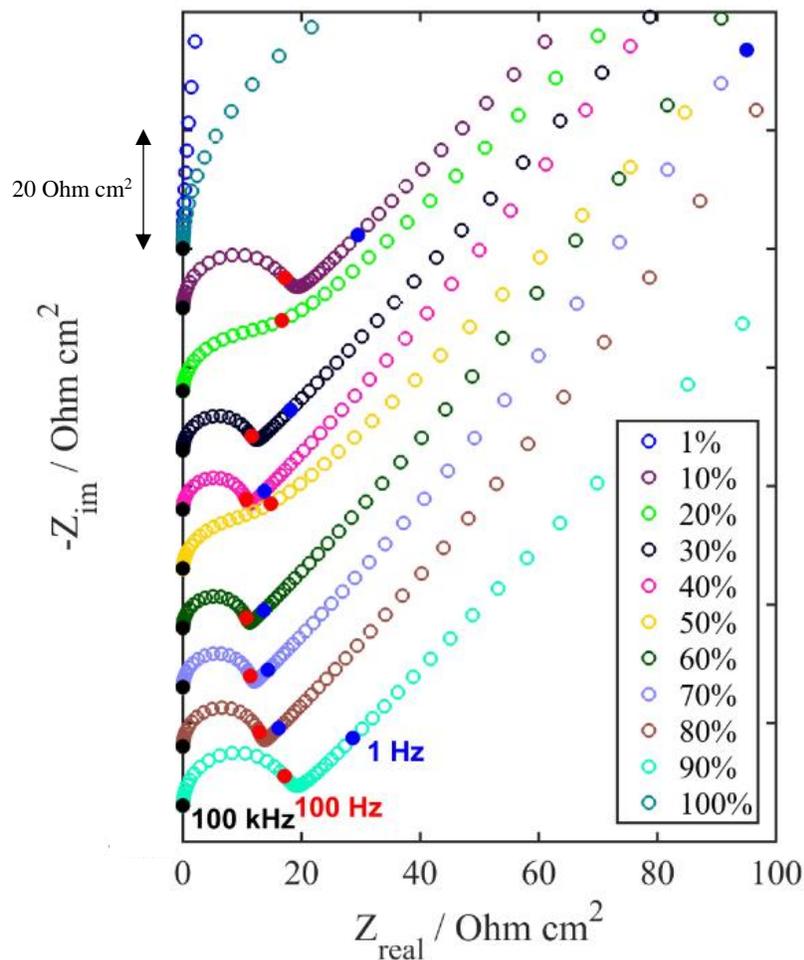


Figure 2.17. Evolution de l'impédance d'une particule unique en fonction du SoC de la particule

VI.2 – Evolution pour une électrode poreuse

De la même manière que pour la particule unique, nous avons étudié l'évolution de l'impédance d'une électrode poreuse composée de particules de graphite en fonction de la SoC de l'électrode. Le Tableau 2.4 résume les paramètres utilisés pour la simulation et la Figure 2.18 montre l'évolution de l'impédance en fonction du SoC.

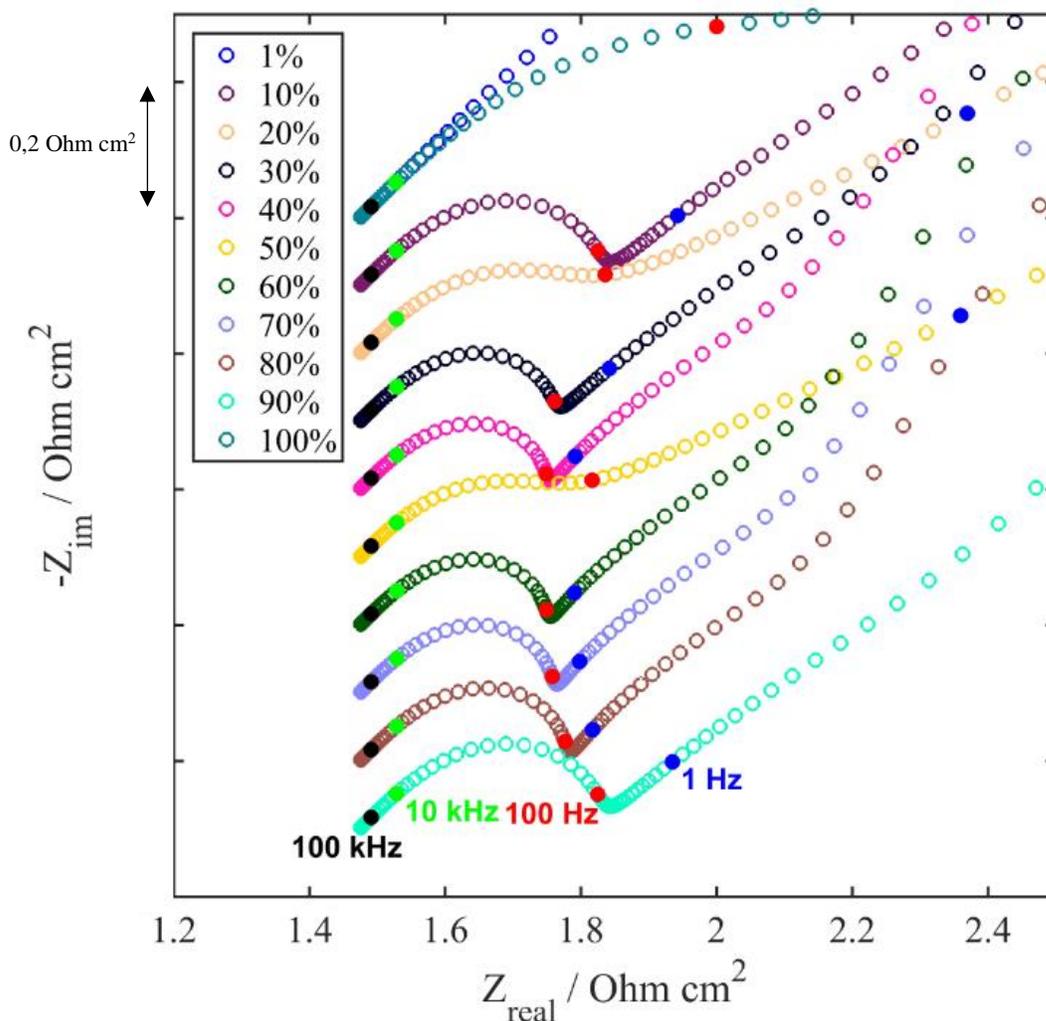


Figure 2.18. Evolution de l'impédance d'une électrode poreuse constituée de particule de graphite en fonction de la SoC

On observe que l'évolution de l'impédance est similaire à celle de la particule avec une diminution de la résistance de transfert de charge entre 1% et 50% de la SoC avant qu'elle n'augmente de nouveau.

On observe également que l'on retrouve les comportements particuliers pour des SoC de 1%, 20%, 50% et 100%. Pour 1% de SoC, nous avons un comportement capacitif (non visible sur la figure) avec une droite de pente 45° en hautes fréquences relatif au caractère poreux du système. Pour 100% de SoC, nous avons une résistance de transfert de charge très importante comparée aux autres SoC. Enfin, pour 20% et 50% de SoC nous avons un chevauchement des constantes de temps entre les phénomènes de diffusion et le transfert de charge. Nous pouvons également constater que pour ces SoC, la diffusion dans la solution (droite de pente $22,5^\circ$) est mieux définie.

Tableau 2.4. Paramètres utilisés pour les simulations du modèle électrode poreuse en fonction du SoC

Paramètres	Valeurs	Références
<i>Paramètres géométriques</i>		
δ	$100 \mu m$	[11]
ϵ_e	0.33	[12]
τ	$1 - 1.6 \ln(\epsilon_e)$	[11]
l_p	$\delta \cdot \tau$	[11]
ϵ_s	$0,04$	[12]
ϵ_b	$0,05$	[12]
ϵ_a	$1 - \epsilon_e - \epsilon_s - \epsilon_b$	[11]
a_v	$3 \frac{\epsilon_a}{R_s}$	
R_s	$1 \mu m$	[12]
<i>Paramètres cinétiques et de transport</i>		
i_0	$Fk'c_e^{\alpha_a}(1-x)^{\alpha_a}x^{\alpha_c}$	[12]
c_t	$16,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$	[12]
k	10^4 cm.s^{-1}	Assumed
F	96485 C.mol^{-1}	
α_a, α_c	$0,5$	
D_s	$2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[12]
D_e	$2,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[12]
$D_{e,eff}$	$D_e \cdot \frac{\epsilon_e}{\tau}$	[11]
κ_s	1 S.cm^{-1}	[12]
$\kappa_{s,eff}$	$\kappa_s \cdot \frac{\epsilon_s}{\tau}$	[11]
κ_e	$3,7 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	[12]
$\kappa_{e,eff}$	$\kappa_e \cdot \frac{\epsilon_e}{\tau}$	[11]
c_e	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$	
t_+	$0,363$	[12]
f_A	1	[12]
C_{dl}	$20 \mu F \cdot \text{cm}^{-2}$	

VII – Conclusions

L'objectif de ce chapitre était de développer un modèle d'impédance pour une électrode poreuse afin de mieux comprendre la réponse en impédance électrochimique qui en découle. Pour développer ce modèle, nous avons utilisé les hypothèses du modèle de Newman comme point de départ car il traduit la plupart des phénomènes physico-chimiques se déroulant au sein d'une électrode poreuse. Après avoir effectué une analyse de la littérature, nous nous sommes rendu compte que quelques modèles d'impédance se basant sur le modèle de Newman avaient déjà été développés. Ces modèles menant la plupart du temps à une solution analytique. Pour notre étude nous avons utilisé le modèle d'impédance d'une électrode poreuse développé par Huang et Zhang qu'ils ont adapté à trois cas : une électrode bloquante, une électrode composée de particules réactives et d'une électrode composée de particules d'insertion.

A l'aide de ce modèle, nous avons dans un premier temps pu étudier l'influence de différents paramètres sur la réponse d'impédance d'une électrode poreuse. Nous avons observé que la taille des particules composant l'électrode poreuse avait une influence sur le transfert de charge ainsi que sur la partie diffusion dans la phase solide, que l'épaisseur de l'électrode modifie la contribution de la diffusion de la phase solide en influant sur la longueur du pore mais également la résistance de l'électrolyte et que la porosité de l'électrode impacte directement la contribution dans la phase liquide.

Nous avons également pu introduire le principe de porosité optimale pour laquelle la résistance de transfert de charge de l'électrode poreuse est minimisée. Nous avons pu étudier l'évolution de cette porosité optimale en fonction des paramètres géométriques de l'électrode mais également en fonction de la composition de l'électrode. Cependant, cette porosité optimale est définie en supposant une distribution uniforme du courant dans l'électrode, ce qui n'est pas nécessairement vrai. De plus nous avons considéré une densité de courant d'échange constante (*c.-à-d.* une densité de courant locale constante) alors que cette densité de courant d'échange peut évoluer avec la SoC de l'électrode.

Pour cette raison, nous avons voulu introduire la notion de SoC dans le modèle d'impédance utilisé. Nous avons introduit l'influence du SoC par l'intermédiaire de la densité de courant d'échange, d'une courbe de titration d'une électrode de graphite obtenu à un régime de C/50 et de la variation de l'OCP avec le taux de lithiation associée à cette courbe de titration. Nous avons

ainsi pu suivre l'évolution de l'impédance avec le SoC de l'électrode et observer des comportements particuliers pour des SoC 20% et 50%. L'origine de ces comportements est principalement dû au fait que la constante de temps pour la diffusion dans la phase solide est largement modifiée. En effet, pour ces SoC, on se situe sur les transitions de phase du graphite. Ainsi, la valeur de $\frac{\partial U}{\partial c_s}$ est beaucoup plus importante.

Cependant, bien que ce modèle d'impédance traduise le comportement d'une électrode poreuse composée de particules d'insertion, tous les phénomènes physico-chimiques se déroulant au sein de l'électrode ne sont pas pris en compte. En effet, les phénomènes de vieillissement n'interviennent pas notamment la formation de la couche passivante autour des particules, la SEI. Pour rendre ce modèle encore plus précis et réaliste, nous avons décidé d'introduire l'influence de la SEI dans le modèle afin d'étudier son influence sur la réponse d'impédance. Ce cas particulier est traité dans le Chapitre 3.

1. Newman, J.S. and C.W. Tobias, *THEORETICAL ANALYSIS OF CURRENT DISTRIBUTION IN POROUS ELECTRODES*. Journal of the Electrochemical Society, 1962. **109**(12): p. 1183-1191.
2. Newman, J., D. Bennion, and C.W. Tobias, *MASS TRANSFER IN CONCENTRATED BINARY ELECTROLYTES*. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fur Physikalische Chemie, 1965. **69**(7): p. 608-612.
3. Newman, J. and W. Tiedemann, *POROUS-ELECTRODE THEORY WITH BATTERY APPLICATIONS*. Aiche Journal, 1975. **21**(1): p. 25-41.
4. Fuller, T.F., M. Doyle, and J. Newman, *Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell*. Journal of the Electrochemical Society, 1994. **141**(1): p. 1-10.
5. Newman, J. and K.E. Thomas-Alyea, *ELECTROCHEMICAL SYSTEMS - Third Edition*. John Wiley & Sons, Inc., 2004.
6. Lai, W. and F. Ciucci, *Mathematical modeling of porous battery electrodes—Revisit of Newman's model*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(11): p. 4369-4377.
7. Ferguson, T.R. and M.Z. Bazant, *Nonequilibrium Thermodynamics of Porous Electrodes*. Journal of the Electrochemical Society, 2012. **159**(12): p. A1967-A1985.
8. Meyers, J.P., et al., *The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(8): p. 2930-2940.
9. Devan, S., V.R. Subramanian, and R.E. White, *Analytical Solution for the Impedance of a Porous Electrode*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(6): p. A905.
10. Sikha, G. and R.E. White, *Analytical expression for the impedance response of an insertion electrode cell*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(1): p. A43-A54.
11. Huang, J. and J.B. Zhang, *Theory of Impedance Response of Porous Electrodes: Simplifications, Inhomogeneities, Non-Stationarities and Applications*. Journal of the Electrochemical Society, 2016. **163**(9): p. A1983-A2000.
12. Smith, K.A., C.D. Rahn, and C.-Y. Wang, *Control oriented ID electrochemical model of lithium ion battery*. Energy Conversion and Management, 2007. **48**(9): p. 2565-2578.
13. Barcia, O.E., et al., *Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes*. Electrochimica Acta, 2002. **47**(13-14): p. 2109-2116.
14. Barcia, O.E., et al., *Further to the paper "Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes" by Barcia et al. [Electrochim. Acta 47 (2002) 2109]*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(10): p. 2096-2097.

15. De Levie, R., *Electrochemical Response of Porous and Rough Electrodes*. Adv. Electrochem. Eng 1967. **6**: p. 329.





Chapitre 3

-

Influence de la SEI sur la réponse en impédance

I – Introduction	129
II – Introduction de la SEI dans le modèle	130
II.1 – Les modèles d’impédance de la SEI.....	130
II.2 – Impédance de la SEI	133
II.2.1 – Influence de l’épaisseur de la SEI.....	137
II.2.2 – Influence du coefficient de diffusion du lithium dans la SEI	138
II.3 – Ajout de la SEI au modèle.....	139
II.3.1 – Impédance d’une particule recouverte par une couche de SEI	139
II.3.2 – Impédance d’une électrode poreuse composée de particules recouvertes par une couche de SEI.....	141
III – Détermination des constantes de temps	144
III.1 – Variation de la densité de courant d’échange.....	144
III.2 – Variation de l’épaisseur de la SEI.....	145
III.3 – Variation du coefficient de diffusion associé à la SEI.....	147
III.4 – Variation de la capacité de la SEI.....	148
III.5 – Conclusions	150
IV – Etude de la réponse en impédance d’une électrode poreuse en considérant la SEI et en fonction de l’état de charge	151
V – Conclusions	154

I – Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la SEI sur la réponse en impédance d'une électrode poreuse. En effet, dans le chapitre précédent, le cas d'une électrode « idéale » a été présenté c'est-à-dire que des phénomènes comme la formation de la SEI n'ont pas été pris en compte. Bien qu'il soit admis que les propriétés de la SEI (transport, stabilité, composition) affectent considérablement les performances du matériau, il s'avère que la formation de la couche passivante autour des particules affecte également la réponse en impédance d'une électrode poreuse, par l'introduction de nouvelles constantes de temps. Dans la pratique, l'attribution de ces différentes constantes de temps aux différents phénomènes physiques se déroulant au sein de l'électrode poreuse est loin d'être évidente. La modélisation peut être un outil efficace pour mieux décrire et comprendre le spectre d'impédance d'une telle électrode poreuse.

Dans un premier temps, une solution analytique de l'impédance pour la SEI sera présentée. Cette expression sera valable pour une SEI déjà formée autour d'une particule et pour laquelle seuls les phénomènes de transport de l'ion lithium seront considérés. Une fois introduite, cette expression sera utilisée dans le modèle de l'électrode poreuse développé dans le chapitre 2.

Ensuite, l'objectif sera de déterminer l'origine des différentes constantes de temps observées dans les domaines des hautes et moyennes fréquences. Pour cela, nous étudierons l'influence de plusieurs paramètres sur la réponse d'impédance. Nous étudierons plus particulièrement les paramètres relatifs à la SEI comme son épaisseur ou le coefficient de diffusion du lithium au sein de la SEI.

Pour finir, comme pour le cas d'une électrode poreuse idéale, nous étudierons la réponse d'impédance d'une particule unique et d'une électrode poreuse en considérant la SEI pour différents états de charge.

II – Introduction de la SEI dans le modèle

II.1 – Les modèles d'impédance de la SEI

La SEI est une couche passivante qui se forme autour des particules de l'électrode poreuse lors de l'insertion du lithium dans le graphite. Généralement, la formation de cette couche concerne l'électrode négative et, pour notre étude, le graphite. D'un côté, la formation de la SEI est problématique puisqu'elle implique une consommation irréversible d'ions lithium (donc une perte de capacité de la batterie). Il est donc important de former une SEI uniforme et stable pour éviter qu'elle ne se craquelle durant le cyclage (*via* le gonflement des particules). D'un autre côté, la SEI est essentielle au bon fonctionnement de la batterie puisqu'elle va permettre la désolvatation des ions lithium. Ainsi, la co-intercalation des molécules du solvant dans les particules de matériaux actifs ne peut avoir lieu, limitant ainsi l'éclatement des particules. De plus, la SEI va considérablement freiner la réaction de réduction de l'électrolyte à la surface du matériau actif.

Comme elle permet d'étudier les phénomènes se déroulant à l'interface électrode/électrolyte, la spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique très utile pour étudier la formation de la SEI [1-4]. Umeda et al. [1] ont étudié la formation de la SEI sur une particule de MCMBC et ont conclu que la résistance de la SEI était indépendante du potentiel appliqué. Chung et al. [2] ont montré que l'ajout de Li_2CO_3 dans l'électrolyte permettait de former une SEI par précipitation du Li_2CO_3 avant d'atteindre le potentiel de décomposition du solvant. Zhang et al. [4] ont eux montré qu'une SEI peu conductrice se formait pour des potentiels supérieurs à 0,15 V vs. Li^+/Li et qu'une SEI très conductrice se formait pour des potentiels plus faibles. Ils ont également montré que la composition de l'électrolyte avait une influence sur la formation de la SEI. L'influence de la température sur la formation de la SEI a également été étudiée [5-7]. Wang et al. [5] ont montré qu'une SEI formée à 65°C est poreuse et donc moins efficace face à la co-intercalation du solvant. En revanche une SEI formée à 25°C possède une résistance plus élevée et semble moins stable avec le cyclage. Steinhauer et al. [7] ont eux montré qu'à des températures négatives, une SEI incomplète était formée.

Concernant la modélisation, beaucoup de modèle de SEI ont été développés dans le but d'étudier la perte de capacité induite par la formation de la SEI [8, 9]. En 2004, Christensen et Newman [10] ont développé un modèle pour rendre compte de la vitesse croissance de la SEI, sa résistivité

et la perte de capacité irréversible associée sur une électrode négative de batterie Li-ion. Pour leur modèle, ils ont considéré le système présenté sur la Figure 3.1.

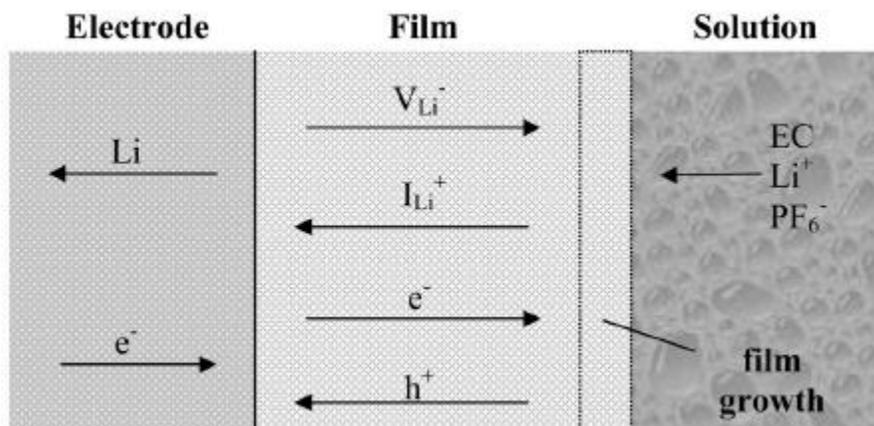


Figure 3.1. Système considéré pour la croissance de la SEI où V_{Li^+} correspond aux lacunes de lithium et h^+ aux trous [10]

Ils ont notamment montré que la croissance du film de SEI était plus rapide à bas potentiel (à des SoC élevés). Cependant ils n'ont pas utilisé leur modèle pour étudier l'influence de la SEI sur la réponse d'impédance.

Si de nombreuses études ont été menées pour étudier la SEI utilisant la spectroscopie impédance, dans la grande majorité des cas, les spectres expérimentaux ont été analysés et modélisés via les CEE [4, 6, 7, 11, 12]. Osaka et al. [11] ont ainsi déterminé le CEE qui semble le mieux convenir pour ajuster des résultats d'impédance d'une cellule Li-ion. La plupart du temps, l'étude de la SEI s'effectue sur un même système, c'est-à-dire la formation de la SEI sur une électrode de graphite, mais les CEE utilisés pour modéliser l'impédance totale du système sont souvent différents. Cependant, la SEI dans ces CEE est presque systématiquement représentée de la même manière, à savoir par un circuit RC en parallèle comme illustré par l'exemple présenté sur la Figure 3.2.

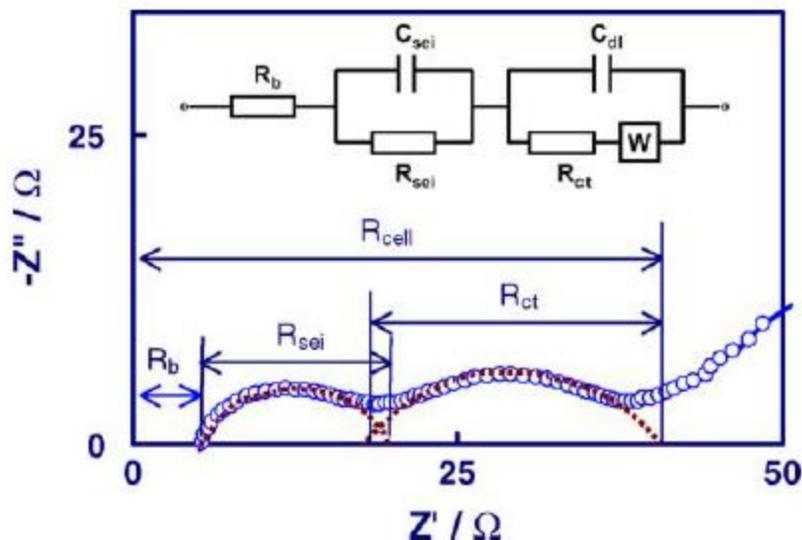


Figure 3.2. CEE généralement utilisé pour modéliser la contribution de la SEI et la réponse faradique de l'impédance d'une batterie Li-ion.

Il existe peu de travaux qui proposent le développement d'un modèle d'impédance pour la SEI se basant sur les phénomènes physiques se déroulant dans la SEI comme la réaction de désolvatation du lithium, la diffusion du lithium ou la réaction de décomposition de l'électrolyte. Généralement, pour les modèles d'impédance qui sont basés sur les équations des phénomènes physico-chimiques comme celui de Meyers et al. [13] ou Sikha et White [14], la contribution de la SEI est introduite dans la solution analytique *via* une résistance et une capacité. Ainsi, leurs modèles de SEI se rapprochent du modèle RC utilisé abondamment dans la littérature sans apporter plus de sens physique aux paramètres utilisés.

Plus récemment, Huang et al. [15] ont développé une solution analytique d'impédance pour une particule unique qu'ils ont étendue à un ensemble de particules en utilisant la méthode dite de « Volume Averaging Method ». Ils ont également établi une solution analytique d'impédance pour la couche de SEI autour d'une particule comme présenté Figure 3.3. Pour cela, ils ont uniquement considéré les phénomènes de transport se déroulant au sein de la SEI sans tenir compte des phénomènes de désolvatation ni de décomposition de l'électrolyte.

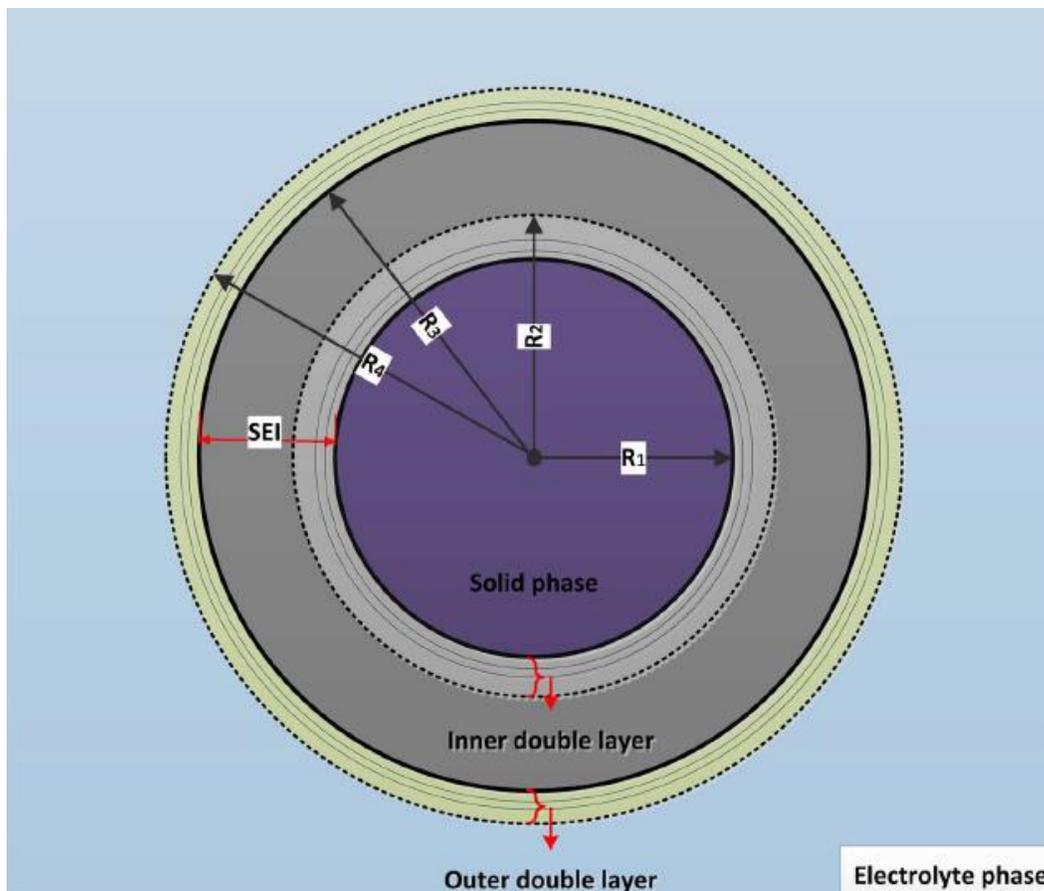


Figure 3.3. Schéma de la SEI formée sur une particule dans le modèle de Huang et al. [15]

Pour étudier l'influence de la SEI sur le modèle d'impédance d'une électrode poreuse, nous allons nous inspirer du modèle d'impédance qu'ils ont développé. Cependant, dans notre cas, nous ne considérons pas une structure de double couche aussi détaillée (c.-à-d. en prenant en compte la « Inner double Layer », la « Outer double layer » etc.)

II.2 – Impédance de la SEI

Pour le modèle d'impédance de la SEI, on considère que la SEI est formée uniformément autour de la particule comme le montre la Figure 3.4. On considère uniquement les phénomènes de transport ayant lieu au sein de la SEI et on ne prend pas en compte les phénomènes de désolvatation et de décomposition de l'électrolyte qui pourraient avoir lieu. On suppose également que la condition d'électroneutralité est respectée au sein de la SEI. De plus, pour les conditions aux frontières, on considère que le transfert de charge a lieu à la surface de la particule et que la concentration à la surface de la SEI est constante.

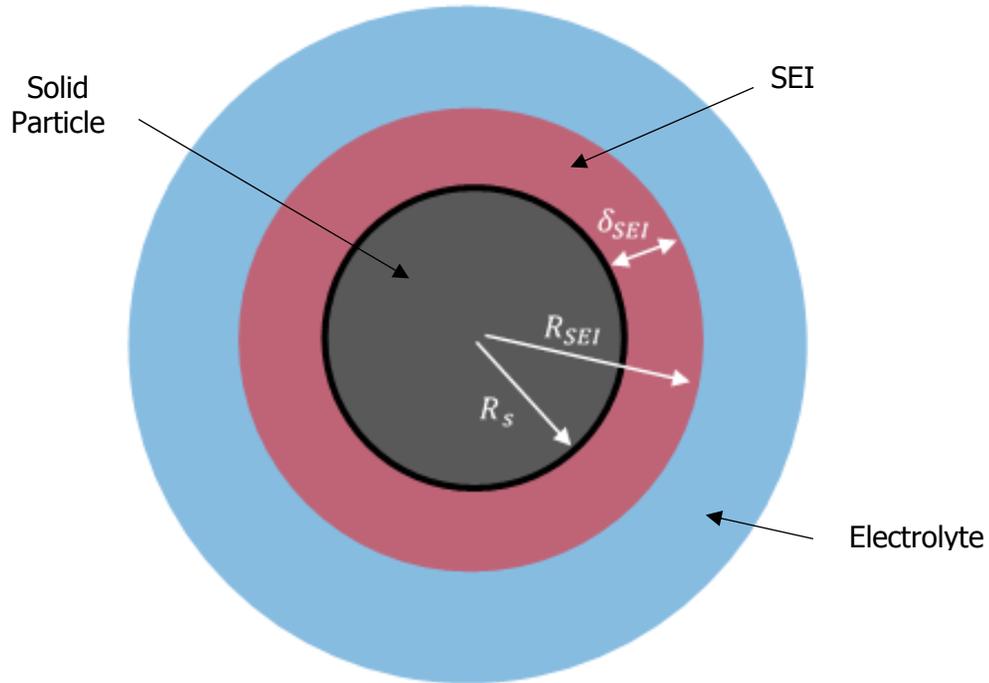


Figure 3.4. Représentation de la SEI autour de la particule de matériau actif (pour notre modèle, on considère que la particule est une particule de graphite)

Les équations de transport et de conservation de la charge s'expriment :

$$i_{SEI} = \kappa_{SEI} \frac{\partial \varphi_{SEI}}{\partial r} - F D_{SEI} \frac{\partial c_{SEI}}{\partial r} \quad 3.1$$

$$\frac{\partial c_{SEI}}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{SEI} \frac{\partial c_{SEI}}{\partial r} \right) = - \frac{t_+}{F} \frac{\partial i_{SEI}}{\partial r} \quad 3.2$$

Avec κ_{SEI} la conductivité de la SEI, φ_{SEI} le potentiel au sein de la SEI et D_{SEI} le coefficient de diffusion de la SEI. La condition d'électroneutralité implique que $\frac{\partial i_{SEI}}{\partial r} = 0$. De plus, comme le transfert de charge s'effectue à la surface de la particule et que l'on a fait l'hypothèse d'une concentration constante à la surface de la SEI, les conditions aux frontières s'expriment selon :

$$\frac{\partial c_{SEI}}{\partial r} (r = R_s) = - \frac{i_{SEI}}{F D_{SEI}} \quad 3.3$$

$$\frac{\partial c_{SEI}}{\partial r} (r = R_{SEI}) = 0 \quad 3.4$$

La linéarisation des équations 3.1 et 3.2 donne :

$$\tilde{i}_{SEI} = \kappa_{SEI} \frac{\partial \tilde{\varphi}_{SEI}}{\partial r} - F D_{SEI} \frac{\partial \tilde{c}_{SEI}}{\partial r} \quad 3.5$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_{SEI}}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{SEI} \frac{\partial \tilde{c}_{SEI}}{\partial r} \right) = 0 \quad 3.6$$

Celle des conditions aux frontières :

$$\frac{\partial \tilde{c}_{SEI}}{\partial r} (r = R_s) = - \frac{\tilde{i}_{SEI}}{F D_{SEI}} \quad 3.7$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_{SEI}}{\partial r} (r = R_{SEI}) = 0 \quad 3.8$$

La solution analytique de l'équation 3.6 est

$$\tilde{c}_{SEI} = b_1 \frac{\sin(\Omega_{SEI} r)}{r} + b_2 \frac{\cos(\Omega_{SEI} r)}{r} \quad 3.9$$

$$\Omega_{SEI} = \sqrt{-\frac{j\omega}{D_{SEI}}}$$

Avec b_1 et b_2 deux constantes à déterminer grâce aux conditions aux frontières. Après calcul, on obtient :

$$b_1 = - \frac{\tilde{i}_{SEI}}{F D_{SEI}} \frac{R_s^2 (R_{SEI} \Omega_{SEI} \cos(\Omega_{SEI} R_{SEI}) - \sin(\Omega_{SEI} R_{SEI}))}{(\Omega_{SEI}^2 R_s R_{SEI} + 1) \sin(\Omega_{SEI} \delta_{SEI}) - \Omega_{SEI} \delta_{SEI} \cos(\Omega_{SEI} \delta_{SEI})} \quad 3.10$$

$$b_2 = - \frac{\tilde{i}_{SEI}}{F D_{SEI}} \frac{R_s^2 (R_{SEI} \Omega_{SEI} \sin(\Omega_{SEI} R_{SEI}) + \cos(\Omega_{SEI} R_{SEI}))}{(\Omega_{SEI}^2 R_s R_{SEI} + 1) \sin(\Omega_{SEI} \delta_{SEI}) - \Omega_{SEI} \delta_{SEI} \cos(\Omega_{SEI} \delta_{SEI})} \quad 3.11$$

L'impédance du film de SEI est donnée par :

$$Z_{SEI} = \frac{\tilde{\varphi}_{SEI}(R_{SEI}) - \tilde{\varphi}_{SEI}(R_s)}{\tilde{i}_{SEI}} \quad 3.12$$

Lorsque l'on intègre l'équation 3.5, on obtient :

$$\tilde{\varphi}_{SEI}(R_{SEI}) - \tilde{\varphi}_{SEI}(R_s) = - \frac{\tilde{i}_{SEI}}{\sigma_{SEI}} (R_{SEI} - R_s) - \frac{F D_{SEI}}{\sigma_{SEI}} (\tilde{c}_{SEI}(R_{SEI}) - \tilde{c}_{SEI}(R_s)) \quad 3.13$$

En utilisant les équations 3.9, 3.10, 3.11 et 3.12, on peut exprimer l'impédance du film de la SEI par :

$$Z_{SEI} = \frac{\delta_{SEI}}{\sigma_{SEI}} + \frac{R_s}{\sigma_{SEI}} \frac{(\Omega_{SEI} R_s - \Omega_{SEI} R_{SEI} \cos(\Omega_{SEI} \delta_{SEI}) + \sin(\Omega_{SEI} \delta_{SEI}))}{(\Omega_{SEI}^2 R_s R_{SEI} + 1) \sin(\Omega_{SEI} \delta_{SEI}) - \Omega_{SEI} \delta_{SEI} \cos(\Omega_{SEI} \delta_{SEI})} \quad 3.14$$

Le spectre d'impédance obtenu en utilisant les données du Tableau 3.1 est représenté Figure 3.5.

Tableau 3.1. Paramètres utilisés pour le modèle d'impédance de la SEI

Paramètres	Valeur	Référence
<i>Paramètres de la particule</i>		
R_s	$1 \mu m$	
<i>Paramètres de la SEI</i>		
δ_{SEI}	$80 nm$	
R_{SEI}	$R_s + \delta_{SEI}$	
D_{SEI}	$3,21.10^{-10} cm^2.s^{-1}$	[15]
κ_{SEI}	$5.10^{-7} S.cm^{-1}$	[15]

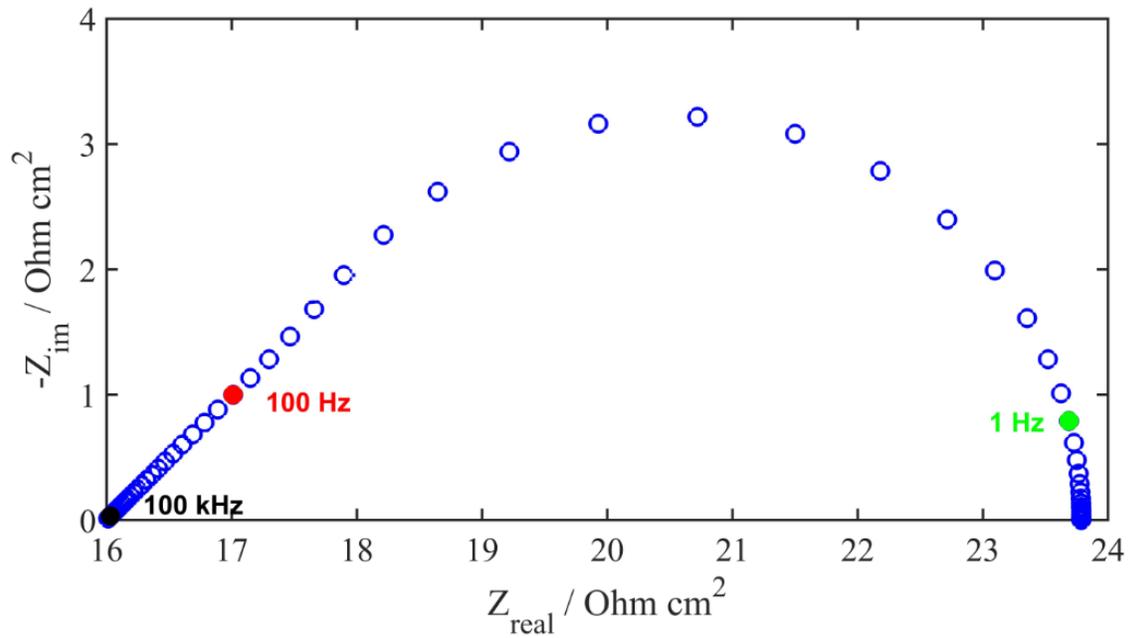


Figure 3.5. Impédance d'un film de SEI

La forme de l'impédance est comparable à l'impédance de diffusion dans un film mince dans l'hypothèse de diffusion de Nernst. En haute fréquence, on observe une droite de pente 45° relative à la diffusion des espèces en solution qui boucle sur l'axe des réels en basses fréquences.

II.2.1 – Influence de l'épaisseur de la SEI

La Figure 3.6a montre la variation d'impédance de la SEI lorsque l'on modifie son épaisseur. On constate que la résistance d'électrolyte augmente avec l'épaisseur. La résistance d'électrolyte R_e est impactée par la composante $\frac{\delta_{SEI}}{\sigma_{SEI}}$, le premier terme dans l'expression de l'impédance de la SEI donnée par l'équation 3.14. Celui-ci est notamment indépendant de la fréquence.

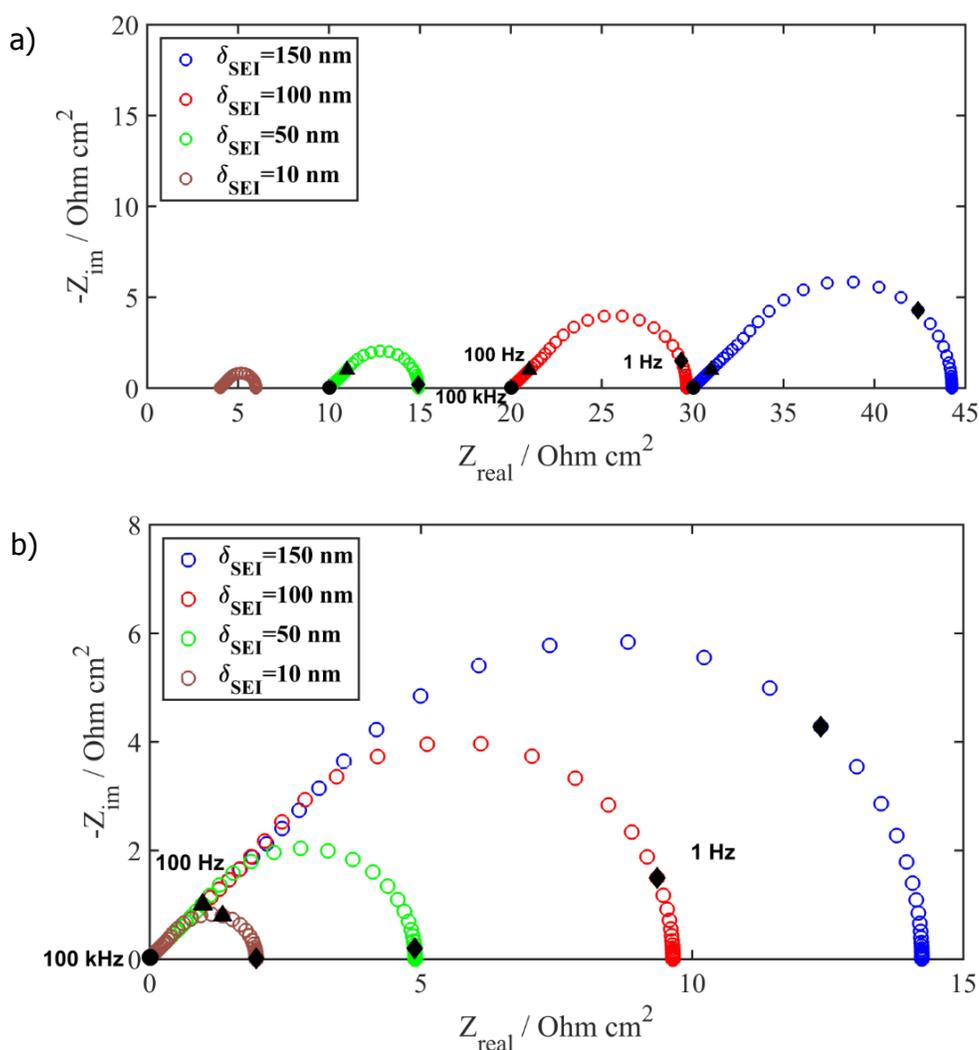


Figure 3.6. (a) Variation de l'impédance de la SEI en fonction de son épaisseur ; (b) Variation de l'impédance de la SEI en fonction de son épaisseur lorsque l'on retranche la résistance d'électrolyte

De plus, lorsque l'on retranche la résistance d'électrolyte à chacune des impédances, on observe que l'impédance d'un film épais est plus importante que pour un film mince comme le montre la Figure 3.6b. En effet, lorsque l'épaisseur de la SEI augmente, le chemin de diffusion du lithium à travers le film est plus long, ce qui se traduit par un shift de la fréquence caractéristique et une valeur de l'impédance plus élevée. Là encore, ce résultat est en accord avec un comportement de type couche de Nernst.

II.2.2 – Influence du coefficient de diffusion du lithium dans la SEI

Lorsque l'on modifie le coefficient de diffusion du lithium au sein de la SEI, on peut voir que la forme globale de l'impédance de la SEI reste identique, aussi bien pour la forme que pour le module de l'impédance (Figure 3.7). La modification du coefficient de diffusion a seulement une influence sur la fréquence caractéristique. Plus le coefficient de diffusion est faible, plus le temps caractéristique est faible.

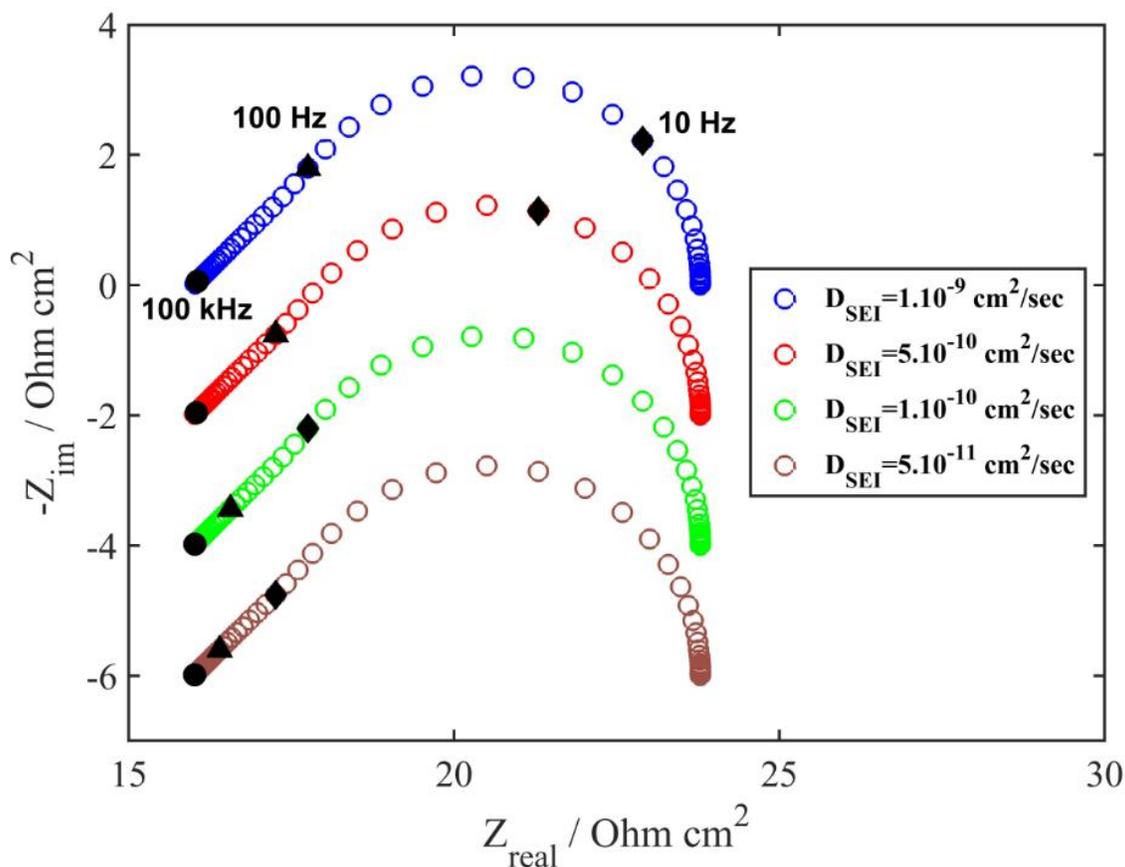


Figure 3.7. Influence du coefficient de diffusion de la SEI sur la réponse en impédance de la SEI

L'objectif de la partie suivante est maintenant d'utiliser cette expression d'impédance et de l'incorporer au modèle d'impédance d'une électrode poreuse.

II.3 – Ajout de la SEI au modèle

Comme illustré par la Figure 3.8, la SEI introduit une capacité (qui rend compte du comportement diélectrique de la couche) en plus de la capacité de double couche et nous considérons que le transfert de charge a lieu à l'interface particule/SEI. De cette manière, l'impédance d'une particule recouverte d'une couche de SEI s'exprime selon :

$$Z_{sp+SEI} = \frac{1}{\frac{1}{Z_{sp}} + jC_{SEI}\omega} \quad 3.15$$

Avec Z_{sp} l'impédance d'une particule donnée dans l'équation 2.32 et C_{SEI} la capacité de la SEI.

Pour modéliser l'impédance d'une électrode poreuse composée de particules recouvertes de la SEI, on utilisera cette expression d'impédance pour une particule unique.

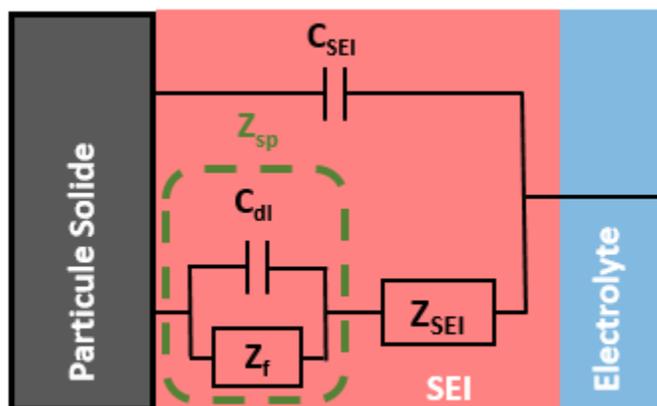


Figure 3.8. Schéma électrique de l'interface particule/électrolyte

II.3.1 – Impédance d'une particule recouverte par une couche de SEI

Le spectre d'impédance d'une particule recouverte par une couche de SEI est présenté Figure 3.9. Les paramètres utilisés pour la simulation sont donnés dans le Tableau 3.2. Comparé au spectre d'impédance pour une particule unique (Figure 2.4), on observe sur la partie « hautes fréquences », de nouvelles constantes de temps. En effet, on observe 3 constantes de temps alors que pour une particule unique, on obtenait une unique constante de temps relative au transfert de charge. La partie basses fréquences n'est en revanche pas modifiée avec une droite

de pente 45° relative à la diffusion du lithium dans la particule solide puis une remontée capacitive dans les très basses fréquences (non présentée sur la figure).

Tableau 3.2. Paramètres utilisés pour la simulation de l'impédance d'une particule recouverte par une couche de SEI

Paramètres	Valeur	Référence
<i>Paramètres de la particule</i>		
R_s	$1 \mu m$	[16]
i_0	$0,0036 A.cm^2$	[16]
D_s	$2.10^{-12} cm^2.s^{-1}$	[16]
$\frac{\partial U}{\partial c_s}$	$-1.44 V.cm^3.mol^{-1}$	
C_{dl}	$20 \mu F.cm^2$	
<i>Paramètres de la SEI</i>		
δ_{SEI}	$30 nm$	
R_{SEI}	$R_s + \delta_{SEI}$	
D_{SEI}	$3,21.10^{-10} cm^2.s^{-1}$	[15]
κ_{SEI}	$5.10^{-7} S.cm^{-1}$	[15]
C_{SEI}	$1 \mu F.cm^2$	

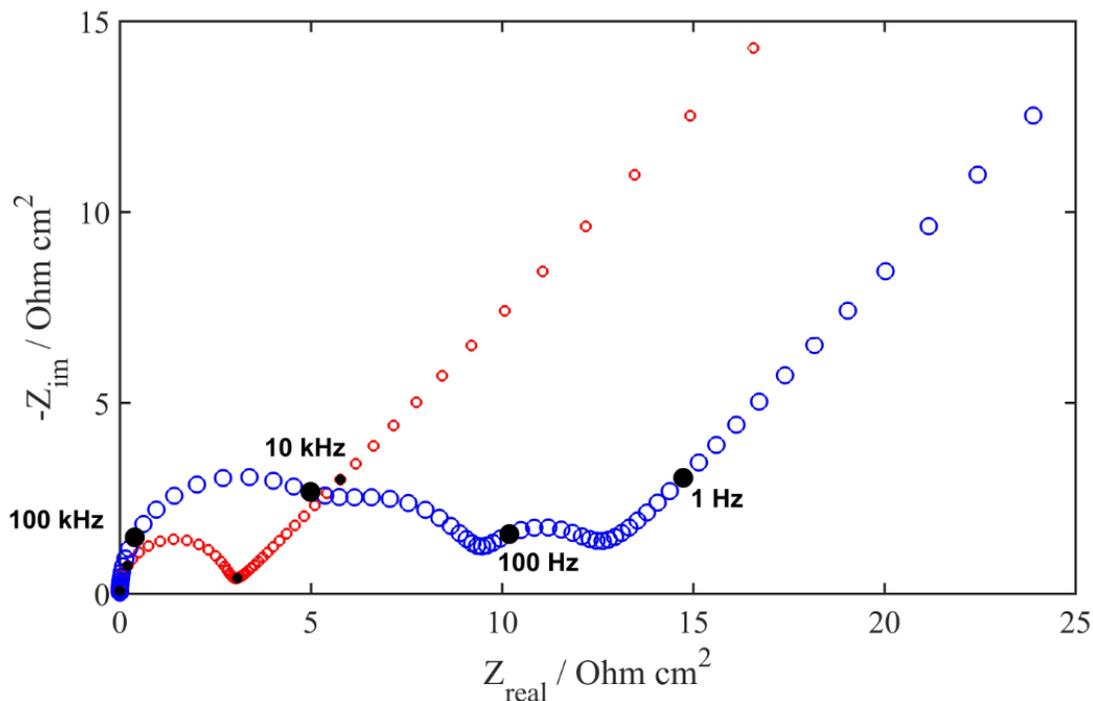


Figure 3.9. Diagramme de Nyquist d'une particule sans SEI (rouge) et recouverte d'une couche de SEI (bleu)

La troisième boucle située dans les moyennes fréquences pourrait être associée à un phénomène de diffusion du fait qu'elle démarre par une droite dont la pente est située entre $22,5^\circ$ et 45° . Le chevauchement des constantes de temps avec la deuxième boucle modifie légèrement la pente de cette troisième boucle et rend difficile sa détermination.

II.3.2 – Impédance d'une électrode poreuse composée de particules recouvertes par une couche de SEI

La Figure 3.10 montre le spectre d'impédance obtenue pour une électrode poreuse composée de particules de graphite recouvertes par une couche de SEI en utilisant les paramètres donnés dans le Tableau 3.3.

Comme pour l'impédance sur une particule unique prenant en compte la SEI, on observe trois constantes de temps dans la partie hautes fréquences. La première boucle présente la plus grande amplitude et démarre par une droite de pente 45° indiquant que le système étudié est un système poreux [17]. Ensuite, on observe deux boucles plus petites dans le domaine des moyennes fréquences et, comme pour le modèle sur une particule unique, la troisième boucle semble être associée à un phénomène de diffusion. Pour les plus basses fréquences, on obtient les droites de

diffusion caractéristiques aux diffusions dans la solution et dans la phase solide puis une remontée capacitive (la diffusion dans la phase solide et la remontée capacitive ne sont pas présentées ici).

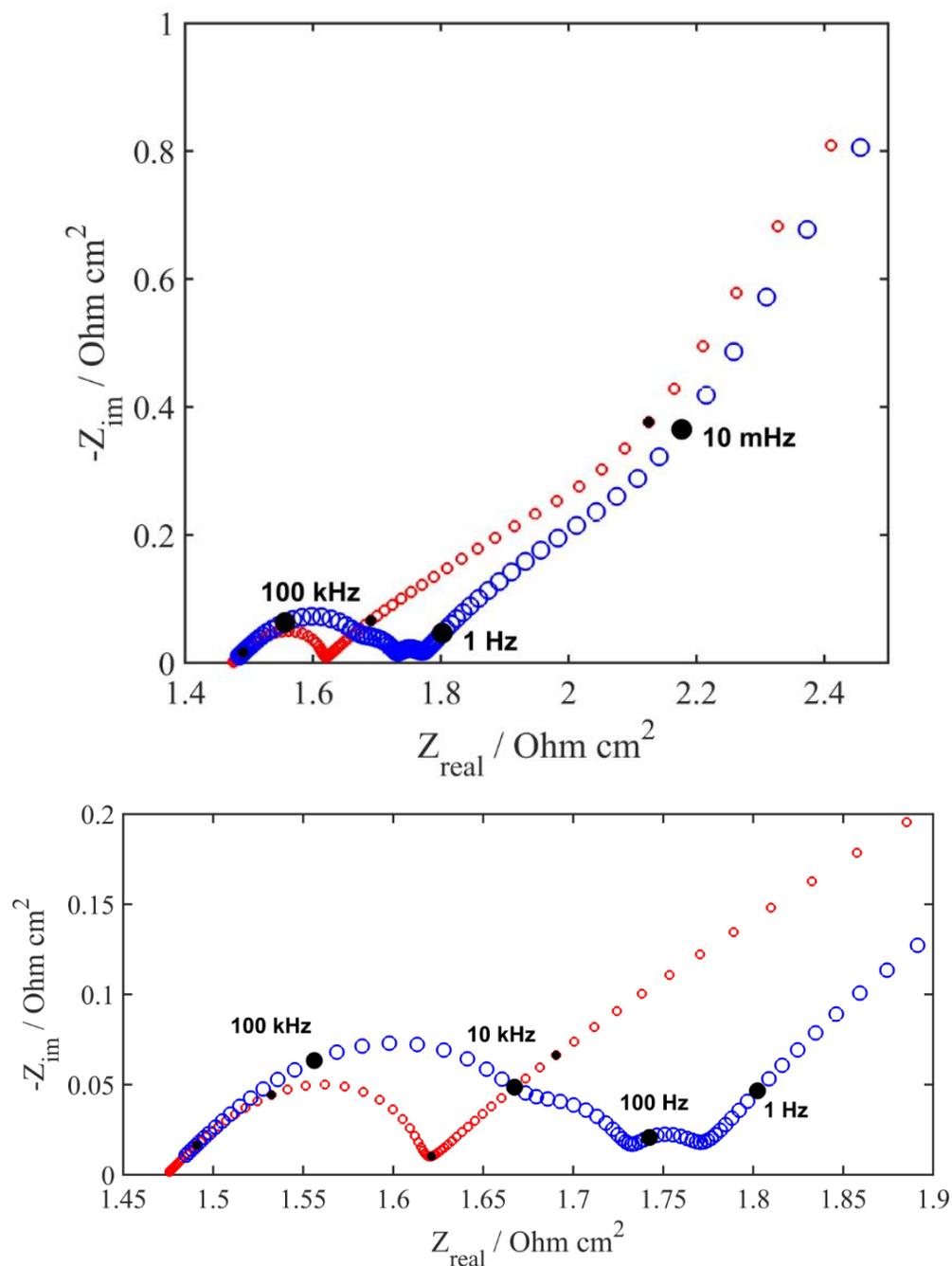


Figure 3.10. Diagramme de Nyquist d'une électrode poreuse composée de particules de graphite sans SEI (rouge) et recouvertes par une couche de SEI (bleu)

Tableau 3.3. Paramètres utilisés pour la modélisation de l'impédance d'une électrode poreuse composée de particules de graphite recouvertes d'une couche de SEI

Paramètres	Valeurs	Références
<i>Paramètres géométriques</i>		
δ	$100 \mu m$	[18]
ϵ_e	0.33	[16]
τ	$1 - 1.6 \ln(\epsilon_e)$	[18]
l_p	$\delta \cdot \tau$	[18]
ϵ_s	0.04	[16]
ϵ_b	0.05	[16]
ϵ_a	$1 - \epsilon_e - \epsilon_s - \epsilon_b$	[18]
a_v	$3 \frac{\epsilon_a}{R_s}$	
<i>Paramètres cinétiques et de transport</i>		
F	96485 C.mol^{-1}	
α_a, α_c	0.5	
D_s	$2.10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[16]
D_e	$2,6.10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[16]
$D_{e,eff}$	$D_e \cdot \frac{\epsilon_e}{\tau}$	[18]
κ_s	1 S.cm^{-1}	[16]
$\kappa_{s,eff}$	$\kappa_s \cdot \frac{\epsilon_s}{\tau}$	[18]
κ_e	$3,7.10^2 \text{ S.cm}^{-1}$	[16]
$\kappa_{e,eff}$	$\kappa_e \cdot \frac{\epsilon_e}{\tau}$	[18]
c_e	$1.10^3 \text{ mol.cm}^{-3}$	
t_+	0.363	[16]
f_A	1	[16]

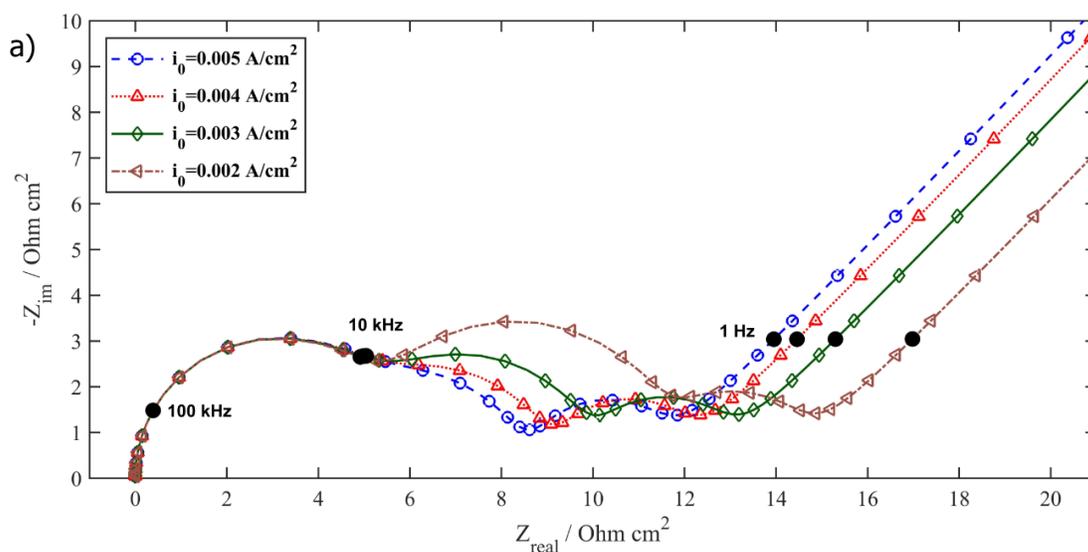
L'objectif de la partie suivante est de déterminer quel phénomène physique est associé à chaque constante de temps observée sur les diagrammes d'impédance que nous venons de présenter. Pour cela, nous allons faire varier différents paramètres et mettre en évidence leur impact sur le spectre d'impédance.

III – Détermination des constantes de temps

Pour déterminer l'origine des constantes de temps observées sur les diagrammes d'impédance calculés pour une particule unique et pour une électrode poreuse, nous avons fait varier différents paramètres : la densité de courant d'échange correspondant à la cinétique du transfert de charge de la réaction d'insertion du lithium dans la phase solide, le coefficient de diffusion du lithium dans la SEI, l'épaisseur de la SEI et la capacité de la SEI.

III.1 – Variation de la densité de courant d'échange

Lorsque l'on modifie la densité de courant d'échange, seul le phénomène de transfert de charge est impacté. La Figure 3.11 montre l'influence de la densité de courant d'échange sur les réponses en impédance d'une particule unique et d'une électrode poreuse.



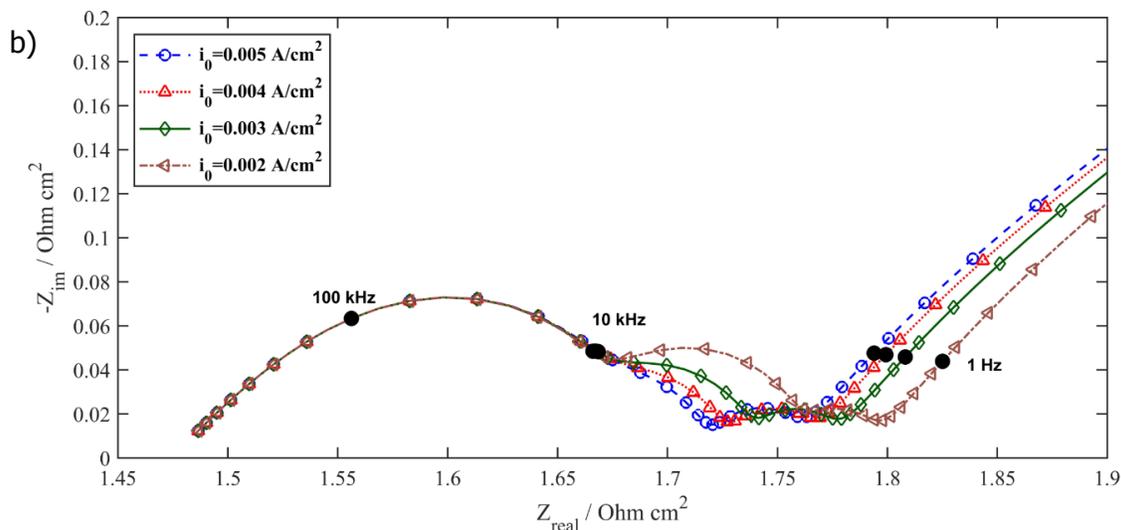


Figure 3.11. (a) Influence de la densité de courant d'échange sur l'impédance d'une particule unique ; (b) sur l'impédance d'une électrode poreuse

On observe dans les deux cas que la deuxième constante de temps est modifiée. La troisième constante de temps varie également légèrement mais cela est attribué du chevauchement des constantes de temps. L'impédance de la seconde boucle est la plus grande lorsque la densité de courant d'échange est la plus petite : la deuxième constante de temps est donc associée au phénomène de transfert de charge.

III.2 – Variation de l'épaisseur de la SEI

La Figure 3.12 montre l'influence de l'épaisseur de la SEI sur l'impédance d'une particule unique et sur une électrode poreuse. La première observation que l'on peut faire est que la première constante de temps, dans les deux cas, est très largement modifiée. En effet, plus le film est épais, plus l'impédance est grande.

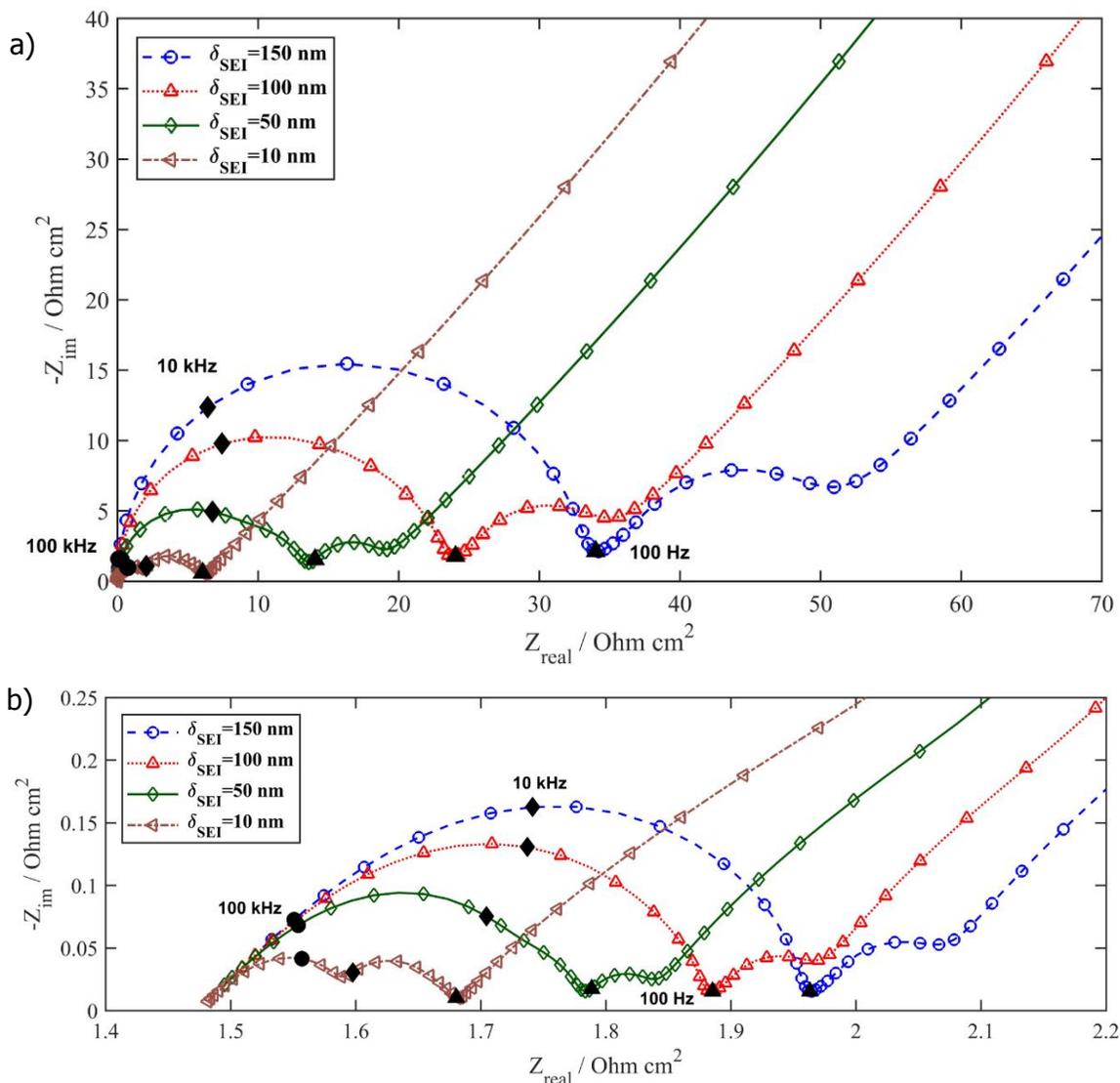
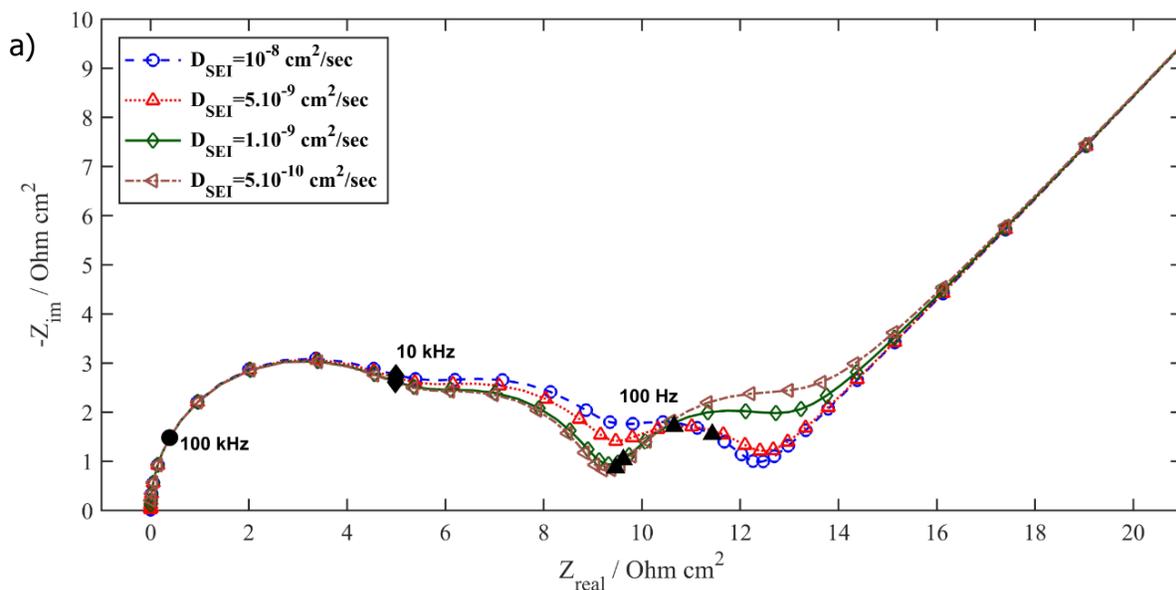


Figure 3.12. (a) Influence de l'épaisseur de la SEI sur l'impédance d'une particule unique ; (b) sur l'impédance d'une électrode poreuse

De plus, et c'est d'autant plus visible sur l'impédance de la particule unique, la troisième constante de temps située dans les moyennes fréquences est modifiée. Plus la SEI est épaisse, plus l'impédance relative à cette constante de temps est importante. Lorsque la SEI est épaisse, on peut également mieux observer la pente à 45° imputable à un processus de diffusion : on peut donc supposer que cette constante de temps provient de la diffusion du lithium dans la SEI. Afin de mieux comprendre l'origine des deux constantes de temps qui semblent être liées à la SEI, nous avons fait varier deux paramètres propres à la SEI : le coefficient de diffusion du lithium au sein de la SEI et la capacité induite par la SEI.

III.3 – Variation du coefficient de diffusion associé à la SEI

Dans le cas de la variation du coefficient de diffusion, les résultats pour une particule unique et pour une électrode poreuse sont présentés sur la Figure 3.13. On observe que lorsque l'on modifie le coefficient de diffusion de la SEI, seule la troisième constante de temps est modifiée. Cette constante de temps est donc bien associée au phénomène de diffusion du lithium dans la SEI. Pour des coefficients de diffusion grands (10^{-8} cm²/s), la constante de temps associée à la diffusion au sein de la SEI se rapproche de la constante de temps associée au transfert de charge. On observe un chevauchement des constantes de temps. En revanche, lorsque le coefficient de diffusion est faible ($5 \cdot 10^{-10}$ cm²/s), la séparation avec la constante de temps associée au transfert de charge est plus nette. Cependant, on se rapproche de la constante de temps associée soit à la diffusion dans la phase solide pour la particule unique soit à la diffusion dans la solution pour l'électrode poreuse et, de la même manière, on observe un chevauchement entre les constantes de temps des phénomènes diffusifs.



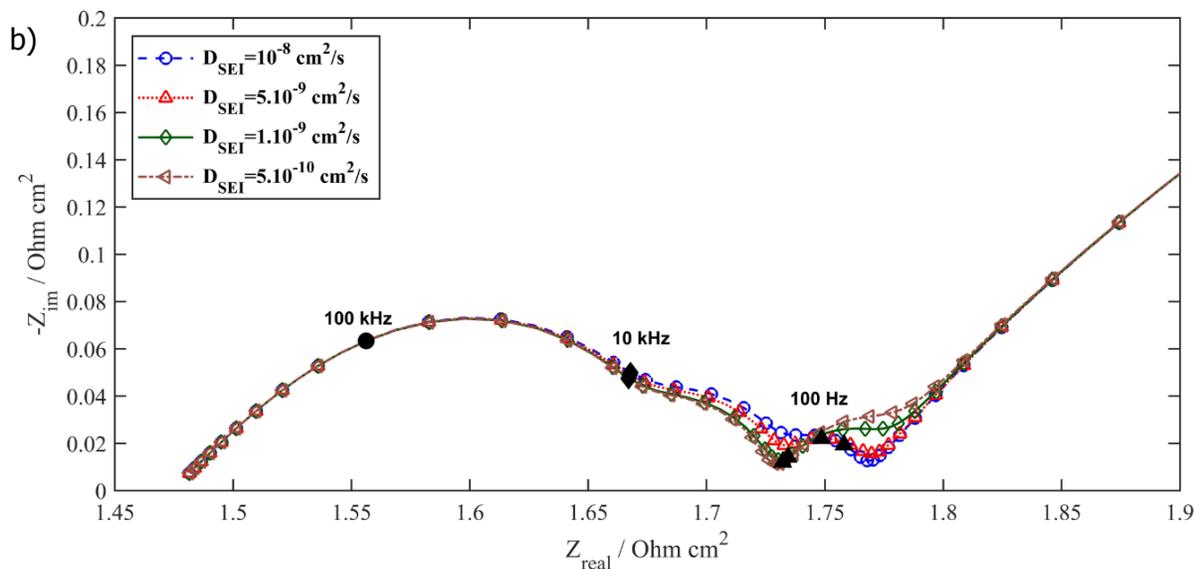


Figure 3.13. (a) Influence du coefficient de diffusion du lithium au sein de la SEI sur l'impédance d'une particule unique ; (b) sur l'impédance d'une électrode poreuse

III.4 – Variation de la capacité de la SEI

Le deuxième paramètre que nous avons fait varier est la capacité introduite par la SEI. Comme le montre la Figure 3.14, que ce soit pour la particule unique ou pour l'électrode poreuse, on observe que seule la première constante de temps est modifiée. En fonction de la valeur de la capacité, il peut y avoir un chevauchement des constantes de temps avec la boucle de transfert de charge. On peut conclure de cette observation que la première constante de temps est due au comportement diélectrique de la SEI. Il faut cependant mentionner que nous avons fait le choix de faire varier directement la valeur de la capacité afin d'identifier clairement le domaine de fréquence associé à ce processus. Dans la pratique, puisque la valeur de la capacité dépend des propriétés diélectriques de la SEI, une variation d'épaisseur de la SEI entrainera de facto une variation de cette capacité.

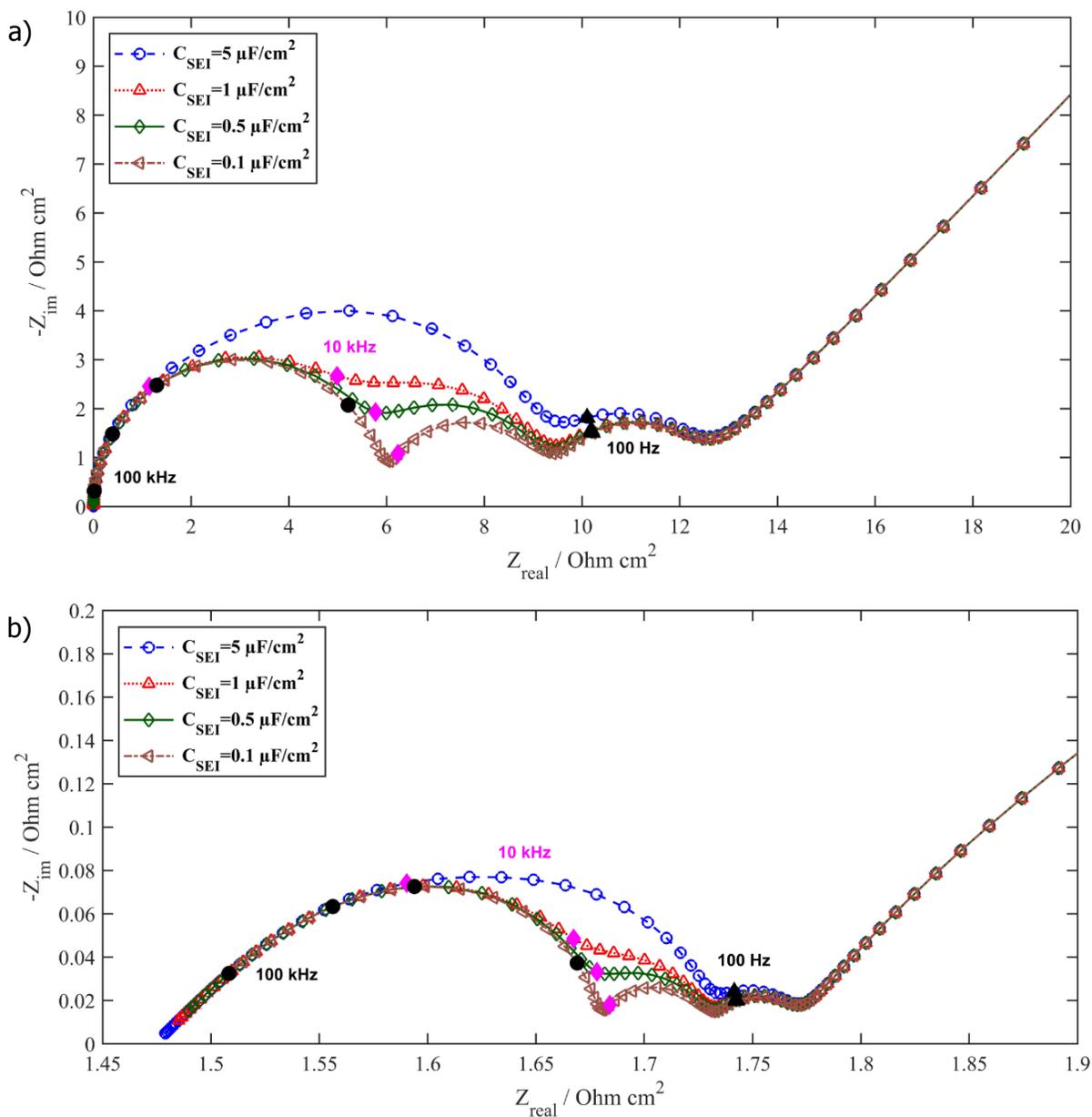


Figure 3.14. (a) Influence de la capacité de la SEI sur l'impédance d'une particule unique; (b) sur l'impédance d'une électrode poreuse

III.5 – Conclusions

Pour résumer, nous avons pu déterminer l'origine des différentes constantes de temps du spectre d'impédance d'une particule unique de graphite recouverte par une couche de SEI ou d'une électrode poreuse composée de ce type de particules. Comme le montre la Figure 3.15, les trois boucles observées dans le domaine des plus hautes fréquences sont attribuées :

- au comportement diélectrique de la SEI, pour la constante de temps située dans les très hautes fréquences
- au transfert de charge, pour la constante de temps située dans les hautes fréquences
- à la diffusion du lithium dans la SEI pour les moyennes fréquences

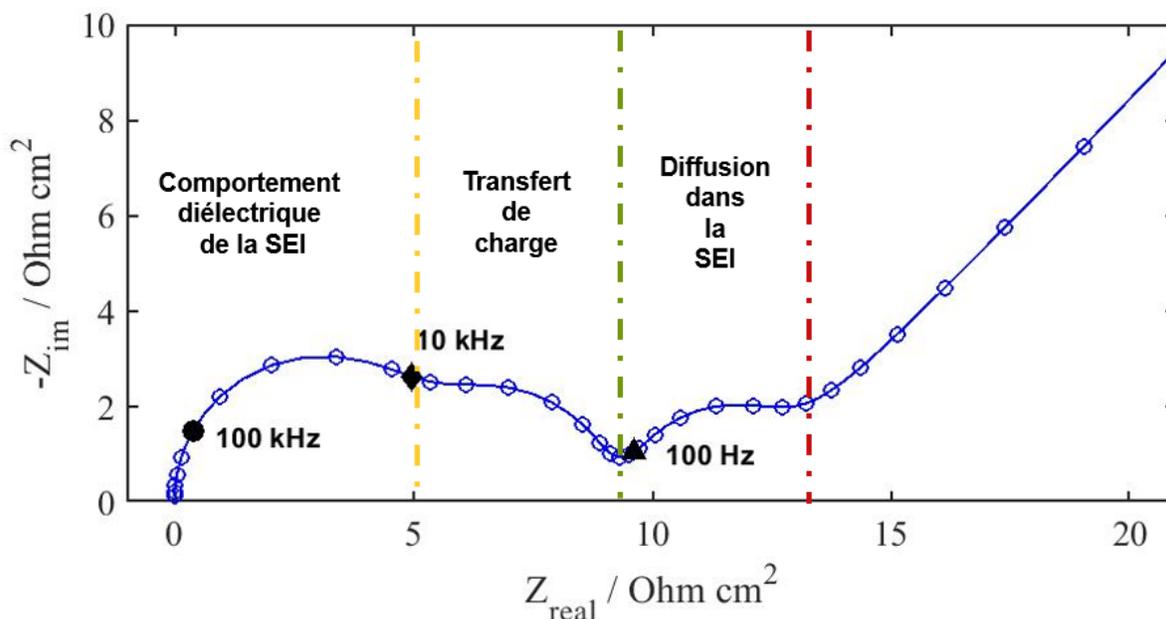


Figure 3.15. Résumé des contributions sur un spectre d'impédance d'une particule unique recouverte par une couche de SEI

La première boucle fréquentielle est très souvent associée à la SEI dans la littérature, mais les études associées suggèrent qu'il s'agirait plutôt de la migration des ions Li⁺ au sein de la SEI [19]. La deuxième constante de temps est habituellement attribuée au transfert de charge. Notre modèle permet de le confirmer. En revanche, la troisième boucle n'est pas forcément observée sur les spectres d'impédance expérimentaux. En effet, cette boucle peut être masquée par la boucle de transfert de charge à cause du chevauchement des constantes de temps. Ainsi, il est intéressant de savoir que la diffusion dans la SEI se manifeste par une boucle fréquentielle située dans les moyennes fréquences. Ce phénomène, même s'il n'est pas directement observable sur

le diagramme expérimental, peut cependant avoir un poids non négligeable dans la détermination des paramètres associés à chacun des processus.

IV – Etude de la réponse en impédance d'une électrode poreuse en considérant la SEI et en fonction de l'état de charge

En conservant l'idée introduite dans la partie VI du Chapitre 2 qui était de développer un modèle plus proche possible de la réalité mais qui serait également prédictif, nous avons également voulu étudier l'évolution de l'impédance avec l'état de charge d'une particule unique et d'une électrode poreuse lorsque l'on prend en compte la SEI.

La Figure 3.16 montre l'évolution de l'impédance d'une particule de graphite recouverte par une couche de SEI en fonction de son état de charge.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec l'évolution de l'impédance d'une particule unique, car des observations similaires peuvent être faites :

- On observe que la première constante de temps relative au comportement diélectrique de la SEI reste identique pour n'importe quel état de charge. Pour les SoC de 1% et 100%, on observe clairement cette constante de temps avant une augmentation brutale qui mène à une impédance très importante (non montrée sur la figure).
- On observe que la deuxième boucle relative au transfert de charge diminue de 1% à 50% de SoC avant d'augmenter de nouveau. Ceci vient de la définition de la densité de courant d'échange utilisée dans l'équation 2.72 et tracée sur la Figure 2.15 pour laquelle α_a et α_c valent 0,5.
- On constate que la boucle relative à la diffusion du lithium dans la SEI est plus grande lorsque la particule est très peu lithiée (10% de SoC) ou, au contraire, presque complètement lithiée (90% de SoC). Ceci vient du chevauchement des constantes de temps entre la boucle de transfert de transfert et les boucles de diffusion.
- Pour les mêmes raisons que pour la particule unique, on observe des comportements particuliers à 20% de SoC et 50% de SoC qui sont dus à un changement de la constante de temps relative à la diffusion dans la phase solide.

La Figure 3.17 présente l'évolution de l'impédance d'une électrode poreuse composée de particules de graphite avec l'état de charge pour laquelle la SEI est considérée.

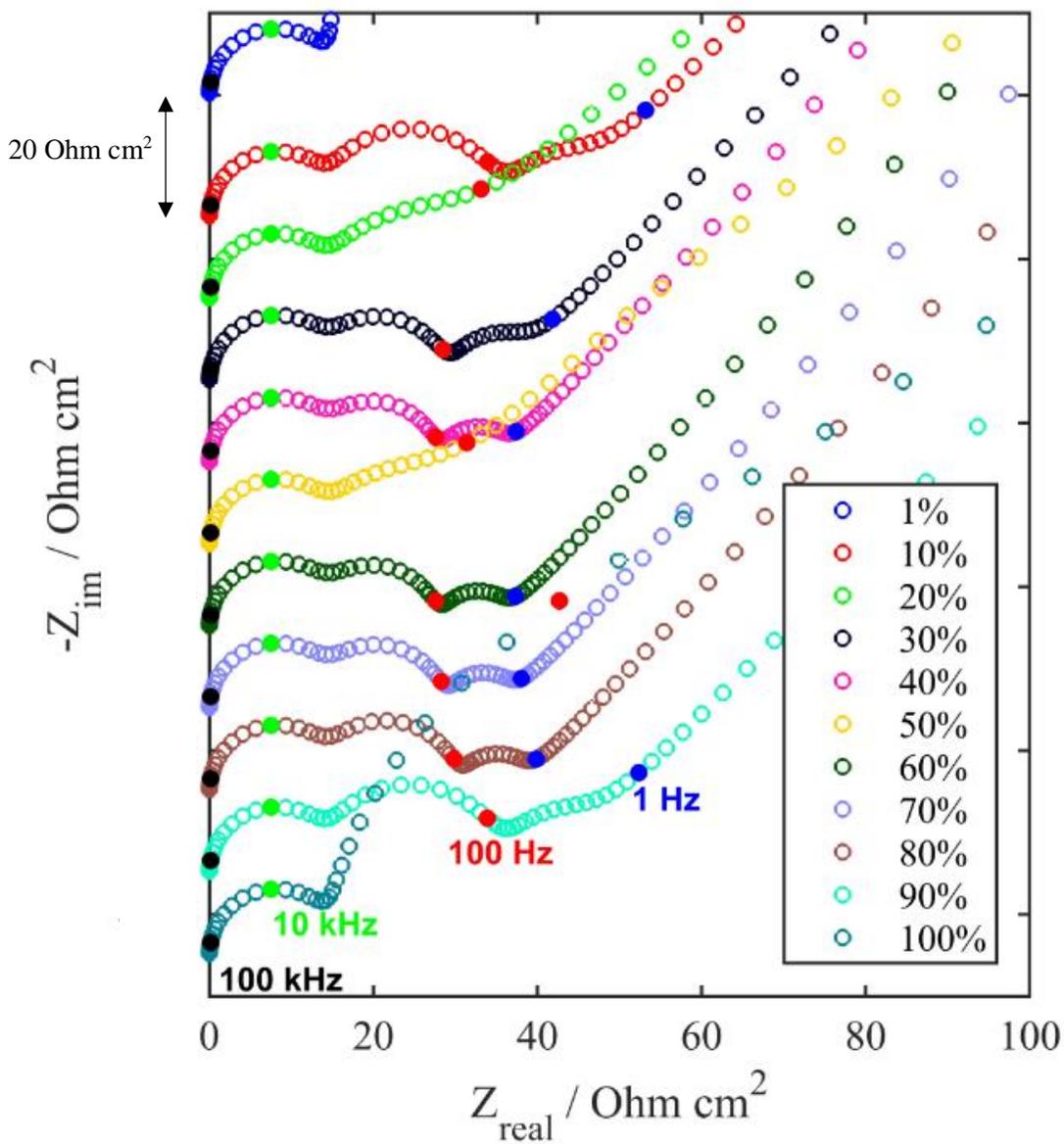


Figure 3.16. Evolution de l'impédance d'une particule unique de graphite recouverte par une couche de SEI

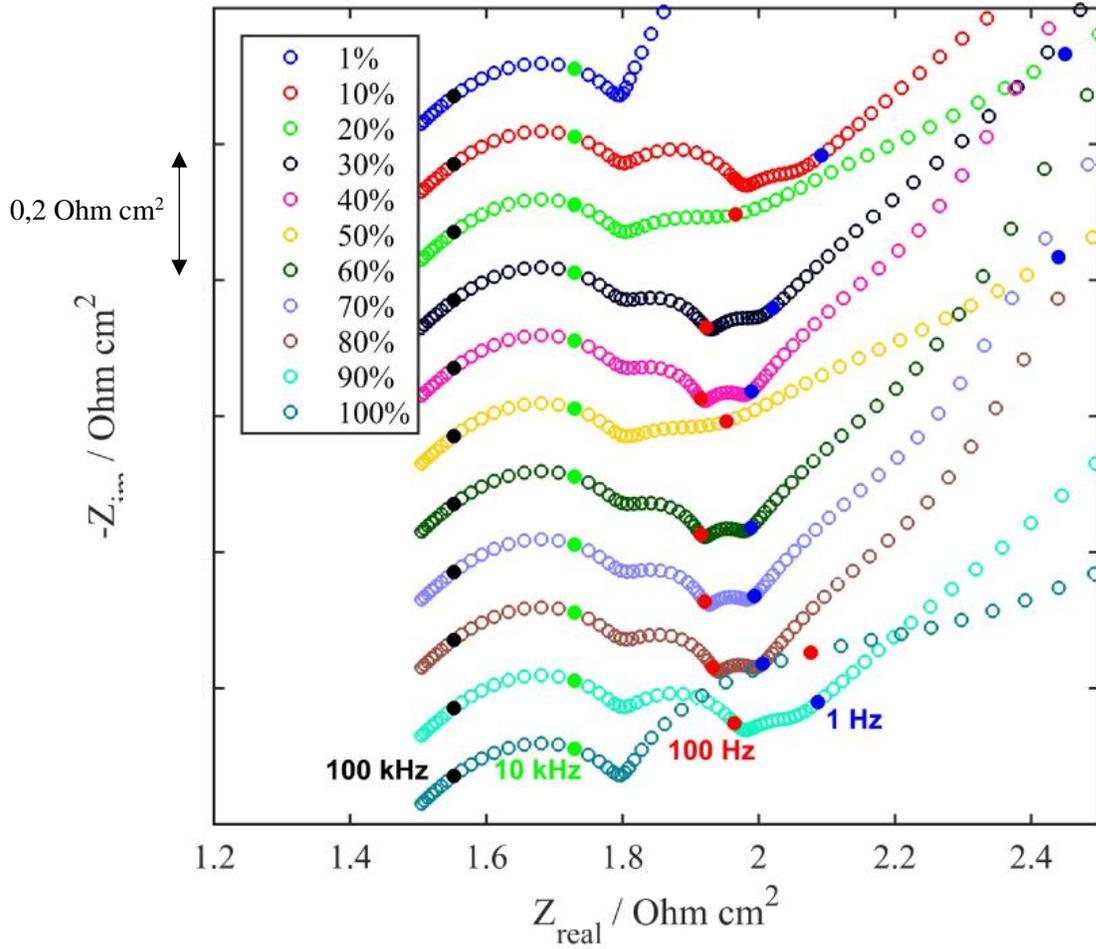


Figure 3.17. Evolution de l'impédance d'une électrode poreuse composée de particules de graphite recouvertes par une couche de SEI

V – Conclusions

L'objectif de ce chapitre était d'introduire l'influence de la SEI dans le modèle afin d'étudier son influence sur la réponse en impédance d'une particule unique et d'une électrode poreuse. La plupart des modèles de SEI utilisés dans la littérature utilisent des CEE. Dans notre cas, nous avons voulu partir des équations qui traduisent les phénomènes de transport se déroulant au sein de la SEI. En effet, dans notre modèle, nous ne prenons pas en compte le phénomène de désolvatation de l'ion lithium qui a lieu dans la SEI ainsi que la réaction de décomposition de l'électrolyte qui traduit la croissance de l'épaisseur de la SEI. Notre modèle considère uniquement le transport des ions lithium au sein d'une SEI déjà formée autour de la ou des particules.

Nous avons pu voir que la formation de la SEI autour des particules de graphite ajoute deux constantes de temps au spectre d'impédance, que ce soit pour une particule unique ou pour une électrode poreuse. Afin de déterminer l'origine de ces constantes de temps, nous avons fait varier plusieurs paramètres caractéristiques du système : la densité de courant d'échange pour le transfert de charge, le coefficient de diffusion de la SEI pour la diffusion de l'ion lithium au sein de la SEI, etc. Ainsi, nous avons pu déterminer que la constante de temps observée dans les très hautes fréquences était relative au comportement diélectrique de la SEI, la seconde constante de temps située dans les hautes fréquences était due au transfert de charge et enfin, la troisième constante de temps située dans les moyennes fréquences était relative à la diffusion des ions lithium au sein de la SEI. Nous avons également pu étudier l'évolution de l'impédance en fonction de l'état de charge du système.

L'un des points qu'il est possible d'améliorer sur le modèle, notamment en vue de son utilisation pour l'ajustement des diagrammes expérimentaux, est de diminuer le nombre important de paramètres en déterminant expérimentalement certains d'entre eux, comme par exemple les paramètres de transport et de cinétiques car, bien souvent, ces paramètres sont simplement estimés. Pour cela, nous avons utilisé une technique expérimentale qui permet de travailler sur le matériau électroactif pur, afin de déterminer des paramètres de transports et cinétiques du graphite. Les résultats obtenus sont présentés dans le Chapitre 4.

1. Umeda, M., et al., *Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part 1. Graphitized carbon*. *Electrochimica Acta*, 2001. **47**(6): p. 885-890.
2. Chung, K., et al., *Impedance studies of the solid electrolyte interface of carbon anodes in lithium ion batteries*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2004. **10**(2): p. 290-294.
3. Schranzhofer, H., et al., *Electrochemical impedance spectroscopy study of the SEI formation on graphite and metal electrodes*. *Journal of Power Sources*, 2006. **153**(2): p. 391-395.
4. Zhang, S.S., K. Xu, and T.R. Jow, *EIS study on the formation of solid electrolyte*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(8-9): p. 1636-1640.
5. Wang, C.S., A.J. Appleby, and F.E. Little, *Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders*. *Electrochimica Acta*, 2001. **46**(12): p. 1793-1813.
6. Zhang, S.S., K. Xu, and T.R. Jow, *Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries*. *Electrochimica Acta*, 2004. **49**(7): p. 1057-1061.
7. Steinhauer, M., et al., *Investigation of the Solid Electrolyte Interphase Formation at Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries with Electrochemical Impedance Spectroscopy*. *Electrochimica Acta*, 2017. **228**: p. 652-658.
8. Pinson, M.B. and M.Z. Bazant, *Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013. **160**(2): p. A243-A250.
9. Ekstrom, H. and G. Lindbergh, *A Model for Predicting Capacity Fade due to SEI Formation in a Commercial Graphite/LiFePO4 Cell*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015. **162**(6): p. A1003-A1007.
10. Christensen, J. and J. Newman, *A mathematical model for the lithium-ion negative electrode solid electrolyte interphase*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004. **151**(11): p. A1977-A1988.
11. Osaka, T., et al., *Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery*. *Journal of Power Sources*, 2012. **205**: p. 483-486.
12. Heins, T.P., et al., *Development of a new Electrochemical Impedance Spectroscopy Approach for Monitoring the Solid Electrolyte Interphase Formation*. *Energy Technology*, 2016. **4**(12): p. 1509-1513.
13. Meyers, J.P., et al., *The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000. **147**(8): p. 2930-2940.

14. Sikha, G. and R.E. White, *Analytical expression for the impedance response of an insertion electrode cell*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(1): p. A43-A54.
15. Huang, J., et al., *An Agglomerate Model for the Impedance of Secondary Particle in Lithium-Ion Battery Electrode*. Journal of the Electrochemical Society, 2014. **161**(8): p. E3202-E3215.
16. Smith, K.A., C.D. Rahn, and C.-Y. Wang, *Control oriented ID electrochemical model of lithium ion battery*. Energy Conversion and Management, 2007. **48**(9): p. 2565-2578.
17. Levie, R.d., *Electrochemical Response of Porous and Rough Electrodes*. Adv. Electrochem. Eng 1967. **6**: p. 329.
18. Huang, J. and J.B. Zhang, *Theory of Impedance Response of Porous Electrodes: Simplifications, Inhomogeneities, Non-Stationarities and Applications*. Journal of the Electrochemical Society, 2016. **163**(9): p. A1983-A2000.
19. Levi, M.D. and D. Aurbach, *Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium*. Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(23): p. 4630-4640.





Chapitre 4

-

Détermination de paramètres
cinétiques et ajustement des
diagrammes d'impédance
expérimentaux

I – Introduction	163
II – Etude électrochimique du graphite par microélectrode à cavité.....	164
II.1 – Principe	164
II.2 – Mesures préliminaires	167
II.2.1 – Voltampérométrie cyclique	168
II.2.2 – Mesures d’impédance.....	171
II.3 – Tests expérimentaux en milieu organique.....	173
II.3.1 – Dispositif expérimental.....	173
II.3.2 – Voltampérométrie Cyclique.....	175
II.3.2.1 – Etude de la cinétique du lithium avec le graphite	175
II.3.2.2 – Reproductibilité de la mesure	181
II.3.2.3 – Cyclage.....	183
II.3.3 – Mesures d’impédance.....	184
II.3.3.1 – Etude de la cinétique d’insertion du lithium au sein du graphite par la méthode « chronopotentiométrie ».....	185
II.3.3.2 – Etude de la cinétique du lithium avec le graphite par la méthode « voltampérométrie linéaire »	189
II.3.4 – Conclusions	192
III – Etude de l’impédance du graphite par pile symétrique	194
III.1 – Principe.....	194
III.2 – Mise en place expérimentale	196
III.2.1 – Fabrication d’une électrode de graphite	196
III.2.2 – Préparation de systèmes Li-ion en configuration piles boutons	199
III.2.3 – Tests électrochimiques préliminaires.....	200
III.3 – Résultats d’impédance.....	201
III.4 – Fittings.....	207
III.4.3 – Conclusions.....	217
V – Conclusions.....	218

I – Introduction

Les objectifs de ce chapitre sont multiples : développer une technique expérimentale afin d'étudier la réponse électrochimique de la poudre de graphite pure, déterminer à l'aide de cette technique certains paramètres cinétiques pour les utiliser comme données d'entrée au modèle développé dans le Chapitre 3 et enfin, effectuer des mesures d'impédance sur des électrodes poreuses de graphite afin de confronter notre modèle à l'expérience.

Dans un premier temps, nous présenterons la technique de la microélectrode à cavité avec laquelle nous avons effectué des mesures électrochimiques sur de la poudre de graphite sans additif. A l'aide de cette technique, nous avons effectué des mesures de CV pour étudier la cinétique d'insertion et de désinsertion du lithium dans le graphite. Nous nous sommes également intéressés à la reproductibilité de la mesure et nous avons effectué des tests en cyclage. De plus, des mesures de SIE ont été réalisées afin d'étudier le comportement électrochimique du graphite pur.

A l'aide de ces premières mesures électrochimiques, nous avons pu estimer certains paramètres cinétiques du graphite comme le coefficient de diffusion du lithium au sein de la phase solide ou la densité de courant d'échange.

Dans une seconde étape, nous avons effectué des mesures d'impédance sur des électrodes poreuses de graphite en utilisant une configuration de pile symétrique afin d'évaluer, et ce de façon fiable, l'influence de l'état de charge de l'électrode sur la réponse en impédance du système. Plusieurs épaisseurs d'électrodes ont été testées.

Enfin, nous avons utilisé ces mesures d'impédance réalisées sur les piles symétriques ainsi que les paramètres cinétiques et géométriques déterminés à l'aide de la microélectrode à cavité pour confronter le modèle développé dans le Chapitre 3 à l'expérience.

II – Etude électrochimique du graphite par microélectrode à cavité

L'objectif initial était de travailler sur une particule unique de graphite, en particulier pour travailler sur le matériau seul, et donc déterminer les paramètres cinétiques et de transports « réels » du graphite sans additif (comme c'est habituellement le cas pour une électrode poreuse), mais également pour s'affranchir du comportement poreux du système qui tend à modifier les performances du matériau. Pour cela, nous avons collaboré avec le Laboratoire des BioMolécules (LBM, Sorbonne Université), qui a développé un dispositif expérimental permettant d'immobiliser des objets micrométriques uniques tels que des particules de graphite en vue de leur polarisation par contact avec une microélectrode. Ce dispositif présenté en Annexe 1, semblait très prometteur mais son utilisation en atmosphère contrôlée (boîte à gants ou sac à gants) et avec des électrolytes organiques volatiles s'est avérée difficile et a été finalement abandonnée.

En parallèle, nous avons développé un autre dispositif expérimental permettant de caractériser électrochimiquement un matériau actif sous forme de poudre tel que le graphite : la microélectrode à cavité. Ce dispositif, à l'image des mesures réalisées sur particule unique, possède l'avantage de travailler sur le matériau pur, sans additif. Cependant, comme le matériau sous forme de poudre est inséré par compaction dans une cavité, le caractère poreux du système étudié est conservé. Ainsi, les mesures électrochimiques ne sont plus réalisées sur une particule unique mais sur un ensemble de particules.

II.1 – Principe

Généralement, les microélectrodes à cavité sont constituées d'un fil de platine qui, du fait de sa haute température de fusion, peut être scellé dans un capillaire en verre passé à la flamme. Une fois scellé, l'extrémité de la microélectrode est polie jusqu'à ce que le fil de Pt affleure la surface du verre. Le fil de platine est ensuite dissous par contact avec de l'eau régale, la profondeur de la cavité dépendant de la durée d'exposition du fil avec cette dernière. Une fois la cavité créée, le matériau est inséré dans la cavité en pressant la microélectrode sur la poudre.

Avec cette microélectrode, plusieurs matériaux d'électrodes [1-5] ont été étudiés mais il s'agit principalement de matériaux d'électrode positive telle que LiMn_2O_4 [1], un mélange de LiMn_2O_4 et de graphite [4] ou un mélange de LiFePO_4 et de carbone conducteur [5]. En utilisant la technique du PITT [1], de SIE [4] ou bien la CV [5], les coefficients de diffusion des matériaux en particulier ont été déterminés.

A l'heure actuelle, pour l'étude des matériaux d'électrode négative, et plus spécifiquement pour le graphite, il n'existe pas d'articles référencés dans la littérature mettant en œuvre cette technique. En effet, pour l'étude du graphite en milieu organique, une microélectrode à cavité composée d'un fil de platine ne peut être utilisée puisque le platine réagit avec le lithium pour former un alliage sur la même gamme de potentiels que l'insertion du lithium dans le graphite. Une alternative consisterait donc à utiliser un autre métal que le Pt comme collecteur de courant, par exemple le Cu ou le Ni, qui sont connus pour ne pas former d'alliage avec le lithium sous polarisation. Le problème auquel nous sommes alors confrontés est qu'il est impossible de les sceller dans du verre car ils ne résistent pas à la chaleur et s'oxydent rapidement.

Pour pallier ce problème, nous avons décidé de sceller le fil au sein d'une résine EPOXY contenue dans un capillaire en verre. Nous avons suivi les mêmes étapes de fabrication que pour le fil de platine mais avec un fil de cuivre de 150 μm de diamètre. Une fois la résine durcie, nous avons poli la microélectrode obtenue en utilisant du papier abrasif (P4000) jusqu'à observer à la surface de la résine le fil de cuivre, qui a été ensuite dissous dans une solution 1M de KCl. Afin de pouvoir être connecté électriquement, le fil de cuivre a été relié à un fil en acier de 0,7 mm de diamètre. La poudre de graphite a été insérée dans la cavité en pressant la microélectrode à cavité sur un support en agate dans lequel se trouvait la poudre (Figure 4.1a). Le graphite étudié possède une surface active proche de 3 m^2/g et le diamètre moyen des particules est de 15 μm (Figure 4.1b).

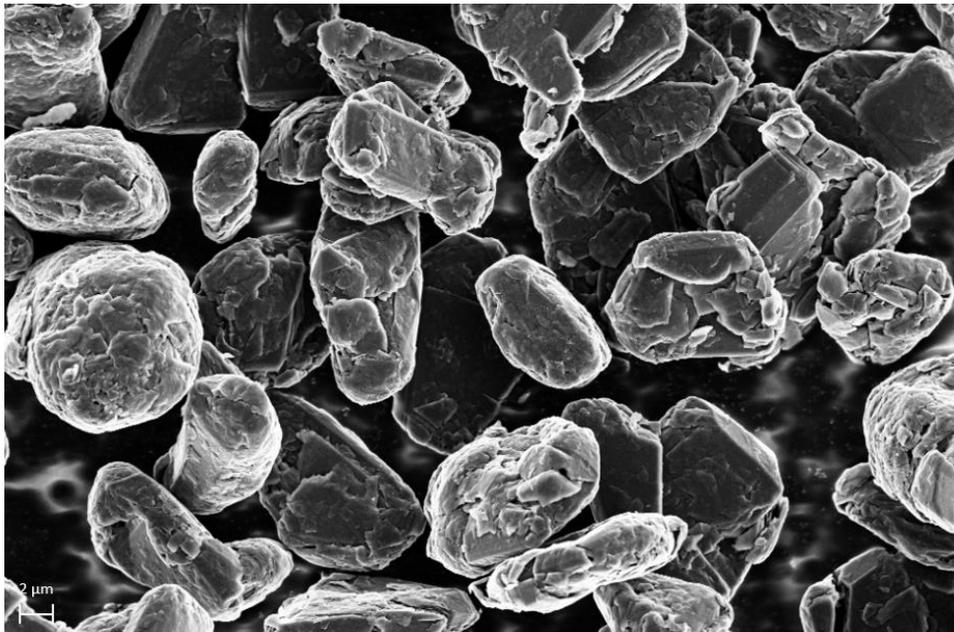
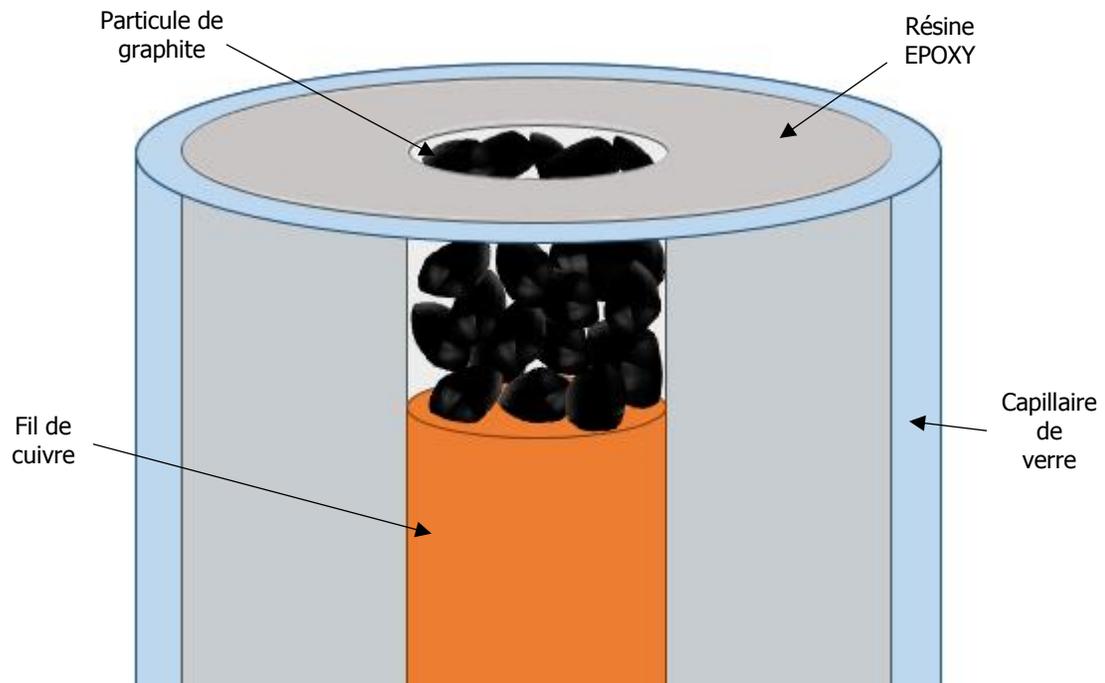


Figure 4.1. (a) Représentation schématique de la microélectrode à cavité utilisée pour l'étude électrochimique de la poudre de graphite ; (b) Image du graphite POSCO obtenue au microscope électronique à balayage (MEB)

Avant de tester la microélectrode à cavité remplie de graphite en milieu organique, nous avons effectué des tests préliminaires avec un système modèle : le ferricyanure/ferrocyanure de potassium (ferri/ferro).

II.2 – Mesures préliminaires

L'objectif de ces mesures préliminaires sur microélectrode à cavité remplie de graphite est de vérifier que la cavité est bien remplie par la poudre de graphite et que le graphite contenu dans la cavité est électrochimiquement actif. Pour cela, nous allons utiliser une microélectrode à cavité qui possède un fil de Platine de 100 μm de diamètre en tant qu'électrode de travail, une électrode de référence au calomel saturé, une contre-électrode de platine et un électrolyte aqueux (1 M KCl + 10 mM ferri/ferro) comme le montre la Figure 4.2.

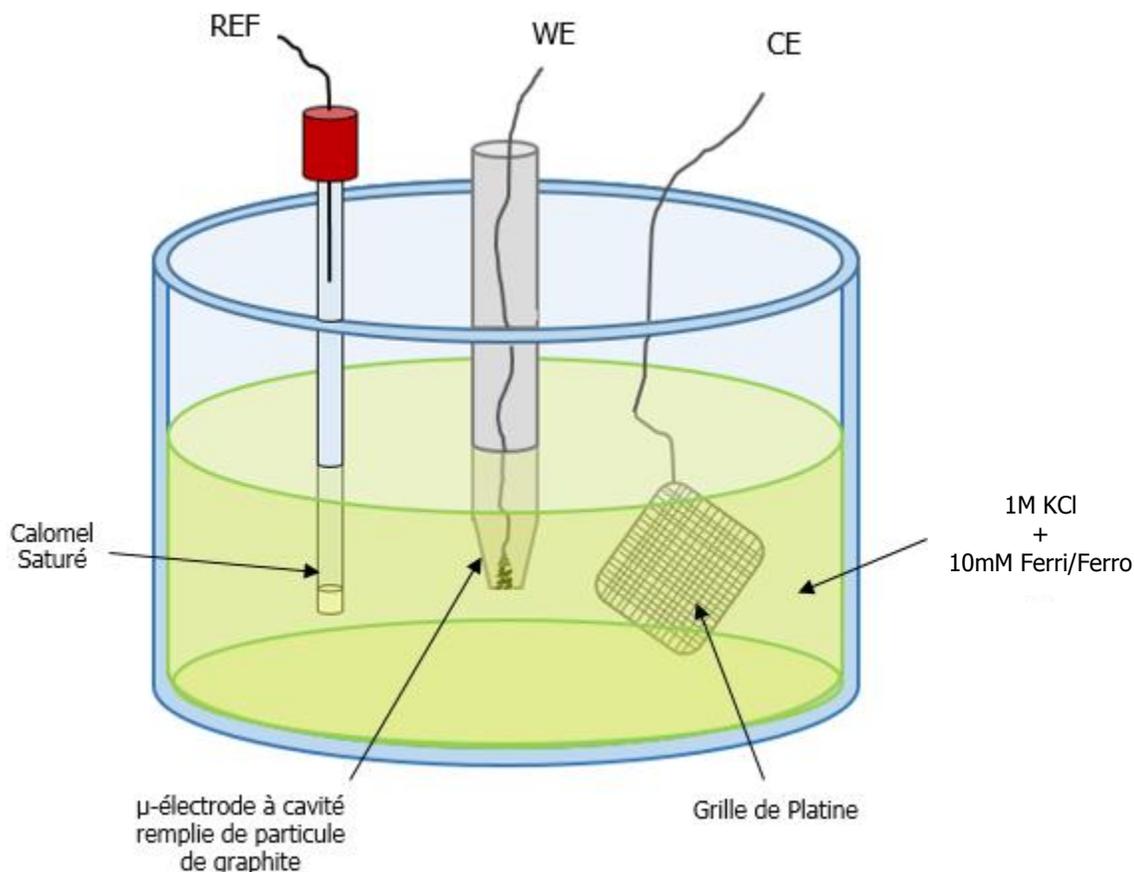


Figure 4.2. Dispositif expérimental utilisé pour les tests préliminaires

II.2.1 – Voltampérométrie cyclique

Nous avons dans un premier temps réalisé des mesures de CV. La Figure 4.3a montre les résultats obtenus à une vitesse de balayage de 50 mV/s lorsque la cavité est vide et lorsque la cavité est remplie de poudre de graphite.

Le courant est plus important dans le cas où la microélectrode à cavité est remplie et que la forme du voltampérogramme n'est pas identique pour les deux systèmes. En effet, lorsque le graphite est inséré dans la cavité, la surface d'électrode active devient plus importante que lorsqu'elle est vide (seule la surface du fil de platine est réactive). Ainsi, le courant obtenu est plus important. Cette observation nous permet d'avoir une première indication sur le fait que la cavité est correctement remplie.

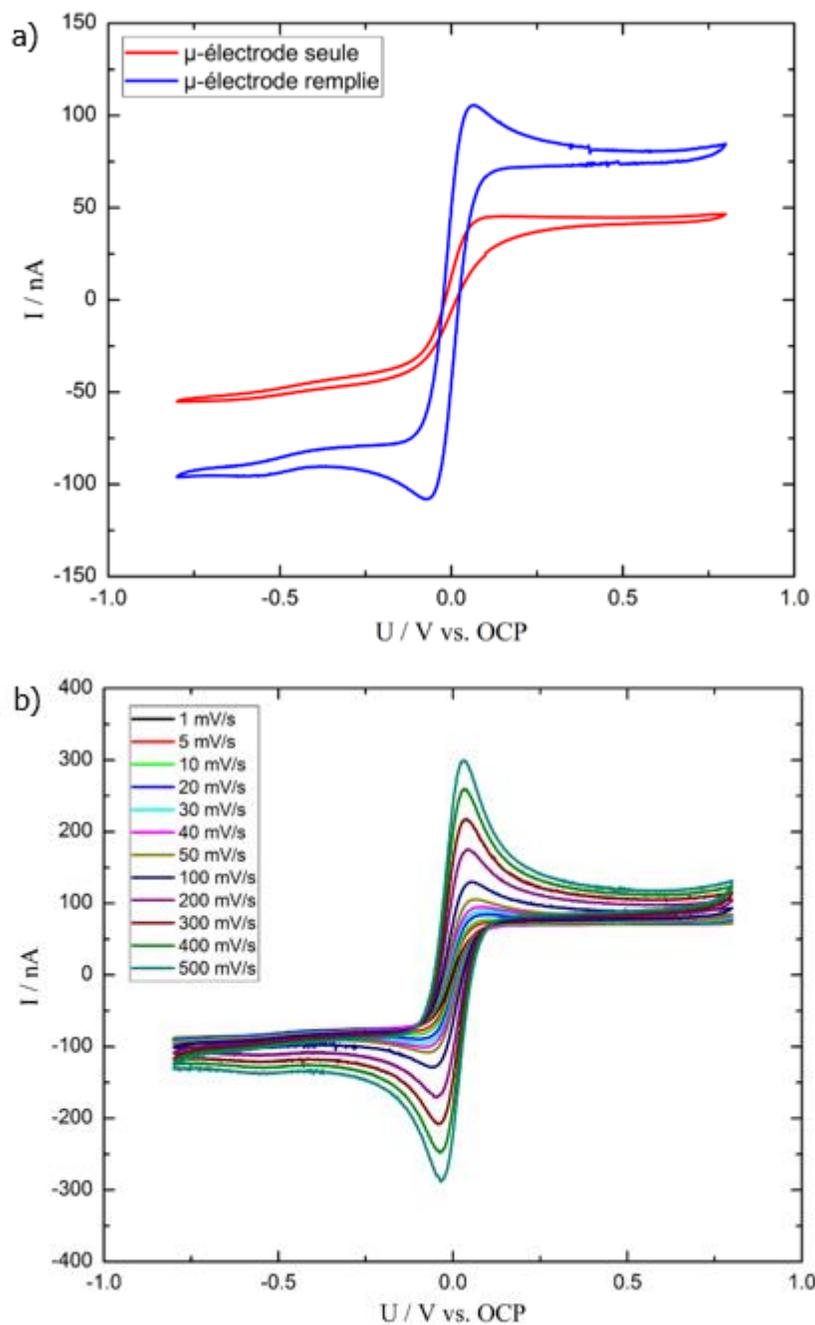


Figure 4.3. (a) Voltampérométries d'une microélectrode à cavité vide (rouge) et pour une microélectrode à cavité remplie de graphite (bleu) réalisées à une vitesse de balayage de 50 mV/s ; (b) CV d'une microélectrode à cavité remplie de graphite à plusieurs vitesses de balayage

Nous avons également réalisé des CV à différentes vitesses de balayage (Figure 4.3b). Lorsque la vitesse de balayage augmente, le courant de pic est plus important que ce soit en oxydation ou en réduction. Les dimensions et l'électrode et la gamme de vitesses étudiées permettent d'observer un système régi par la diffusion plane (et non pas par de la diffusion sphérique obtenue pour des microélectrodes planes conventionnelles). De plus, les potentiels de pics sont indépendants de la vitesse de balayage sur la gamme de vitesses étudiées, c'est-à-dire que le couple redox ferri/ferro a un comportement Nernstien sur cette gamme de vitesses de balayage.

L'analyse de ces voltammogrammes nous a permis de tracer la variation de l'intensité de pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage v_b comme le montre la Figure 4.4. Deux parties peuvent être observées sur cette courbe : une partie linéaire pour les hautes vitesses de balayage où le système est contrôlé par la diffusion plane et pour les faibles vitesses de balayage, un régime stationnaire avec un courant de plateau constant contrôlé par la diffusion sphérique. Lorsque le système est contrôlé par la diffusion plane, nous pouvons utiliser la relation de Randles-Sevcik pour déterminer la surface active d'électrode A :

$$I_{peak} = 0,4463nFAC \sqrt{\frac{nFv_bD}{RT}} \quad 4.1$$

Avec I_{peak} le courant de pic en A, n le nombre d'électron échangé (ici $n = 1$), A la surface de l'électrode en m^2 , c la concentration de l'espèce considérée en mol/m^3 et D le coefficient de diffusion de l'espèce considérée en m^2/s .

Pour notre expérience, seul le couple Ferri/Ferro est actif et un électron est échangé lors de la réaction d'oxydation. L'expérience étant réalisée à température ambiante, nous pouvons exprimer la relation linéaire entre le courant de pic et la racine carrée de la vitesse de balayage selon :

$$I_{peak} = 268\,600\sqrt{D}AC\sqrt{v_b} \quad 4.2$$

Le coefficient de diffusion du Ferrocyanure classiquement rapporté dans la littérature est égal à $5,88 \cdot 10^{-10} m^2/s$ [6]. Ainsi, nous pouvons déterminer la surface d'électrode ayant réagi en utilisant la pente de la courbe donnée en Figure 4.4

$$A = \frac{5,03 \cdot 10^{-7}}{268\,600\sqrt{5,88 \cdot 10^{-10}}} \approx 7,7 \cdot 10^{-9} m^2 = 7700 \mu m^2 \quad 4.3$$

La surface d'un fil de platine de 100 μm de diamètre est de 7850 μm^2 . Il peut être surprenant de trouver une surface active d'électrode plus faible lorsque de la poudre est insérée dans la cavité. Cependant, lorsque la poudre est insérée dans la cavité, le volume de solution est beaucoup moins important et finalement, seule la surface de l'électrode formée par la surface des particules en contact avec l'électrolyte sera active.

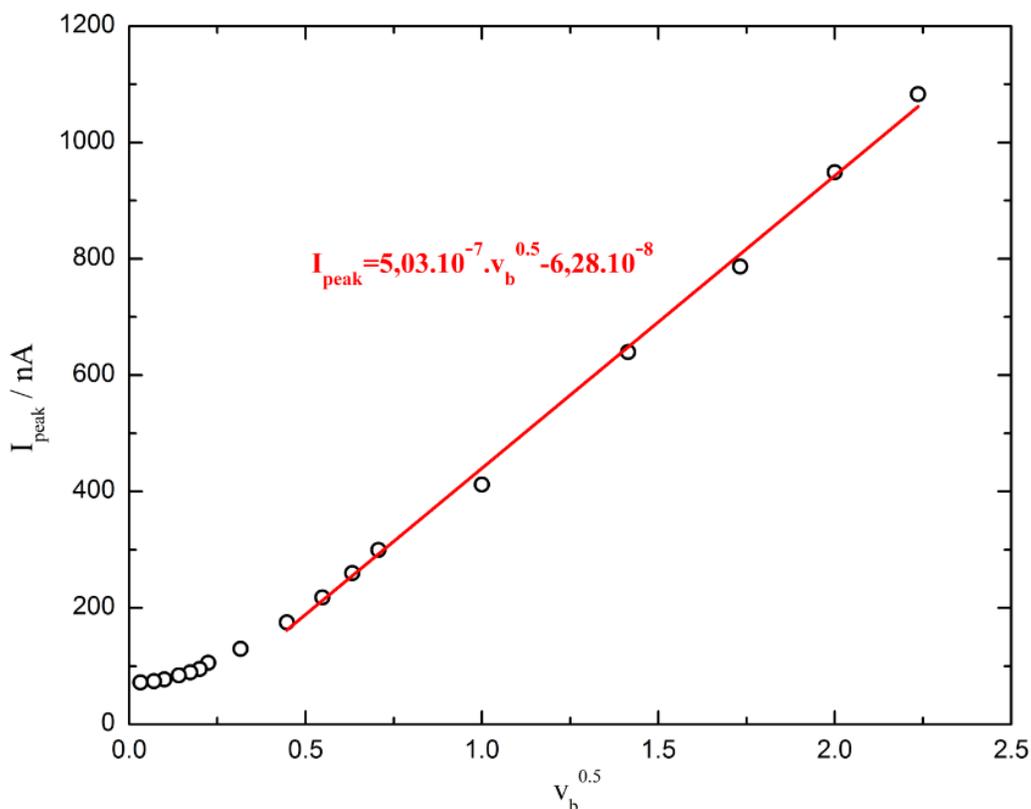


Figure 4.4. Variation du courant de pic en oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

Pour s'assurer que la réponse électrochimique observée sur une microélectrode à cavité remplie est bien celle de la poudre de graphite, nous avons également effectué des mesures d'impédance.

II.2.2 – Mesures d'impédance

Les mesures d'impédance ont été réalisées en soumettant le système à une perturbation de 6 mV_{rms} (environ 8.5 mV) d'amplitude sur une échelle de fréquences de 1 MHz jusque 10 mHz à l'aide d'un potentiostat GAMRY 600+. Il est important de noter que certaines expériences ont été stoppées avant d'atteindre 10 mHz. Les Figure 4.5a et Figure 4.5b montrent les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist obtenus pour une microélectrode à cavité vide et pour microélectrode à cavité remplie de graphite tandis que la Figure 4.5c montre les diagrammes de

Bode obtenus pour ces deux systèmes. Pour la microélectrode à cavité remplie, les mesures d'impédance ont été réalisées à différents potentiels croissants (dans le sens de l'oxydation).

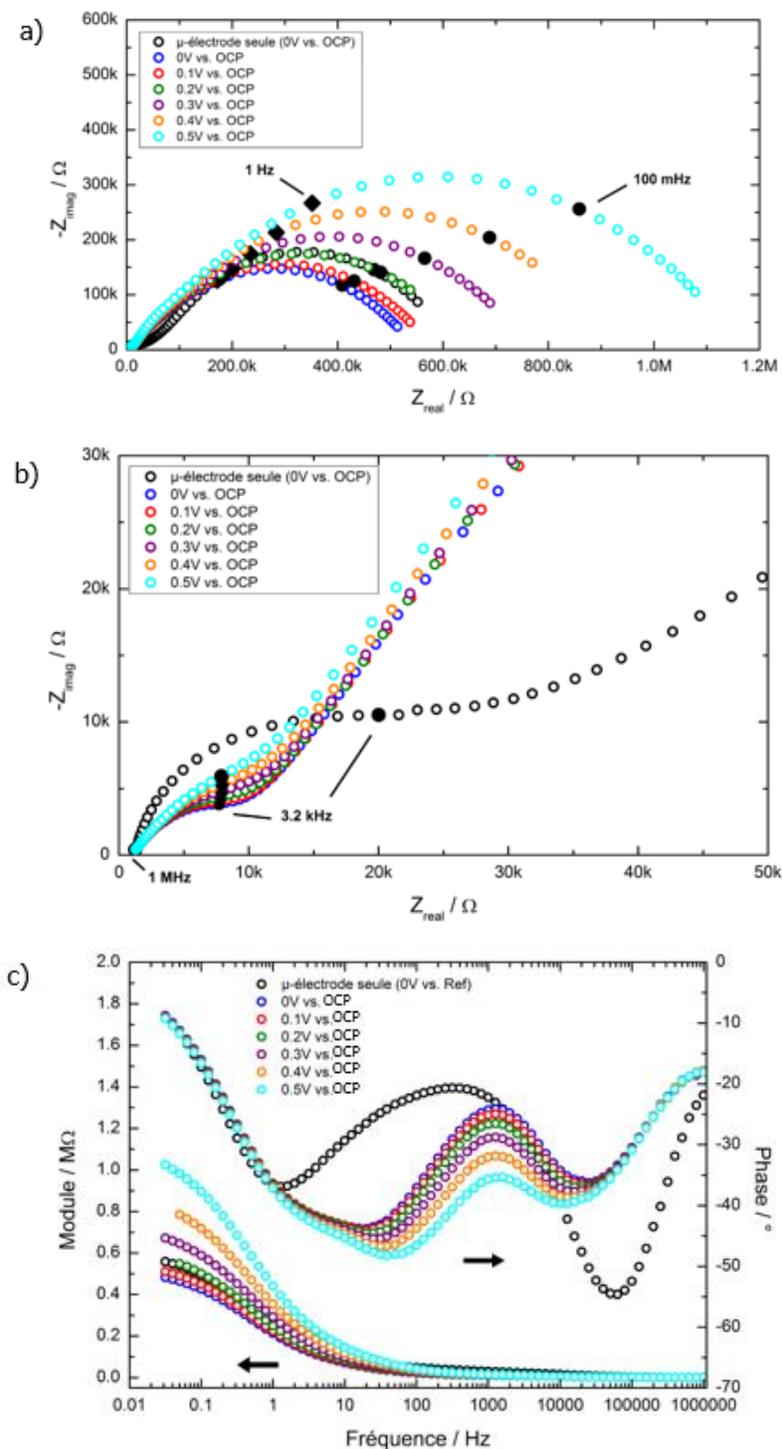


Figure 4.5. Diagrammes de Nyquist d'une microélectrode à cavité vide et remplie de poudre de graphite réalisés à différents potentiels par rapport à l'OCP (a) sur le domaine des basses fréquences et (b) des hautes fréquences ; (c) diagrammes de Bode associés

Sur les diagrammes de Nyquist, pour chaque courbe, deux zones peuvent clairement être distinguées : une première dans les hautes fréquences pour laquelle une boucle relative au transfert de charge est observée et une deuxième à plus basse fréquence montrant une boucle aplatie de grande amplitude qui démarre par une droite de pente 45°. Cette partie correspond à la diffusion des espèces en solution et cette forme d'impédance pour la diffusion est classique de systèmes à diffusion sphérique [7, 8].

De plus, la réponse d'impédance sur le domaine des hautes fréquences est différente selon que la microélectrode à cavité est remplie ou non. En effet, lorsque la microélectrode à cavité est vide, la boucle relative au transfert de charge est plus importante que lorsque la cavité est remplie par de la poudre de graphite. Lorsque la cavité est remplie, la surface active d'électrode est plus importante ce qui facilite le transfert de charge. De plus, la réaction électrochimique se fait sur deux matériaux (le collecteur de Pt et le graphite). Dans ce cas, l'impédance résultante est plus faible. De plus, dans le cas où la cavité est remplie, la boucle de transfert de charge démarre par une droite de pente 45°, ce qui est caractéristique des systèmes poreux [9]. Cette observation permet de confirmer que la cavité est bien remplie et que la matière insérée dans la cavité réagit. D'autre part, sur ce domaine des hautes fréquences, l'impédance est plus importante lorsque la polarisation augmente. En effet, la polarisation est positive par rapport à l'OCP, la réaction d'oxydation est favorisée par rapport à la réaction de réduction, la concentration à l'interface tend vers 0 mais n'est pas nulle [10], mais l'influence de la capacité de double couche est de plus en plus importante sur la réponse électrochimique du système. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Diard et Hecker [11] sur une électrode tournante, c'est-à-dire sur un système présentant également un courant limité par la diffusion.

Ces expériences préliminaires ont permis de montrer clairement que la poudre de graphite est insérée dans la cavité de la microélectrode et qu'elle réagit en présence d'un médiateur rédox en solution. Nous allons à présent effectuer des tests expérimentaux en milieu organique en atmosphère contrôlée.

II.3 – Tests expérimentaux en milieu organique

II.3.1 – Dispositif expérimental

Pour l'étude expérimentale en milieu organique, nous avons utilisé une cellule en Teflon qui est présentée en Figure 4.6a. Nous avons utilisé deux feuilles de lithium métallique en tant qu'électrode de référence et contre-électrode. Nous avons immergé les feuilles de lithium métal

et la microélectrode à cavité remplie de poudre de graphite dans un électrolyte composé d'1,2M de LiPF_6 EC:EMC (3:7 vol.). Au niveau de la microélectrode à cavité, qui joue le rôle d'électrode de travail, l'étanchéité est assurée par l'intermédiaire d'un joint. Pour ces mesures, la microélectrode à cavité est constituée d'un fil de cuivre de 150 μm de diamètre relié à un fil d'acier, plus gros, qui sert le de collecteur de courant. Les Figure 4.6b et Figure 4.6c montrent le remplissage de la cavité par la poudre de graphite.

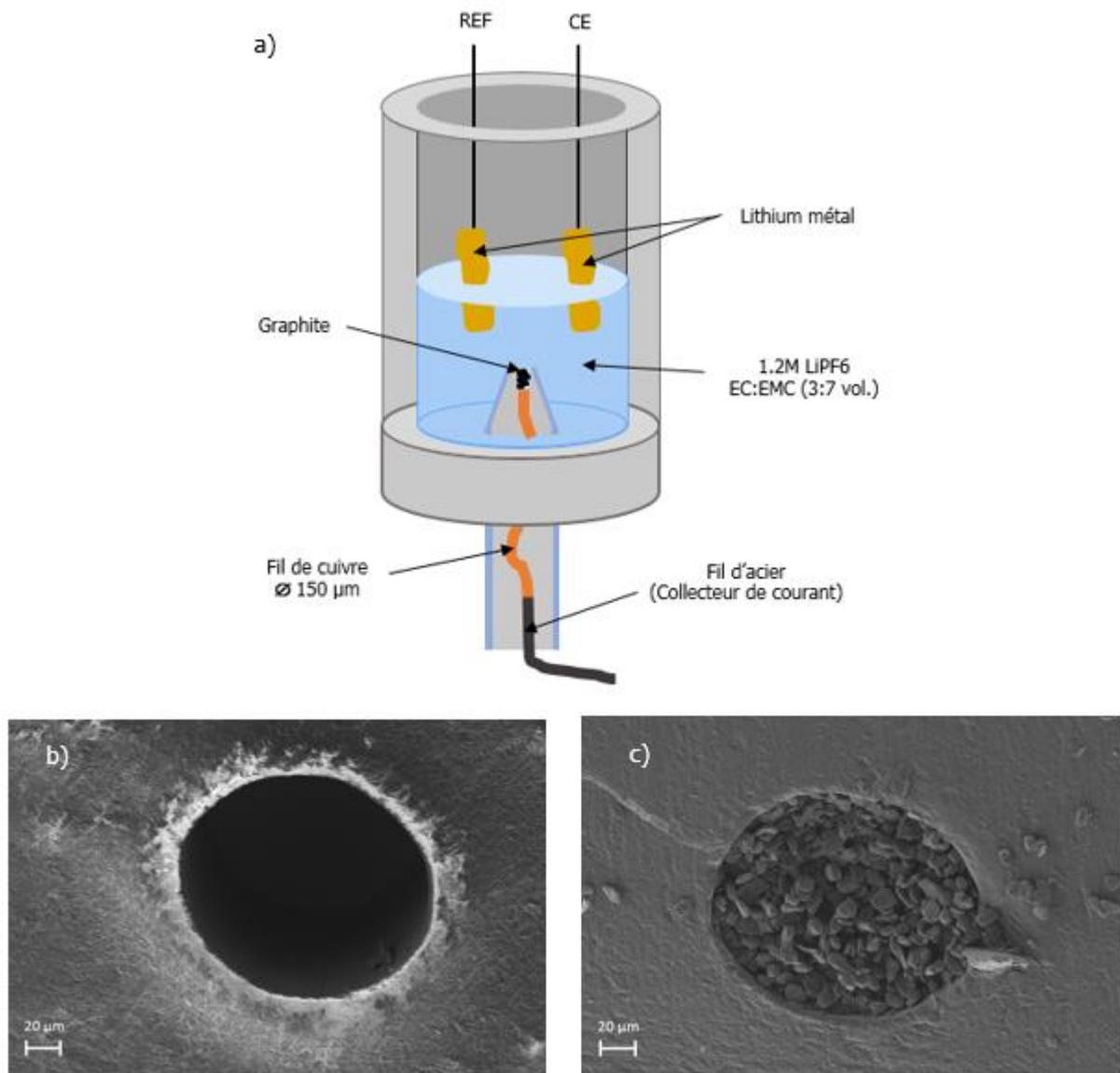


Figure 4.6. (a) Schéma du dispositif expérimental utilisé; (b) Microélectrode à cavité vide (c) et remplie de poudre de graphite

II.3.2 – Voltampérométrie Cyclique

II.3.2.1 – Etude de la cinétique du lithium avec le graphite

La Figure 4.7a présente les CV réalisées sur une microélectrode à cavité remplie de particules de graphite à différentes vitesses de balayage. Sur le balayage dans le sens de la réduction, une petite vague de faible intensité aux alentours de 0,6 V vs. Li⁺/Li peut être observée, elle traduit la formation de la SEI autour des particules de graphite. Cette vague est principalement observée lors des premiers cycles. Pour des potentiels plus faibles, le courant augmente fortement à partir de 0,2 V vs. Li⁺/Li. Cette augmentation de courant traduit l'insertion du lithium dans le graphite. Selon la vitesse de balayage utilisée, des pics de courant plus ou moins bien définis apparaissent. Ces pics correspondent aux différentes phases d'insertion du lithium dans le graphite. Lorsque la vitesse de balayage augmente, la vague relative à la formation de la SEI diminue avec le nombre de cycle et la polarisation du système est plus importante : l'élargissement des pics d'insertion du lithium ainsi que leurs chevauchements sont observés. De la même manière, en oxydation, les pics de désinsertion du lithium sont représentés, notamment sur la CV à 20 μV/s, et également un élargissement des pics avec la vitesse de balayage.

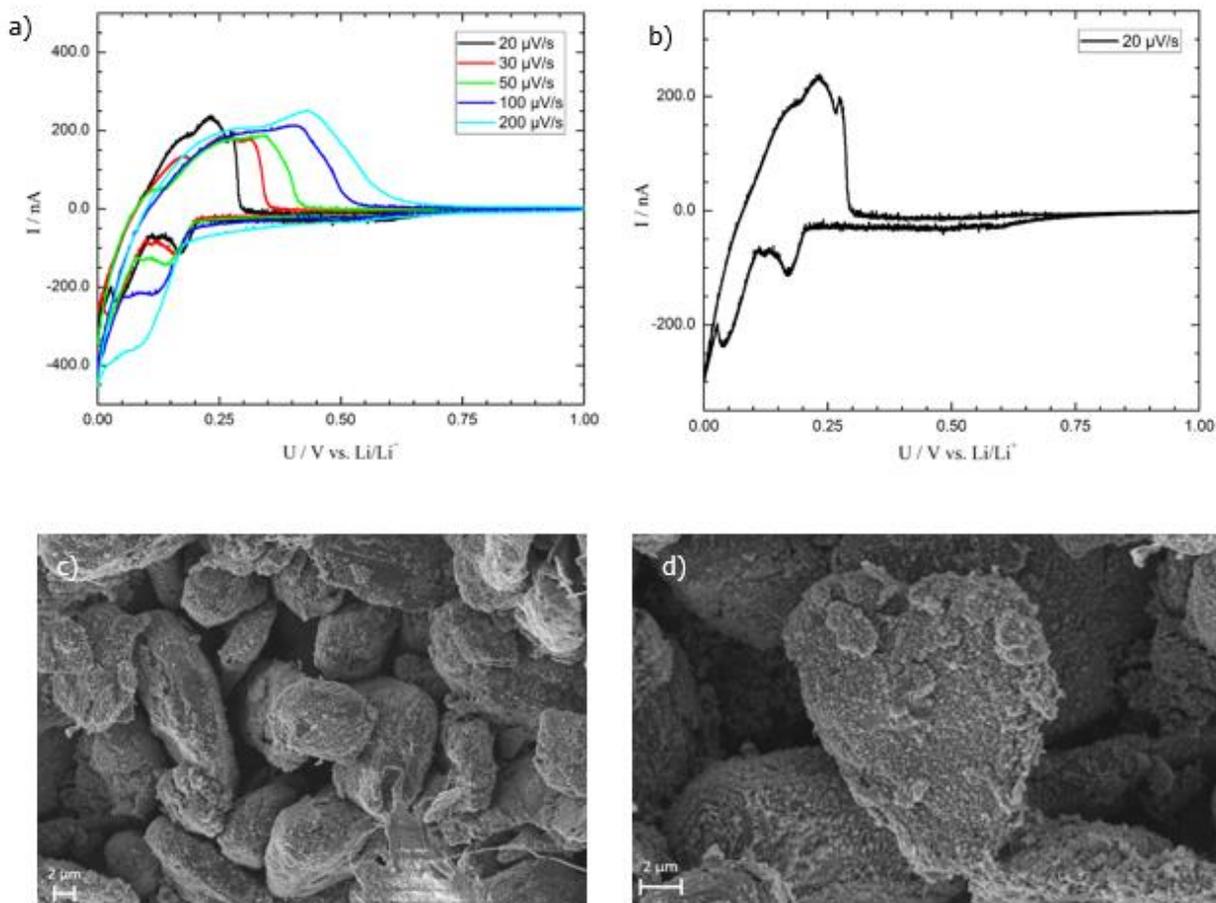


Figure 4.7. (a) Voltampérogrammes d'une microélectrode à cavité réalisées à différentes vitesses de balayage; (b) CV réalisée à 20 $\mu\text{V/s}$; (c) Image MEB des particules de graphite ayant cyclé (la microélectrode à cavité a été préalablement lavée avec du DEC) ; (d) image MEB d'une particule de graphite ayant cyclé

Sur la CV réalisée à 20 $\mu\text{V/s}$ (Figure 4.7b), la vague relative à la formation de la SEI dès 0,6 V vs. Li^+/Li est clairement distinguée. Les images MEB (Figure 4.7c et Figure 4.7d) nous confirment que la SEI s'est bien formée autour des particules. Les deux pics aux potentiels plus faibles relatifs à l'insertion du lithium dans le graphite peuvent également être observés. De plus, aux alentours de 30 mV vs. Li^+/Li , le courant augmente fortement. Cette augmentation de courant peut-être associée à deux phénomènes : soit le troisième pic d'insertion du lithium, soit le début du dépôt de lithium métal sur les particules de graphite. Pour lever cette indétermination, nous avons réalisé une CV à une vitesse de balayage plus faible, comme illustré sur la Figure 4.8, qui présente un voltampérogramme mesuré à 5 $\mu\text{V/s}$.

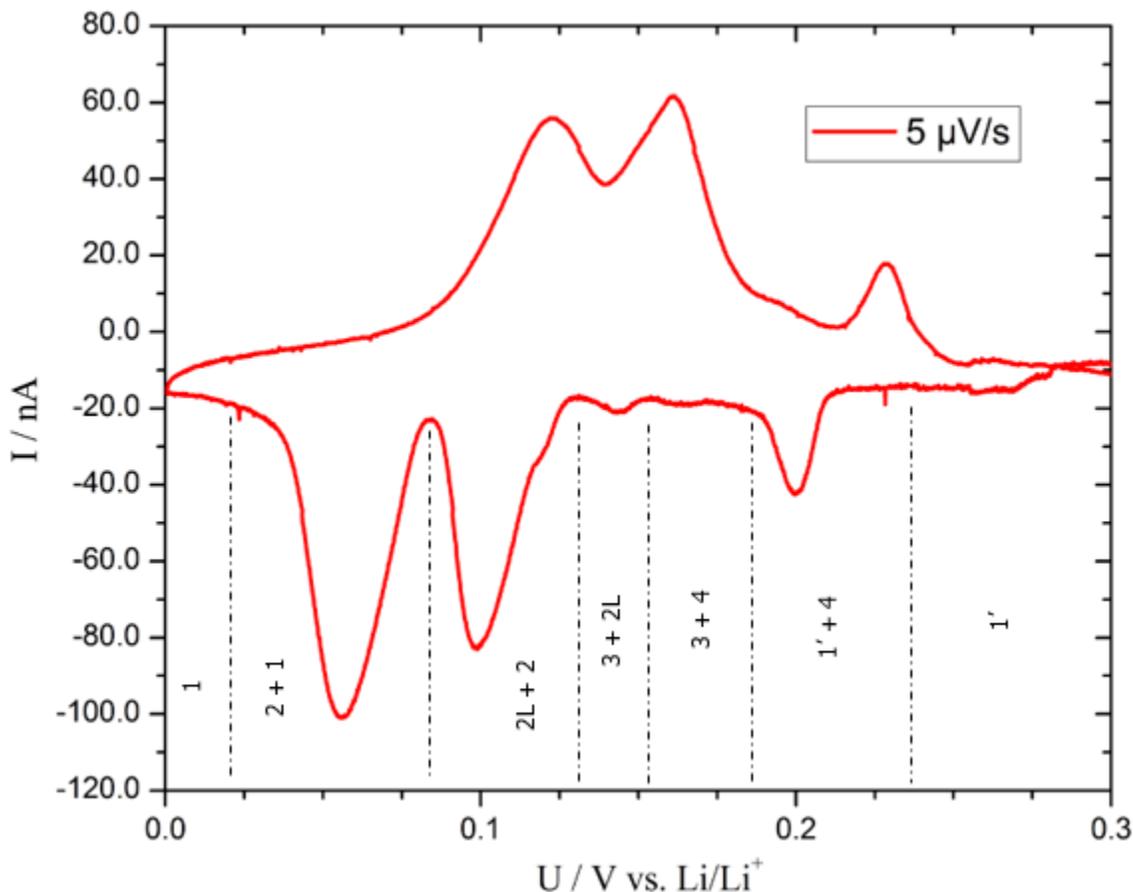


Figure 4.8. CV d'une microélectrode remplie de poudre de graphite réalisée à 5 $\mu\text{V/s}$

Lorsque l'on travaille à des vitesses de balayage très faibles, il est possible d'observer, avec la microélectrode à cavité, les cinétiques complètes d'insertion et de désinsertion du lithium dans le graphite, et cela sans utiliser aucun additif. Lors du balayage cathodique, trois pics principaux apparaissent à 200 mV vs. Li^+/Li , 98 mV vs. Li^+/Li et 56 mV vs. Li^+/Li qui font référence aux trois états (« stages ») principaux d'insertion du lithium dans le graphite. Sur la Figure 4.8, les lignes verticales permettent de séparer toutes les phases du graphite lors de cette insertion. Chaque pic correspond à la coexistence de deux phases du graphite. De plus, deux autres pics, généralement moins visibles, sont également présents à 140 mV vs. Li^+/Li et 125 mV vs. Li^+/Li . Ces deux pics ont déjà été observés dans la littérature [12]. Le premier, peu visible ici, correspond au domaine « *solution solide* » c'est-à-dire que l'insertion du lithium a lieu mais que la coexistence des phases 3 et 4 n'a jamais été démontrée [12]. Le deuxième pic correspond à la coexistence des phases 2 et 2L du graphite. Il faut noter que les potentiels associés aux pics d'insertion ou de désinsertion du lithium dans le graphite reportés dans cette partie, sont considérés dans ce qui suit comme des potentiels « vrais » car à l'aide de la microélectrode à cavité, l'étude porte sur le graphite

pur, sans additifs. De plus, lors du balayage dans le sens de la réduction, une petite vague suivie d'un plateau aux alentours de -6 nA relatif à la formation de la SEI peut être observée (non visible sur la Figure 4.8). Ainsi, le profil complet de la CV est déplacé dans des valeurs de courant négatif. Cependant, cette observation a déjà été réalisée à de nombreuses reprises dans la littérature avec des électrodes composites [12-14].

A l'aide de cette CV réalisée à très faibles vitesses de balayage, le système est proche de l'état stationnaire. En effet, la description fine des pics d'insertion du lithium dans le graphite nous permet de supposer que toutes les particules de graphite au sein de la cavité ont été lithiées. De ce fait, il est possible d'exploiter plus complètement les résultats de la CV pour déterminer des paramètres tels que la quantité de charge, le nombre de particules dans la cavité ou le coefficient de diffusion du lithium dans les particules de graphite.

Estimation de la quantité de charge, Q_c

En intégrant l'aire de la courbe lors de l'insertion du lithium dans le graphite comme illustré sur la Figure 4.9, et en supposant que toute la charge considérée a été utilisée pour la réaction d'insertion du lithium (cette hypothèse est validée à partir de l'étude de la charge échangée en fonction de la vitesse de balayage), la quantité de charge correspondant à une réaction quantitative de la matière contenue dans la cavité peut être déterminée.

$$Q_c = \frac{4,75 \cdot 10^{-9}}{v_b} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ A.s} = 264 \text{ nA.h} \quad 4.4$$

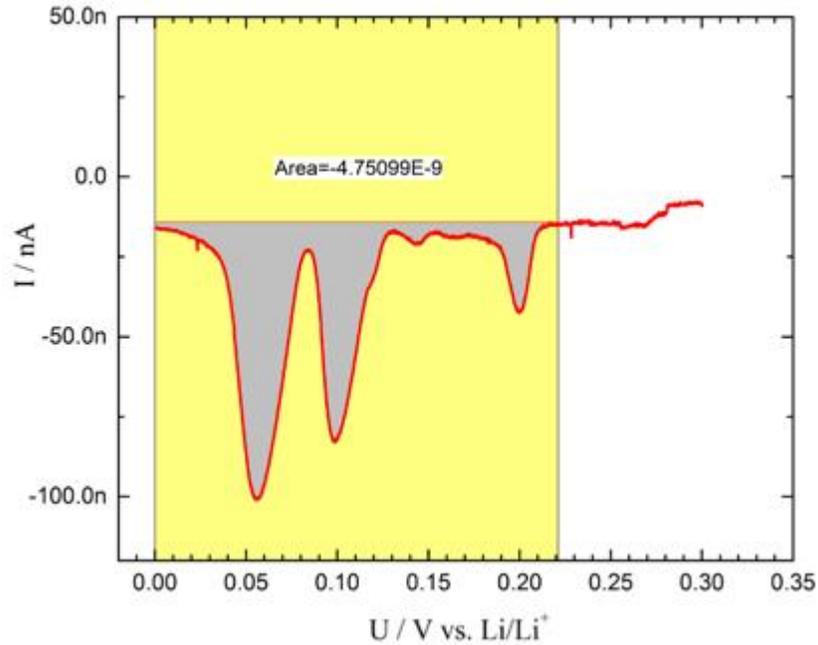


Figure 4.9. Partie réduction de la CV réalisée à 5 $\mu\text{V/s}$

Estimation du nombre de particule dans la cavité, N

Pour estimer le nombre de particules contenues dans la cavité, toutes les particules sont supposées être des plaquettes de dimension $(15 \times 8 \times 1) \mu\text{m}^3$. Sachant que la capacité du graphite est de 356,7 mAh/g (donnée du fournisseur), la masse de graphite totale dans la cavité de la microélectrode peut être estimée.

$$m_{\text{graphite}} = \frac{Q_c}{356,7} = 741 \text{ ng} \quad 4.5$$

En utilisant la masse volumique du graphite qui est d'environ 2 g/cm^3 , le volume total de graphite dans la cavité obtenu est

$$V_{\text{graphite}} = 3,9 \cdot 10^5 \mu\text{m}^3 \quad 4.6$$

Le volume occupé par une particule de graphite vaut

$$V_{\text{particule}} = 15 \times 8 \times 1 = 120 \mu\text{m}^3 \quad 4.7$$

De ce fait, le nombre de particules de graphite N dans la cavité est de

$$N = \frac{V_{\text{graphite}}}{V_{\text{particule}}} \approx 3200 \quad 4.8$$

Estimation du coefficient de diffusion, D_s

De la même manière que pour déterminer la quantité de charge totale au sein de la cavité, nous pouvons déterminer la quantité de graphite ayant réagi pour chaque pic d'insertion du lithium en mesurant l'aire sous chacun des pics. En utilisant la capacité du graphite ainsi que l'aire spécifique du graphite renseignée par le fabricant ($2,9 \text{ m}^2/\text{g}$), nous pouvons déterminer la surface spécifique de graphite ayant réagi lors de l'insertion du lithium.

De plus, le fait d'avoir effectué une CV à très faible vitesse de balayage qui nous rapproche de l'état stationnaire du système, nous permet d'estimer le coefficient de diffusion en utilisant la relation de Randles-Sevcik donnée par l'équation 4.1. De ce fait, nous trouvons :

Tableau 4.1. Coefficients de diffusion associés aux différents pics d'insertion

	Pic 1	Pic 2	Pic 3
U / V vs. Li ⁺ /Li	200 mV	98 mV	56 mV
$D_s / (\text{m}^2/\text{s})$	$1,22 \times 10^{-14}$	$1,93 \times 10^{-14}$	$1,29 \times 10^{-14}$

Ces valeurs de coefficients de diffusion sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature comme le montre la Figure 4.10.

Nous avons également déterminé les coefficients de diffusion associés aux pics lors de l'oxydation, les valeurs sont reportées dans le Tableau 4.2. Bien que l'ordre de grandeur soit cohérent, il est important de mentionner que l'erreur est plus importante. En effet, dans le sens de la réduction les pics sont mieux définis ce qui permet de sélectionner une ligne de base plus facilement contrairement aux pics d'oxydation qui ont tendance à se chevaucher.

Tableau 4.2. Coefficients de diffusion associés aux différents pics de désinsertion

	Pic 3'	Pic 2'	Pic 1'
U / V vs. Li ⁺ /Li	122 mV	161 mV	229 mV
$D_s / (\text{m}^2/\text{s})$	$1,17 \times 10^{-14}$	$1,24 \times 10^{-14}$	$7,06 \times 10^{-14}$

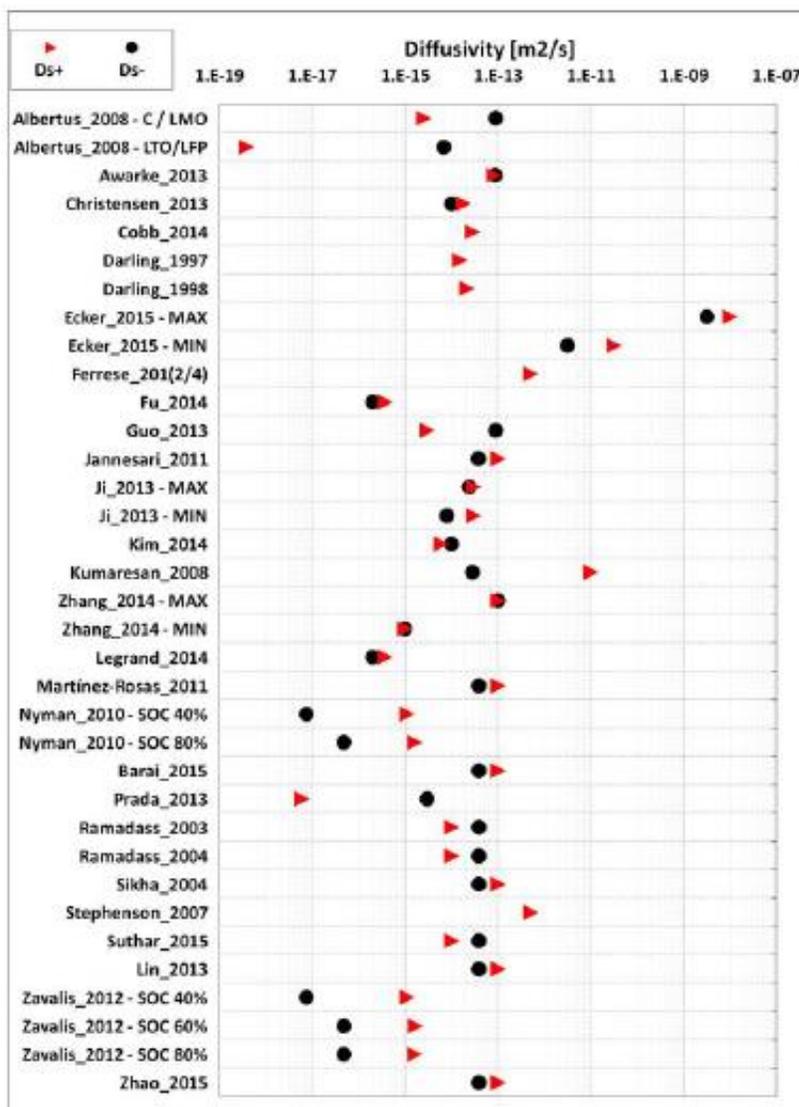


Figure 4.10. Coefficients de diffusion reportés dans la littérature pour les électrodes négatives (points noirs) et positives (triangles rouges) [15]

II.3.2.2 – Reproductibilité de la mesure

Pour étudier la reproductibilité de la mesure, nous vidons dans un premier temps la cavité de la poudre de graphite sur laquelle des tests électrochimiques ont déjà été effectués. Pour cela, l'électrode est passée pendant quelques minutes au bain à ultrasons dans un mélange eau/éthanol (1 : 1 vol.). Nous vérifions ensuite que toute la poudre a bien été évacuée de la cavité en utilisant un microscope optique.

Une fois la microélectrode séchée et remplie à nouveau de poudre en boîte à gants, les tests de CV sont répétés. La Figure 4.11a montre le premier cycle réalisé plusieurs fois à 100 μ V/s sur une

même microélectrode à cavité tandis que la Figure 4.11b montre deux CV réalisées à $5 \mu\text{V/s}$ sur une même microélectrode à cavité pour deux expériences indépendantes.

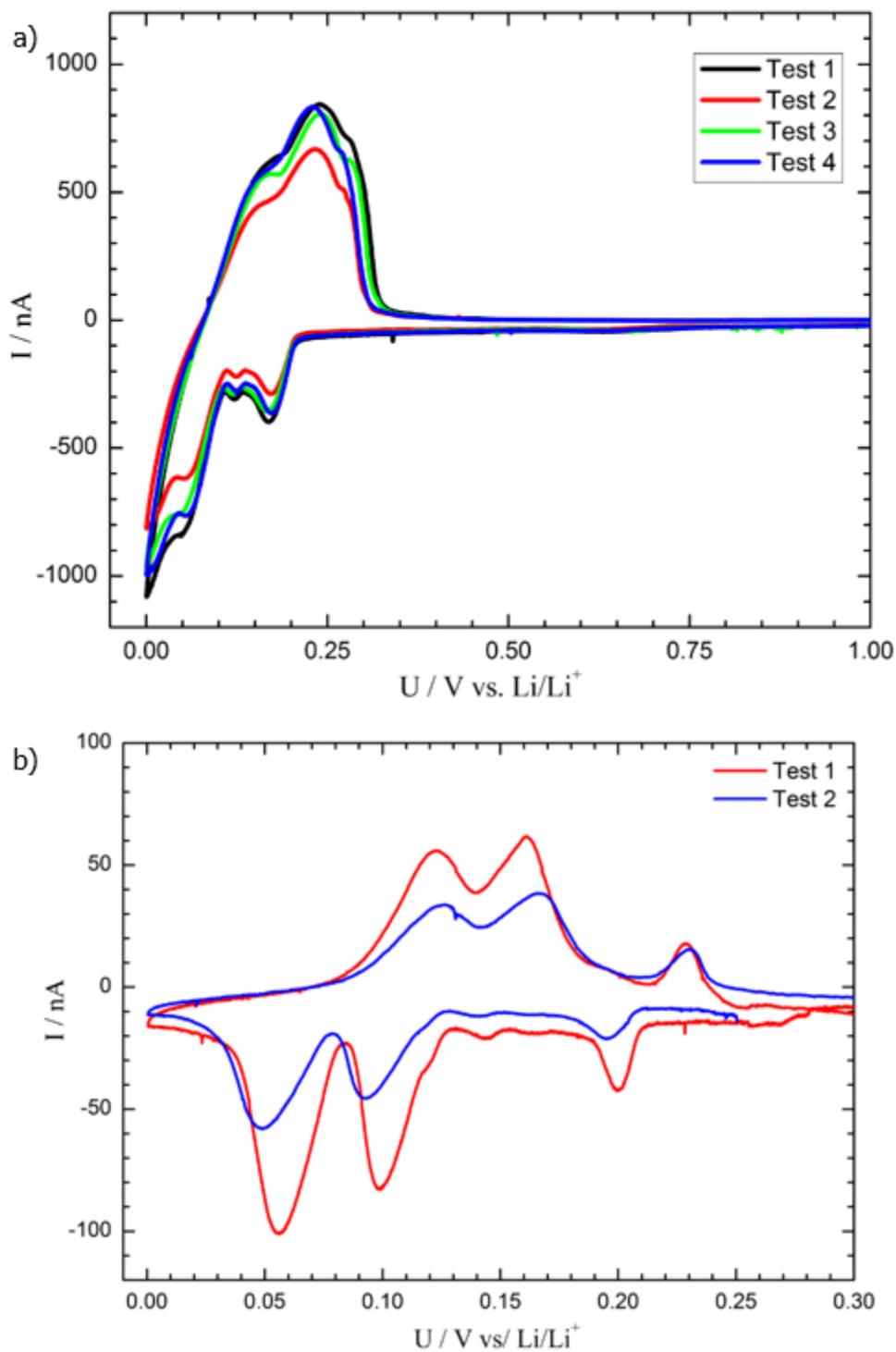


Figure 4.11. CV réalisées sur une microélectrode à cavité remplie de poudre de graphite (a) sur le premier cycle à $100 \mu\text{V/s}$ (b) et à $5 \mu\text{V/s}$

Les réponses électrochimiques obtenues lors du premier cycle à $100 \mu\text{V/s}$ sont quasiment identiques pour 3 des 4 tests. La variabilité des résultats présentés sur la figure 4.11.a est attribuée au remplissage de la cavité qui peut être sensiblement différent d'une expérience à l'autre. Le même constat peut être fait dans le cas des mesures à $5 \mu\text{V/s}$ pour lesquelles les potentiels des pics d'insertion et de désinsertion sont identiques mais où les courants associés sont différents du fait du remplissage de la cavité (on notera que nous avons volontairement limité le nombre d'expériences réalisées à $5 \mu\text{V/s}$ du fait de leur durée).

II.3.2.3 – Cyclage

Un des problèmes auquel nous pouvons être confrontés en utilisant la microélectrode à cavité est la perte de contact due soit à l'expansion volumique du matériau pendant la lithiation soit à la formation de la SEI. En effet, dans notre cas, la cavité est directement en contact avec le bulk de l'électrolyte. Lors de l'insertion du lithium, le gonflement des particules peut expulser certaines particules de la cavité. De plus, lors de l'insertion du lithium, les CV présentées ont montré que la SEI se formait autour des particules. La SEI peut avoir pour conséquences d'empêcher le contact entre les particules ou bien d'expulser des particules de la cavité par le volume supplémentaire créé dans la cavité. La Figure 4.12 présente la réponse électrochimique de la microélectrode à cavité sur plusieurs cycles réalisés à une vitesse de $100 \mu\text{V/s}$.

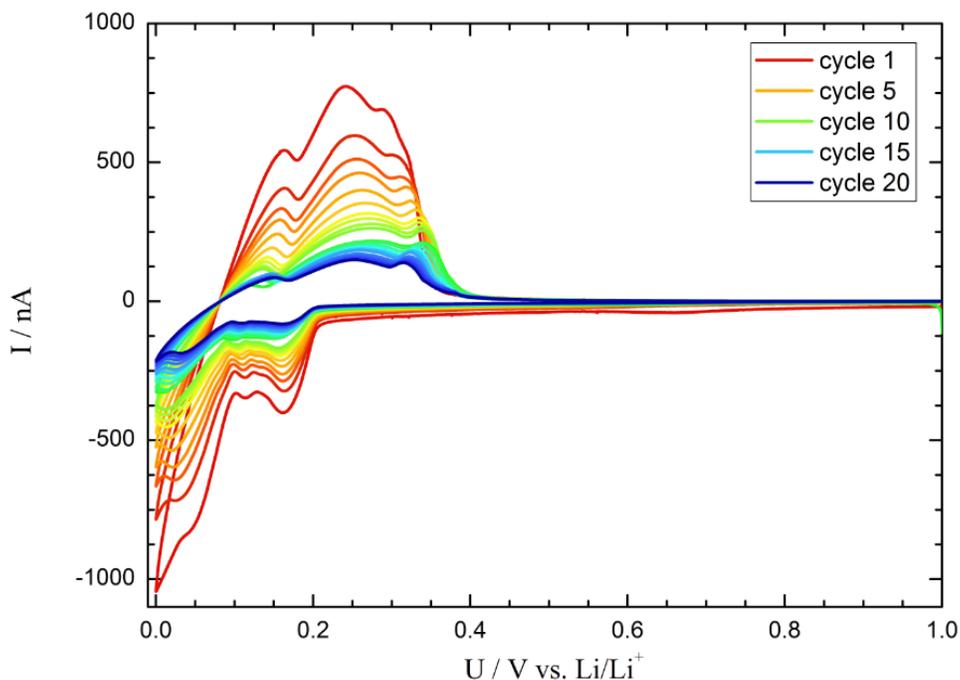


Figure 4.12. Réponse électrochimique d'une microélectrode à cavité remplie de poudre de graphite avec le cyclage (CV réalisées à $100 \mu\text{V/s}$)

Avec le cyclage, le courant diminue aussi bien en réduction qu'en oxydation. Cette diminution de courant est probablement due à une perte de contact avec les particules de la cavité causée soit par l'expansion volumique des particules, soit par la formation de la SEI. En effet, pour d'autres matériaux utilisables pour les batteries, la microélectrode à cavité a permis d'obtenir plusieurs centaines voire plusieurs milliers de cycles sans perte de matière active [2, 3].

Une solution pour pallier ce problème serait, par exemple, de placer un capuchon sur le bout de la microélectrode à cavité à l'aide d'un séparateur classiquement utilisé dans les piles boutons (qui sert à séparer l'électrode négative et l'électrode positive). Cependant, il faudrait s'assurer que la pression du séparateur sur la cavité remplie soit suffisamment forte afin d'éviter que les particules ne soient éjectées de la cavité.

II.3.3 – Mesures d'impédance

En plus de la CV, nous avons décidé d'étudier la cinétique d'insertion du lithium dans le graphite via la spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous avons effectué des mesures d'impédance à différents SoC du graphite par l'intermédiaire de deux méthodes pour contrôler le SoC : la méthode « chronopotentiométrie » et la méthode « voltampérométrie linéaire ».

Préalablement à ces mesures, nous avons effectué un cycle de charge/décharge à un régime de charge très lent sur une électrode de graphite dans une pile bouton en configuration demi-pile (la seconde électrode est une électrode de lithium métallique) afin de déterminer l'état de charge du graphite. L'objectif est de décrire la courbe de titration de l'électrode de graphite en fonction du taux de lithiation de l'électrode afin de relier le SoC du graphite au potentiel du graphite, comme illustré sur la Figure 4.13.

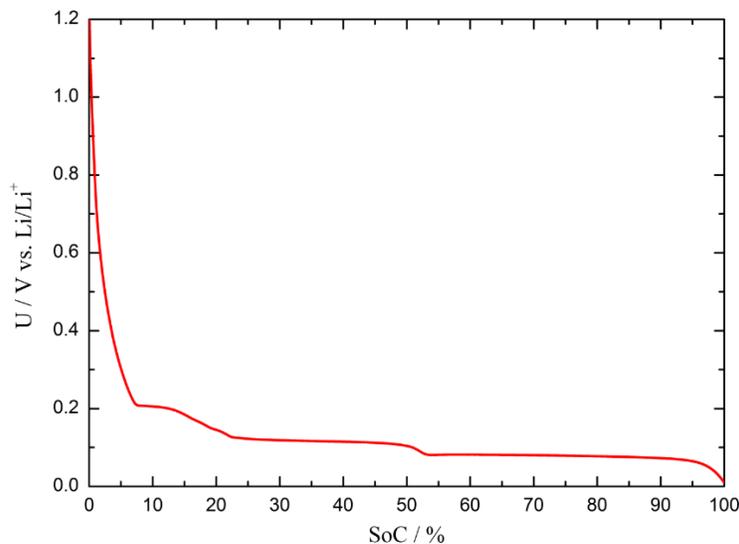


Figure 4.13. Courbe de lithiation du graphite réalisée à régime très lent dans un électrolyte 1M LiPF₆ EC:DEC (3:7 m/m)

Ainsi, nous avons pu associer au potentiel du graphite son SoC correspondant comme le montre le Tableau 4.3.

Tableau 4.3. Potentiels associés au SoC du graphite

SoC	Potentiel (V vs. Li ⁺ /Li)
10 %	0,21
20 %	0,15
30 %	0,12
40 %	0,115
50 %	0,1
60 %	0,086
70 %	0,08
80 %	0,07
90 %	0,055
100 %	0

II.3.3.1 – Etude de la cinétique d’insertion du lithium au sein du graphite par la méthode « chronopotentiométrie »

La méthode « chronopotentiométrie » consiste à atteindre un état de charge donné pour le graphite en imposant un courant constant. Pour déterminer le courant à appliquer, nous avons

utilisé la CV réalisée à 5 $\mu\text{V/s}$ (Figure 4.8). Le calcul de la quantité de charge pour l'insertion du lithium associée est réalisé grâce à l'équation 4.4. Nous pouvons alors déterminer le courant auquel faire la lithiation du graphite à partir de la capacité échangée selon

$$I = \frac{Q_c}{t} \quad 4.9$$

Ainsi, pour effectuer une lithiation totale en 10 heures, ce qui correspond à un régime de charge de $C/10$, il faut qu'un courant de l'ordre de 25 nA soit appliqué. Dans le cas de notre expérience, nous avons décidé d'appliquer un courant de 10 nA, ce qui correspond à un régime de charge d'environ $C/25$. Lorsque le potentiel cible a été atteint, nous avons imposé le potentiel égal au potentiel cible pendant une durée d'une heure, dans le but d'approcher le système de l'état stationnaire. A la suite de cette étape, nous avons effectué une mesure d'impédance en appliquant une perturbation de 8,5 mV d'amplitude autour du potentiel cible entre 100 kHz et 4 mHz. La Figure 4.14a montre l'évolution des spectres d'impédance en fonction du SoC du graphite.

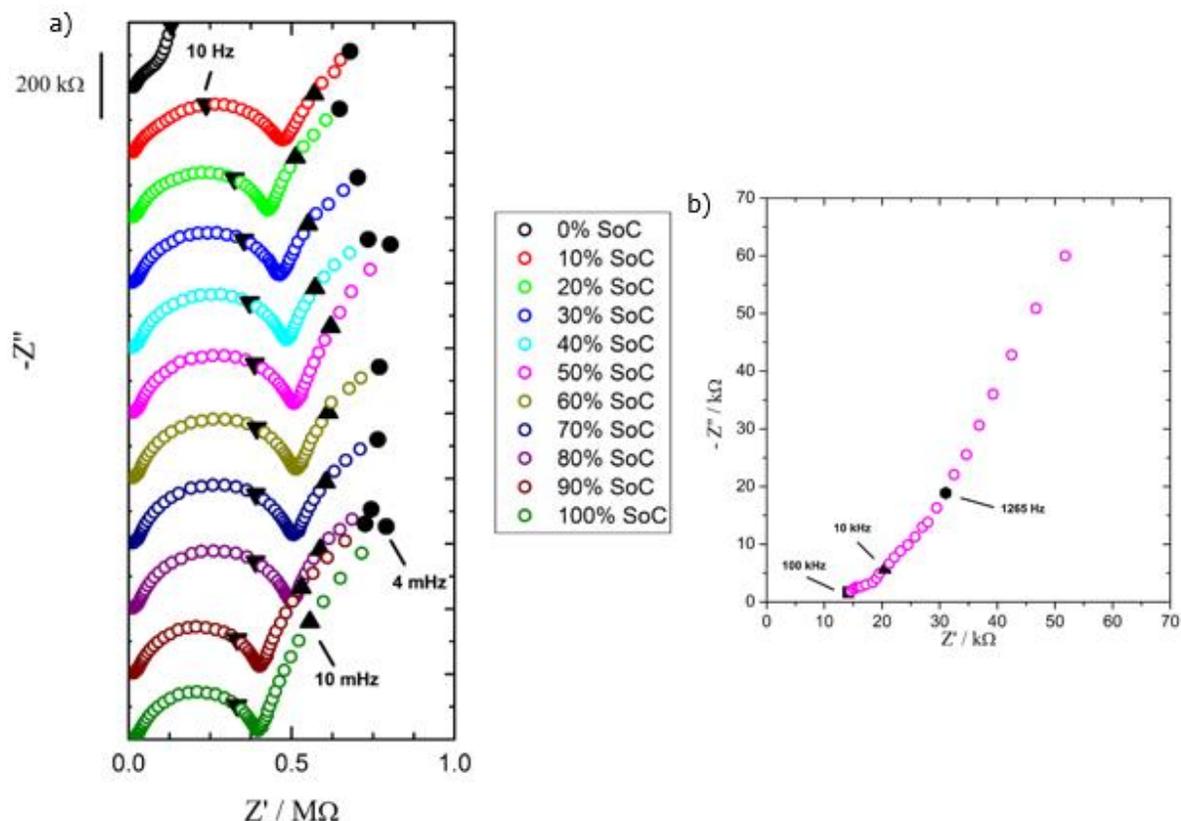


Figure 4.14. (a) Evolution de l'impédance du graphite en fonction de son état de charge. Les mesures d'impédance ont été réalisées en utilisant une perturbation de 10 mV entre 100 kHz et 4 mHz ; (b) Partie hautes fréquences de l'impédance réalisée à 50% de SoC

L'impédance réalisée à 0% de SoC a été effectuée à 2,2 V vs. Li⁺/Li, potentiel pour lequel le graphite est complètement délithié. Pour ce cas spécifique, l'impédance se distingue de celles réalisées lorsque le graphite est lithié. Seule une réponse capacitive qui correspond au comportement bloquant de l'électrode (absence de réaction faradique) est observée. Dans le domaine des hautes fréquences, une boucle capacitive de faible amplitude attribuée à la SEI peut être distinguée. Lorsque la lithiation du graphite débute, la réponse en impédance est modifiée. En effet, pour les hautes fréquences, une large boucle fréquentielle attribuée à la capacité de la SEI en parallèle avec le transfert de charge de la réaction de lithiation est représentée. De plus, cette boucle varie selon le taux de lithiation du graphite. Cette variation est principalement due au transfert de charge. Dans les basses fréquences, la réponse en impédance est gouvernée par la diffusion du lithium dans les particules de graphite. Enfin, on notera que dans le domaine des très hautes fréquences, une droite à 45° caractéristique des systèmes poreux peut également être observée comme le montre la Figure 4.14b.

A partir de ces spectres d'impédance, il est possible de déterminer la densité de courant d'échange i_0 pour chaque état de charge du graphite. Le courant d'échange a été déterminé en utilisant la boucle située dans les hautes fréquences sur les spectres d'impédance tandis que la densité de courant d'échange a été calculée en utilisant la surface active de graphite dans la cavité déterminée à l'aide de la CV réalisée à 5 $\mu\text{V/s}$. La Figure 4.15 montre l'évolution de la densité de courant avec l'état de charge. Différentes zones sont observées : une zone où la densité de courant d'échange augmente jusqu'à 20% de SoC, une deuxième zone où la densité de courant d'échange diminue avant d'augmenter de nouveau à partir de 60% de SoC. Ces trois zones correspondent globalement aux trois paliers du graphite observés sur la Figure 4.13. Entre 80% et 90% de SoC, la densité de courant d'échange augmente de manière importante. Cette augmentation peut être due à l'introduction d'une nouvelle réaction. En effet, lors d'une chronopotentiométrie, le courant est imposé, sans contrôler le potentiel. Ainsi, aux SoC élevés, c'est-à-dire là où les particules sont presque complètement lithiées, il se peut qu'une petite quantité de lithium métallique se dépose sur les particules de graphite. Ainsi, deux phénomènes faradiques se dérouleraient en parallèle : l'insertion du lithium dans les particules et du dépôt de lithium métallique sur les particules de graphite.

De plus, l'ordre de grandeur des densités de courant d'échange obtenues est différent des valeurs généralement reportées dans la littérature : dans notre cas, elles sont d'un ordre de grandeur

plus faible par rapport aux valeurs classiquement reportées dans la littérature pour des électrodes composites [16, 17]. Cette différence peut s'expliquer par plusieurs raisons :

- La caractérisation cinétique du graphite a été réalisée sans l'utilisation d'additifs
- Pour l'évaluation de i_0 , l'aire spécifique du graphite doit être déterminée. Pour cela, nous avons utilisé la masse de graphite obtenue grâce à la CV réalisée à $5 \mu\text{V/s}$ et la surface spécifique du graphite renseignée par le fournisseur. De plus, avec le temps de la mesure d'impédance, cette surface spécifique peut être modifiée du fait de la perte de contact entre les particules à cause de la croissance de la SEI ou de leur gonflement.
- Lors de l'évaluation du courant d'échange, nous avons supposé que seul le transfert de charge était responsable de la boucle dans les hautes fréquences sur les spectres d'impédance. En effet, nous n'avons pas pris en compte la contribution de la SEI qui peut avoir une influence sur cette boucle.

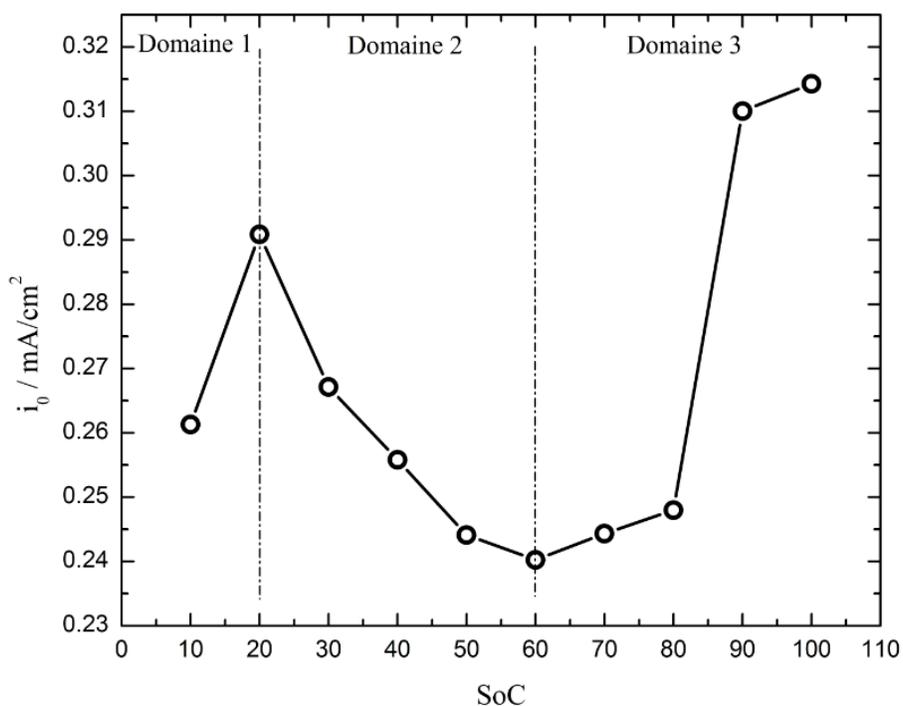


Figure 4.15. Variation de la densité de courant du graphite en fonction du SoC du graphite

Une fois les mesures effectuées pour tous les états de charge de la poudre de graphite, nous avons, comme le montre la Figure 4.16, procédé à la délithiation du graphite au même régime (C/25). Cette courbe de décharge nous indique que les particules de graphite ont bien été lithiées lors de la charge puisque nous observons la réponse typique du graphite avec trois paliers de désinsertion du lithium. En revanche, nous pouvons constater que le courant que nous avons

imposé permettant de décharger le graphite en 25h était finalement trop élevé puisque la délithiation du graphite a été effectuée en 12,5h.

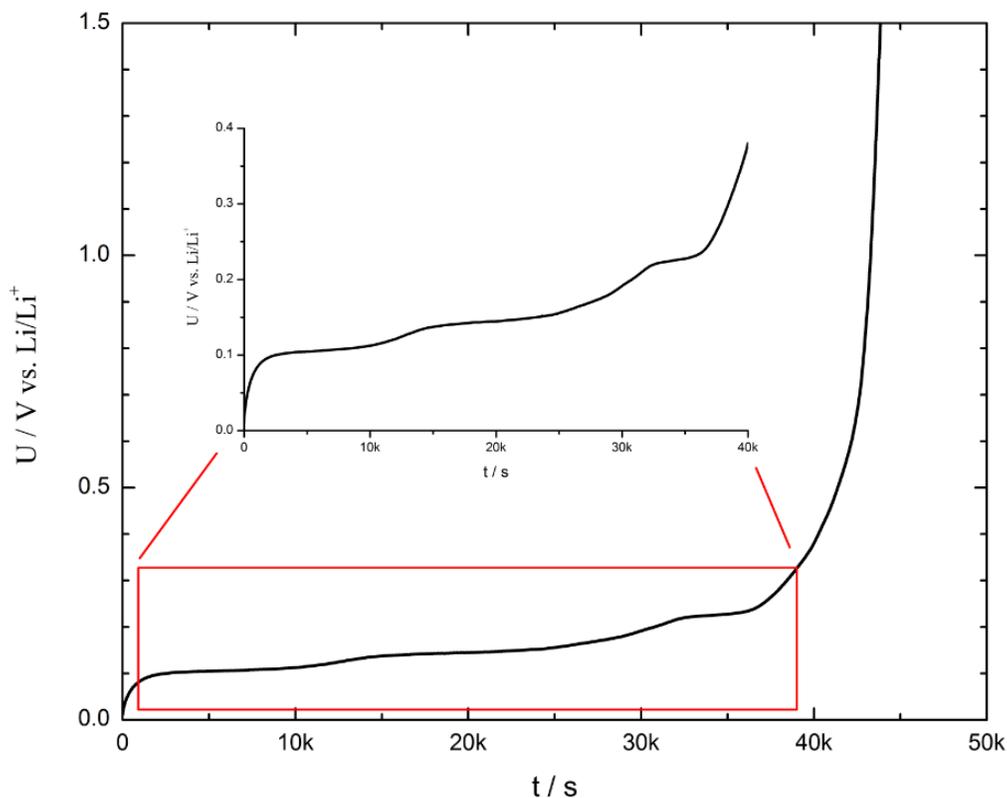


Figure 4.16. Courbe de délithiation du graphite lors du test avec la microélectrode à cavité obtenue à un régime de C/25 (10 nA)

II.3.3.2 – Etude de la cinétique du lithium avec le graphite par la méthode

« voltampérométrie linéaire »

La méthode « voltampérométrie linéaire » consiste à atteindre le potentiel cible en suivant la courbe de CV à l'aide de voltampérométrie linéaire. Dans une première étape, nous faisons cycler le graphite (10 cycles) à 100 $\mu\text{V/s}$ dans le but de former une SEI stable autour des particules de graphite. Ensuite, nous effectuons différentes voltampérométries linéaires à 50 $\mu\text{V/s}$ comme le montre la Figure 4.17. Cette technique est différente de la précédente de par le fait que le régime de lithiation est beaucoup plus rapide. Cependant, les particules de graphite sont bien lithiées, mais la réponse anodique montre que les pics de désinsertion ne peuvent être dissociés : un large pic en oxydation est observé attribué au régime de charge très rapide utilisé durant cette expérience.

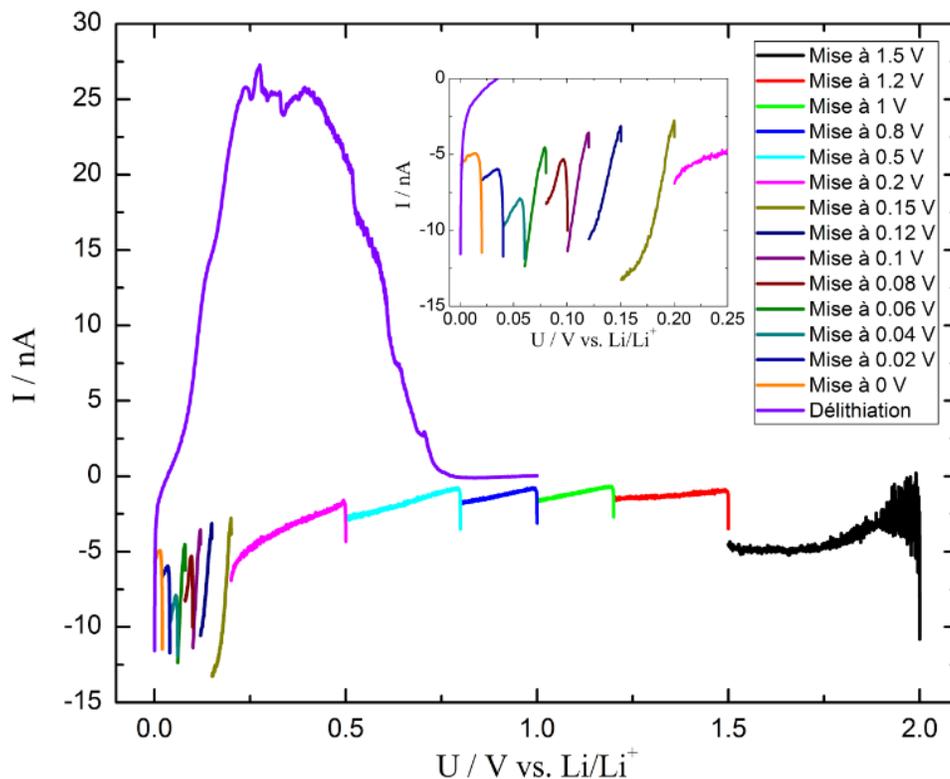


Figure 4.17. Voltampérométries réalisées sur une microélectrode à cavité remplie de poudre de graphite ayant cyclé 10 fois à une vitesse de 100 $\mu\text{V/s}$

A la suite de ces voltampérométries linéaires, nous avons imposé un potentiel égal au potentiel cible pendant une heure avant d'effectuer une mesure d'impédance en imposant une perturbation d'amplitude 10 mV entre 100kHz et 4mHz. La Figure 4.18 montre les diagrammes d'impédances effectuées aux différents potentiels.

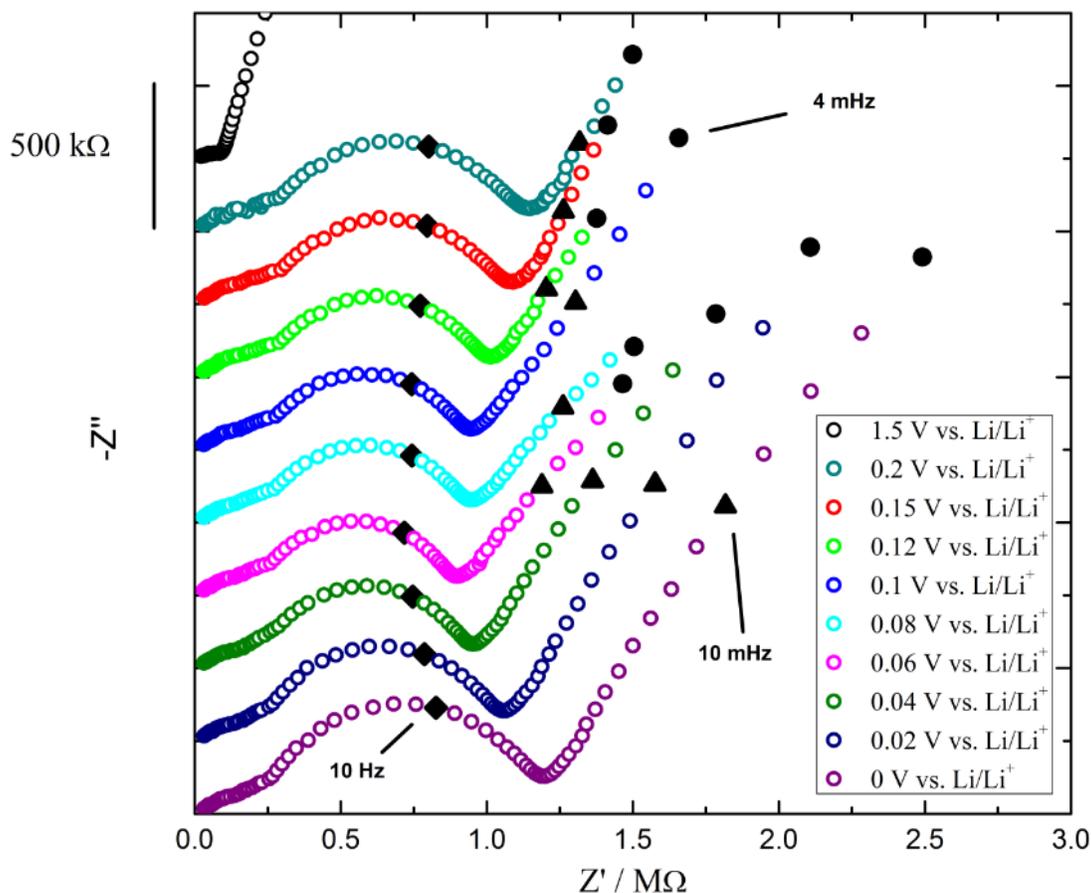


Figure 4.18. Evolution de l'impédance du graphite en fonction du potentiel via la méthode voltampérométrie linéaire. Les mesures d'impédance ont été réalisées en utilisant une perturbation de 10 mV entre 100 kHz et 4 mHz

Comparé à la méthode précédente, les réponses d'impédance sont similaires, avec le même ordre de grandeur, même si, dans ce cas-là, l'impédance est globalement plus élevée. Cette différence peut notamment provenir d'un remplissage de la cavité par le graphite légèrement différent entre les deux expériences. La mesure d'impédance effectuée à 1,5 V vs. Li^+/Li correspond à la réponse pour un état de charge de 0% de SoC.

A partir de 0,2 V vs. Li^+/Li , la réponse dans les très hautes fréquences est quelque peu différente. En effet, une droite de pente $22,5^\circ$ est observée avant d'avoir la boucle fréquentielle qui démarre par une droite de 45° . Ce comportement est attribué à l'observation d'une porosité ramifiée dans l'électrode, en accord avec les simulations d'Itagaki *et al.* [18]. Lors de la détermination de la densité de courant d'échange associée à ces spectres d'impédance, l'ordre de grandeur est le même que celui obtenu avec la méthode précédente mais l'évolution est différente. En effet, la

densité de courant augmente jusqu'à environ 85% de SoC (ce qui correspond globalement à 85% de SoC) avant de diminuer comme le montre la Figure 4.19.

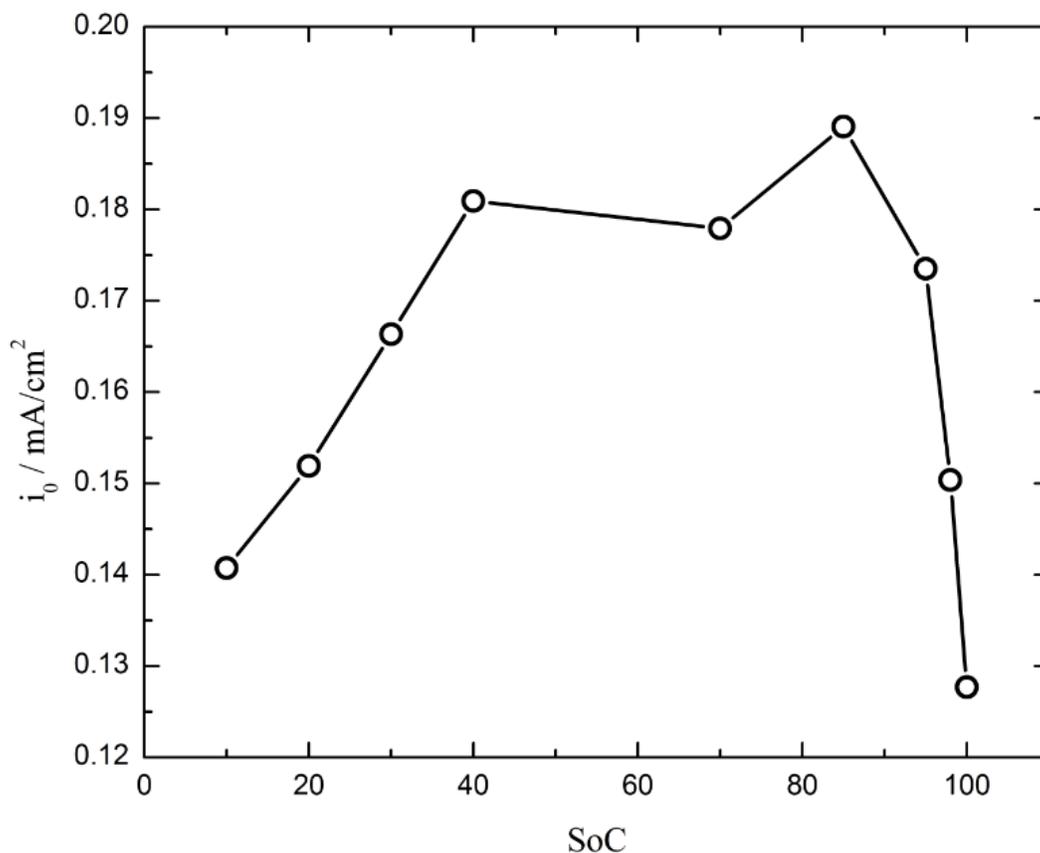


Figure 4.19. Evolution de la densité de courant d'échange en fonction du SoC

La différence d'évolution de la densité de courant entre les deux méthodes peut s'expliquer par un meilleur contrôle du potentiel et donc de la réaction à l'interface lorsque la mise à SoC est contrôlée par la voltampérométrie linéaire. En chronopotentiométrie, le courant est imposé et donc le potentiel entre les deux électrodes s'adapte. Le système est alors plus sujet à des réactions secondaires telles que le dépôt de lithium. Avec la méthode chronopotentiométrie, on se rapproche des conditions d'utilisation réelles de la batterie ce qui n'est pas le cas de la méthode par voltampérométrie pour laquelle la rampe linéaire de potentiel impose un régime de charge beaucoup plus rapide.

II.3.4 – Conclusions

A l'aide de la technique de microélectrode à cavité, la réponse électrochimique du graphite en milieu organique a pu être mise en évidence. Nous avons pu étudier la cinétique d'insertion et de désinsertion du lithium dans les particules de graphite à l'aide de deux techniques différentes : la

CV et la SIE. Avec la CV, nous avons pu observer les pics d'insertion du lithium et de désinsertion du lithium et déterminer le coefficient de diffusion du lithium dans le graphite pour chacun de ces pics. A l'aide de la SIE, nous avons pu étudier l'évolution de la réponse d'impédance en fonction de l'état de charge de la poudre de graphite. Ces mesures nous ont permis d'estimer la densité de courant d'échange en fonction de l'état de charge.

Nous avons notamment pu constater que la densité de courant d'échange calculée possédait un ordre de grandeur inférieur aux valeurs classiquement reportées dans la littérature pour des électrodes composites. Cette différence peut s'expliquer par le fait que nous n'utilisons pas d'additifs avec la microélectrode à cavité. De cette manière, l'amélioration des performances à l'aide des additifs pourrait être mise en évidence. Récemment, une équipe japonaise a cependant été capable de déterminer la densité de courant d'échange pour une particule de graphite en fonction de son état de charge [19]. Il s'avère que les valeurs des densités qu'ils ont rapportées sont sensiblement proches de celles que nous avons déterminées dans notre étude. De plus, l'évolution de la densité de courant avec le SoC est similaire à celle que nous avons obtenue en utilisant la méthode « chronoampérométrie », sans pour autant pouvoir justifier cette évolution. Cependant, dans notre étude, l'objectif principal était d'être capable d'obtenir une réponse électrochimique du graphite en milieu organique à l'aide de la technique de microélectrode à cavité.

L'ajout d'additifs à la poudre de graphite sera la prochaine étape de cette étude. Dans un premier temps l'ajout de carbone conducteur puis de liant, afin d'étudier leur influence sur la réponse électrochimique. Il est par ailleurs possible que lors de l'ajout de liant à la poudre, la perte de signal observée en cyclage sur du graphite pur disparaisse, notamment grâce aux propriétés physique du liant qui vont permettre de maintenir les particules toutes ensemble.

III – Etude de l'impédance du graphite par pile symétrique

La partie précédente a permis d'étudier la réponse électrochimique de la poudre de graphite pure. Ainsi, les paramètres cinétiques propres au graphite ont pu être déterminés. Cependant, dans les systèmes Li-ion, l'électrode négative est une électrode composite poreuse composée de graphite mais également d'additifs (carbone conducteur et liant) qui permettent d'obtenir de meilleures performances en cyclage. Ainsi dans cette partie nous avons souhaité au travers de mesures d'impédances étudier le comportement électrochimique du graphite au sein d'électrodes composites classiquement utilisées dans l'industrie. Comme expliqué dans le chapitre 1, les mesures d'impédance sur les batteries Li-ion sont difficiles à exploiter de par la configuration de la pile bouton qui ne permet pas des mesures trois électrodes. Lorsqu'elles le permettent, le placement et la nature de l'électrode de référence perturbent généralement la réponse d'impédance. Il est cependant possible d'étudier efficacement l'impédance d'une électrode poreuse par l'intermédiaire de piles symétriques. C'est la méthode que nous avons choisi d'utiliser pour étudier l'impédance d'une électrode poreuse de graphite en fonction de son état de charge.

III.1 – Principe

Le principe des piles symétriques est relativement simple : il consiste à placer deux électrodes de même nature dans une pile bouton ou une cellule pouch. Une pile bouton permet de tester une électrode à petite échelle (électrode circulaires de surface $1,27 \text{ cm}^2$) alors que les cellules pouch sont des systèmes utilisés pour tester les électrodes à plus grande échelle (électrodes rectangulaires de 10 à 15 cm^2 de surface).

D'un point de vue pratique, deux piles boutons (ou deux cellules pouch), composées chacune de l'électrode à étudier et d'une électrode de lithium métal (configuration demi-pile), cyclent en parallèle. Elles sont ensuite ouvertes dans le but de récupérer les électrodes sous étude. Ces électrodes sont alors placées dans une nouvelle pile bouton (ou cellule pouch) face à face comme le montre la Figure 4.20.

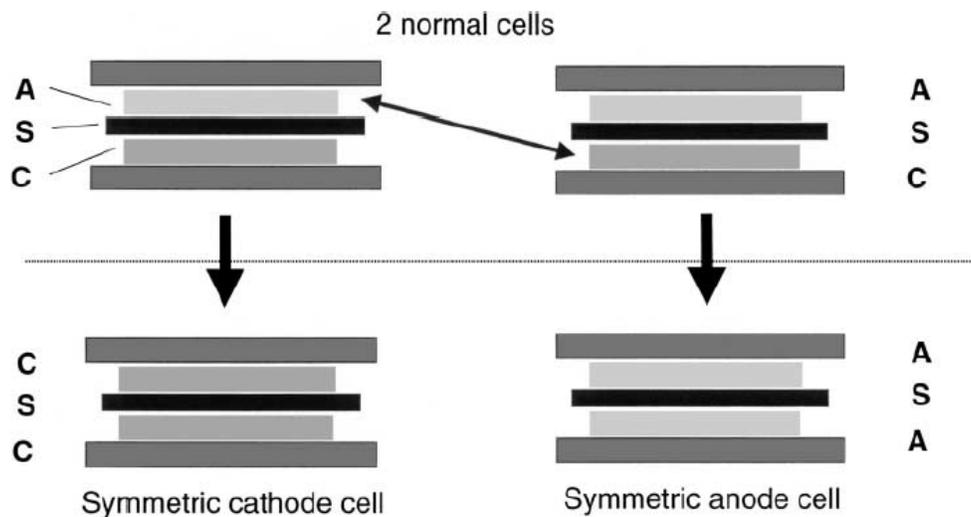


Figure 4.20. Principe de conception d'une pile symétrique. A représente l'anode, S représente le séparateur et C la cathode [20]

La technique pile symétrique a été utilisée dans la littérature que ce soit pour des analyses en cyclage [21], pour étudier l'influence de la température sur la résistance interne de l'électrode [22], pour étudier l'influence de l'épaisseur d'une électrode [23] ou bien pour des analyses post-mortem pour étudier la résistance interne du système [24].

Cependant, si l'utilisation des piles symétriques semble être la technique la plus efficace pour étudier la réponse en impédance d'une électrode de batterie, il est néanmoins nécessaire de prendre des précautions afin d'obtenir des résultats exploitables. En effet, cette technique est difficile à mettre en place car elle demande de faire cycliser en parallèle deux batteries, de les ouvrir, d'extraire l'électrode à étudier et de les replacer dans un nouveau compartiment étanche. Ainsi, une grande minutie est nécessaire afin de ne pas détériorer les électrodes lors de l'ouverture des piles boutons (ou des cellules pouch) ou lors du transfert des électrodes. Il faut également aligner au mieux les électrodes pour éviter les phénomènes de distorsions des lignes de courant ou de potentiel ainsi que l'apparition de boucles inductives qui peuvent modifier la réponse en impédance. De plus, et c'est particulièrement vrai dans notre cas du fait que les électrodes ne sont pas réalisées de manière industrielle, les deux électrodes dans la pile symétrique ne sont pas forcément complètement identiques. Il peut y avoir des inhomogénéités venant du procédé de fabrication. Enfin, cette technique est une technique destructive par le fait qu'il sera très difficile, une fois l'analyse d'impédance effectuée, de replacer les électrodes dans une nouvelle

pile bouton afin de leur faire subir de nouveaux cycles de charges/décharges. Généralement, une mesure d'impédance en configuration de pile symétrique est une analyse destructive de la batterie.

III.2 – Mise en place expérimentale

III.2.1 – Fabrication d'une électrode de graphite

Dans un premier temps, il est nécessaire de produire les électrodes de graphite que l'on souhaite étudier. Pour cela, nous allons utiliser un procédé dit « d'enduction » pour la préparation de ces électrodes.

La fabrication des électrodes composites passe par une étape de préparation d'une encre. Celle-ci est un mélange pâteux composé du matériau actif (la poudre de graphite), de carbone conducteur et de liants. Dans notre cas, nous utilisons deux liants qui sont de la carboxyméthyl cellulose (CMC) et du styrene-butadiene rubber (SBR). Ces quatre composés sont mélangés dans un bécher dans des proportions très précises : 97 %m de graphite, 1%_m de carbone conducteur, 1%_m de CMC et 1%_m de SBR. A ce mélange est ajouté de l'eau afin de rendre la pâte obtenue plus fluide pour permettre de procéder à l'enduction. En général, l'encre que l'on utilise contient 48% de matière sèche.

L'étape suivante consiste à passer l'encre dans un mélangeur à faible vitesse de rotation, appelé DISPERMAT, pendant 15 minutes à une vitesse de rotation de 100 rpm (Figure 4.21a). Cette étape permet d'homogénéiser l'encre et d'éviter la formation d'agrégats. Ensuite l'encre est passée dans un mélangeur à vitesse très rapide, appelé FILMIX, à une vitesse de 5 m/s pendant 120 secondes puis 10 m/s pendant 60 secondes (Figure 4.21b). L'objectif de cette étape est de fluidifier l'encre au maximum et de détruire les agrégats même petits qui peuvent encore persister dans l'encre à l'issue de l'étape précédente.

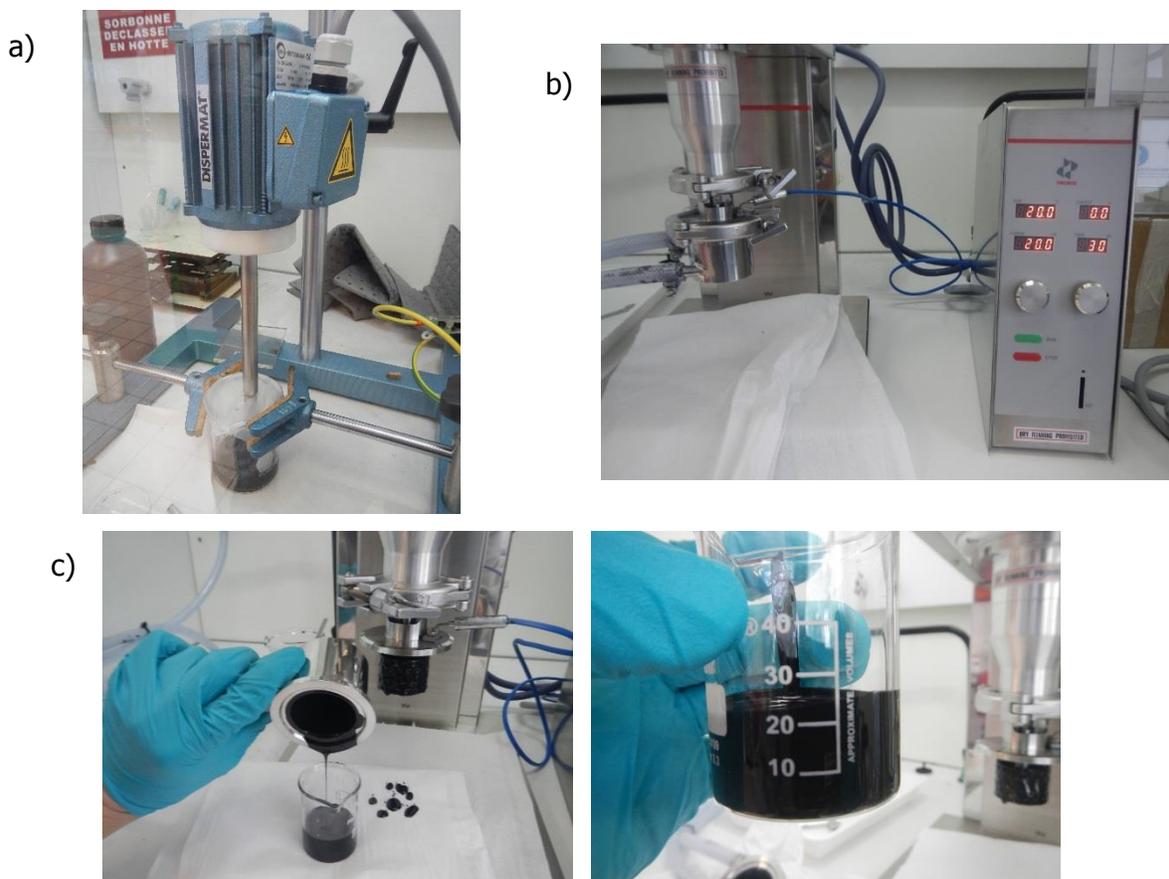


Figure 4.21. (a) Le mélangeur DISPERMAT, (b) le mélangeur FILMIX et (c) l'encre obtenue après passage au FILMIX

Lorsque l'encre a atteint la viscosité souhaitée et si les agrégats ne sont plus visibles à l'œil, l'enduction de l'électrode est la prochaine étape. Pour ce faire, une feuille de collecteur de courant (en cuivre pour le graphite, en aluminium pour les matériaux d'électrode positive) est placée sur la machine à enduction comme le montre la Figure 4.22a. L'encre est versée sur la feuille et son épaisseur est contrôlée à l'aide d'une règle (Figure 4.22b). Une fois l'encre enduite sur le collecteur de courant, l'ensemble est placé dans une étuve à 100°C au minimum une heure afin d'évaporer l'eau encore présente. Lorsque l'électrode est sèche, il reste une ultime étape avant de pouvoir l'utiliser pour faire des tests électrochimiques. En effet, l'électrode sortie de l'étuve est à la fois épaisse et très poreuse. L'objectif est de réduire son épaisseur afin d'obtenir la porosité cible (généralement la porosité cible est de 35%). Pour cela, nous utilisons une calandreuse (Figure 4.23) constituée de deux cylindres dont l'espacement a été préalablement ajusté. Ces deux cylindres compressent l'électrode ce qui permet, après plusieurs passages, de réduire l'épaisseur de l'électrode et ainsi diminuer la porosité de celle-ci.

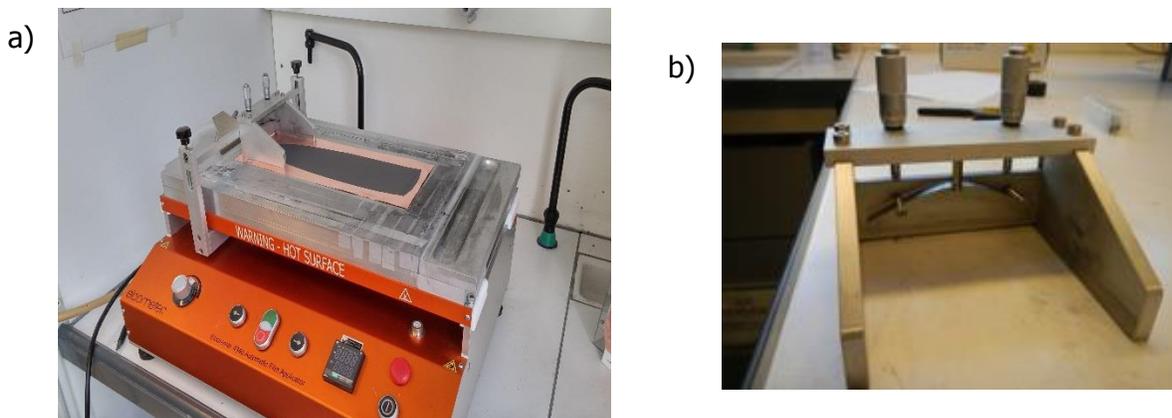


Figure 4.22. (a) La table à enduction utilisée pour réaliser les électrodes et (b) règle servant à contrôler l'épaisseur de l'électrode lors de l'enduction



Figure 4.23. Calandreuse utilisée pour régler l'épaisseur finale de l'électrode

Lorsque l'électrode a la porosité souhaitée, elle peut être utilisée pour des tests en pile boutons ou en cellules pouch. Néanmoins, il est important de mentionner que cette technique de fabrication, qui est traditionnellement utilisée dans la production industrielle d'électrode, présente des inhomogénéités d'épaisseur. Pour des électrodes d'épaisseur finale supérieure à 100 μm , une légère variation de l'épaisseur d'un bout à l'autre de la surface enduite peut être observée.

III.2.2 – Préparation de systèmes Li-ion en configuration piles boutons

Une pile bouton est constituée de plusieurs éléments qu'il faut assembler : un petit capot, un joint (pour l'étanchéité de la pile), un ressort (qui assure le bon contact entre le petit capot et les plaques métalliques), deux plaques métalliques (pour caler l'électrode positive), deux électrodes (une positive et une négative), un séparateur, 150 μL d'électrolyte et un grand capot (Figure 4.24).

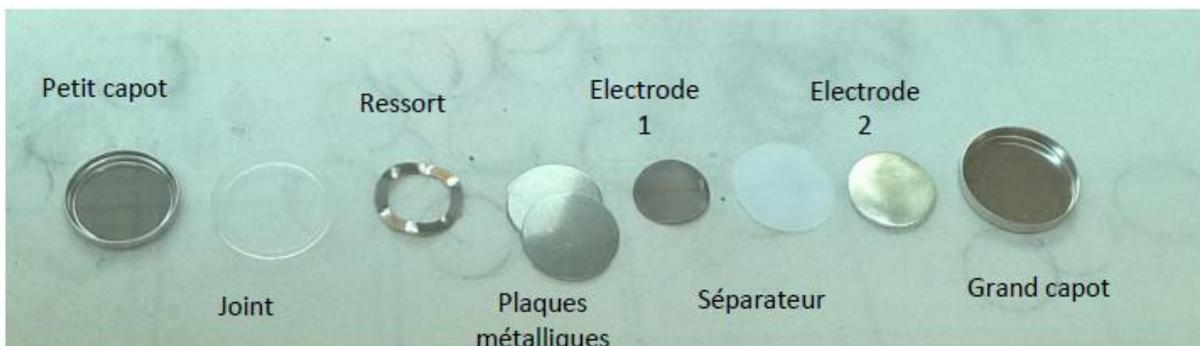


Figure 4.24. Les différents éléments qui composent une pile bouton

Pour pouvoir faire des tests sur les électrodes de graphite que nous avons fabriquées, nous avons prélevé un disque de surface $1,27 \text{ cm}^2$ à l'aide d'un emporte-pièce.

Ensuite, la pile bouton est assemblée comme le montre la Figure 4.25.

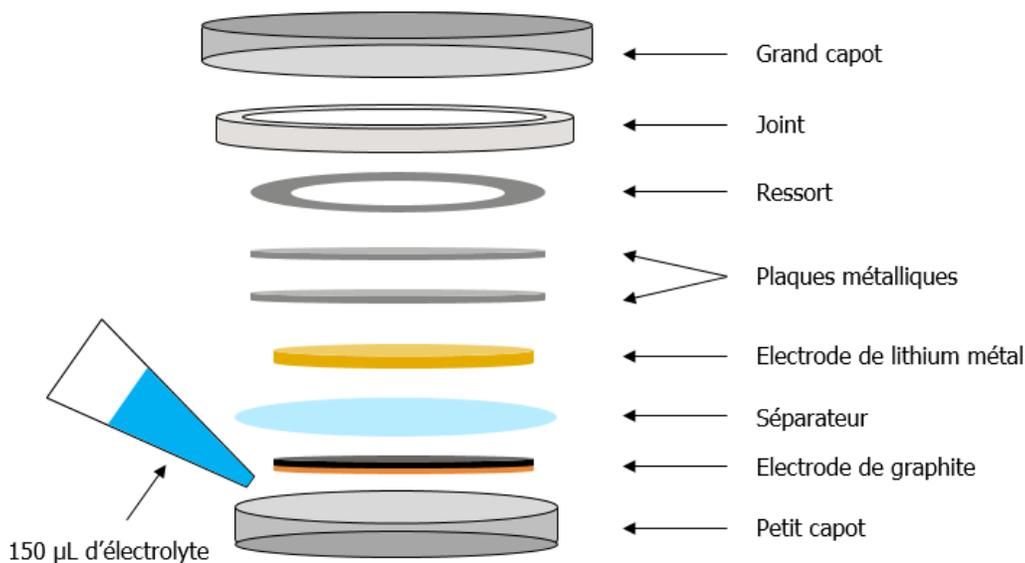


Figure 4.25. Assemblage d'une pile bouton

III.2.3 – Tests électrochimiques préliminaires

Dans le cadre de l'étude des piles symétriques de graphite, nous fabriquons des piles boutons composées d'une électrode de graphite et d'une électrode de lithium métal qui sont plongées dans un électrolyte d'1M LiPF_6 EC:DEC (3:7 m/m). Une fois cette pile bouton fabriquée, nous lui faisons subir plusieurs cycles de charge/décharge appelés cycles de formation. L'objectif de ces cycles est de former une SEI stable et homogène autour des particules de graphite. Pour cela, nous réalisons trois cycles de charge/décharge en imposant un courant de $200 \mu\text{A}$, ce qui correspond à un régime de charge/décharge de C/10 pour la configuration que nous utilisons (Figure 4.26).

Lorsque les cycles de formation ont été effectués, l'étape suivante est l'étape dite de « Battery Capacity Determination » (BCD). Avec cette technique, le système subit un cycle de charge/décharge à $200 \mu\text{A}$ afin de déterminer la capacité réelle de l'électrode. Ainsi, une fois le BCD terminé, une ultime lithiation de l'électrode de graphite est réalisée à un régime exact de C/10 jusqu'au potentiel désiré (potentiel directement relié au SoC de l'électrode).

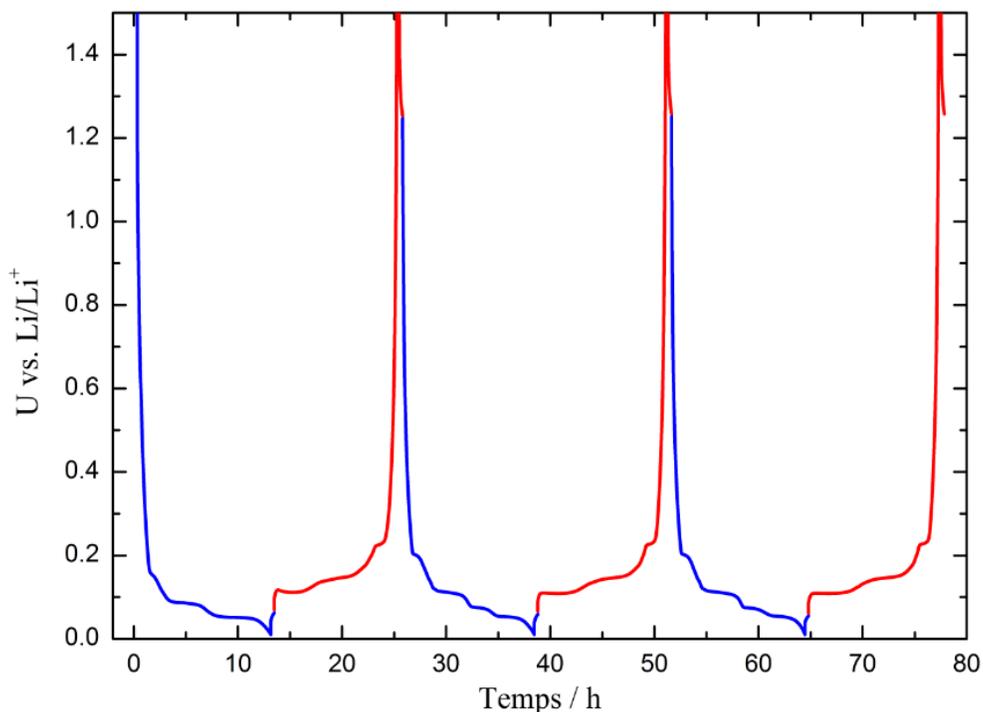


Figure 4.26. Cycles de formation réalisés sur une électrode de graphite en configuration demi-pile à l'aide d'une pile bouton en imposant un courant de $200 \mu\text{A}$

Lorsque le système a atteint le potentiel désiré, le potentiel est maintenu constant jusqu'à ce que le courant soit inférieur à 10 nA. Cette étape est nécessaire afin que le potentiel du graphite soit le plus stable possible. Ensuite, les piles boutons sont retirées des cycleurs, ouvertes en boîte à gants, les électrodes de graphite sont placées dans une nouvelle pile bouton afin d'effectuer les mesures d'impédance. Généralement, le potentiel de circuit ouvert mesuré des piles boutons symétriques se situait entre 0 et 2 mV, ce qui a été jugé acceptable.

III.3 – Résultats d'impédance

Pour étudier l'impédance d'une électrode de graphite, nous avons testé des électrodes de différentes épaisseurs : 60 μm , 90 μm et 160 μm . Pour chaque électrode, une porosité comprise entre 35 et 40% a été obtenue. Les mesures d'impédance ont été effectuées entre 100 kHz et 1 mHz, à l'aide d'un cycleur BioLogic, pour des potentiels correspondant à des SoC 10%, 30%, 50%, 70% et 90%. Les diagrammes d'impédance obtenus pour les différentes électrodes à différents SoC sont présentés Figure 4.27 et Figure 4.28. Il faut noter que pour une épaisseur de 60 μm , la mesure d'impédance réalisée à 10% de SoC n'est pas présentée car le résultat en impédance n'était pas satisfaisant (dégradation survenue lors de la fabrication de la pile symétrique).

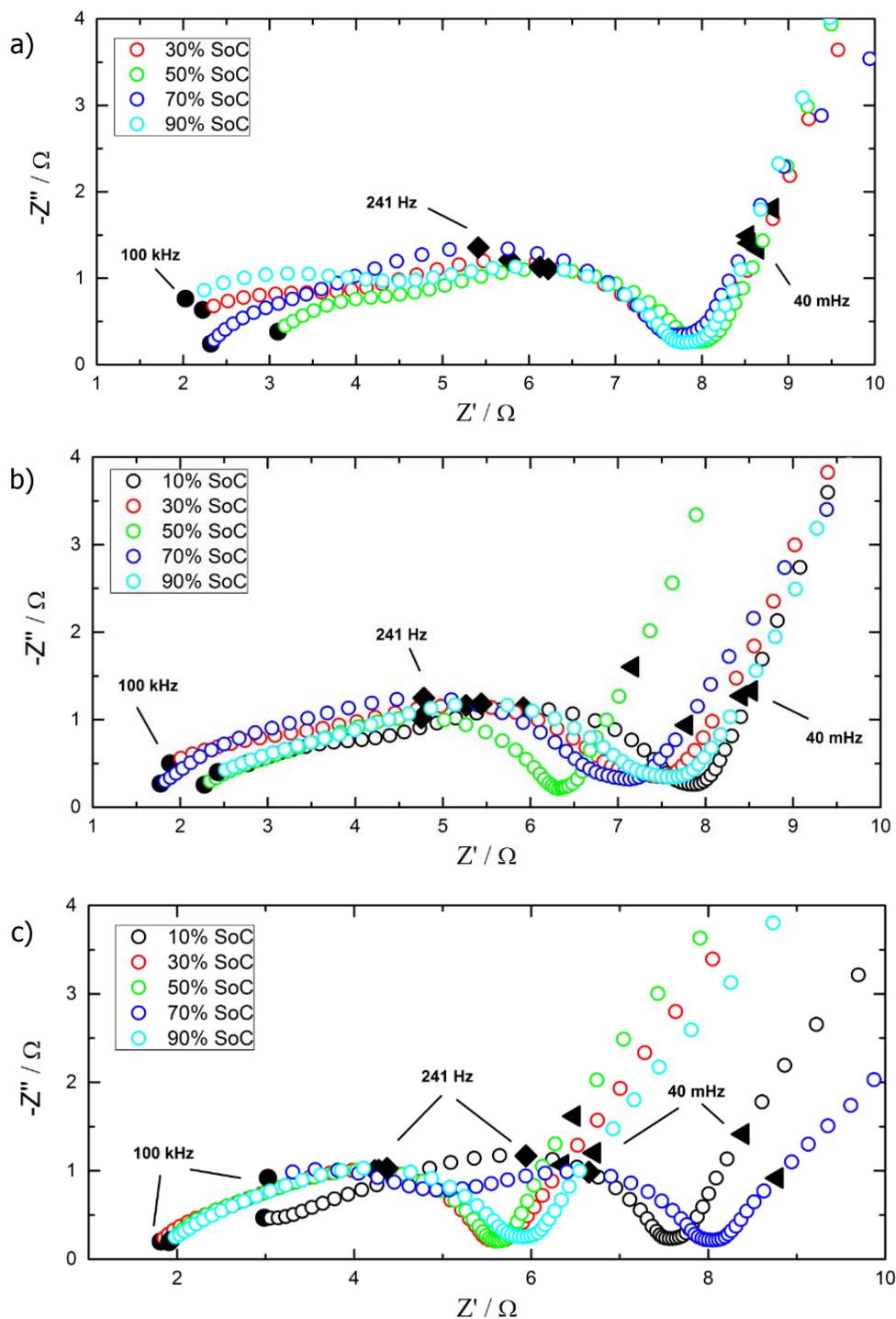


Figure 4.27. Diagrammes d'impédance d'une électrode de graphite obtenus sur une pile symétrique graphite/graphite pour différentes épaisseurs : (a) 60 μm , (b) 90 μm et (c) 160 μm

Ces diagrammes permettent plusieurs observations :

- Les résultats d'impédance obtenus pour une électrode fine sont moins dispersés comparés à ceux obtenus avec une électrode épaisse.
- Pour une même épaisseur, la résistance d'électrolyte varie. Cette résistance d'électrolyte est déterminée par rapport à la distance qui sépare les deux électrodes de graphite dans la pile symétrique. Théoriquement, la résistance d'électrolyte devrait être la même pour tous les résultats d'impédance pour les électrodes de même épaisseur. Cette variation vient du procédé de fabrication des piles symétriques. En effet, lors de leurs fabrications, malgré la minutie engagée, d'une pile symétrique à une autre, il est impossible de reproduire un alignement et un espacement identiques entre les électrodes.
- Dans le domaine des hautes fréquences, deux constantes de temps plus ou moins bien définies selon le SoC de l'électrode peuvent être observées. La constante de temps dans la partie très hautes fréquences est attribuée à la SEI alors que la seconde est attribuée au transfert de charge. Pour les plus basses fréquences, une droite qui correspond à la diffusion dans les particules est observée, mais dont la pente est la plupart du temps supérieure à 45° . Ceci vient du fait que deux processus se déroulent sur la même gamme de fréquences : la diffusion dans les particules qui se traduit par une droite de pente 45° et la capacité faradique introduite par la lithiation complète de l'électrode (au potentiel considéré) qui se traduit par une droite verticale (pente à 90°). Cette analyse est confirmée par les spectres d'impédance obtenus à différentes épaisseurs. Plus l'électrode est épaisse, plus la pente de la droite dans la partie basses fréquences diminue et se rapproche de 45° . Lorsque l'électrode est fine, il y a moins de matière active et le chemin de diffusion est plus faible (la lithiation complète des particules est réalisable à plus hautes fréquences).

Il faut également noter que, pour une même épaisseur, la forme générale des impédances n'est pas similaire. Par exemple, pour les spectres d'impédance obtenus sur une électrode de $160\ \mu\text{m}$, ceux obtenus à 10% et 70% de SoC se distinguent des trois autres. Cependant, pour étudier ce phénomène, et notamment sa reproductibilité, il faudrait faire une étude plus approfondie.

Dans notre cas, l'intérêt que nous avons à faire des mesures d'impédance sur piles symétriques était de pouvoir les confronter à notre modèle à l'expérience. C'est ce que nous allons désormais faire.

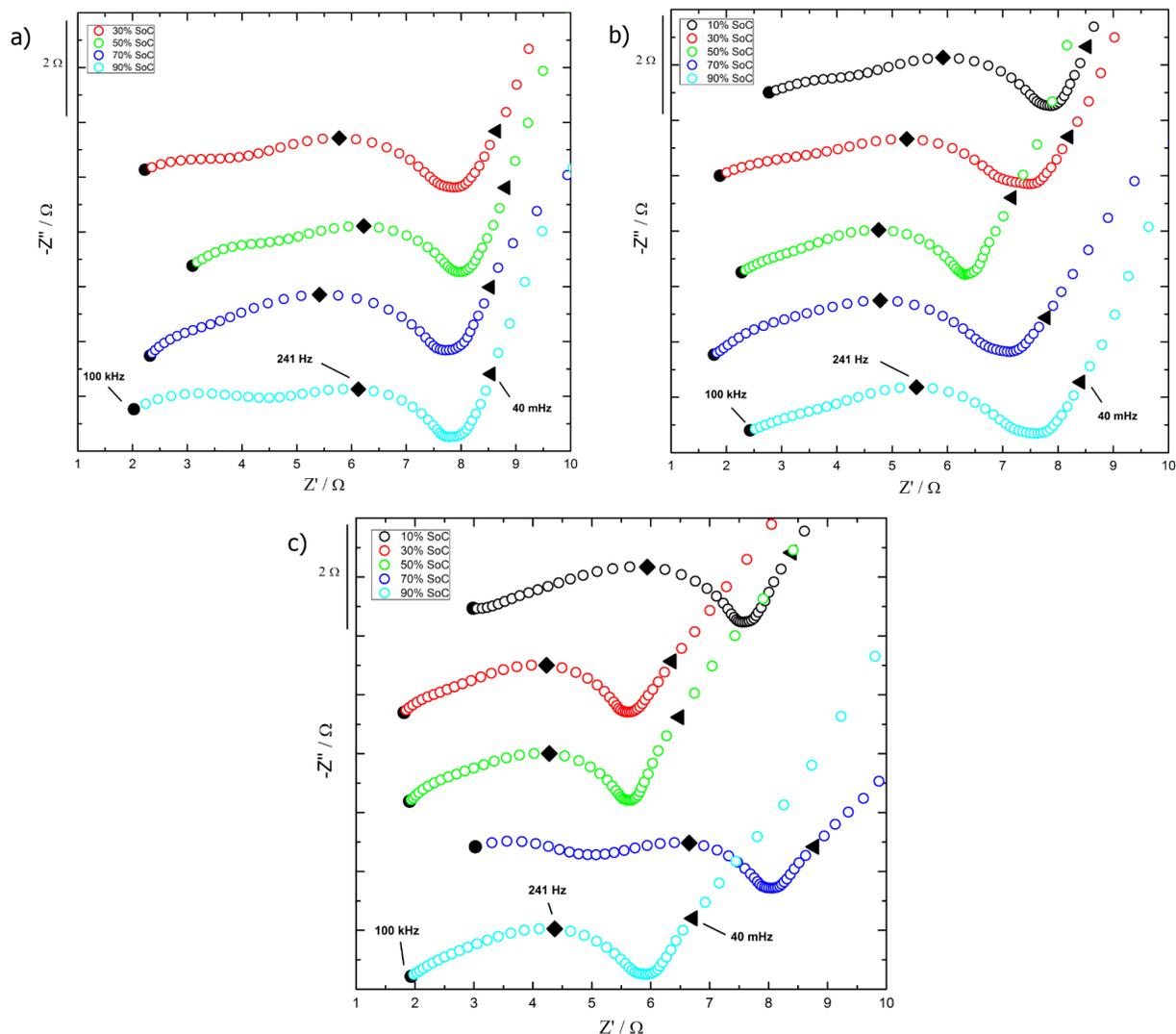
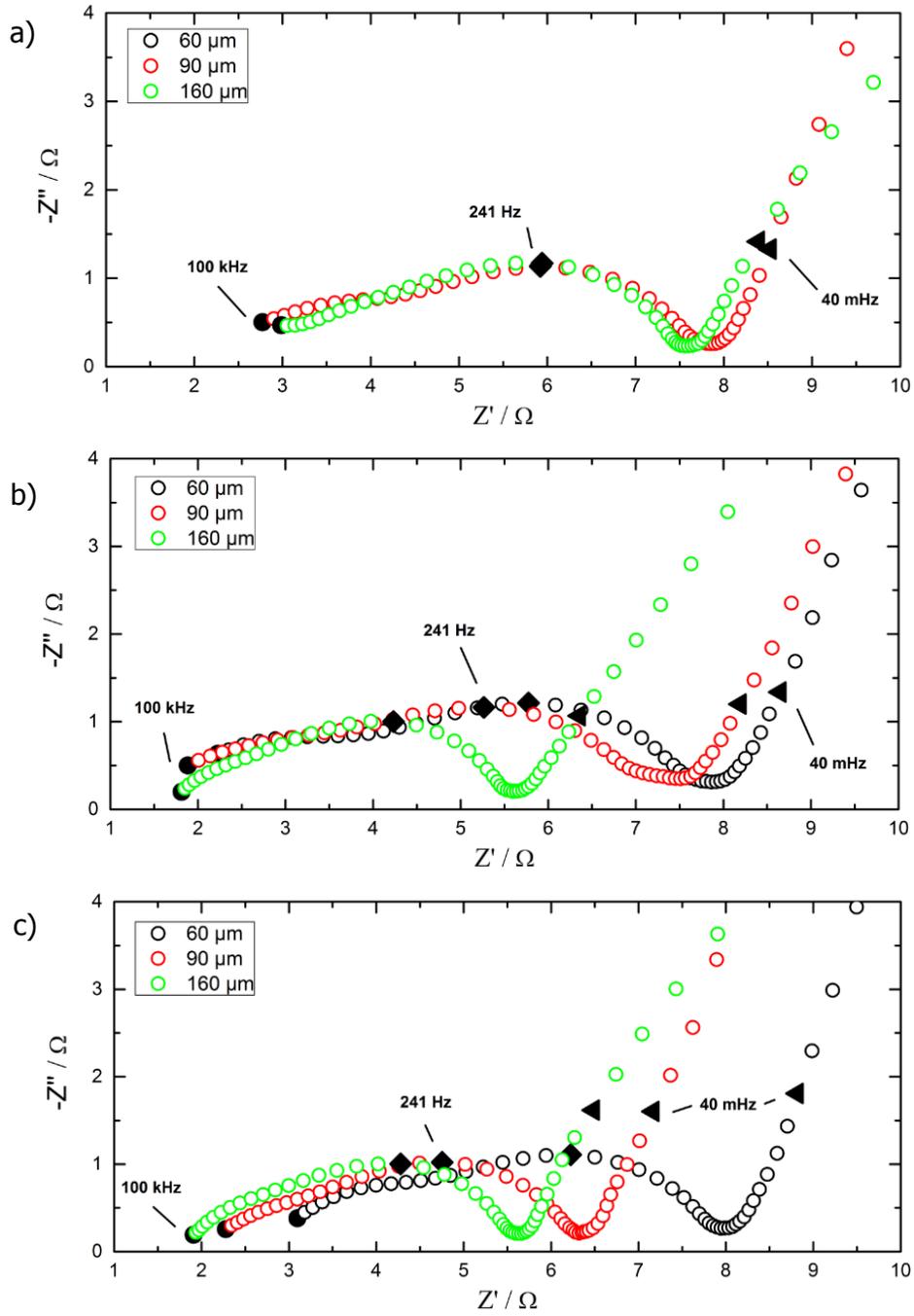


Figure 4.28. Spectres d'impédance obtenus pour une électrode de graphite à partir d'une mesure d'impédance sur une électrode symétrique graphite/graphite à différents SoC pour une électrode d'épaisseur (a) 60 μ m, (b) 90 μ m et (c) 160 μ m

La Figure 4.29 compare les spectres d'impédance en fonction de l'épaisseur de l'électrode de graphite pour un même état de charge.



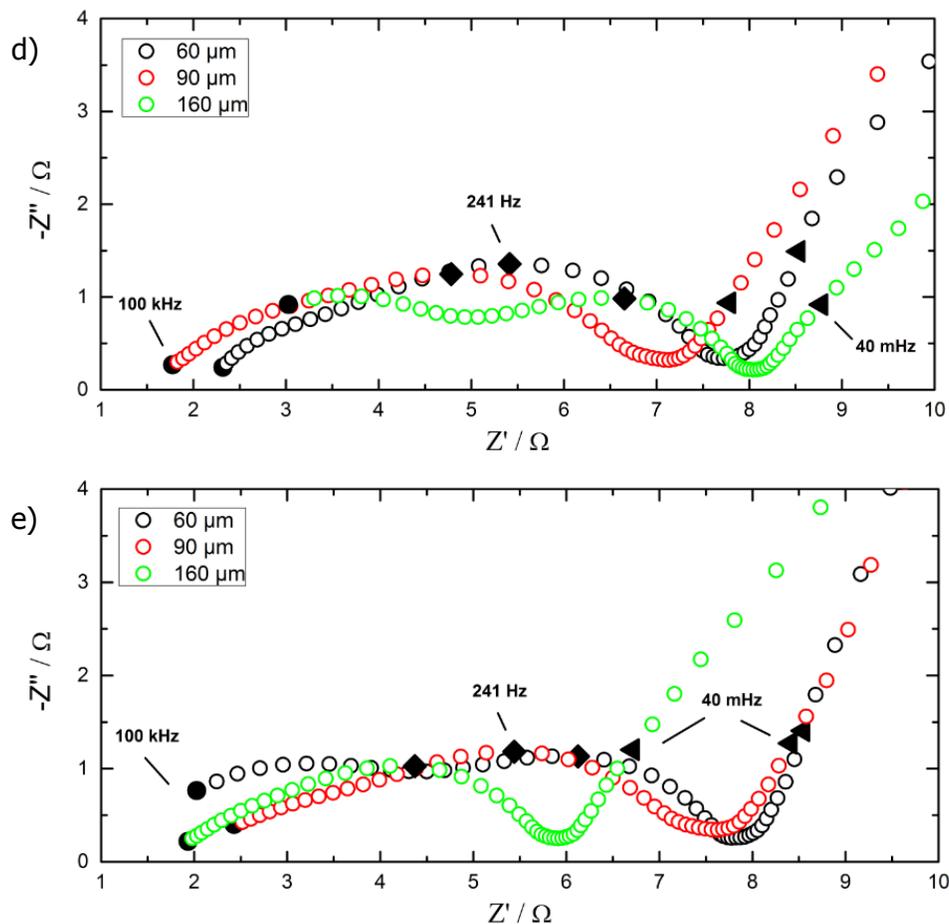


Figure 4.29. Comparaison des spectres d'impédance obtenus sur une électrode de graphite à partir d'une mesure d'impédance sur une pile symétrique graphite/graphite en fonction de l'épaisseur pour différents SoC : (a) 10%, (b) 30%, (c) 50%, (d) 70% et (e) 90%

III.4 – Fittings

L'objectif de cette partie est d'utiliser le modèle pour une électrode poreuse en prenant en compte la SEI, développé dans le Chapitre 3, pour ajuster les mesures d'impédance obtenues pour une électrode de graphite sur piles symétriques. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel de programmation Matlab/Simulink 2017. Nous avons décidé d'ajuster l'impédance d'une électrode poreuse de graphite épaisse (160 μm) chargée à 30% de SoC, présentée Figure 4.28c. La modélisation a été effectuée manuellement dans un premier temps avant d'être validée en utilisant le solveur Matlab « lsqnonlin » qui permet de résoudre des problèmes non-linéaires avec la méthode des moindres carrés.

Dans un premier temps, nous allons ajuster ce spectre d'impédance en utilisant en tant que données d'entrée les paramètres déterminés expérimentalement soit grâce à la microélectrode à cavité comme la densité de courant d'échange ou le coefficient de diffusion, soit par des mesures physiques comme l'épaisseur ou la porosité de l'électrode. Nous allons également affiner le modèle en introduisant un comportement CPE au niveau de la capacité de double couche. De cette manière, nous comparerons le résultat expérimental avec le modèle théorique, avec des conditions proches des conditions réelles.

Ensuite, nous fitterons ce spectre en optimisant les paramètres d'entrées. Ces paramètres d'entrées peuvent alors s'éloigner des valeurs expérimentales déterminées précédemment.

III.4.1 – Utilisation des paramètres déterminés expérimentalement en tant que données d'entrées du modèle

Le Tableau 4.4 donne les paramètres expérimentaux connus et qui vont servir de données d'entrées au modèle. Le Tableau 4.5 donne les paramètres relatifs à l'électrode poreuse utilisés en tant que données d'entrées.

Tableau 4.4. Données déterminées expérimentalement et utilisées dans le modèle d'impédance d'une électrode poreuse prenant en compte la SEI

Paramètres	Valeur	Source
i_0	$0,15 \text{ mA.cm}^{-2}$	<i>Expérimental</i>
D_s	$1.10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	<i>Expérimental</i>
$\frac{\partial U}{\partial c_s}$	$-7 \text{ V.cm}^3.\text{mol}^{-1}$	<i>Expérimental</i>
δ	$164 \mu\text{m}$	<i>Expérimental</i>
ϵ_e	$0,39$	<i>Expérimental</i>
c_e	$1.10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$	<i>Expérimental</i>

Tableau 4.5. Données utilisées pour le modèle électrode poreuse

Paramètres	Valeurs	Source
<i>Paramètres géométriques</i>		
τ	$1 - 1.6 \ln(\epsilon_e)$	[25]
l_p	$\delta. \tau$	[25]
ϵ_s	$0,067$	<i>Fit</i>
ϵ_b	$0,12$	<i>Fit</i>
ϵ_a	$1 - \epsilon_e - \epsilon_s - \epsilon_b$	[25]
a_v	$3 \frac{\epsilon_a}{R_s}$	
R_s	$15 \mu\text{m}$	<i>Fixé</i>
<i>Paramètres cinétiques et de transport</i>		
F	96485 C.mol^{-1}	<i>Fixé</i>
α_a, α_c	0.5	<i>Fixé</i>
D_e	$5.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$	[15]
$D_{e,eff}$	$D_e. \frac{\epsilon_e}{\tau}$	[25]
κ_s	$0,68 \text{ S.cm}^{-1}$	<i>Fit</i>
$\kappa_{s,eff}$	$\kappa_s. \frac{\epsilon_s}{\tau}$	[25]
κ_e	$1,16 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	<i>Fit</i>
$\kappa_{e,eff}$	$\kappa_e. \frac{\epsilon_e}{\tau}$	[25]
t_+	0.36	[17]
f_A	1	<i>Fixé</i>
C_{dl}	$20 \mu\text{F.cm}^{-2}$	<i>Fixé</i>

Le Tableau 4.6 donne les paramètres relatifs à la SEI utilisés dans le modèle.

Tableau 4.6. Paramètres utilisés pour la SEI

Paramètres	Valeur	Source
<i>Paramètres de la SEI</i>		
δ_{SEI}	<i>30 nm</i>	<i>Fit</i>
R_{SEI}	$R_s + \delta_{SEI}$	
D_{SEI}	$5.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$	<i>Fit</i>
κ_{SEI}	5.10^7 S.cm^{-1}	[26]
C_{SEI}	$5 \mu\text{F.cm}^{-2}$	<i>Fit</i>

Parmi toutes ces grandeurs, seules celles référencées « Fit » ont été utilisée comme variable du modèle. L'objectif est ainsi de limiter le nombre total de paramètre à ajuster. Un exemple d'ajustement en utilisant cette approche est présenté Figure 4.30a.

Le diagramme d'impédance obtenu à l'aide du modèle que nous avons développé permet dans un premier temps de décrire les différentes constantes de temps observées expérimentalement.

Dans le domaine des hautes fréquences (Figure 4.30b), l'ajustement fournit une réponse où les deux constantes de temps sont plus « marquées » par rapport au spectre expérimental. De plus, l'amplitude du demi-cercle relatif au transfert de charge (deuxième constante de temps) est également légèrement plus faible.

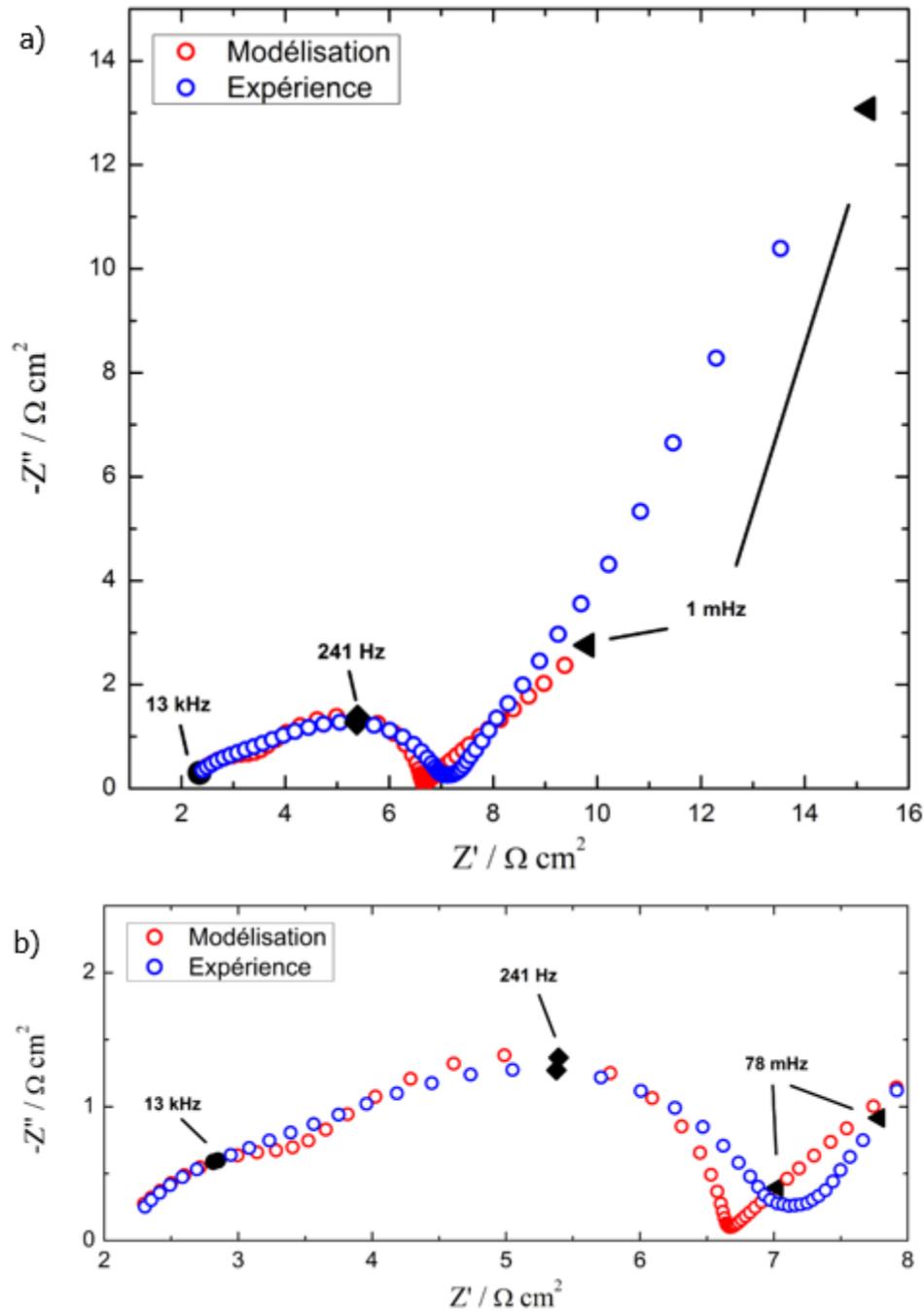


Figure 4.30. (a) Modélisation du spectre d'impédance d'une électrode poreuse de graphite d'épaisseur 160 μm à 30% de SoC obtenu à partir de paramètres déterminés expérimentalement ; (b) Zoom dans les hautes fréquences

Le domaine des basses fréquences correspond à la partie du diagramme pour laquelle les résultats entre l'expérience et la modélisation divergent le plus. La partie basse fréquence est principalement gouvernée par deux paramètres : le coefficient de diffusion dans la phase solide et $\frac{\partial U}{\partial c_s}$. Dans le cas présent, ces deux paramètres sont fixés car ils ont été déterminés expérimentalement. Les valeurs utilisées ici ne permettent pas d'obtenir un ajustement optimal dans les basses fréquences.

Bien que le résultat d'impédance obtenu avec le modèle diverge dans les basses fréquences, on peut, dans un premier temps, se satisfaire de la très bonne cohérence dans les hautes fréquences. Cependant, le fit dans les hautes fréquences peut être amélioré par l'introduction dans le modèle d'un CPE qui rend compte de la dispersion en fréquence d'un comportement capacitif. Bien qu'une telle dispersion soit le plus souvent difficilement explicable, il n'en reste pas moins qu'elle est également très souvent observée. Pour notre système, la deuxième constante de temps dans les hautes fréquences de l'impédance est aplatie (*c.-à-d.* le comportement capacitif ne peut pas être décrit par un demi-cercle parfait). Ce comportement peut être modélisé en introduisant un CPE pour décrire la capacité de double couche [7, 27]. Le concept du CPE a été introduit dans le Chapitre 1. L'impédance introduite par la capacité de double couche est modifiée par l'introduction d'un coefficient α compris entre 0 et 1. Lorsque ce coefficient est égal à 1, nous avons un comportement idéal de la capacité. Pour toute autre valeur de α , nous introduisons un comportement non-idéal qui traduit une réponse capacitive hétérogène de l'interface.

La Figure 4.31 montre le fit du spectre d'impédance expérimentale d'une électrode de graphite de 160 μm à 30% de SoC en considérant un comportement CPE avec $\alpha=0.95$. L'introduction du comportement CPE modifie uniquement la partie haute fréquence. L'ajustement est de meilleure qualité.

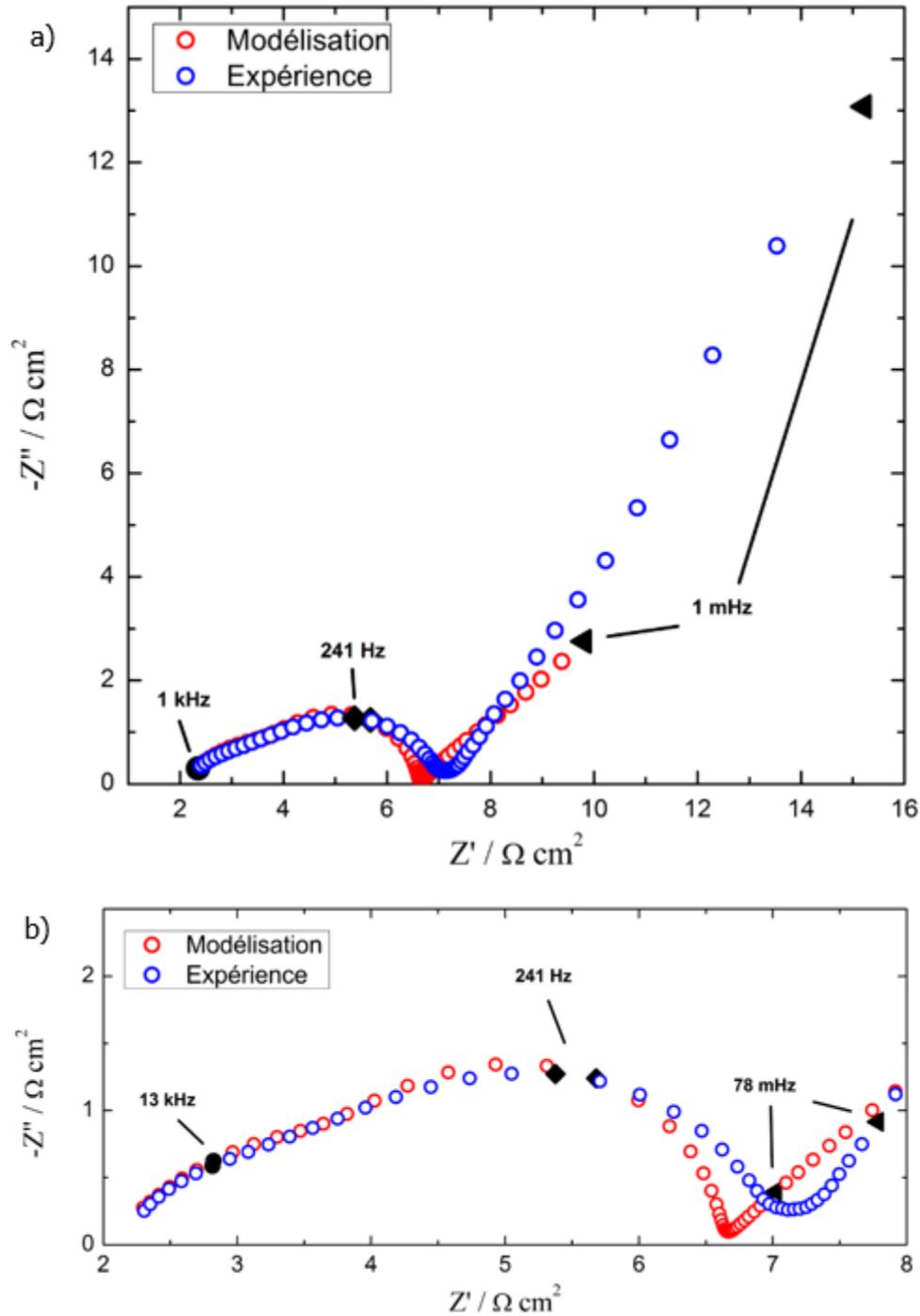


Figure 4.31. (a) Modélisation du spectre d'impédance d'une électrode poreuse de graphite d'épaisseur 160 μm à 30% de SoC en utilisant un CPE obtenu à partir de paramètres déterminés expérimentalement ; (b) Zoom dans les hautes fréquences

Cette approche nous a permis de montrer qu'en considérant un jeu de paramètres (déterminés expérimentalement ou tirés de la littérature), notre modèle permettait de rendre compte de la réponse d'une électrode de graphite, avec une bonne cohérence. Dans ce qui suit, nous allons, à partir de ce jeu de valeurs, ajuster le spectre d'impédance expérimental en ne considérant pas les grandeurs déterminées expérimentalement, c'est-à-dire que ces grandeurs vont être utilisées en tant que paramètres pour l'ajustement.

III.4.2 – Ajustement du diagramme d'impédance d'une électrode de graphite d'épaisseur 160 μm à 30% de SoC

Pour plus de clarté, les paramètres utilisés dans l'analyse précédente sont associés au « Modèle 1 ». Les paramètres qui vont servir à fitter le spectre d'impédance expérimental sans utiliser les paramètres déterminés expérimentalement sont associés au « Modèle idéal ». Enfin, lorsque nous considérerons le comportement CPE, les paramètres seront alors associés au « Modèle idéal CPE ».

L'ajustement du spectre d'impédance pour le « Modèle idéal » est donné Figure 4.32. Le Tableau 4.7 donne les paramètres ayant été modifiés par rapport au « Modèle 1 ».

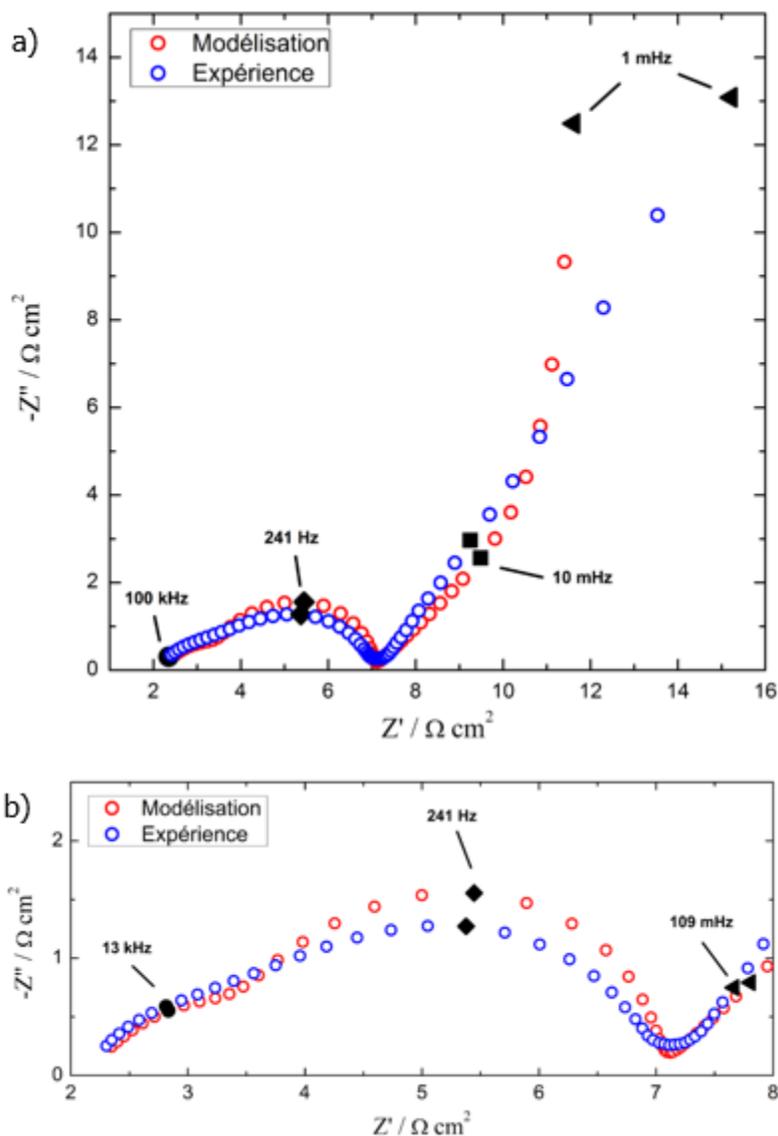


Figure 4.32. (a) Modélisation du spectre d'impédance d'une électrode poreuse de graphite d'épaisseur 160 μm à 30% pour le « Modèle idéal » ; (b) Zoom dans les hautes fréquences

Parmi tous les paramètres qui ont été modifiés, ce sont ceux relatifs à la diffusion dans la phase solide qui ont le plus changé. En effet, il y a un ordre de grandeur de différence que ce soit pour le coefficient de diffusion dans la phase solide ou pour $\frac{\partial U}{\partial c_s}$. Ces changements ont permis d'améliorer de manière importante le fit dans la partie basse fréquence. Cependant, le fit reste moins précis que pour la partie hautes fréquences. Une des raisons vient de la forme de la réponse expérimentale.

Tableau 4.7. Paramètres ayant été modifiés pour le « Modèle idéal » comparés à ceux utilisés avec le « Modèle 1 »

Paramètres	Modèle idéal	Modèle 1	Unité
<i>Paramètres géométriques</i>			
i_0	0,1	0,15	$mA.cm^{-2}$
D_s	3.10^{-13}	1.10^{-14}	$m^2.s^{-1}$
$\frac{\partial U}{\partial c_s}$	-120	-7	$V.cm^3.mol^{-1}$
R_s	12	15	μm
<i>Paramètres cinétiques et de transport</i>			
κ_s	0.65	0,68	$S.cm^{-1}$
C_{dl}	14	20	$\mu F.cm^{-2}$
<i>Paramètres de la SEI</i>			
δ_{SEI}	35	30	nm

Le coefficient de diffusion dans la phase solide utilisé dans le « Modèle idéal » est légèrement élevé par rapport à ce qui est généralement rapporté dans la littérature, mais sa valeur reste tout de même acceptable. Pour ce qui est de $\frac{\partial U}{\partial c_s}$, en s'appuyant sur la variation expérimentale de $\frac{\partial U}{\partial c_s}$ donnée par la Figure 2.16, la valeur obtenue dans le « Modèle idéal » correspond plutôt à la valeur que l'on obtiendrait pour une électrode à 20% de SoC.

Concernant la partie haute fréquence, peu de changements importants sont observés si ce n'est que l'amplitude du demi-cercle relatif au transfert de charge est cette fois-ci du même ordre que le spectre d'impédance expérimental.

De la même manière que pour le « Modèle 1 », nous avons introduit le comportement CPE au niveau de la capacité de double couche dans le but d'affiner le fit dans la partie haute fréquence. Ce fit est nommé « Modèle idéal CPE ». La Figure 4.33 montre le fit obtenu par rapport au spectre expérimental et le Tableau 4.8 donne les paramètres ayant été modifiés pour ce modèle.

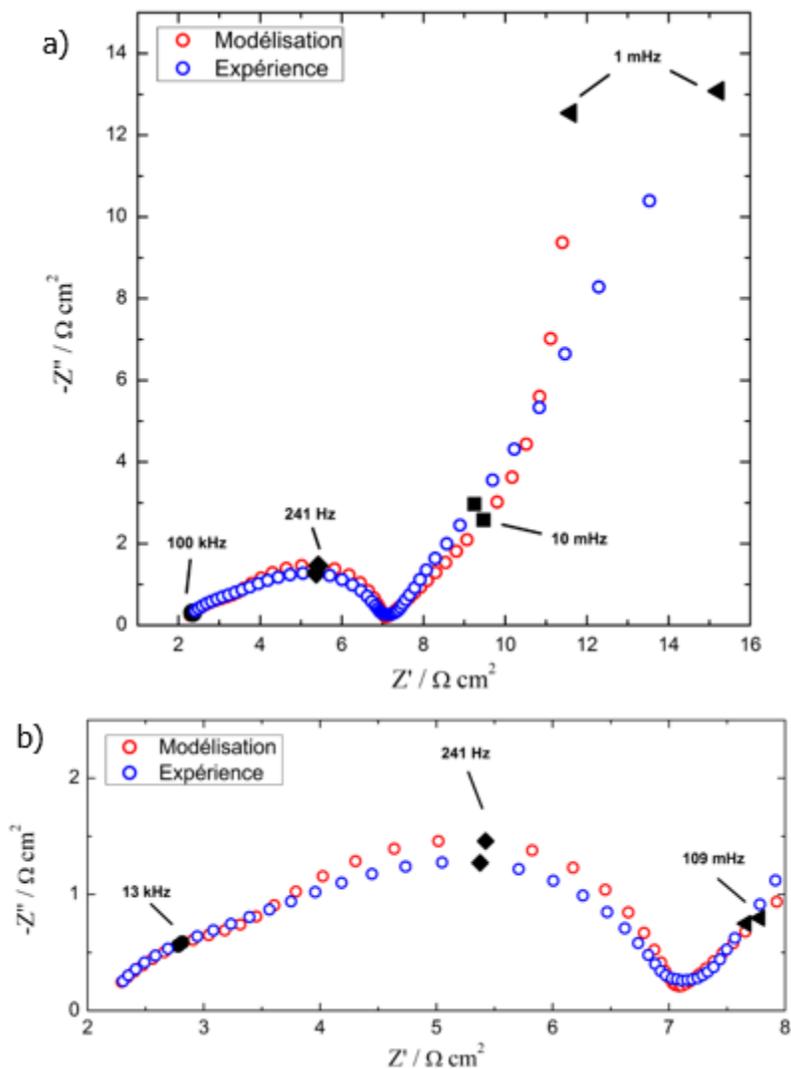


Figure 4.33. (a) Modélisation du spectre d'impédance d'une électrode poreuse de graphite d'épaisseur 160 μm à 30% pour le « Modèle idéal CPE » ; (b) Zoom dans les hautes fréquences

Comme pour le « Modèle 1 CPE », l'introduction du comportement CPE a modifié la partie haute fréquence du fit. Le chevauchement entre les deux constantes de temps est mieux défini. Avec le « Modèle idéal CPE », l'écart par rapport à l'idéalité est plus important que pour le « Modèle 1 CPE » avec un coefficient égal à 0,92.

Tableau 4.8. Paramètres ayant été modifiés pour le "Modèle idéal CPE" comparés à ceux utilisés avec le "Modèle idéal" et le "Modèle 1"

Paramètres	Modèle idéal CPE	Modèle idéal	Modèle 1 CPE	Unité
<i>Paramètres géométriques</i>				
i_0	0,1	0,1	0,15	$mA.cm^{-2}$
D_s	3.10^{-13}	3.10^{-13}	1.10^{-14}	$m^2.s^{-1}$
$\frac{\partial U}{\partial c_s}$	-120	-120	-7	$V.cm^3.mol^{-1}$
R_s	12	12	15	μm
<i>Paramètres cinétiques et de transport</i>				
κ_s	0,65	0,65	0,68	$S.cm^{-1}$
C_{dl}		14		$\mu F.cm^{-2}$
<i>Paramètres de la SEI</i>				
δ_{SEI}	35	35	30	nm
<i>Paramètres du CPE</i>				
α	0,92	1	0,95	
Q	25		20	$(\mu F.cm^{-2})^\alpha$

III.4.3 – Conclusions

Nous avons montré que l'utilisation du modèle d'impédance pour une électrode poreuse en prenant en compte la SEI pour ajuster les spectres d'impédance expérimentaux d'une électrode de graphite est efficace. Nous avons également montré que lorsqu'un ou plusieurs paramètres ont été déterminés expérimentalement, et utilisant des paramètres reportés dans la littérature, l'ajustement du diagramme d'impédance est de bonne qualité.

La modélisation de la partie haute fréquence est en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux de l'impédance. Les deux constantes de temps associées d'une part à la SEI et d'autre part au transfert de charge sont bien distinctes. La partie basse fréquence de son côté ne donne pas un fit aussi précis, notamment pour le « Modèle 1 ». En revanche, en utilisant des paramètres plus optimisés (« Modèle idéal »), nous avons pu voir qu'il était possible d'obtenir un fit plus précis. De plus, la valeur des paramètres optimisés, notamment pour le coefficient de diffusion dans la phase solide et du paramètre $\frac{\partial U}{\partial c_s}$, restent cohérents avec ce qui est rapporté dans la littérature.

Pour affiner le fitting de la partie haute fréquence, nous avons également introduit le comportement CPE pour rendre compte de la capacité de double couche dans les deux modèles

(« Modèle 1 CPE » et « Modèle idéal CPE »). Nous avons pu constater que l'introduction de ce CPE permettait un meilleur ajustement des constantes de temps, ce qui a été déjà observé pour de nombreux autres systèmes électrochimiques.

V – Conclusions

Ce chapitre avait plusieurs objectifs : développer une technique expérimentale afin d'étudier le comportement électrochimique du graphite sans additif (contrairement aux électrode poreuses qui sont composées de graphite mais aussi d'additifs), déterminer plusieurs paramètres liés au graphite à partir des mesures expérimentales effectuées (que ce soit à l'aide de la CV ou à l'aide de l'EIS) dans le but de les utiliser dans le modèle d'impédance développé précédemment et réaliser des mesures d'impédances sur des électrodes poreuses de graphite afin de tester le modèle.

Dans un premier temps, pour étudier la poudre de graphite, nous avons décidé d'utiliser la technique de microélectrode à cavité. Cette technique a déjà été utilisée pour étudier des matériaux de batterie mais aucune étude ne s'est intéressée au graphite, notamment parce que dans la très grande majorité des cas, le fil de la microélectrode est un fil de platine scellé dans du verre à hautes températures. L'utilisation d'un fil de platine étant incompatible pour étudier le graphite, nous avons utilisé un fil de cuivre de 150 μm de diamètre scellé dans une résine EPOXY et partiellement dissous. Avec cette microélectrode à cavité, nous avons pu étudier la cinétique d'insertion et de désinsertion du lithium dans le graphite. Nous avons été capable, grâce aux mesures de CV et d'EIS, d'estimer la valeur du coefficient de diffusion du lithium dans la phase solide et de la densité de courant d'échange. Cependant, un des points faibles que nous avons pu observer lors de l'utilisation de cette technique est la perte de signal avec le cyclage. Cette perte de signal est progressive et vient probablement de l'expansion volumique des particules de graphite ou de la formation de la SEI à la surface des particules qui vient réduire le contact entre particules. Une des solutions possibles pourrait être de placer un capuchon perméable à l'électrolyte à l'extrémité de la microélectrode à cavité afin de retenir les particules qui peuvent potentiellement être expulsées de la cavité.

Parallèlement, nous avons réalisé des piles symétriques composées d'électrodes poreuses de graphite dans le but d'en étudier l'impédance. Nous avons fabriqué des électrodes de graphite de trois épaisseurs différentes : 60 μm , 90 μm et 160 μm . Nous avons effectué des mesures

d'impédance à différents SoC de l'électrode afin d'étudier son évolution. Nous avons également pu observer les différentes constantes de temps avec, dans les hautes fréquences, le chevauchement des constantes de temps relatives à la SEI et au transfert de charge et, dans les basses fréquences, la constante de temps relative à la diffusion du lithium dans la phase solide. Cependant, nous avons également pu observer que cette dernière constante de temps apparaissait sous la forme d'une droite dont la pente était supérieure à 45° (observation qui est classiquement rapportée dans la littérature pour les phénomènes de diffusion dans la phase solide). Cette observation provient vraisemblablement de la compétition entre le phénomène de diffusion dans la phase solide et la capacité faradique mesurée pour les plus basses fréquences. Nous avons également pu observer que l'impédance était plus homogène pour des électrodes fines que pour les électrodes épaisses, ce qui est en accord avec ce que l'on connaît des procédés de fabrication associés à ces électrodes.

A l'aide de ces mesures d'impédances, nous avons pu tester le modèle que nous avons développé pour une électrode poreuse en prenant en compte la SEI. Nous avons également utilisé les paramètres cinétiques et géométriques déterminés expérimentalement. Il s'est avéré que, dans ces conditions, l'impédance simulée et l'impédance expérimentale sont en bon accord. En effet, pour les hautes fréquences, avec le modèle, nous avons une réponse qui est très similaire à la mesure expérimentale. Par contre, dans les basses fréquences la différence est la plus significative. L'utilisation d'un plus grand nombre de paramètres, en particulier le coefficient de diffusion dans la phase solide et $\frac{\partial U}{\partial c_s}$, qui sont les deux principaux paramètres qui régissent l'impédance dans les basses fréquences, ont permis d'obtenir un bon ajustement. Il faut noter que les valeurs déterminées sont cohérentes avec celles de la littérature. Nous avons également introduit la notion de CPE au modèle, au niveau de la capacité de double couche, ce qui nous a permis un très bon ajustement. Ainsi, le modèle que nous avons développé permet de très bien décrire le comportement d'une électrode poreuse utilisée dans les batteries.

1. Yang, W.S., et al., *Electrochemical studies of Li/LixMn2O4 by using powder microelectrode*. Solid State Ionics, 1999. **121**(1-4): p. 85-89.
2. Vivier, V., et al., *Cavity microelectrode for studying battery materials: application to polyaniline powder*. Electrochemistry Communications, 2000. **2**(3): p. 180-185.
3. Vivier, V., et al., *A rapid evaluation of vanadium oxide and manganese oxide as battery materials with a micro-electrochemistry technique*. Journal of Power Sources, 2001. **103**(1): p. 61-66.
4. Lu, D., et al., *Study on Electrode Kinetics of Li+ Insertion in LixMn2O4 (0 ≤ x ≤ 1) by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(32): p. 12067-12074.
5. Come, J., et al., *Electrochemical Kinetic Study of LiFePO4 Using Cavity Microelectrode*. Journal of the Electrochemical Society, 2011. **158**(10): p. A1090-A1093.
6. Arvia, A.J., J.C. Bazan, and J.S. Carrozza, *DIFFUSION OF FERRO- AND FERRICYANIDE IONS IN AQUEOUS POTASSIUM CHLORIDE SOLUTIONS AND IN SOLUTIONS CONTAINING CARBOXY-METHYLCELLULOSE SODIUM SALT*. Electrochimica Acta, 1968. **13**(1): p. 81-&.
7. Lasia, A., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. 1999.
8. Gabrielli, C., et al., *Electrochemical impedance spectroscopy investigations of a microelectrode behavior in a thin-layer cell: Experimental and theoretical studies*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(41): p. 20478-20485.
9. Levie, R.d., *Electrochemical Response of Porous and Rough Electrodes*. Adv. Electrochem. Eng 1967. **6**: p. 329.
10. Tran, M.T.T., et al., *On the impedance response of reactions influenced by mass transfer*. Russian Journal of Electrochemistry, 2017. **53**(9): p. 932-940.
11. Diard, J.P. and C. Hecker, *EXPERIMENTAL AND THEORETICAL-STUDY OF IMPEDANCE DIAGRAM OF A REDOX SYSTEM NEAR TO THE DIFFUSION PLATEAU*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1981. **121**(APR): p. 125-131.
12. Levi, M.D., et al., *Electrochemical behavior of graphite anode at elevated temperatures in organic carbonate solutions*. Journal of Power Sources, 2003. **119**: p. 538-542.
13. Levi, M.D. and D. Aurbach, *Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium*. Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(23): p. 4630-4640.
14. Aurbach, D., et al., *Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review*. Electrochimica Acta, 2004. **50**(2-3): p. 247-254.

15. Falconi, A., *Modélisation électrochimique du comportement d'une cellule Li-ion pour application au véhicule électrique*, in *Ecole Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production*. 2016, Grenoble Alpes.
16. Chang, Y.C., J.H. Jong, and G.T.K. Fey, *Kinetic characterization of the electrochemical intercalation of lithium ions into graphite electrodes*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000. **147**(6): p. 2033-2038.
17. Smith, K.A., C.D. Rahn, and C.-Y. Wang, *Control oriented ID electrochemical model of lithium ion battery*. *Energy Conversion and Management*, 2007. **48**(9): p. 2565-2578.
18. Itagaki, M., et al., *Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(21): p. 6255-6262.
19. Kanamura, K., et al., *Electrochemical Evaluation of Active Materials for Lithium Ion Batteries by One (Single) Particle Measurement*. *Electrochemistry*, 2016. **84**(10): p. 759-765.
20. Chen, C.H., J. Liu, and K. Amine, *Symmetric cell approach and impedance spectroscopy of high power lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2001. **96**(2): p. 321-328.
21. Momma, T., et al., *Distinction of impedance responses of Li-ion batteries for individual electrodes using symmetric cells*. *Electrochimica Acta*, 2014. **131**: p. 195-201.
22. Ogihara, N., et al., *Theoretical and Experimental Analysis of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy Using a Symmetric Cell*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012. **159**(7): p. A1034-A1039.
23. Ogihara, N., et al., *Impedance Spectroscopy Characterization of Porous Electrodes under Different Electrode Thickness Using a Symmetric Cell for High-Performance Lithium-Ion Batteries*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. **119**(9): p. 4612-4619.
24. Gordon, I.J., et al., *Original implementation of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in symmetric cells: Evaluation of post-mortem protocols applied to characterize electrode materials for Li-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2016. **307**: p. 788-795.
25. Huang, J. and J.B. Zhang, *Theory of Impedance Response of Porous Electrodes: Simplifications, Inhomogeneities, Non-Stationarities and Applications*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016. **163**(9): p. A1983-A2000.
26. Huang, J., et al., *An Agglomerate Model for the Impedance of Secondary Particle in Lithium-Ion Battery Electrode*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014. **161**(8): p. E3202-E3215.
27. Orazem ME, T.B., *Time Constant Dispersions. Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2008.



Conclusions et Perspectives



Ce projet de recherche visait à améliorer l'analyse des diagrammes de spectroscopie d'impédance à travers le développement selon deux axes : d'une part le développement d'un modèle d'impédance pour une électrode poreuse et d'autre part, la mise en place d'une technique expérimentale dans le but d'extraire des paramètres cinétiques de matériaux purs d'électrode, dans notre cas du graphite.

Pour le développement du modèle, nous nous sommes basés sur le modèle de Newman, développé pour décrire le processus de charge/décharge d'une batterie, et qui rend compte de la plupart des phénomènes physico-chimiques se déroulant au sein d'une électrode poreuse. L'intérêt premier de cette démarche a été de s'affranchir des modèles usuellement utilisés (le plus souvent des circuits électriques équivalents - CEE) pour extraire des paramètres à partir des spectres d'impédance expérimentaux. Ainsi, en linéarisant le modèle de Newman, nous sommes parvenus à établir un modèle d'impédance directement connecté aux phénomènes physico-chimiques. De plus, nous avons obtenu une expression analytique de l'impédance d'une électrode poreuse ce qui permet, d'une part, de réduire considérablement le temps de calcul et d'autre part de pouvoir étudier l'influence de différents paramètres sur la réponse en impédance. Nous avons notamment observé que la taille des particules composant l'électrode poreuse a une influence sur le transfert de charge ainsi que sur la partie diffusion dans la phase solide, que l'épaisseur de l'électrode modifie notamment la contribution de la diffusion dans la solution en influant sur la longueur du pore et enfin que la porosité de l'électrode impacte directement la contribution de la diffusion dans la phase liquide. Enfin, l'analyse de nos simulations nous a permis d'introduire la notion de porosité optimale. En effet, il existe une porosité pour laquelle la résistance de transfert de charge est minimisée. L'évolution de la porosité optimale en fonction de différents paramètres a ainsi pu être étudiée.

Nous avons ensuite introduit dans le modèle l'influence de la couche passivante se formant autour des particules de matériaux actifs (SEI), qui n'était jusqu'alors pas prise en compte. Pour ce faire, nous avons considéré le cas le plus simple c'est-à-dire que nous avons considéré une électrode poreuse dont les particules sont recouvertes par une couche de SEI dans laquelle ont été uniquement considérés les phénomènes de transport. L'introduction de la SEI dans le modèle modifie de manière importante le spectre d'impédance. En effet, dans la partie haute fréquence, viennent s'ajouter au classique transfert de charge deux constantes de temps supplémentaires inhérentes à la présence de la SEI. L'origine de ces constantes de temps a été déterminée en modifiant certains paramètres. Ainsi, nous avons pu montrer que la boucle capacitive située au

niveau des fréquences les plus élevées est attribuée au comportement diélectrique de la SEI, la seconde constante de temps au transfert de charge et enfin la troisième à la diffusion des ions lithium au sein de la SEI.

Dans le modèle d'impédance que nous avons développé pour une électrode poreuse, nous considérons également que la densité de courant d'échange est constante au sein de l'électrode poreuse, ce qui dans la réalité n'est pas nécessairement vrai notamment à cause des hétérogénéités de surface. Pour cette raison, nous avons voulu introduire dans le modèle d'impédance utilisé la notion d'état de charge, SoC. Ce dernier a été pris en compte par l'intermédiaire de la densité de courant d'échange i_0 et de la variation du potentiel de circuit ouvert OCP avec le taux de lithiation $\frac{\partial U}{\partial c_s}$ déduit d'une courbe de titration expérimentale d'une électrode de graphite obtenue à un régime de C/50. Nous avons ainsi pu suivre l'évolution de l'impédance avec le SoC de l'électrode et révéler des comportements particuliers pour les SoC 20% et 50% qui s'expliquent par la forte variation de $\frac{\partial U}{\partial c_s}$ et de la constante de temps pour la diffusion dans la phase solide au niveau des transitions de phase du graphite.

Une des faiblesses du modèle que nous avons développé est liée au nombre de paramètres utilisés pour décrire les différents processus impliqués dans le mécanisme de charge/décharge de la batterie. C'est ce qui est principalement reproché au modèle de Newman par ses détracteurs. Dans l'optique de réduire ce nombre de paramètres à ajuster, nous avons voulu déterminer des paramètres cinétiques du graphite que nous injectons dans le modèle d'électrodes poreuses. L'objectif ici a été de développer une technique expérimentale permettant la détermination des paramètres cinétiques de la poudre de graphite seule, sans additif. En effet, lors de la fabrication des électrodes composites (poreuses), la poudre de graphite est mélangée à plusieurs additifs (liant, agents conducteurs) visant à améliorer ses performances en cyclage.

La technique de microélectrode à cavité, développée dans ce travail, consiste à insérer de la poudre de graphite dans une cavité de taille micrométrique afin de travailler sur une très petite quantité de poudre, permettant l'obtention d'un signal exploitable de graphite pur. Ainsi, nous avons pu étudier la cinétique d'insertion et de désinsertion du lithium dans ce matériau. Grâce à des mesures de voltampérométrie cyclique et des mesures de spectroscopie d'impédance, le coefficient de diffusion du lithium au sein du graphite et la variation de la densité de courant d'échange en fonction du SoC du graphite ont été estimés. Si la valeur du coefficient de diffusion

pour le graphite est comparable avec ce qui est généralement rapporté dans la littérature, la valeur de la densité de courant est, elle, légèrement différente. On peut expliquer cette différence notamment par le fait que les mesures rapportées dans la littérature sont effectuées sur de la poudre de graphite mélangée à des additifs, ce qui n'est pas notre cas.

Ces paramètres cinétiques du graphite ont ensuite été utilisés en tant que données d'entrées pour le modèle d'impédance d'électrode poreuse afin de le confronter à l'expérience. En effet, en parallèle à ces mesures de microélectrochimie, des mesures d'impédance sur des électrodes de graphite en configuration « pile symétrique » ont été effectuées. Des électrodes d'épaisseurs différentes ont été étudiées en effectuant des mesures d'impédance à différents SoC. Nous avons pu distinguer les différentes constantes de temps relatives au comportement électrochimique du graphite avec, dans les hautes fréquences, le chevauchement des constantes de temps relatives à la SEI et au transfert de charge et, dans les basses fréquences, la constante de temps relative à la diffusion du lithium dans la phase solide. Nous avons également pu constater que les mesures d'impédance des électrodes fines étaient moins dispersées par rapport à celles mesurées sur des électrodes épaisses. A l'aide de ces mesures d'impédance, nous avons testé le modèle développé pour une électrode poreuse en prenant en compte la SEI et nous avons pu constater que l'impédance simulée et l'impédance expérimentale étaient sensiblement proches. Sur le domaine des hautes fréquences, les deux constantes de temps relatives à la SEI et au transfert de charge sont bien distinctes. En revanche, l'ajustement dans la partie basse fréquence est moins précis. Lorsque nous n'imposons pas de paramètres au modèle, c'est-à-dire lorsque que tous les paramètres sont variables, l'ajustement dans les basses fréquences est plus précis mais certaines valeurs de paramètres s'éloignent de celles déterminées expérimentalement. De plus, afin de mieux traduire le fait que la surface active d'une électrode poreuse n'est pas une surface idéale, un comportement CPE a été introduit dans le modèle.

A l'aide des mesures d'impédance effectuées sur une électrode poreuse de graphite, nous avons donc pu valider le modèle d'impédance d'électrode poreuse puisqu'il a permis d'obtenir des simulations d'impédance en accord avec les impédances expérimentales.

Le modèle d'impédance développé dans ce projet de thèse peut cependant encore être amélioré. En effet, une des hypothèses suppose que l'électrode poreuse est homogène sur toute son épaisseur. Afin de tenir compte par exemple des hétérogénéités de surface, il est possible d'utiliser la « Volume Averaging Method ». Cela consiste à appliquer les différentes équations sur un élément de volume représentatif de l'électrode poreuse. Cet élément de volume doit être suffisamment grand pour pouvoir appliquer les équations décrivant les procédés et suffisamment petit par rapport à la taille du système. Ensuite les équations appliquées à l'élément de volume sont utilisées pour décrire le transport des espèces à l'échelle macroscopique. De plus, le modèle développé considère uniquement le transport du lithium au sein de la SEI. Or, au sein de la SEI, l'ion lithium subit également une réaction de désolvatation. Un modèle plus complet pourrait donc inclure ce phénomène physique dans l'expression d'impédance.

Concernant la détermination des paramètres cinétiques du graphite, l'utilisation de la microélectrode à cavité représente un bon compromis entre rapidité de mise en place et qualité de résultats obtenus. Cependant, plusieurs points peuvent être améliorés. Tout d'abord, nous avons pu observer qu'en cours de cyclage, le courant diminue progressivement ce qui suggère une perte de contact entre particules. Cette perte de contact peut venir des particules qui se retrouvent expulsées de la cavité lors du gonflement du graphite en lithiation. Pour pallier ce problème, il serait possible de placer un capuchon autour de la tête de la microélectrode et de le maintenir avec une pression suffisamment grande pour contenir toutes les particules au sein de la cavité. De plus, l'utilisation de la microélectrode à cavité ne nous affranchit pas du caractère poreux du système qui vient modifier légèrement la réponse en impédance dans le domaine des hautes fréquences. Une des solutions serait de faire des mesures électrochimiques sur une unique particule de graphite. Grâce à un laboratoire de Sorbonne Université, nous avons eu accès à un montage permettant de sélectionner une particule (au sein d'une multitude de particules) et d'approcher une microélectrode afin de réaliser le contact électrique avec la particule de graphite et d'effectuer des mesures électrochimiques. Cependant, le dispositif, très imposant, s'est avéré extrêmement difficile à transférer en boîte à gants (ou même en sac à gants). Ce montage reste néanmoins très prometteur et permettrait d'étudier la cinétique d'insertion et de désinsertion du lithium dans une particule de graphite, par exemple en fonction de la taille de la particule. Ainsi, nous pourrions extraire des paramètres cinétiques propres au graphite qui pourraient être utilisés dans le modèle d'impédance.

En conclusion, ce travail a atteint son objectif principal qui était de décrire la réponse obtenue par spectroscopie d'impédance de matériaux en configuration batterie et ouvre de nouvelles perspectives pour l'étude de tels matériaux.

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une technique électrochimique permettant de caractériser finement un système électrochimique. L'interprétation des spectres d'impédance des batteries Li-ion peut cependant être compliquée car ces systèmes sont composés d'électrodes composites poreuses et d'un électrolyte. Pour améliorer l'interprétation des spectres d'impédance des systèmes Li-ion, il est possible de s'en remettre à la modélisation. La plupart du temps, la modélisation de la SIE se limite à l'utilisation de circuits électriques équivalents (CEE), mais le lien entre les CEE et les processus physico-chimiques impliqués est difficile à établir. Dans les années 60, le groupe de Newman a développé le modèle d'électrode poreuse afin de simuler des courbes de charge/décharge de batteries. Avec ce modèle, l'ensemble des phénomènes physico-chimiques se déroulant au sein d'une électrode poreuse a pu être traduit. En se basant sur ces travaux et en s'inspirant des travaux déjà réalisés sur la modélisation de la SIE, nous avons développé une solution analytique de l'impédance en linéarisant les équations du modèle de Newman. Ainsi, notre modèle est lui aussi directement relié aux phénomènes physico-chimiques se produisant au sein d'une électrode poreuse, ce qui permet l'interprétation des spectres d'impédance. Nous avons pu étudier l'impact des paramètres géométriques (tels que l'épaisseur de l'électrode poreuse, la porosité, etc.) ou l'impact des paramètres cinétiques et des paramètres de transport (tels que la densité du courant d'échange, les coefficients de diffusion, etc.) sur la réponse d'impédance. Nous avons également étudié comment la formation d'une couche passivante (appelée Solid Electrolyte Interphase, SEI) autour des particules de matériau actif modifiait la réponse d'impédance. Nous avons également introduit le concept de porosité optimale, pour laquelle les performances de l'électrode sont optimisées. Enfin, le modèle que nous avons développé permet de prédire l'impédance d'une électrode poreuse en fonction de son état de charge. Une ultime partie de l'étude a consisté à utiliser ce modèle pour ajuster les spectres d'impédance expérimentaux. Dans cette optique, nous avons déterminé la densité de courant d'échange et le coefficient de diffusion du lithium au sein de la poudre de graphite grâce à la technique de la microélectrode à cavité. En utilisant ces paramètres, nous avons pu confronter le modèle aux spectres d'impédance expérimentaux obtenus sur des cellules symétriques graphite/graphite.

Mots-clés : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique, Modélisation, Batterie Li-ion, Microélectrode à cavité

Kinetic Modelling of the Electrochemical Impedance Spectroscopy of Li-ion Cells

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is a powerful technique for characterizing electrochemical system. The interpretation of EIS spectra performed on Li-ion batteries can be however tedious because these systems are composed of porous composite electrodes in contact with a complex electrolyte. A way to improve the interpretation of these impedance data is to use modelling. Most of the time, the modelling of EIS is limited to the use of Electrical Equivalent Circuits (EEC) but the link between EEC and the physicochemical processes is hard to establish. However, in the 60s, Newman's group developed a model for porous battery electrodes, which describes the whole battery system taking into account physicochemical phenomena occurring in the composite electrodes. Based on their work and on the works already performed on the modelling of EIS, we developed an analytical solution for EIS by linearizing all the equations of the Newman's model. The model obtained traduces directly the physical phenomena occurring inside the porous electrodes which will greatly help to interpret the impedance spectra, thus, enabling to study the impact of geometrical parameters (such as the thickness of the porous electrode, the porosity, etc.) or the impact of kinetic and transport parameters (such as the exchange current density, diffusion coefficients, etc.) on the EIS response. We also studied how an insulating layer forming around the particles of active material (the so-called Solid Electrolyte Interphase, SEI) influenced the impedance response of the porous electrode. We were able to determine the origin of the different time constants observed on the EIS diagrams. We also introduced the concept of optimal porosity, which corresponds to a porosity for which the performance of the battery is optimized. Finally, the model we developed allows to predict the impedance of a porous electrode depending on its state of charge. In the last part of our work, the fit of experimental impedance spectra with our model was performed. We thus determined the exchange current density and the diffusion coefficient of graphite powder thanks to the cavity microelectrode technique. Using these parameters, we have been able to compare the model to experimental impedance spectra obtained on graphite symmetric cells,

Key words: Electrochemical Impedance Spectroscopy, Modelling, Li-ion battery, cavity microelectrode,

ANNEXE



ANNEXE 1

Grâce à une collaboration avec un laboratoire de Sorbonne Université, le Laboratoire des BioMolécules (LBM), nous avons la possibilité d'accéder à un montage expérimental permettant de faire des mesures électrochimiques à l'échelle micrométrique. En effet, ils utilisent leur montage pour faire des observations et des mesures électrochimiques sur des cellules organiques de taille micrométrique, sur des globules rouges etc.

Leur banc expérimental est le suivant :

Un microscope est placé sur une table montée sur cousins d'air. Les cousins d'air permettent de réduire au maximum les vibrations causées par les éléments extérieurs comme le métro qui passe en dessous de l'université. La table quant à elle s'ajuste automatiquement. Le microscope est placé dans une cage de Faraday afin de limiter l'influence des champs extérieurs. Au niveau de l'oculaire du microscope, on y place la cellule de travail comme le montre la Figure A1.1a. Cette cellule est composée d'une armature métallique sur laquelle sont collées deux plaques de verres (Figure A1.1b). L'électrolyte est introduit à l'aide d'une micropipette entre ces deux plaques et par capillarité, il va y être piégé. Ensuite, de chaque côté de la cellule sont placées une micropipette et une microélectrode en acier qui peuvent être déplacées à l'aide d'un micromanipulateur (Figure A1.1c et Figure A1.1d). La micropipette est préalablement remplie d'électrolyte. Cette micropipette, comme le montre la Figure A1.1e, va permettre d'aspirer et de sélectionner une particule. L'aspiration est possible grâce à un jeu de pression en amont. Une fois la particule aspirée et piégée, il suffit de déplacer l'électrode de travail pour rentrer en contact avec la particule.

Cependant, ce dispositif expérimental, bien qu'il soit très prometteur, possède quelques problèmes :

- Tout d'abord, l'ensemble « table + microscope » est très volumineux. De ce fait, transférer ce dispositif en boîte à gants ou en sac à gants relève de l'impossible. Nous pourrions nous limiter au microscope mais les vibrations induites par l'extérieur ou par la boîte à gants ne nous permettraient pas d'établir un contact continu entre la microélectrode et la particule de matériau actif.

- Au cours de différentes expériences que nous avons pu effectuer, nous avons pu constater que l'évaporation de l'électrolyte était un phénomène limitant. En effet, la lumière éclairant la cellule expérimentale est très proche ce qui a tendance à accélérer l'évaporation de l'électrolyte. Ainsi, pour chaque expérience, nous sommes limités dans le temps.
- Les plaques de verres utilisées au niveau de l'armature métallique sont fixées à l'aide de résine. Or, cette résine ne résiste pas à nos électrolytes organiques. Ainsi, l'ensemble a tendance à s'effondrer, ce qui ne permet pas d'avoir des conditions sereines d'expérimentations.

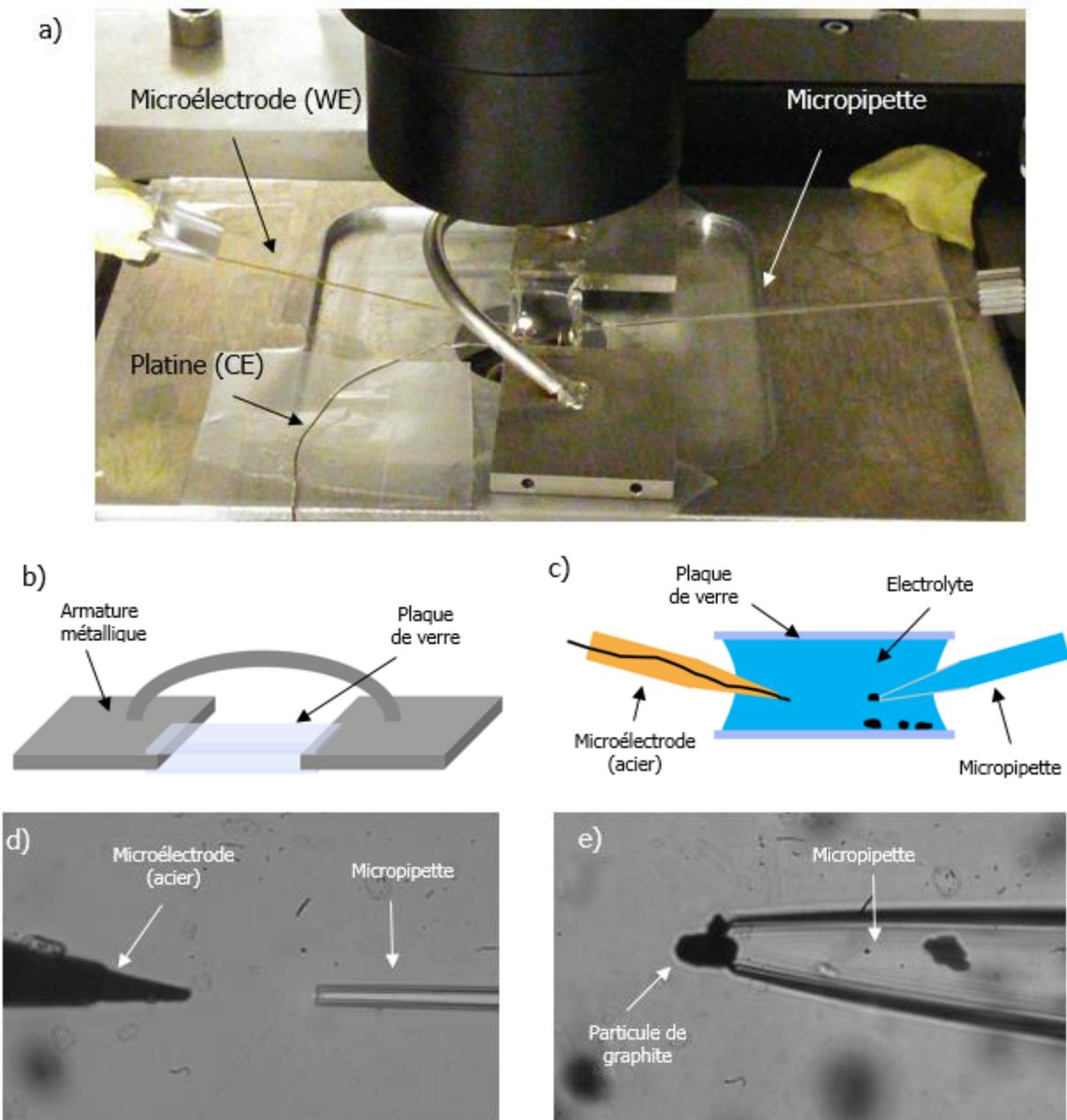


Figure A1.1. (a) Dispositif expérimental ; (b) Armature métallique utilisée ; (c) Représentation schématique du principe de fonctionnement du dispositif expérimental ; (d) Image obtenue à l'aide du microscope optique (grossissement x60) de la microélectrode en acier et de la micropipette ; (e) Image obtenue à l'aide du microscope optique (grossissement x 120) où une particule de graphite est piégée par la micropipette