



HAL
open science

Compréhension des phénomènes de “ cross-talking ” au sein des accumulateurs Li-ion

Guillaume Portalis

► **To cite this version:**

Guillaume Portalis. Compréhension des phénomènes de “ cross-talking ” au sein des accumulateurs Li-ion. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT : 2020SORUS001 . tel-02953064

HAL Id: tel-02953064

<https://theses.hal.science/tel-02953064>

Submitted on 29 Sep 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.



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Opérée au sein de :

Sorbonne Université

École Doctorale 388

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre

Spécialité de doctorat : Électrochimie

Discipline : Chimie physique

Soutenue publiquement le 04/02/2020, par :

Guillaume PORTALIS

Compréhension des phénomènes de « cross-talking » au sein des accumulateurs Li-ion

Devant le jury composé de :

Christel LABERTY-ROBERT

Professeure, Sorbonne Université / Laboratoire de Chimie de la
Matière Condensée de Paris (LCMCP)

Présidente

Claude GUÉRY

Professeure, Université de Picardie Jules Verne / Laboratoire de
Réactivité et Chimie des Solides (LCRS)

Rapporteuse

Guy DENUAULT

Professeur, Université de Southampton

Rapporteur

Vincent VIVIER

Directeur de recherche, Sorbonne Université / Laboratoire des
Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE)

Directeur de thèse

Bernard SIMON

Ingénieur recherche, Département de la Recherche / SAFT Bordeaux

Co-Directeur de thèse

*À mon meilleur ami d'enfance Antoine Gillet, parti s'envoler vers des horizons inconnus d'un
autre monde, en poursuivant sa passion.
Puisses-tu voler en paix, mon frère.*

**Compréhension des phénomènes de
« cross-talking » au sein des
accumulateurs Li-ion**

par

Guillaume PORTALIS

Remerciements

Je tiens, tout d'abord à remercier l'entreprise Saft qui a initié ce projet et l'a rendu possible en s'alliant avec le laboratoire LISE. Un grand merci, donc, à Patrick Bernard, directeur de la recherche de Saft Bordeaux et à François Huet puis Hubert Perrot, directeurs du laboratoire LISE, pour m'avoir accueilli, respectivement, au sein du centre de recherche de Saft à Bordeaux et au sein des locaux du laboratoire LISE à Paris.

J'exprime ma profonde gratitude à Vincent Vivier, directeur de recherche au LISE, qui a accepté d'être mon directeur de thèse. Vincent a su être présent dans les moments opportuns, m'a guidé et m'a apporté sagesse et un grand soutien pendant ces 3 années, qui ont donc été très enrichissantes pour moi, tant sur le plan professionnel qu'humain.

Merci infiniment à Bernard Simon, ingénieur recherche à Saft Bordeaux, qui m'a encadré tout au long de ce projet. Bernard s'est rendu disponible à chacun de mes retours à Bordeaux pour m'apporter ses connaissances au point de faire surchauffer ma tête. Ses conseils et suggestions m'ont été d'une aide précieuse, surtout lors des périodes de « rush ».

A eux deux, ils m'ont non seulement apporté d'énormes connaissances scientifiques mais m'ont également aidé à me forger un trait de caractère professionnel. En cela, je leur suis éternellement reconnaissant.

Un immense merci à Christel Laberty-Robert, pour avoir présidé mon jury de thèse, à Claude Guéry et Guy Denuault pour avoir rapporté ce mémoire. Je les remercie d'avoir accepté de prendre part à mon jury et d'avoir soigneusement étudié mes travaux de recherche. Merci enfin pour les discussions que nous avons pu avoir lors de la soutenance, qui me permettront d'aborder mes prochains travaux de recherche avec un regard nouveau.

Je suis très reconnaissant à toutes les personnes qui m'ont aidé dans mes recherches au sein des laboratoires. Je tiens donc à remercier, côté LISE d'une part, Axel pour l'élaboration de cellules et dispositifs expérimentaux précis, Françoise et Stéphanie pour leur savoir-faire en microscopie électronique à balayage, Florence pour son aide en revêtements exotiques de matériaux, Suzanne pour ses connaissances en spectroscopie Raman, Polina, Sofia et Patrick pour m'avoir permis de réaliser des mesures pointues par spectrométrie à décharge lumineuse dans leurs locaux de Chimie Paristech et à Horiba (Palaiseau), Daniel pour sa disponibilité et ses conseils en montages électriques, ainsi que Mireille pour son soutien lors de la gestion de la boîte à gants, pour ses discussions scientifiques et pour ses histoires sur ses lieux de vacances paradisiaques. D'autre part, côté Saft, je remercie Michel et Jean-Pierre pour leurs anecdotes aussi intéressantes qu'hilarantes

et pour m'avoir épauler dans les moments de doutes, Olivier G. pour son expertise en analyse par fluorescence des rayons X, Olivier H. et Michaël pour leurs bonnes humeurs et le partage des potentiostats, même dans les moments les plus critiques, et Estelle pour avoir permis une belle avancée dans la compréhension des matériaux d'électrodes qu'elle a mis en forme.

Ces 3 années n'auraient pas été aussi agréables sans l'armée des doctorants et stagiaires que j'ai eu l'opportunité de connaître. Merci donc à David pour ta solidarité et nos délires qui ne font rire que nous, à Marie pour ta bonne humeur et nos fous rires au sein de ce trio, à Maurilio pour ta gentillesse et ton innocence qui ouvre l'esprit, à Salvador pour ton côté « geek » qui me reposait l'esprit et m'a même servi pour la thèse, à Simon pour m'avoir initié aux bars de Paris, à Antoine pour avoir partagé tes moments de décompression très entraînants, à Nesrine, Salma et Mahdi pour votre gentillesse et votre optimisme sans limite, à Élise pour ta gaieté inépuisable, à Wanli pour m'avoir motivé à de nombreuses reprises, et à Nicolas pour ton dynamisme infatigable et ton soutien lors des longues journées intenses à Saft. Au sein d'une 2^{ème} « vague » de non-permanents, je tiens à remercier Antonin pour ton énergie débordante, tes délires et ton accompagnement jusqu'à la (presque) toute dernière minute de ma journée/soirée de soutenance, à Sophie pour nos moments de bavardages et confidences, à Julien pour m'avoir fait prendre conscience qu'aller plus loin que moi dans les blagues, c'était possible, à Lin pour ton sourire communicatif, à Ines et Oumaïma pour vos punchlines incontrôlables, à Zakaria pour ton renfort durant les quelques samedis au laboratoire, à Gabriel pour ton incroyable culture historique et géographique, à Constance pour m'avoir suivi dans mes moments de folie, à Alice et Aja pour m'avoir fait confiance et pour votre joie qui a ravivé la cohésion au sein du laboratoire.

Il m'est impossible d'oublier Loubna qui a accepté de me prendre sous son aile en tant que stagiaire à Saft, il y a 4 ans, et qui a été le précurseur de cette aventure. Je lui suis donc profondément reconnaissant ainsi qu'à Erwan pour m'avoir écouté dans mes réflexions d'avenir et m'avoir aiguillé sur cette thèse. Merci également à Cécile et Patrick pour avoir cru en moi et m'avoir choisi comme candidat pour ce projet.

Finalement, je tiens à remercier du fond du cœur mon entourage proche. L'immense soutien quotidien de mes parents m'a permis d'avancer et d'arriver jusqu'ici en un seul morceau. Mention spéciale à mon petit frère qui a bien voulu héberger son parasite de grand frère pendant plusieurs semaines, lors des déplacements sur Bordeaux. Sans lui, le déroulement de ce projet n'aurait pas été aussi fructueux.

Merci à toi mon cœur, pour m'avoir apporté confiance et sérénité et pour avoir été présente dans les moments difficiles comme dans les plus importants pour moi. Ta franchise, ta sincérité mais aussi ta douceur et ton amour, me font un bien fou et m'inspirent quotidiennement. Je ne le dirai jamais assez : j'ai énormément de chance de t'avoir. Je t'aime.

Un grand merci à toutes celles et ceux que j'ai côtoyés durant ces 3 années et avec qui j'ai pu échanger, à Saft comme au LISE. Cette aventure ne m'aurait pas été aussi bénéfique professionnellement ni humainement, sans vous.

Titre

Compréhension des phénomènes de « cross-talking » au sein des accumulateurs Li-ion

Résumé

Les mécanismes de dégradation dans les accumulateurs Li-ion lors de leur vieillissement sont nombreux. Parmi ceux-ci, un phénomène spécifique au système LiFePO_4 (LFP)/graphite s'installe lors du fonctionnement en cyclage de la batterie : c'est le « cross-talking ». Le matériau LFP se dissout et les espèces Fe^{2+} migrent vers le graphite pour se réduire et former des dépôts de fer dans sa couche protectrice (SEI). Cette pollution s'accompagne d'une perte linéaire de capacité de stockage lors du cyclage et diminue donc la durée de vie de la batterie.

La méthodologie utilisée dans ce travail repose sur le vieillissement accéléré d'accumulateurs LFP/graphite au format bouton et sur la caractérisation des matériaux et des processus électrochimiques par la technique non destructive de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Cette approche constitue une étape préliminaire de l'étude du vieillissement car il est nécessaire de comprendre les mécanismes en jeu au niveau de chaque électrode.

Différentes études ont donc été réalisées, dans une première partie, afin d'attribuer les signaux enregistrés par SIE pour chaque matériau d'électrode à leurs caractéristiques physico-chimiques. Dans une seconde partie, le suivi des performances et des propriétés des accumulateurs lors de cyclages a été effectué. Grâce aux investigations préalablement menées par SIE, nous avons pu caractériser la détérioration des propriétés de l'électrode de graphite et de sa SEI par le cross-talking dès le début du cyclage de l'accumulateur. Nous avons aussi montré que ce phénomène est thermiquement activé avec des dégradations plus importantes à l'issue de cyclages à températures élevées.

Mots-clés

Stockage d'énergie ; Batterie ; Lithium-ion ; Cross-talking ; Vieillissement en cyclage ; Spectroscopie d'impédance électrochimique

Title

Investigation of “cross-talking” phenomenon within Li-ion batteries

Abstract

Many different degradation mechanisms can occur during the ageing of Li-ion batteries. Among them, a particular phenomenon takes place within the LiFePO_4 (LFP)/graphite system during battery cycling operation, namely the “cross-talking”. The LFP material dissolves and the Fe^{2+} species migrate toward the graphite electrode and then reduce to form iron deposits in its protective layer (SEI). This poisoning entails a linear storage capacity fading during cycling and therefore reduces the life of the battery.

The methodology used in this work bears on accelerated ageing tests carried on LFP/graphite coin cells and also relies on the characterization of the electrodes materials and the electrochemical processes thanks to a non-destructive technique, namely the electrochemical impedance spectroscopy (EIS). This approach is a preliminary step in the study of aging because it is necessary to understand the mechanisms at stake at each electrode.

As a first step, several studies have been carried out in order to attribute the obtained EIS signals for each electrode material to their physico-chemical properties. In a second part, the performance and properties of accumulators during cycling were investigated. Thanks to the studies previously carried out by EIS, we were able to characterize the deterioration of the properties of the graphite electrode and its SEI due to the cross-talking from the early stage of the battery cycling. We have also shown that this phenomenon is thermally activated with greater degradation following high-temperature cycling.

Keywords

Energy storage ; Battery ; Lithium-ion ; Cross-talking ; Cycling ageing ; Electrochemical impedance spectroscopy

Table des matières

	Page
Introduction	1
Chapitre 1	
État de l'art	5
I Technologie Lithium-ion	5
I.1 Généralités	5
I.2 Principe de la batterie	7
II Électrodes poreuses	9
III Matériaux d'électrodes	10
III.1 Électrode positive	11
III.2 Électrode négative	18
IV LFP : électrode positive	24
IV.1 Propriétés générales	24
IV.2 Améliorations de la conductivité électronique intrinsèque	26
IV.3 Caractérisations locales	27
V Graphite : électrode négative	28
V.1 Structure lithiée	29
V.2 Phases/stades de lithiation	29
VI La Solid Electrolyte Interphase	31
VI.1 Principe et importance	31
VI.2 Caractéristiques et propriétés	31
VI.3 Formation	33
VI.4 Structure et composition	35
VI.5 Influence du substrat carboné	36
VI.6 Recherche d'optimisation de la SEI	37
VI.7 Récapitulatif	38
VI.8 Évolution en cyclage	39
VII Le Phénomène de « cross-talking »	39
VII.1 Principes	39
VII.2 Améliorations apportées	41

VIII	Système complet LFP/C _{gr}	42
	VIII.1 Équilibrage	42
	VIII.2 Dégradations générales	43
	VIII.3 Dégradation de l'électrode négative	44
	VIII.4 Dégradation de l'électrode positive	46
	VIII.5 Dégradation du système complet LFP/C _{gr}	46
	VIII.6 Récapitulatif des dégradations en cellule complète	48
IX	Plan d'études	49
Chapitre 2		
Spectroscopie d'Impédance Electrochimique 51		
I	Principe	51
	I.1 Intérêt	52
	I.2 Représentations	52
II	Acquisition des spectres d'impédance	54
	II.1 Systèmes symétriques	54
	II.2 Systèmes 3 électrodes avec référence	54
III	Modélisation	57
	III.1 Circuit de Randles	57
	III.2 Diffusion	58
	III.3 Modèle de la ligne de transmission (TLM)	61
IV	Exploitation des spectres d'impédance	66
	IV.1 Utilisation des CEE	66
	IV.2 Interprétations des signaux	66
	IV.3 Signaux connus	67
Chapitre 3		
Matériaux, systèmes et techniques expérimentales 69		
I	Matériaux et systèmes	69
	I.1 Électrodes d'études	69
	I.2 Systèmes d'accumulateurs	72
	I.3 Microélectrode à cavité	78
	I.4 Scanning Probe Microscopy	79
II	Techniques de caractérisations	80
	II.1 Electrochimie générale	80
	II.2 Electrochimie des batteries	81
	II.3 Analyses physico-chimiques	81
	II.4 Résistivité transversale	82
III	Étapes de vie des piles boutons	82
	III.1 Imprégnation	84

III.2	Formation	84
III.3	Cyclage	84
IV	Profils de charge/décharge de LFP et C_{gr}	85
IV.1	Calcul du rapport C_-/C_+	85
IV.2	Profils en charge	87
IV.3	Profils en décharge	87
 Chapitre 4		
Attributions des signaux d'impédance LFP et C_{gr} aux processus électrochimiques		89
I	Signaux du LFP	89
I.1	Contact matériau / collecteur de courant	89
I.2	Diffusion ambipolaire	102
I.3	Impédance du LFP : récapitulatif	108
II	Signal du graphite	108
II.1	Avant et après formation de la SEI	108
II.2	Influence des conditions de formation	109
II.3	Nature du processus	112
III	Conclusion sur les résultats obtenus	115
III.1	Lithium fer phosphate	115
III.2	Graphite	115
 Chapitre 5		
Viellissement des électrodes et cross-talking en cyclage		117
I	Caractéristiques d'études	117
I.1	Courbes de charges/décharges	117
I.2	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	119
II	Importance du rapport quantités d'électrolyte / matière active	119
II.1	SEI instable en formation	121
II.2	Performances en cyclage	122
III	Mise en évidence directe du cross-talking	124
IV	Impact de l'épaisseur / quantité de matière	125
IV.1	Rétentions de capacités	125
IV.2	Évolution de l'impédance	127
V	Analyses post-mortem	135
V.1	Lithium fer phosphate	135
V.2	Graphite	138
VI	Détection du Fe par réduction forcée	146
VII	Conclusion sur les résultats obtenus	149
VII.1	Lors du vieillissement	149
VII.2	Post-mortem	149

Chapitre 6	
Caractérisations locales des électrodes	151
I Microélectrode à cavité	151
I.1 Lithium fer phosphate	151
I.2 Graphite	155
II Scanning Probe Microscopy	158
Conclusions et perspectives	161
Bibliographie	165
Liste des figures	179
Liste des tableaux	183
Annexe	187

Acronymes

F₁EC Carbonate de monofluoroéthylène

BET Mesure de surface spécifique par adsorption d'azote et exploitation par la théorie Brunauer, Emmett et Teller

CEE Circuit Électrique Équivalent

CMC Carboxyméthylcellulose

CPE « Constant Phase Element »

CV « Cyclic Voltammetry » : voltampérométrie cyclique

DEC Carbonate de diéthyle

DMC Carbonate de diméthyle

DMSO Diméthylsulfoxyde

DRX Diffraction des Rayons X

EC Carbonate d'éthylène

EDS « Energy Dispersive Spectroscopy »

EMC Carbonate d'éthyle méthyle

ESH Électrode Standard à Hydrogène

GD-OES « Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy »

GSIE Galvano SIE

HREELS « High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy »

ICP « Inductively Coupled Plasma »

LCO « Lithium Cobalt Oxide » LiCoO_2

LFP Lithium Fer Phosphate LiFePO_4

LiBOB Lithium bis(oxalato)borate

Li-ion Lithium-ion

LTO « Lithium Titane Oxide » $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

MB Butanoate de méthyle

MCMB « Meso Carbon Micro Beads »

MEB Microscope Électronique à Balayage

NCA « Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide » $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$

Ni-Cd Nickel Cadmium

Ni-MH Nickel Métal-Hydrure

NMC « Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide » $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$

NMP N-méthyl-2-pyrrolidone

OCP « Open Circuit Potential » : potentiel de circuit ouvert

PC Carbonate de propylène

PSIE Potentio SIE

PTFE Polytétrafluoroéthylène

PVDF Polyfluorure de vinylidène

SEI « Solid Electrolyte Interphase »

SIE Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

SLFP Super-LFP, référence au mélange de matériaux LFP + NCA

SOC « State Of Charge » : état de charge

SPM « Scanning Probe Microscopy »

THF Tétrahydrofurane

TLM « Transmission Line Model » : modèle de la ligne de transmission

TOF-SIMS « Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry »

VC Carbonate de vinylidène

XPS « X-ray Photoelectron Spectroscopy »

XRF « X-Ray Fluorescence »

Notations

18650 Accumulateur au format cylindrique de 18 mm de diamètre et 65 mm de longueur

26650 Accumulateur au format cylindrique de 26 mm de diamètre et 65 mm de longueur

C/x Valeur de courant nécessaire pour charger/décharger une quantité de charge C en x heures

C_{dc} Capacité de double couche

ΔE Variation de potentiel

ΔH Enthalpie d'activation

ΔI Variation de courant

E_a Énergie d'activation

C_{gr} Carbone sous sa forme allotropique graphite

I Courant

i_c Courant capacitif

i_f Courant faradique

j Nombre complexe

L_d Longueur directe entre les deux extrémités d'un pore

L_r Longueur réelle d'un pore

m Masse

M Masse molaire

A_{pic} Aire de pic d'une voltampérométrie cyclique

N_A Nombre d'Avogadro

ν Vitesse de balayage en potentiel

ω Pulsation

φ Porosité

Q Capacité électrique ou quantité de charge

$Q_{\text{spé}}$ Capacité spécifique

R Constante des gaz parfaits

R_E Résistance d'électrolyte

R_{tc} Résistance de transfert de charge

T Température

τ Tortuosité

V_p Volume d'un pore

V_t Volume total

Z Impédance complexe

Z_f Impédance faradique générale

Z_W Impédance de Warburg



Introduction

En 2016, la consommation mondiale en énergie a été évaluée par l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) à 9,6 milliards de tep (tonnes équivalent pétrole).¹ Les estimations publiées par cette agence, en prenant en compte les politiques déjà existantes sur l'énergie ainsi que les premiers résultats apparus suite aux annonces faites par les gouvernements, prévoient une consommation mondiale de 12 milliards de tep en 2040. La production mondiale d'énergie devra donc passer de 14 (2016) à 18 milliards de tep (2040) pour subvenir à ces besoins (toutes pertes énergétiques entre passage de production à consommation prises en compte). Il s'agit d'une hausse prévisionnelle non négligeable de 25% des besoins avec une hausse de 29% de la production. Cette production d'énergie provient en grande partie de combustibles fossiles (81% en 2016 entre le charbon, le pétrole et le gaz naturel). Bien que l'AIE prévoit une proportion plus importante des énergies nouvelles (biocarburants et déchets, géothermie, solaire, vent, marée, etc...), les combustibles fossiles demeureront la majeure source d'énergie utilisée par l'humanité.

Ainsi, les gouvernements sont de plus en plus conscients de l'enjeu réel du changement climatique et le rôle des gaz à effet de serre engendrés par l'exploitation des combustibles fossiles. De nombreuses initiatives sont lancées pour promouvoir les nouvelles technologies ainsi que les véhicules électriques.² Le stockage de l'énergie se situe au cœur de telles solutions puisque les énergies dites « renouvelables » sont intermittentes pour la plupart. Plusieurs dispositifs de stockage ont alors été développés dont les batteries et plus particulièrement les batteries Li-ion. Leurs propriétés intéressantes leur permettent de couvrir un large domaine d'applications et améliorer la collecte d'énergies issues de l'éolien, du solaire, de géothermie et autres sources « renouvelables ». Ceci contribue à répandre leur utilisation et à construire une économie durable sur le plan énergétique.³

De ce fait, les batteries Li-ion suscitent un intérêt grandissant depuis plusieurs décennies aussi bien auprès des industries que des organismes subventionnaires gouvernementaux. La recherche y est donc très active et en croissance : entre 2010 et 2017, le nombre de publications relatives aux batteries a plus que doublé. En revanche, les principaux objectifs de ces travaux sont restés inchangés : réduire le poids et la taille des batteries, augmenter la durée de vie en cyclage, améliorer ou maintenir la sécurité des dispositifs et minimiser les coûts de fabrication pour des prix plus abordables.² De nombreux domaines scientifiques sont impliqués dans les études menées pour des batteries toujours plus performantes, tels que la science des matériaux (améliorer les matériaux d'électrodes et autres composants), chimie (optimisation de la composition de l'électrolyte), électrochimie (réaction au cœur du fonctionnement) pour la cellule en elle-même mais aussi électronique,

algorithmes et mécaniques pour le pack autonome de batteries, ainsi que le recyclage et la sécurité. Les échanges entre communautés sont donc nécessaires et à favoriser davantage.⁴

La technologie Li-ion suscite de plus en plus d'intérêts pour des systèmes de stockage d'énergie car elle leur procure des capacités électriques importantes et de grandes densités d'énergie et de puissance. De plus, les batteries au Li-ion peuvent fonctionner sur une large gamme de température et possèdent de longues durées de vies calendaires et en cyclage.⁵ Ces caractéristiques répondent très bien aux besoins des applications de transport telles que les véhicules électriques.

Divers matériaux d'électrodes sont employés, notamment pour l'électrode positive. Cependant, l'augmentation de la taille des batteries nécessite un niveau de sécurité plus élevé. Le lithium fer phosphate - LiFePO_4 (LFP) octroie une plus grande sécurité aux batteries en raison de sa stabilité thermique et chimique. Néanmoins, ce matériau interagit avec l'électrode négative de graphite (C_{gr}) en la polluant au niveau de l'interface électrode/électrolyte, réduisant les propriétés de la batterie ainsi que sa durée de vie. Ce phénomène est parfois appelé « cross-talking » car il s'agit d'éléments chimiques échangés entre les deux électrodes. Cet échange indésirable est déclenché par le LFP et a pour conséquence la pollution de la « Solid Electrolyte Interphase », couche protectrice du graphite.

Le but de cette thèse est de comprendre le comportement du cross-talking dans les batteries LFP/ C_{gr} à travers des vieillissements accélérés et des techniques de caractérisations électrochimiques et physico-chimiques. Les résultats obtenus permettront d'appréhender les dégradations dues à ce phénomène sous certaines conditions opératoires.

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE) mise en place conjointement par le Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) de l'université Sorbonne Sciences de Paris et le centre de recherche de l'entreprise SAFT à Bordeaux.

Le corps de ce mémoire est structuré de façon classique en six parties.

Le premier chapitre délimite et explique le sujet de la thèse à travers la description de la technologie Li-ion puis du système étudié. Un état de l'art est dressé afin de rendre compte de la multitude des matériaux élaborés selon l'application visée pour les batteries. Leurs améliorations ont donné naissance à de nouveaux matériaux, rendant la technologie Li-ion toujours plus flexible. Le cross-talking est un phénomène qui concerne non seulement le système étudié dans ce projet mais également d'autres matériaux et technologies.

Le deuxième chapitre est consacré à la modélisation de l'impédance des électrodes étudiées. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont prises en compte pour obtenir des expressions analytiques de l'impédance, selon des modèles bien spécifiques.

Le troisième chapitre regroupe et détaille toutes les conditions expérimentales de ce travail.

Le quatrième chapitre détaille l'investigation menée sur les mesures d'impédance de chaque électrode afin de déconvoluer les signaux et de les attribuer à leurs processus spécifiques. Cette étape permet de mieux comprendre l'action du cross-talking au cours de la durée de vie de la batterie, qui est détaillée au chapitre suivant.

Le cinquième chapitre présente les résultats obtenus par différentes techniques (électrochimiques

ou non) pendant et à l'issue des vieillissements accélérés des accumulateurs pour le système d'électrode étudié. Diverses dégradations sont relevées telles que la perte de capacité de stockage d'énergie, la dégradation des matériaux et l'altération de leurs compositions et des processus électrochimiques mis en jeu. Ces changements sont causés notamment par le cross-talking, phénomène indésirable et dont l'effet est exacerbé à hautes températures et dans les accumulateurs au format bouton.

Le sixième chapitre s'intéresse à l'étude des propriétés électrochimiques des matériaux actifs purs utilisés dans les électrodes des batteries. Des analyses locales sont également réalisées pour étudier les hétérogénéités de fonctionnement des électrodes. Ce court chapitre est un complément à la compréhension des comportements des matériaux étudiés et des processus électrochimiques mis en évidence dans les chapitres précédents.

État de l'art

I Technologie Lithium-ion

I.1 Généralités

C'est en 1991 qu'a été commercialisée la toute première batterie Li-ion par la compagnie Sony. A partir de ce moment, les recherches se sont multipliées sur cette technologie de batteries, au détriment des technologies Nickel Métal-Hydrure (Ni-MH) et Plomb-Acide qui montrent de faibles densités d'énergies en tant qu'accumulateurs.

La technologie Li-ion tire son nom du fait que le stockage d'énergie et sa restitution reposent sur des déplacements d'espèces de Li au sein de la batterie. Les réactions en jeu sont des réactions d'intercalations, qui garantissent une grande durée de vie car les changements de forme au cours de la charge/décharge sont minimales. Le choix du porteur de charges s'est donc naturellement porté sur le lithium pour plusieurs raisons^{2,3} :

- Le fort pouvoir réducteur du lithium avec un potentiel standard de $-3,041$ V *vs* ENH (électrode normale à hydrogène). Les forces électromotrices des batteries Li-ion sont alors élevées car les fenêtres de potentiels d'utilisation des électrolytes organiques sont, en général, larges.
- Le lithium est le troisième élément le plus léger. Les batteries Li-ion possèdent donc de fortes capacités massiques d'énergie, faisant d'elles les systèmes de choix pour les applications mobiles telles que les véhicules électriques, les applications spatiales et la téléphonie portable.
- La diffusion ionique dans les électrodes solides lors de l'intercalation et la désintercalation étant souvent l'étape cinétiquement limitante, l'ion Li^+ avec l'un des rayons ioniques les plus faibles, offre un énorme avantage à la technologie avec des hauts coefficients de diffusion et octroie de hautes densités d'énergies et de puissance aux batteries. Bien que les cations multivalents permettent un transport plus important de charge par ion, leurs mobilités sont réduites. En effet, plus l'espèce est grande, plus elle déforme le réseau lors de l'insertion qui induit d'importantes contraintes mécaniques.

Ces caractéristiques placent les accumulateurs électrochimiques Li-ion à un niveau intermédiaire en termes de puissance et énergie spécifiques (figure 1.1). Les différentes technologies des systèmes de stockage (plomb-acide, Ni-MH, Ni-Cd et Li-ion) libèrent d'autant moins d'énergie qu'ils sont sollicités sur un temps court⁴ en raison de limitations cinétiques inhérentes aux matériaux et composants utilisés dans les systèmes. Les super-condensateurs sont très performants en puissance mais

très limités en énergie disponible alors que les réactions de combustions proposent les meilleures caractéristiques à la fois en puissance et en énergie. Comme alternative, les accumulateurs électrochimiques rivalisent en puissance avec les systèmes thermiques mais leur énergie spécifique disponible reste encore un ordre de grandeur inférieur.

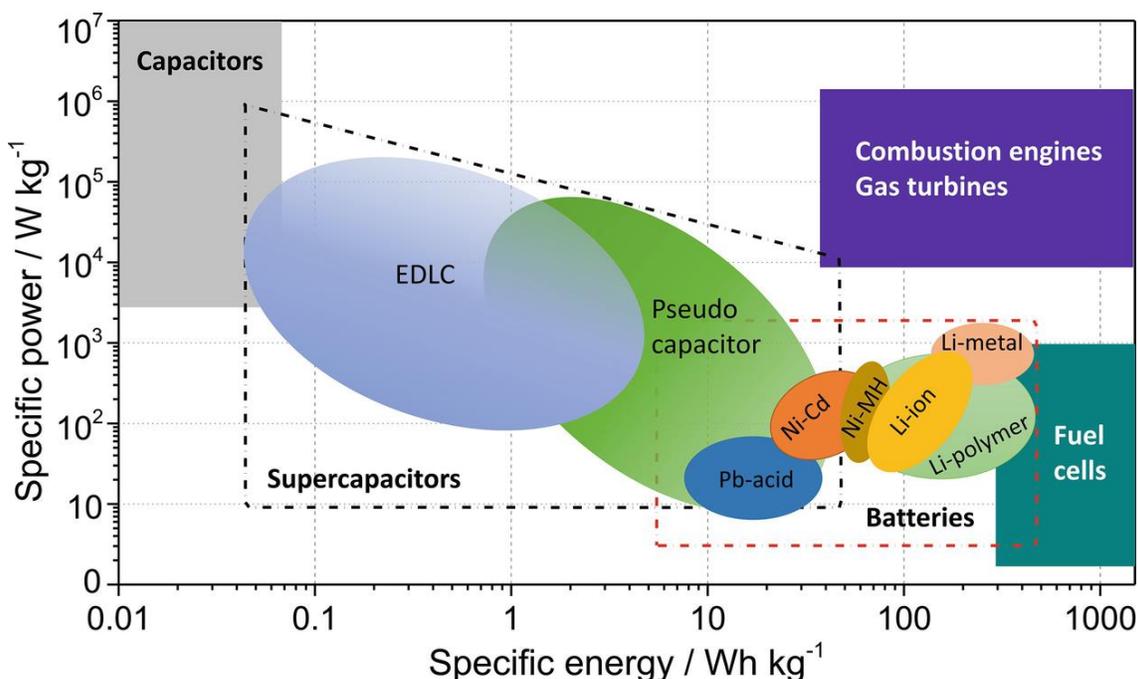


FIGURE 1.1 – Diagramme de Ragone : caractéristique puissance - énergie spécifique de différents systèmes de stockage électrochimiques et systèmes thermiques à combustion interne.⁶

Par exemple, une voiture à propulsion thermique consommant 6 L/100 km en moyenne consommerait environ 120-140 kWh d'énergie pour effectuer 800 km.⁴ Les meilleurs accumulateurs (caractéristiques de sécurité prises en compte) sont capables de fournir environ 200 Wh/kg. La masse du système complet à embarquer serait donc au minimum de 600 kg, soit un surpoids et un coût prohibitifs. En plus si le poids total augmente, l'énergie nécessaire pour parcourir la même distance également.

Une solution est alors d'améliorer la capacité spécifique en modifiant la nature des matériaux actifs. Cependant, il faut adopter des stratégies bien particulières et spécifiques au système choisi selon que le matériau à changer est la positive et/ou la négative car l'impact ne sera pas le même sur l'accumulateur complet. En effet, on observe une non-linéarité et une non équivalence entre la capacité des matériaux électro-actifs et la capacité de l'accumulateur Li-ion. Ceci est dû à la complexité du système complet, dans lequel les matériaux ont besoin de tout un environnement pour fonctionner de manière optimale. Ces matériaux et cet environnement sont présentés dans les sections suivantes.

I.2 Principe de la batterie

a) Constituants de la cellule électrochimique

Une batterie est composée de plusieurs cellules électrochimiques, elles-mêmes constituées de plusieurs éléments, comme l'illustre la figure 1.2.

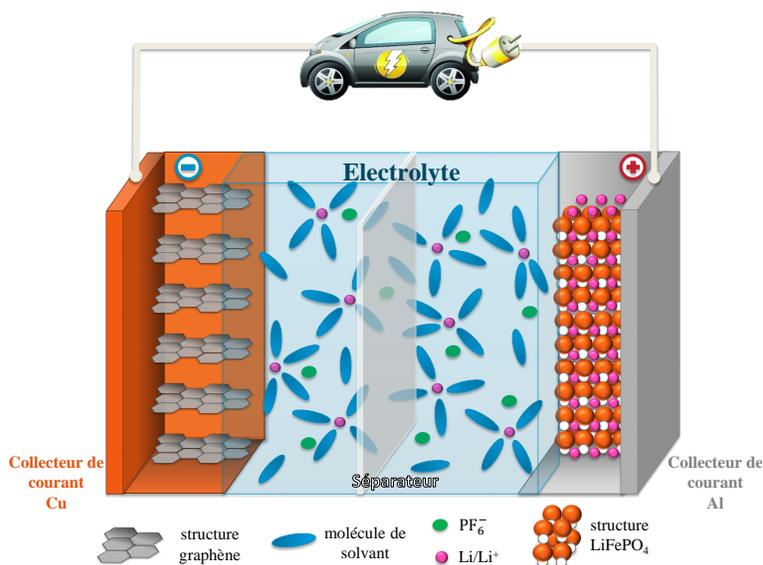


FIGURE 1.2 – Vue en éclaté d'une cellule électrochimique LFP/C_{gr}.
Figure inspirée des travaux de Kang Xu.⁷

Les éléments constitutifs d'une cellule électrochimique de batterie Li-ion LFP/C_{gr} sont les suivants :

- une **électrode négative** en **graphite** (C_{gr}) déposée sur un collecteur de courant en cuivre. Elle est la structure hôte du lithium qui vient s'insérer (se réduire) pendant la charge et se désinsérer (s'oxyder) pendant la décharge. Le cuivre est utilisé ici car ce matériau est très bon conducteur électronique et ne réagit pas avec le Li aux potentiels de fonctionnement du graphite lithié.
- une **électrode positive** en **phosphate de fer lithié** (LiFePO₄) déposée sur un collecteur de courant en aluminium. Elle est la source de lithium qui, à l'inverse, se désinsère (s'oxyde) pendant la charge et s'insère (se réduit) pendant la décharge. L'aluminium est utilisé car moins cher et dense que le cuivre et ne réagit pas aux potentiels de fonctionnement du LFP, à la différence du cuivre.
- un électrolyte liquide contenant un mélange de solvants organiques, des sels de lithium et des additifs organiques.
- un séparateur polymère qui joue le rôle de membrane poreuse perméable aux ions Li⁺ et isolante électronique, ce qui empêche les courts-circuits entre les deux électrodes.

Une électrode comprend généralement plusieurs constituants :

- La **matière active** qui subit les transformations électrochimiques lors de l'insertion/désinsertion du lithium. C'est ce matériau qui stocke l'énergie.
- Du **carbone conducteur** qui améliore le contact électrique entre les particules de matière active et réduit donc l'impédance globale.
- Un **liant polymère** qui permet la cohésion mécanique de l'électrode et son l'adhésion sur le collecteur de courant (propriétés mécaniques nécessaires à la manipulation).

Dans une cellule LFP/C_{gr}, la masse des matériaux d'électrodes ne représentent qu'un peu plus de la moitié de la masse totale (figure 1.3). Il est donc important de réduire la masse des constituants non électroactifs pour optimiser les performances (puissance et énergie spécifiques), réduire le coût de fabrication, améliorer la sécurité, la recyclabilité et minimiser l'impact sur l'environnement.

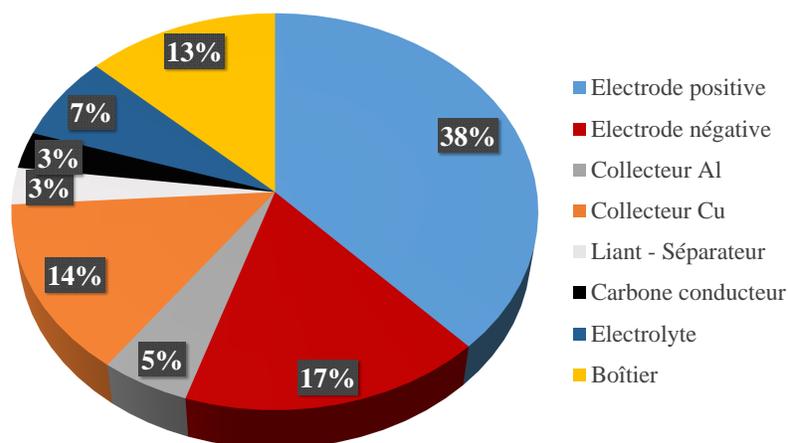


FIGURE 1.3 – Proportions massiques des constituants d'une cellule LFP/C_{gr}.⁴

b) Fonctionnement électrochimique

A l'état initial, le LFP est totalement lithié et le graphite est totalement délithié. Cet état du système correspond à un état de charge de 0% de la batterie, comme présentée sur la figure 1.2. Via une source extérieure au système, un courant est à appliquer afin de déplacer l'équilibre des deux électrodes et commencer à charger la batterie, impliquant alors un jeu de réactions électrochimiques. Simultanément, un départ et une arrivée de lithium ont lieu respectivement au niveau de l'électrode positive et de la négative. Cela s'accompagne de mouvements identiques de la part des électrons qui transitent dans le circuit extérieur à la batterie, contrairement au lithium qui se déplace dans l'électrolyte sous forme d'ions Li⁺. Lors de la charge, l'électrode positive LFP est donc le siège de réactions d'oxydation tandis que l'électrode négative graphite est le siège de réactions de réduction. Les équations 1.1 et 1.2, écrites dans le sens de la charge de la batterie, traduisent ces équilibres

électrochimiques.



Lors de la décharge de la batterie qui est spontanée, contrairement à sa charge, les électrodes subissent les réactions inverses pour retrouver leurs états d'équilibres initiaux. Le LFP et le graphite sont des matériaux d'insertion qui possèdent des sites destinés au lithium au sein de leurs structures cristallographiques. L'électrode positive LFP subit alors des réactions de réduction avec l'insertion des ions Li^+ et des électrons, tandis que l'électrode négative graphite subit les réactions d'oxydation avec la désinsertion des ions Li^+ .

II Électrodes poreuses

Les électrodes à base de matériaux d'insertion sont poreuses, ce qui est le cas du LFP et du graphite (figure 1.4). Cette caractéristique physique augmente la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte, distribue la réaction sur la surface et en profondeur, permettant l'accès à une fraction importante de l'électrode et réduisant la chute ohmique et les limitations par diffusion. De ce fait, les réactions sont facilitées, en particulier celles qui nécessitent une énergie d'activation élevée. C'est donc une structure parfaite pour les matériaux d'insertion.⁸

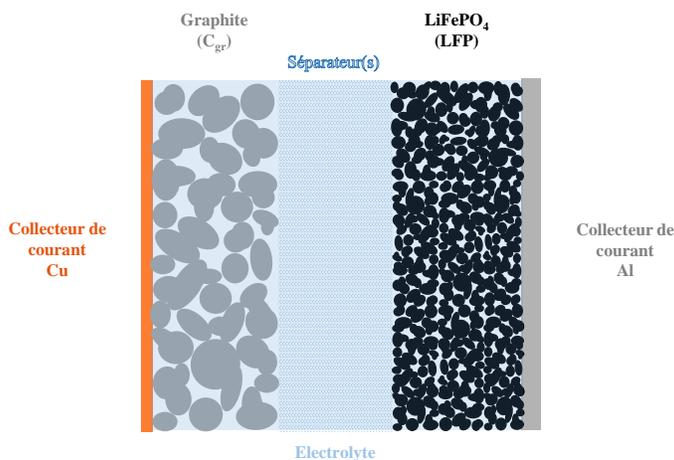


FIGURE 1.4 – Illustration de la structure poreuse du système compact LFP/C_{gr}.

La morphologie des électrodes doit être optimale pour les réactions mises en jeu dans les processus. Notamment, la porosité joue un rôle majeur dans le contrôle du flux d'électrolyte à travers l'épaisseur de l'électrode. Mais la porosité ne doit pas être trop importante. Par exemple, une électrode négative en graphite avec une surface spécifique trop élevée provoque une augmentation rapide de la chaleur générée. La tortuosité est une composante dans la résistance ionique (fonction

de l'épaisseur et de la porosité) et l'augmente. La porosité φ est définie comme le rapport entre le volume cumulé des pores V_p (soit des espaces vides entre les solides) sur le volume total du matériau d'électrode V_t (équation 1.3). La tortuosité τ se définit comme le rapport entre le chemin L_r à parcourir par les ions d'un bout à l'autre du pore sur la distance directe L_d entre ses deux extrémités (équation 1.4).

$$\varphi = \frac{V_p}{V_t} \quad (1.3)$$

$$\tau = \frac{L_r}{L_d} \quad (1.4)$$

Les distributions de courant et de potentiel dans l'épaisseur sont impactées par ces deux grandeurs. La conductivité ionique, la vitesse de réaction et la diffusion dans l'épaisseur de l'électrode poreuse sont des paramètres déterminants mais aussi difficiles à estimer expérimentalement. La plupart des pores doivent être interconnectés afin de créer un chemin continu pour assurer un flux d'électrolyte depuis la solution en passant par l'épaisseur du film d'électrode jusqu'au collecteur de courant. Ainsi, la distribution des tailles de pores dans l'épaisseur de l'électrode est un paramètre de conception pour optimiser les performances de l'électrode.⁸

Des modèles ont été élaborés pour les électrodes poreuses, notamment pour interpréter les courbes de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), ce qui fait l'objet du chapitre 2.

III Matériaux d'électrodes

Les divers constituants des batteries Li-ion (matériaux des électrodes et composants de l'électrolyte) présentent de nombreuses interfaces qu'il est nécessaire de contrôler pour parvenir à des performances optimales.⁴ De multiples combinaisons sont possibles pour donner naissance à de nouveaux systèmes mais cela implique de nombreuses contraintes d'adaptabilité et de compatibilité, ce qui explique le faible nombre de technologies différentes industrialisées.

Cependant, les voies d'amélioration des performances des batteries Li-ion n'en sont que plus nombreuses et le très large éventail de matériaux actifs disponibles ou potentiels (entre autres) constitue un avantage indéniable de la technologie Li-ion. On retrouve les preuves de sa grande flexibilité et son adaptabilité dans les diverses applications (médical, spatial, automobile, électronique portable). A titre de comparaison, les batteries Plomb-acide utilisent les mêmes matériaux depuis leur développement en 1859.

Les stratégies générales pouvant être adoptées pour améliorer les propriétés des systèmes électrochimiques sont illustrées sur la figure 1.5. La plupart de ces stratégies participent à l'élaboration de nouveaux matériaux toujours plus variés et sont rendues possibles grâce à 3 degrés de liberté :⁴

— La nature de la réaction : 3 mécanismes existent

- **Intercalation** (Li^+) : insertion dans des sites cristallographiques vides de la structure du matériau qui est maintenue. Fortes réversibilités mais capacités faibles, faibles variations

volumiques. Toutes les batteries Li-ion actuellement commercialisées fonctionnent selon ce mécanisme à la négative comme à la positive.

- **Conversion** : le matériau est un sel (oxyde, nitrure, sulfure,...) d'un métal de transition totalement réduit par le Li. Fortes capacités, réversibilités moyennes en raison d'un changement de forme localement sauf au 1^{er} cycle mais les technologies associées souffrent d'un fonctionnement en hystérésis dû à ces changements de forme, ce qui a toujours freiné la commercialisation.
- **Alliages** : le Li s'allie à un métal (Si, Sn, Zn, Mg,...). Très fortes capacités mais très faibles réversibilités et très fortes variations volumiques. Ces matériaux ne sont donc pas matures pour des batteries commerciales.

— Large gamme de compositions chimiques.

- Électrode négative : graphite, oxydes métalliques, métaux, hydrures, phosphures. La capacité spécifique de la cellule électrochimique complète est plus facilement modifiable via la négative car la conversion et les alliages sont possibles.
- Électrode positive : oxydes, phosphates, sulfates, mélanges. A défaut de pouvoir réaliser des réactions de conversion et d'alliage sur la positive, le potentiel de fonctionnement de la cellule électrochimique complète est modifié via la positive.

— La texture, la morphologie et la taille de grains des matériaux (les nano-matériaux ont offert des possibilités réactionnelles nouvelles).

III.1 Électrode positive

Dans les batteries Li-ion, l'électrode positive est le matériau hôte source des ions Li^+ , composé de chalcogénures métalliques, d'oxydes de métaux de transition ou de composés polyanioniques. Plusieurs structures cristallines sont utilisées : lamellaire, spinelle, olivine et tavorite (figure 1.6).

Historiquement, pour les premiers matériaux positifs utilisés en batterie lithium TiS_2 et TaS_2 ^{9,10}, le principe de fonctionnement repose sur des mécanismes d'intercalation du Li, réversibles grâce à de faibles variations volumiques de leurs structures cristallines. Leurs structures sont de type lamellaire (figure 1.6.a) avec des alternances ordonnées de feuilles de Ti et S pour TiS_2 , faisant d'elle la plus ancienne des structures pour le Li-ion. Ce matériau a été associé avec du Li métal ou un alliage Li-Al comme électrode négative et commercialisé par Exxon, fin des années 1970 pour une densité d'énergie de 280 Wh/L (130 Wh/kg).¹¹ Mais ces batteries ont vite été restreintes à cause de leur faible tension (2 V), malgré une capacité spécifique élevée de TiS_2 (240 mAh.g⁻¹) et une bonne durabilité en cyclage. De plus, TiS_2 est dangereux en conditions ambiantes à cause de dégagement de H_2S en contact avec l'humidité. Ce matériau était généralement élaboré à l'état délithié et il fallait donc avoir recours à une électrode négative en Li métal pour permettre la formation de l'état lithié LiTiS_2 . Enfin, l'électrolyte utilisé à base du sel LiClO_4 réactif (perchlorate) et le lithium métallique comme électrode négative sont des facteurs de sécurité et de stabilité très mauvais. D'autres matériaux similaires ont été étudiés en parallèle :¹² TiS_3 avec une réversibilité partielle due



FIGURE 1.5 – Stratégies générales pour l'amélioration des performances des cellules électrochimiques Li-ion : a) réduction des dimensions des matériaux actifs, b) formation des matériaux composites formant l'électrode, c) dopage et fonctionnalisation, d) contrôle de la morphologie des particules, e) formation de revêtements ou de coquilles autour des matériaux actifs, f) modification de l'électrolyte.³

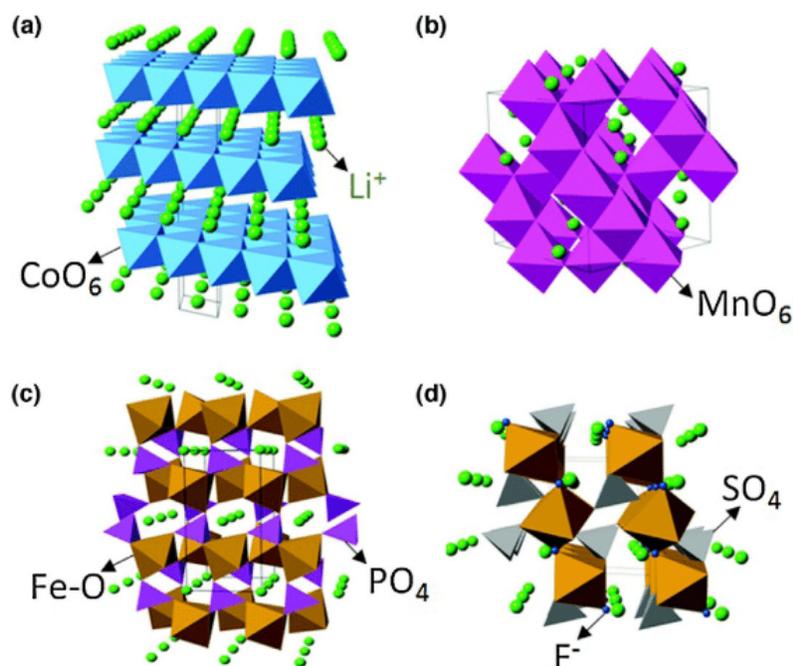


FIGURE 1.6 – Structures cristallines de matériaux d'électrodes positives représentatives : structure (a) lamellaire (LiCoO_2), (b) spinelle (LiMn_2O_4), (c) olivine (LiFePO_4) et (d) tavorite (LiFeSO_4F).³

à des changements structuraux et NbSe_3 qui présente un comportement électrochimique réversible.

La recherche s'est alors concentrée sur les oxydes de métaux de transition et les polyanions plutôt que sur les chalcogénures en raison de leurs potentiels de fonctionnement plus élevés, menant à des forces électromotrices et à des capacités de stockage d'énergie plus élevées.

a) « Lithium Cobalt Oxide » (LCO)

La première utilisation du LCO (LiCoO_2) a d'abord été à hautes températures (400-450°C)¹³ avant de pouvoir le faire fonctionner dans des conditions normales, équivalentes à celles d'aujourd'hui.¹⁴ De structure lamellaire similaire à celle de TiS_2 , il a l'avantage d'être stable en conditions ambiantes vis-à-vis de l'humidité, caractérisé par des potentiels élevés de lithiation (3,5-4 V *vs* Li^+/Li), une auto-décharge faible et de bonnes performances en cyclage. Sa capacité théorique jusqu'à délithiation complète est de 274 mAh.g⁻¹ mais nécessite de faire monter le matériau jusqu'à 5V *vs* Li^+/Li pour totalement le délithier et récupérer la totalité de cette capacité. Cela déstabilise le matériau par distorsion de la maille cristallographique et décompose différents constituants de l'électrolyte, induisant des pertes irréversibles de capacité à chaque cycle.¹⁵ En réalité, la capacité pratique qu'il est possible d'extraire et d'insérer à nouveau vaut pour la moitié de la capacité totale disponible, ce qui reste acceptable (environ 140 mAh.g⁻¹). Enfin, à l'opposé de TiS_2 , le LCO est synthétisé à l'état lithié, ce qui offre une plus grande liberté quant aux choix du matériau de l'électrode négative qui n'est plus utilisée comme source de Li pour la positive.

En revanche, en plus d'être un matériau à coût élevé en raison du coût du Co, le LCO possède une faible stabilité thermique.¹⁶ En cas de point chaud, il est sujet à l'emballement thermique comme tous les matériaux de cette catégorie.¹⁷ Bien que la stabilité thermique d'une batterie puisse être contrôlée par des facteurs indépendants des matériaux en eux-mêmes tels que l'architecture des cellules et leurs tailles, le LCO s'emballe autour de 200°C, température facilement atteignable localement en cas de court circuit ou de surcharge.

b) « Lithium Nickel Oxide » (LNO)

De structure lamellaire similaire à celle du LCO, le LNO (LiNiO_2) est introduit en 1954 où il est synthétisé et isolé pour la première fois¹⁸ puis testé électrochimiquement en 1985 par Thomas et al.¹⁹ Ce qui en fait un matériau très étudié est son plus faible coût par rapport au LCO, le Ni étant meilleur marché que le Co. La (dé)lithiation s'opère à des potentiels légèrement plus faibles que pour le LCO, ce qui limite la décomposition de l'électrolyte. De plus, sa capacité spécifique pratique de 180 mAh.g⁻¹ ainsi que sa densité d'énergie de 800 Wh/kg sont plus élevées.

Néanmoins, le LNO souffre de la plus faible stabilité thermique dans la catégorie des oxydes lamellaires pour électrode positive à insertion²⁰ qui est plus mauvaise que celle du LCO à cause des ions Ni^{3+} plus réductibles que les ions Co^{3+} . Le rendement faradique du premier cycle est faible, ce qui réduit fortement la quantité d'énergie stockable lors de sa durée de vie. De plus, les ions Ni^{2+} ont tendance à substituer irréversiblement les ions Li^+ lors de la synthèse et de la délithiation (surtout lors de charges profondes) à cause de leurs tailles atomiques similaires, ce qui déstabilise

la structure cristalline et a pour effet de bloquer les chemins diffusionnels du Li et détériorer les performances en puissance.²¹

Ce désordre cationique peut être réduit par substitution du Ni par du Co²² alors qu'une petite quantité de Al améliore la stabilité thermique du LNO et ses performances électrochimiques.²³ Ainsi, des améliorations successives par dopages ont eu lieu par la suite pour donner naissance à deux nouveaux matériaux : le NMC et le NCA.

c) « Lithium Manganese Oxide » (LMO)

Le LMO sous forme LiMnO_2 a été préparé en 1996 par Armstrong et al.²⁴ De structure lamellaire, il est moins toxique et moins cher que les matériaux à base de Co et de Ni, mais des changements structuraux indésirables ont lieu au cours du cyclage avec le Li. Le matériau passe à une structure spinelle pendant l'extraction du Li²⁵ et relargue du Mn, ce qui arrive lorsque la dismutation des ions Mn^{3+} en Mn^{2+} et Mn^{4+} a lieu.²⁶ Les ions Mn^{2+} se solubilisent, migrent vers l'électrode négative et déstabilisent sa surface et augmente la résistance de transfert de charge²⁷ : il y a **cross-talking**. Ce phénomène de navette a été observé pour toutes les électrodes positives contenant du Mn et est amplifié en augmentant la température de cyclage (50-70°C).²⁸

Une autre forme de LMO a été élaborée et testée électrochimiquement en 1983 par Thackeray et al.²⁹ : la spinelle LiMn_2O_4 . Ce matériau est thermiquement plus stable que le LCO à l'état chargé et possède une densité de puissance plus élevée en raison de sa structure 3D. Il est plus stable en cyclage que la forme LiMnO_2 mais il est nécessaire de limiter sa capacité spécifique 110 mAh.g⁻¹, ce qui le rend moins intéressant pour les véhicules électriques que le LCO.³⁰ Ainsi, sa commercialisation a été limitée à 10% de la masse totale des matériaux d'électrode positive vendue en 2005 où il dominait le marché de la téléphonie cellulaire. Aujourd'hui, la plupart du LMO est utilisé pour des batteries intégrées dans des outils de puissance et les véhicules électriques où il est mélangé avec d'autres matériaux plus chers, lamellaires, à base de Co comme le NMC et le NCA, afin de réduire leur coût global et améliorer leur sécurité.³¹

d) « Nickel Manganese Oxide » (NMO)

Toujours dans la recherche de matériaux moins coûteux que le LCO, le NMO lamellaire (de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$) est attractif car il est équivalent au LCO en terme de densité d'énergie mais avec un coût réduit. Le Ni permet une meilleure désinsertion des ions Li et donc une meilleure capacité spécifique. En effet, des modélisations ont prédit que les cations métalliques à faibles valences tels que les ions Ni^{2+} procurent au matériau des chemins réactionnels et une faible contrainte structurale, qui sont des facteurs cruciaux pour atteindre de bonnes performances en puissance.³

Cependant, le NMO est caractérisé par une plage de fonctionnement à des potentiels supérieurs à 4 V *vs* Li^+/Li , d'où des problèmes d'oxydation de l'électrolyte et du relargage de Mn dans le milieu menant à du **cross talking**. Le NMO souffre également d'un désordre cationique similaire à celui du LNO, réduisant donc la diffusivité du Li et les performances en puissance. Mais des solutions existent pour y remédier. Par exemple, une méthode de synthèse a permis d'obtenir du

NMO à faibles concentrations de défauts structuraux, permettant des régimes de charge/décharge à 6C avec 180 mAh.g^{-1} de capacité spécifique.³² On retrouve également la même tactique qu'avec le LNO, qui consiste à doper le matériau par du Co, donnant ainsi du NMC.

e) « Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide » (NMC)

Développé par des chercheurs du « Argonne National Laboratory » et breveté en 2001,³³ le NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) est le matériau le plus utilisé dans les batteries Li-ion intégrées dans les véhicules électriques. Les principaux avantages du NMC sont sa capacité ($> 150 \text{ mAh.g}^{-1}$ pour toutes ses formes stœchiométriques), sa température élevée de décomposition (sa bonne stabilité thermique), ses moindres coût et toxicité dus au remplacement du Co (LCO) et du Ni (LNO) par le Mn, meilleur marché. Les performances du NMC peuvent radicalement changer en jouant sur les rapports des trois éléments constitutifs. En effet, chacun des 3 métaux a un rôle spécifique :

- Le Ni est responsable de la capacité du matériau car il subit l'oxydation lors de la charge en passant successivement du degré d'oxydation (+II) à (+III) puis à (+IV) :^{34,35}
 $\text{Ni}^{2+} \longrightarrow \text{Ni}^{3+} \longrightarrow \text{Ni}^{4+}$.
- Le Mn (sous forme Mn^{4+}) est électrochimiquement inactif mais maintient la stabilité de la structure du NMC et abaisse son coût.³⁶
- Le Co est oxydé de (+II) à (+III) $\text{Co}^{2+} \longrightarrow \text{Co}^{3+}$ après l'oxydation du Ni^{2+} , et empêche la migration du Ni dans les sites du Li.

La forme la plus commune du NMC est $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (ou NMC 111). Elle a été synthétisée par Ohzuku et Makimura³⁷ et a permis, avec les travaux de Dahn et al.¹⁷ sur la forme $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0,25$ ou $0,375$), l'implantation du NMC sur le marché des batteries Li-ion. Cependant, la forme NMC 111 montre des performances en puissance inférieures au LCO à cause d'une faible diffusion du Li. Un mélange NMC-LMO a alors été proposé pour améliorer la densité de puissance, la sécurité et réduire le coût du matériau.³⁸

D'autres formes ont été étudiées pour tenter de trouver le rapport optimal de Ni, Mn et Co. Li et Whittingham³⁹ ont testé le NMC 111, 442 et 992 et ont montré que les deux premiers possèdent des capacités plus élevées que le LCO à faibles courants et similaires pour des régimes élevés. Globalement, plus la teneur en Ni est élevée dans le matériau, plus sa capacité spécifique est élevée, mais au prix d'une perte de stabilité et de puissance (figure 1.7).⁴⁰ Aujourd'hui, le NMC 622 et NMC 811 sont les matériaux les plus utilisés.

L'augmentation de la teneur en Ni diminue la température de changement de phase de lamellaire à spinelle, ce qui accélère le processus de dégradation.^{40,42} Une solution pour éviter la transformation de la phase spinelle est de doper le matériau par Li_2MnO_3 ou de réaliser un revêtement NMC moins réactif (stratégie commune) sur les particules riches en Ni.⁴³ Cette dernière technique minimise l'exposition des particules riches en Ni vis-à-vis de l'électrolyte, surfaces préférentielles pour les réactions parasites. Le problème est qu'il y a un déséquilibre entre les variations de volumes des particules revêtues et du revêtement, coupant les voies de transfert de charge.⁴⁴ Différentes

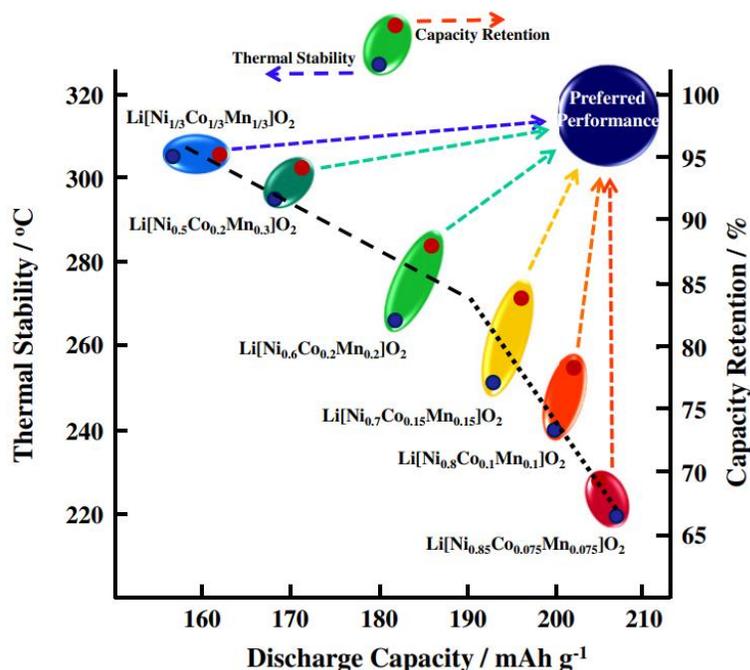


FIGURE 1.7 – Relation entre capacité spécifique disponible en décharge, et stabilité thermique et rétention de capacité de divers matériaux NMC.⁴¹

techniques ont été élaborées pour préparer des précipitations à gradients de concentrations de Ni, supprimant les problèmes de variations de volumes entre le cœur de la particule et sa surface.²

f) « Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide » (NCA)

Le NCA (LiNiCoAlO₂) est issu des tentatives d'améliorations du LNO en 2001 grâce aux travaux de Lee et al.⁴⁵ et est devenu très utilisé comme matériau d'électrode positive, notamment par Panasonic pour les véhicules Tesla. La forme la plus répandue du NCA parmi les industriels et les chercheurs est LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂, de capacité spécifique 200 mAh.g⁻¹. Elle possède une longue durée de vie calendaire et en cyclage comparé aux matériaux à base de Co.

Néanmoins, le NCA subit une perte importante de capacité en cyclage à températures élevées (40-70°C) en raison de la croissance d'une couche passivante⁴⁶ et de la croissance de micro fissures aux joints de grains.⁴⁷ En effet, le NCA, étant un matériau riche en Ni, souffre de la sensibilité des ions Ni³⁺ qui réagissent avec l'humidité et le CO₂ après adsorption, pour former LiOH et Li₂CO₃, ce qui réduit sa durée de vie en cyclage et en stockage par formation d'une couche isolante à sa surface.⁴⁸ De plus, comme la plupart des matériaux riches en Ni, les cations de Ni sont connus pour se dissoudre dans l'électrolyte à cause du HF créé par réaction du sel LiPF₆ avec les traces d'eau.⁴⁹ Ce phénomène donne lieu au **cross-talking** et divers travaux ont tenté de réduire la dissolution du Ni en réalisant des revêtements sur les particules de NCA tels que ZnO, FePO₄, Li₃PO₄, AlPO₄ et LiMnPO₄.²

Enfin, le NCA bénéficie d'une bonne stabilité thermique grâce à la teneur en Al, comparé au

LCO et au LNO, voire au NMC 811. Cependant, il subit de fortes réactions exothermiques vers 200-250°C à l'état délithié (déchargé).^{50,51} C'est en partie pour cela que la plupart des compagnies automobiles utilisent des mélanges de NCA avec d'autres matériaux comme le LMO pour Nissan Leaf, en tant qu'électrodes positives (sauf Panasonic/Tesla qui utilise du NCA pur).³¹

g) Lithium Fer Phosphate (LFP)

Initialement, le précurseur du LFP est le matériau LiFePO_2 qui est caractérisé par une faible capacité spécifique de 100 mAh.g^{-1} et des profils de charges/décharges (potentiel *vs* capacité spécifique) très pentus par rapport à ses successeurs.⁵² Auparavant, Manthiram et Goodenough ont étudié l'équilibre bi-phasique qui a lieu lors de la (dé)lithiation de la structure $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, résultant en un plateau de potentiel à 3,6 V *vs* Li^+/Li .⁵³ Le polyanion SO_4^{2-} élève le potentiel du plateau d'équilibre de 600 mV par rapport à l'utilisation de WO_4^{2-} et MoO_4^{2-} . En effet, les gros polyanions de type XO_4^{Y-} ($\text{X} = \text{S, P, Si, As, Mo, W}$ et $\text{Y} = 2, 3, 4$) occupent des places particulières dans la maille cristalline et augmentent les potentiels rédox des électrodes positives et stabilisent leurs structures.⁵⁴

Ainsi, très rapidement après les études sur LiFePO_2 , Padhi et al.⁵⁵ ont introduit le LFP et ont montré que le Li pouvait s'insérer et s'extraire de manière réversible (à la différence des autres matériaux phosphates tels que LiMnPO_4 , LiCoPO_4 et LiNiPO_4) et à un potentiel très stable de 3,5 V *vs* Li^+/Li sous une densité de courant de $0,05 \text{ mA.cm}^{-2}$. D'autres phosphates ont été étudiés⁵⁶ (LiFeP_2O_7 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$) pour tenter d'augmenter le potentiel rédox du matériau. Tous ces phosphates présentent de bonnes réversibilités de la réaction d'insertion/désinsertion du Li mais c'est le LFP qui possède la plus large bande de niveau de Fermi pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, donnant le potentiel de fonctionnement de 3,5 V *vs* Li^+/Li évoqué précédemment (figure 1.8a). De plus, son profil de charge/décharge montre un plateau caractéristique de son équilibre bi-phasique $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ (figure 1.8c) à la différence du $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dont le profil est pentu (figure 1.8b), caractéristique d'une solution solide.

De type olivine (figure 1.6.c), le LFP est un très bon candidat pour les applications portables comme les véhicules électriques en raison de sa très bonne stabilité thermique. De plus, n'étant pas intrinsèquement apte à délivrer de bonnes performances en puissance, le LFP est introduit dans l'électrode finale sous forme de poudre de forte surface spécifique ($10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ contre moins de $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les lamellaires). Ceci est possible grâce à son faible potentiel de fonctionnement de 3,5 V où l'électrolyte est stable. Le LFP ne relargue pas d'oxygène grâce aux liaisons P-O, contrairement au LCO, ce qui réduit considérablement les risques d'emballements thermiques. C'est donc un matériau plus sécuritaire que les matériaux lamellaires d'oxydes de métaux en général. Des expériences de décomposition thermique montrent que le LFP n'émet qu'une faible quantité de chaleur (147 J.g^{-1}) à plus de 250°C.⁵⁷

Les propriétés électrochimiques du LFP (matériau utilisé dans ces travaux) seront développées dans la section IV de ce chapitre.

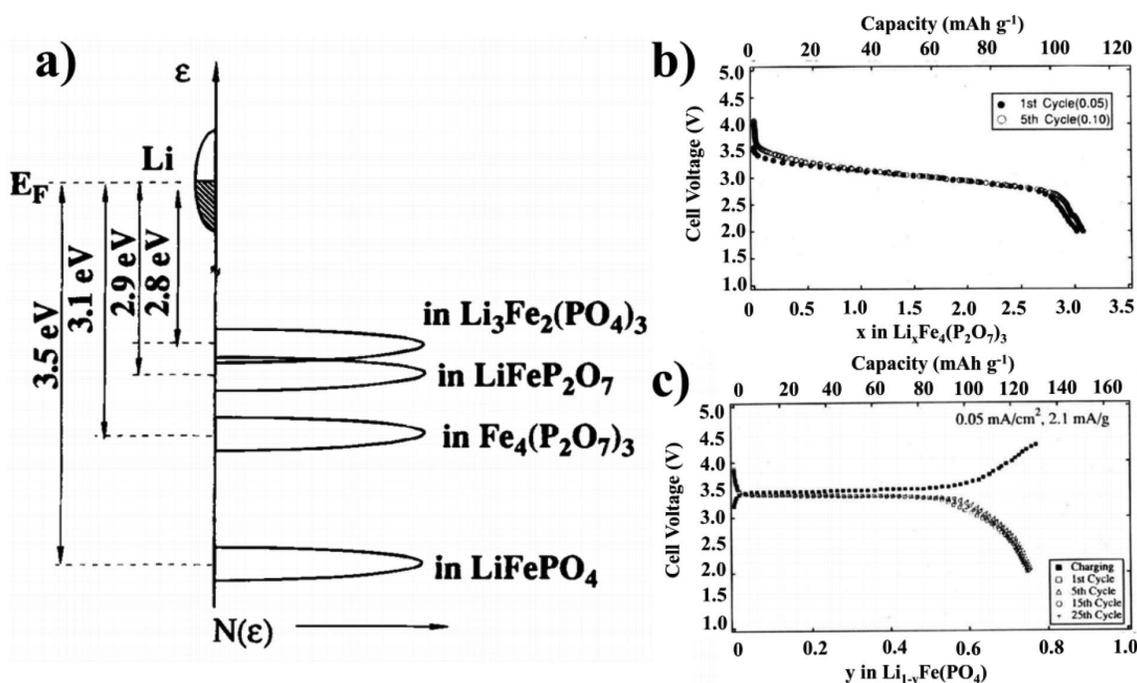


FIGURE 1.8 – a) Niveau de Fermi du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pour divers phosphates. Profils de charges/décharges pour b) $\text{Li}_x\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ et c) LiFePO_4 ⁵⁶

h) Les matériaux dans le marché des véhicules électriques

L'électrification des transports a été identifiée comme un élément crucial dans la réduction des gaz à effets de serre générés par l'humanité.⁵⁸ Les véhicules électriques sont alors devenus le centre d'intérêt de nombreuses discussions sur l'avenir de l'économie de l'énergie.⁵⁹ Les batteries définissent les caractéristiques des véhicules dans lesquels elles sont intégrées : autonomie de conduite, temps de charge, coût et sécurité. Les limitations ou dysfonctionnements du véhicule peuvent donc presque tous être imputés à ceux de la technologie de batterie utilisée. La figure 1.9 représente les quantités de matériaux d'électrodes positives produites pour batteries Li-ion destinées à n'importe quel type d'applications, en 2016 et pour les prévisions en 2025. En 2016, les batteries Li-ion destinées à des applications dans le secteur des véhicules électriques représentent 43% en termes d'énergie (Wh) de l'ensemble des batteries produites. En 2025, cette part devrait augmenter jusqu'à environ 50%.⁶⁰

III.2 Électrode négative

A la différence des électrodes positives, les négatives fonctionnent dans des fenêtres de potentiels les plus proches possibles du potentiel du Li métal. Tout comme les positives, différents matériaux sont étudiés afin de trouver les caractéristiques idéales selon l'application visée. Les mécanismes réactionnels sont aussi divers que les matériaux élaborés : réactions d'alliages (Li–Si), de conversion (oxyde de métal totalement réduit par le Li) et réaction d'intercalation (électrodes carbonnées, graphite, LTO).

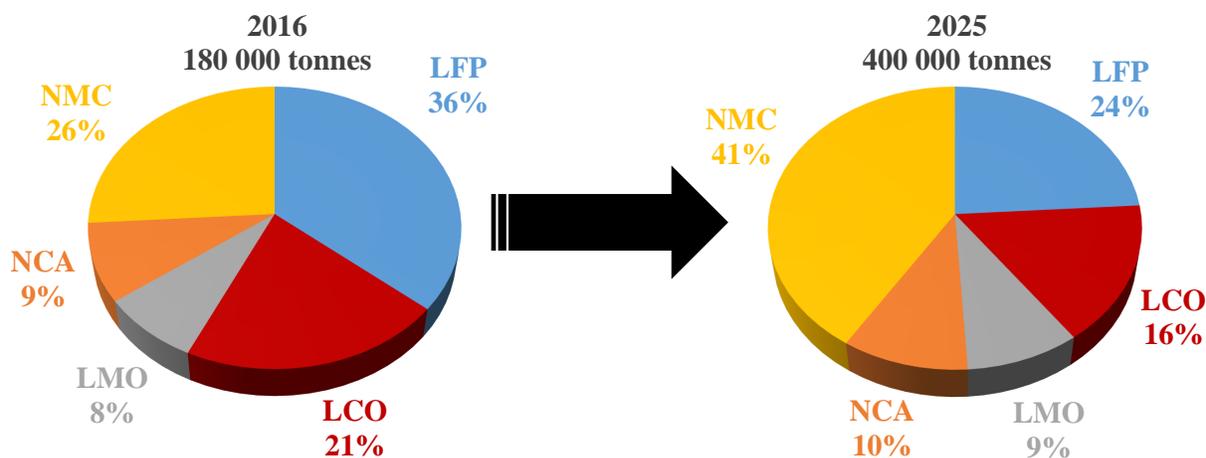


FIGURE 1.9 – Pourcentage en masse de toutes les parts de marché des principaux matériaux dans les batteries Li-ion en 2016 et pour les prévisions 2025.⁶⁰

a) Lithium métallique

i. Inconvénients

Les piles, qui sont des générateurs électrochimiques primaires, c'est-à-dire non rechargeables, à électrode négative en Li pur ont pu être commercialisées. Mais pour les systèmes accumulateurs, qui sont rechargeables, l'électrode négative en Li pose des problèmes d'efficacité et de sécurité en raison de la croissance de dendrites à sa surface lors de cycles charge/décharge successifs, pouvant créer des courts-circuits avec la positive. De plus, cette électrode est introduite en large excès et souffre donc d'une faible efficacité coulombique⁶¹ et les réactions parasites et leurs produits s'accumulent et consomment de l'électrolyte à chaque cycle. Ceci est dû, en partie, à la perte de matière active par isolement de Li du reste de l'électrode, après redéposition. Ces inconvénients sont illustrés sur la figure 1.10.

ii. Avantages

Cependant, l'électrode en Li métallique est très intéressante car sa capacité spécifique est évaluée à $3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Ce matériau a une faible densité ($0,59 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et possède le potentiel rédox le plus faible parmi tous les éléments ($-3,041 \text{ V vs ENH}$). C'est pour cela que de nombreux travaux ont été menés pour améliorer ses performances. Stabiliser l'efficacité coulombique de l'accumulateur est possible en introduisant l'électrode de Li en excès de 300% par rapport à la positive, créant de la réserve de Li. La croissance et la propagation des dendrites peut être réduite en jouant sur la composition et la structure de la couche passivante qui se forme sur l'électrode de Li,⁶³ nommée SEI pour la première fois par Peled et al.⁶⁴ Néanmoins, le Li est thermodynamiquement instable dans les milieux organiques⁶³ et il est difficile d'obtenir une SEI stable qui ne redissout pas dans l'électrolyte organique. Des alternatives ont été proposées pour bloquer la pénétration des dendrites telles que des revêtements en polymères⁶⁵ ou des couches solides à hauts modules de cisaillement.⁶⁶

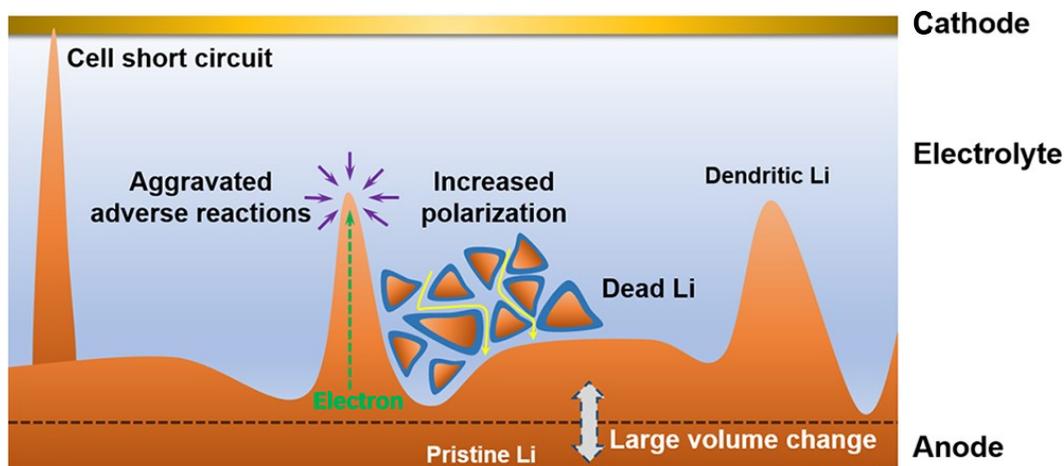


FIGURE 1.10 – Schéma des évènements indésirables ayant lieu lors de cycles répétés de charges/décharges avec électrode négative en Li métallique : croissance du volume de l'électrode, croissance de dendrites jusqu'au court-circuit avec l'électrode positive et isolement de matière active.⁶²

Pour tenter de pallier les problèmes de dendrites, des couples d'électrodes sont mis en place, faisant intervenir des réactions différentes. Parmi eux, quelques-uns sont présentés dans ce qui suit.

b) Lithium-Soufre

Ce système repose sur la réaction complète décrite par l'équation 1.5. Il présente des capacités élevées et le soufre est un oxydant bon marché et non métallique.⁴ De plus, la cinétique de charge est suffisamment rapide pour éviter l'emploi de catalyseur et le solvant n'est pas attaqué par les produits de réaction.



Les intermédiaires réactionnels et polysulfures S_x^{-2} (avec $x > 2$) créés lors de la réaction entre $\text{S}_{(s)}$ et le produit final $\text{Li}_2\text{S}_{(s)}$ sont solubles dans l'électrolyte et peuvent migrer vers l'électrode négative pour s'y réduire et former une couche isolante. Il y a donc **cross-talking** et blocage de fonctionnement avec perte irréversible de matière active et donc de capacité. Ici, les navettes sont nombreuses et se propagent dans les deux sens et sont bénéfiques puisque les polysulfures oxydants peuvent aller à la rencontre des dendrites de Li et les oxyder. Les polysulfures à longues chaînes diffusent de l'électrode positive jusqu'à la négative où une partie est réduite irréversiblement et l'autre partie est réduite en polysulfures à chaînes plus courtes qui diffusent à nouveau vers la positive où ils sont ré-oxydés en chaînes plus longues.⁶⁷ La figure 1.11 illustre ce processus cyclique qui entraîne une diminution de la capacité à chaque cycle.

Des travaux ont montré qu'il était possible de diminuer l'activité des navettes de polysulfides

qui viennent se réduire sur le lithium grâce à des inter-couches en carbone poreux qui peuvent les absorber.^{68,69} Cependant, Chien et al.⁷⁰ rapportent une augmentation de l'effet de ces navettes en couplant cette méthode à un séparateur en nanofibres de cellulose *Cladophora*. Les auteurs attribuent ces observations à des changements dans la SEI de l'électrode de Li associée avec moins de décomposition de l'électrolyte, ce qui contrebalance la perte d'efficacité coulombique par cross-talking.

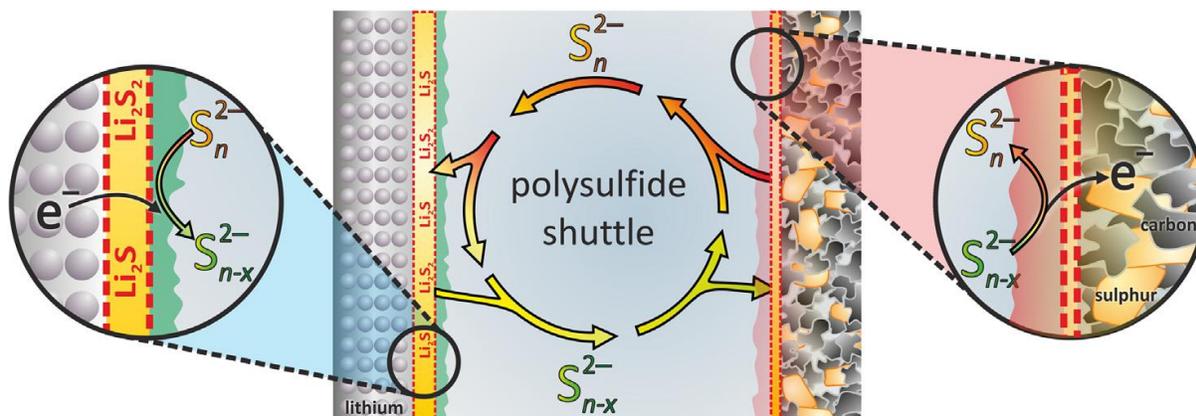


FIGURE 1.11 – Schéma des phénomènes de cross-talking par les navettes polysulfides, leurs mouvements et oxydation/réduction cycliques.⁶⁷

c) Lithium-Silicium

Pour tenter de rendre les batteries plus compétitives face aux moteurs thermiques pour les véhicules, une solution est de trouver des matériaux dont la capacité spécifique (en $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) est suffisante. L'alliage Li-Si est un matériau d'électrode négative particulièrement intéressant en ce sens. La réaction en jeu est une réaction d'alliage faisant intervenir un grand nombre d'électrons par gramme de matériau actif, d'où une capacité spécifique de $3600 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, bien plus importante que celle du graphite (environ $370 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).⁴



Mais la grande quantité de Li insérée dans le Si (pour des grandes profondeurs de charges) entraîne des gonflements importants des grains, pouvant aller jusqu'à 300% de variation volumique. Ceci a pour effet de déconnecter les particules les unes des autres, avec le carbone conducteur et même avec le collecteur de courant. Les contacts physiques et donc électriques (percolation électronique) sont perdus irréversiblement et la capacité diminue fortement au fur et à mesure des cycles de charges/décharges.

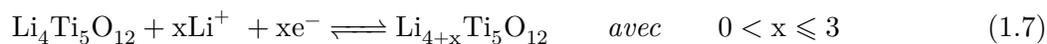
Une solution proposée est de jouer sur le liant du matériau en modifiant sa nature et sa proportion. Le liant Carboxyméthylcellulose (CMC) est incorporé dans le matériau avec comme proportions massiques 1/1/1 de Si/carbone conducteur/CMC. Les groupements carboxyles $-\text{COOH}$

s'associent par liaisons covalentes à la silice SiO_2 naturellement présente à la surface des grains de Si. Les électrodes formulées ainsi possèdent une porosité élevée qui permet d'amortir le gonflement des grains de Si lors de la lithiation et donc de limiter les variations volumiques de l'électrode. La capacité spécifique du matériau obtenu s'en retrouve affectée car seul un tiers de la composition de l'électrode est électrochimiquement active (Si) mais elle est toujours supérieure à celle du graphite (soit environ 1200 mAh.g^{-1}).

Pour ce matériau, les pertes de capacité en cyclage sont évaluées à 0,2% par cycle, ce qui correspond à une capacité résiduelle de seulement 13% au bout de 1000 cycles.⁴ Pour maintenir 80% d'autonomie d'un véhicule électrique après 5 ans d'utilisation quotidienne, il faudrait atteindre une réversibilité du système de 99,97%. Le passage des 99,8% actuels aux 99,97% requis représente le verrou à lever pour des applications industrielles.

d) « Lithium Titanate Oxide » (LTO)

Le LTO est de structure spinelle et est considéré comme ne subissant aucune déformation lors de la (dé)lithiation (« zero strain material » dans la littérature) car la variation de volume observée ne dépasse pas 0,2%.⁷¹⁻⁷³ Les processus de transfert de charge s'effectuent à un potentiel relativement élevé de 1,55 V *vs* Li^+/Li , ce qui diminue la force électromotrice de la cellule. Le LTO possède ainsi une faible densité d'énergie en batterie (de l'ordre de 100 Wh.kg^{-1}) et n'octroie donc qu'une faible autonomie aux véhicules électriques. En revanche, son potentiel de fonctionnement est très supérieur à celui du Li métal, ce qui rend possible des régimes de charges/décharges rapides sans risquer de déposer du Li métal sur l'électrode. De plus, le LTO est caractérisé par une stabilité thermique élevée. Il est donc en priorité utilisé pour des applications de transport pour des systèmes nécessitant une charge rapide tels que les tramways et les trains. Mais ce matériau est plus cher en raison du prix du titane. La réaction électrochimique s'effectue selon un équilibre bi-phasique entre les phases $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (d'où un potentiel très stable sur toute la plage de (dé)lithiation) présenté par l'équation 1.7. Enfin, le LTO est capable de stocker une capacité spécifique de 175 mAh.g^{-1} , soit 2 fois moins que le graphite. La diffusion du Li n'est pas très rapide et sa conductivité électronique moyenne, en plus d'être sujet à des dégagements gazeux intenses à cause des réactions parasites entre le matériau actif et l'électrolyte.⁷⁴



Cependant, un revêtement de carbone peut supprimer ces dégagements en protégeant la matière active de l'électrolyte grâce à la formation rapide et complète de la SEI. Les très bonnes stabilités physiques et en cyclage du LTO font de lui un bon candidat pour des applications portables telles que les véhicules électriques. Son potentiel standard élevé permet au LTO de n'avoir qu'une faible épaisseur de SEI, ce qui réduit la consommation irréversible de charge pour sa formation. Aussi, pour cette même raison, il est moins sensible au cross-talking que le graphite car les espèces se réduisent beaucoup plus difficilement à sa surface. Ainsi, l'impédance du matériau n'augmente pas

à cause des navettes.⁷⁵ En revanche, les dégagements gazeux sont amplifiés par cross-talking. Par exemple, un dégagement gazeux plus important est observé pour le système LTO/LMO que pour le système LTO/NMC, où l'effet du cross-talking est moins important.

e) Graphite

Le carbone est l'élément le plus abondant dans la nature et peut être massivement obtenu comme tel ou bien produit par des réactions de conversions appropriées, ce qui en fait un matériau très bon marché. Les premiers travaux sur l'intercalation d'espèces dans du graphite ont été réalisés en 1974⁷⁶ et 1976.⁷⁷ Différents ions alcalins ont été insérés dans la structure du graphite par réduction à 200 - 250 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ dont le Li, Na, K, Rb et Cs, en milieu diméthylsulfoxyde (DMSO). Face à ces résultats probants, de nombreuses études ont suivi pour comprendre les mécanismes mis en jeu.

Le graphite est une forme allotropique du carbone, structurée en feuillets hexagonaux non compacts (graphène), organisés en plans parallèles les uns par rapport aux autres. Au sein d'un même feuillet, chaque atome de carbone est lié à 3 autres atomes par des liaisons fortes de type covalentes. En revanche, entre les feuillets, les atomes de carbone sont faiblement liés par des liaisons de type Van der Waals. L'arrangement des atomes de carbone est représenté figure 1.12.

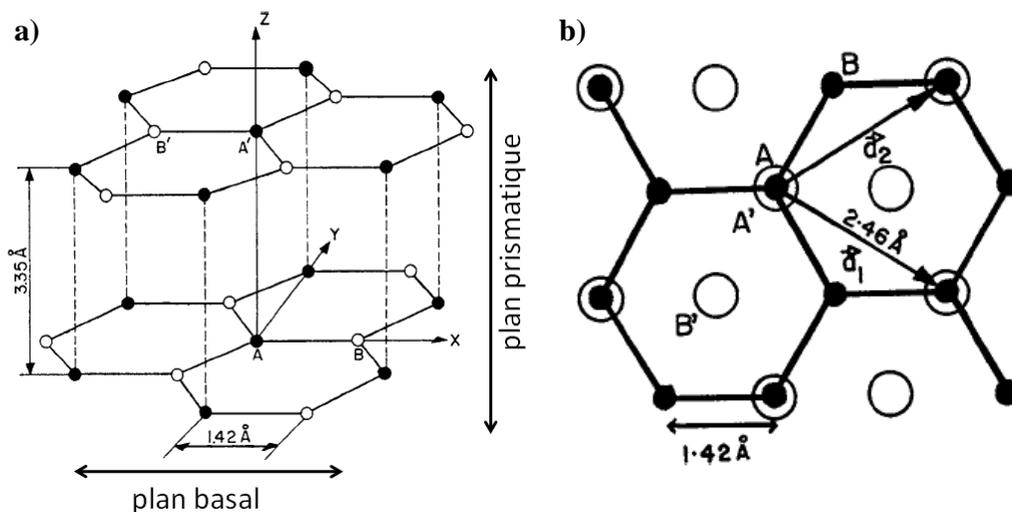


FIGURE 1.12 – Structure cristallographique du graphite : a) maille hexagonale avec empilements de feuillets de graphène ; b) vue du dessus avec les vecteurs de translation de maille dans le plan des feuillets. Les paramètres de la maille sont $a = \sqrt{3}a_0 = 2,46 \text{ \AA}$ ($a_0 = 1,42 \text{ \AA}$) et $c = 2c_0 = 6,71 \text{ \AA}$ ($c_0 = 3,35 \text{ \AA}$).⁷⁸

Cette structure est très favorable à l'insertion d'espèces ioniques, d'atomes voire même de molécules, entre les couches, formant ainsi des composés d'intercalation. Ceci peut être à double tranchant et il faut pouvoir sélectionner les espèces à intercaler.

Les propriétés électrochimiques du graphite avec le Li sont détaillées dans la section V.

IV LFP : électrode positive

IV.1 Propriétés générales

a) Avantages

En plus de présenter des caractéristiques intrinsèques de sécurité excellentes, comme mentionné en introduction, les matières premières du LFP sont abondantes et de faibles coûts, ce qui le rend meilleur marché que le LCO, par exemple, avec une empreinte réduite sur l'environnement.⁵ A hauts régimes permanents et à hauts courants ponctuels en puissance (pulses), le LFP montre une température interne moins importante que le LCO et la technologie Ni-MH.⁷⁹ Le LFP fournit à la batterie une longue durée de vie calendaire et en cyclage avec une capacité spécifique théorique de 170 mAh.g⁻¹.

b) Structure et changement de phase

Sa structure est de type olivine, ne rendant possible le chemin de diffusion des ions Li⁺ que selon une dimension.⁸⁰⁻⁸² Cette diffusion 1D dans les canaux de la matrice cristallographique a lieu sous forme de front de diffusion au sein d'une particule, assuré par l'équilibre bi-phasique entre LiFePO₄ et FePO₄ (figure 1.13). C'est cet équilibre qui diffuse au sein d'une particule élémentaire, créant un front qui la traverse entièrement avant qu'un autre équilibre ne s'effectue dans une autre particule élémentaire (figure 1.14).⁸³ Aucune solution solide n'existe au sein du LFP, contrairement au NMC, par exemple, où la (dé)lithiation passe par plusieurs états lithiés continus, ce qui se traduirait par une pente sur une courbe de charge/décharge et non un plateau. Cette diffusion solide limitée du Li au sein de la structure du LFP est en partie responsable de ses faibles conductivités électronique et ionique et limite ses performances en puissance.

c) Transfert de charge : diffusion ambipolaire

Les ions Li⁺ se déplacent dans les pores de l'électrode jusqu'à atteindre une particule de LFP. Dans le sens de la décharge du matériau (lithiation) l'ion solvaté est alors adsorbé à l'interface électrolyte/électrode où il perd son cortège de solvation puis est inséré dans la structure de la particule avec la réduction simultanée d'une espèce Fe³⁺ adjacente en Fe²⁺ par apport d'un électron. Cet électron associé au couple rédox Fe³⁺/Fe²⁺ forme un polaron qui migre au sein de la structure de la particule, assurant la conduction électronique. Ce procédé est thermiquement activé. Le polaron distend localement la structure cristalline dans laquelle il se trouve par attractions et répulsions des charges. L'ion Li⁺ et le polaron (électron et son champ de distorsion) forment un cortège qui diffuse dans la microstructure, en réduisant le Fe(III) en Fe(II) sur son passage.^{86,87} En effet, Maxisch et al.⁸⁸ ont calculé des énergies d'activation liées à la migration du polaron de l'électron (ou de trou, dans le cas de la délithiation), lesquelles sont respectivement de 215 et 175 meV pour les phases totalement lithiée LiFePO₄ et délithiée FePO₄. Or leurs calculs donnent des valeurs plus élevées pour les états intermédiaires, entre 370-500 meV. Les auteurs concluent donc

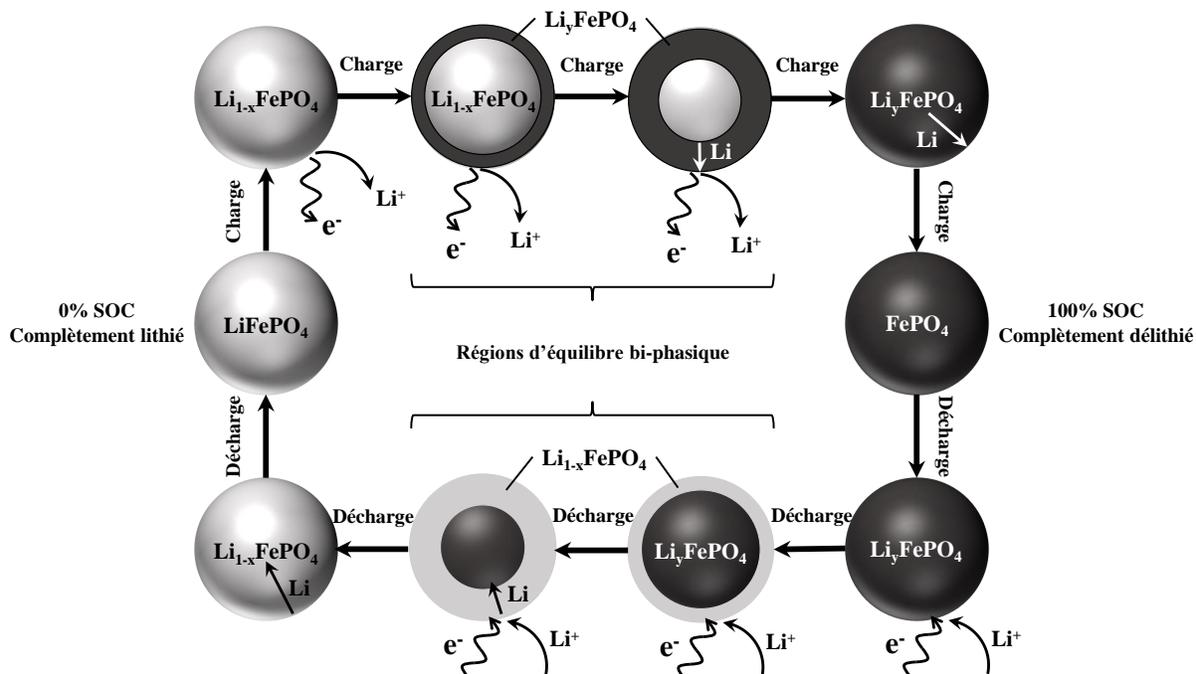


FIGURE 1.13 – Illustration du mouvement du front de diffusion de l'équilibre bi-phasique entre la forme délithiée FePO_4 et la forme lithiée LiFePO_4 lors des cycles de charge/décharge. Figure inspirée des travaux de Srinivasan et al.⁸⁴

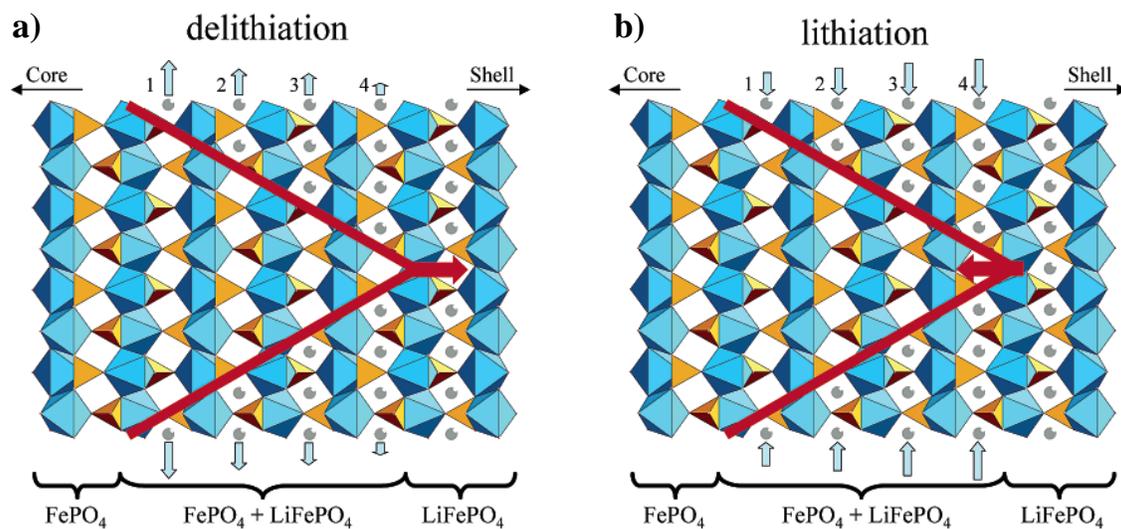


FIGURE 1.14 – Illustration de l'évolution du front de phase pendant la délithiation (a) et pendant la lithiation (b) dans la structure cristalline du LFP à un état intermédiaire de (dé)lithiation, déduite par « High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy » (HREELS).⁸⁵

qu'il s'agit bien de la mobilité du polaron et des ions Li^+ pendant les processus du transfert de charge, appelée diffusion ambipolaire. Leur mobilité constitue l'étape cinétiquement déterminante de la réaction d'insertion.

IV.2 Améliorations de la conductivité électronique intrinsèque

Le LFP souffre d'une faible conductivité électronique, d'environ $10^{-7} - 10^{-9}$ S/cm^{89,90} pour la phase lithiée LiFePO_4 et de l'ordre de 10^{-11} S/cm pour la phase délithiée FePO_4 ⁹¹. Cependant, il est possible d'améliorer sa conductivité et ainsi d'avoir une aptitude à délivrer des capacités proches de la capacité nominale, en puissance. Un revêtement en carbone de moins de 10 μm d'épaisseur sur le collecteur de courant en Al diminue l'impédance surfacique à l'interface collecteur-électrode d'un ordre de grandeur et allonge la durée de vie en cyclage.⁹² Concernant la conductivité électronique intrinsèque au matériau LFP, différentes solutions ont été proposées dans la littérature.

a) Revêtement conducteur des particules

Un moyen très utilisé est de revêtir les particules de LFP de carbone conducteur (noir de carbone, par exemple) selon plusieurs méthodes de formulation. La structure du LFP est conservée.⁸⁰ Des nanofibres de carbone ont été testées en substitution au revêtement carbone classiquement utilisé pour améliorer davantage la conductivité électronique.⁹³ Des électrodes de LFP avec et sans revêtement de nanofibres de carbone ont subi 50 cycles entre 2,3 et 4,5 V *vs* Li^+/Li et leurs caractéristiques courant-tension en voltampérométrie cyclique sont comparées. Pour une vitesse de balayage de 100 $\mu\text{V/s}$, le LFP avec nanofibres de carbone présente des courants de pics plus élevés que sans nanofibre (5>7>3>0 % massiques), montrant une activité électrochimique plus importante. Cependant, le revêtement nanofibre n'a pas été comparé avec un revêtement carbone classique et les polarisations des électrodes sont assez élevées, de l'ordre de 300 mV. Aujourd'hui, le procédé de revêtement le plus utilisé est la pyrolyse de composés organiques lors de la synthèse.

b) Réduction de la taille des particules

Réduire la taille des particules permet d'augmenter la surface active totale et les sites hôtes sont plus faciles d'accès pour le lithium.^{57,94} Avec des particules de LFP nanostructurées, sans revêtement carbone, avec une distribution étroite des tailles de particules, Delacourt et al.⁹⁵ ont montré qu'il est possible d'atteindre des performances équivalentes voire légèrement supérieures à celles obtenues avec des particules avec revêtement. Leur densité d'énergie est alors supérieure. Ils attribuent ces améliorations à la forte diminution des résistances électroniques et ioniques.

c) Optimisation du liant

Des dispersions de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et de poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) avec CMC ont été testées en tant que liant pour remplacer le polyfluorure de vinylidène utilisé classiquement.⁹⁶ Il a été montré que de faibles proportions (2-4 % massiques)

améliorent les paramètres cinétiques du LFP. Des mesures de spectroscopies d'impédance montrent, en effet, la diminution de la résistance de la constante de temps associée au LFP.

d) Dopages du matériau

De multiples dopages ont été rapportés comme améliorant les propriétés conductrices du LFP. En effet, une revue de Xu et al.⁹⁷ dresse un état des lieux des composés dopés. La nature des sites hôtes des dopants influe sur la propriété améliorée. Par exemple, le dopage des sites Li augmente la largeur des canaux de diffusion 1D des ions Li^+ et diminue la résistance de transfert de charge. Celui des sites Fe facilite la diffusion 1D le long des canaux, augmentant ainsi les conductivités électronique et ionique. Enfin, le dopage des sites O améliore la conductivité en supprimant les défauts d'anti-sites (caractéristiques de ruptures de la régularité chimique) des ions Li^+ , ce qui facilite leur migration dans les canaux de diffusion.

IV.3 Caractérisations locales

Quelques études ont été menées sur le LFP aux échelles micro et nanoscopiques afin d'effectuer des caractérisations locales plutôt que sur film mince. L'intérêt est de sonder le comportement unique des particules et de s'affranchir de la contribution du film mince pour lequel toutes les propriétés électrochimiques sont moyennées sur l'ensemble du réseau de particules.

a) Microélectrode à cavité

De la poudre de LFP dont la taille moyenne des particules est de 140 nm a été mélangée à du noir de carbone conducteur (TimCal super C65) avec un rapport massique 1/1 et insérée dans une microélectrode à cavité afin d'étudier les propriétés de transport d'insertion/désinsertion du Li dans la structure du LFP.⁸¹ Les auteurs ont réalisé une cavité de 30 μm de diamètre et de 40 μm de profondeur par abrasion LASER du Pt qui sert alors de collecteur de courant, en contact avec le LFP et l'électrolyte (EC/DEC 1/1 vol. + 1 M LiPF_6). La contre-électrode est du Pt et l'électrode de référence est du Li. Des voltampérométries cycliques à des vitesses de balayage allant de 0,1 mV/s jusqu'à 1 V/s ont été effectuées et montrent que le LFP est un système réversible. Différentes contributions ont été identifiées en comparant les courants de pics en fonction des vitesses de balayage :

- Pour les faibles vitesses de balayage (jusqu'à 5 mV/s), le système n'est pas limité par le transport de masse, il agit comme une couche mince et tous les sites hôtes du Li participent aux processus.
- Pour les plus hautes vitesses de balayage (de 5 mV/s jusqu'à 100 mV/s), le système est purement limité par le transport de masse.
- De 100 mV/s à 1 V/s : comportement de supercapacité avec des réactions en jeu plus rapides, se déroulant à la surface des particules de LFP, non limité par le transport de matière.

b) Scanning Probe Microscopy

Une autre méthode a été employée pour des caractérisations locales sur le LFP, par Takahashi et al.⁹⁸ : la « Scanning Probe Microscopy » (SPM). Elle permet de réaliser des cartographies d'hétérogénéités électrochimiques d'électrodes de LFP. Le comportement de nanoparticules a pu être étudié grâce à une nanopipette de 50 nm de rayon et un système à 2 électrodes : Ag/AgCl comme contre-électrode et électrode de référence. L'électrode de travail est le LFP (LFP/noir d'acétylène/PVDF à 92/4/4 % massiques) et la solution électrolytique contient du sel LiCl à 3M. Des mesures de voltampérométries cycliques sont réalisées avec des vitesses de balayage de 0,1 V/s jusqu'à 100 V/s. L'électrochimie sur amas de nanoparticules et la topographie mesurée sont en accord et des mesures de potentiel de circuit ouvert renseignent sur la composition de la zone étudiée. Les auteurs ont observé de fortes hétérogénéités au sein des particules secondaires de diamètre apparent de 1,8 μm et ont pu réaliser des cycles de charges/décharges. Les analyses sont également réalisées sur des nanoparticules pour lesquelles il a été conclu que l'orientation cristallographique a une forte contribution sur les processus d'insertion/désinsertion du Li^+ , rendant la distribution des courants très large.

D'autres montages ont été adoptés afin de réaliser des mesures de propriétés électrochimiques d'électrodes, à fortes densités de courant, par l'équipe de Lohrengel et al.⁹⁹ Des capillaires « thêta » sont utilisés pour réaliser un flux d'électrolyte et ainsi s'affranchir de l'évolution rapide de l'électrolyte aqueux au niveau de la pointe. De plus, un joint en silicone peut être déposé sur la pointe du capillaire^{99,100} afin de confiner l'électrolyte et donc délimiter la surface active, et pour éviter d'abîmer le matériau étudié.

Snowden et al.¹⁰¹ ont comparé les performances entre LFP en cellule bouton face au Li et des particules pures en LFP, projetées sur une surface d'or à partir d'une suspension dans de l'acétonitrile. Le capillaire de la SPM est rempli de PC avec 5 mM de LiClO_4 et sa pointe est revêtue de perfluoro-octyl silane (joint hydrophobe). En tant qu'électrode de référence et contre-électrode, il contient une QRCE (Quasi Reference Counter Electrode) $\text{Al}_{1-x}\text{Li}_x$. Il est rapporté que les courbes de potentiel du LFP en fonction du temps et de la capacité sont relativement similaires pour les deux systèmes boutons et nanoparticules. En revanche, à haut régime (60C), les particules de LFP peuvent se charger jusqu'à 56% avant coupure en tension, contre 35% pour le LFP en bouton, en accord avec la perte de la chute ohmique présente en film mince.

V Graphite : électrode négative

Le carbone sous sa forme allotropique graphite est le matériau d'insertion le plus utilisé comme électrode négative dans les batteries Li-ion. Les deux caractéristiques principales qui en font un matériau presque incontournable sont :

- son potentiel de fonctionnement proche de celui du lithium métallique, lui-même très réducteur ($E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\circ = -3,041 \text{ V vs ESH}$), donnant des forces électromotrices élevées aux cellules électrochimiques.

— sa capacité spécifique théorique importante par rapport aux autres matériaux d'insertion, environ 370 mAh.g^{-1} .

V.1 Structure lithiée

L'insertion du Li entre les feuillets de graphène est réversible et topotactique, ce qui signifie que la distance inter-feuillet est légèrement modifiée mais que l'arrangement des atomes de carbone au sein d'une même couche demeure inchangé.¹⁰² Pour une composition du graphite lithié de Li_xC_6 avec $0 \leq x \leq 1$, cette distance est de $3,35 \text{ \AA}$ pour $x = 0$ alors qu'elle est de $3,70 \text{ \AA}$ pour $x = 1$ (graphite totalement lithié).¹⁰³ Le Li occupe des sites entre deux plans de graphène adjacents au sein desquels, un atome de Li est associé à un hexagone de carbone, de sorte à éviter les occupations voisines (figure 1.15).¹⁰⁴

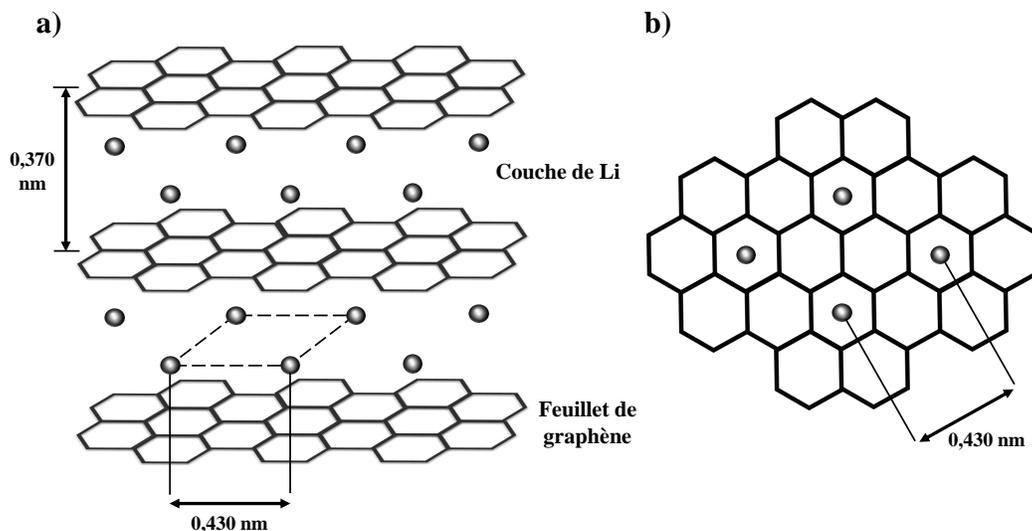


FIGURE 1.15 – Structure cristallographique du graphite totalement lithié LiC_6 : a) disposition du Li entre les feuillets de graphène ; b) Vue perpendiculaire au plan basal.¹⁰⁴

V.2 Phases/stades de lithiation

Lors de la lithiation de 0% à 100% d'état de charge, le graphite passe par plusieurs états ou phases, à concentrations croissantes en lithium. Ces phases sont répertoriées par l'appellation « stade x » selon le nombre x de couches de graphène séparant périodiquement deux couches occupées par du lithium.¹⁰⁵ La répartition du lithium au sein des principaux stades de carbone lithié est représentée figure 1.16.

La figure 1.17 montre le profil du graphite lors de l'intercalation du lithium au fur et à mesure de la charge. Chaque région marquée par un plateau correspond à un équilibre bi-phasique entre les phases Li_xC_6 . Concernant leurs compositions, les derniers stades du graphite lithié sont de

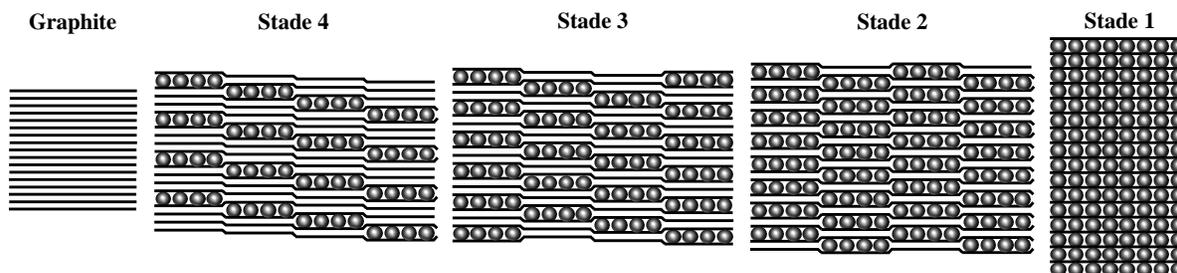


FIGURE 1.16 – Illustration de la répartition du lithium au sein des couches de graphène du graphite, pour les principales phases les plus ordonnées, au fur et à mesure du remplissage.¹⁰⁶

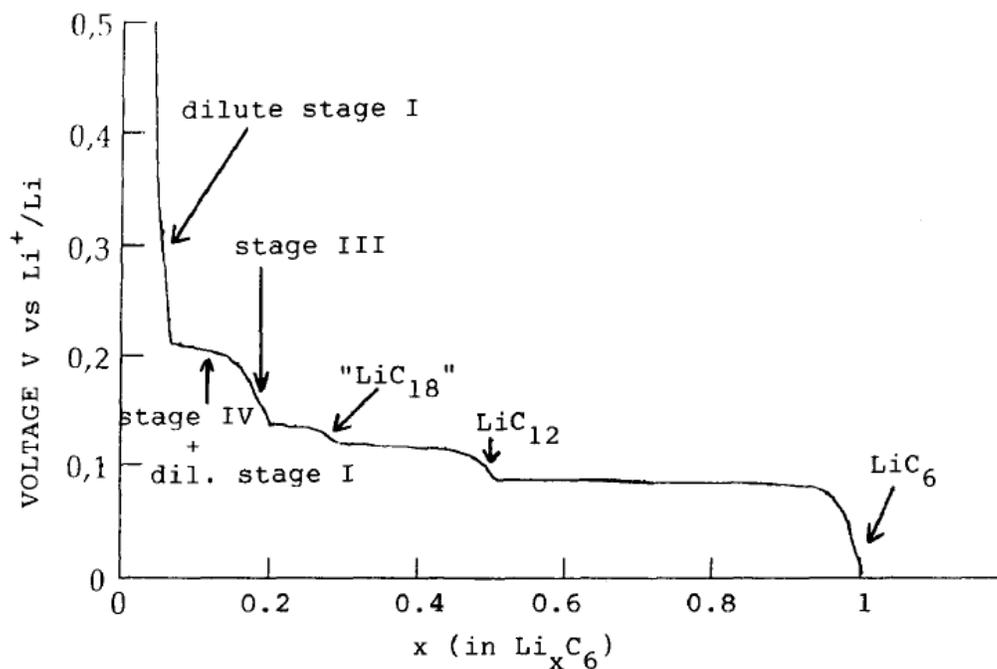


FIGURE 1.17 – Profil en tension du graphite lors de la lithiation et association des phases aux différentes régions d'équilibres bi-phasiques.¹⁰⁷

formules LiC_6 pour le stade 1 et LiC_{12} pour le stade 2. La composition des stades 3 et 4 et celle de la phase entre les stades 2 et 3 sont encore discutées dans la littérature. Cette dernière phase intermédiaire dite « diluée » est attribuée à la composition LiC_{18} par certains auteurs¹⁰⁷ alors qu'elle est considérée LiC_{24} par d'autres.¹⁰⁸ Dans tous les cas, cette phase diluée, notée « stade 2L » est caractérisée par un remplissage désordonné du lithium entre les feuillets de graphène. Il s'agirait d'un mélange de deux phases différentes. Elle est en équilibre avec le stade 2 LiC_{12} pour $0,25 < x < 0,5$ et avec le stade 3 pour $0,2 < x < 0,25$, dont la composition est LiC_{36} . Finalement, le stade 4 aurait la composition LiC_{72} et serait en équilibre avec une phase diluée, apparaissant dans les tout premiers instants d'intercalation de lithium. Ici, le lithium s'insère de manière aléatoire sans modifier la distance inter-feuillet de manière significative. Levi et al.¹⁰⁹ ont mis en évidence ces différentes phases et régions associées par voltampérométries cycliques à différentes températures sur des électrodes de graphite constituée de 90% de matière active et 10% de liant PVDF. Une région supplémentaire est observée et est attribuée à une solution solide entre les stades 3 et 4, où les ions Li^+ sont insérés de manière désordonnée.

VI La Solid Electrolyte Interphase

VI.1 Principe et importance

Face à l'environnement très réducteur et très réactif dans lequel est plongé le graphite, lors des premières charges, ce dernier se recouvre d'une couche passivante, la SEI. Cette interphase est créée par décomposition de l'électrolyte (solvants, sels et additifs) lors de la réduction à l'interface électrode/électrolyte, pendant les premières insertions de Li^+ dans la structure du graphite, c'est-à-dire lorsque le graphite atteint des potentiels faibles pour la première fois. La SEI joue le rôle d'un électrolyte solide avec une résistivité électronique élevée,⁶⁴ lui permettant de protéger le graphite contre la poursuite de réduction des composants de l'électrolyte liquide. Sa formation s'accompagne d'une consommation irréversible d'électrons, traduisant donc une perte irrécupérable de capacité de la batterie, mais nécessaire.¹¹⁰ Comme toute couche passivante, le taux de croissance de la SEI ralentit au cours des cycles de charges/décharges à cause de l'augmentation progressive de sa résistance ionique.¹¹¹ La distribution d'épaisseurs de la SEI parmi les particules de graphite rétrécit au fur et à mesure des cycles, les SEI plus fines s'épaississant plus rapidement. La taille initiale moyenne des particules est déterminante sur la baisse de capacité durant le cyclage mais la largeur et la forme de la distribution des tailles de particules n'a pas d'effet significatif.

VI.2 Caractéristiques et propriétés

Les propriétés physico-chimiques de la SEI jouent un rôle majeur dans les caractéristiques de la batterie. Elle détermine la sécurité de la batterie, ses chargeabilités, la morphologie des dépôts de Li ainsi que les durées de vie calendaire et en cyclage.¹¹²

a) Stabilité mécanique

Étant une couche adhérente au graphite, elle doit avoir des propriétés mécaniques similaires à ce dernier afin de suivre ses changements de volume et ainsi minimiser les contraintes substrat/couche mince. Notamment, elle doit être capable de suivre des variations de volume jusqu'à 10% lors des processus de lithiation/délithiation.⁵ Cette « respiration » du graphite est engendrée par les cycles d'insertion/désinsertion du lithium dans la structure, entre les feuillets de graphène.

b) Intercalation du Li et co-intercalation

Le processus d'intercalation de Li est basé sur la perte du cortège de molécules de solvants par l'ion Li^+ au moment de sa pénétration dans la SEI, puis son incorporation dans la structure du carbone sous sa forme désolvatée. En revanche, de la co-intercalation de molécules de solvants est possible, causant l'exfoliation de l'électrode. La destruction de la structure entraîne une grande quantité de capacité irréversible supplémentaire car de nombreux sites hôtes du Li sont perdus. La SEI, lorsqu'elle est bien constituée, peut radicalement réduire cet effet, voire l'empêcher. En effet, sous cette condition, la désolvatation s'effectue à la surface de la SEI et sur son épaisseur, si bien qu'une fois arrivé à l'interface SEI/graphite, le lithium est entièrement exempt d'espèces organiques, et il est alors le seul à pénétrer dans le graphite.

c) Dégradation en cyclage

Il est très important de choisir les bons constituants de l'électrolyte (solvants, sels et additifs) afin de former une SEI mécaniquement et chimiquement stable, assurant une bonne durée de vie de la batterie. L'idéal est de formuler l'électrolyte avec au moins un précurseur de SEI qui peut réagir rapidement et former une protection du graphite dès les premières insertions de Li, à potentiels élevés dans la charge.¹¹² Ces choix sont d'autant plus importants que la SEI est le facteur majeur dans la dégradation des propriétés de la batterie LFP/ C_{gr} .⁵ En effet, si les propriétés de la SEI ne sont pas bien contrôlées, celle-ci peut ne pas résister aux contraintes mécaniques et se fissurer, exposant de nouvelles surfaces fraîches de graphènes pour l'électrolyte qui réagit et forme à nouveau de la SEI. Chaque nouvelle formation de SEI réduit irréversiblement la quantité d'ions Li^+ disponibles pour charger/décharger le matériau. La capacité de la batterie diminue alors au fil des cycles, jusqu'à atteindre l'obsolescence. La composition physico-chimique de la SEI est donc déterminante sur l'évolution des rétentions de capacités des batteries et donc sur leurs durées de vie. De plus, lors de charges/décharges à hauts régimes, les changements de volume du graphite sont plus sévères donc les batteries destinées à des applications de puissance doivent avoir une SEI encore plus stable mécaniquement.¹¹⁰

d) Propriétés nécessaires

Finalement, les propriétés nécessaires à la SEI sont les suivantes :

- résistivité électronique élevée,

- sélectivité et perméabilité élevées vis-à-vis des cations,
- épaisseur de quelques nanomètres,
- haute résistance mécanique, tolérance aux contraintes de dilatation et de contraction (doit s'adapter aux variations de volume lors des insertions/désinsertions successives),
- insoluble dans l'électrolyte,
- stable sur une large gamme de températures et de potentiels,
- exempte de polluants pour assurer la meilleure durée de vie de la batterie et à plus fortes raisons pour des régimes élevés.

VI.3 Formation

La plage de potentiels dans laquelle se forme la SEI dépend non seulement du type de carbone de l'électrode négative, ses propriétés catalytiques de surface (teneur en cendres, type de plan cristallographique et rapport plan basal sur plan prismatique), la température mais surtout dépend surtout de la composition de l'électrolyte et de son constituant le plus réducteur (sauf le proton) ainsi que la densité de courant.¹¹² La SEI continue de se former tant que le potentiel est suffisamment réducteur et qu'elle n'a pas ses propriétés de barrière définitives.

a) Mécanismes et réactions parasites

La croissance de la SEI est assurée par conduction et diffusion des électrons, et la diffusion du solvant (anions et additifs également), à travers son épaisseur jusqu'à l'interface SEI/électrolyte où ils réduisent les solvants et anions des sels. La couche est poreuse au début puis se remplit au fur et à mesure. De la capacité irréversible perdue au cours de sa formation peut ne pas avoir été utile à ce processus. Des produits peuvent se resolubiliser dans l'électrolyte et du Li solvaté peut se retrouver piéger dans le graphite. La figure 1.18 illustre les mécanismes qui ont lieu au cours de la formation de la SEI. Cependant, si les solvants et les anions sont trop stables, les solutions d'électrons solvatés peuvent migrer jusqu'à l'électrode positive et induire une auto-décharge élevée. Cependant, dans la plupart des électrolytes des batteries, la durée de vie des électrons solvatés est quasiment nulle. Finalement, les constituants de la SEI doivent être très peu solubles dans l'électrolyte qui doit comporter des précurseurs à potentiels rédox standards E° élevés et de forts courants d'échange i_0 en réduction, afin de former la SEI le plus rapidement possible.

b) Fissures et reconstruction

Des processus de fissure/réparation de la SEI peuvent avoir lieu en raison de dissolution préférentielle de l'électrode négative et de contraintes mécaniques. De nouvelles surfaces de graphite (ou de lithium métallique) se retrouvent alors vulnérables face à la réduction de l'électrolyte et de nouvelles couches de SEI se forment pour les protéger. Comme mentionné précédemment, ce mécanisme consomme du Li et des électrons pour produire irréversiblement les composés de la SEI.

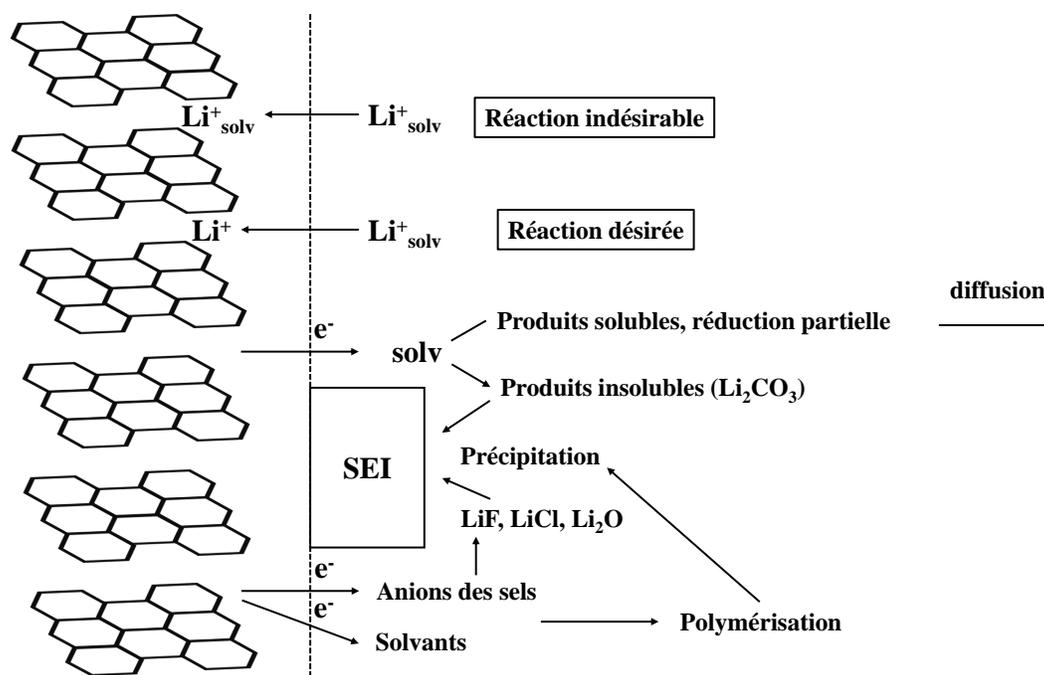


FIGURE 1.18 – Schéma des processus ayant lieu lors de la formation de la SEI sur électrode négative de carbone.¹¹³

Soto et al.¹¹⁴ ont étudié les mécanismes de polymérisation des solvants formant de la SEI et ont conclu que la conduction d'électron depuis l'électrode négative par effet tunnel n'est plus possible au-delà de 10 Å d'épaisseur de SEI. Néanmoins, cette polymérisation est aidée par des radicaux générés dans les premières étapes de formation et peut être prolongée. Ceux restant en solution dans les pores de l'électrode propagent la réaction en transférant les charges à leur environnement, une fois la nucléation de blocs de SEI commencée. Ce mécanisme a surtout lieu dans les micro-couches organiques de la SEI, plus poreuses que les couches non-organiques.

c) Pollution : poursuite de formation

Dans les SEI fraîchement formées et dans les SEI polluées, la formation est facilitée à cause de la plus grande concentration de défauts dans la structure de la SEI. Dans le cas de la pollution, le phénomène de cross-talking (qui fait l'objet de la section VII) peut en être la cause et augmente l'épaisseur limite autorisant la conduction d'électrons par effet tunnel à cause d'espèces conductrices incorporées dans l'épaisseur de la SEI (espèces métalliques Mn à partir de l'électrode positive NMC et Fe à partir du LFP, par exemple).

VI.4 Structure et composition

a) Modèles

Le transport des ions à travers la SEI a lieu selon des défauts de Schottky ou de Frenkel et/ou aux joints de grains, verticalement à la section de l'électrode négative.⁶⁴ Au moins deux couches distinctes ont été identifiées :

- Une première couche fine et compacte composée d'espèces de types minéraux, du côté de l'électrode négative
- Une seconde couche plus poreuse, structurellement ouverte sur l'extérieur, située du côté de l'électrolyte. Sa porosité diminue les limitations par diffusion en distribuant les ions de l'électrolyte sur l'ensemble de ses pores.

Les modèles de structures et compositions de la SEI sont discutés dans la littérature, selon les constituants de l'électrolyte utilisés. Par exemple, Aurbach et al.¹¹⁵ proposent une structure en multi-couches, après des études électrochimiques et spectroscopiques (« X-ray Photoelectron Spectroscopy » (XPS)) approfondies. La figure 1.19 illustre une SEI composée d'une mosaïque de micro-phases organiques et inorganiques, modèle proposé par Peled et al.¹¹³ avec l'hypothèse de la réduction et de la précipitation simultanées des anions des sels et celle des solvants. La nature, positions et tailles des micro-phases ont été déterminées par analyses « Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry » (TOF-SIMS) et XPS,^{116,117} qui ont mis en évidence et une composition complexe de la SEI.

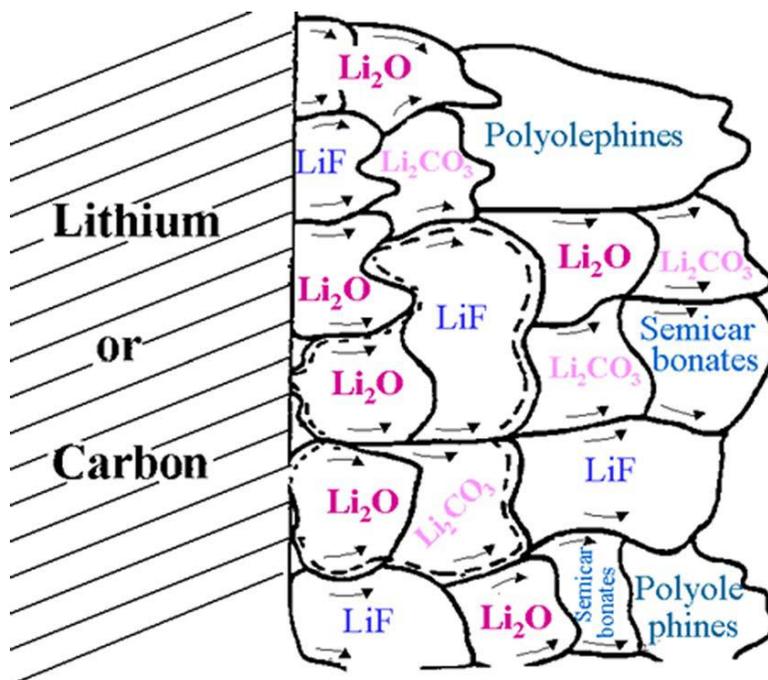


FIGURE 1.19 – Schéma de la composition variée d'une SEI formée sur carbone ou lithium.¹¹³

b) Contributions des constituants de l'électrolyte

Plusieurs solvants organiques classiquement utilisés dans les électrolytes pour batteries Li-ion ont été étudiés par rapport à la formation de la SEI.¹¹⁸ Les potentiels électrochimiques en réduction du carbonate d'éthylène (EC), carbonate de propylène, carbonate de diéthyle (DEC), carbonate de diméthyle (DMC) et carbonate de vinylidène (VC) ont été déterminés par voltampérimétrie cyclique sur électrode d'or en milieu Tétrahydrofurane (THF)/LiClO₄ : tous sont supérieurs à 1 V *vs* Li⁺/Li. Celui du VC est encore plus élevé, ce qui lui permet d'être un bon précurseur de formation de la SEI.

En termes de performances électriques, le sel LiPF₆ n'est pas le meilleur candidat car la résistance interfaciale de la SEI formée par les mélanges LiPF₆/PC et LiN(SO₂CF₃)₂/PC ont respectivement été mesurées à 800 et 23 Ω.cm².¹¹⁹ Le LiPF₆ peut former du HF par réactions avec des espèces protiques telles que des traces d'eau, qui favorise à son tour la formation de phase LiF, remplaçant les composés R-OCO₂Li, moins résistifs. L'augmentation de l'impédance serait en partie due à la résistivité plus élevée des phases de la SEI plutôt qu'à l'augmentation de son épaisseur. Enfin, la phase Li₂CO₃ est reconnue comme étant l'une des meilleures phases de SEI pour maintenir une bonne efficacité de la batterie en cyclage.

Des additifs d'électrolyte tels que le VC et le carbonate de monofluoroéthylène (F₁EC) aident à la formation de SEI plus compactes et des couches organiques plus stables et résistantes aux radicaux et à sa croissance continue.¹¹⁴ Le VC polymérise rapidement et devient résistant aux attaques des radicaux. Le PC présente d'excellentes propriétés en tant que solvant sauf qu'il est très disposé à exfolier le graphite.

VI.5 Influence du substrat carboné

La structure en surface et la composition chimique de l'électrode carbonée affectent ses propriétés physico-chimiques,¹²⁰⁻¹²² notamment :

- La forme et la taille de ses particules (primaires et secondaires)
- La distribution de la taille des pores
- L'ouverture des pores
- La surface spécifique
- La teneur surfacique en espèces et en impuretés

a) Rapport surface prismatique/basale

Les plans de graphène sont empilés de manières ordonnées et désordonnées pour former des cristallites avec deux types de sites prismatiques différents (figure 1.12) : conformation chaise et zig-zag. La réactivité des atomes de carbone est bien plus élevée au niveau des sites prismatiques qu'au niveau des plans basaux. Par conséquent, les propriétés physico-chimiques du composé carboné dépendent du rapport surface prismatique/basale.

b) Capacité irréversible

Une relation de proportionnalité a été observée entre le degré de graphitisation du carbone et la capacité de stockage du matériau,¹²³ mais plus sa structure est graphitisée, moins la SEI formée est stable.

La capacité de première intercalation du Li est plus importante que celle de première désintercalation (environ 10% de la capacité spécifique initiale) à cause de la formation de la SEI. Dahn et al.¹²⁴ ont montré que cette capacité irréversible est proportionnelle à l'aire spécifique de l'électrode de carbone. En assimilant la SEI à la phase Li_2CO_3 , les auteurs ont calculé des épaisseurs de $45 \pm 5 \text{ \AA}$, ce qui est en accord avec l'ordre de grandeur nécessaire pour stopper l'apport d'électrons par effet tunnel.

c) Graphites naturels ou synthétiques

Le choix du matériau de l'électrode négative peut se porter sur les graphites naturels ou synthétiques. Pour cela, les éléments principaux à retenir sont¹²⁵ :

- La structure des pores et la morphologie en surface sont significativement différentes entre ces deux graphites.
- La contribution de la méso-porosité dans la capacité irréversible, plus importante pour les graphites synthétiques.
- La surface des graphites naturels plus rugueuse, ce qui contribue de façon plus importante à la surface développée et donc à la capacité irréversible au premier cycle de formation de la SEI, que les graphites synthétiques.
- Les graphites naturels sont bien moins chers que les graphites synthétiques en raison de leur température de mise en forme (2800°C pour les « Meso Carbon Micro Beads » (MCMB)¹²⁶).

VI.6 Recherche d'optimisation de la SEI

Bien que de nombreuses recherches aient permis de parvenir à des SEI stables et durables, d'autres travaux sont en cours pour :

- Améliorer sa formation en ayant recours à des additifs pour de meilleures architectures de couches.
- Modifier la surface de l'électrode négative pour augmenter la densité de courant d'échange et la cinétique de charge/décharge.
- Implémenter des cycles de charges/décharges adéquats pour former une SEI optimale.
- Développer des électrolytes alternatifs réduisant la perte de lithium actif (d'électrons utiles) lors de la formation de la SEI.
- Réduire la tension de surface des électrolytes par ajout d'additif adéquat pour réduire le temps et le coût de l'étape de mouillage des électrodes, qui peut contribuer, avec la formation de la

SEI, à hauteur de 32-33\$/kWh du coût total en énergie pour un pack de batteries moyen de 500\$/kWh.¹²⁷

VI.7 Récapitulatif

La figure 1.20 récapitule les étapes de formation de la SEI selon les potentiels auxquels se trouvent le graphite. Le cas de dégradation par exfoliation y est représenté (en particulier avec le propylène carbonate (PC) et la structure et composition ainsi que les épaisseurs sont illustrées sur les plans prismatiques (réactivités plus importantes) et les plans basaux.

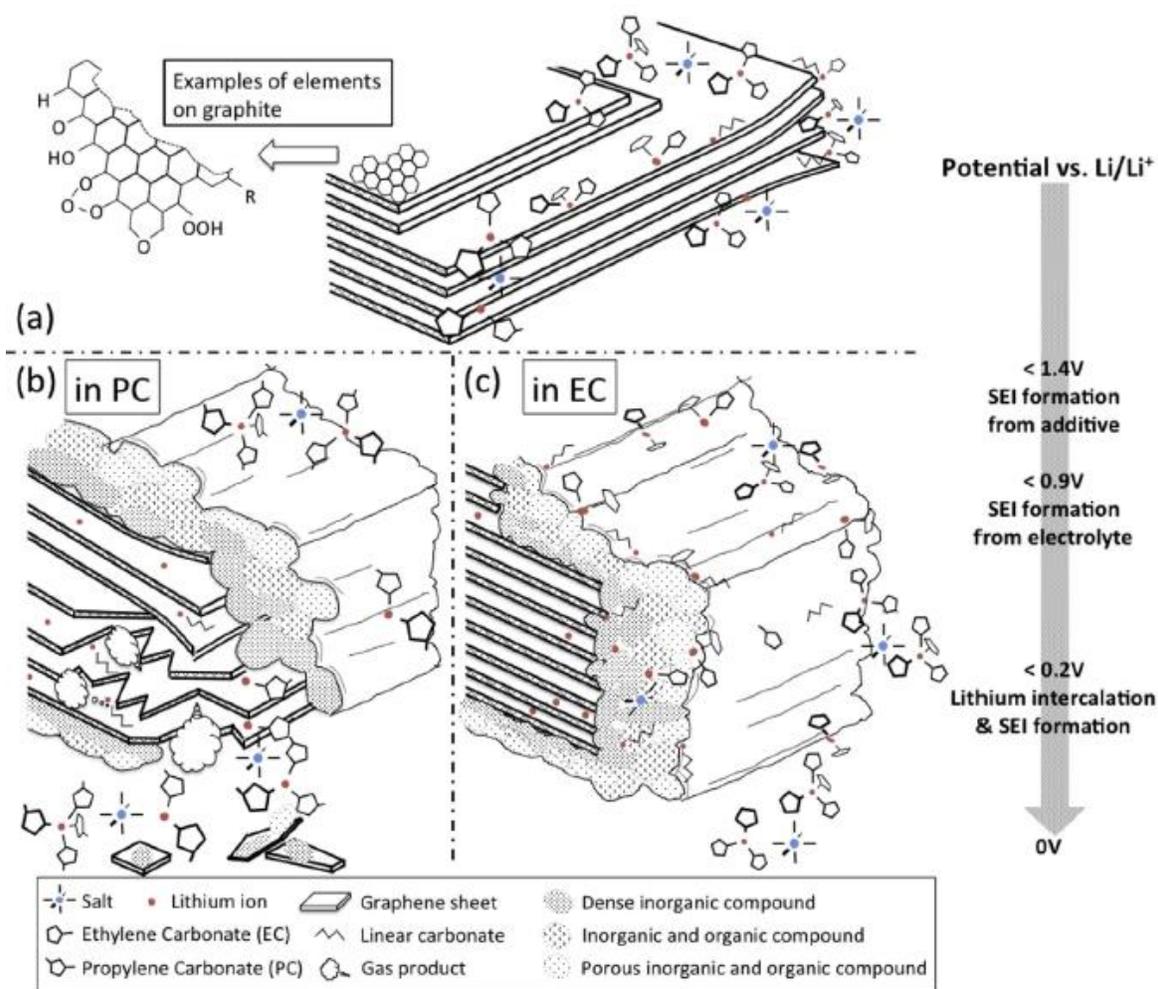


FIGURE 1.20 – Schéma de la formation de la SEI sur électrode négative en graphite : a) Couches de graphène encadrées par les sels et solvants de l'électrolyte, au-dessus de 1,4 V *vs* Li⁺/Li. b) Co-intercalation de PC entre les feuillets avec le Li, causant l'exfoliation, au-dessous de 0,9 V *vs* Li⁺/Li. c) Formation d'une SEI stable dans un électrolyte à base d'EC, au-dessous de 0,9 V *vs* Li⁺/Li. Les plans prismatiques présentent des épaisseurs plus élevées de SEI que les plans basaux.¹²⁸

VI.8 Évolution en cyclage

Si la SEI n'est pas suffisamment passivante ou stable, elle croît lentement mais sensiblement à chaque cycle de charge/décharge et donc consomme de l'électrolyte continuellement. Finalement, la cellule peut arriver rapidement en fin de vie à cause de l'assèchement en électrolyte ou d'un excès de polarisation dû à une SEI trop épaisse.^{129,130} La composition chimique de la SEI change au cours du cyclage. Des analyses par XPS ont montré que des espèces CH_3OLi et à « longues » chaînes carbonées de type $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OCO}_2\text{Li}$ sont présentes dans la SEI lors de sa formation initiale.^{110,131} Au fil du cyclage, elles laissent place au carbonate de lithium Li_2CO_3 en majorité puis des espèces minérales apparaissent progressivement comme LiF et des phosphates de type $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$.^{92,131} Les espèces $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OCO}_2\text{Li}$ et Li_2CO_3 sont considérées comme responsables de la majorité de la perte irréversible de Li . A hauts régimes et pulses (15C), des sous-produits formés simultanément avec la SEI comme l'oxyde de polyéthylène peuvent intervenir dans la co-intercalation et améliorer les contacts entre le graphite et la SEI.⁷⁹ Mais certains de ces produits peuvent créer des films à fortes résistances ioniques et augmenter l'impédance. Les auteurs ont analysé les SEI de batteries par XPS et ont déterminé que le cyclage par pulses à 15C favorise la formation de LiF qui mène à une perte rapide de capacité. Par opposition, un cyclage continu au même régime favorise la formation de Li_2CO_3 .

VII Le Phénomène de « cross-talking »

VII.1 Principes

L'équipe d'Amine et al.⁸⁰ a remarqué que la rétention de capacité du système complet LFP/ C_{gr} est plus faible que celle du système LFP/Li, et qu'elle est d'autant plus faible que la température de cyclage est élevée. Ceci est la conséquence directe du cross-talking.

a) Mécanisme

Il s'agit de la dissolution de fer du LFP dans l'électrolyte puis de la migration/diffusion des ions Fe^{2+} produits jusqu'à la négative en graphite. L'ion Fe^{2+} se réduit alors sur ou dans la SEI qui voit ses propriétés physico-chimiques altérées. Cette pollution par le fer abaisse la protection de la SEI, ce qui réduit la capacité réversible du système complet. La communauté scientifique étudiant les batteries Li-ion semble s'accorder sur un mécanisme de dégradation par le cross-talking, selon un mécanisme mettant en jeu plusieurs étapes/processus et représenté figure 1.21.^{92,131,132}

A cause du cross-talking, les batteries Li-ion avec LFP comme électrode positive souffrent d'une perte de capacité importante par consommation continue d'électrons utilisés pour former et/ou reconstruire la SEI, par l'espèce qui a pu la traverser. Tant que du Fe est présent dans l'électrolyte, le mécanisme de cross-talking a lieu et le vieillissement accéléré se poursuit, comme illustré sur la figure 1.22

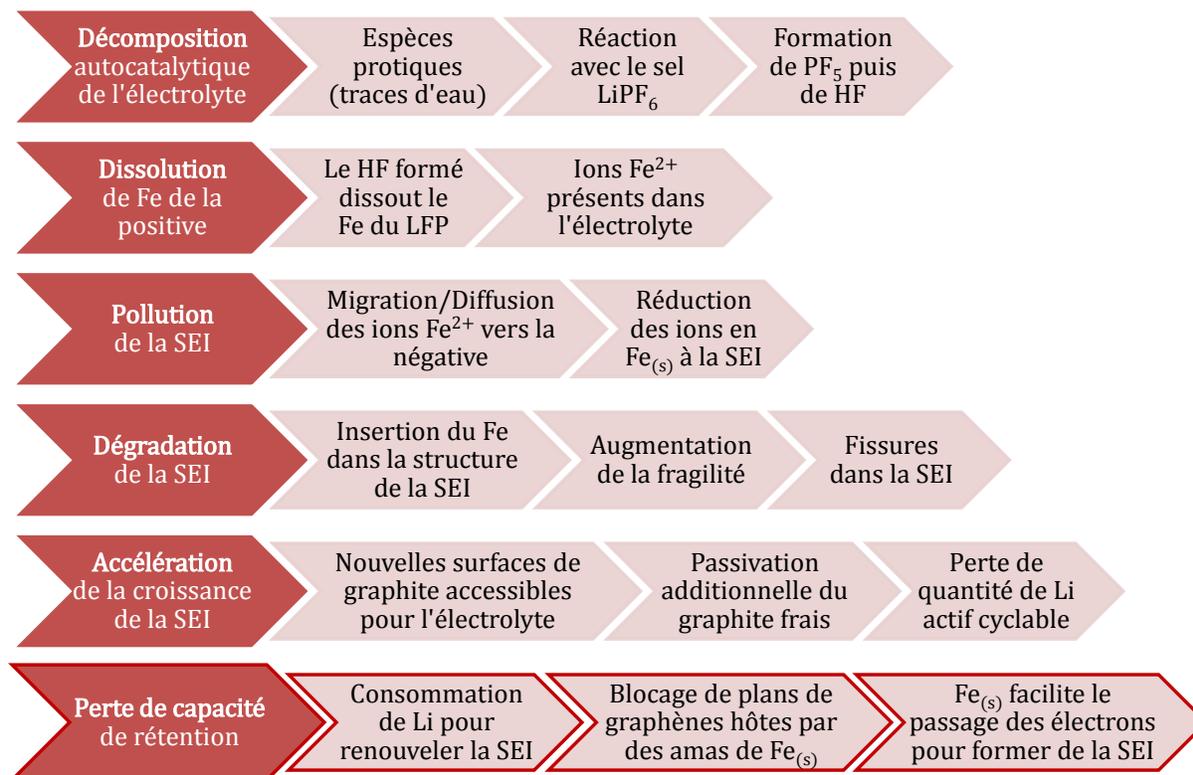


FIGURE 1.21 – Étapes du mécanisme de perte de capacité par cross-talking

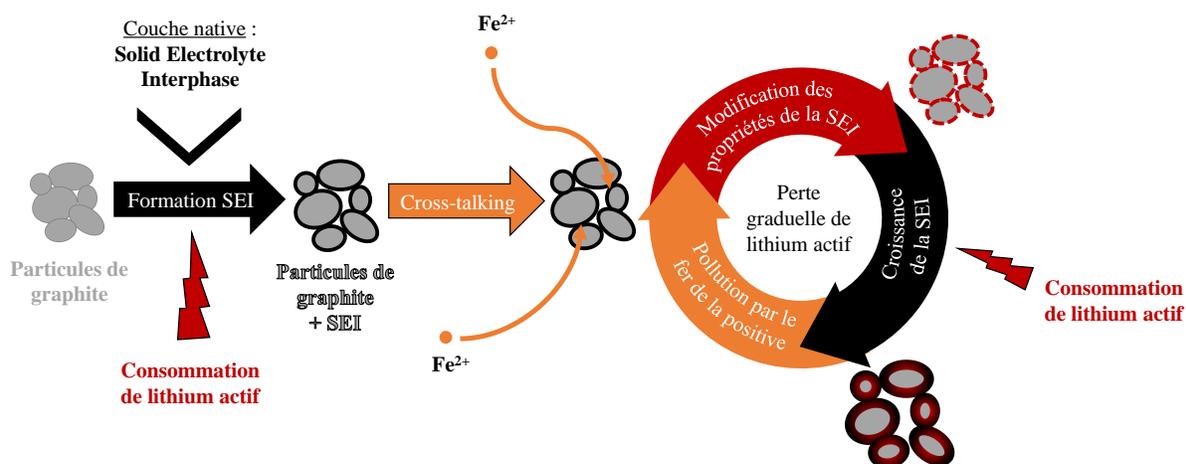


FIGURE 1.22 – Schéma du processus de cross-talking sur la SEI des particules de graphite

Les hautes températures accélèrent la perte de capacité car elles facilitent la dissolution du fer et la diffusion des espèces à travers la SEI augmentent son épaisseur, et augmentent le nombre des fissures dans sa structure.^{131,132} Or, la température optimale de fonctionnement des systèmes LFP/C_{gr} est d'environ 60°C, ce qui accélère les processus de dégradation par cross-talking et la perte de capacité.

b) Dissolution du fer

Une augmentation de la concentration en fer a été mesurée par Spectrométrie d'Absorption Atomique⁵ dans l'électrolyte vieilli au cours d'un cyclage d'une cellule LFP/C_{gr} de 2,2 Ah à 45°C. Le fer du LFP se dissout donc bien. Cependant une analyse dispersive en énergie ou « Energy Dispersive Spectroscopy » (EDS) du graphite vieilli ne permet pas de mettre en évidence la présence de fer sur le graphite. Les quantités de fer dissoutes et redéposées sur le graphite sont donc relativement faibles et ne sont pas détectables par toutes les techniques physico-chimiques d'analyses quantitatives. Ainsi, sa dissolution depuis des poudres de LFP avec et sans revêtement carbone a été étudiée par Amine et al.⁸⁰ dans un électrolyte classique EC/DEC (rapport massique 3/7) + 1,2 M LiPF₆. Après une semaine, 535 et 640 ppm de Fe²⁺ sont dosés dans l'électrolyte par « Inductively Coupled Plasma » (ICP), pour la poudre respectivement avec et sans revêtement.

c) Redéposition du fer sur la négative

Une analyse EDS sur du graphite MCMB cyclé face à du LFP à 55°C a confirmé la présence de Fe à sa surface. Les auteurs ont ensuite étudié le système LTO/LFP et ont conclu que l'excellente rétention de capacité observée est due au fait que le fer ne se dépose pas sur le LTO mais reste en solution. En effet, le potentiel de fonctionnement du LTO est nettement plus positif que celui du graphite dans sa dernière étape de lithiation (1,55 V vs Li⁺/Li contre environ 0,10 V vs Li⁺/Li). D'autres études ont montré que les quantités de fer déposées sur le graphite sont très faibles et que les limites de détection des appareils ne permettent d'observer ces traces que lorsque les batteries sont cyclées à hautes températures (entre 45 et 60°C) sur une centaine de cycles. Notamment l'EDS donne un signal du fer uniquement après cyclage à 55°C^{80,110} et l'XPS ne donne aucun signal significatif pour des batteries cyclées à 20 ou 40°C mais seulement à 60°C.¹³¹ Ce signal n'est significatif qu'après 60 secondes de pulvérisation décapante à l'argon, ce qui montre que le fer est incorporé à l'intérieur de la SEI qui recouvre le graphite. Seuls les cyclages à T > 40°C se traduisent par une détection quantifiable de la SEI avec les moyens actuels.

VII.2 Améliorations apportées

Des solutions ont été proposées pour diminuer le cross-talking, comme le revêtement carbone et des dopages par des nanoparticules métalliques ou des modifications de la surface de la matière active ou de l'électrode entière.

a) Dopage au silicium

De nombreux dopants semi-conducteurs ont été utilisés dans l'ingénierie des surfaces pour empêcher les métaux de transition de former des cations dissous à partir de la matière active, causée par l'attaque de HF dans l'électrolyte.¹³² Ces auteurs ont montré que le dopage du LFP par du Si diminue la quantité de Fe retrouvée sur le graphite cyclé en face de celle-ci. Après 100 cycles à 3C et 60°C, les quantités retrouvées sont de 0,28-0,33 at.% et de 0,04-0,17 at.%, pour le graphite face à du LFP et face au LFP-Si, respectivement.

b) Changement de sel de lithium

Striebel et al.⁹² ont remplacé le sel LiPF_6 , classiquement utilisé dans l'électrolyte, par le Lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) et ont remarqué une amélioration de la rétention de capacité, surtout à hautes températures. Des oxydes de fer ont été détectés par microspectroscopie Raman à la surface de graphites ayant vieilli dans de l'électrolyte contenant LiPF_6 alors qu'aucun signal ne permet d'affirmer la présence de fer sur les graphites cyclés avec LiBOB. Amine et al.⁸⁰ ont montré une nette diminution de la quantité de fer dissoute à partir de la poudre de LFP dans un électrolyte contenant du LiBOB en remplacement du LiPF_6 : respectivement 3,5 ppm contre 535 ppm. Le sel LiBOB ne génère a priori pas d'acide comme HF qui amorce le cross-talking, contrairement à LiPF_6 . Les batteries contenant du sel LiBOB auraient donc de meilleures rétentions de capacité vis-à-vis du cross-talking, même si les auteurs affirment qu'il a toujours lieu.

VIII Système complet LFP/ C_{gr}

VIII.1 Équilibrage

Ce système de batterie Li-ion qui fait l'objet de la thèse se décline sous plusieurs formats d'étude : accumulateur bouton, « pouch cell », cellule cylindrique (18650 et 26650, par exemple) et cellule prismatique (figure 1.23). Dans tous les cas, le graphite est toujours introduit en excès par rapport au LFP et, de manière générale, par rapport à la positive.

a) Importance du rapport C_-/C_+

Le graphite, en fin de lithiation, a un potentiel thermodynamique très proche de celui du Li. Lorsque tous les sites hôtes ont accueilli le Li, le système évolue alors rapidement vers une autre réaction électrochimique capable de fournir le courant demandé durant la charge de la batterie. Le potentiel du graphite passe sous le potentiel d'équilibre du Li et un dépôt de Li métal se forme à la surface du graphite. Puis des dendrites vont se former par accumulation de Li métal sur les sites préférentiels (amas déjà formés, lieux où la résistance ionique est moindre et où la surface active est plus importante), jusqu'à atteindre le séparateur, traverser ses pores et créer un court-circuit avec la positive. Afin d'éviter ce phénomène, le rapport des capacités **réversibles** négative sur positive C_-/C_+ doit être supérieur à 1. C'est donc le LFP qui limite la charge, mais c'est le graphite qui

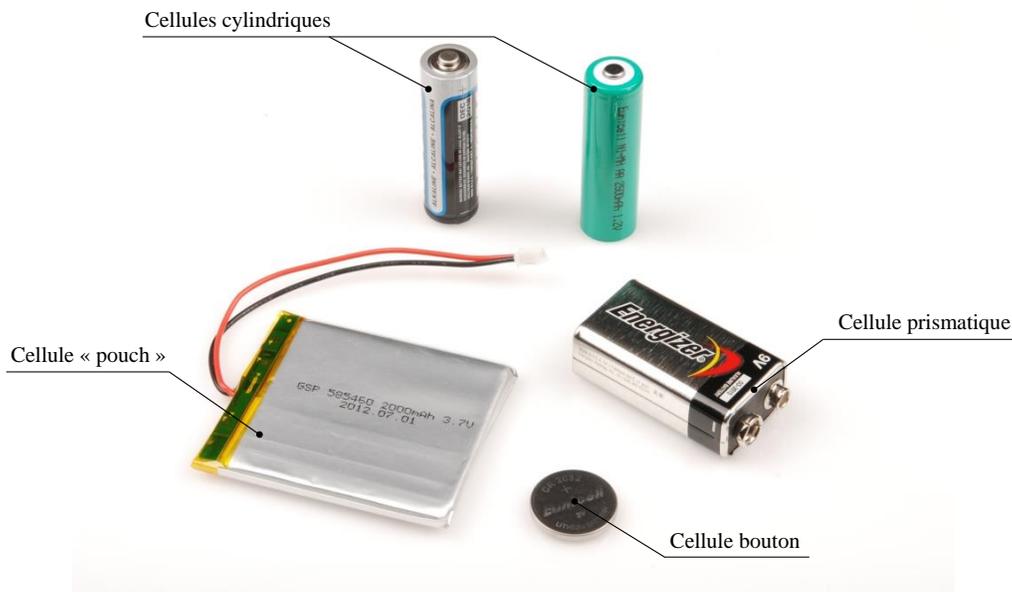


FIGURE 1.23 – Formats classiques de cellules pour accumulateurs Li-ion¹³³

est limitant en décharge (à cause d'une capacité irréversible plus importante que celle du LFP). La capacité de cellule n'est donc pas déterminée par une seule électrode.

b) Déséquilibre en cyclage

Dans la pratique, le rendement faradique n'est pas le même pour le graphite et le LFP. Ainsi, une électrode peut être limitante en terme de capacité électrique en charge (le LFP) alors que c'est l'autre électrode qui peut l'être en décharge (le graphite soumis au phénomène de cross-talking). En conséquence, cela entraîne un décalage de l'équilibrage et les matériaux ne fonctionnent plus sur la totalité de leurs capacités.

VIII.2 Dégradations générales

D'autres mécanismes de dégradation peuvent se déclarer au cours du vieillissement de la batterie et de nombreuses propriétés peuvent être dégradées au cours de la vie de la batterie et la précipitent vers son obsolescence. La détérioration peut être d'origine chimique et/ou mécanique, mais on retrouve souvent un couplage entre les deux mécanismes.¹³⁴

a) Augmentation de la résistance de la cellule

La résistance de la cellule augmente au cours du cyclage. Ceci peut être dû à différentes parties de la batterie : la corrosion du collecteur de courant, la résistance des électrodes poreuses avec perte de contacts électriques entre particules (perte de matière active), les diminutions des conductivités de

l'électrolyte et des électrodes composites, les résistances des films passifs à la surface des particules de matériaux actifs.^{5,110,134}

b) Déclin de la capacité réversible de stockage

Une perte continue de la capacité de la batterie a lieu tout au long de sa vie. Les origines sont également variées, telles que la dissolution du matériau d'électrode dans l'électrolyte et la dégradation structurale. La croissance de la SEI ou autre film passif sur les électrodes positives est aussi une raison car elle peut déconnecter des particules les unes des autres et ainsi les isoler physiquement.⁵ En conséquence, la quantité de sites hôtes de Li diminue ainsi que la capacité de stockage. La délamination des électrodes peut avoir lieu en raison des cycles répétés d'insertion/désinsertion du Li dans les structures, en plus de la co-intercalation de solvants (exfoliation pour la graphite). La température et la profondeur de charge/décharge influent également sur l'évolution des capacités^{110,134} en impactant cette délamination. Enfin, une trop grande polarisation de la cellule électrochimique peut limiter la capacité de stockage de travail des électrodes, si leur cyclage est contrôlé par la tension. En d'autres termes, la polarisation fait évoluer les tensions des électrodes trop rapidement vers les tensions de coupures choisies, provoquant l'arrêt de la charge ou de la décharge.

c) Régimes élevés de charge/décharge

Les caractéristiques à forts courants (régimes de puissance) sont dégradées notamment en raison de l'augmentation de la résistance de la cellule et de la température. De plus, une batterie soumise trop longtemps à des régimes de puissance voit une décomposition rapide de son électrolyte, ce qui engendre de forts dégagements gazeux, augmentant significativement la pression interne. Les courants élevés accélèrent aussi les réactions parasites aux interfaces électrode/électrolyte et diminuent les conductivités ioniques des électrodes.¹¹⁰

VIII.3 Dégradation de l'électrode négative

a) Dégradation du graphite

Comme mentionné précédemment, le graphite est sujet à de l'intercalation non pas seulement de lithium mais aussi de molécules de solvants (exfoliation), si la SEI n'est pas suffisamment protectrice. Les variations importantes de volume qui en résultent, provoquent des bouleversements dans la microstructure du graphite, qui ont été mis en évidence par analyses Raman.¹³¹ Ces dégradations structurales sont encore plus prononcées à hautes températures (60°C), et à hauts régimes de charge/décharge⁹² car ces conditions favorisent la co-intercalation d'espèces organiques de l'électrolyte et amplifient la « respiration » du graphite.

Les courbes dérivées potentiel par rapport à la capacité, en fonction de la capacité $dE/dQ = f(Q)$ permettent de visualiser le niveau de dégradation du graphite à partir de l'analyse de la variation des capacités des plateaux. Chaque équilibre bi-phasique (régions I, II et III) est observé et il est possible de quantifier leurs capacités respectives. Plusieurs paliers perdent en capacité au cours de

cyclages à 60°C alors qu'ils restent stables à 20°C, comme le montre la figure 1.24. Plus le régime est élevé, plus les capacités des paliers diminuent rapidement et des fissures sont observées à la surface des particules suite à des variations importantes de volume.¹¹⁰ Ainsi, la quantité de sites hôtes du graphite pouvant accueillir le lithium est diminuée à cause de dégradations structurales par diminution de la quantité de matière active au cours du cyclage.

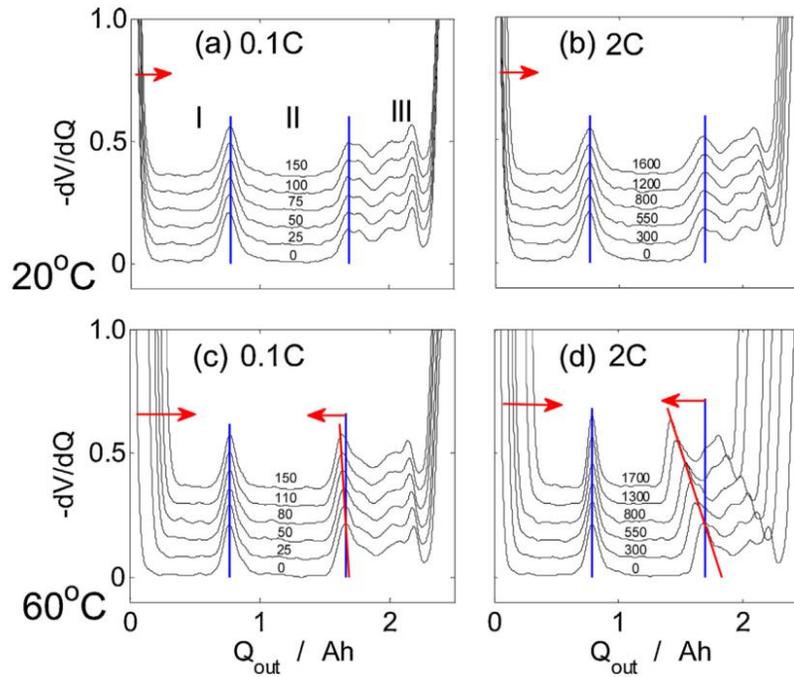


FIGURE 1.24 – Variation des courbes $dE/dQ = f(Q)$ du graphite à 0,1C (a et c) et 2C (b et d) à 20°C et 60°C, en fonction du cyclage, pour différents nombres de cycles (0 à 150 pour 0,1C et 0 à 1700 pour 2C)¹³¹

b) Dégradation de la SEI

Les changements de volume et les fissurations de la SEI, engendrant sa formation continue, sont généralement supposés être à l'origine de la perte de capacité dans ces batteries, au cours du vieillissement en cyclage.^{92,131} Cette perte de capacité est quasiment linéaire avec le nombre de cycles et est d'autant plus importante que la température est élevée. A faibles températures, la formation de la SEI est considérée comme l'unique mécanisme responsable du vieillissement des batteries.¹³¹

En plus de la dégradation structurale du graphite qui augmente le désordre et l'éclatement des plans de graphènes, il est possible que la SEI ait également sa part de responsabilité. Lorsqu'elle croît, elle occupe un volume de plus en plus important et augmente la taille effective des particules de l'électrode négative. La surface de contact inter-particules diminue donc jusqu'à la perte de contact entre particules, entraînant leur isolation. La SEI peut donc engendrer la déconnexion de particules de graphites, diminuant donc la quantité de matière active, susceptible d'accueillir

du lithium.¹³⁴ Cependant, la part majeure de la perte de capacité reste due au renouvellement perpétuel de la SEI décrit précédemment.^{5,134}

L'impédance de l'électrode négative augmente donc graduellement au cours des cyclages et d'autant plus rapidement que la température et le régime sont élevés.¹¹⁰ Ceci est dû à la perte progressive de matière active et aux variations sévères de volume ainsi que l'instabilité de la SEI qui en découle. Plus la SEI est épaisse, plus elle est résistive. Pour certains systèmes complets, l'impédance du graphite peut être responsable de 90% de l'impédance totale de la cellule après 50 cycles.⁸⁰

VIII.4 Dégradation de l'électrode positive

Le vieillissement du LFP est surtout lié à la perte de Li due aux réactions parasites^{5,134} (dont le renouvellement de SEI par cross-talking) plutôt qu'à l'augmentation de son impédance. En effet, Zheng at al.¹¹⁰ ont réalisé des analyses de diffraction des rayons X (DRX) sur du LFP entièrement déchargé après cyclage de systèmes LFP/C_{gr} commerciaux de 2,2 Ah et ont observé la présence de phase délithiée FePO₄ résiduelle. Il ne reste donc plus suffisamment de Li pour le cyclage. Le LFP cyclé, extrait de la cellule complète et monté en demi-cellule LFP/Li montre bien cette perte de capacité lors du 1er cycle. Or, il est capable de recouvrer sa capacité initiale (2ème cycle) à faibles régimes C/5 ou C/10, même après 600 cycles à 10C en système complet. Le LFP ne subit donc pas de dégradation structurelle réduisant le nombre de sites hôtes de Li. Les auteurs ont également observé une hausse de résistance de la constante de temps du spectre d'impédance du LFP en régimes élevés et avec l'augmentation de la température de cyclage. Ils ont conclu que l'augmentation de l'impédance correspond à la hausse de la résistance interfaciale entre l'électrode et l'électrolyte. Le LFP serait donc responsable des pertes de performances en puissance de la batterie.

VIII.5 Dégradation du système complet LFP/C_{gr}

Le LFP étant très stable à température modérée, le système LFP/C_{gr} laisse la possibilité de s'intéresser aux procédés de dégradation du graphite. En effet, après cyclage face au graphite, le LFP est capable de recouvrer 100% de sa capacité spécifique théorique. Cette démonstration se fait en récupérant le LFP vieilli en système complet LFP/C_{gr} et en réalisant 2 cycles face au Li : le premier donne la quantité de Li restante dans le matériau et le second qualifie le niveau de dégradation de l'électrode, si sa capacité est inférieure à sa valeur initiale.⁹²

a) Vieillissement calendaire *vs* cyclage

Des études de vieillissement en stockage (vieillissement calendaire) ont été menées par Safari et Delacourt.¹³⁴ Pour des applications comme les véhicules électriques, les batteries passent la plus grande partie de leur vie dans des conditions de stockage et non de cyclage. Il est donc important de conduire ces études qui constituent un prérequis de l'évaluation des batteries. En stockant des

éléments 26650 LFP/C_{gr} à 25 et 45°C pendant 12 mois, les auteurs ont mis en évidence la baisse plus rapide de capacité de rétention à 45°C et à 100% de SOC. Cette diminution est linéaire et est attribuée à la perte de Li par croissance de la SEI. L'impédance augmente proportionnellement au cours du temps, notamment à 45°C, caractéristique de perte progressive de matière active. Des tracés des dérivés de la tension par rapport à la capacité en fonction de la capacité $dE/dQ = f(Q)$ et des tracés des dérivés de la capacité par rapport à la tension en fonction de la tension $dQ/dE = f(E)$ permettent de visualiser respectivement les pertes de capacités/matières liées à l'état du graphite et les fenêtres de potentiel dans lesquelles les transitions de phase du graphite ont lieu. A 25°C, la diminution de capacité d'une phase du graphite est similaire pour le cyclage et le stockage. A 45°C, cette phase voit sa capacité diminuer plus rapidement et les autres phases sont également touchées. En stockage, aucune augmentation d'impédance n'est observée pour les deux électrodes alors qu'en cyclage, celle du graphite augmente en raison de la perte de la matière au cours des cycles. Des réactions parasites ont lieu au niveau du LFP et du graphite, menant à une baisse du potentiel en circuit ouvert. Il s'agit de phénomènes de navette entre les deux électrodes induisant des pertes réversibles de capacité.

b) Modèle empirique de vieillissement

Stroe et al.⁸² ont élaboré un modèle empirique permettant de prévoir la dégradation des caractéristiques en puissance et de la résistance de systèmes LFP/C_{gr} en fonction de la température de stockage, de l'état de charge et du temps. Le modèle est basé sur des résultats obtenus sur éléments cylindriques (2,5 Ah) en vieillissement calendaire à 40, 47,5 et 55°C et à 10, 50 et 90% de SOC. La SIE a été utilisée ici comme alternative aux pulses de courants pour déterminer tout le spectre de résistances. L'étude menée par les auteurs montrent une augmentation de la résistance de cellule (résistance à très hautes fréquences) exponentielle, linéaire et selon une loi de puissance en fonction de la température, du temps et de l'état de charge, respectivement.

c) Modélisation du vieillissement par impédance : TLM

Un modèle de circuit équivalent basé sur le modèle de la « Transmission Line Model » ou modèle de la ligne de transmission (TLM) a été établi pour simuler la réponse en impédance de batteries LFP/C_{gr}.⁸⁶ Les systèmes étudiés sont des éléments cylindriques 26650 (de capacité 2,5 Ah) ayant subi 5 cycles à C/10, et des accumulateurs au format bouton, en configuration 3 électrodes (Li comme référence et contre-électrodes) dans lesquels les électrodes de travail LFP et graphite proviennent des éléments 26650. L'association série de modèles TLM généralisé pour le LFP et simplifié pour le graphite (suivant la validité de l'hypothèse que la résistance électronique du matériau est faible devant la résistance ionique de l'électrolyte dans les pores) permet des simulations très fidèles aux spectres d'impédance obtenus sur les différents systèmes. Les paramètres des électrodes calculés sur systèmes complets LFP/C_{gr} et sur chaque électrode séparément ont les mêmes valeurs. Les auteurs montrent que les valeurs de résistances ioniques dans les pores, et électronique et de transfert de charge du LFP sont plus faibles à 100% de SOC (phase FePO₄) en

raison d'un volume de particules plus faible qu'à 0% de SOC (phase LiFePO_4). Pour le graphite, les résistances de SEI et de transfert de charge sont également plus faibles à 100% de SOC (état LiC_6), pour un coefficient de diffusion plus faible.

Il faut cependant noter que ce type de modèles permet le plus souvent un ajustement très bon des résultats grâce au (ou à cause du) nombre important de paramètres utilisés pour décrire les propriétés du système.

VIII.6 Récapitulatif des dégradations en cellule complète

La plupart des sources et conséquences de dégradations évoquées dans cette partie sont schématisées sur la figure 1.25 : tous les éléments constitutifs de la cellule Li-ion peuvent contribuer et/ou être touchés par les dégradations, au cours de la vie de l'accumulateur (matériaux d'électrode, collecteur de courant et même le liant polymère). Ce système très complexe doit donc être contrôlé et appréhendé le mieux possible.

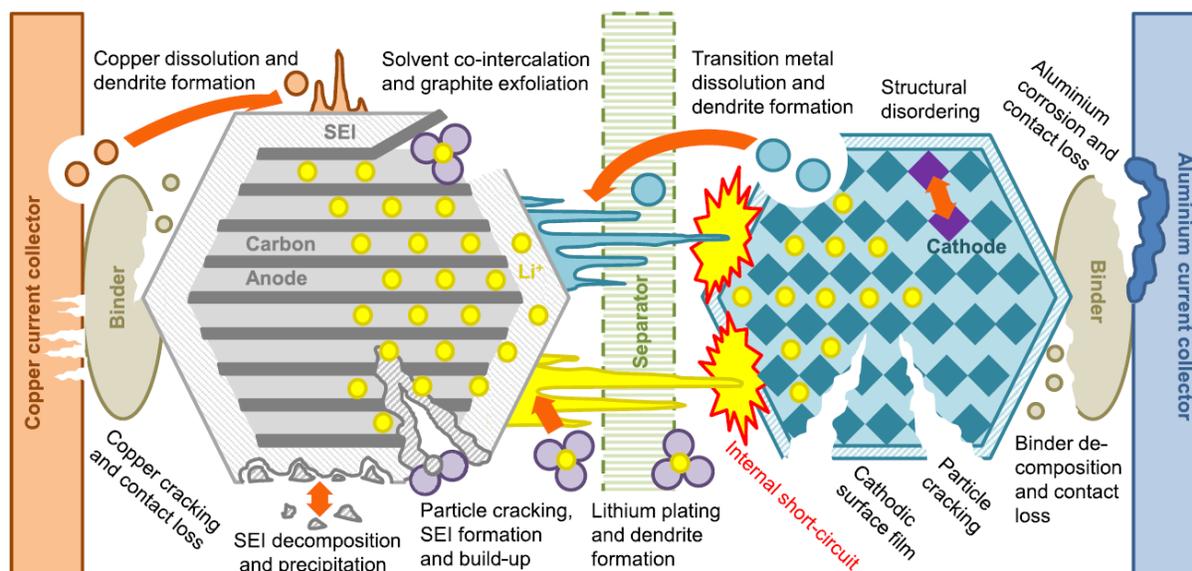


FIGURE 1.25 – Schéma récapitulatif des différents phénomènes et sources de dégradation pouvant exister dans une cellule complète Li-ion.¹³⁵

IX Plan d'études

L'objet de ce projet est de caractériser le phénomène de « cross-talking » afin de le comprendre et d'appréhender au mieux possible ses effets néfastes sur la durée de vie des batteries à électrodes positive LFP et négative graphite. Comme mentionné dans l'état de l'art, ce phénomène dégrade en partie les matériaux, notamment le graphite et sa SEI, ce qui réduit la capacité par consommation de Li actif pour se renouveler perpétuellement au cours des cycles de charge/décharge.

Ainsi, pour mener à bien ce projet, différentes techniques d'électrochimie comme les techniques de chronopotentiométries et chronoampérométries sont employées dans le cadre de vieillissements accélérés appelés cyclages. La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique utilisée pour étudier les différents processus en jeu dans les réactions électrochimiques au niveau des matériaux de batteries. De plus, des caractérisations locales sont réalisées pour étudier les propriétés des matériaux purs d'électrodes.

Tout d'abord, la SIE appliquée aux matériaux de batteries est présentée à travers différents modèles spécifiques. Ensuite, les matériaux d'électrodes, les systèmes étudiés ainsi que les méthodes de caractérisation sont présentés. Puis, les résultats expérimentaux sont détaillés : après avoir attribué les différents signaux d'impédance aux électrodes et aux processus qui s'y déroulent, l'évolution de l'impédance et des capacités spécifiques des systèmes pendant vieillissements accélérés est présenté pour enfin mener des analyses post-mortem et conclure sur l'action du cross-talking.

Finalement, une conclusion récapitule les différentes avancées en terme de compréhension du cross-talking et des signaux d'impédance des matériaux étudiés.

Spectroscopie d'Impédance Électrochimique

La SIE étant une technique de caractérisation beaucoup utilisée dans ces travaux, un court chapitre lui est consacrée pour des applications spécifiques aux batteries Li-ion.

I Principe

La SIE est une méthode de caractérisation électrochimique non destructive qui permet d'étudier les contributions des différents phénomènes mis en jeu dans le processus électrochimique étudié. Le principe consiste à imposer une perturbation de petite amplitude, le plus souvent sinusoïdale, en méthode potentiodynamique (PSIE) ou galvanostatique (GSIE) autour d'un point de fonctionnement prédéfini, et d'observer la réponse du système, respectivement en courant ou en tension (figure 2.1). La fréquence de cette perturbation varie et on observe alors différentes contributions dans le plan complexe : on parle de spectre d'impédance. L'impédance Z dépend donc de la fréquence (ou pulsation ω) et est définie par la fonction de transfert suivante :

$$Z(j\omega) = \frac{\Delta E(j\omega)}{\Delta I(j\omega)} \quad (2.1)$$

- Avec
- Z l'impédance
 - j le nombre complexe pour lequel $j^2 = -1$
 - ω la pulsation du signal
 - ΔE la perturbation en potentiel
 - ΔI la perturbation en courant

Selon le point de fonctionnement (I_0 , E_0) choisi, l'amplitude de la sinusoïde doit être adaptée afin de rester dans une approximation linéaire de la caractéristique courant-tension du système étudié, comme illustré sur la figure 2.1. La perturbation génère généralement une réponse déphasée et d'amplitude différente. Ce sont les informations contenues dans l'impédance complexe Z .

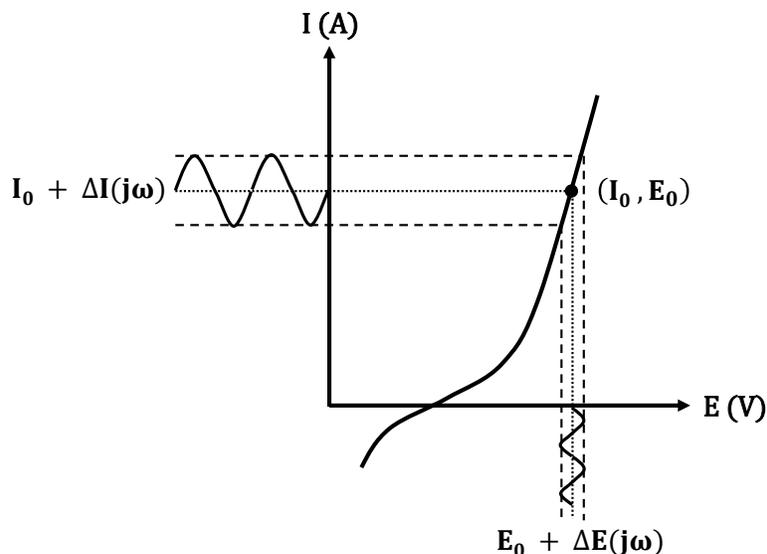


FIGURE 2.1 – Schéma du principe de la SIE sur une courbe caractéristique courant-tension.

I.1 Intérêt

L'intérêt de la SIE est de pouvoir sonder les différents phénomènes mis en jeu dans un mécanisme réactionnel en un point de fonctionnement donné. En effet, en faisant varier la fréquence de la perturbation, il est possible de déconvoluer la réponse. Ainsi, les phénomènes rapides sont détectés aux hautes fréquences alors que les phénomènes lents sont détectés aux basses fréquences, comme schématisé sur la figure 2.2.

I.2 Représentations

Il est courant de représenter graphiquement les parties réelles et imaginaires de l'impédance Z dans un diagramme de Nyquist où l'opposé de la partie imaginaire est fonction de la partie réelle (figure 2.3). On peut également représenter la phase et le module de l'impédance complexe Z en fonction de la fréquence dans des diagrammes de Bode.

Cependant, d'autres représentations existent et permettent de mettre en évidence un phénomène plutôt qu'un autre :

- Une représentation en capacité complexe ou diagramme Cole-Cole, permet de représenter les contributions capacitives du système étudié, en fonction de la fréquence de mesures SIE.
- La « Broadband Dielectric Spectroscopy » est une représentation en permittivité complexe qui permet de visualiser les phénomènes conservatifs (stockage de l'énergie) en fonction des phénomènes dissipatifs (transport des charges électriques).
- Représenter le logarithme de la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence permet d'extraire les paramètres propres aux CPE associés aux phénomènes capacitifs.

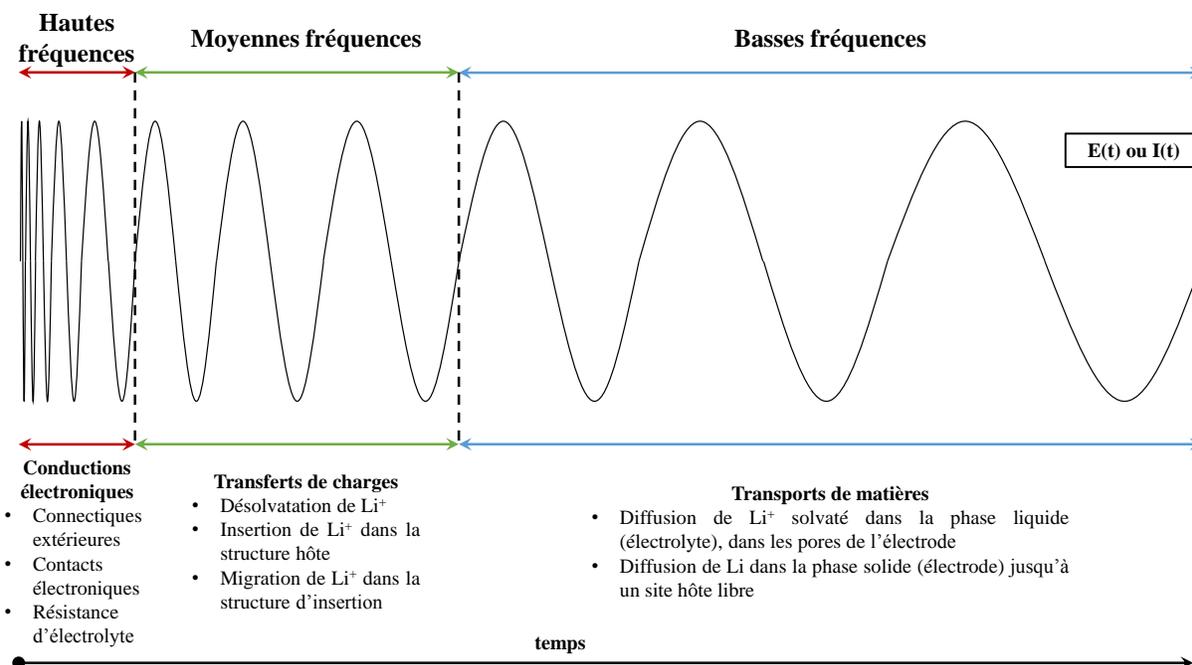


FIGURE 2.2 – Principe et intérêt de la spectroscopie d'impédance électrochimique avec délimitation des zones de fréquences et les phénomènes associés qu'il est possible d'observer et de déconvoluer, dans un système batterie Li-ion.

- Des tracés couplés de la partie réelle $\text{Re}(Z)$ et imaginaire $\text{Im}(Z)$ en fonction de l'inverse de la racine carrée de la fréquence renseignent sur les plages de fréquences potentielles où de la diffusion s'effectue.

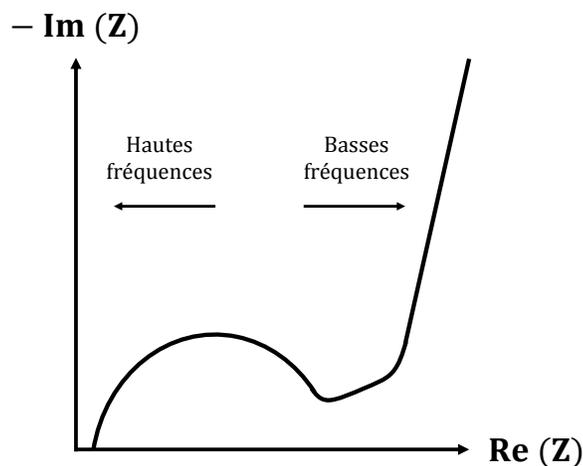


FIGURE 2.3 – Exemple d'un spectre d'impédance d'un système électrochimique en représentation Nyquist.

II Acquisition des spectres d'impédance

Pour mener à bien une mesure d'impédance électrochimique, il faut respecter les conditions de linéarités du système. De plus, il faut que le système soit stationnaire pour éviter les dérives de potentiel ou de courant par rapport au point de fonctionnement choisi et donc s'affranchir d'éventuels artefacts dans la mesure. En pratique, il faut que le système soit stationnaire pendant toute la durée de l'acquisition du spectre d'impédance, ce qui définit la borne basse fréquence expérimentalement. Dans le cas des batteries, l'autodécharge est souvent négligeable devant le temps d'une mesure classique d'impédance (de l'ordre de 20-30 minutes dans ces travaux). Il est donc possible de considérer ces systèmes comme stationnaires.

II.1 Systèmes symétriques

Dans les batteries, la configuration classique est à 2 électrodes où l'électrode de référence et la contre-électrode sont confondues. La réponse obtenue en impédance est donc la somme des réponses en impédance de l'électrode positive et de l'électrode négative.

Une manière de réaliser des mesures d'impédance d'une seule électrode de la cellule est de la monter en **système symétrique**. Cela consiste à mettre 2 électrodes du même matériau en vis-à-vis dans une cellule électrochimique soit, dans le cas des batteries Li-ion, dans une pile bouton. Cependant, il faut que les deux électrodes soient identiques (composition, état de vieillissement, SOC) afin d'avoir une réponse cumulée de 2 diagrammes identiques. De plus, si l'on s'intéresse à l'influence du SOC des électrodes sur l'impédance (pour évaluer l'impact du degré de lithiation), il faut réaliser autant de cellules symétriques que de SOC voulus puisqu'il n'est pas possible de charger/décharger les électrodes en conservant la symétrie des états de charge dans cette configuration. Il est alors nécessaire de passer par des démontages de cellules dans lesquelles les matériaux auront été préalablement amenés à un SOC donné, les récupérer puis les remonter en cellules symétriques. Il serait donc bien plus pratique d'introduire une électrode de référence¹³⁶ pour un gain de temps et une baisse de l'incertitude de la manipulation considérables.

II.2 Systèmes 3 électrodes avec référence

a) Électrode ponctuelle

i. En accumulateur bouton

Plusieurs études ont proposé l'utilisation d'électrodes de référence intégrées dans les accumulateurs. L'impact de la géométrie de l'électrode de référence et celui de son positionnement au sein de l'accumulateur bouton ont été étudiés par Costard et al. en modélisation¹³⁷ puis dans des demi-piles NMC(622)/Li.¹³⁸ Une configuration avec une électrode de référence idéale « ponctuelle » de Li donne des artefacts sur les mesures d'impédance, même si elle est placée au centre de la cellule entre la positive et la négative (figure 2.4a). Les artefacts sont dus à des dissymétries géométriques (diamètres des deux électrodes) et électrochimiques (natures des deux électrodes).

Juarez-Robles et al.¹³⁹ ont réalisé des accumulateurs boutons NMC/LTO/C_{gr} et ont opté pour une électrode ponctuelle comme référence. Le LTO est déposé sur les deux faces de l'extrémité dénudée et aplatie d'un fil de Cu de 0,2 mm de diamètre, revêtu d'une isolation. Le matériau est d'abord soumis à un cycle de charge/décharge à C/16 dans un système Li/LTO/Li puis chargé à 50% de SOC pour enfin être mis au repos pendant 24 h afin de permettre aux particules d'atteindre le même état d'équilibre avec le Li. Les auteurs ont montré que les spectres d'impédance en systèmes symétriques à 3 électrodes (négatifs et positifs) sont les mêmes que ceux de chaque électrode en systèmes complets. De plus, l'impédance globale des systèmes symétriques est égale à deux fois l'impédance d'une seule électrode. Ainsi, le montage proposé à 3 électrodes est adapté pour mesurer indépendamment l'impédance de chaque électrode, en système complet, sans aucun artefact. Mais il est nécessaire de passer par deux cellules boutons, la 1^{ère} étant pour la lithiation de la référence et la 2^{ème} étant la cellule de travail. De plus, des séparateurs sont placés entre le fil de la référence et les coupelles des cellules et sont répartis à la fois entre l'intérieur et l'extérieur du bouton. L'électrolyte peut alors diffuser vers l'extérieur et des traces d'eau et d'oxygène peuvent contaminer le milieu réactionnel organique.

ii. En cellule T

Il est possible de réaliser des électrodes de référence à base d'alliages. Dans un environnement Li-ion, les alliages sont alors des matériaux lithiés comme Li_xAu_y.¹³⁶ Les auteurs réalisent un alliage Li_xAu (avec $0 < x < 1,2$) par lithiation d'un fil Au revêtu d'une isolation. Cette référence « ponctuelle » de 50 µm d'épaisseur est placée au centre entre les électrodes d'études (LFP et graphite) dans un système conventionnel T-cell, minimisant les artefacts d'asymétries et d'interférences dans les spectres de SIE.^{137,138} L'alliage formé présente un plateau de potentiel à 0,311 V vs Li⁺/Li très stable : moins de 2 mV de variation au bout de 500 heures à condition d'effectuer la lithiation de l'or à la même température que celle de fonctionnement de la cellule (25°C ou 45°C). L'or est choisi pour cette raison mais aussi car il est chimiquement résistant à HF et ne forme pas de surface d'oxyde conséquente. Enfin, il est bon conducteur électronique ce qui signifie que la chute ohmique le long du fil est négligeable. Des spectres d'impédance réalisés en cellules symétriques et complètes avec cette référence montrent des signaux quasiment superposables, ce qui confirme la stabilité en potentiel et son bon positionnement dans la cellule. Ce système permet de suivre l'impédance de chaque électrode pendant des cyclages de 200 cycles à 25°C et 40°C mais le régime de charge/décharge n'est pas précisé.

b) Électrode grille

Une configuration avec référence consistant en une grille semble être une bonne alternative pour s'affranchir des problèmes de placements de la référence ponctuelle. Costard et al.¹³⁸ ont inséré une grille en aluminium revêtu LTO lithié (100% de SOC) comme électrode de référence (figure 2.4b) et montre l'absence d'artefact. La configuration grille ajoute une polarisation au système mais elle peut être contrôlée voire réduite à zéro en contrôlant les paramètres morphologiques, notamment

la surface des trous dans la grille. Grâce à leurs potentiels très stables de transition de phase, le LTO et le LFP peuvent assurer un potentiel stable dans le temps pour des électrodes de référence. Les spectres d'impédance de demi-piles NMC/Li et ceux obtenus de systèmes symétriques sont en accord, validant le montage avec une grille de LTO comme référence.

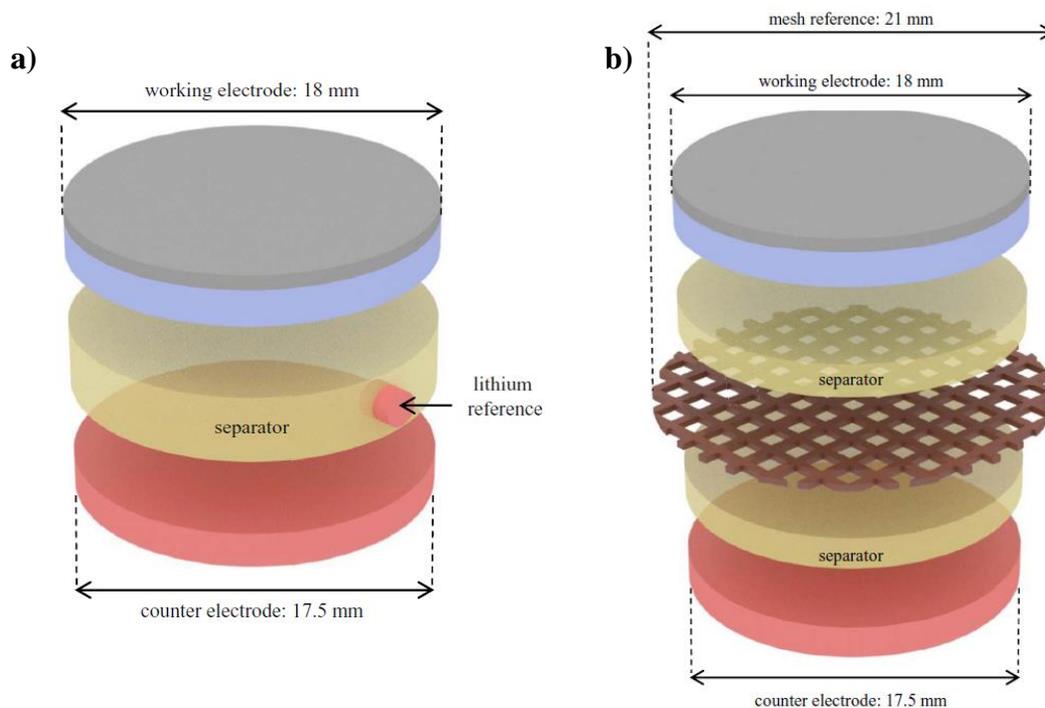


FIGURE 2.4 – Montage à 3 électrodes en accumulateur bouton avec une électrode de référence ponctuelle (a) et sous forme de grille (b).¹³⁸

D'autres travaux ont étudié les matériaux d'insertion de Li comme électrodes de référence. La Mantia et al.¹⁴⁰ ont testé le LFP et le LTO comme référence dans des systèmes 3 électrodes (NMC ou $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ // (LFP ou LTO) // Li. Les auteurs ont montré l'intérêt d'utiliser ces matériaux à transitions de phases en raison de leurs potentiels très stables lorsqu'ils sont à moitié lithiés/délithiés, par rapport au Li métal dont le potentiel dépend de la composition de l'électrolyte.¹⁴¹ De plus, des spectres d'impédance avec le LTO comme électrode de référence illustrent une baisse de polarisation du système par rapport aux spectres obtenus avec Li métal. Ceci est dû à la plus faible polarisabilité du LTO qui est poreux, alors que le Li métal est massif. Mais les électrodes de référence utilisées ont les mêmes dimensions que les électrodes de travail et contre-électrode, pouvant grandement altérer les lignes de courant et ainsi perturber les processus de cyclage (polarisation, surtension de l'insertion/désinsertion du Li^+).

c) Choix du système

Seule l'électrode ponctuelle en alliage Li_xAu_y montée en cellule T par Solchenbach et al.¹³⁶ permet de suivre simultanément l'impédance des deux électrodes de travail lors de cyclages. Mais les

auteurs ne renseignent pas la valeur du courant utilisé. De plus, utiliser des matériaux d'insertion comme électrode de référence peut mener à des problèmes de stabilité. En effet, l'électrochimie bipolaire générée par le gradient de potentiel lors du cyclage peut induire une réduction d'une face de l'électrode et d'oxydation de l'autre face. Dépendant du courant imposé, le matériau peut ne plus être homogène en terme de taux de lithiation et voir son potentiel grandement varier. L'électrode de référence n'est alors plus stable et l'impédance mesurée n'est plus fiable. Pour le LFP et le LTO, les différences de SOC engendrées ne modifient pas leurs potentiels tant que l'équilibre bi-phasique est possible, c'est-à-dire pour tous les taux de lithiation du matériau sauf 0% et 100%. Il faut donc allier matériau d'électrode de référence et régime de charge/décharge.

Face à ces difficultés, le système choisi pour la mesure de l'impédance en cyclage est le système complet à 2 électrodes, au format bouton. Des boutons symétriques à 2 et à 4 électrodes sont utilisés pour mesurer l'impédance de chaque matériau séparément, avant et après cyclage.

III Modélisation

Afin d'expliquer les spectres d'impédance obtenus expérimentalement, de nombreux modèles ont été établis dans la littérature. Pour rendre compte de la réalité physique et chimique du système étudié, il faut que chaque paramètre de ces modèles ait une signification liée aux caractéristiques du système. On peut distinguer des modèles liés, d'une part, à la réaction électrochimique elle-même et, d'autre part, à la morphologie et à la structure du système. Pour modéliser le système dans son ensemble, il faut alors coupler les deux approches.

III.1 Circuit de Randles

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface électrode/électrolyte et font intervenir deux principaux processus : la **diffusion** de la matière concernée par la transformation électrochimique de l'électrolyte jusqu'à l'électrode, et le **transfert de charge**, c'est-à-dire le transfert d'électron(s) entre les deux espèces du couple rédox. Plusieurs modèles existent et ont été développés par de nombreuses équipes dans la littérature. Entre autres, Orazem et Tribollet¹⁴² évoquent les Circuits Électriques Équivalents (CEE) comme le circuit de Randles, qui est le plus simple pour modéliser la réaction électrochimique.

La figure 2.5 représente le circuit de Randles ainsi que les éléments électriques associés qui sont :

- La résistance de l'électrolyte R_E .
- La capacité de double couche peut être considérée comme une capacité pure et est donc souvent représentée par C_{dc} . Sa charge ou décharge se traduit par le courant capacitif i_c .
- Les processus faradiques sont complexes et dépendent beaucoup des caractéristiques physico-chimiques des électrodes et/ou des composés chimiques mis en jeu. De ce fait, une représentation générale Z_f est employée pour transcrire l'ensemble des processus faradiques complexes qui, eux-mêmes, peuvent être transcrits par des CEE aux éléments linéaires ou non.

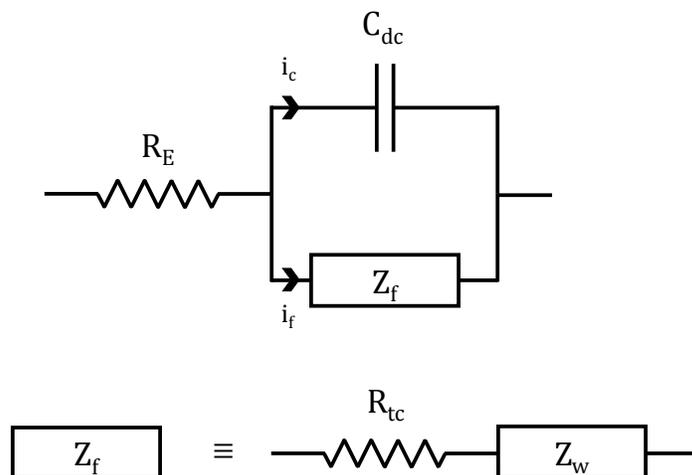


FIGURE 2.5 – Circuit électrique équivalent de Randles et modélisation de l'impédance faradique.

- Ces deux contributions sont introduites en parallèle car le courant total traversant la surface de travail (électrode/électrolyte) est réparti entre des processus capacitifs (i_c) et faradiques (i_f).

L'impédance faradique générale Z_f est, ici, décomposée en une résistance R_{tc} et un élément dit de Warburg Z_w en série, représentant respectivement la résistance de transfert de charge et l'impédance de diffusion semi-infinie. Pour des systèmes plus complexes, la physico-chimie est prise en compte et l'expression de Z_f peut être beaucoup plus complexe.

III.2 Diffusion

a) Type de diffusion

L'élément de Warburg (représenté par Z_w sur la figure 2.5) est utilisé pour une diffusion semi-infinie. Or, pour des systèmes d'électrodes de batteries Li-ion telles que le LFP et le graphite, la diffusion à distance finie retranscrit le plus fidèlement la limitation par transfert de masse, dans ces systèmes. En effet, la diffusion du Li passe par deux étapes :

- Une diffusion liquide des ions Li^+ du volume de l'électrolyte vers une particule de matière active pour se réduire à l'interface (diffusion semi-infinie).
- Une diffusion solide de l'atome de Li depuis la surface de la particule jusqu'à un site hôte vacant où l'intercalation est possible (diffusion finie).

C'est la diffusion solide dans les particules de l'électrode qui est généralement l'étape cinétiquement limitante et donc déterminante dans les diagrammes d'impédance.

b) Mode de diffusion

L'expression analytique de la diffusion est donc également importante dans la modélisation des phénomènes électrochimiques qui ont lieu au niveau des électrodes. Or, plusieurs expressions sont proposées dans la littérature, selon le cas de figure rencontré. Certaines d'entre elles sont mentionnées par A.Lasia¹⁴³ qui distingue deux types de diffusions au sein de la diffusion linéaire (1D) à distance finie, dans le cas des films de perméations bipolarisés en $x = 0$ et $x = L$, grâce à un bipotentiostat :

- « transmissive boundary » où l'espèce pénètre dans le film en $x = 0$ où elle est réduite, diffuse dans l'épaisseur en s'oxydant et s'échappe du film en $x = L$ (figure 2.6a). A l'état stationnaire, un gradient de concentration de l'espèce existe entre l'entrée et la sortie du film. Les concentrations d'entrée et de sortie (respectivement C_e et C_s) sont différentes.
- « reflective boundary » où aucun transfert de charge n'est possible en sortie du film ($x = L$) pour réaliser de réaction électrochimique. Le plan $x = L$ est alors imperméable à l'espèce électroactive (figure 2.6b). A l'état stationnaire, les concentrations de l'espèce entre l'entrée et la sortie du film sont égales ($C_e = C_s$).

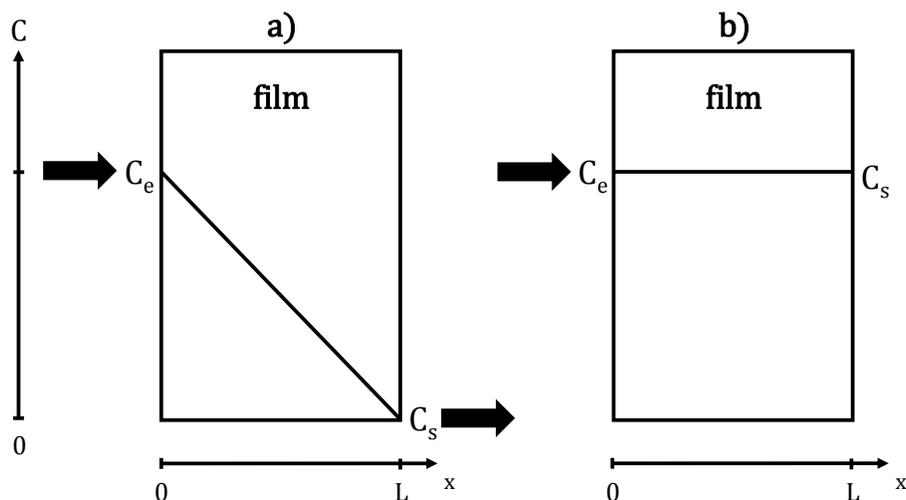


FIGURE 2.6 – Profils de concentrations, à l'état stationnaire, de l'espèce électroactive sous un degré d'oxydation donné, diffusant dans un film selon le modèle de diffusion linéaire à distance finie en « transmissive boundary » (a) et en « reflective boundary » (b).¹⁴³

Il est possible de réaliser une analogie entre ce cas de figure et le processus de diffusion des ions Li^+ dans les particules de l'électrode. En effet, les plans $x = 0$ et $x = L$ peuvent respectivement être assimilés à la surface de la particule de graphite ou de LFP et à un site d'insertion du Li, comme illustré sur la figure 2.7. Ainsi, au niveau du 1^{er} plan, le lithium s'insère dans une particule sous l'effet d'un potentiel plus réducteur que le potentiel d'équilibre de Nernst, en s'associant avec un électron. Toute la particule étant au même potentiel, la sortie du Li^+ n'est pas possible. Sa diffusion s'effectue jusqu'à un site d'insertion au niveau du 2^{ème} plan où un état stable est atteint.

Ainsi, dans le cas d'étude des matériaux d'électrodes pour batteries Li-ion, la diffusion s'effectue en « **reflective boundary** ».

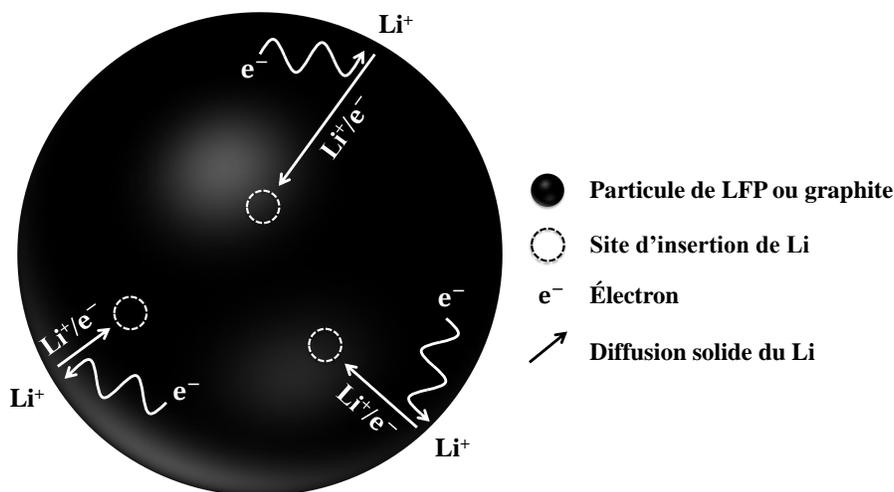


FIGURE 2.7 – Diffusion solide du Li dans les particules d'électrodes de batteries Li-ion.

c) Expression analytique de l'impédance associée

La résolution du problème avec diffusion 1D en « reflective boundary » donne l'équation 2.2.¹⁴³ Or, pour ce mécanisme d'insertion, lors des alternances du courant imposées par la spectroscopie d'impédance, le Li sort puis s'insère successivement dans un site hôte. Dans la particule, seule la diffusion solide a lieu et les coefficients de diffusion D_{ox} et D_{red} sont égaux. D'où la simplification de l'équation 2.2 en équation 2.3.

$$Z_W = \frac{RT}{n^2 F^2 C_{\text{ox}}(0) \sqrt{j\omega D_{\text{ox}}}} \coth \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_{\text{ox}}}} L \right) + \frac{RT}{n^2 F^2 C_{\text{red}}(0) \sqrt{j\omega D_{\text{red}}}} \coth \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_{\text{red}}}} L \right) \quad (2.2)$$

$$Z_W = \frac{\sigma'}{\sqrt{j\omega}} \coth \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}} L \right) \quad (2.3)$$

- Avec
- Z_W l'impédance associée à la diffusion solide du Li
 - R la constante des gaz parfaits (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
 - T la température (en K)
 - n le nombre d'électrons échangés dans la réaction rédox
 - F la constante de Faraday (en $C.mol^{-1}$)
 - $C_{ox}(0)$ et $C_{red}(0)$ les concentrations respectives en oxydants et en réducteurs à la surface de la particule
 - D_{ox} et D_{red} les coefficients de diffusion respectifs de l'oxydant et du réducteur, égaux à D
 - L le rayon de la particule (taille caractéristique pour la diffusion)
 - σ' coefficient indépendant de la fréquence, regroupant tous les termes précédents

Cependant, l'expérience a souvent montré qu'il était difficile de modéliser l'impédance de diffusion à partir de l'expression idéale 2.3. Par exemple, pour un mode « reflective boundary »,¹⁴³ un paramètre expérimental ϕ_ω (≤ 1) est introduit pour justifier la fait que la diffusion est non uniforme. Par analogie avec les CEE, il correspond à l'application d'un élément dit « Constant Phase Element » (CPE) qui traduit généralement l'hétérogénéité du processus concerné par la partie du circuit dans laquelle il est. Pour une diffusion idéale, ϕ_ω vaut 1 et on retrouve l'équation 2.3.

$$Z_W = \frac{\sigma' L}{\sqrt{D} \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}} L \right)^{\phi_\omega}} \coth \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}} L \right)^{\phi_\omega} \quad (2.4)$$

III.3 Modèle de la ligne de transmission (TLM)

La morphologie et la structure des électrodes sont maintenant à prendre en compte. De Levie¹⁴⁴ a établi un modèle d'impédance pour les électrodes poreuses, basé sur les CEE appelé « Transmission Line Model » : modèle de la ligne de transmission (TLM). Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses :

- Les pores de l'électrode sont considérés identiques et indépendants les uns des autres, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas interconnectés.
- L'électrolyte et la résistance de l'électrode sont uniformément distribués sur toute la longueur du pore.
- Le pore est considéré comme semi-infini et de section uniforme.
- Les courbures des équipotentielles sont ignorées et les valeurs de potentiels le long du pore sont moyennées sur des plans perpendiculaires à l'axe du pore. Le problème à trois dimensions est alors ramené à un problème à une dimension, quelque soit la géométrie du pore, d'où l'appellation de **ligne** de transmission.

- La résistance de l'électrolyte dans le pore et l'impédance à l'interface électrolyte/électrode sont indépendantes du potentiel, du temps et de la longueur du pore : le transport de masse est négligé et les concentrations en réactifs sont supposées constantes à travers tout le pore.

a) TLM simplifié pour le graphite

Pour certains matériaux tels que le graphite qui est très bon conducteur électronique, la résistance élémentaire de l'électrode (sur la longueur du pore) peut être négligée devant celle de l'électrolyte : $R_{\text{électrode}}^{\text{elem}} \ll R_{\text{électrolyte}}^{\text{elem}}$

L'impédance d'un pore associée à ce modèle TLM simplifié est alors donnée par l'équation 2.5.

$$Z_{\text{pore}} = \sqrt{RZ} \coth \left(L \sqrt{\frac{R}{Z}} \right) \quad (2.5)$$

- Avec $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ L la longueur du pore} \\ \bullet \text{ R la résistance élémentaire d'électrolyte} \\ \bullet \text{ Z l'impédance à l'interface électrode/électrolyte} \end{array} \right.$

Les paramètres L, R et Z représentent respectivement la longueur du pore, la résistance élémentaire d'électrolyte et l'impédance à l'interface électrode/électrolyte. Ce modèle TLM simplifié peut être représenté par un CEE, selon le schéma sur la figure 2.8.

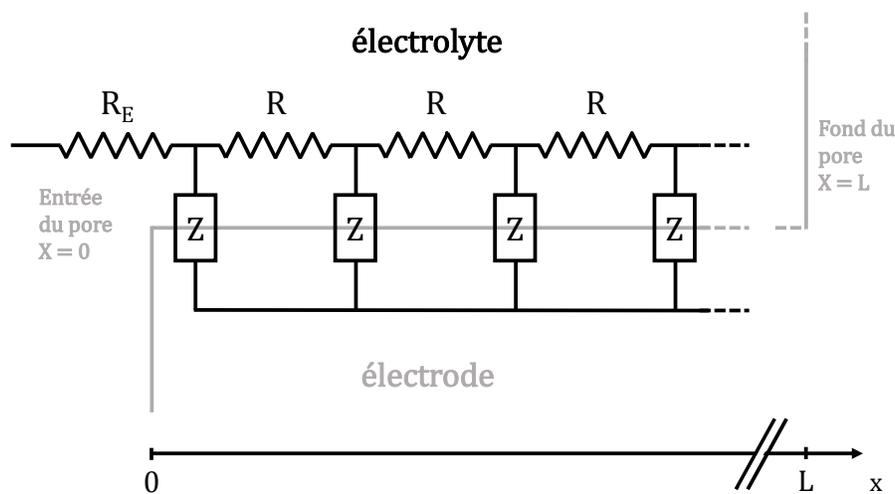


FIGURE 2.8 – Représentation du CEE du modèle TLM simplifié, au sein d'un pore.

A partir de ce modèle, Orazem et Tribollet¹⁴² expriment l'impédance totale de l'électrode poreuse à partir de l'expression de l'impédance d'un pore (équation 2.5). En effet, cette hypothèse qui considère des pores identiques et indépendants permet de schématiser le CEE de l'électrode poreuse comme dans la figure 2.9 et donc d'écrire l'équation 2.6 (loi des impédances en parallèle) puis l'équation 2.7. L'impédance totale de l'électrode est alors donnée par l'équation 2.8. On peut

noter qu'elle diminue proportionnellement avec le nombre de pores, ce qui est cohérent car elle est inversement proportionnelle à la surface active, c'est-à-dire celle de l'interface électrolyte/électrode. Plus cette surface est grande, plus les sites des réactions électrochimiques sont nombreux, réduisant l'impédance totale.

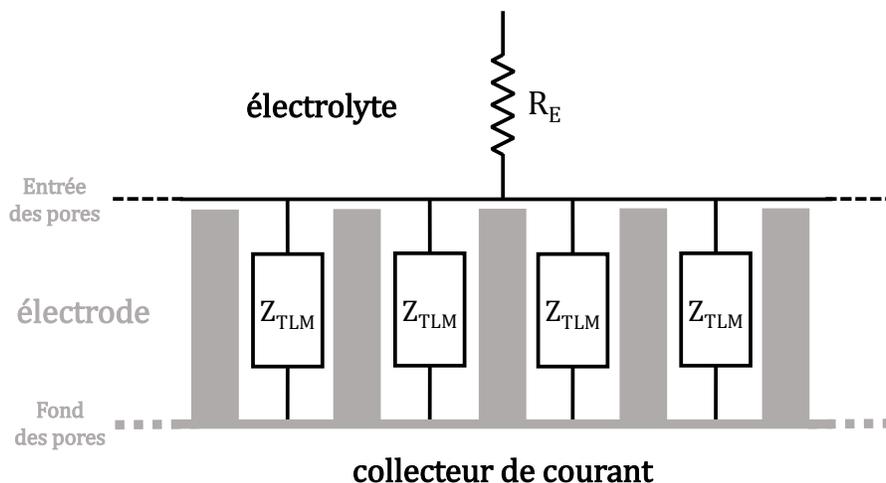


FIGURE 2.9 – Représentation du CEE du modèle TLM sur l'ensemble de l'électrode poreuse.

$$\frac{1}{Z_{\text{pores}}} = \sum_n \frac{1}{Z_{\text{pore}}} \quad (2.6)$$

$$Z_{\text{pores}} = \frac{Z_{\text{pore}}}{n} \quad (2.7)$$

$$Z_{\text{électrode}} = R_E + \frac{Z_{\text{pore}}}{n} \quad (2.8)$$

b) TLM généralisé pour le LFP

L'hypothèse qui considère la résistance de l'électrode négligeable devant celle de l'électrolyte n'est pas vérifiée pour tous les matériaux. En particulier, pour le LFP qui est caractérisé par une faible conductivité électronique, il est nécessaire d'employer un modèle de TLM généralisé. Scipioni et al.⁸⁶ ont utilisé des modèles basés sur celui de TLM afin de prévoir les réponses en impédance de systèmes LFP/C_{gr} en batteries au format cylindrique 26650 (2,5 Ah). Pour cela, un modèle TLM est établi pour chaque électrode : le modèle simplifié pour le graphite et le modèle généralisé pour le LFP. Grâce au noir de carbone, la conductivité de l'électrode LFP est bonne, environ 10 fois meilleure que celle de l'électrolyte : 100 mS.cm⁻¹ contre 12 mS.cm⁻¹ à température ambiante. Le CEE est alors modifié et représenté sur la figure 2.10. L'impédance d'un pore, selon le modèle TLM généralisé pour le LFP est décrite par l'équation 2.9.⁸⁶

$$Z_{\text{pore}} = \frac{R_{\text{el}}R_{\text{ion}}}{R_{\text{el}} + R_{\text{ion}}} \left(L + \frac{2\lambda_{\text{TLM}}}{\sinh \frac{L}{\lambda_{\text{TLM}}}} \right) + \lambda_{\text{TLM}} \frac{R_{\text{el}}^2 + R_{\text{ion}}^2}{R_{\text{el}}^2 + R_{\text{ion}}^2} \coth \left(\frac{L}{\lambda_{\text{TLM}}} \right) \quad (2.9)$$

$$\lambda_{\text{TLM}} = \sqrt{\left(\frac{Z}{R_{\text{el}} + R_{\text{ion}}} \right)} \quad (2.10)$$

- Avec
- Z_{pore} l'impédance totale dans un pore
 - R_{el} la résistance électronique élémentaire de l'électrode (ici, le LFP revêtu de carbone et le noir de carbone comme additif)
 - R_{ion} la résistance ionique élémentaire de l'électrolyte
 - L la longueur des pores
 - Z l'impédance interfaciale entre l'électrode et l'électrolyte

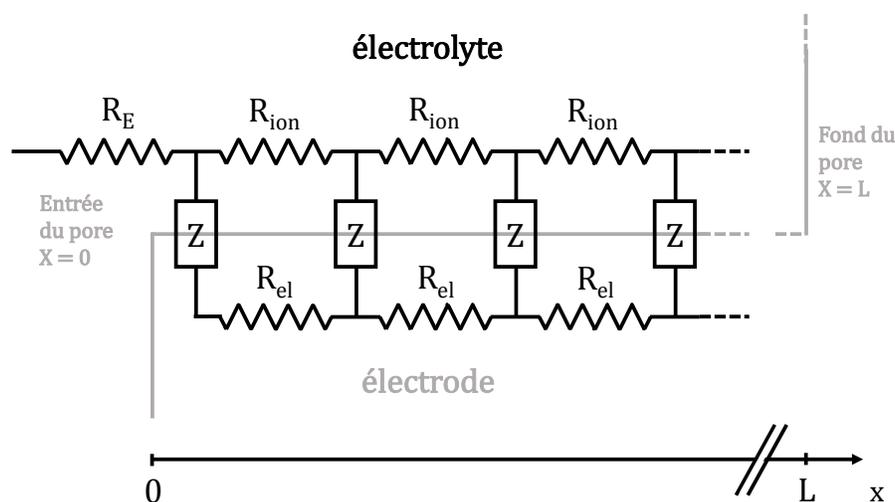


FIGURE 2.10 – Représentation du CEE du modèle TLM généralisé, au sein d'un pore.

Dans le cas du graphite où la résistance électronique R_{el} est négligeable devant la résistance ionique de l'électrolyte R_{ion} , le premier terme de la somme devient négligeable et lorsque R_{el} tend vers 0, l'équation 2.9 se simplifie pour donner l'équation 2.5 du modèle simplifié.

c) Couplage des deux modèles TLM pour le système complet LFP/ C_{gr}

Ainsi, en couplant le modèle TLM avec le modèle adopté pour le transfert de charge et de la diffusion à distance finie en « reflective boundary », on peut représenter le problème comme sur la figure 2.11. $C_{\text{e,g}}$ et $C_{\text{s,g}}$ sont les concentrations du lithium en entrée et en sortie depuis le pore de gauche et $C_{\text{e,d}}$ et $C_{\text{s,d}}$ sont celles en entrée et en sortie depuis le pore de droite. Les plans de « sortie » correspondent à des sites d'intercalation du Li qui reste à son état d'oxydation 0.

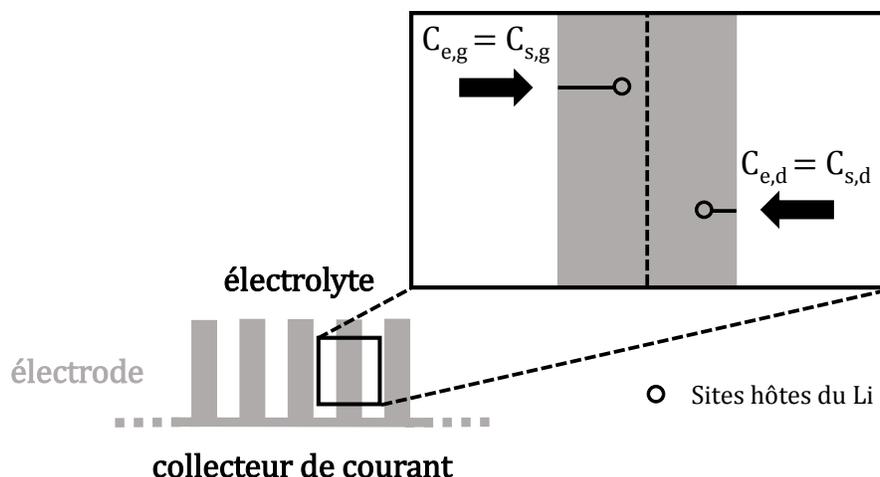


FIGURE 2.11 – Diffusion linéaire du lithium en « reflective boundary » dans le matériau d'insertion entre deux pores de l'électrode poreuse selon le modèle TLM.

Dans cette démarche, Scipioni et al.⁸⁶ ont donc utilisé le modèle TLM simplifié pour modéliser le graphite et le modèle généralisé pour modéliser le LFP. Le CEE global est représenté sur la figure 2.12. Le contact entre le collecteur aluminium et le matériau LFP est représenté par une association en parallèle R_{Al}/Q_{Al} où Q_{Al} représente un CPE. Les termes ζ_{cat} et ζ_{an} traduisent respectivement les transferts de charge aux interfaces électrode/électrolyte ainsi que la diffusion dans les particules pour le LFP et pour le graphite. ζ_{cat} prend en compte une diffusion 1D du Li dans les particules du LFP alors que ζ_{an} , prend en compte une couche de SEI sur les particules ainsi qu'une diffusion 2D du Li dans les particules. En considérant tous ces éléments, les auteurs ont obtenu de bons ajustements des spectres d'impédance, représentés sur la figure 2.13.

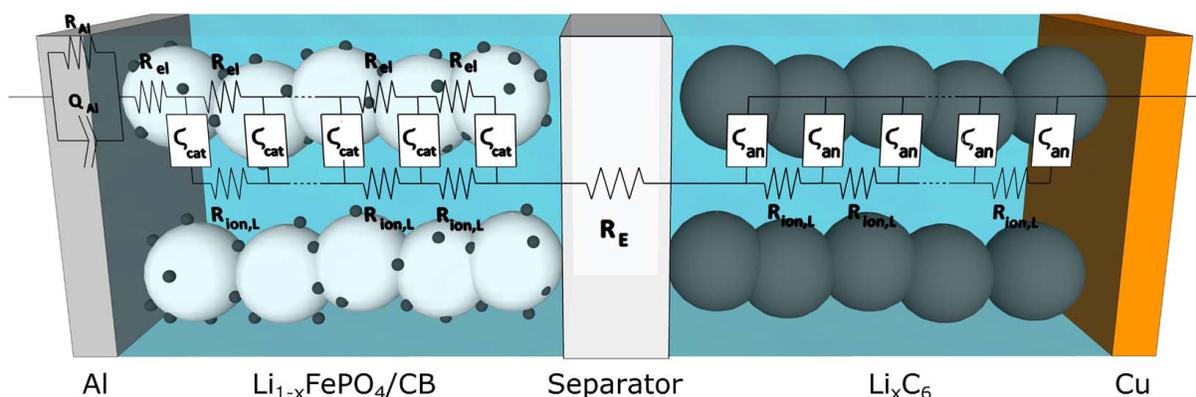


FIGURE 2.12 – Schéma du CEE global utilisé par Scipioni et al.⁸⁶ pour réaliser des ajustements des spectres d'impédance obtenus sur systèmes complets LFP/C_{gr}.

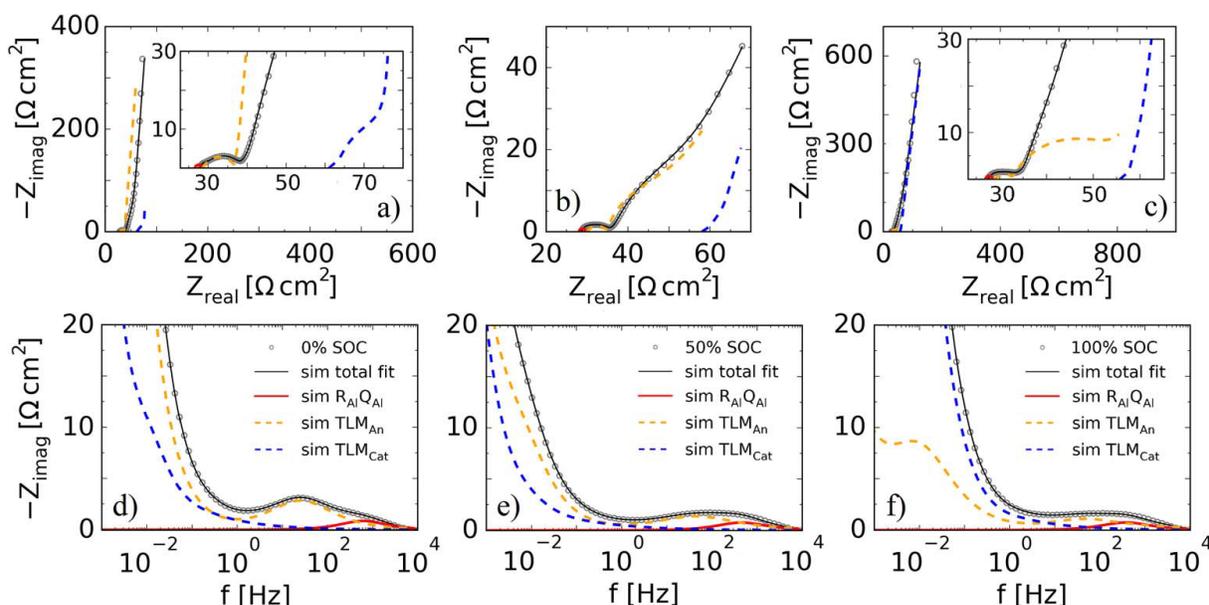


FIGURE 2.13 – Spectres d'impédance obtenus par Scipioni et al.⁸⁶ sur systèmes complets LFP/C_{gr} au format 26650, à a) 0% SOC, b) 50% SOC et c) 100% SOC. Les diagrammes de Bode des parties imaginaires sont représentées pour d) 0% SOC, e) 50% SOC et f) 100% SOC.

IV Exploitation des spectres d'impédance

IV.1 Utilisation des CEE

L'attribution des signaux d'impédance aux différents phénomènes nécessite une bonne compréhension du comportement du système étudié. Elle passe également par les représentations en CEE pour extraire des paramètres propres aux phénomènes tels que leurs résistances et leurs capacités diélectriques. Il est donc indispensable de faire coïncider la modélisation par CEE à leur représentation physique. Cependant, il est possible de réaliser des ajustements très précis d'un spectre expérimental avec plusieurs modèles de CEE comportant de nombreux éléments (associations séries et parallèles de résistances, capacités, inductances, éléments de Warburg, CPE,...) sans pour autant que les associations ne reflètent la réalité physico-chimique des processus en jeu.

En plus, les signaux des divers phénomènes peuvent occuper des plages de fréquences qui se recoupent voire se superposent, selon leurs caractères limitants. Il est donc plus ou moins difficile de les décorréler et donc de leurs attribuer des CEE adéquats.

IV.2 Interprétations des signaux

Il en résulte diverses interprétations pour des spectres d'impédance d'un même matériau, dans les mêmes conditions d'étude. Par exemple, les spectres d'un certain type de graphite montrent deux constantes de temps distinctes (boucles capacitives) qui sont attribuées respectivement à l'interface entre le collecteur Cu et le matériau poreux (ou la résistance de contact entre particules de graphite) à hautes fréquences, et à la couche de SEI à basses fréquences.⁸⁶ Certains auteurs attribuent ces

constantes de temps à la résistance de la SEI et à celle du transfert de charge, à hautes et basses fréquences, respectivement.^{110,139} Quant au LFP, l'unique constante de temps observée reste, à ce jour, encore largement discuté.

Les deux constantes de temps souvent observées pour le graphite, ne sont pas modélisées par des circuits RC classiques mais par une association parallèle d'une résistance (du film passif SEI ou du transfert de charge) et d'un CPE afin de tenir compte de la porosité des électrodes (hétérogénéités, rugosité...)¹¹⁰ Ces modélisations se retrouvent assez souvent dans la littérature mais l'association en série ou en parallèle des ces différents éléments est souvent très variable et peu ou mal justifié.

IV.3 Signaux connus

Concernant les très hautes et très basses fréquences, les processus associés aux signaux sont toujours les mêmes et ce, pour le graphite et le LFP. Les résistances de l'électrolyte, des connectiques extérieures au système (voire du contact entre l'électrode poreuse et le collecteur de courant¹³⁴), des connecteurs de courant et des particules de l'électrode¹¹⁰ sont associées au signal à très hautes fréquences. Ces processus sont représentés par une résistance en série avec tout le reste du CEE.

La partie du signal à basses fréquences dont la pente est de 45° , suivie par une montée capacitive verticale est caractéristique de la diffusion solide dans le réseau de l'électrode.^{86,110,134,139}

Matériaux, systèmes et techniques expérimentales

I Matériaux et systèmes

I.1 Électrodes d'études

Les électrodes étudiées sont des échantillons de bandes complètes d'électrodes formulées et mises en forme par le pôle Production de SAFT Bordeaux. Un des principaux avantages est la très bonne reproductibilité des caractéristiques morphologiques (épaisseurs, porosités, masses, proportions des constituants...) et électrochimiques initiales (capacités, polarisations, performances en puissance...) pour les populations d'échantillons prélevées sur des bandes de la même formulation d'électrode.

a) Formulations

La figure 3.1 détaille les étapes de mise en forme d'une électrode. Comme mentionné dans le chapitre 1, les électrodes sont constituées de matière active, de carbone conducteur et de liant polymère. Ces 3 composants sont mélangés dans un solvant spécifique au liant utilisé. Pour la positive LFP, il s'agit de la NMP alors que pour la négative graphite, l'eau sert de solvant. La mixture obtenue après mélange est appelée « encre » et est ensuite enduite sur les deux faces du collecteur de courant en aluminium ou en cuivre, respectivement pour la positive ou la négative. L'épaisseur du film d'encre déposé est contrôlée par rapport au grammage voulu. Le cuivre est utilisé comme matériau support pour le graphite et non l'aluminium car ce dernier réagit en réduction avec le lithium pour former des alliages Al-Li à des potentiels supérieurs à celui du fonctionnement du graphite.¹⁴⁵ Une fois enduit sur le collecteur de courant, l'ensemble est mis à l'étuve (environ 80°C) pour que le solvant s'évapore et que l'encre se fige et soit complètement solide. Dans les lignes de production, les électrodes subissent une dernière étape : le calandrage. Les bandes obtenues sont passées sous calandreuse (cylindres pressant la bande) afin d'obtenir une épaisseur et une porosité contrôlées. L'électrode est alors prête à être utilisée.

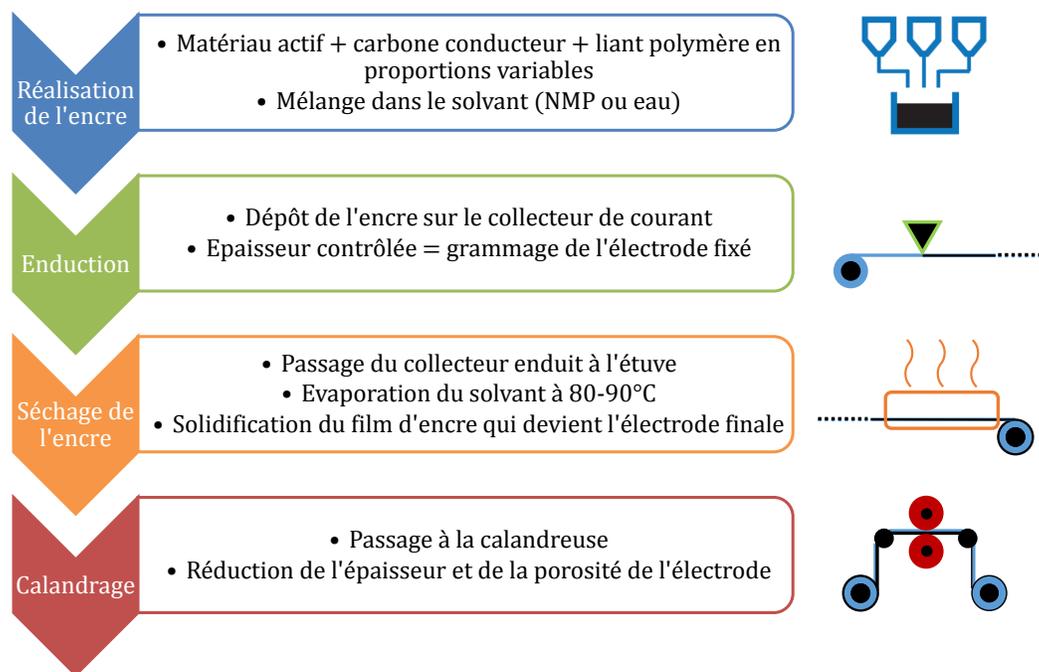


FIGURE 3.1 – Processus de réalisation et de mise en forme d'une électrode.

b) Bobinots

Des portions de bandes sont ensuite prélevées, empilées avec un séparateur polymère entre les deux polarités afin d'éviter tout court-circuit (figure 3.2b) puis enroulées sur elles-mêmes. Le système cylindrique contenant cette configuration des électrodes et destiné à des études par les équipes de recherche de Saft est appelé bobinot. Il s'agit également de la configuration des éléments cylindriques commerciaux de type 18650 et 26650 (figure 3.2a).

Les bobinots sont uniquement des systèmes de stockage des électrodes en provenance des lignes de production. Pour les systèmes commerciaux, les électrodes sont imbibées d'électrolyte et subissent une série de cycles au préalable afin d'atteindre un état le plus stable possible avant la vente, notamment pour former une SEI optimale.

c) Compositions

i. Électrodes de production

Deux compositions différentes sont étudiées : VL30PFe et VL41MFe/VL43EFe, conçues respectivement pour des applications de puissance et de densités d'énergies moyennes/élevées. Les notations suivantes seront utilisées pour les citer : respectivement 30P, 41M et 43E.

Le tableau 3.1 détaille les caractéristiques des électrodes de l'étude. La positive ne contient

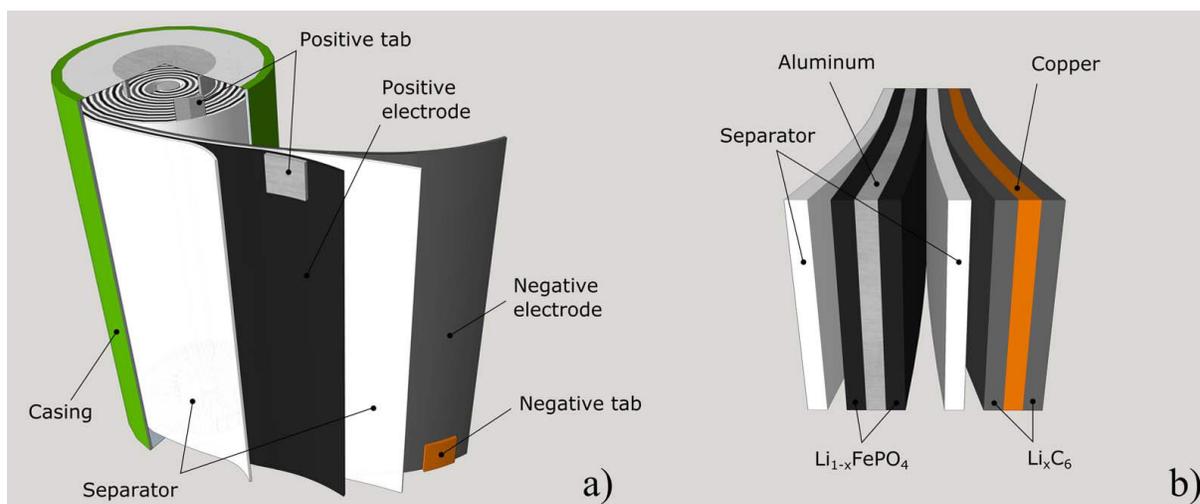


FIGURE 3.2 – Représentation a) de l'architecture des batteries LFP/ C_{gr} au format 18650, 26650 et des bobinots ainsi que b) l'empilement des différentes couches électrodes/collecteurs/séparateurs.⁸⁶

	VL30PFe		VL41MFe/VL43EFe	
	Positive	Négative	Positive	Négative
Matière active (% massique)	LFP/NCA (P2/NAT-7051) 79,2/8,8	(MPG-T16/T13) 77,00/19,25	LFP/NCA (P2E/NAT-7051) 81,9/9,1	(MPG-T16/T13) 78,0/19,5
Noir de carbone (% massique)	(Y50A/EC300J) 4,0/3,0	-	(Y50A/EC300J) 2,0/2,0	-
Liant polymère (% massique)	PVDF/PVP 4,8/0,2	CMC/SBR 2,50/1,25	PVDF/PVP 4,9/0,1	CMC/SBR 1,25/1,25
Épaisseur du collecteur (μm)	15	10	15	10
Grammage ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{face}$)	7,75	3,45	15,6/19,6	6,85/8,6
Porosité (%)	40	43	33/32	39/35
Épaisseur totale (μm)	94	68	154/187	115/134

Tableau 3.1 – Caractéristiques morphologiques et chimiques des électrodes étudiées, produites selon différentes formulations

pas exclusivement du LiFePO_4 comme matériau actif mais également du « Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide » $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) en proportion 1 pour 9 de LFP. Sa contribution est la reprise de la charge une fois le LFP complètement délithié avec un signal plus doux. En effet, on observe une croissance du potentiel de la positive en rampe vers la fin de charge plutôt qu'une montée verticale pour du LFP pur. De plus, ceci permet une homogénéisation des états de charge de tout le LFP par phénomène de piles locales liées aux différentes valeurs de potentiels que peuvent avoir certaines zones de l'électrode vis-à-vis d'autres zones.

ii. LFP de laboratoire

Les collecteurs Al revêtus carbone (Al-C) sont reçus en laboratoire mais ne sont pas utilisés dans les lignes de production des électrodes commerciales. C'est pourquoi, une formulation de LFP est réalisée en laboratoire pour pouvoir étudier l'impact du collecteur de courant sur les performances de l'électrode. Le LFP formulé sur collecteur Al-C est de composition 30P mais avec un grammage de 10 mg.cm^{-2} . Le revêtement carbone possède un grammage de $4,22 \text{ mg.cm}^{-2}$ et le collecteur Al-C est alors épais de $17 \mu\text{m}$ au total.

I.2 Systèmes d'accumulateurs

Des prélèvements sont réalisés sur les électrodes de production stockées en bobinots afin d'étudier leurs caractéristiques électrochimiques et d'évaluer leurs performances. Il s'agit de pastilles de 18 mm de diamètre dont le film de matière (issu de l'encre) a été préalablement retiré de l'ensemble d'une face du collecteur en appliquant le solvant qui a servi à réaliser l'encre, et découpées à l'aide d'une pastilleuse.

a) Pile bouton

i. Assemblage

Les électrodes sous forme de pastilles sont ensuite montées dans un accumulateur au format bouton CR2425 (24 mm de diamètre et 2,5 mm d'épaisseur) nommé « **pile bouton** », par la suite (figure 3.3). Le montage s'effectue en boîte à gants, sous atmosphère contrôlée d'argon et avec des teneurs en eau et oxygène très faibles (respectivement inférieures à 5 et 1 ppm) afin d'éviter toute pollution de l'électrolyte organique et la dégradation prématurée des électrodes. La figure 3.3 représente l'intérieur d'une pile bouton pour un système complet que l'on nommera « **bouton complet** », par opposition au système face au lithium (LFP/Li ou $\text{C}_{\text{gr}}/\text{Li}$) que l'on désignera par « **demi-pile** ».

ii. Composants

Chaque composant et matériau est choisi pour des raisons bien précises :

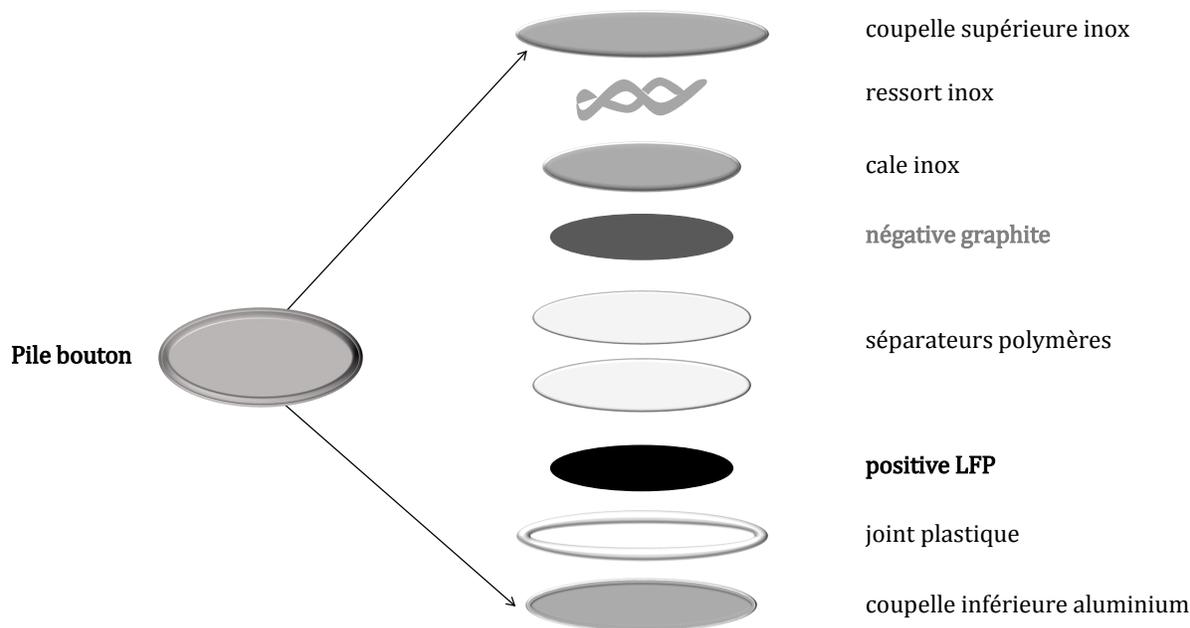


FIGURE 3.3 – Vue en éclaté d'une pile bouton pour un système complet LFP/C_{gr}.

- *Coupelle inférieure* : supporte l'électrode LFP qui fonctionne à des potentiels élevés (jusqu'à 4,1 V vs Li⁺/Li). L'aluminium est stable dans cette fenêtre de potentiel, contrairement à l'acier inoxydable utilisé pour la coupelle supérieure.
- *Joint* : s'attache à la coupelle inférieure et permet la fermeture étanche du bouton. Une matière plastique assure de bonnes élasticité et tenue mécaniques ainsi qu'une étanchéité et une isolation électrique optimales.
- *Séparateurs* : membranes poreuses qui isolent les électrodes l'une de l'autre pour éviter le court-circuit. Elles sont isolantes électriques mais conductrices ioniques. Perméables aux ions Li⁺, elles sont un mélange de polyéthylène et polypropylène PE/PP de 25 μm d'épaisseur et 22 mm de diamètre.
- *Cale* : supporte l'électrode de graphite qui fonctionne à des potentiels très faibles (jusqu'à 0,0 V vs Li⁺/Li). L'acier inoxydable 316L est utilisé en raison de sa stabilité dans cette fenêtre de potentiels, contrairement à l'aluminium.
- *Ressort* : en inox 316L, il doit également être stable dans la fenêtre de potentiel de fonctionnement du graphite. Il maintient une pression au sein du bouton, assurant le bon contact électrique entre tous les composants de part et d'autres des séparateurs.
- *Coupelle supérieure* : au même titre que la cale et le ressort, l'acier inox 316L empêche toute dissolution de matériau et préserve donc la pureté de l'électrolyte.

iii. Intérêts du format bouton

Les piles boutons sont utilisées pour appréhender le comportement des matériaux d'électrodes lors des cycles de charge/décharge dans un environnement batterie. Certes, les conditions ne sont pas rigoureusement les mêmes (notamment les quantités de matière d'électrolyte et d'électrodes ainsi que le rapport de la première sur la seconde qui est plus élevé pour les piles boutons) mais ces systèmes permettent de conclure avec une bonne représentativité vis-à-vis des batteries réelles. De plus, ces systèmes sont facilement réalisables, sont moins coûteux que les autres systèmes (figure 1.23) et il est possible d'en tester un grand nombre par expérience. C'est avec ces systèmes que le vieillissement accéléré est réalisé.

b) Demi-pile et bouton symétrique

D'autres systèmes au format bouton sont utilisés (figure 3.4). Les électrodes peuvent être montées face au lithium métal dans une demi-pile. Ce montage sert notamment à étudier le vieillissement du matériau (LFP ou graphite) sans phénomène de cross-talking par le fer. Mais il ne permet pas d'obtenir les spectres d'impédance du matériau en raison de la contribution du lithium métal qui n'est pas négligeable. Pour cela, un autre système nommé « **bouton symétrique** » est employé. Deux électrodes du même matériau dans le même état (frais ou vieilli, taux de lithiation, quantité de matière active, formulation...) sont montées en vis-à-vis. L'impédance mesurée est alors la somme de l'impédance de chacune d'elles, et il suffit de diviser par 2 pour obtenir l'impédance réelle du matériau dans l'état choisi (l'impédance étant proportionnelle à la surface active).

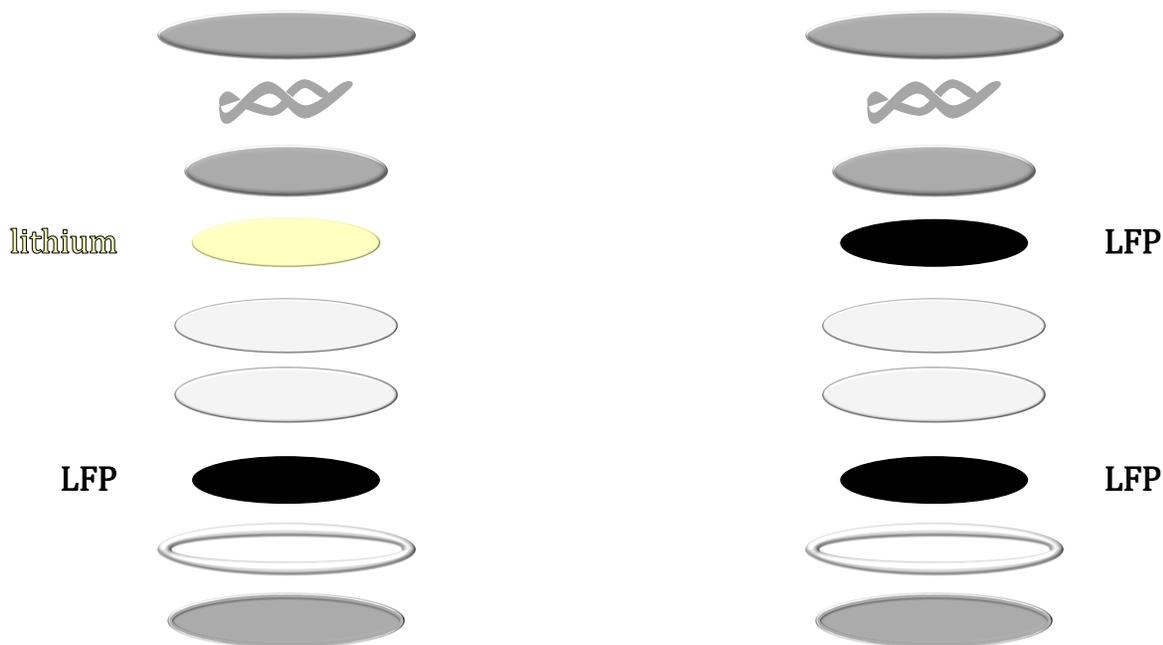


FIGURE 3.4 – Vues en éclaté d'une demi-pile (a) et d'un bouton symétrique (b) positifs, respectivement LFP/Li et LFP/LFP.

c) Bouton symétrique à 4 électrodes

i. Intérêts

Ce nouveau système mis au point au sein du pôle Recherche de SAFT Bordeaux, permet de réaliser des mesures d'impédance en configuration symétrique, en offrant la possibilité de modifier le SOC des électrodes au sein d'un même accumulateur. Il est alors possible de s'affranchir des manipulations d'électrodes entre démontages et remontages des accumulateurs pour différentes valeurs de SOC.

ii. Principes

Afin de modifier le SOC des 2 électrodes en configuration symétrique, il est nécessaire d'avoir une contre-électrode (CE) pour chacune d'elle, prise alors comme électrode de travail (ET). Ces CE doivent être sources et hôtes de Li pour permettre les échanges électrochimiques. Ainsi des CE de Li métallique sont choisies et placées de par et d'autres des ET et séparées d'elles par deux séparateurs, comme illustré par la figure 3.5.

Les ET n'étant revêtues que sur une face par la matériau actif, les deux demi-piles LFP/Li fonctionnent en croisé, comme illustré par la figure 3.6 : LFP 1 avec Li 2 et LFP 2 avec Li 1. Le système étant compact, les chemins les plus faciles pour les Li^+ sont ceux représentés par les lignes de courant de courant.

Pour conserver un transfert de Li optimal entre une ET et la CE associée, les ET ont une forme en anneau. En effet, les lignes de courant doivent être le moins perturbées afin d'éviter une trop grande polarisation du système déjà plus résistif en raison des couches de séparateurs supplémentaires.

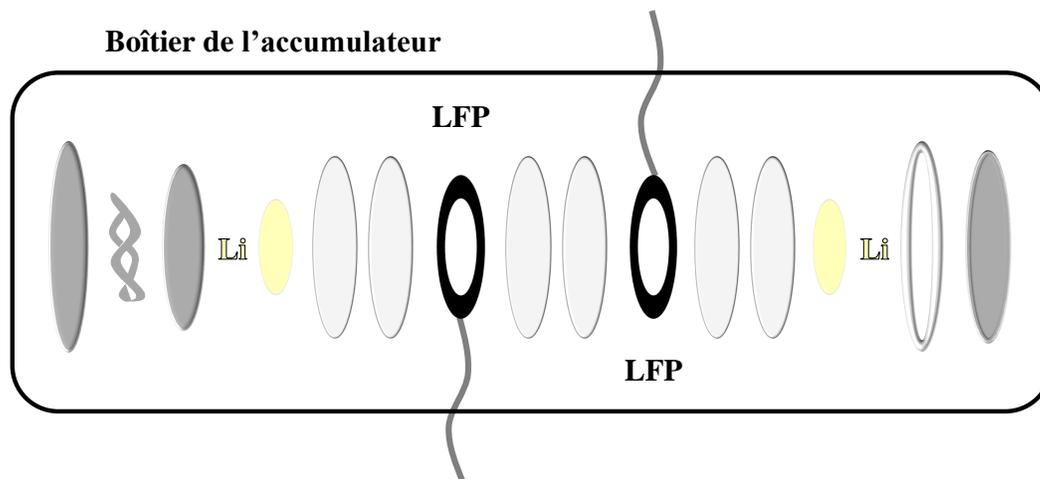


FIGURE 3.5 – Vue en éclaté du bouton symétrique à 4 électrodes dans le cas d'un système symétrique LFP/LFP.

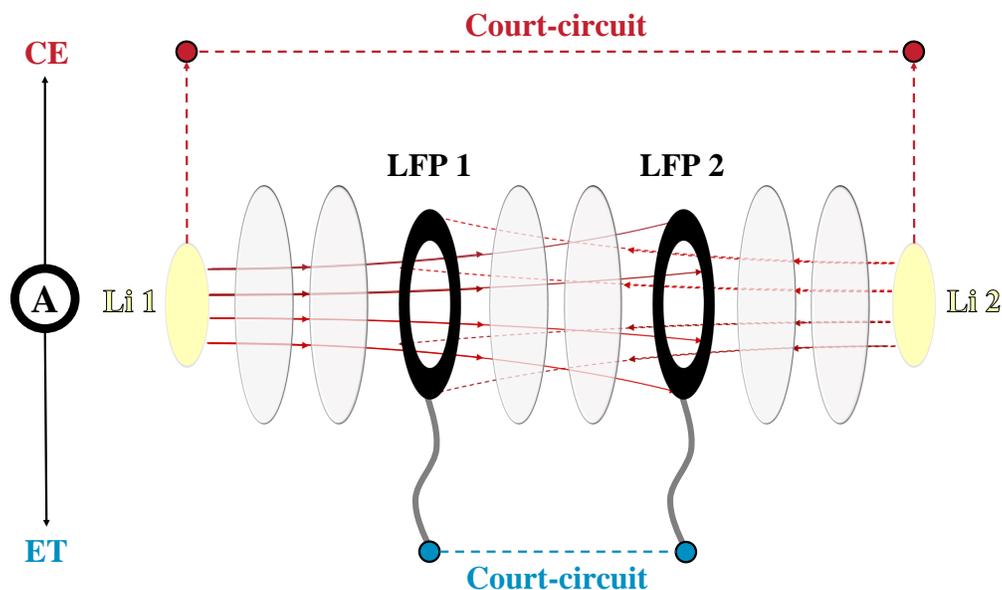


FIGURE 3.6 – Principe de la polarisation du nouveau système à 4 électrodes développé pour changer le SOC des électrodes de travail.

d) Bouton avec grille

Ce montage consiste en un bouton classique à 2 électrodes avec une grille en Al intercalée au centre de la cellule, entre deux paires de séparateurs (figure 3.7). La grille est connectée à un potentiostat qui lui impose un potentiel fixe, le but étant de réduire les ions Fe^{2+} contenus dans l'électrolyte après dissolution du LFP. Le montage total est piloté par un bi-potentiostat qui permet de réaliser les mesures classiques sur la pile bouton tout en polarisant la grille d'Al pour détecter les ions Fe(II) .

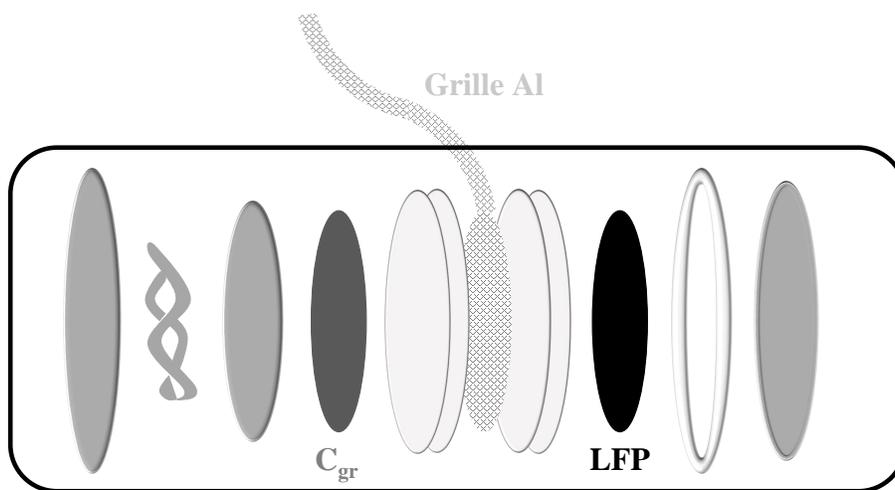


FIGURE 3.7 – Vue en éclaté du bouton complet avec grille en Al.

	Solvants				Additifs		Sel
	EC	PC	DMC	EMC	VC	F ₁ EC	LiPF ₆
Proportions volumiques (%)	10	20	45	25	-	-	-
Proportions massiques (%)	-	-	-	-	1	3	-
Concentration (mol.L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	1

Tableau 3.2 – Composition de l'électrolyte quaternaire standard SLFP.

e) Électrolyte

i. Composition

La composition de l'électrolyte est fixée et ne sera donc pas une variable dans ces travaux de recherche. En effet, sa formulation a été optimisée pour les performances des systèmes LFP/C_{gr}. Cet électrolyte optimisé sera nommé « quaternaire standard SLFP » et sa composition est détaillée dans le tableau 3.2.

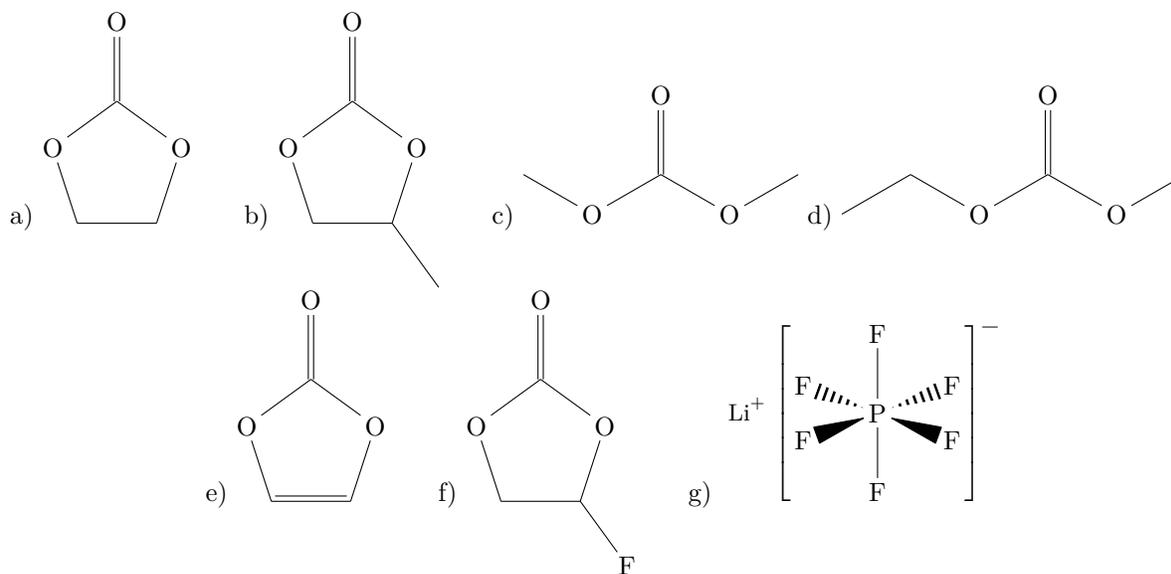


FIGURE 3.8 – Représentations topologiques des solvants (a-d) carbonate d'éthylène ou EC (a), carbonate de propylène ou PC (b), carbonate de diméthyle ou DMC (c) et carbonate d'éthyle méthyle ou EMC (d); des additifs (e-f) carbonate de vinylidène ou VC (e) et carbonate de monofluoroéthylène ou F₁EC (f); et du sel hexafluorophosphate de lithium ou LiPF₆ (g) contenus dans l'électrolyte quaternaire standard SLFP.

ii. Rôle des composants

Les structures des molécules de solvants, additifs et sel sont représentées sur la figure 3.8. Les solvants cycliques EC et PC sont moins volatils que les solvants linéaires DMC et EMC. L'additif VC est ajouté afin de réduire fortement la co-intercalation de ces molécules de l'électrolyte dans la structure du graphite et inhiber l'exfoliation. Par ailleurs, le VC et le F₁EC permettent la formation d'une SEI plus stable. Enfin, le sel LiPF₆ sert de sel de fond et assure le transfert d'ions Li⁺ aux interfaces électrode/électrolyte.

I.3 Microélectrode à cavité

a) Intérêts

Afin de réaliser des analyses locales sur les matériaux de batterie, un système de microélectrode à cavité est développé. La manipulation consiste à incorporer de la poudre du matériau voulu dans la cavité et de la caractériser par techniques électrochimiques. L'avantage est de s'affranchir de la contribution de l'épaisseur du film d'électrode sur l'impédance notamment. Pour les matériaux d'électrodes de batteries Li-ion, la microélectrode à cavité est encore plus intéressante car il est possible d'étudier les propriétés du matériau actif pur, exempt de liant et de noir de carbone.

b) Montage expérimental

Le système est illustré par la figure 3.9. Une pipette en verre borosilicate sert de support à la cavité dans laquelle est insérée la poudre. L'extrémité de la pipette en verre est coupée puis scellée par chauffage. Un fil de cuivre ou de platine est inséré, selon que le matériau d'étude est respectivement du graphite ou du LFP. Le platine est préféré à l'aluminium car il est directement scellé dans le verre et ne forme pas de couche d'oxydes résistive par chauffage localisé. En revanche, le cuivre s'oxyde donc il est scellé dans une résine époxydique. Les diamètres sont de 150 µm pour le fil de cuivre et de 100 µm pour le fil de platine. Un diamètre plus important est choisi pour étudier des particules de graphite car leurs tailles sont plus importantes que celles des particules de LFP et qu'il faut un nombre minimal de particules pour que le contact électrique se fasse entre le réseau de particules et le fil. Le fil est enroulé autour d'un fil plus épais d'acier inoxydable et est soudé. Ensuite, de la poudre de carbone est insérée et recouverte de résine sur toute la hauteur de la pipette afin de figer le fil et d'avoir une bonne reprise de courant. La pipette support est alors insérée dans une cellule en polytétrafluoroéthylène (PTFE) et un système à 3 électrodes est réalisé. La poudre joue le rôle d'électrode de travail et deux morceaux de lithium métal sont pris comme électrode de référence et contre-électrode.

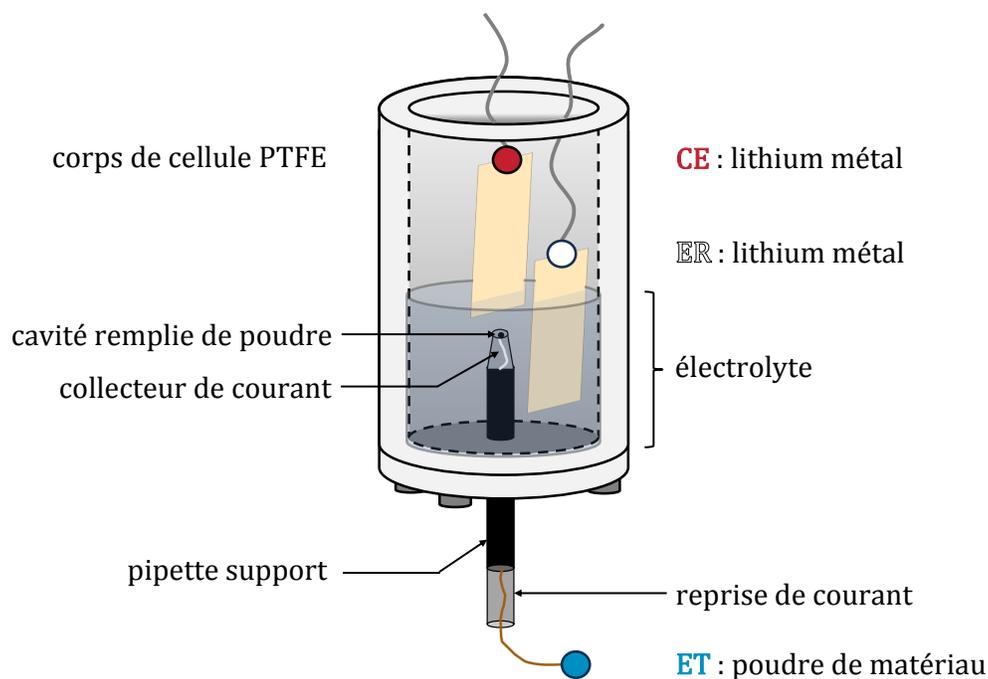


FIGURE 3.9 – Schéma de la cellule d'étude en microélectrode à cavité.

I.4 Scanning Probe Microscopy

a) Intérêt

Cette méthode de caractérisation consiste à localiser l'électrolyte via une pointe de taille micrométrique (voire nanométrique) à la surface de l'électrode étudiée et de réaliser des mesures électrochimiques à différents endroits pour rendre compte de la dispersion spatiale du fonctionnement de l'électrode. Il est alors possible d'observer des hétérogénéités de structure et de composition du matériau analysé.

b) Montage expérimental

Le dispositif expérimental est illustré par la figure 3.10. Un capillaire « thêta » (avec paroi séparatrice sur toute la longueur du capillaire) en verre borosilicate contient l'électrolyte de travail qui consiste en un mélange de PC et de 5 mM de sel LiClO_4 . Le capillaire est préalablement étiré et chauffé au LASER par une étireuse spécifique (Sutter Instrument, modèle P-2000) paramétrée pour atteindre un diamètre précis d'ouverture des pointes. Le capillaire est assemblé à un système de positionnement tridimensionnel pour pouvoir réaliser les mesures à différentes positions sur la surface de l'électrode étudié.

Le montage est un système à 3 électrodes :

- électrode de travail : LFP ou graphite vieillis,
- contre-électrode : fil d'aluminium de 250 μm de diamètre,

— électrode de référence : fil d'aluminium lithié $\text{Al}_{1-x}\text{Li}_x$ de 250 μm de diamètre.

L'électrode de référence est préparée en cellule à 3 électrodes avec du Li métal comme électrode de référence et comme contre-électrode. L'électrolyte alors utilisé est un mélange de PC et 0,1 M de sel LiClO_4 . La lithiation de l'Al pour créer l'alliage se fait par chronopotentiométrie à des courants de l'ordre de 100 nA pendant plusieurs heures, jusqu'à obtenir un potentiel stable autour de 200 mV *vs* Li^+/Li . L'alliage formé possède ainsi un potentiel stable d'environ 400 mV *vs* Li^+/Li .

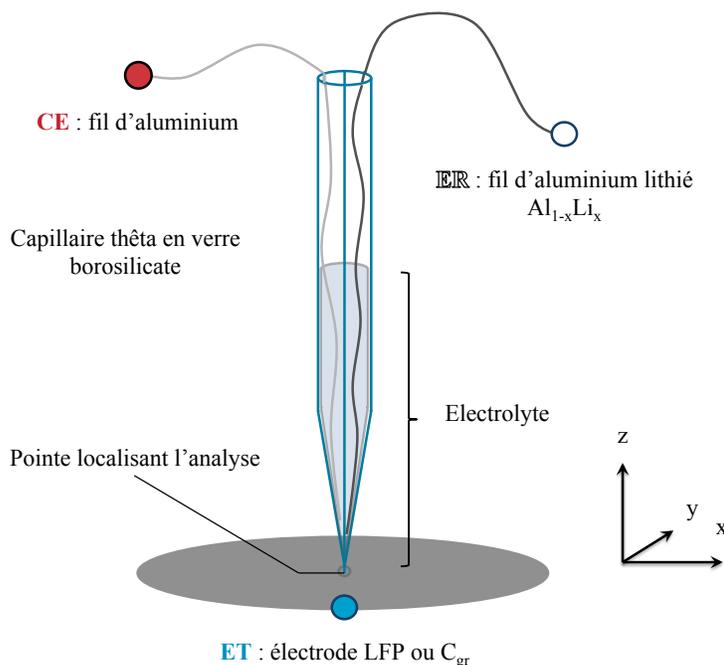


FIGURE 3.10 – Schéma du dispositif SPM et du montage associé.

II Techniques de caractérisations

II.1 Électrochimie générale

a) Potentiel de circuit ouvert

Le *potentiel de circuit ouvert* (**OCP**) est toujours mesuré, préalablement à chaque mesure selon une autre technique. Ainsi, il est possible de savoir si le système est bien dans un état stable en fonction de la valeur du potentiel et son évolution au cours du temps. Cette technique est particulièrement importante pour préparer des mesures d'impédance car une instabilité du système entraîne un spectre biaisé par des artefacts.

b) Voltampérométries cycliques

Quel que soit le système d'étude (pile bouton, microélectrode à cavité), des *voltampérométries cycliques* (**CV**) sont réalisées pour connaître les réponses des électrodes sur la plage de potentiel

balayée. Les voltampérogrammes permettent ainsi de déterminer la polarisation du système, son caractère réversible ou irréversible et rapide ou lent, au travers de la caractéristique courant-tension (I-E) obtenue.

c) Spectroscopie d'impédance électrochimique

Des mesures de *spectroscopie d'impédance électrochimique* (**SIE**) permettent de compléter l'information sur la polarisation en révélant l'ensemble du spectre d'impédance. Elles renseignent aussi sur les différentes contributions des phénomènes mis en jeu dans le système testé. La plage de fréquence étudiée est [300/100 kHz - 10 mHz] et l'amplitude des sinusoïdes de potentiel (mode PEIS) est de 10 mV (20 mV crête à crête).

II.2 Électrochimie des batteries

a) Chronopotentiométries

Pour simuler les conditions de fonctionnement des batteries selon des vieillissements accélérés, les électrodes sont soumises à des *chronopotentiométries* (ou maintiens galvanostatiques). En imposant des courants constants, les accumulateurs sont chargés et déchargés alternativement. Un **cyclage** correspond à une série de cycles de charges/décharges.

b) Chronoampérométries

A l'opposé, le potentiel des électrodes peut également être fixé selon des techniques de *chronoampérométries* (ou maintiens potentiostatiques). De cette manière, les électrodes sont forcées de se stabiliser à l'état demandé par le potentiel. Cette technique est généralement utilisée à la suite d'une chronopotentiométrie, au potentiel final, afin de permettre au lithium de diffuser dans tout le réseau des particules et donc homogénéiser l'électrode à un SOC donné.

II.3 Analyses physico-chimiques

a) Microscopie électronique à balayage

La *microscopie électronique à balayage* (**MEB**) est employée afin d'estimer la taille des particules des matériaux de batteries étudiés et de qualifier leurs états et arrangements avant et après vieillissements accélérés.

b) Analyse dispersive en énergie

L'*analyse dispersive en énergie* ou « Energy Dispersive Spectroscopy » (**EDS**) est utilisée pour déterminer les éléments chimiques présents dans les matériaux de batteries étudiés. Des cartographies sont réalisables pour analyser des domaines en surface. L'objectif principal est de repérer des espèces du fer redéposées sur le graphite vieilli, par cross-talking.

c) Fluorescence des Rayons X

La *fluorescence des rayons X* ou « X Ray Fluorescence » (**XRF**) renseigne les quantités d'éléments chimiques présentes dans les matériaux de batterie étudiés. Une mise en forme des échantillons a été réalisée au pôle Recherche de Saft, afin de concentrer la matière à analyser, réduire les signaux parasites de fond et ainsi récolter les signaux visés exaltés. L'objectif principal est de quantifier le fer redéposé sur le graphite vieilli, par cross-talking.

d) Spectroscopie Raman

La *spectroscopie Raman* sert à repérer les liaisons chimiques polaires entre éléments au sein des matériaux de batteries étudiés. Cette technique vient compléter les analyses élémentaires réalisées par EDS et XRF. L'intensité des signaux des spectres permet notamment de qualifier le taux de dégradation structurale du graphite lors du vieillissement.

e) Spectrométrie à décharge luminecente

La *spectrométrie à décharge luminecente* ou « Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy » (**GD-OES**) permet des analyses élémentaires qualitatives d'échantillons d'électrodes. Cette méthode destructrice applique un plasma d'Ar ou un mélange Ar-O, respectivement pour le LFP et le graphite qui sont alors pris comme cathodes. La répartition des éléments chimiques en profondeur est observable et les espèces de Fe redéposées sur la graphite sont comparées entre les différentes conditions de cyclage. L'appareil appliquant le plasma et réalisant les mesures est un GD-Profiler 2TM (Horiba).

II.4 Résistivité transversale

Des mesures de résistivités transversales sont réalisées pour évaluer la percolation électronique du LFP. En comparant les valeurs obtenues sur électrode classique (matériau sur son collecteur de courant) en montage « 2 points » (figure 3.11a) et celles obtenues pour la poudre de matériau récupérée depuis l'électrode en montage « 4 points » (figure 3.11b), la contribution du contact à l'interface électrode LFP / collecteur Al peut être quantifiée.

Le courant est imposé à travers des plots métalliques polis miroir (pour assurer un contact optimal entre le plot conducteur et le matériau étudié) et la tension est mesurée entre ces mêmes plots ou directement entre 2 points dans la poudre, pour les montages 2 et 4 points, respectivement. La porosité est suivie via l'épaisseur de l'électrode ou de la poudre, en fonction de la pression hydraulique appliquée sur les plots et donc sur le matériau.

III Étapes de vie des piles boutons

La figure 3.12 détaille les différentes étapes imposées aux piles boutons durant ses premiers instants de vie (imprégnation) et sa préparation (formation) à l'utilisation (cyclage).

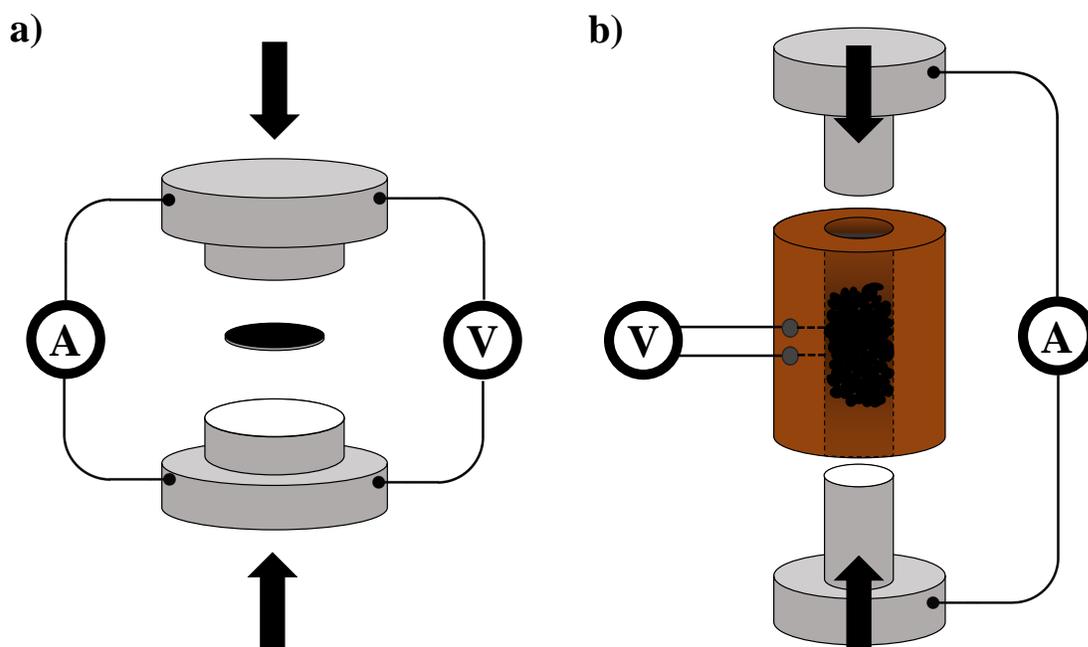


FIGURE 3.11 – Montages pour mesures de résistivités transversales en « 2 points » (a) sur électrode et en « 4 points » (b) sur poudres.

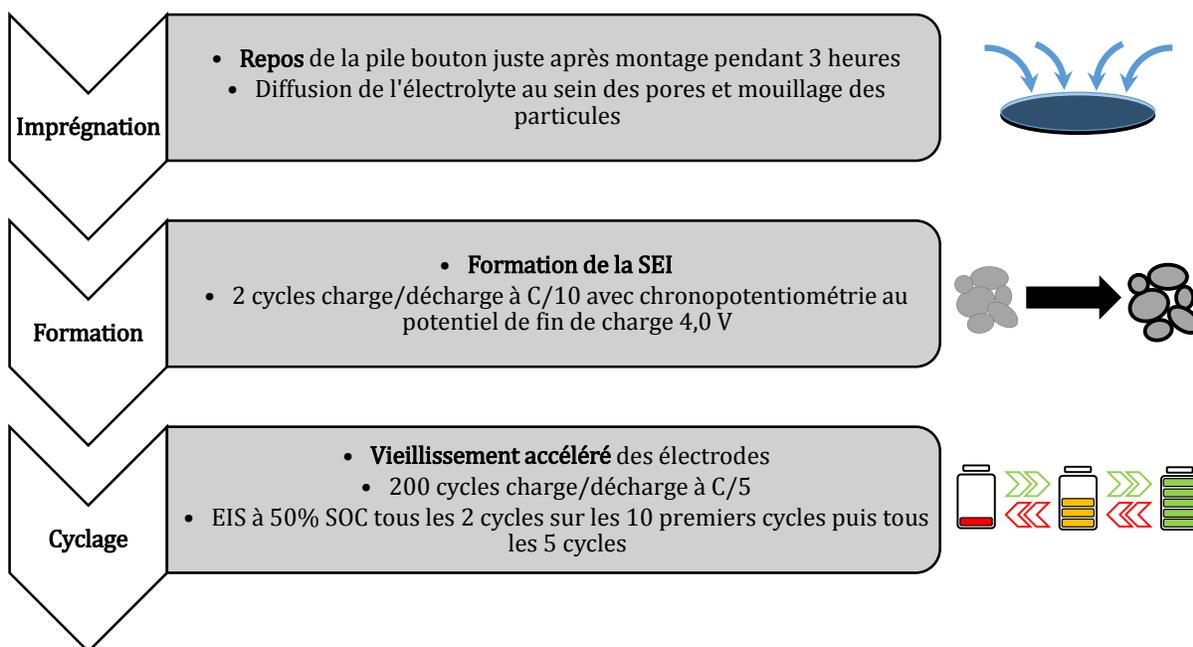


FIGURE 3.12 – Étapes de préparation et de vieillissement accéléré de la pile bouton

III.1 Imprégnation

L'étape d'imprégnation sert à obtenir un état stable des électrodes où l'électrolyte a eu le temps de pénétrer dans tous les pores et de mouiller toutes les particules de matériau actif. De cette manière, les tout premiers cycles sont représentatifs de la capacité totale de l'électrode.

III.2 Formation

La formation de la SEI constitue une étape cruciale pour la vie de la batterie. Déjà prédéfinie par la nature de l'électrolyte, la nature de la SEI repose également sur la vitesse de charge. Un régime de C/10 permet des réactions de formation de la SEI complètes et sans contraintes mécaniques trop importantes dues à l'insertion du lithium dans ses couches de plus en plus épaisses. De plus, des chronoampérométries sont réalisées à la fin des charges pendant 1 heure ou jusqu'à ce que le courant atteigne un régime de C/100. Fixées à 4,0 V au potentiel de fin de charge, elles permettent une homogénéisation de la répartition de lithium dans la couche de passivation créée et ainsi atteindre une SEI stable.

III.3 Cyclage

a) Structure du programme

Enfin, le cyclage constitue le vieillissement accéléré proprement dit. Un régime de C/5 est imposé sur 100 ou 200 cycles entrecoupés de mesures d'impédance à 50% d'état de charge (SOC) afin d'avoir un suivi continu de l'impédance de la cellule. L'évolution du vieillissement engendré par le cross-talking peut ainsi être quantifiée.

La figure 3.13 montrent les différentes séries réalisées pour les cyclages où la température de formation de la SEI et celle du cyclage sont soit de 25°C, soit de 60°C. Un cyclage différenciera également des vieillissements sur LFP seul ou sur LFP + NCA. Les grandeurs dont les évolutions sont étudiées sont les capacités réversibles, irréversibles, la polarisation et l'impédance. Ces informations permettront de qualifier, dans un premier temps, l'effet du « cross-talking » sur les vieillissements des matériaux et la diminution de la durée de vie des batteries.

b) Fenêtre de potentiels de travail

Les cycles sont délimités en potentiel : on parle alors de potentiels de coupure. Pour le LFP étudié, ces potentiels sont de 4,1 V et 2,9 V pour les coupures en charge et décharge, respectivement. En se basant sur un potentiel de travail de l'électrode négative de graphite lithié (qui est à la fois CE et RE) de 0,1 V vs Li^+/Li , on en déduit les potentiels de coupure de la cellule complète de 4,0 V et 2,8 V. Ces potentiels permettent de faire totalement fonctionner le LFP/NCA de l'électrode positive qui est limitante en charge, et de préserver la stabilité de la SEI lors de la limitation en décharge de l'électrode négative de graphite, dont le potentiel remonte jusqu'à 0,6 V vs Li^+/Li (le LFP étant à 3,4 vs Li^+/Li , en fin de décharge).

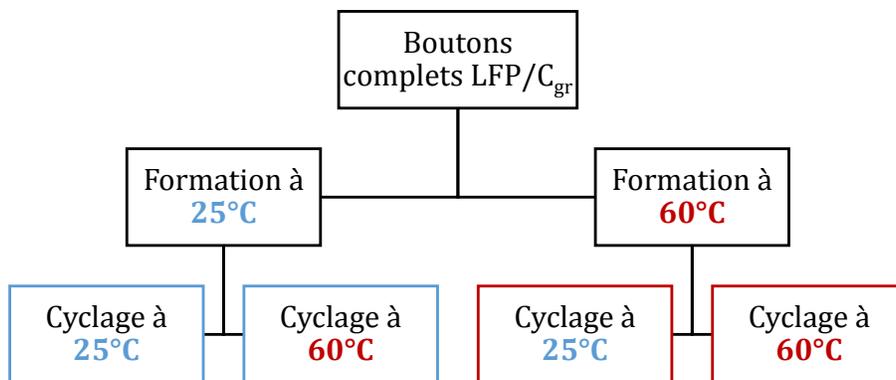


FIGURE 3.13 – Diagramme des séries de boutons complets LFP/ C_{gr} formées et cyclées à 25°C ou à 60°C.

c) Mesures d'impédance *in situ*

Les mesures d'impédance sont précédées par un repos de 2 heures pour que les gradients de concentrations en lithium disparaissent dans l'électrolyte et dans chaque particule. Une chronoampérométrie n'est pas possible pour atteindre un état de charge intermédiaire donnée en raison du plateau en potentiel très bien défini du LFP.

IV Profils de charge/décharge de LFP et C_{gr}

Les figures 3.15 et 3.14 illustrent respectivement des profils du premier cycle de formation et d'un cycle charge/décharge typiques du LFP et du graphite formés et cyclés à 60°C, obtenus séparément en demi-piles mais pour des électrodes provenant d'un même bobinot, c'est-à-dire qu'elles sont faites pour être montées dans la même cellule.

Ces représentations des potentiels en fonction de la capacité électrique permettent de visualiser les écarts de capacités de stockage du lithium entre les deux électrodes. Aussi, les fins de charges et de décharges étant basées sur des coupures en tensions, on peut déterminer quelle électrode est limitante. Le sens de lecture de chaque courbe est indiqué par des flèches, les tensions de coupures sont marquées par les lignes verticales pointillées et par les valeurs de ΔE et la capacité irréversible perdue par formation de la SEI Q_{SEI} est illustrée par la zone rouge. En passant de la figure 3.15 à la figure 3.14, le décalage de fonctionnement des électrodes est observé en raison de la formation de la SEI, qui se poursuit au cours du cyclage, notamment à cause du cross-talking.

IV.1 Calcul du rapport C_-/C_+

Les deux électrodes ne présentent pas les mêmes comportements et leurs couches passivantes respectives ne consomment pas irréversiblement la même quantité de charge électrique. Ainsi, afin d'équilibrer les quantités de matière des cellules LFP/ C_{gr} pour leur fonctionnement en cyclage, il est important de prendre en compte l'étape de formation.

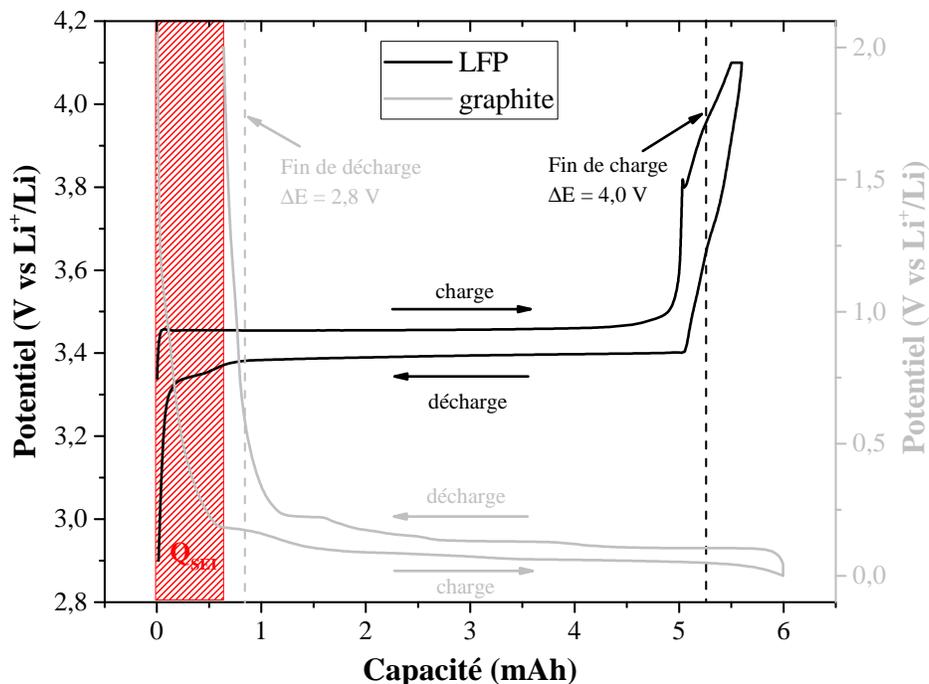


FIGURE 3.14 – Profils de potentiels du premier cycle de formation du LFP (noir) et du graphite (gris) en fonction de la capacité de stockage.

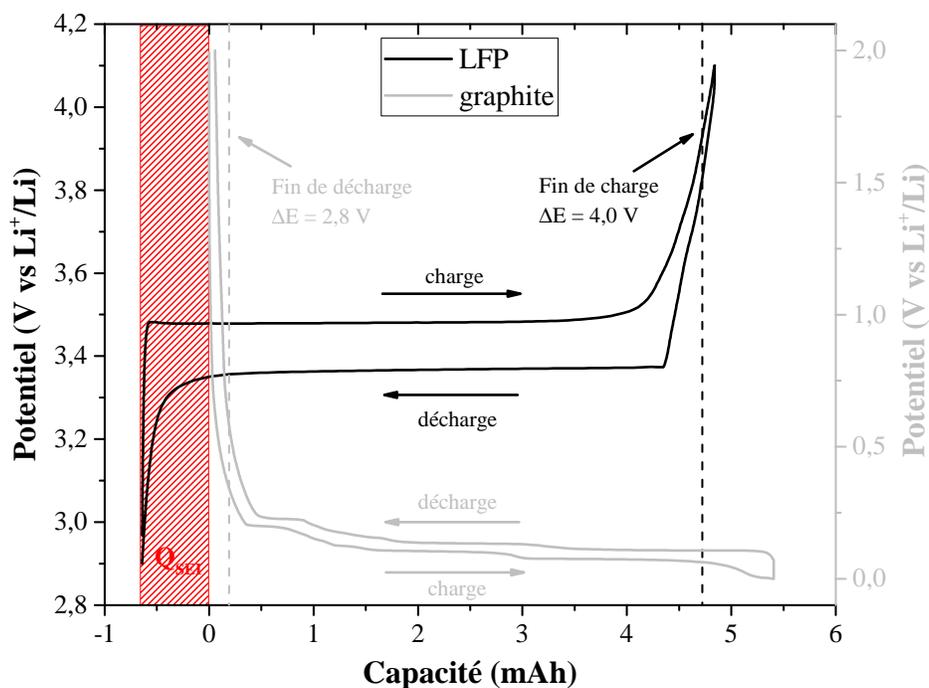


FIGURE 3.15 – Profils de potentiels d'un cycle charge/décharge du LFP (noir) et du graphite (gris), après formation, en fonction de la capacité de stockage.

Notamment, la quantité de charge perdue Q_{SEI} lors de la formation de la SEI empêche le LFP de se décharger complètement car c'est le graphite qui est limitant en décharge, en raison de la coupure en potentiel ($\Delta E = 2,8V$). Ainsi les capacités de travail de chaque électrode sont égales à leurs capacités totales (matières actives LFP et C_{gr}) auxquelles est soustraite la capacité irréversible liée à la formation de la SEI Q_{SEI} . D'où l'équation 3.1 qui exprime le rapport C_-/C_+ , égal à 1,21 dans le cas représenté sur la figure 3.15.

$$\frac{C_-}{C_+} = \frac{Q_{travail}^-}{Q_{travail}^+} = \frac{Q_{tot}^- - Q_{SEI}}{Q_{tot}^+ - Q_{SEI}} \quad (3.1)$$

IV.2 Profils en charge

En charge, l'électrode positive LFP est donc bien limitante, empêchant les dépôts de lithium métallique sur le graphite qui serait entièrement lithié. Lorsque tous les sites hôtes du LFP sont vides de lithium, le potentiel croît rapidement pour chercher un nouvel équilibre, sous l'influence du courant constant demandé par le galvanostat. Le NCA prend le relais à partir d'environ 3,6 V *vs* Li^+/Li jusqu'à 4,1 V *vs* Li^+/Li où il est entièrement délithié. La différence de potentiel entre la positive et la négative est alors de 4,0 V, correspondant à la tension de coupure.

IV.3 Profils en décharge

En revanche, en décharge, c'est le graphite qui est limitant car de la capacité est consommée de manière irréversible pour former la SEI (réaction parasite par rapport à celles d'insertion/désinsertion du lithium dans le graphite). La capacité irréversible est supérieure à celle du LFP et le potentiel du graphite croît alors rapidement car tous les sites hôtes sont vides. Le graphite cherche alors un autre équilibre tandis que le LFP est toujours en cours de lithiation. A la tension de coupure ($\Delta E = 2,8V$), le LFP est donc encore moins déchargé qu'il l'était après formation (à cause de Q_{SEI}). Ce décalage a lieu à chaque cycle, tant que la SEI est complétée, en conséquence du cross-talking, entre autres.

Attributions des signaux d'impédance LFP et C_{gr} aux processus électrochimiques

Ce chapitre présente l'impact de différents paramètres sur les spectres d'impédance du LFP et du C_{gr} tels que l'état du collecteur de courant Al du LFP, la pression, la température et les conditions de formation de la SEI. L'exploitation des spectres d'impédance sous plusieurs représentations permet d'attribuer les spectres d'impédance aux électrodes puis aux processus électrochimiques.

I Signaux du LFP

I.1 Contact matériau / collecteur de courant

a) Constante de temps sensible à la pression

Un premier aperçu de spectres classiques de LFP, après formation ; à 50% de SOC, est représenté sur la figure 4.1. Deux types d'électrodes sont étudiés : 41M et 43E qui ne diffèrent que par le grammage, soit l'épaisseur de l'électrode. La température de mesure de l'impédance est modifiée pour les deux types et la pression est augmentée pour l'électrode de plus fort grammage, par pression sur le bouton symétrique.

Il apparaît très clairement une boucle capacitive relative à une constante de temps sensible non seulement à la température mais surtout à la pression. Pour le grammage plus faible (figure 4.1a), les valeurs de résistances de cette constante de temps varient entre $160 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à -20°C et $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 60°C . Pour le grammage plus élevé (figure 4.1b), la résistance varie entre 570 et $350 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à -20°C et 60°C , respectivement alors qu'elle est diminuée à 130 et $80 \Omega \cdot \text{cm}^2$ lorsqu'une pression supplémentaire est appliquée. Cette observation confirme le fait que le phénomène qui gouverne cette constante de temps aux hautes fréquences est le contact électrode/collecteur. L'attribution à un contact interparticules dans le volume de l'électrode est écartée par des analyses ultérieures sur collecteur Al revêtu de carbone.

Ainsi une part de la résistance de contact possède une contribution électronique (dépendance en pression) mais également une contribution ionique (dépendance en température) qui, à notre connaissance, reste inexplicée et n'a pas été discutée dans la littérature. Cependant, un modèle a

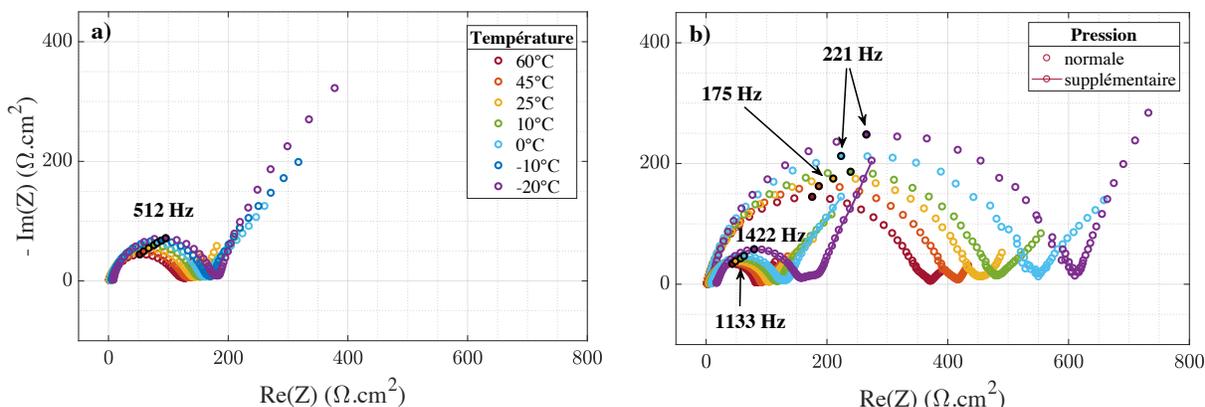


FIGURE 4.1 – Spectres d'impédance de boutons symétriques LFP/LFP pour différentes températures de mesures, à 50% de SOC, après formation. Les grammages sont de $15,6 \text{ mg.cm}^{-2}$ (a) et $19,6 \text{ mg.cm}^{-2}$ (b) sous pression normale interne au bouton et avec pression supplémentaire appliquée.

été proposé par Gaberscek et al.¹⁴⁶ dans lequel deux types de contacts sont considérés (figure 4.2) :

- Un contact « solide » où des particules de LFP sont en contact direct avec le collecteur de courant.
- Un contact « liquide » où l'électrolyte est en contact avec le collecteur dans les pores du matériau de l'électrode.

L'accord entre les résultats et cette description sera démontré et un modèle électrique de l'interface électrode/électrolyte sera proposé.

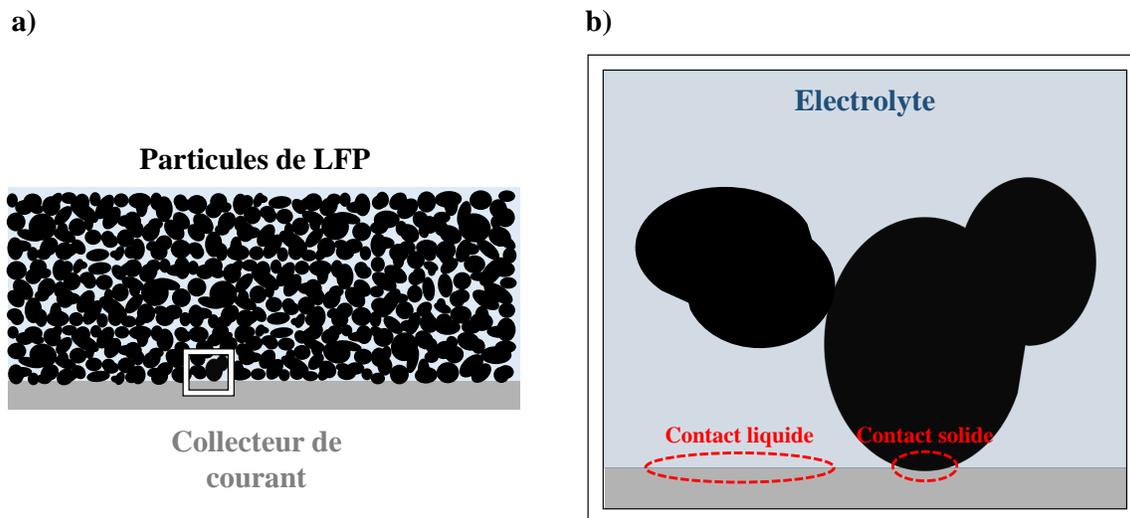


FIGURE 4.2 – Illustration de l'électrode positive sur son collecteur (a) et des deux contacts à l'interface LFP/collecteur sur une portion agrandie (b).

b) Influence du grammage de l'électrode

i. Unité des valeurs d'impédance

La normalisation des diagrammes d'impédance par la masse de matière active totale du matériau se fait généralement lorsqu'il s'agit d'étudier des phénomènes se produisant dans le volume du matériau. Or, ici, la constante de temps est relative à un phénomène surfacique. Les valeurs sont donc normalisées préférentiellement par la surface géométrique des échantillons.

ii. Tenue mécanique et hétérogénéités chimiques à l'interface

La figure 4.1 montre que plus le grammage est élevé, plus les valeurs d'impédance sont élevées, alors que la pression interne est plus importante pour les électrodes plus épaisses. Ainsi, le contact LFP/Al est détérioré pour les grammages élevés. Ce résultat va dans le sens des observations faites lors de manipulations d'électrodes : la tenue mécanique du matériau sur son collecteur est mauvaise et il est plus facile de les séparer manuellement pour des grammages élevés.

Ceci peut s'expliquer par des hétérogénéités de composition dans l'épaisseur de l'électrode : le noir de carbone et le liant PVdF tendent à diffuser depuis l'interface avec le collecteur jusqu'à la surface pendant l'étape de séchage, lors de la formulation de l'encre.¹⁴⁷ L'absence de ces deux constituants à l'interface électrode/collecteur détériore l'adhésion. Plus l'électrode est épaisse, plus le processus de séchage de l'encre doit être long. Le contact est donc détérioré à hauts grammages, en particulier à hautes températures de séchage.¹⁴⁷

La figure 4.3 schématise les différentes morphologies de l'encre lors de l'évaporation du solvant. La structure finale montre de moins fortes concentrations en noir de carbone (points rouges) au niveau du collecteur qu'en surface.

c) Caractérisation par impédance

i. Capacité électrique effective pour une distribution en surface

La constante de temps relative au contact LFP/Al peut être décrite par un CEE composé simplement d'une résistance en série avec une association parallèle d'une autre résistance et d'un CPE (figure 4.4). L'impédance totale Z du CEE est exprimée par l'équation 4.1.

Il est possible de calculer la capacité électrique, en considérant une distribution en surface des constantes de temps associées au contact LFP/Al, par opposition à une distribution normale.¹⁴⁸ Ainsi, la capacité électrique effective C_{eff} associée au comportement capacitif du CPE suit la relation écrite par Brug et al.¹⁴⁹ (équation 4.2).

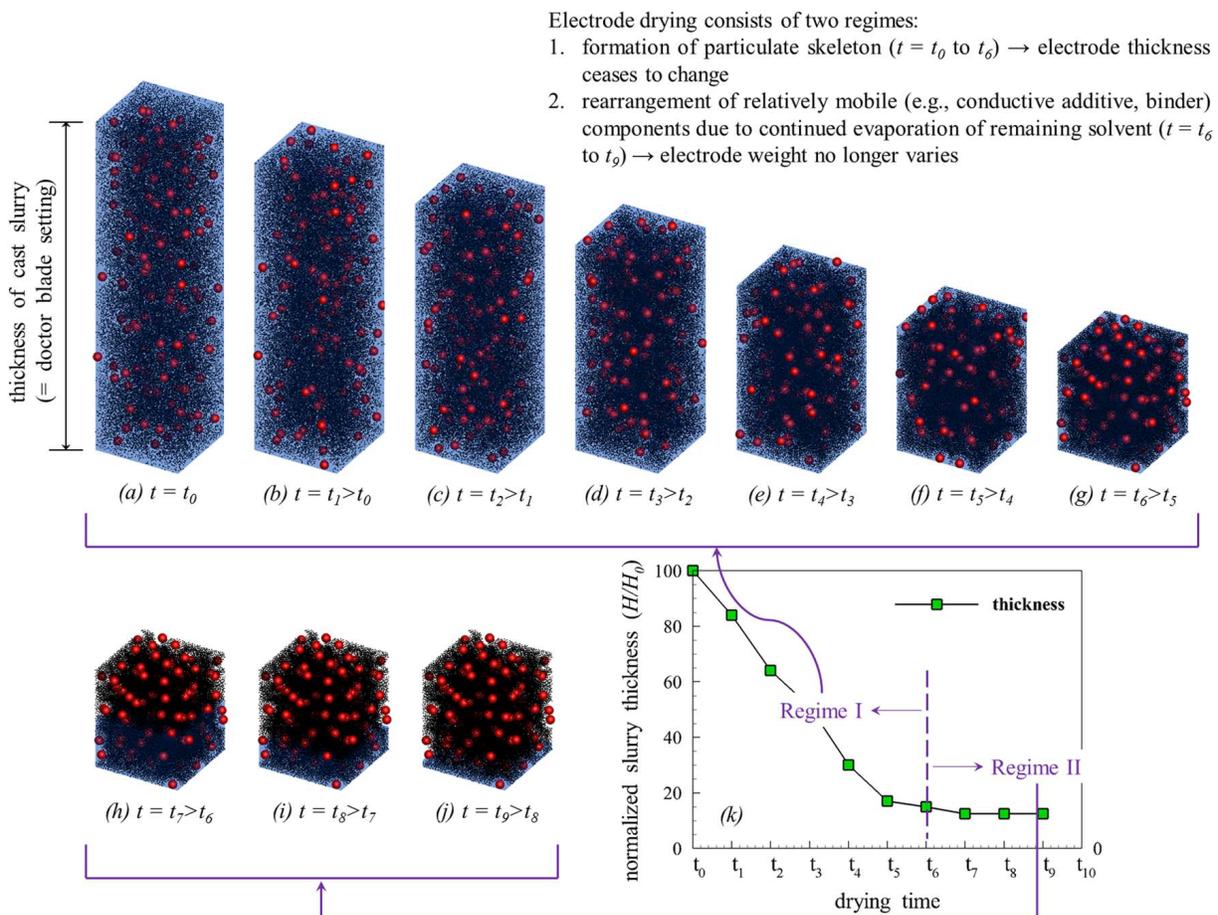


FIGURE 4.3 – Illustration de la composition et de la morphologie de l'encre au cours de l'étape de séchage. Un premier mode de séchage (a-g) a lieu où le taux de séchage est constant et où l'épaisseur de l'encre diminue linéairement jusqu'à être suffisamment compacte pour laisser entamer un deuxième mode de séchage (h-j) où le noir de carbone et le liant se redistribuent sur l'épaisseur, en diffusant vers la surface.¹⁴⁷

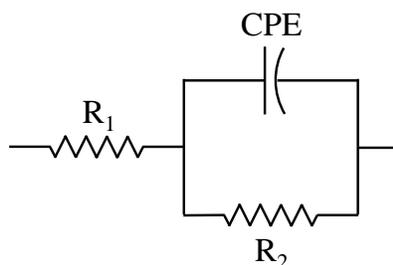


FIGURE 4.4 – CEE de la constante de temps du contact LFP/Al (partie hautes fréquences de l'impédance).

$$Z(\omega) = R_1 + \frac{R_2}{1 + (j\omega)^\alpha QR_2} \quad (4.1)$$

$$C_{\text{eff}} = Q^{1/\alpha} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (4.2)$$

- Avec
- Z l'impédance
 - ω la pulsation du signal
 - C_{eff} la capacité électrique effective
 - R_1 la résistance aux très hautes fréquences : électrolyte, séparateurs, connectiques
 - R_2 le terme résistif associé au phénomène capacitif
 - Q et α les paramètres du CPE

ii. Capacité électrique de double couche à l'interface électrolyte/collecteur

Les valeurs des paramètres du CPE, déterminées à partir des données expérimentales présentées sur la figure 4.1 sont comprises entre $2,2 \cdot 10^{-6}$ et $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ F}^\alpha \cdot \Omega^{\alpha-1}$ et entre 0,85 et 0,91 respectivement pour Q et α . La figure 4.5 montre que les valeurs de C_{eff} varient avec la pression et la température. En effet, la quantité de charges accumulées pendant le régime transitoire est plus élevée à hautes températures grâce à l'augmentation de la mobilité des ions de l'électrolyte. Les valeurs de C_{eff} sont comprises entre 0,76 et $1,2 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ à -20°C et entre 1,3 et $1,5 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 60°C . Or, les valeurs de capacité de doubles couches sont généralement de l'ordre de 10 - 40 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. De plus, deux interfaces existent sur le chemin des charges dans un pore à l'interface LFP/collecteur : une interface particule/électrolyte et une électrolyte/collecteur. Si la première interface est considérée, alors la surface active est la surface développée par le matériau d'électrode, égale à $5,56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les valeurs de capacité C_{eff} deviennent 0,79 - $1,2 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$ à -20°C et 1,3 - $1,5 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 60°C , ce qui est plus de 4 ordres de grandeur inférieur aux valeurs d'une double couche. On en déduit que la capacité C_{eff} mesurée est celle de l'interface électrolyte/collecteur.

iii. Écarts aux valeurs typiques de double couche

La différence d'un ordre de grandeur avec les valeurs réelles de double couche s'explique en partie par la surestimation de la surface mouillée par l'électrolyte (contact « liquide » mentionné précédemment) en prenant la surface géométrique dans la normalisation de la capacité. Les résultats indiqueraient donc que ce contact a lieu sur 10% de la surface géométrique. Mais une autre possibilité serait la contribution capacitive d'un film passif formé sur le collecteur de courant.

En effet, le collecteur en aluminium est protégé par son film passif d'alumine Al_2O_3 formé avant montage en bouton en atmosphère ambiante (dioxygène et humidité). Une fois en contact avec l'environnement organique corrosif en bouton, ce film passif peut subir une réaction avec HF, généré

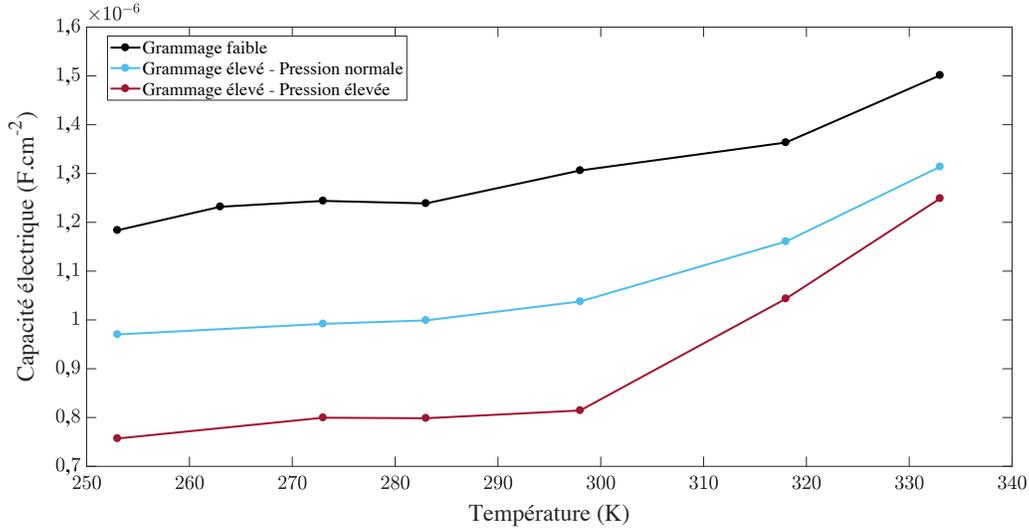


FIGURE 4.5 – Capacité électrique C_{eff} après ajustement de la constante de temps associée au contact LFP/Al avec le CEE présenté figure 4.4, pour différentes conditions de pression. Les valeurs sont raménées à la surface géométrique.

par des traces d'humidité ou par des protons libres originaires de la décomposition des solvants. Le film Al_2O_3 est alors dissous et converti en AlF_3 .¹⁵⁰

En considérant les capacités de double couche aux interfaces LFP/électrolyte et électrolyte/collecteur, respectivement $C_{dc,LFP}$ et $C_{dc,Al}$ ainsi que celle du film passif C_{film} en série, la capacité effective C_{eff} mesurée aux hautes fréquences, est exprimée par l'équation 4.3. La contribution de $C_{dc,LFP}$ (dans l'inverse de la capacité effective totale) peut être négligée en raison des faibles valeurs estimées précédemment, donnant l'équation 4.4. Ainsi, la présence du film passif ajoute une contribution capacitive en série qui abaisse la valeur de la capacité mesurée C_{eff} .

$$\frac{1}{C_{eff}} = \frac{1}{C_{film}} + \frac{1}{C_{dc,LFP}} + \frac{1}{C_{dc,Al}} \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{C_{eff}} = \frac{1}{C_{film}} + \frac{1}{C_{dc,Al}} \quad (4.4)$$

- Avec $\left\{ \begin{array}{l} \bullet C_{eff} \text{ la capacité effective mesurée} \\ \bullet C_{film} \text{ la capacité du film passif du collecteur} \\ \bullet C_{dc,LFP} \text{ la capacité de double couche à l'interface LFP/électrolyte} \\ \bullet C_{dc,Al} \text{ la capacité de double couche à l'interface électrolyte/collecteur} \end{array} \right.$

Cette approche peut être confirmée en reprenant le modèle des contacts illustré figure 4.2 et les résultats présentés sur la figure 4.5. En effet, en appliquant une pression plus importante sur les électrodes, le rapport contact liquide / contact solide diminue ainsi que la surface développée du

matériau. La capacité de double couche $C_{dc,Al}$ est alors diminuée et abaisse la valeur de C_{eff} , ce qui est observée pour les électrodes de grammages les plus élevés (pression interne plus importante) et pour une pression appliquée plus élevée.

L'épaisseur du film passif e_{film} peut être estimée par l'équation 4.5 en calculant une valeur de capacité C_{eff} (équation 4.4) à partir de valeurs classiques de double couche $C_{dl,Al}$. En considérant le film comme étant le composé AlF_3 , la permittivité relative ϵ est de 2,8 à 20°C¹⁵¹ et la capacité C_{eff} à 20°C est d'environ 1 $\mu F.cm^{-2}$. L'épaisseur du film passif est alors estimée à environ 2 nm, ce qui correspond à l'ordre de grandeur généralement observé.^{152, 153}

$$e_{film} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{C_{eff}} \quad (4.5)$$

$$\text{Avec } \left\{ \begin{array}{l} \bullet \ e_{film} \text{ l'épaisseur du film passif (en m)} \\ \bullet \ \epsilon \text{ la permittivité relative du matériau du film passif (sans unité)} \\ \bullet \ \epsilon_0 \text{ la permittivité absolue du vide (en F.m}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

iv. Représentation Cole-Cole

Une représentation Cole-Cole permet d'étudier le comportement capacitif du système entier. La capacité complexe $C(j\omega)$ est obtenue à partir des mesures d'impédance après correction de la résistance à très hautes fréquences (résistance d'électrolyte) et exprimée par l'équation 4.6.

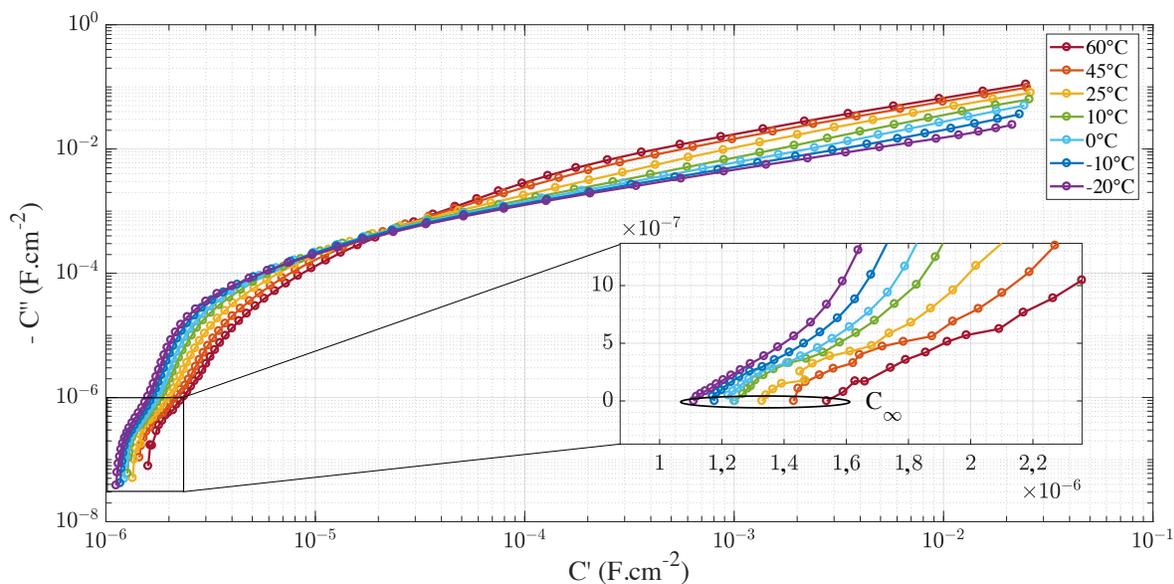


FIGURE 4.6 – Représentation Cole-Cole de la réponse en impédance d'un système symétrique conventionnel d'électrodes LFP/LFP (41M) en fonction de la température de mesure. Échelles log-log pour le diagramme complet et linéaire-linéaire pour le domaine agrandi des hautes fréquences.

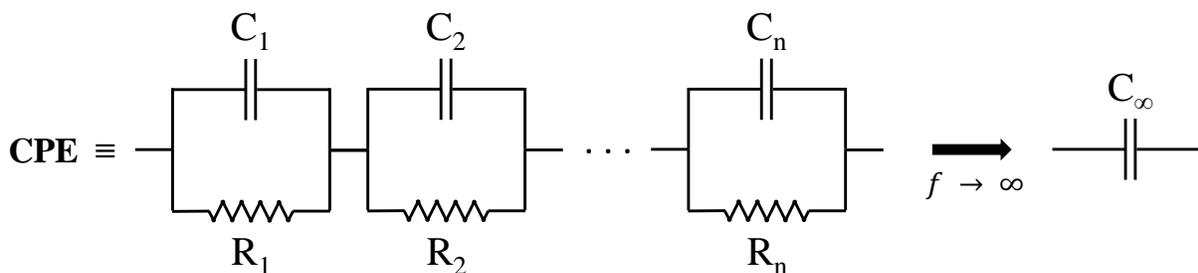


FIGURE 4.7 – Représentation d'un CPE par éléments de Voigt en série, donnant une capacité pure C_{∞} à hautes fréquences.

$$C(j\omega) = \frac{1}{j\omega(Z - R_e)} \quad (4.6)$$

Avec $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ C la capacité complexe} \\ \bullet \text{ R}_e \text{ la résistance d'électrolyte} \end{array} \right.$

Un exemple de cette représentation est présenté sur la figure 4.6. Un CPE peut s'exprimer comme étant une association en série d'éléments de Voigt,¹⁵⁴ qui tend vers une capacité pure C_∞ à hautes fréquences car le courant passe par le chemin le moins résistif, comme illustré par la figure 4.7.

Ainsi, il est possible de déterminer la capacité C_∞ du système complet aux hautes fréquences (  fréquence infinie) par extrapolation des courbes, comme étant la partie réelle C' pour $C'' = 0$ (partie imaginaire nulle). Les valeurs sont comprises entre 0,53 et 1,54 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour toutes les électrodes LFP testées (grammages et températures), ce qui correspond aux valeurs calculées pour C_{eff} . Le comportement capacitif observé est donc bien associé à une distribution en surface, correspondant à la double couche à l'interface électrolyte/collecteur, ce qui valide ainsi l'utilisation de la formule de Brug.

v. Compléments par détermination graphique

Une autre méthode pour calculer C_{eff} est la détermination graphique des paramètres α et Q du CPE à partir des courbes $\log |\text{Im}(Z)| = f(\log f)$. Les pentes des courbes aux hautes fréquences sont attribuées à α et il est possible d'en tirer le paramètre correspondant Q_{eff} par l'équation 4.7.¹⁵⁵

$$Q_{\text{eff}} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \frac{1}{\text{Im}(Z)(2\pi f)^\alpha} \quad (4.7)$$

Avec $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Q}_{\text{eff}} \text{ le paramètre du CPE calculé à partir de } \alpha \\ \bullet \alpha \text{ le paramètre du CPE déterminé graphiquement} \\ \bullet \text{ Im}(Z) \text{ la partie imaginaire de l'impédance } Z \\ \bullet \text{ f la fréquence du signal} \end{array} \right.$

Les valeurs de α déterminées graphiquement sont comprises entre 0,75 et 0,98 et donnent des valeurs de Q_{eff} comprises entre $5,8 \cdot 10^{-6}$ et $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ F}^\alpha \Omega^{\alpha-1}$. La capacité effective C_{eff} est calculée à partir de ces deux paramètres.

Les valeurs de la capacité électrique de double couche à l'interface électrolyte/collecteur obtenues par les 3 méthodes sont regroupées dans le tableau 4.1. Les valeurs sont en très bon accord, d'une méthode à l'autre, ce qui confirme le fait que le comportement capacitif soit piloté par une distribution en surface et non sur une épaisseur (l'utilisation de la loi de Brug est confirmée). Ainsi, le système est, plus précisément, piloté par la capacité de double couche à l'interface élec-

Capacité et méthode	Température de mesure de l'impédance						
	60°C	45°C	25°C	10°C	0°C	-10°C	-20°C
C_{eff} ($\mu\text{F.cm}^{-2}$) Formule de Brug Ajustement par CEE	1,50	1,36	1,31	1,24	1,24	1,23	1,18
C_{∞} ($\mu\text{F.cm}^{-2}$) Cole-Cole extrapolation	1,54	1,43	1,33	1,24	1,24	1,18	1,11
C_{eff} ($\mu\text{F.cm}^{-2}$) Détermination graphique	1,59	1,47	1,38	1,31	1,26	1,22	1,20

Tableau 4.1 – Comparaison des valeurs de capacités électriques entre C_{eff} et C_{∞} obtenues par les 3 méthodes, en fonction de la température. Exemple pour des électrodes LFP de composition 41M

trolyte/collecteur et peu impacté par la capacité du film passif.

vi. Modèle et CEE proposés

Le modèle des deux contacts « liquide » et « solide » (figure 4.2) est complété par un CEE représenté figure 4.8, en prenant en compte les conclusions tirées précédemment, à savoir :

- La double couche de capacité $C_{dc,LFP}$ à l'interface LFP/électrolyte est négligeable dans la capacité mesurée C_{eff} .
- La double couche à l'interface électrolyte/collecteur (contact « liquide ») de capacité $C_{dc,Al}$ pilote le comportement capacitif global à l'interface électrode/collecteur.
- La température fait varier cette capacité mais la pression également, par le biais du rapport des surfaces contact « liquide » sur contact « solide ».
- Un film passif sur le collecteur existe et apporte une contribution à la capacité globale par C_{film} qui reste inchangée avec la pression.

d) Résistance de l'interface LFP/Al

La figure 4.9 montre les résistances obtenues par mesures de résistivités transversales, normalisées par la surface géométrique de travail des électrodes et des poudres associées, pour les différentes compositions décrites au chapitre 3. La différence entre les deux donne la résistance de contact à l'interface électrode/collecteur. Les valeurs mesurées pour les poudres sont prises pour les porosités correspondantes à celles de l'électrode dont elle a été extraite.

Quelles que soient la composition et la porosité du matériau, le contact LFP/Al contribue pour au moins 75% dans la percolation électronique. Le noir de carbone diminue la résistivité des poudres de matériaux mais l'augmentation de 0,5% de sa teneur ne suffit pas à réduire celle de l'électrode

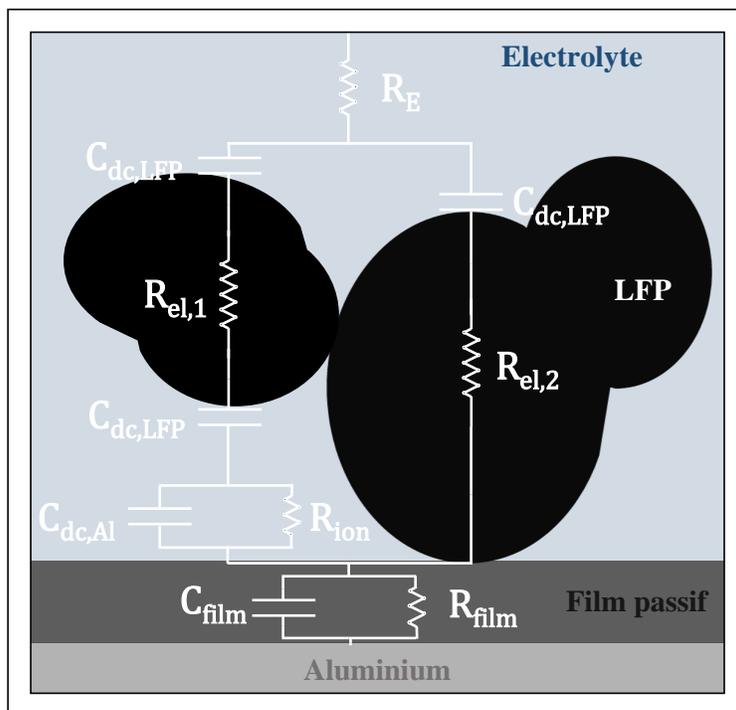


FIGURE 4.8 – CEE proposé à partir du modèle des deux contacts à l'interface électrode/collecteur et de l'étude du comportement capacitif du système.

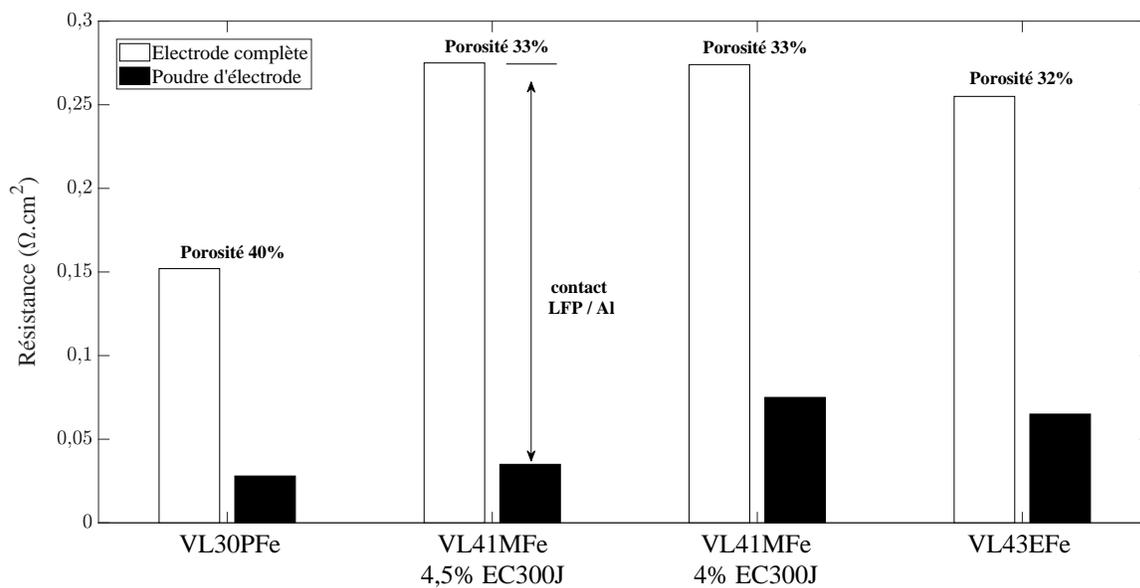


FIGURE 4.9 – Résistances spécifiques à la surface de travail d'électrodes et des poudres associées via mesures de résistivités transversales en « 2 points » (sur électrode complète) et « 4 points » (sur poudre de matériau d'électrode), respectivement.

complète. Néanmoins, on peut s'attendre à ce qu'une plus grande teneur en carbone conducteur augmente sa concentration à l'interface électrode/collecteur et améliore le contact électrique.

Cette expérience quantifie la contribution du contact LFP/Al dans l'impédance totale de l'électrode et montre qu'un meilleur contact est possible par ajout de matériau conducteur électrique à l'interface, comme le carbone.

e) Collecteur de courant revêtu carbone

Afin de confirmer les observations précédentes, le rôle d'un revêtement carbone sur le collecteur Al du LFP est étudié. Les électrodes sont directement intégrées dans le système symétrique à 4 électrodes qui est validé par mesures d'impédance.

i. Validation du système symétrique à 4 électrodes

Les électrodes LFP de composition 43E sont testées dans le système à 4 électrodes. Des spectres d'impédance sont tracés en fonction de la température et du SOC sur la figure 4.10.

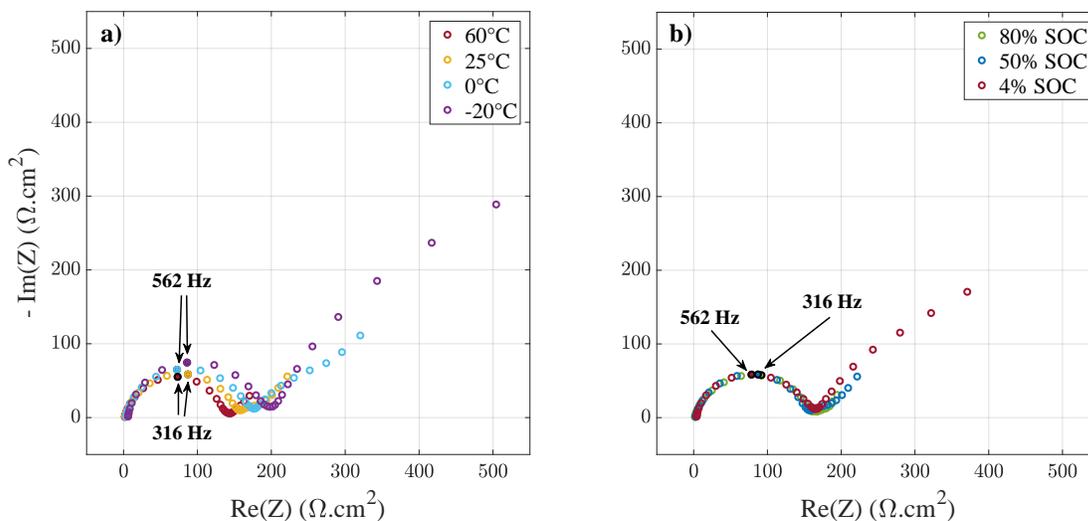


FIGURE 4.10 – Spectres d'impédance pour un bouton symétrique LFP/LFP (43E) à 4 électrodes, en fonction de la température de mesures, à 50% de SOC (a) et du SOC, à 25°C (b).

Les spectres sont similaires à ceux obtenus pour de la composition 41M qui ne diffère que par le grammage de l'électrode (15,6 et 19,6 $mg \cdot cm^{-2}$ pour 41M et 43E, respectivement) en boutons symétriques classiques (figure 4.1a). Dans ce bouton à 4 électrodes, la pression interne est plus élevée car 4 séparateurs sont ajoutés et 2 électrodes de Li, par rapport au bouton symétrique classique, ce qui explique les valeurs plus faibles d'impédance, à grammage égal (figure 4.1b).

De plus, le SOC n'a pas d'effet sur la constante de temps relative au contact LFP/Al (figure 4.10b), ce qui conforte l'interprétation faite sur ce signal. Ainsi, le nouveau montage à 4 électrodes

n'introduit pas d'artefact lié à la nouvelle morphologie des électrodes en anneaux et les spectres sont clairement en accord avec ceux observés jusqu'à maintenant, avec la cellule conventionnelle.

ii. Amélioration du contact LFP/Al

En analysant les signaux d'impédance des électrodes LFP déposées sur collecteur revêtu de carbone (Al-C), la figure 4.11 montre une diminution considérable de la contribution du contact électrode/collecteur dans l'impédance totale, bien que les grammages ne soient pas les mêmes. La diminution de l'impédance de contact est en partie due à la baisse de grammage du matériau sur collecteur Al-C, comme observé précédemment (figure 4.1). De plus, la pression interne plus élevée du bouton 4 électrodes diminue globalement l'impédance. Mais c'est le revêtement carbone qui impacte le plus la constante de temps liée au contact électrode/collecteur, en passant d'environ $130 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $1,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ soit plus de deux ordres de grandeur de diminution.

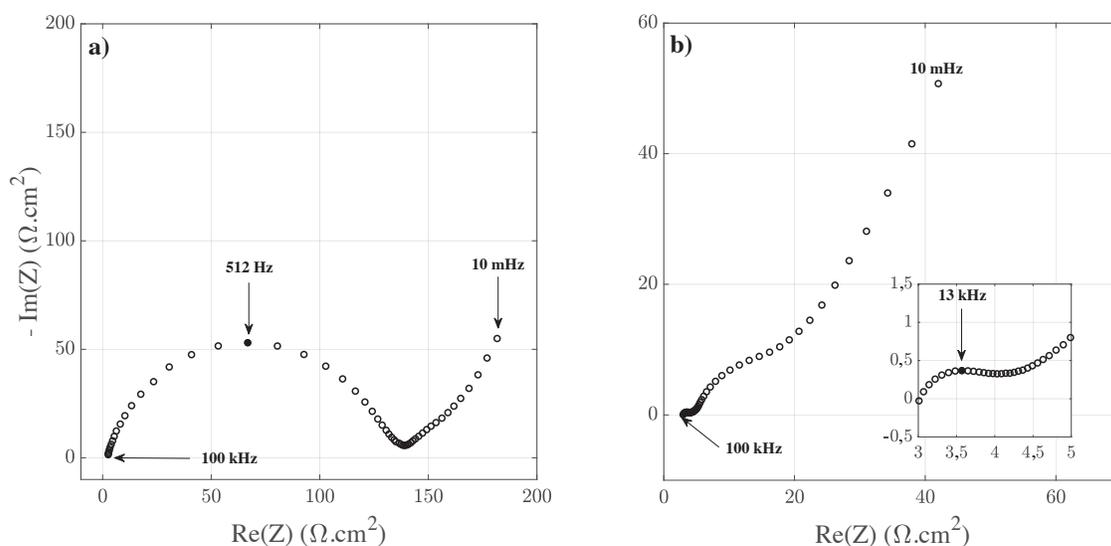


FIGURE 4.11 – Spectres d'impédance pour un bouton symétrique classique LFP/LFP (41M) avec collecteur Al, pour un grammage de $15,6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (a) et pour un bouton symétrique à 4 électrodes LFP/LFP avec collecteur revêtu carbone Al-C, pour un grammage de $10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (b). Les spectres sont enregistrés à 25°C , 50% SOC.

La figure 4.12a représente des spectres du LFP sur collecteur Al-C, à différentes températures. Les signaux relatifs au contact sont agrandis et représentés sur la figure 4.12b. Les valeurs de résistances de contact sont d'environ $0,80 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $1,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $4,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 60°C , 25°C et -20°C , respectivement. Le contact grandement amélioré grâce au revêtement de carbone est donc toujours bien dépendant de la température.

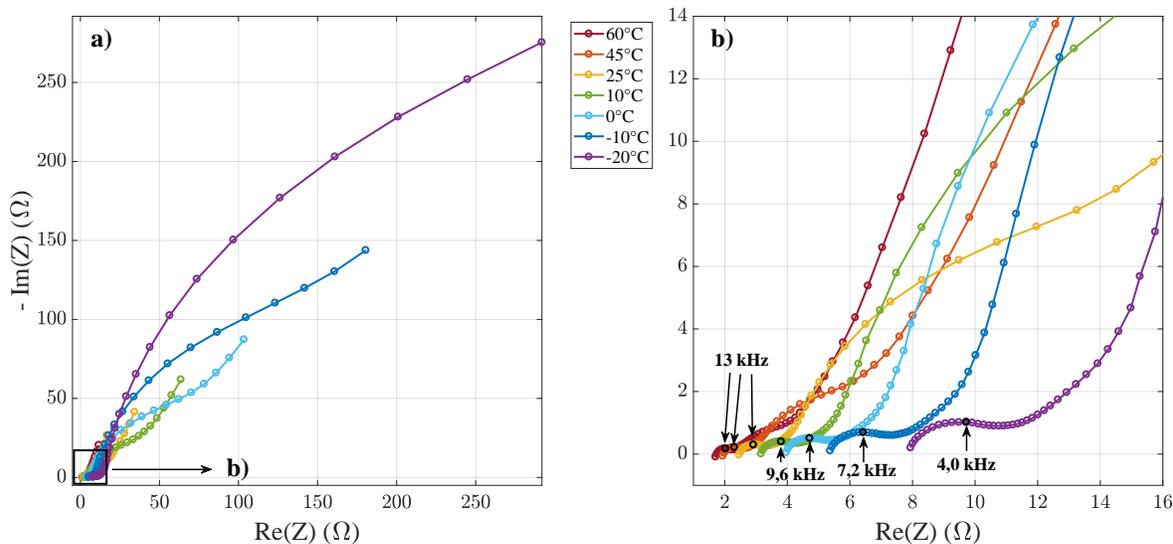


FIGURE 4.12 – Spectres d'impédance complets (a) pour un système LFP/LFP à 4 électrodes avec collecteur Al-C pour différentes températures de mesures SIE et spectres zoomés sur la constante de temps du contact électrode/collecteur (b). SOC = 50%.

I.2 Diffusion ambipolaire

a) Apparition d'une 2^{nde} constante de temps

L'amélioration du contact entre le matériau LFP et le collecteur de courant Al grâce au revêtement carbone a permis de réduire grandement son impédance et a fait apparaître une seconde constante de temps, comme illustré sur la figure 4.12b par une inflexion aux moyennes fréquences. Une étude en température et sur le SOC est menée afin d'en déterminer l'origine.

i. Chargeabilités en montage à 4 électrodes

Le nouveau montage à 4 électrodes permet de changer le SOC au sein d'un même bouton. Mais il est nécessaire d'évaluer son aptitude à délivrer des courants équivalents à ceux imposés aux boutons symétriques classiques. Une comparaison des profils de formation du LFP est illustrée sur la figure 4.13.

Les fins de charges et décharges des deux LFP en demi-piles (figure 4.13a) et en bouton à 4 électrodes (figure 4.13b) sont abruptes pour les deux configurations, ce qui signifie que tout le matériau a réagi dans les processus de lithiation/délithiation.

Les différences notables sont, en revanche, au niveau du plateau de changement d'état $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ qui est légèrement incliné pour le montage 4 électrodes et au niveau de la polarisation qui est plus élevée avec environ 130 mV contre 75 mV pour la demi-pile LFP/Li. Les deux électrodes de LFP n'étant pas de même composition ni épaisseur (41M et 30P), il faut également comparer avec une électrode de LFP ayant la même composition 30P que celle montée en bouton 4

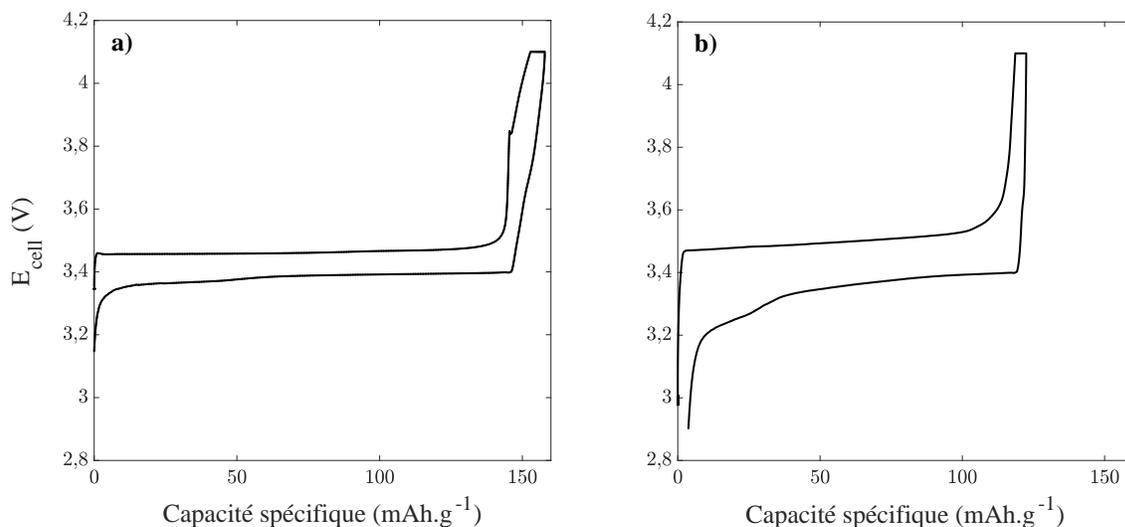


FIGURE 4.13 – Profils de charge/décharge du premier cycle de formation du LFP (41M) *vs* Li dans une demi-pile classique (a) et pour deux électrodes LFP (30P) en bouton 4 électrodes (b), à un régime de $C/10$ et à 60°C .

électrodes. La figure 5.3 montre qu'en bouton complet avec électrodes LFP de type 30P (épaisseurs plus faibles que les électrodes LFP de type 41M), les valeurs de polarisation sont autour de 80 mV. On peut alors supposer que le montage induit une polarisation supplémentaire.

L'origine des deux observations est la courbure des lignes de courant (figure 3.6). La 1^{ère} observation peut être expliquée par l'augmentation des hétérogénéités dans les états de charge des particules de LFP alors que la 2^{ème} est la conséquence de la surtension supplémentaire de diffusion des ions Li^+ (chemins de diffusion plus longs). Enfin, la valeur plus faible de capacité spécifique de 123 mAh.g^{-1} contre 158 mAh.g^{-1} pour la demi-pile, vient de la surestimation de la quantité totale de matière LFP qui a pu se détacher du reste de l'électrode (fragilisée après poinçonnage de l'anneau) lors du montage.

Finalement, le montage 4 électrodes permet d'effectuer des changements de SOC d'électrodes en configuration symétriques pour mesurer leur impédance, au sein du même accumulateur bouton. Ce nouveau dispositif n'est pas destiné au cyclage d'électrodes mais il permet des performances suffisamment bonnes pour changer le SOC à des régimes faibles de $C/10$ voire $C/5$.

ii. Changement de SOC *in situ*

En changeant simultanément le SOC des deux électrodes LFP sur collecteur Al-C en bouton 4 électrodes, via un courant correspondant à une charge de $C/10$ ($320 \mu\text{A}$), la résistance de la 2^{nde} constante de temps est modifiée, comme le montre la figure 4.14. Pour chaque température de mesure, les spectres sont enregistrés pour deux conditions d'électrodes bloquantes, soit 0% et 100% de SOC, et pour des valeurs intermédiaires de 25%, 50% et 75% de SOC.

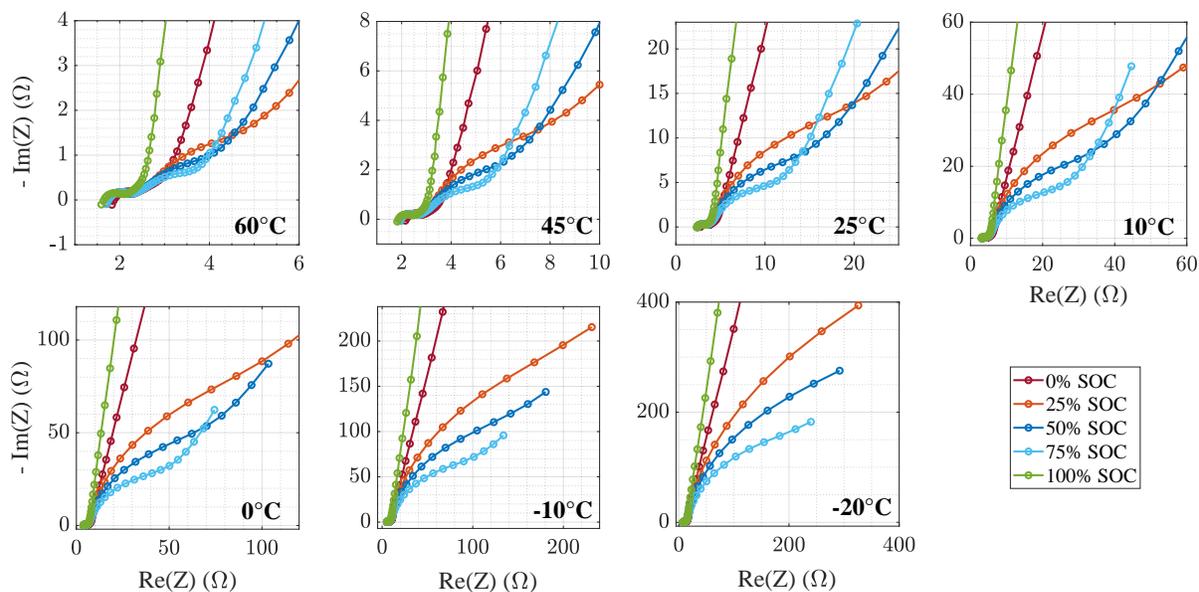


FIGURE 4.14 – Influence de l'état de charge sur les spectres d'impédance du système symétrique LFP/LFP en bouton 4 électrodes, avec collecteur Al-C, en fonction de la température.

Une tendance globale est observée : plus l'état de charge est élevé, plus la résistance apparente de la 2^{nde} constante de temps est faible. Pour 0% et 100%, le comportement capacitif domine en raison des sites d'insertion du Li complètement pleins ou vides et où, respectivement, la lithiation ou délithiation ne peut plus s'effectuer.

Le processus caractéristique de la 2^{nde} constante de temps est facilité avec l'augmentation du SOC, c'est-à-dire la multiplication des sites hôtes de Li disponibles. Cette constante de temps est donc liée au transfert de charge dans les particules de LFP.

b) Processus du transfert de charge

i. Énergie d'activation

En suivant cette dernière hypothèse, la dépendance en température de la résistance de transfert de charge est étudiée. Si le courant traversant l'interface électrolyte/LFP est activé thermiquement, il suit alors une loi de type Arrhenius selon l'équation 4.8.¹⁵⁶

La résistance de transfert de charge R_{tc} est extraite par ajustements des spectres de la figure 4.14 au moyen d'un CEE comprenant une résistance en série avec un circuit $R//CPE$ en parallèle. Cette résistance peut être exprimée en fonction de l'énergie d'activation E_a ou de l'enthalpie d'activation ΔH du processus, par l'équation 4.9. Le lien entre énergie et enthalpie d'activation est décrit par

l'équation 4.10.

$$i \propto \frac{1}{R_{tc}} = A_0 e^{-E_a/RT} \quad (4.8)$$

$$R_{tc} = r_0 e^{E_a/RT} = r_0 e^{\Delta H/k_B T} \quad (4.9)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R = N_A \cdot k_B \\ \Delta H = \frac{E_a}{N_A} \end{array} \right. \quad (4.10)$$

- Avec
- i le courant traversant l'interface électrolyte/LFP (A)
 - R_{tc} la résistance de transfert de charge (en Ω)
 - A_0 et r_0 des facteurs préexponentiels (respectivement en Ω^{-1} et Ω)
 - E_a l'énergie d'activation du processus (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 - ΔH l'enthalpie d'activation du processus (en eV)
 - k_B la constante de Boltzmann (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$)
 - N_A la constante d'Avogadro (en mol^{-1})
 - R la constante des gaz parfaits (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 - T la température (en K)

ii. Reproductibilité

Trois systèmes symétriques LFP/LFP en configuration 4 électrodes ont été étudiés par SIE aux mêmes températures et SOC que précédemment. La figure 4.15 montre les régressions linéaires et les valeurs d'énergies d'activation pour le transfert de charge pour les trois boutons. Le transfert de charge pour les SOC de 0% et 100% ne sont pas exploitables en raison du comportement capacitif d'électrode bloquante.

Le tableau 4.2 donne des valeurs de coefficient de régression linéaire entre 0,9956 et 0,9994, donc très proches de l'unité. Cela confirme le comportement de type Arrhenius. De plus, la figure 4.15 et les valeurs obtenues pour les énergies et enthalpies d'activation montrent de très bonnes reproductibilités entre les 3 boutons. La déviation maximale des valeurs est de 4,1, 2,3 et 1,2% pour 25, 50 et 75% de SOC, respectivement. Ainsi, il est donc possible de réaliser des mesures d'impédance précises et reproductibles dans cette nouvelle configuration à 4 électrodes.

iii. Nature du processus

Les valeurs d'énergies / enthalpies d'activation sont de 42,7 - 45,6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ / 443 - 472 meV. Ces résultats sont en accord avec les valeurs obtenues dans la littérature pour les cinétiques de transfert de charge du Li^+ à l'interface entre l'électrolyte (LiClO_4 dans EC/DEC ou dans PC) et

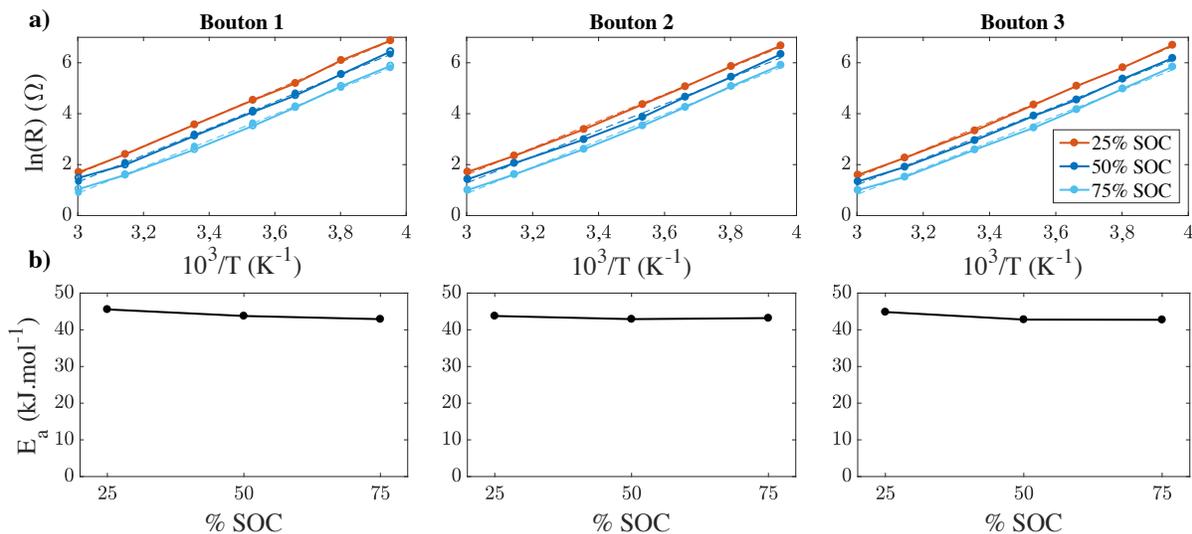


FIGURE 4.15 – Courbes de la résistance de transfert de charge selon la loi d'Arrhenius (équation 4.9) pour trois cellules en configuration symétrique LFP/LFP à 4 électrodes avec les régressions linéaires (lignes pointillées) pour 25, 50 et 75% de SOC (a) et les énergies d'activation correspondantes (b).

SOC	Bouton 1			Bouton 2			Bouton 3		
	25%	50%	75%	25%	50%	75%	25%	50%	75%
Coefficient de régression (R^2)	0,9994	0,9972	0,9968	0,9988	0,9956	0,9974	0,9991	0,9981	0,9965
Énergies d'activation E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$)	45,6 $\pm 0,53$	43,8 $\pm 1,1$	42,9 $\pm 1,1$	43,8 $\pm 0,71$	42,9 $\pm 1,3$	43,2 $\pm 1,0$	44,8 $\pm 0,62$	42,8 $\pm 0,84$	42,7 $\pm 1,2$
Enthalpies d'activation ΔH (meV)	472 $\pm 5,4$	454 ± 11	445 ± 12	454 $\pm 7,3$	445 ± 14	448 ± 10	465 $\pm 6,4$	443 $\pm 8,7$	443 ± 12

Tableau 4.2 – Énergies et enthalpies d'activation calculées à partir des régressions linéaires de type Arrhenius pour la résistance de transfert de charge pour 3 boutons, et leur coefficients de régression linéaire, en fonction du SOC.

des électrodes à base d'oxydes de métaux de transition lithiés tels que $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$,¹⁵⁷ LiMn_2O_4 ¹⁵⁸ et LiCoO_2 ,¹⁵⁹ avec 44-48, 50 et 46 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement.

De plus, le transfert de charge a été étudié entre des électrodes à base de NCA $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ et des mélanges de LiPF_6 à 1 M dans EC/DMC/MB/VC par Jow et al.¹⁵⁶ qui a ainsi déterminé une énergie de 41 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Plus précisément, le phénomène assurant le transfert de charge au sein des particules de LFP est supposé être la migration ambipolaire, décrite au chapitre 1. En effet, les valeurs obtenues sont en accord avec la littérature. D'autres travaux donnent des valeurs d'enthalpies d'activation pour les barrières polaroniques d'électrodes de LFP de 0,4-0,6 eV.^{160,161} Les valeurs sont légèrement plus élevées pour l'état totalement lithié que pour l'état totalement délithié, avec 0,3 et 0,41 eV, respectivement, déterminées par spectroscopie Mossbauer.¹⁶² Cette tendance est respectée par les valeurs extraites des mesures d'impédance où plus le SOC est faible (plus le LFP est lithié), plus l'énergie d'activation est élevée.

Le mécanisme de transfert de charge par diffusion ambipolaire peut être représenté par la figure 4.16. Sur cette représentation à une dimension, la diffusion ambipolaire à 1D du Li et du polaron (e^- , \vec{p}) dans la structure olivine du LFP, en provenance du plan $x = -L$ (L étant la distance interatomique de Fe dans le cristal) remplit les lacunes de Li et réduit simultanément un Fe(III) en Fe(II) par apport de l'électron. Le front de diffusion du Li et du polaron s'étend alors vers le plan $x = L$ avec l'entrée d'un nouveau Li dans la matériau pour réduire le Fe(III) en Fe(II) et ainsi de suite, de proche en proche. Le mécanisme opposé a lieu de la même manière lors de la délithiation du matériau avec le front de diffusion se déplaçant dans l'autre sens, laissant des lacunes de Li^+ et des Fe(III) derrière lui.

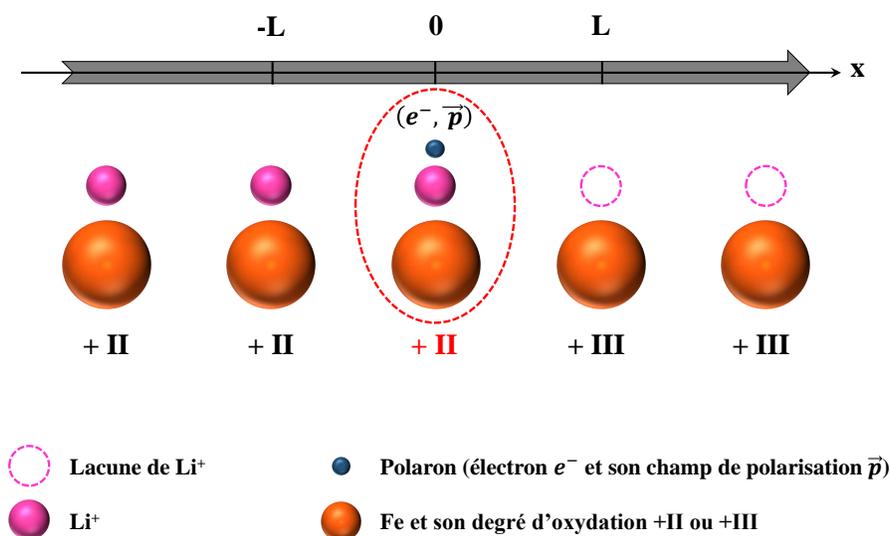


FIGURE 4.16 – Schéma de la diffusion ambipolaire assurant le transfert de charge au sein du LFP, dans le sens de la lithiation.

I.3 Impédance du LFP : récapitulatif

La figure 4.17 illustre les trois processus mis en jeu lors du fonctionnement du LFP : des fréquences les plus hautes vers les plus basses, le contact électrode/électrolyte, le transfert de charge par diffusion ambipolaire dans les particules et la diffusion dans l'électrolyte.

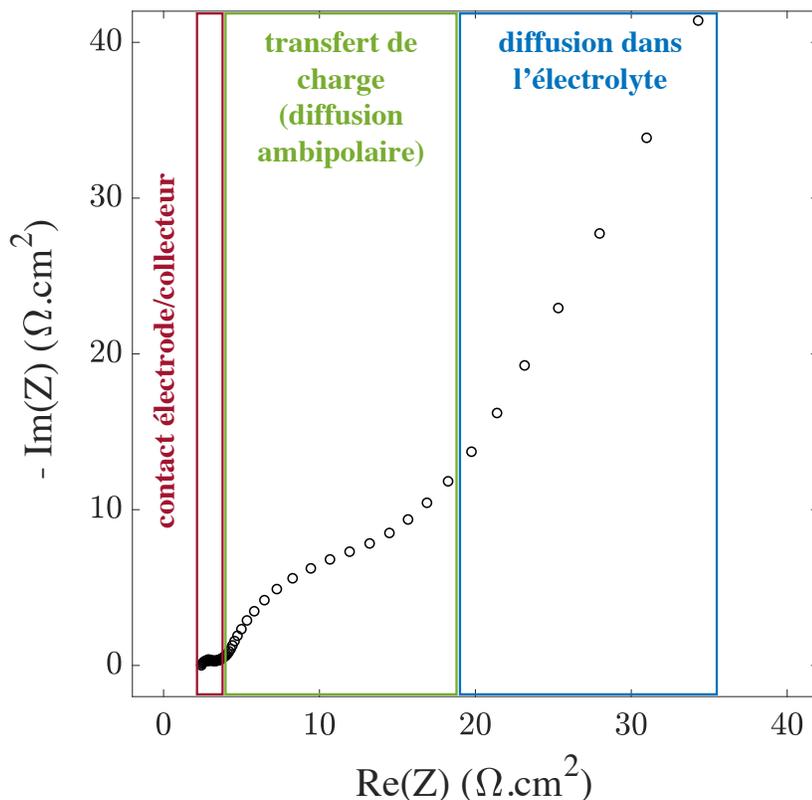


FIGURE 4.17 – Spectre d'impédance pour le LFP avec trois processus bien définis : contact électrode/collecteur, diffusion ambipolaire et diffusion dans l'électrolyte, respectivement aux hautes, moyennes et basses fréquences. Exemple d'électrodes LFP de type 30P à 10 mg.cm^{-2} sur collecteur Al-C, à 50% SOC, mesuré à 25°C .

II Signal du graphite

II.1 Avant et après formation de la SEI

Les mesures d'impédance sur le graphite sont réalisées avec les mêmes paramètres que pour le LFP (domaine de fréquences, amplitude de la sinusoïde), dans les mêmes conditions de températures. Les signaux typiques obtenus pour le graphite sont représentés sur la figure 4.18. Les valeurs d'impédance sont exprimées par rapport à la surface géométrique de l'échantillon. Il apparaît une

constante de temps distincte à travers la demi-boucle capacitive, fortement dépendante de la température. Plus la température est faible, plus la résistance de la constante de temps est élevée. Il peut alors s'agir d'un phénomène ionique ou de transfert de charge qui est thermiquement activé. Or, le graphite étant recouvert de sa SEI, il peut s'agir soit de la réponse diélectrique de la SEI, soit du transfert de charge dans le graphite pour l'insertion/désinsertion du Li.

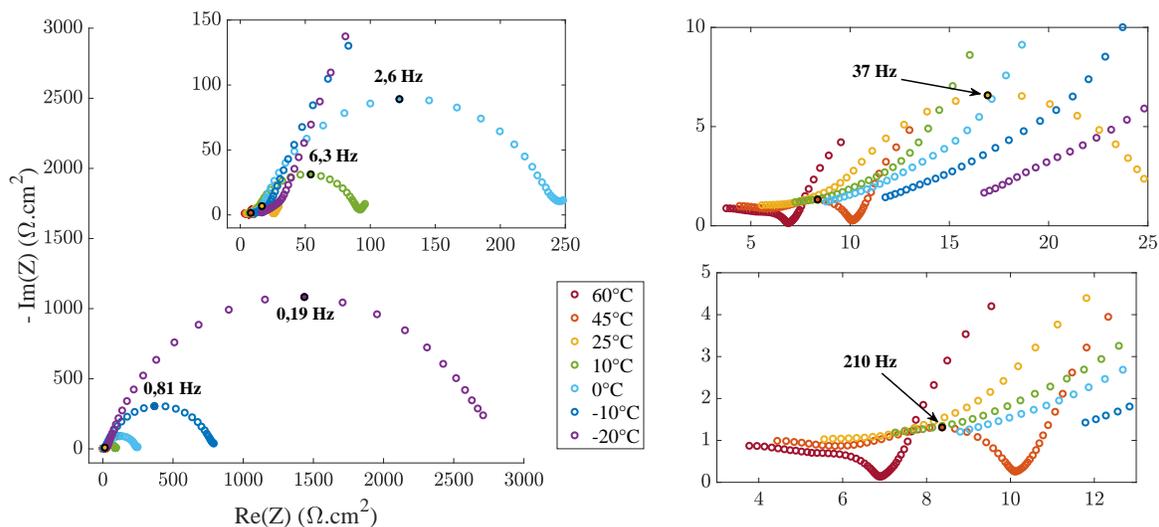


FIGURE 4.18 – Spectres d'impédance d'électrodes de graphite de composition 41M, après formation de la SEI, pour chaque température de mesure, à 50% de SOC.

Or, des mesures d'impédance réalisées sur un graphite de même composition mais plus épais, avant formation de la SEI (figure 4.19) montrent l'absence de la boucle capacitive, quelque soit la température. La constante de temps associée est donc caractéristique d'un processus au niveau de la SEI.

En fait, aux potentiels du graphite avant formation, à l'état frais (d'environ 3,0 V *vs* Li⁺/Li), aucun transfert de charge ne peut se faire avec le Li. La pente à 45° observée sur les spectres représente la pénétration du courant alternatif dans la porosité de l'électrode. Une fois toute l'épaisseur sondée, une montée capacitive est observée à basses fréquences, traduisant une réponse homogène de l'électrode.

II.2 Influence des conditions de formation

Des électrodes de graphite sont formées sous différentes conditions puis sont récupérées et remontées en boutons symétriques :

- température de formation : 25°C ou 60°C
- contre-électrode : Li métal pur (configuration demi-pile) ou LFP (configuration bouton complet)

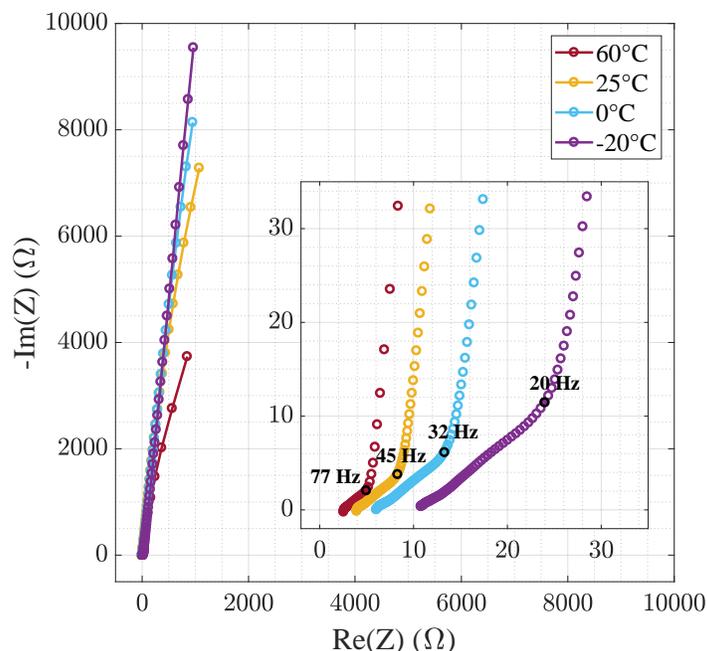


FIGURE 4.19 – Spectres d'impédance d'électrodes de graphite de composition 41M, avant formation de la SEI (0% de SOC), en fonction de la température de mesure.

De ce fait, les différences obtenues dans les valeurs d'impédance pourront être imputées à la SEI et éventuellement au cross-talking, en comparant l'impact de la nature de la contre-électrode.

Les valeurs de résistances brutes de la constante de temps sont extraites par ajustements des spectres par un CEE comprenant une résistance en série avec une association parallèle d'une résistance et d'un CPE, et sont représentées figure 4.20. Seuls deux boutons symétriques par conditions de formation sont réalisés mais la reproductibilité est très bonne (tableau 4.3).

Selon les conditions de formation, les résistances varient d'autant plus que la température de mesure est faible. Un classement peut être effectué, à résistance croissante, pour quasiment toutes les températures :

bouton complet 25°C < demi-pile 25°C < bouton complet 60°C < demi-pile 60°C

Ce résultat suggère que le lithium métal n'est pas une bonne contre-électrode lorsqu'il s'agit de former la SEI. Des travaux menés à SAFT ont montré la présence d'un cross-talking en provenance du lithium métal qui forme également une couche passivante mais instable à cause d'importants changements de forme en fonctionnement. Les espèces du précipité se dissolvent et viennent polluer le graphite et sa SEI, accélérant alors les processus de sa formation et menant donc à des SEI plus épaisses. L'augmentation de la résistance est donc due à l'augmentation de l'épaisseur de la SEI formée, ce qui est confirmée par le fait qu'elle soit thermiquement activée. En effet, pour des formations à 60°C, la SEI est plus épaisse et donc la résistance plus élevée. Le cross-talking par le Fe du LFP serait moins agressif pour la SEI que celui du Li.

Formations	n°BS	Températures des mesures d'impédance						
		60°C	45°C	25°C	10°C	0°C	-10°C	-20°C
Bouton complet 25°C	1	0,547	0,915	1,95	5,27	14,9	46,4	161
	2	0,374	0,763	1,68	9,13	16,0	51,0	178
Bouton complet 60°C	1	0,573	1,19	5,24	25,9	71,3	253	891
	2	0,728	1,21	6,67	31,0	89,0	294	1100
Demi-pile 25°C	1	0,393	0,676	2,71	11,3	33,0	112	451
	2	0,456	0,837	2,85	11,7	35,5	116	423
Bouton complet 60°C	1	0,833	1,95	8,93	39,9	123	433	1600
	2	0,686	1,59	9,07	43,3	136	478	1730

Tableau 4.3 – Valeurs de résistances (en Ω) de la constante de temps du graphite pour tous les boutons symétriques (BS) pour chaque condition de formation et chaque température de mesure d'impédance.

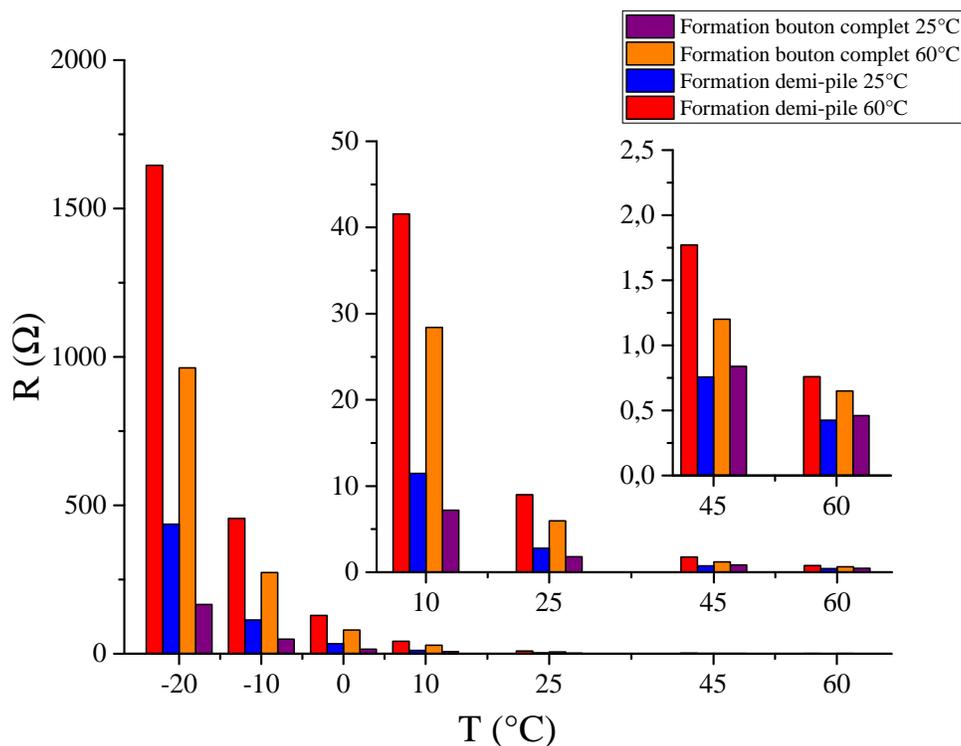


FIGURE 4.20 – Histogrammes des valeurs de résistances de la constante de temps du graphite en boutons symétriques en fonction de la température de mesure et des conditions de formation de la SEI.

II.3 Nature du processus

A partir de l'équation 4.11 qui décrit l'évolution de la conductivité ionique d'un conducteur ionique cristallin,¹⁶³ l'évolution en température de la résistance du processus en question est exprimée par l'équation 4.12. En effet, la résistance est, à une grandeur de distance près, la résistivité soit l'inverse de la conductivité σ .

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.11)$$

$$R = r_0 T \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (4.12)$$

Avec $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \sigma \text{ la conductivité (en S.m}^{-1}\text{)} \\ \bullet \sigma_0 \text{ un facteur préexponentiel (en K.S.m}^{-1}\text{)} \\ \bullet \text{ pour les autres paramètres, voir les équations 4.8, 4.9 et 4.10} \end{array} \right.$

Des régressions linéaires $\ln(R/T) = f(T)$ ont donc été réalisées pour tous les types de formations et tous les boutons symétriques. La figure 4.21 montre des exemples de tracés et les ajustements linéaires correspondants. Deux zones se distinguent,¹⁶⁴ notamment pour les SEI formées à 25°C. La séparation entre les deux zones apparaît entre 10°C et 25°C alors que pour les SEI formées à 60°C, elle apparaît entre 45°C et 60°C. D'après le tableau 4.4, les valeurs d'enthalpies et d'énergies d'activation sont plus importantes pour la zone des basses températures : 2 fois plus grandes pour les SEI formées dans des boutons complets et 1,5 fois plus grandes pour celles formées en demi-pile.

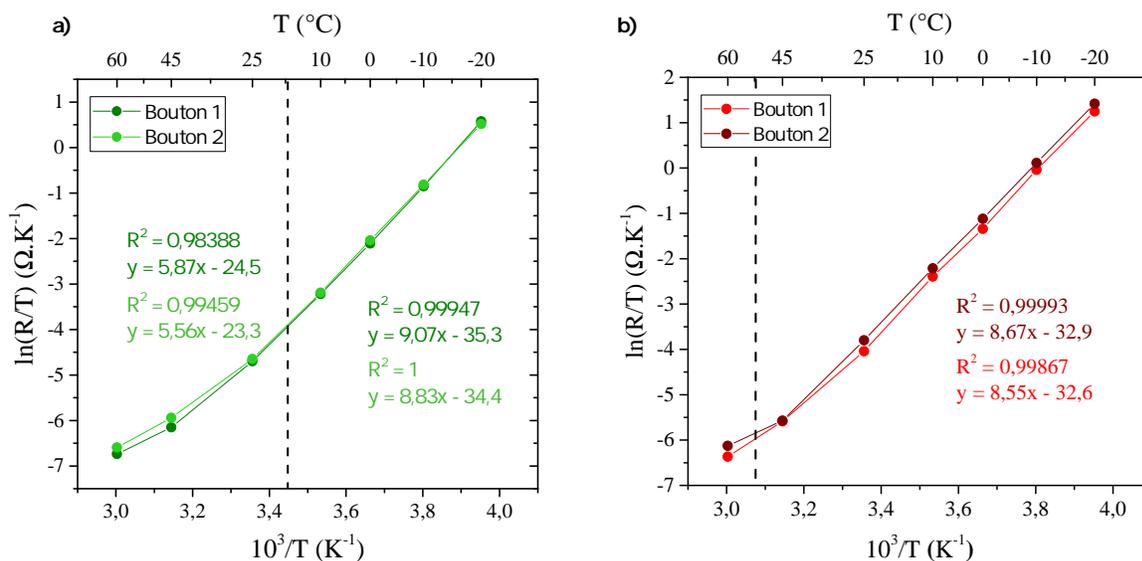


FIGURE 4.21 – Représentation des résistances ioniques de demi-cercle du graphite en boutons symétriques en fonction de la température de mesure d'impédance selon une loi d'Arrhenius, après formation à 25°C en demi-pile (a) et formation à 60°C en bouton complet (b).

Dans la littérature, des valeurs similaires d'énergies d'activation ont été rapportées par Xu et

Formations	Enthalpies d'activation ΔH (eV)		Energies d'activation (kJ.mol ⁻¹)	
	Hautes T	Basses T	Hautes T	Basses T
Demi-pile 25°C	0,363	0,727	35,1	70,2
Demi-pile 60°C	-	0,742	-	71,6
Bouton complet 25°C	0,492	0,771	47,5	74,4
Bouton complet 60°C	-	0,759	-	73,2

Tableau 4.4 – Valeurs d'enthalpies et énergies d'activation du phénomène ionique observé dans la SEI du graphite, pour les différentes conditions de formations.

al.¹⁶⁵ de 58-71 kJ.mol⁻¹ pour du graphite dans des électrolytes constitués de mélanges EC/DMC + 1 M LiPF₆ à différents taux d'EC. L'énergie d'activation est donc dépendante de la composition de l'électrolyte et donc de la nature de la SEI formée, comme démontré par Xu.¹⁶⁶ De plus, Xu et al. ont comparé les énergies d'activation pour du LTO où la SEI est de très faible épaisseur comparée à celle sur le graphite, donnant des valeurs de 50-55 kJ.mol⁻¹. De ce fait, deux contributions sont distinguées¹⁶⁷ :

- **Désolvatation** de l'ion Li⁺ de son cortège de solvants nécessitant une énergie d'activation de ~ 50 kJ.mol⁻¹.
- **Migration** de l'ion Li⁺ dans la SEI nécessitant une énergie d'activation de ~ 20 kJ.mol⁻¹.

Les différents états par lesquels l'ion Li⁺ passe successivement lors de son intercalation dans le graphite sont représentés sur la figure 4.22 :

1. Diffusion de l'ion Li⁺ solvaté dans l'électrolyte jusqu'à l'interface avec la SEI.
2. Désolvatation du Li⁺ et diffusion dans la SEI.
3. Diffusion du Li⁺ dans la structure du graphite, entre les plans de graphène.

Pour les basses températures, les valeurs d' E_a calculées sont proches (tableau 4.4) et en accord avec les valeurs rapportées par la littérature : 70,2 - 74,4 kJ.mol⁻¹. L'électrolyte étant le même pour tous les boutons, les SEI sont sensiblement de mêmes compositions malgré des pollutions différentes provenant du Li métal ou du LFP. Ainsi, le processus observé par impédance est donc bien celui de la désolvatation et de la diffusion de l'ion Li⁺ dans la SEI.

En revanche, pour les hautes températures, les valeurs d' E_a sont plus faibles, ce qui peut s'expliquer par un abaissement de la barrière énergétique nécessaire à la désolvatation. La différence entre la formation en demi-pile (363 meV) et en bouton complet (492 meV) peut être due à une différence dans la composition des SEI, exacerbée à hautes températures.

Les SEI formées en présence de cross-talking du LFP limitent donc plus la cinétique d'intercalation du Li⁺ que les SEI formées en présence de cross-talking du Li métal. Leurs épaisseurs sont plus

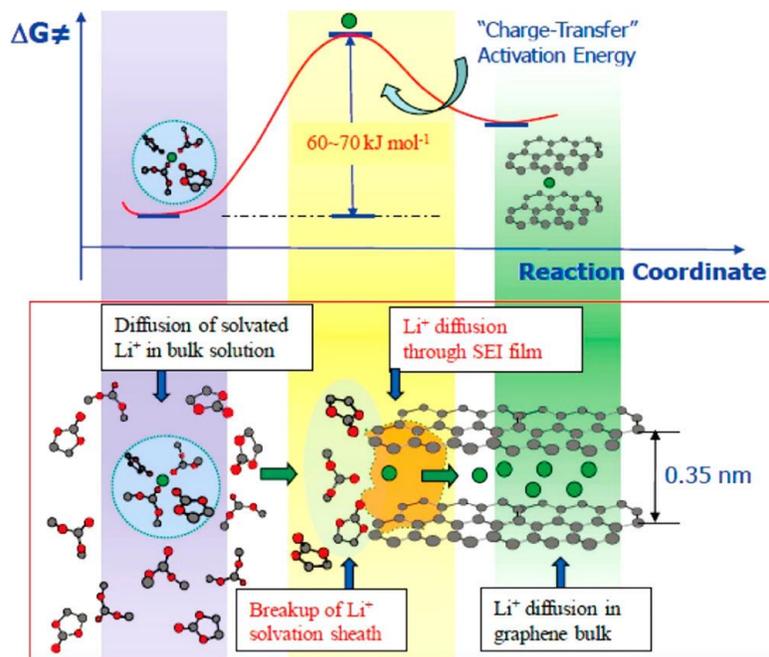


FIGURE 4.22 – Schéma des états de l'ion Li^+ lors des processus d'intercalation à l'interface électrolyte/graphite. Les énergies d'activation du Li^+ solvaté et celle du Li intercalé entre les plans de graphène sont relatives à l'énergie de l'état métastable qui limite la cinétique : désolvatation/diffusion dans la SEI.¹⁶⁵

faibles, ce qui montre leur plus faible réactivité vis-à-vis de l'électrolyte et donc leur plus grande stabilité.

III Conclusion sur les résultats obtenus

Grâce à la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique, ce chapitre a permis de déterminer les différents processus mis en jeu dans les réactions rédox d'insertion et de désinsertion du Li dans les matériaux d'électrodes. De ce fait, les signaux propres à chaque électrode ont été déconvolués et attribués aux processus. Cette étude a été complétée grâce à l'élaboration d'un nouveau dispositif original d'accumulateur bouton à 4 électrodes pour réaliser des charges/décharges tout en conservant la possibilité de mesurer l'impédance en configuration symétrique, au sein du même bouton.

III.1 Lithium fer phosphate

A hautes fréquences, le contact LFP/collecteur de courant est prédominant. La constante de temps est associée au comportement capacitif de la double couche formée à l'interface électrolyte/collecteur ainsi qu'à une contribution du film passif AlF_3 , lorsqu'il s'agit d'un collecteur en aluminium non revêtu. Une description du contact électrode/collecteur est proposée à travers un schéma de circuit électrique équivalent. La résistance à l'interface est grandement diminuée en améliorant le contact par un revêtement en carbone, ce qui permet d'étudier le processus du transfert de charge du LFP. Celui-ci est caractérisé par un transfert de charge particulier qui est assuré par la diffusion ambipolaire du Li couplé avec le polaron d'un électron. C'est cette diffusion qui permet le transfert de charge en réduisant le Fe(III) en Fe(II) à son arrivée et en oxydant le Fe(II) en Fe(III) à son départ. Ce processus est dépendant de l'état de charge du LFP : plus le matériau est délithié, plus le transfert de charge (la diffusion ambipolaire) est facilité, en terme de barrière énergétique à franchir. Dans ces travaux, le transfert de charge est observé aux moyennes fréquences.

III.2 Graphite

Les résultats obtenus sur l'impédance du graphite montrent une seule constante de temps distincte. Une étude en température a montré que le processus mis en jeu correspond à une succession de deux mécanismes : la désolvatation du Li^+ au niveau de la SEI puis sa diffusion dans la SEI. Le cross-talking agit dès la formation de la SEI qui est plus stable lorsqu'elle a incorporé du Fe, par rapport à une formation face à du Li métal. De plus, les barrières énergétiques à franchir pour la désolvatation du Li^+ et sa diffusion dans la SEI sont légèrement plus élevées à cause du cross-talking du LFP.

Vieillessement des électrodes et cross-talking en cyclage

I Caractéristiques d'études

I.1 Courbes de charges/décharges

Les courbes de charges/décharges sont tracées ainsi que leurs dérivées par rapport au potentiel en fonction de la capacité (en terme de quantité de charges). Un exemple de ces courbes, en cyclage à 60°C après formation à 60°C est représenté sur la figure 5.1. Les premières observations qualitatives au cours du cyclage sont la baisse des rétentions de capacités (capacité que le système est en mesure de restituer après perte de capacité irréversible) et l'augmentation de la polarisation.

a) Calculs des capacités réversibles et irréversibles

Lors de la charge et de la décharge, deux processus ont lieu simultanément : l'insertion/désinsertion forcées du lithium dans les électrodes et les réactions parasites ou secondaires (formation de la SEI ou décomposition des solvants). Ces dernières ont lieu tant que la négative possède un potentiel très réducteur et tant que la positive possède un potentiel très oxydant. Elles peuvent donc se poursuivre en début de décharge. Par contre, la décharge permet uniquement de récupérer la capacité ayant servi à stocker l'énergie par (dés)intercalation du Li. On peut donc écrire le système 5.1.

$$\begin{cases} Q_{\text{CHA}} - Q_{\text{DCH}} = Q_{\text{irr}} \\ Q_{\text{DCH}} = Q_{\text{rév}} \end{cases} \quad (5.1)$$

Ainsi, la capacité réversible ou rétention de capacité se lit sur les courbes de décharges (figure 5.1.b) comme étant la valeur de capacité maximale restituée. La capacité irréversible se lit sur les courbes de cycles complets (figure 5.1.c) comme étant l'écart de capacités entre le début de la charge et la fin de la décharge du même cycle. Cette capacité perdue par cycle (après les cycles initiaux de formation de la SEI) n'est pas remarquable sur un même cycle mais le décalage des courbes d'un cycle à l'autre montre bien que les valeurs ne sont pas négligeables. Dans le cas présent, le système est capable de stocker 123 mAh.g⁻¹ au premier cycle mais seulement 112 au bout de 20 cycles, puis 103, 96 et 88 respectivement au bout 40, 60 et 80 cycles.

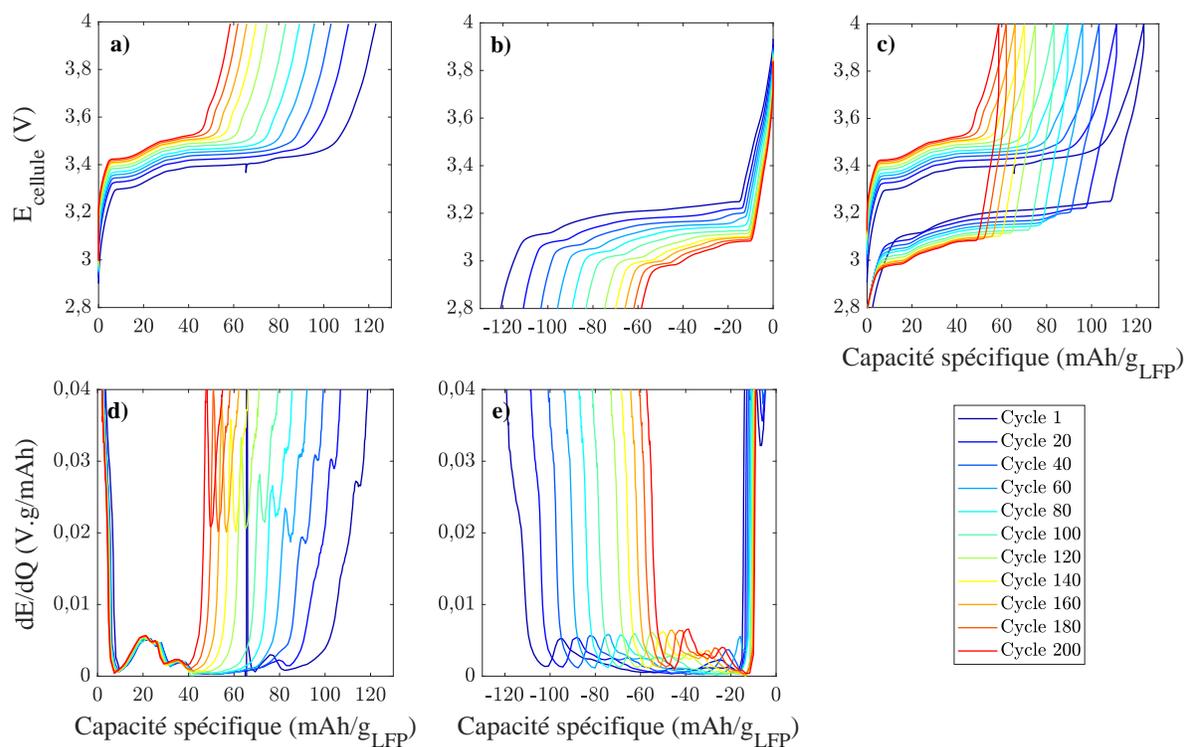


FIGURE 5.1 – Courbes de charges/décharges (a,b,c) et leurs dérivées dE/dQ en fonction de la capacité (d,e), sur plusieurs cycles. Exemple de cyclage à 60°C d'un système d'électrodes LFP/ C_{gr} de formulation 41M, après formation à 60°C .

b) Dégradation de l'électrode de graphite

Les courbes dérivées dE/dQ (figures 5.1.d et 5.1.e) en fonction de la capacité permettent de montrer la position des transitions de phase du graphite, notamment les deux plus importantes, afin de quantifier la capacité maximale possible de la phase intermédiaire qu'elle peut stocker et restituer, et donc l'état de dégradation de l'électrode de graphite. En effet, les lithiation/délithiation des phases du graphite se font à des potentiels très stables et bien définis (figure 3.15). Les passages d'une phase à l'autre sont alors caractérisés par des changements de potentiels qu'il est possible de repérer en dérivant les courbes de charges/décharges. Trois cas sont possibles :

- La capacité est constante : la phase concernée stocke et restitue toujours la même quantité de Li. Le graphite conserve le même nombre de sites hôtes pour le Li, il n'est donc pas dégradé au cours du cyclage.
- La capacité diminue : les sites hôtes sont de moins en moins nombreux en raison de la dégradation du graphite au niveau microstructure (expansion de volume, perte de contact entre particules, obstruction de feuillets de graphènes,...).
- La capacité augmente : l'étape de mouillage n'a pas été complète et des zones actives sont peu à peu en contact avec l'électrolyte au cours du cyclage, révélant des sites hôtes et permettant un stockage plus important d'ions Li^+ .

I.2 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Tout au long du cyclage, des spectres d'impédance sont réalisés à intervalles de cycles réguliers :

- Tous les 2 cycles lors des 10 premiers cycles
- Tous les 5 cycles jusqu'à la fin du cyclage

L'impédance renseigne sur l'état résistif global du système LFP/ C_{gr} et ceux des différents phénomènes observables sur le spectre. Vu l'évolution de l'impédance avec la température, il est important de noter que l'impédance est mesurée à la température de cyclage du bouton, soit 25°C ou 60°C. La figure 5.2 illustre un exemple de spectres d'un bouton complet formé à 25°C et cyclé à 60°C.

Cependant, les spectres d'impédance acquis en cyclages et donc en boutons complets montrent une constante de temps du LFP largement dominante par rapport à celle du graphite qui est masquée. Vu les conclusions du chapitre 4, les informations récupérables grâce à la SIE en cyclage sont celles du contact LFP/Al (double couche électrolyte/Al et film passif). L'évolution de son caractère résistif et capacitif peut être étudié tout au long du cyclage.

II Importance du rapport quantités d'électrolyte / matière active

Un premier cyclage sur les électrodes 30P dont le grammage est le plus faible (tableau 3.1) permet de montrer que la quantité de matière active doit être suffisante par rapport à la quantité d'électrolyte dans le bouton.

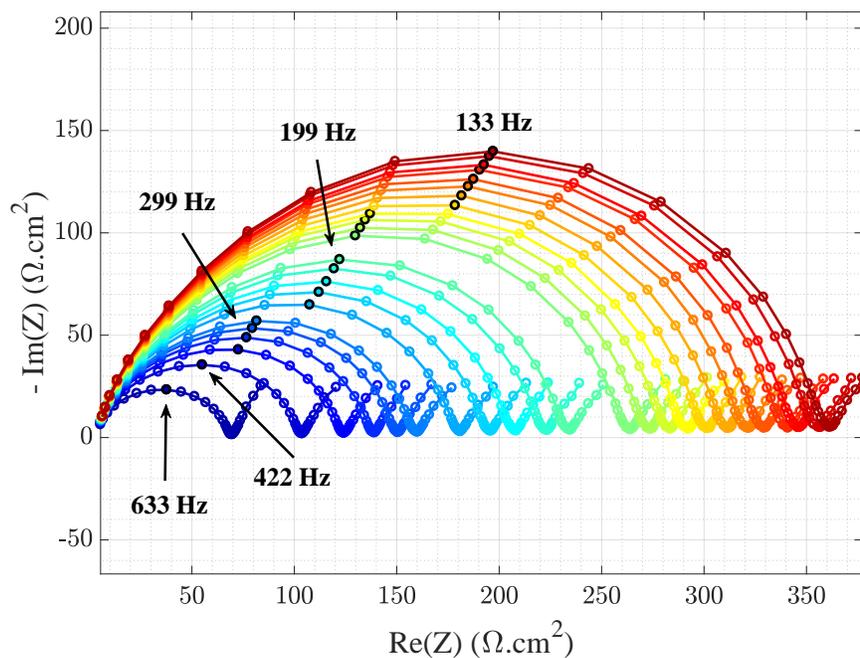


FIGURE 5.2 – Évolution des spectres d'impédance au cours d'un cyclage à 100 cycles de boutons complets LFP/ C_{gr} dont la formulation d'électrode est 41M, à 60°C après formation à 25°C. En bleu, le premier cycle; en rouge, le dernier cycle. Les fréquences de résonance sont marquées par des cercles noirs.

II.1 SEI instable en formation

En effet, la figure 5.3 montre un exemple des 2 cycles de formation de la SEI à 25°C et des valeurs de capacités irréversibles $Q_{\text{irr},1}$ (1^{er} cycle) et $Q_{\text{irr},2}$ (2^{ème} cycle) trop élevées. En moyennes, ces valeurs sont respectivement de 45 et 9,4 $\text{mAh.g}_{\text{LFP}}^{-1}$ soit 84 puis 18 $\text{mAh.g}_{\text{C}}^{-1}$ (la référence en masse doit être celle du graphite sur laquelle se forme la SEI). Or, dans les batteries commerciales, la capacité irréversible moyenne en formation est de 10% de la capacité spécifique du graphite, soit environ 35 $\text{mAh.g}_{\text{C}}^{-1}$. Les cumuls étant d'environ 100 $\text{mAh.g}_{\text{C}}^{-1}$, la SEI consomme anormalement de la capacité, en raison de son instabilité due à l'excès d'électrolyte par rapport à la matière active de graphite.

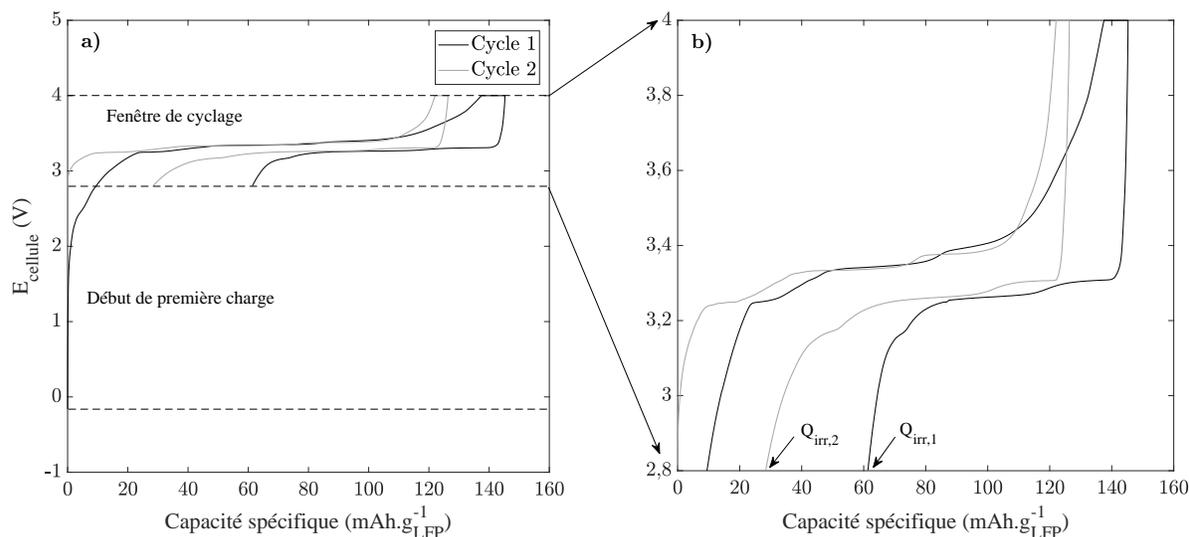
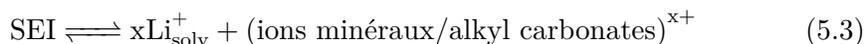


FIGURE 5.3 – Exemple de profils complets (a) et centrés sur le fenêtre de cyclage (b) des deux premiers cycles charge/décharge de formation de la SEI à 25°C.

Ceci s'explique par le fait que la SEI est un précipité formé sur le graphite par réduction des composants de l'électrolyte. Elle est donc en équilibre avec la phase qui l'a formée, c'est-à-dire l'électrolyte. Lorsque le rapport quantité d'électrolyte sur quantité de matière active est trop élevé, l'équilibre est déplacé vers la phase liquide de la SEI et elle se dissout donc plus facilement. De manière simplifiée, l'étape de formation électrochimique de la SEI peut s'écrire selon la demi-équation rédox 5.2 et l'équilibre de dissolution selon l'équation 5.3.



La formation de la SEI se fait de manière irréversible, par apport d'électrons, alors que l'équilibre de dissolution peut régénérer des ions Li^{+} . Il est donc important de noter que la perte irréversible de capacité est liée à la perte d'électrons et non à la perte de lithium. Ainsi, même si la

redissolution de la SEI a lieu avec régénération de Li^+ les électrons qui ont servi à la former sont définitivement perdus dans les procédés de formation des espèces minérales et alkyl carbonates. En plus, de la SEI peut continuer à se former car de nouvelles surfaces de graphite sont à nouveau disponibles suite à la dissolution de la dernière SEI.

II.2 Performances en cyclage

a) Représentations statistiques « boxplot »

Chaque cyclage regroupe plusieurs séries à paramètres définis, concernant des populations d'accumulateurs boutons. Pour rendre compte de la dispersion des valeurs dans l'évolution des grandeurs d'étude au cours des cyclages, une représentation statistique sous forme de « boxplots » est adoptée. Chaque boxplot regroupe une population de valeurs comme représenté par la figure 5.4 :

- la marque centrale indique la médiane
- les bords inférieur et supérieur de la boîte indiquent respectivement les 25^{ème} et 75^{ème} percentiles
- les valeurs extrêmes de la population sont représentées à l'extérieur de la boîte

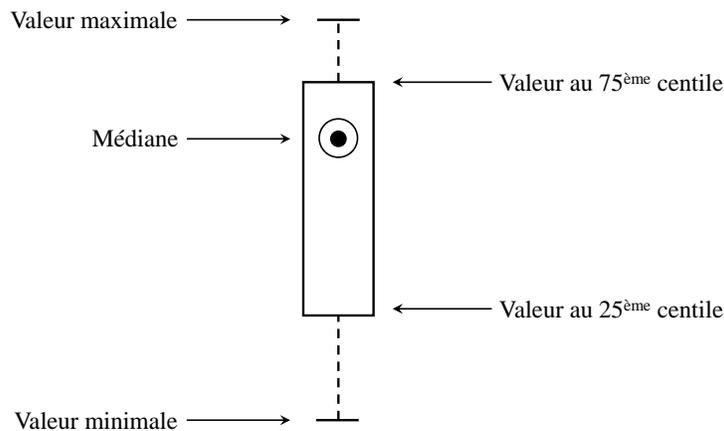


FIGURE 5.4 – Schéma explicatif d'une représentation statistique boxplot.

Les cyclages réalisés dans ces travaux comportent 4 à 6 échantillons par série. Ainsi, pour 4 échantillons par série, les valeurs extrêmes et les bords de la boîte du boxplot représentent chacune une valeur associée aux 4 accumulateurs.

b) Influence du matériau positif cyclé

Les capacités irréversibles en formation des électrodes 30P étant très importantes, les matériaux sont contraints de ne fonctionner que sur une part limitée de leur matière active. Les capacités en début de cyclage sont alors très en-dessous de la capacité théorique du LFP de 170 mAh.g^{-1} : entre

80 et 100 $\text{mAh.g}_{\text{LFP}}^{-1}$ en moyennes pour les différentes séries.

Un cyclage est cependant réalisé (voir diagramme figure 5.5) pour avoir un aperçu du vieillissement à cette échelle et notamment pour étudier l'influence du potentiel de coupure en charge. En supposant que le NCA est peu actif au potentiel de 3,6 V *vs* Li^+/Li , l'influence du matériau positif cyclé sur le cross-talking est analysée : LFP ou LFP + NCA.

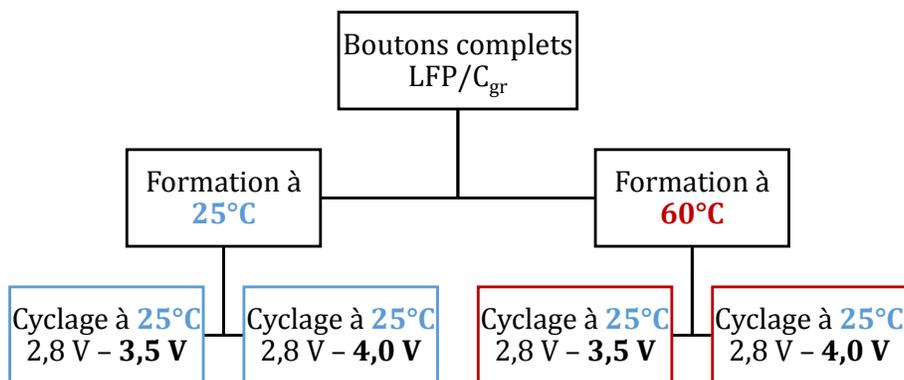


FIGURE 5.5 – Diagramme des séries de boutons complets LFP/ C_{gr} de formulation 30P formées à 25°C ou 60°C et cyclées à 25°C sur [2,8 - 3,5 V] ou [2,8 - 4,0 V].

Les résultats en cyclage à 25°C réalisés sur [2,8 - 3,5 V] ou [2,8 - 4,0 V] (figure 5.6) montrent bien que les valeurs de capacités sont plus faibles que celles attendues. Il est intéressant de remarquer que les capacités initiales les plus faibles sont pour des formations à 25°C et sur LFP uniquement (figure 5.6a), soit 80 $\text{mAh.g}_{\text{LFP}}^{-1}$ en moyenne contre 90 pour des formations sur LFP + NCA et 100 pour des formations à 60°C.

En effet, vu que la fin de charge est pilotée par une tension de 3,5 V en formation sur LFP contre 4,0 V en formation sur LFP + NCA, la profondeur de charge est moins importante donc on peut s'attendre à accumuler moins de charge dans le matériau. Mais la capacité irréversible en formation de la SEI est, quant à elle, pilotée par la quantité de matière active de graphite. Cette capacité est irréversiblement consommée dès les premiers instants de la charge et est donc indépendante de la profondeur de charge, ce qui explique les faibles valeurs de rétention de capacité pour des cyclages sur LFP après formations à 25°C.

Les figures 5.6c et 5.6d (formations à 60°C) montrent respectivement les résultats pour 3 et 2 boutons complets au lieu de 4 mais on peut observer des dispersions plus faibles que pour les formations à 25°C. Il est donc possible de conclure que la SEI est plus stable lorsqu'elle est formée à 60°C.

Pour toutes les courbes sauf pour la formation à 25°C et le cyclage limité au LFP, on constate une perte linéaire de capacité au cours des cycles, malgré les faibles valeurs de capacités, quelque soit le matériau sur lequel est réalisé le cyclage (LFP ou LFP + NCA). Ainsi, le cross-talking semble intervenir même pour des faibles capacités cyclées, que le NCA soit sollicité pour stocker l'énergie ou non.

Les matières actives LFP et graphite travaillant moins qu'en configurations industrielles où la

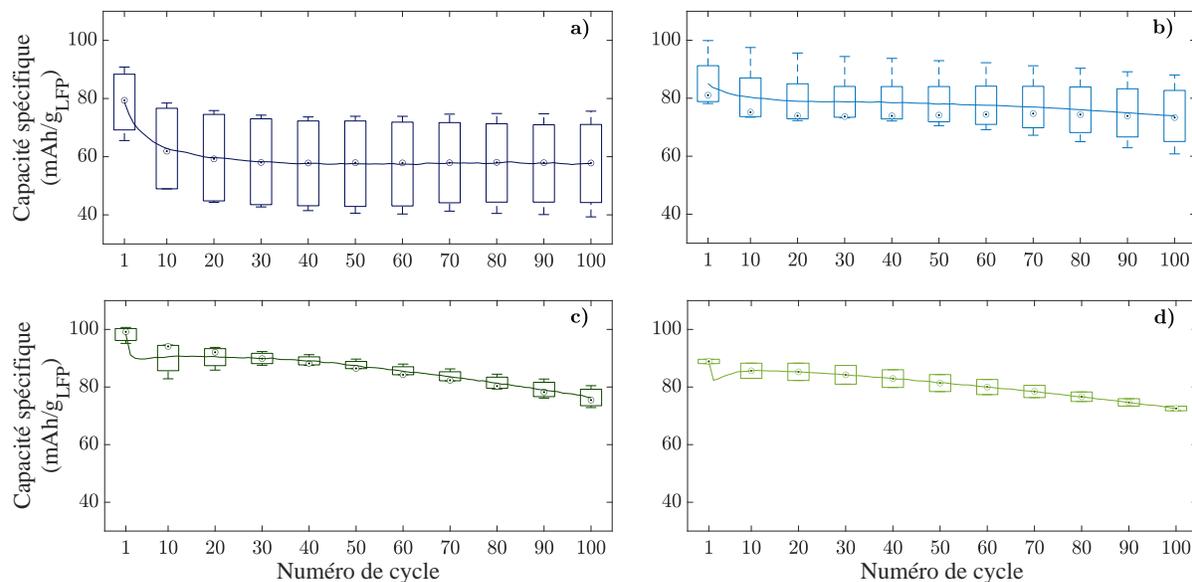


FIGURE 5.6 – Évolution des capacités réversibles au cours de cyclages des électrodes 30P à 25°C sur le LFP uniquement (a et c) ou sur le LFP et le NCA (b et d) après des formations à 25°C (a et b) ou 60°C (c et d).

capacité irréversible de formation de la SEI est moins élevée (dû à un rapport quantité de matière sur quantité d'électrolyte plus élevé), il n'est pas pertinent de continuer à réaliser des études de vieillissements accélérés sur la formulation 30P.

III Mise en évidence directe du cross-talking

Dans cette section, le vieillissement en bouton complet LFP/C_{gr} est comparé à celui dans un système particulier : le bi-bouton. Ce montage consiste à séparer les électrodes du bouton complet en les intégrant chacune dans un bouton distinct face à une électrode de Li métal. Les deux accumulateurs boutons sont connectés de manière classique à une voie de potentiostat comme illustré sur la figure 5.7. Le LFP est l'électrode de travail (ET) et le graphite est la contre-électrode (CE). Les deux électrodes de Li sont mis en court-circuit d'un bouton à l'autre afin d'assurer le passage du courant. Ainsi, le bi-bouton permet de piloter la tension coupure totale entre les des deux électrodes LFP et C_{gr} comme s'ils étaient en face à face dans un bouton complet, à la différence qu'ils ne communiquent pas dans un même environnement. Le cross-talking généré par le LFP n'agit donc pas sur le graphite.

Un cyclage à une régime de C/5 et une température de 60°C est réalisé sur un bouton complet et un bi-bouton comprenant des électrodes positives LFP et négative C_{gr} de formulation 43E. La figure 5.8 montre un effet significatif du cross-talk comparé à un vieillissement classique des matériaux. En considérant des valeurs de capacités initiales stables au niveau du 2^{ème} cycle, la capacité réversible du bi-bouton diminue de 139 mAh.g⁻¹ à 133 mAh.g⁻¹ au bout de 50 cycles, soit une perte de 4,3%.

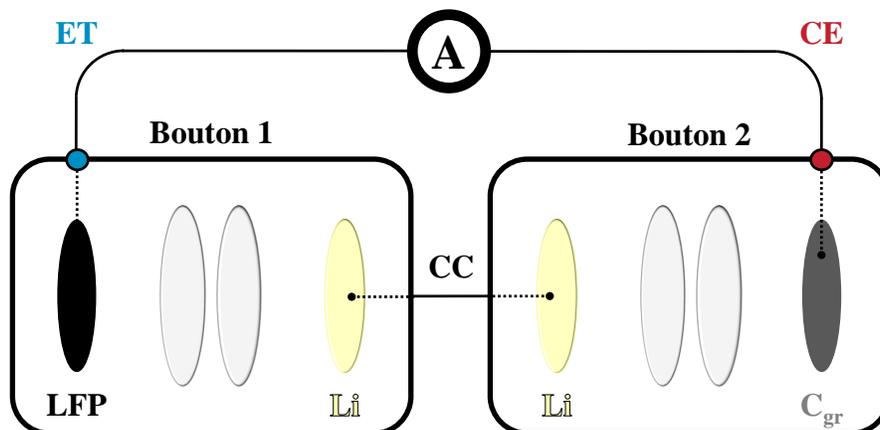


FIGURE 5.7 – Schéma du montage en bi-bouton et de la connexion au potentiostat.

Par contre, le système complet voit sa capacité diminuer de 130 mAh.g^{-1} à 94 mAh.g^{-1} pour le même nombre de cycles, soit une perte de capacité de 28%. Il est à noter que les capacités initiales (après formations) sont bien plus élevées pour ces électrodes (de formulation 43E) dont les grammages sont de $19,6$ et $8,6 \text{ mg.cm}^{-2}$ respectivement pour le LFP et le graphite contre $7,75$ et $3,45$ pour les électrodes de formulation 30P vu précédemment. La capacité irréversible de formation de la SEI peut donc se classer en fonction du grammage.

La ligne de base du vieillissement en bi-bouton permet de quantifier l'impact direct du cross-talking sur la perte de capacité réversible qui est accélérée d'un facteur 6, si l'on considère cette perte linéaire avec le nombre de cycles, à capacités initiales équivalentes. Cette accélération est amplifiée par rapport à une batterie industrielle car la quantité d'électrolyte est plus importante par rapport à celle des matériaux d'électrode. La concentration d'acide fluorhydrique HF généré est donc plus importante en accumulateur bouton et la dissolution du LFP par attaque acide du HF plus importante, donnant lieu à un effet cross-talking accru.

IV Impact de l'épaisseur / quantité de matière

Les caractéristiques des cyclages sur électrodes de formulations 41M et 43E sont comparées. Pour rappel, il s'agit des mêmes compositions des électrodes positives et négatives, seul le grammage diffère. La quantité de matière est donc plus importante pour les électrodes 43E que les électrodes 41M (tableau 5.1).

IV.1 Réentions de capacités

Les figures 5.9 et 5.10 montrent respectivement l'évolution des capacités réversibles des boutons au cours des différents cyclages. Les cyclages à 25°C et 60°C sont illustrés respectivement par les graphes a,c et b,d et les cyclages après formations à 25°C et 60°C sont illustrés respectivement par les graphes a,b et c,d.

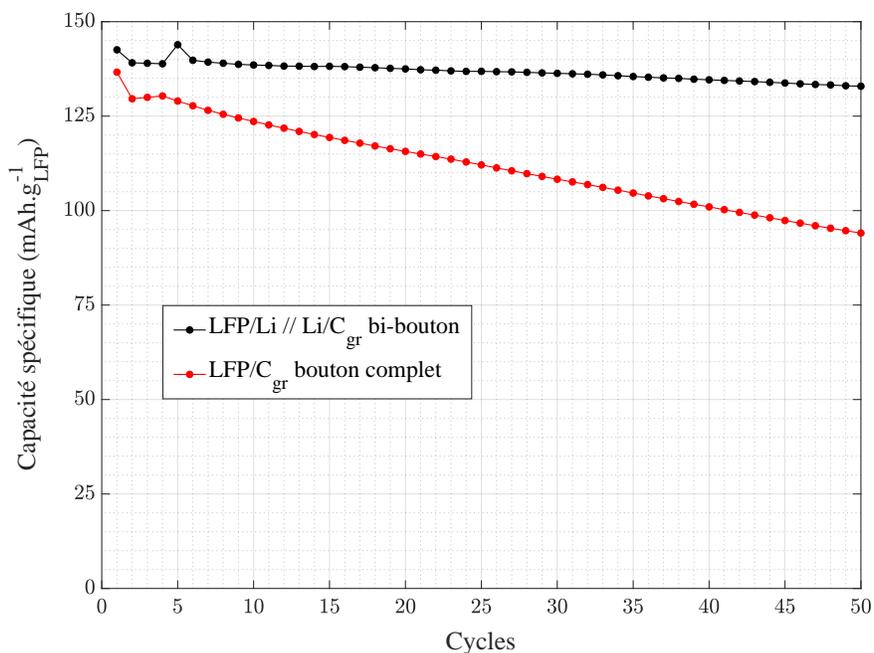


FIGURE 5.8 – Illustration de l’effet du cross-talking sur la rétention de capacité. Cyclage à C/5, 60°C.

Matériaux	VL41MFe		VL43EFe	
	LFP	graphite	LFP	graphite
épaisseur (µm)	70	53	86	62
masse moyenne (mg)	39	17	50	22

Tableau 5.1 – Quantités de matières d’électrodes positives et négatives cyclées 41M et 43E.

Pour tous les cas de figures, une diminution quasiment linéaire est observée sur les 200 cycles. Ceci est caractéristique de la consommation de capacité réversible par effet cross-talking. Le test sur 41M regroupe 4 échantillons par série et celui sur 43E regroupe 6 échantillons par série. Globalement, les écarts de valeurs d'un bouton à l'autre au sein d'une même série s'agrandissent au fur et à mesure du cyclage en raison des différences de fonctionnement qui s'amplifient avec le nombre de cycles. De plus, plus la quantité de matière est élevée, moins les valeurs pour un cyclage donné sont dispersées. Enfin, plus la température de cyclage est élevée (60°C), moins la dispersion est élevée, surtout pour les grammages élevés (43E).

Le rapport des quantités de matière active sur électrolyte est augmenté et permet une plus grande stabilité des SEI. Ceci est cohérent avec le fait que les accumulateurs de plus grands formats (commerciaux ou non) ont des comportements en vieillissement beaucoup plus reproductibles entre eux. La température de cyclage a également un rôle car plus elle est élevée, plus les hétérogénéités de fonctionnement sont moyennées sur toutes l'électrode grâce à l'agitation thermique.

Les valeurs moyennées des capacités au cours des cyclages sont regroupées dans le tableau 5.2. Les capacités initiales sont les capacités réversibles juste après formation des SEI. On retrouve de plus faibles capacités après formations à 60°C qu'à 25°C, ce qui est cohérent avec des SEI plus épaisses à 60°C : respectivement 110 mAh.g⁻¹ et 120 mAh.g⁻¹ pour le grammage le plus faible contre 105-110 mAh.g⁻¹ et 125-130 mAh.g⁻¹ pour le grammage le plus élevé.

En moyennes, les capacités résiduelles après 200 cycles varient entre 55-70 mAh.g⁻¹ et 60-70 mAh.g⁻¹ respectivement pour le grammage faible et élevé. Les pertes en vieillissement sur 200 cycles sont donc autour de 50% (entre 42% et 54%). Les taux de vieillissement sont les plus faibles pour des cyclages après formations à 60°C, ce qui est conforte le choix des méthodes de formation des batteries industrielles à SAFT.

Le grammage n'introduit pas de différence sauf pour les cyclages après formations à 25°C : cyclé à 60°C entraîne le plus haut taux de vieillissement de 54% pour des électrodes peu grammées alors qu'il a la valeur minimale de 42% à 25°C. A haut grammage, ces valeurs sont respectivement de 46% et 48%.

A température de formation égale, le cyclage à 60°C n'aggrave pas le taux de vieillissement de l'accumulateur, contrairement à ce qui est attendu concernant l'accélération de l'effet du cross-talking à hautes températures. Seul un cyclage à 60°C des électrodes de faible grammage, après formation à 25°C montre cette contribution. En revanche, il est montré, par la suite, que son effet à haute température est accru et dégrade le graphite.

IV.2 Évolution de l'impédance

a) Spectres en boutons complets

Un cyclage d'électrodes 41M sur 100 cycles montre l'évolution des impédance et les diagrammes obtenus en fonction des températures de formation et de cyclage (figure 5.11). Tous les spectres montrent une constante de temps dominante qui correspond au contact LFP/Al et cachent le signal

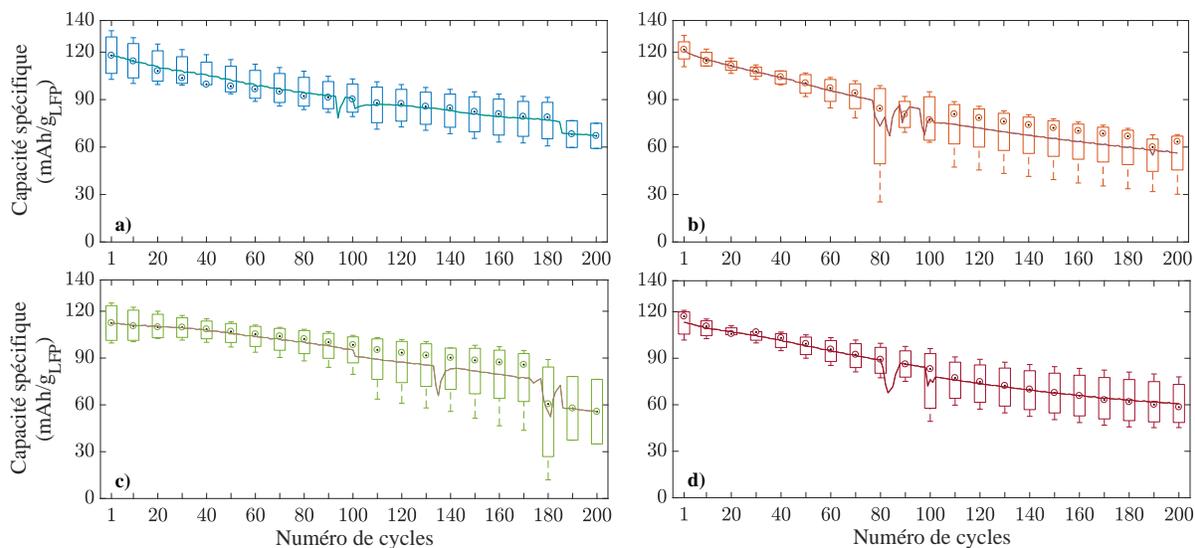


FIGURE 5.9 – Évolution des capacités réversibles au cours de cyclages des électrodes 41M à 25°C (a et c) ou à 60°C (b et d) après des formations à 25°C (a et b) ou 60°C (c et d).

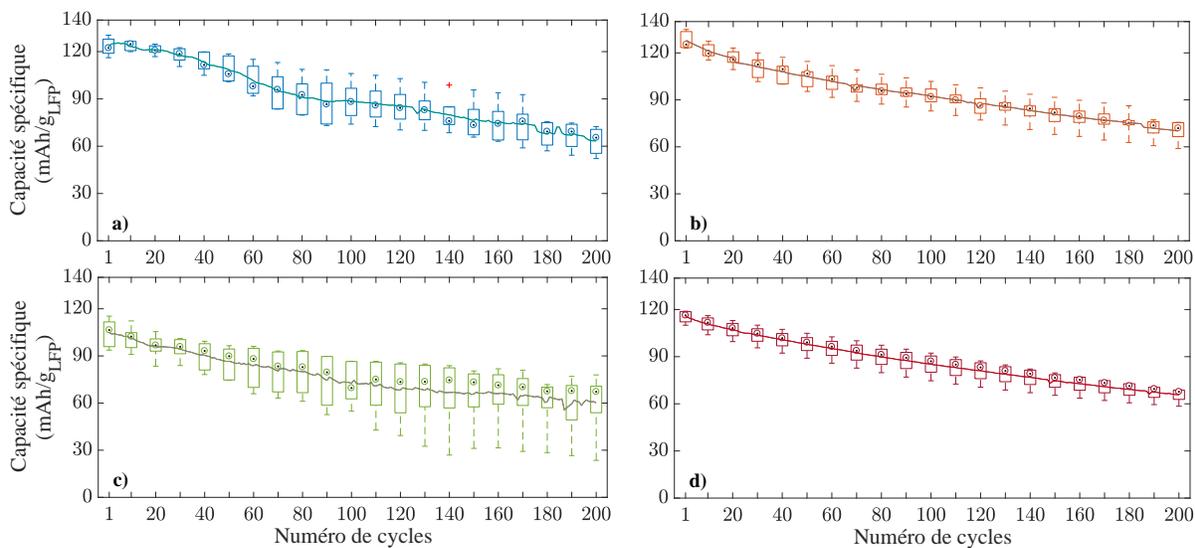


FIGURE 5.10 – Évolution des capacités réversibles au cours de cyclages des électrodes 43E à 25°C (a et c) ou à 60°C (b et d) après des formations à 25°C (a et b) ou 60°C (c et d).

Formation Cyclage	VL41MFe				VL43EFe			
	25°C		60°C		25°C		60°C	
	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C
Capacité initiale moyenne (mAh.g ⁻¹)	120	120	110	110	125	130	105	110
Capacité finale moyenne (mAh.g ⁻¹)	70	55	60	60	65	70	60	60
Perte de capacité moyenne	42%	54%	45%	45%	48%	46%	43%	45%

Tableau 5.2 – Valeurs moyennes des capacités avant et après vieillissement ainsi que le taux de perte pour tous les cyclages des électrodes 41M et 43E.

du graphite. Cependant, ce dernier est observable sur les spectres d'électrodes formées à 60°C et cyclées à 25°C (figure 5.11b) aux moyennes fréquences, mais il n'est pas exploitable. Ainsi, seule la dégradation du contact LFP/Al peut être suivie.

Les spectres montrent des valeurs initiales identiques. Mais les valeurs d'impédance sont plus importantes au cours de cyclages à 60°C alors que les mesures se font à 60°C. Or, comme démontré au chapitre 2, l'augmentation de la température diminue les valeurs d'impédance du contact LFP/Al. On en déduit donc que la dégradation est encore plus importante en cyclage à 60°C qu'à 25°C, à température de mesure d'impédance égale.

Pour des cyclages à 60°C, la température de formation joue sur la dégradation du contact : plus elle est élevée, moins l'impédance augmente rapidement.

b) Résistance du contact LFP/Al

Les valeurs de résistance du contact LFP/Al en fonction des cycles sont tracées sur les figures 5.12 et 5.13, respectivement pour un grammage faible (41M) et élevé (43E).

Ces résultats sont obtenus pour un autre essai de cyclage (200 cycles) que celui montré sur la figure 5.11 (100 cycles). En les comparant, on observe que les valeurs initiales sont similaires pour des formations à 25°C, environ 50 $\Omega.cm^2$. En revanche, ces valeurs sont doublées après formation à 60°C. De plus, ce cyclage montre qu'à 60°C, les résistances de contact augmentent plus rapidement après formation à 60°C qu'à 25°C, ce qui est différent du cyclage précédent. Ce nouveau cyclage montre donc que plus les valeurs initiales de résistance de contact sont élevées, plus elles augmenteront vite au cours du cyclage. Plus le contact est détérioré avant cyclage, plus il sera rapidement dégradé au fil des cycles.

En comparant les cyclages des deux grammages, on observe une plus grande dispersion des valeurs pour les électrodes les plus grammées. Surtout, les valeurs de résistance varient sur le même intervalle 30 - 400 $\Omega.cm^2$, quelque soit les conditions, alors qu'un grammage plus élevé entraîne normalement une hausse de la résistance, comme montré au chapitre 4. Ceci peut être

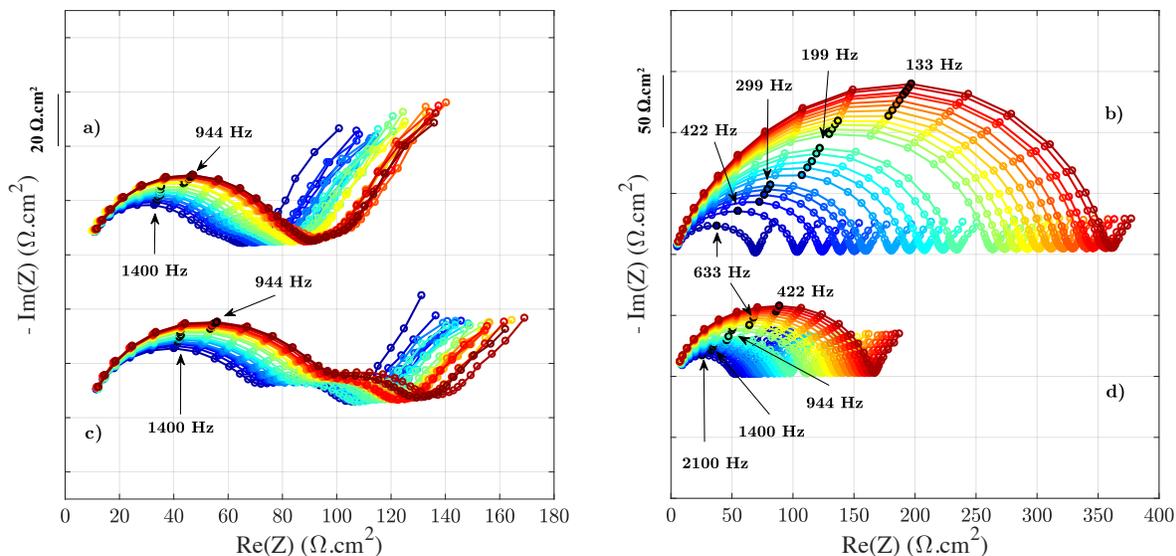


FIGURE 5.11 – Évolution des spectres d'impédance sur 100 cycles d'électrodes 41M, en fonction des températures de formations et de cyclages. Les mesures d'impédance sont réalisées à la température du cyclage. Chaque groupe de spectres correspond à un bouton complet. Formation 25°C pour les spectres supérieurs (a et b), 60°C pour les spectres inférieurs (c et d). Cyclage et mesures à 25°C pour les spectres de gauche (a et c), 60°C pour les spectres de droite (b et d).

dû au montage des boutons, dans lesquels la pression exercée sur les électrodes plus grammées est difficilement reproductible, mais devrait en tout cas être plus importante pour les électrodes les plus grammées, car plus épaisses. Les valeurs finales moyennes, au bout de 200 cycles, sont même plus faibles pour un grammage plus élevé, surtout pour les cyclages à 60°C : 200 et 250 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour 43E contre 250 et 350 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour 41M, respectivement après formation à 25°C et 60°C.

c) Capacité électrique du contact LFP/Al

L'évolution de la capacité électrique effective associée au contact LFP/Al renseigne sur son état au cours du cyclage. Les valeurs sont tracées sur les figures 5.14 et 5.15, respectivement pour les grammages faible (41M) et élevé (43E).

Les valeurs initiales de 4 - 7 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ sont un peu plus élevées que celles calculées au chapitre 4 (environ 1 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) mais restent dans le même ordre de grandeur. Les dispersions sont plus élevées pour des cyclages à 60°C qu'à 25°C mais le grammage n'a aucun impact. En revanche, il a un impact sur les valeurs en cyclage à 60°C après formation à 60°C avec des valeurs moyennes d'environ 7 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ à grammage élevé (figure 5.15d) contre environ 3 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ à faible grammage.

Globalement, les valeurs diminuent très légèrement voire restent constantes au cours du cyclage, ce qui peut s'expliquer par l'expression de C_{eff} (équation 4.4) où C_{film} est proportionnel à l'inverse de l'épaisseur du film passif formé sur le collecteur en Al et où $C_{\text{dc,Al}}$ est proportionnel à l'inverse de la surface du contact « liquide ». Ainsi, d'une part, le film passif AlF_3 du collecteur s'épaissit au fil des cycles, diminuant la valeur de C_{film} . D'autre part, l'évolution du contact électrolyte/Al est plus

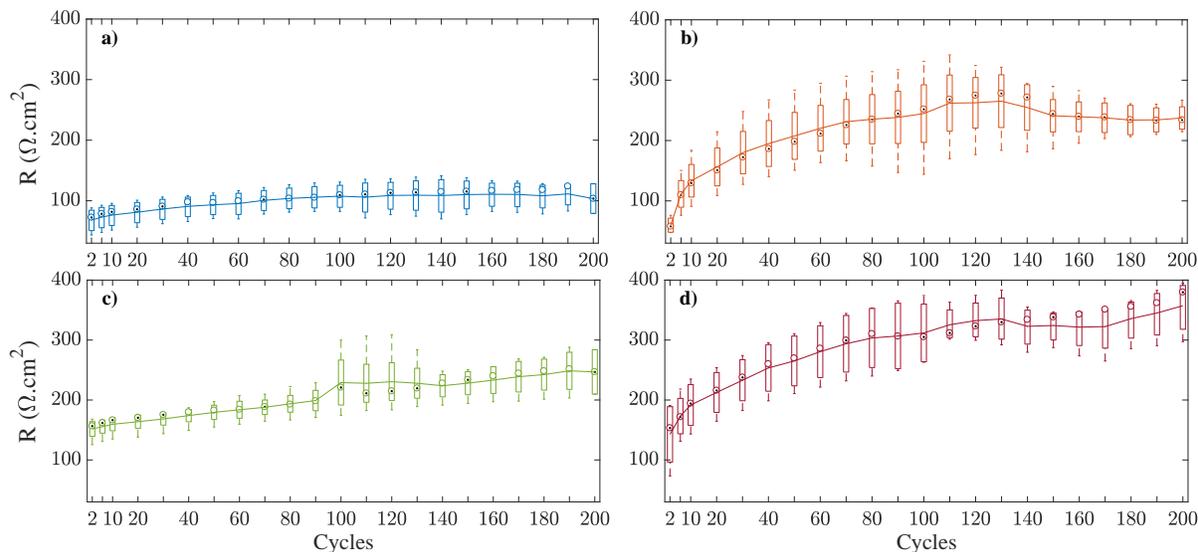


FIGURE 5.12 – Évolution des résistances de la constante de temps du contact LFP/Al au cours de cyclages des électrodes **41M** à 25°C (a et c) ou à 60°C (b et d) après des formations à 25°C (a et b) ou 60°C (c et d).

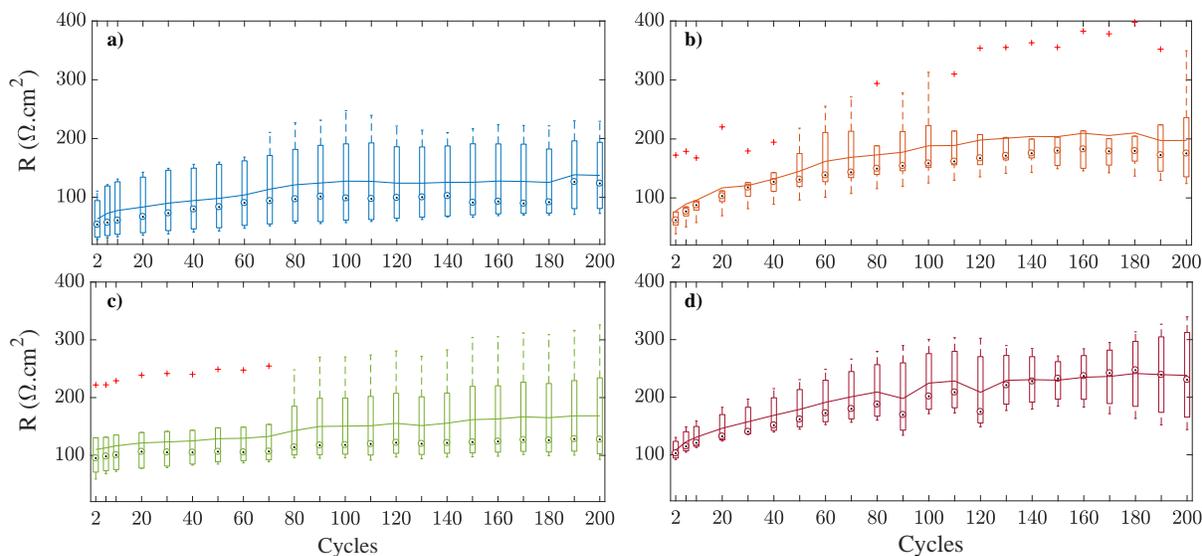


FIGURE 5.13 – Évolution de la résistance de la constante de temps du contact LFP/Al au cours de cyclages des électrodes **43E** à 25°C (a et c) ou à 60°C (b et d) après des formations à 25°C (a et b) ou 60°C (c et d).

difficile à prévoir, mais on peut supposer le gonflement du graphite sous l'effet de l'épaississement de la SEI, ce qui augmente mécaniquement la pression sur l'électrode de LFP et diminue la surface du contact « liquide ». Donc $C_{dc,Al}$ augmente alors que C_{film} diminue, les deux effets pouvant s'annuler et stabiliser la valeur de C_{eff} pendant le cyclage.

Puisque la capacité électrique est stable au cours du cyclage en supposant un contact « solide » qui s'améliore au niveau du collecteur mais que la résistance globale du contact augmente, ce sont les résistances de l'électrolyte R_{ion} et du film passif R_{film} qui augmentent (figure 4.8). La 1^{ère} est due à la dégradation de l'électrolyte dont la conductivité ionique diminue tandis que la 2^{ème} est causée par l'épaississement du film AlF_3 , les deux mécanismes étant liés.

d) Dégradation de l'électrode de graphite

La dégradation de l'électrode de graphite peut être estimée en suivant les valeurs de capacités spécifiques du palier médian sur les courbes de charge/décharge, qui correspond à l'équilibre « $2L + 2$ » (figure 1.17). Ces capacités sont relevées grâce aux courbes dérivées du potentiel par rapport à la capacité, en fonction de la capacité (figures 1.24 et 5.1e).

Les figures 5.16 et 5.17 montrent les diminutions de ces capacités respectivement pour les électrodes 41M et 43E, ce qui prouve que les électrodes de graphite sont dégradées. Soit cette diminution est liée à la perte de matière active, soit (si cette dernière est constante), c'est le graphite qui subit des dégradations structurales, indépendamment de la perte des capacités réversibles de l'accumulateur. Les capacités diminuent de manière linéaire au cours du cyclage et les dispersions des valeurs sont similaires pour toutes les conditions, quelque soit le grammage.

Les valeurs moyennes des capacités avant et après vieillissement sont regroupées dans le tableau 5.3. Les capacités initiales sont équivalentes pour les deux grammages ($125 - 135 \text{ mAh.g}^{-1}$). Pour le grammage le plus faible, les cyclages à 60°C dégradent plus le graphite avec 36% et 46% de vieillissement, que les cyclages à 25°C avec 28 et 31%, respectivement après formations à 25°C et 60°C . Mais pour le grammage le plus élevé, un cyclage à 25°C après formation à 25°C engendre 40% de perte de capacité, contre 33% après formation et cyclage à 60°C . Sauf pour cette condition, les résultats montrent qu'à température de formation égale, plus la température de cyclage est élevée, plus le vieillissement est important.

Ces résultats sont similaires à la diminution des capacités réversibles. Le cross-talking est donc responsable de la baisse des rétentions de capacités via 2 processus :

- Croissance continue de la SEI par apports de Fe qui la fragilise et favorise l'effet tunnel des électrons. Ainsi, la SEI peut finalement isoler les grains de graphite (perte de capacité d'électrode mais pas de structure du graphite)
- La SEI est modifiée et perd son imperméabilité aux solvants qui peuvent diffuser jusqu'au graphite où l'exfoliation a lieu, ainsi qu'une amorphisation de surface avec les cycles charge/décharge répétés.

Cette dégradation structurale du graphite par le Fe du cross-talking est illustrée par analyses post-mortem et présentée dans la partie suivante.

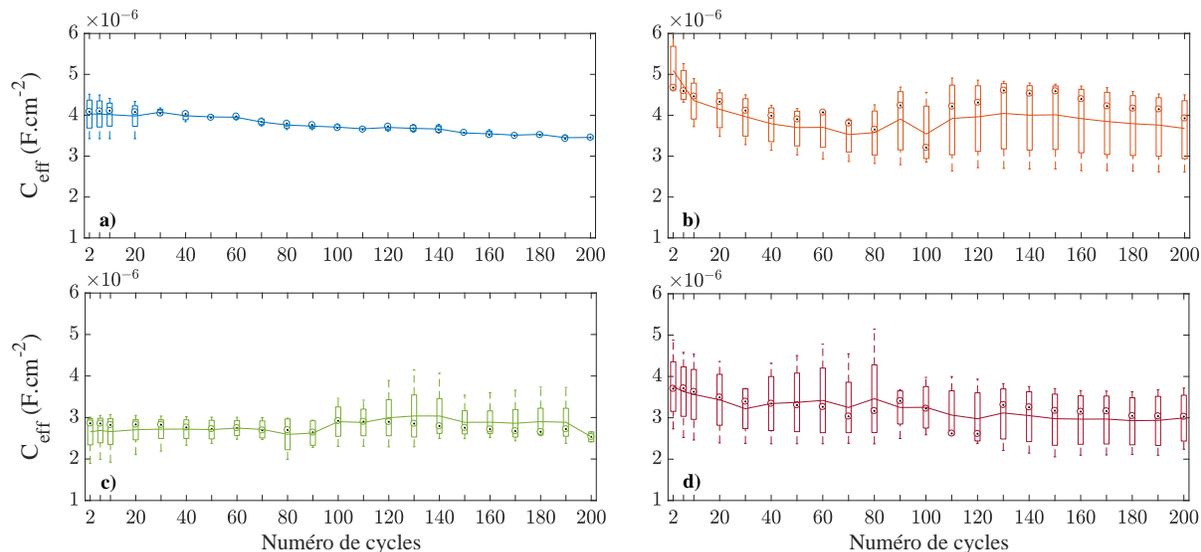


FIGURE 5.14 – Évolution des capacités électriques C_{eff} de la constante de temps du contact LFP/Al au cours de cyclages des électrodes **41M** à 25°C (a et c) ou à 60°C (b et d) après des formations à 25°C (a et b) ou 60°C (c et d). Le calcul de C_{eff} est effectué selon la relation de Brug (4.2)

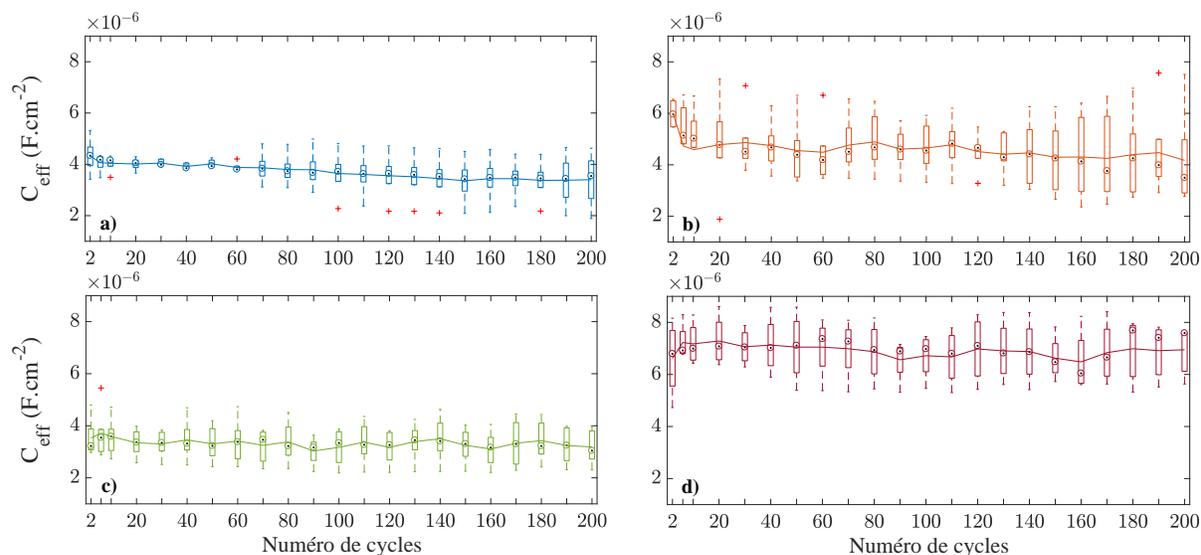


FIGURE 5.15 – Évolution des capacités électriques C_{eff} de la constante de temps du contact LFP/Al au cours de cyclages des électrodes **43E** à 25°C (a et c) ou à 60°C (b et d) après des formations à 25°C (a et b) ou 60°C (c et d). Le calcul de C_{eff} est effectué selon la relation de Brug (4.2)

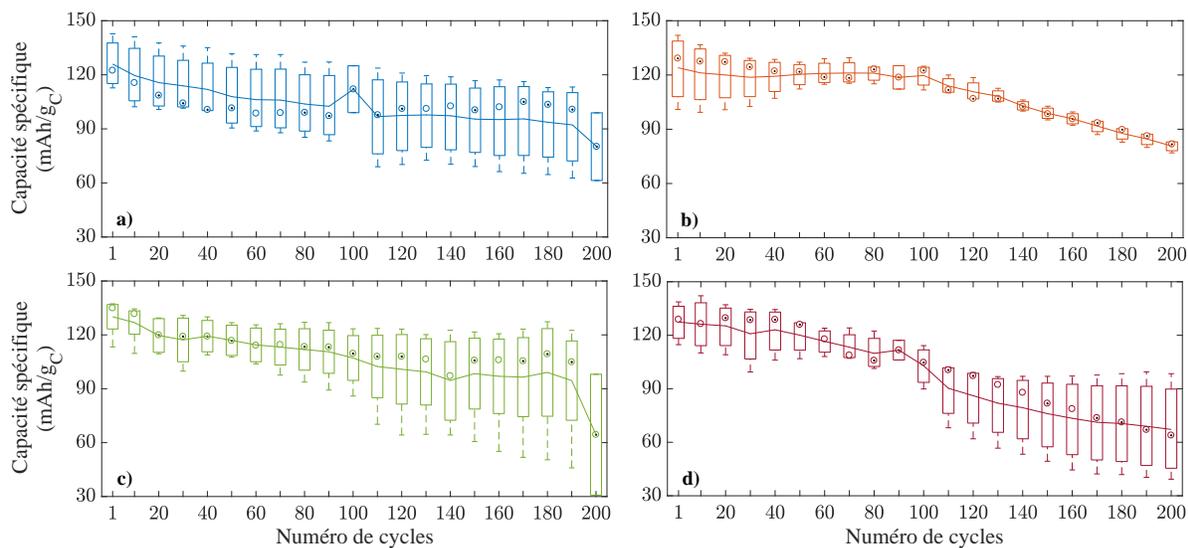


FIGURE 5.16 – Évolution des capacités spécifiques du graphite pour le palier de décharge de l'équilibre « 2L + 2 » au cours de cyclages des électrodes **41M** à 25°C (a et c) ou à 60°C (b et d) après des formations à 25°C (a et b) ou 60°C (c et d).

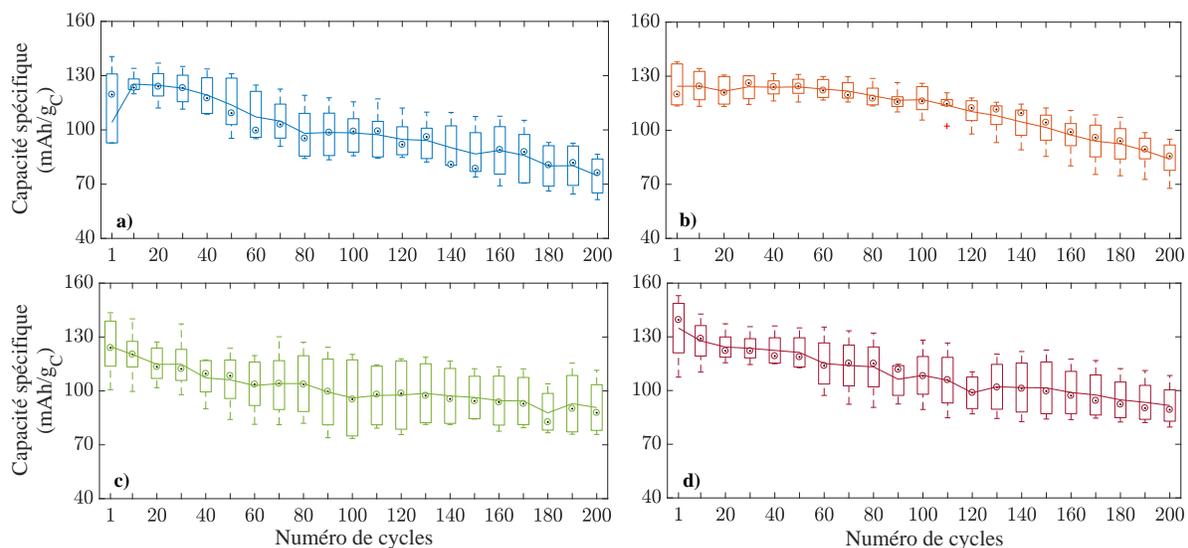


FIGURE 5.17 – Évolution des capacités spécifiques du graphite pour le palier de décharge de l'équilibre « 2L + 2 » au cours de cyclages des électrodes **43E** à 25°C (a et c) ou à 60°C (b et d) après des formations à 25°C (a et b) ou 60°C (c et d).

Formation Cyclage	VL41MFe				VL43EFe			
	25°C		60°C		25°C		60°C	
	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C
Capacité initiale moyenne (mAh.g ⁻¹)	125	125	130	130	125	125	125	135
Capacité finale moyenne (mAh.g ⁻¹)	90	80	90	70	75	85	90	90
Perte de capacité moyenne	28%	36%	31%	46%	40%	32%	28%	33%

Tableau 5.3 – Valeurs moyennes des capacités spécifiques du graphite pour le palier médian avant et après vieillissement ainsi que le taux de perte pour tous les cyclages des électrodes 41M et 43E.

V Analyses post-mortem

V.1 Lithium fer phosphate

Les images réalisés par MEB, représentées sur la figure 5.18 montrent des particules de LFP des 3 formulations étudiées, avant cyclage. Leurs tailles sont similaires d’une formulation à l’autre, que l’électrode soit calandree ou non (figures 5.18a et 5.18b) et varient entre environ 200 et 1000 nm. Mais les petites particules (environ 250 nm) sont plus nombreuses pour la formulation 30P dont le LFP (P2) est réalisé pour des applications en puissance. En fait, le LFP P2E des formulations 41M et 43E sont des agrégats denses et mécaniquement solide de nanoparticules (particules secondaires bien dispersées) de LFP P2. Les suspensions visibles entre les particules correspondent au liant PVdF ainsi qu’au noir de carbone et le revêtement en carbone du LFP.

Le LFP ne subit pas de dégradation structurale importante qui puisse être visible sur les images MEB, comme le montre la figure 5.19, quelques soient le type de LFP (P2 ou P2E) et le grammage. Des cartographies EDS d’électrodes LFP (41M) cyclées détaillent la répartition des éléments constitutifs de l’électrode sur une zone donnée (figure 5.20). En comparant les éléments constitutifs du LFP (Fe, P et O, Li étant trop léger pour être détecté) et ceux du NCA (Ni, Co et Al), ce dernier apparaît sous forme d’agglomérats dans une matrice de LFP. Cette répartition hétérogène du NCA suffit à atténuer le signal en potentiel de la fin de charge du LFP, en le relayant pour stocker l’énergie. Le revêtement carbone des particules de LFP est visible sur la figure 5.20j. Le fluor est caractéristique du liant PVdF, sa répartition montre donc celle du liant autour des particules de LFP et du noir de carbone.

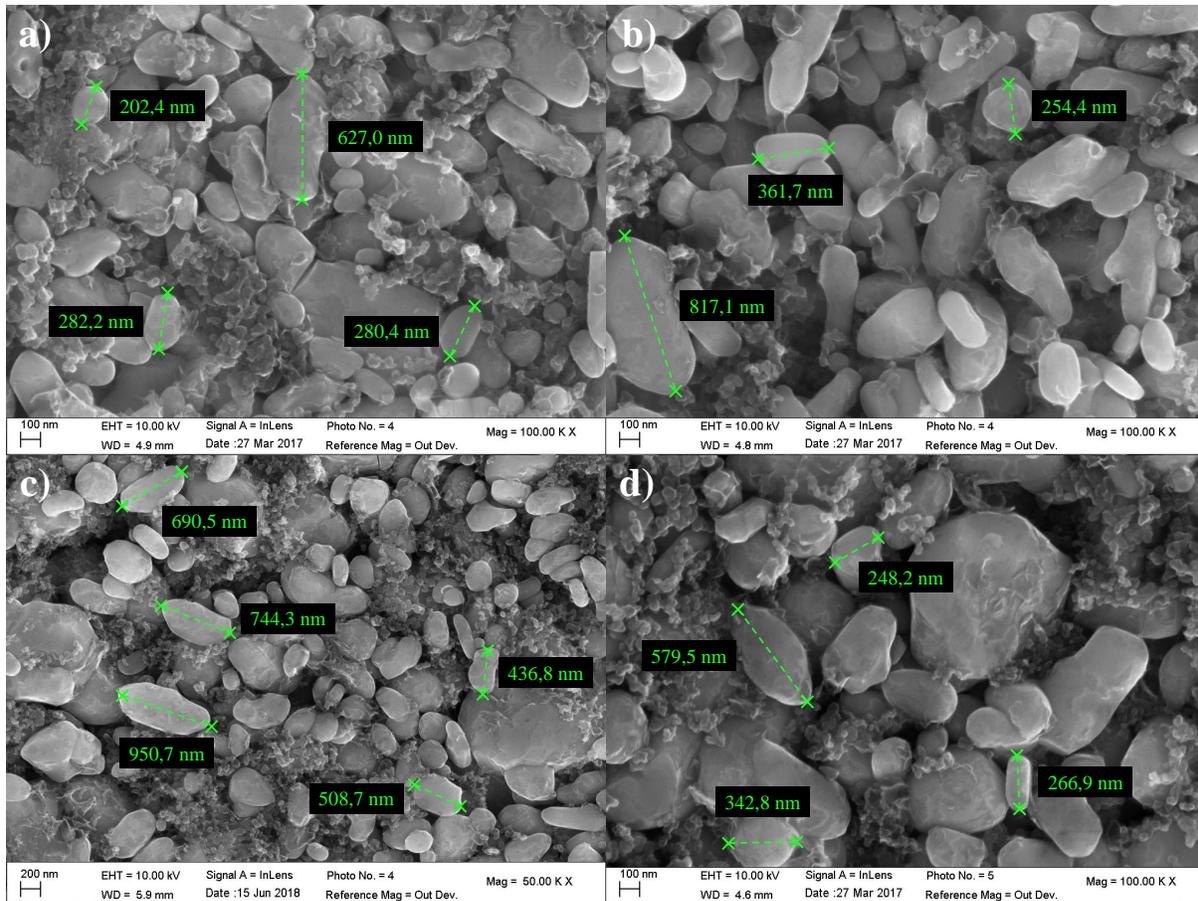


FIGURE 5.18 – Images MEB d'électrodes de LFP 30P calandrées (a) et non calandrées (b), 41M (c) et 43E (d) avant cyclage.

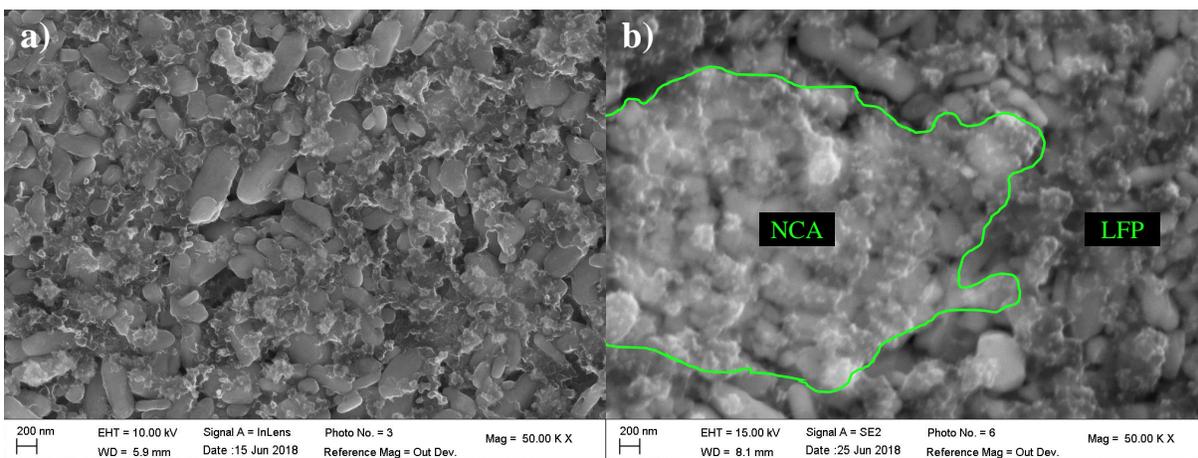


FIGURE 5.19 – Images MEB d'électrodes LFP cyclées de type 30P, en mode « InLens » (a) et de type 41M, en mode SE2 (b).

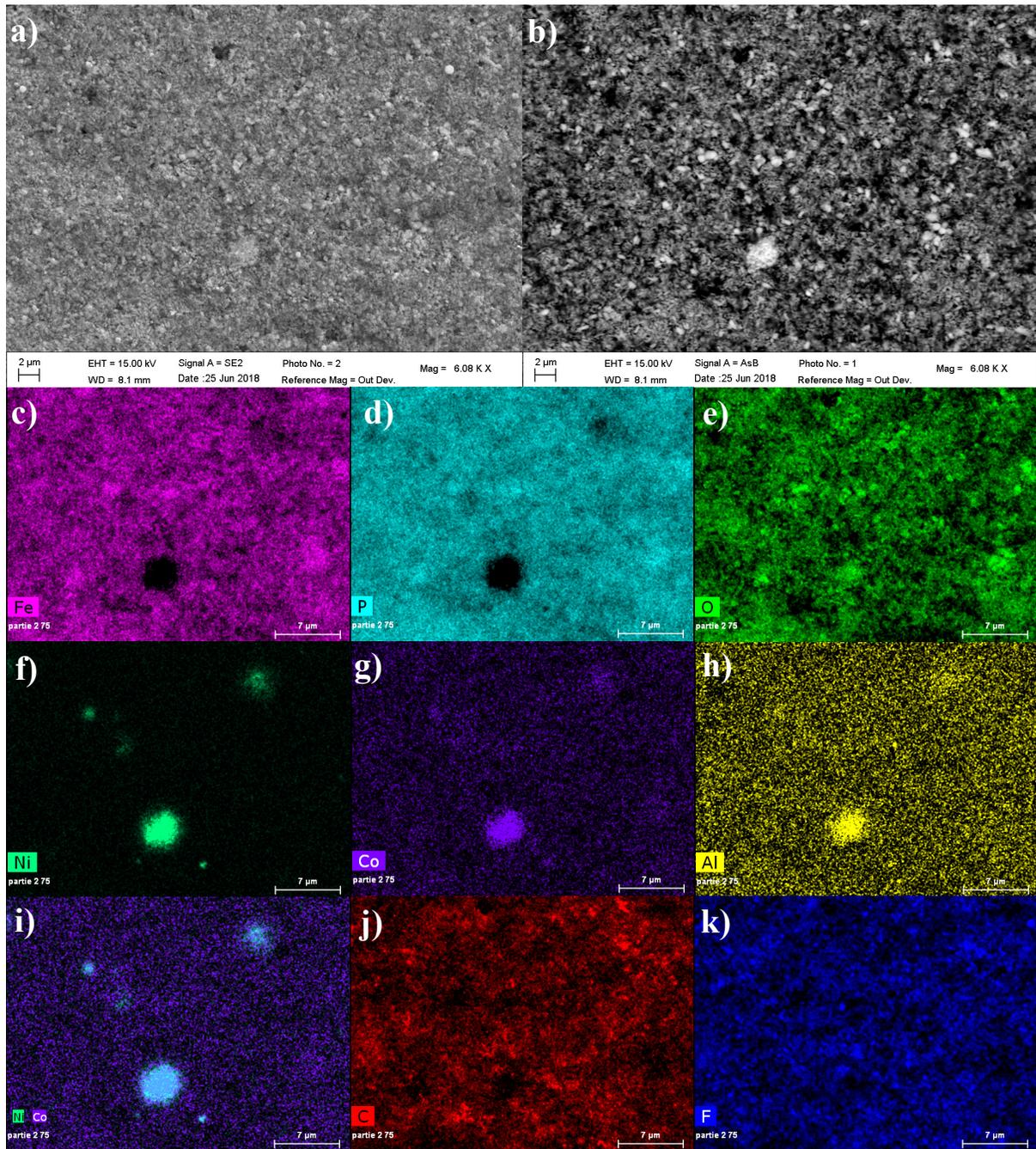


FIGURE 5.20 – Cartographies élémentaires réalisées par EDS sur une zone d'électrode cyclée LFP de type 41M. La surface analysée est illustrée par MEB en mode SE2 (a) et AsB (b). Cartographies élémentaires du LFP (c-e), du NCA (f-i), du revêtement carbone du LFP (j) et du liant (k).

V.2 Graphite

a) Dépôt de Fe par cross-talking

i. Microscopie optique

La figure 5.21 montre l'apparition de la SEI entre des états frais (électrodes tout juste extraites des bobinots, non imprégnée d'électrolyte) du graphite et vieillis de 100 cycles. Des cartographies EDS (figure 5.22) montrent que les éléments constitutifs de la SEI recouvrent bien les particules de graphite, soient P, O, F et C (Li et H étant trop légers pour être observés). Pour la formulation 30P, la SEI est bien moins imposante que pour la formulation 41M. Cette observation est cohérente avec le fait que la SEI n'est pas stable lorsque la quantité de matière active est trop faible par rapport à celle de l'électrolyte, entraînant un vieillissement prématuré des accumulateurs. La SEI recouvre les particules de graphite de manière homogène, ne laissant aucune surface de graphite disponible (figures 5.21e et 5.21f et figures 5.22b et 5.22d).

Le Fe est difficile à détecter, les quantités sont tellement faibles que l'analyse par EDS donne une cartographie très bruitée. Le Fe redéposé sur le graphite par cross-talking n'est donc pas détectable par MEB - EDS.

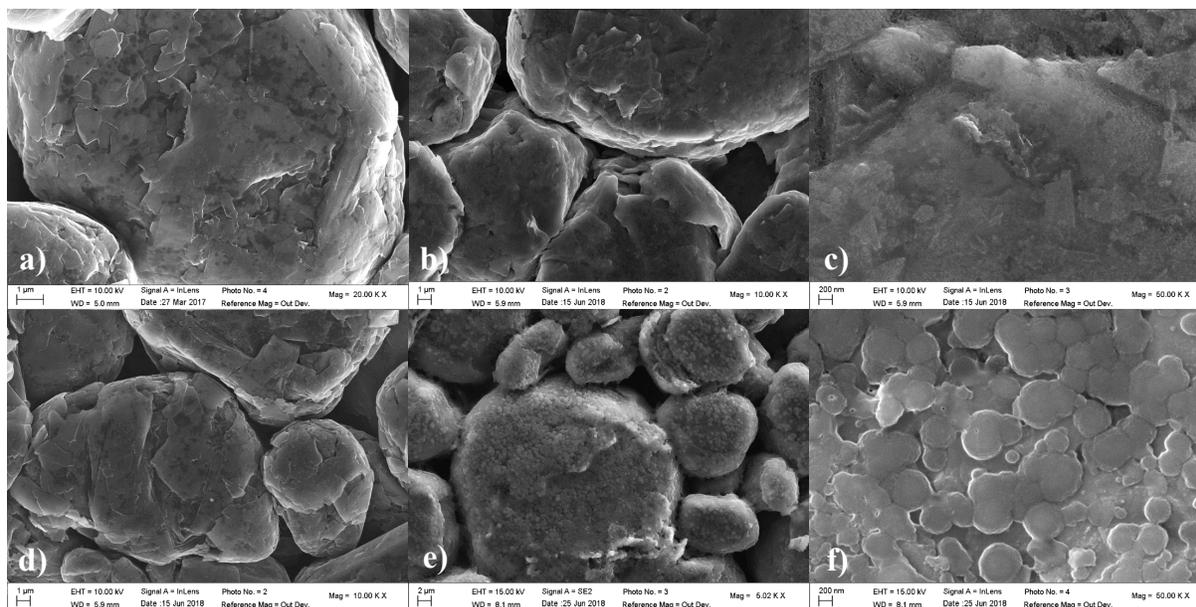


FIGURE 5.21 – Images MEB du graphite avant cyclage (a et d) et après cyclage (b-c et e-f) pour les formulations 30P (a-c) et 41M (d-f).

ii. Fluorescence X

En revanche, des analyses par XRF permettent cette détection. Elles montrent en effet que la concentration en Fe redéposée sur le graphite par cross-talking dépend des températures de formations et de cyclages (figure 5.23). A 60°C, le cyclage entraîne une redéposition plus importante

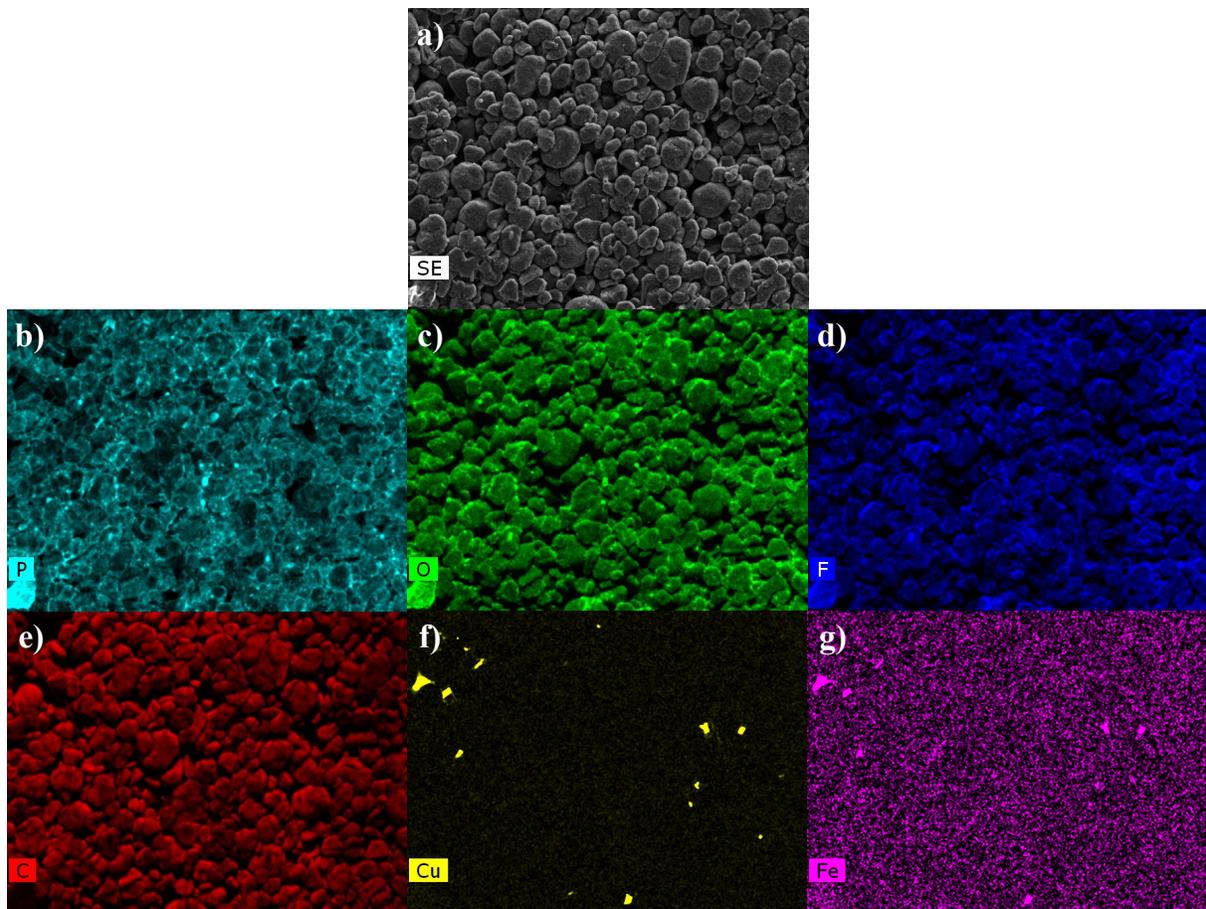


FIGURE 5.22 – Cartographies élémentaires réalisées par EDS sur une zone de graphite 41M cyclé. Surface analysée (a) et cartographies des éléments de la SEI (b-e), du collecteur Cu (f), et du Fe (g)

du fer généré par cross-talking, soit 273 et 367 ppm respectivement après formation à 25°C et 60°C contre 49 et 81 ppm après cyclage à 25°C. Plus la température de formation est élevée, plus les quantités de Fe réduites sur le graphite le sont. Il y a donc un effet cumulé des températures de formation et de cyclage.

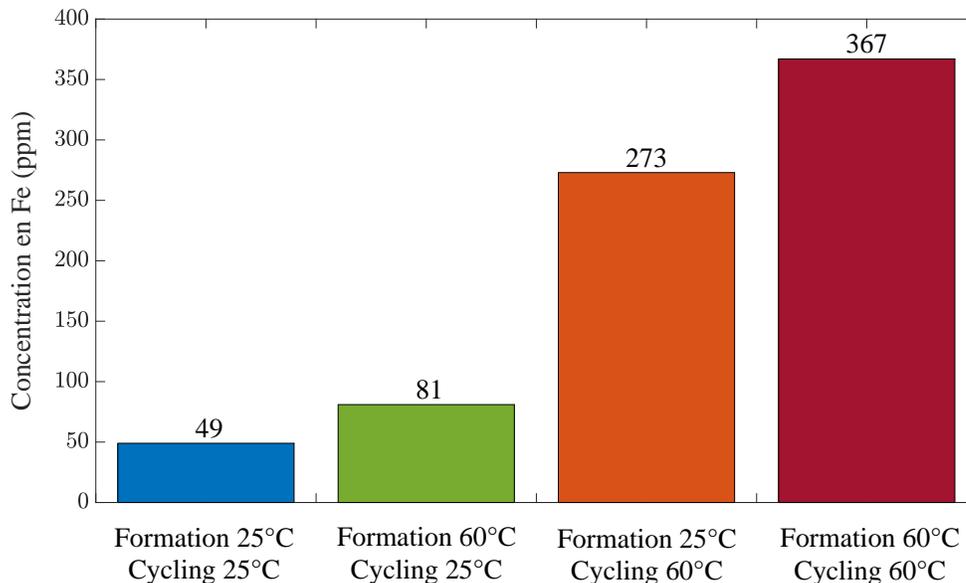


FIGURE 5.23 – Concentrations de Fe redéposé sur les électrodes de graphite de formulation 41M après 200 cycles à C/5 en fonction de la température de formation et de cyclage.

Le tableau 5.4 compare les valeurs de concentration de Fe obtenues sur graphite 41M et 43E. Seules quelques valeurs sont mesurées mais elles montrent que d'importantes dispersions existent à l'issue du cyclage d'électrodes 43E, entre les séries de mesures 1 et 2. Ces écarts de valeurs peuvent expliquer les écarts également observés dans les rétentions de capacité et de dégradation du graphite. Les valeurs sont équivalentes entre la série 1 de chaque grammage mais la série 2 du grammage élevé montre des valeurs plus faibles. Des dispersions similaires peuvent être retrouvées pour les électrodes 41M, vu les dispersions dans les rétentions de capacités et les diminutions des capacités de palier médian du graphite.

iii. Spectrométrie à décharge lumineuse

Des analyses par GD-OES viennent compléter celles réalisées par XRF. Deux séries de boutons vieillis provenant de deux cyclages réalisés dans les mêmes conditions sont présentées : 200 cycles sur des électrodes 41M à C/5 pour des températures de formation et cyclage de 25 et 60°C. Seul le plasma utilisé lors de la mesure change : plasma pur Ar ou plasma mixte Ar-O. L'ordonnée des courbes correspond à une intensité relative à la lumière reçue par les analyseurs optiques. Plus le matériau analysé est pulvérisé rapidement par le plasma, plus le signal est intense. C'est pour cela qu'une mesure est réalisée avec un mélange Ar-O pour le graphite. L'abscisse des courbes est le temps d'analyse qui peut être vu comme la profondeur pulvérisée de l'électrode. Cependant, la

Cyclage	VL41MFe	VL43EFe	
	Série 1	Série 1	Série 2
Formation 25°C Cyclage 25°C	49	48	42
Formation 25°C Cyclage 60°C	81	73	47
Formation 60°C Cyclage 25°C	273	207	136
Formation 60°C Cyclage 60°C	367	331	249

Tableau 5.4 – Concentrations de Fe redéposé sur électrodes de graphite 41M et 43E déterminées par analyses XRF.

vitesse n'est pas uniforme car elle dépend de la structure et de la composition du matériau analysé. Un indicateur de cette vitesse est la valeur « Fi » qui renseigne sur l'intensité totale de la lumière récupérée par les analyseurs optiques.

La figure 5.24 compare les signaux élémentaires obtenus pour une électrode de graphite frais et ceux obtenus pour une électrode de graphite vieillie. On retrouve des signaux des éléments propres à la SEI (figure 5.24b) tels que C, H, O, Li (Li_2CO_3 alkyls carbonates, par exemple), F (LiF) et P (phosphates de type $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$). Les intensités relatives de ces éléments sont donc plus importantes que sur graphite frais qui est dépourvu de SEI (figure 5.24a), pour des valeurs équivalentes du signal Fi. Il est à noter que les valeurs du Fe (multipliées par 50 sur les figures) sont similaires pour graphite frais et cyclé à 25°C. Aussi, des perturbations dans les signaux comme celle observée sur la figure 5.24b, autour de 20 sec de pulvérisation, correspondent à des décrochements d'amas d'électrode, fragilisée à cause du cyclage.

Les quantités de Fe sont comparées d'une condition de cyclage à l'autre par les valeurs absolues (figure 5.25a) et les valeurs normalisées par Fi (figure 5.25b). Les valeurs de Fi sont généralement plus importantes au début de l'analyse, expliquant le même profil pour les autres signaux. Ainsi, la variation du signal du Fe dans la profondeur de l'électrode est due à la vitesse de pulvérisation du matériau. La répartition de Fe dans l'épaisseur du matériau est donc considérée homogène. En normalisant les valeurs du signal relatif au Fe par celles de Fi, un classement relatif des quantités de fer peut être fait : sauf pour les cyclages à 25°C pour lesquels les quantités de Fe sont difficilement détectables, plus les températures de formation et de cyclage sont élevées, plus les quantités de Fe redéposées sur le graphite sont élevées.

Pour tenter d'exalter les signaux du Fe, une 2^{ème} série d'analyses est réalisée sous plasma Ar-O. Dans ces conditions, le Li est mobile dans la matériau et son signal peut donc faire varier celui du Fe (par variation de la lumière reçue par les analyseurs). Ainsi les valeurs du Fe sont ici normalisées par celles du Li. La figure 5.26 illustre les signaux obtenus pour plusieurs électrodes

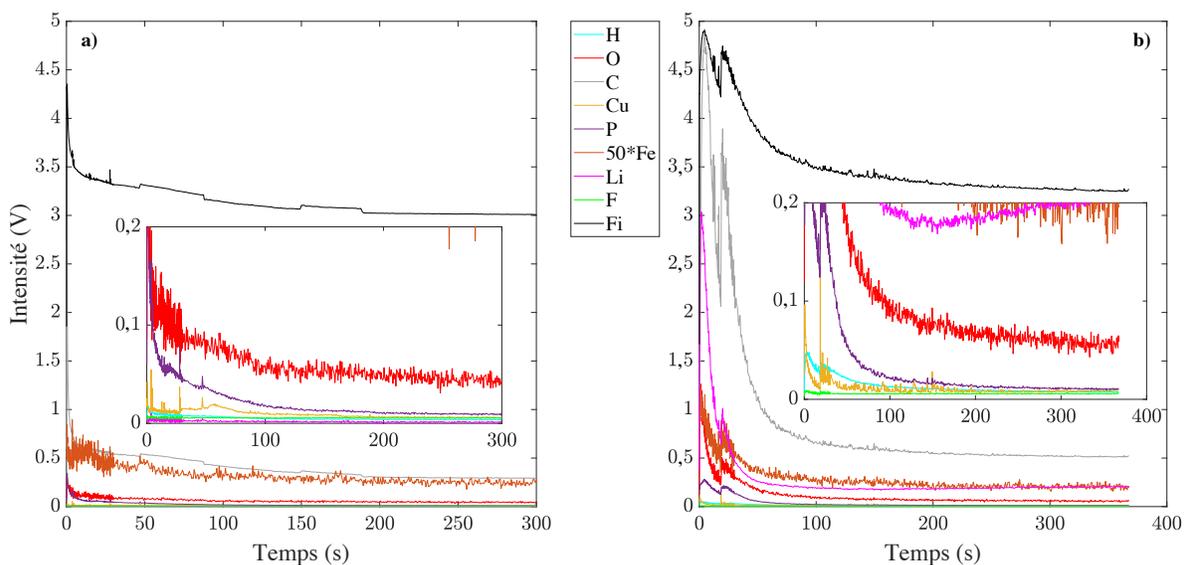


FIGURE 5.24 – Profils d’intensités des différents éléments constituant l’électrode de graphite et son collecteur à l’état frais (a) et après vieillissement sur 200 cycles à 25°C, après formation à 25°C (b).

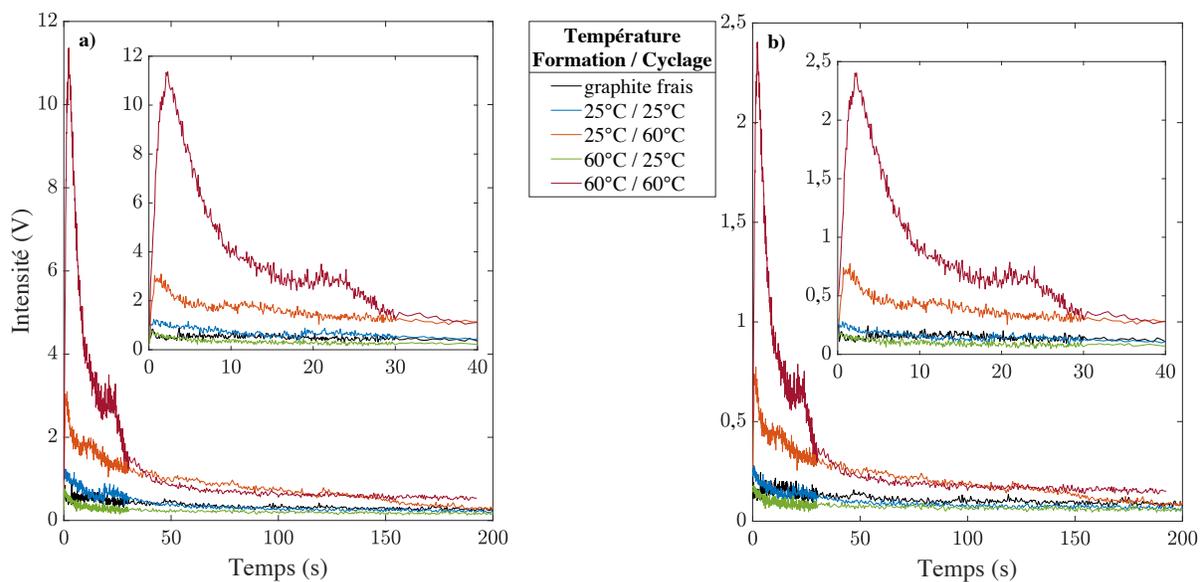


FIGURE 5.25 – Profils d’intensités absolues (a) et normalisées Fe/Fi (b) du fer redposé par cross-talking sur le graphite après 200 cycles en fonction des températures de formation et cyclage. Analyses sous plasma Ar.

de graphite en fonction des conditions de cyclage. On retrouve les mêmes profils que sous plasma Ar mais les quantités de Fe redéposées sur graphite cyclé à 25°C sont plus facilement détectable.

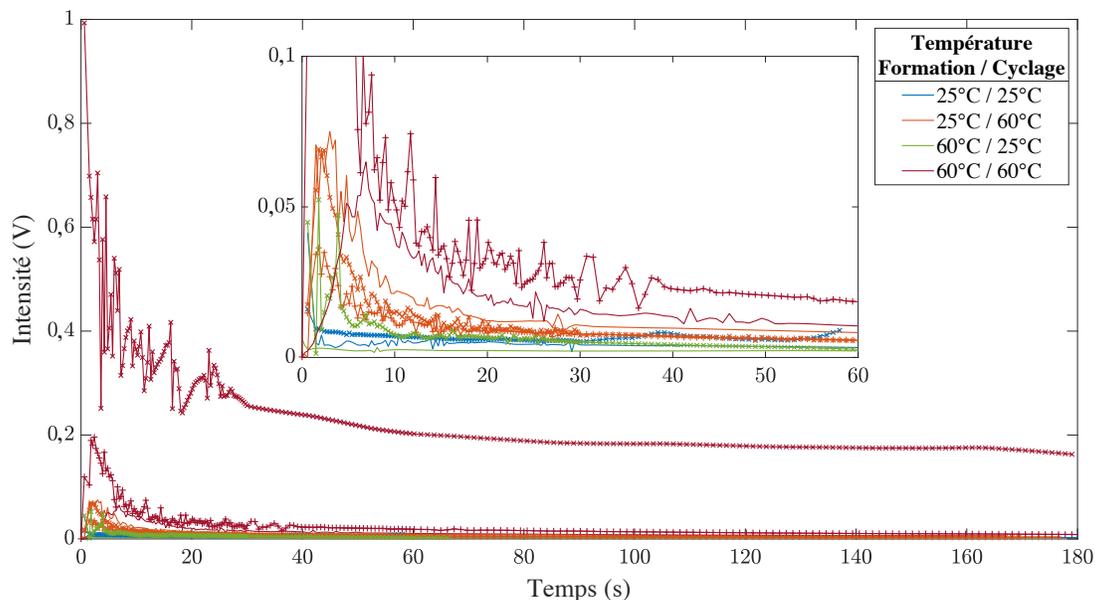


FIGURE 5.26 – Profils d'intensités normalisées Fe/Li du fer redéposé par cross-talking sur le graphite après 200 cycles en fonction des températures de formation et de cyclage. Analyses sous plasma Ar-O.

Le même classement peut être fait que pour les résultats par analyses XRF, à quantité de Fe croissante :

$$\text{formation / cyclage : } 25^{\circ}\text{C} / 25^{\circ}\text{C} < 60^{\circ}\text{C} / 25^{\circ}\text{C} < 25^{\circ}\text{C} / 60^{\circ}\text{C} < 60^{\circ}\text{C} / 60^{\circ}\text{C}$$

Il est intéressant de noter que même si cette analyse reste qualitative, le rôle du Fe sur la déstabilisation de la SEI est bien mise en évidence et corrobore les hypothèses sur le vieillissement du générateur en fonctionnement en fonction de la température, notamment la dégradation de l'électrode de graphite.

b) Dégradation structurale

Contrairement au LFP, le graphite peut subir des dégradations structurales, comme mentionné lors de l'étude des capacités du palier médian au cours du cyclage. Des analyses Raman montrent qualitativement cette dégradation. En effet, la figure 5.27 représente les spectres Raman de graphite 41M frais et cyclés. Deux pics sont notables à environ 1330 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} , correspondant à des modes vibratoires en étirement respectivement du carbone amorphe (D) et du carbone graphite (G). L'évolution du rapport d'intensité des pics D/G renseigne sur la dégradation du graphite : son augmentation prouve que la structure du graphite se désordonne. Or, les rapports pour chacune

des courbes présentées sont de 0,47 et 0,55 respectivement pour le graphite frais et le cyclé. Ainsi, le graphite est bien dégradé au cours du cyclage, en raison du Fe du cross-talking. Cette conclusion est aussi basée sur les résultats de pertes de capacité du palier de charge/décharge médian du graphite au cours du cyclage. Enfin, les travaux de Lai et al.¹⁶⁸ montrent l'augmentation du rapport avec l'augmentation de la concentration de Fe(II) dans l'électrolyte (et donc l'augmentation des quantités retrouvées sur le graphite).

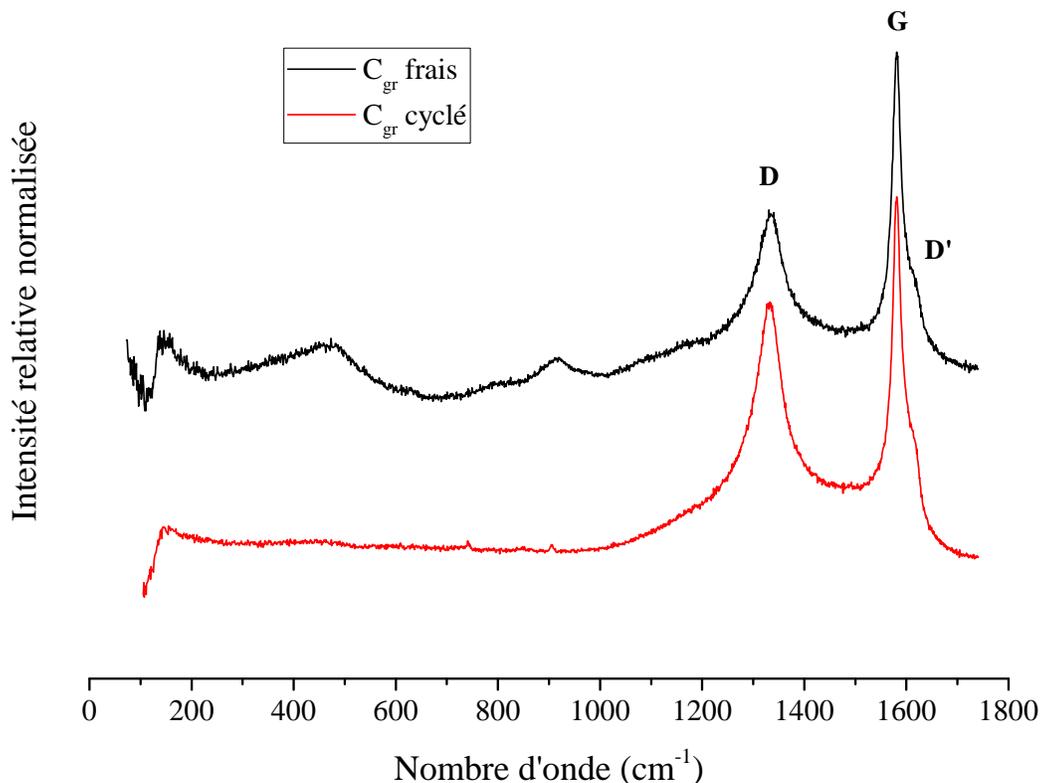


FIGURE 5.27 – Spectres Raman du graphite (41M) avant et après 100 cycles.

c) Altération de la SEI

Des mesures d'impédance sont réalisées sur électrodes 41M directement après cyclage, à différentes températures. Des exemples de spectres en boutons complets sont représentés sur la figure 5.28. Les constantes de temps de chaque électrode sont visibles, notamment pour les basses températures de 25-10°C à -20°C. La boucle capacitive à hautes fréquences correspond au LFP (au contact LFP/Al) et celle aux moyennes et basses fréquences correspond au graphite (désolvation du Li^+ et diffusion dans la SEI). Il est donc possible de réaliser des ajustements de la constante de temps du graphite et étudier les variations d'énergies d'activation du processus entre avant et après cyclage.

La figure 5.29 montre des valeurs similaires (malgré les dispersions) quel que soit le grammage et quel que soit l'état de charge, ce qui est cohérent avec le processus observé. En effet, le SOC

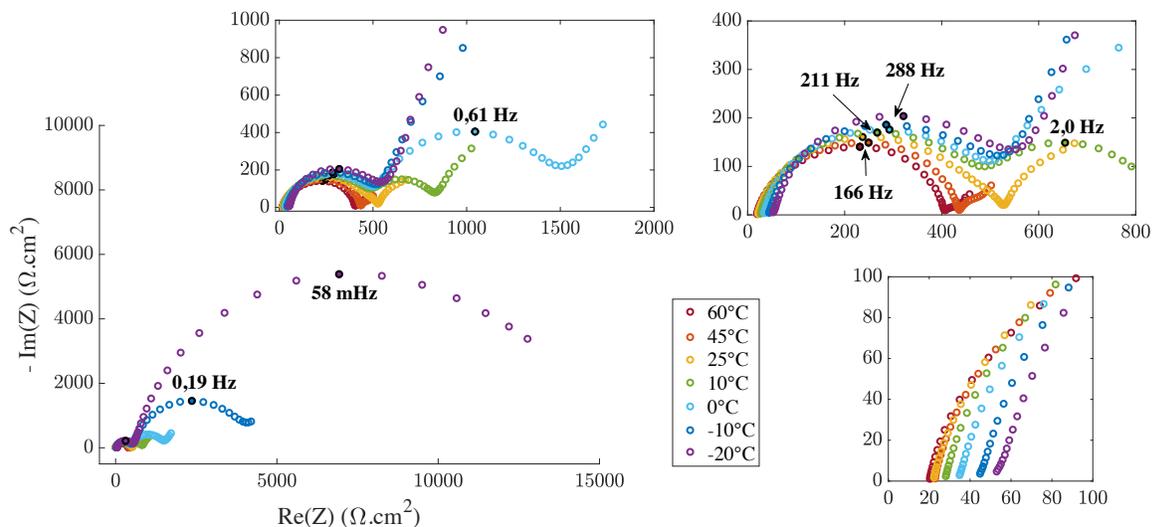


FIGURE 5.28 – Spectres d’impédance d’un bouton complet dont les électrodes sont de formulation 41M, après 200 cycles à 60°C, après formation à 60°C, en fonction de la température de mesure.

n’influe pas sur la désolvatation du Li^+ et sa diffusion dans la SEI. De plus, il a été montré que les quantités de Fe incorporées par unité de masse de graphite et sa SEI sont similaires d’un grammage à l’autre.

Lorsque l’on compare les valeurs d’énergies d’activation avec celles d’avant cyclage, calculées à partir de boutons symétriques au chapitre 4 (73 et 74 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ après formation en bouton complet respectivement à 60 et 25°C), on constate une diminution pour les cyclages à 25°C. Les changements de composition de la SEI peuvent être une raison à ces variations. Comme mentionné dans l’état de l’art, la composition initiale de la SEI évolue vers les espèces minérales Li_2CO_3 , LiF et $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$.

Deux hypothèses peuvent être considérées concernant l’effet du cross-talking :

- Soit il inhibe la formation des composés minéraux, à température élevée, dans lesquels le lithium diffuse plus facilement que dans les composés carbonés initiaux ou avec lesquels la désolvatation est plus facile (d’où des valeurs plus faibles après cyclage à 25°C : entre 48 et 62 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en moyennes).
- Soit les quantités de Fe créent des obstacles à la diffusion du Li (défauts de structure ou de composition trop importants).

Dans tous les cas, les différences de valeurs d’énergies d’activation en fonction des températures de formation montrent bien que le cross-talking agit dès les premiers cycles de vie de l’accumulateur. Une formation effectuée à haute température tend à maintenir une haute barrière énergétique à franchir pour le processus de désolvatation-diffusion dans la SEI du Li^+ .

Les valeurs de résistances du processus sont illustrées sur la figure 5.30 pour tous les boutons où la constante de temps associée est exploitable (basses températures). A la différence des valeurs mesurées au chapitre 4 pour des boutons symétriques juste après formation, les énergies d’activation

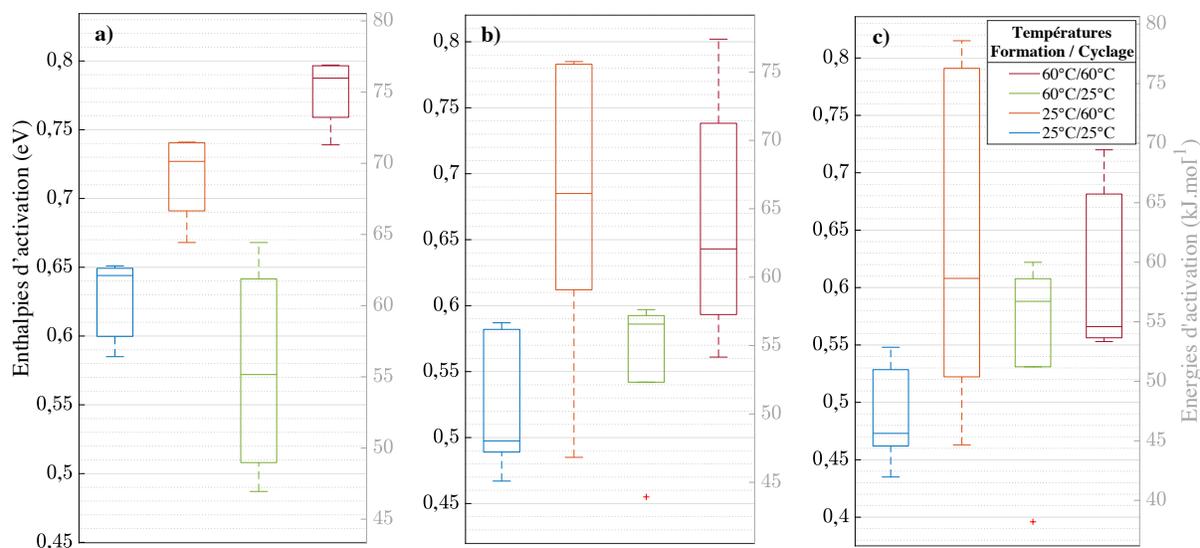


FIGURE 5.29 – Énergies et enthalpies d'activation de la désolvatation du Li^+ et de sa diffusion dans la SEI, après cyclages d'électrodes de graphite 41M (a) et 43E (b et c), calculées à partir de mesures SIE à 50% (a), 0% (b) et 25% (c) de SOC initial.

ne sont plus les mêmes, selon les températures de formation et de cyclage. Les résistances ne sont plus alors uniquement due à l'épaisseur de la SEI mais également à sa composition. Cependant, on peut noter que les valeurs sont bien plus importantes après vieillissement à 60°C (7000 Ω et 5000 Ω respectivement après formation à 60°C et 25°C) que juste après formations (figure 4.20 : 1000 Ω et 150 Ω respectivement après formation à 60°C et 25°C).

Les effets combinés de l'augmentation de la barrière énergétique ainsi que l'épaisseur de la SEI avec l'augmentation de la température rendent l'interprétation des valeurs de résistances délicates. Néanmoins, les variations d'une condition de cyclage à l'autre sont en accord avec celles des quantités de Fe retrouvées par cross-talking sur le graphite. En effet, plus les températures de formation et de cyclage sont élevées, plus les résistances finales sont élevées. Ce qui confirme bien que le cross-talking est un phénomène thermiquement activée pendant le cyclage et dès la formation.

VI Détection du Fe par réduction forcée

Cette section présente les résultats obtenus par réduction forcée des ions Fe^{2+} sur une grille polarisée placée au sein d'un accumulateur bouton, à 20°C. Le but est de détecter la migration du Fe et sa chronologie. Une première mesure est réalisée sur des matériaux LFP et C_{gr} non formés. Leurs potentiels sont d'environ 3,0 V *vs* Li^+/Li et sont relativement stables. Le Fe se réduit pour des potentiels inférieurs ou égaux à environ 2,6 V *vs* Li^+/Li . La grille Al est polarisée à 2 V *vs* Li^+/Li soit -1 V par rapport à l'électrode de graphite prise comme contre-électrode pour le fonctionnement en bi-potentiostat. La figure 5.31 illustre le courant de réduction qui traverse la grille polarisée en bouton complet. Le courant est enregistré pendant 24h d'OCP du

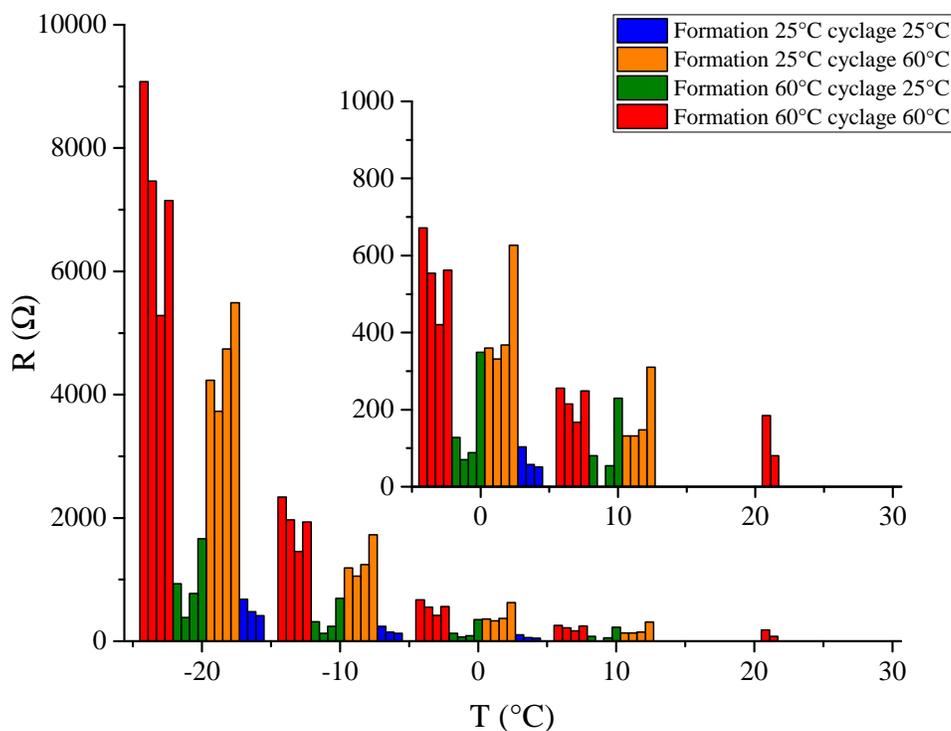


FIGURE 5.30 – Résistance de la désolvatation de l'ion Li^+ et de sa diffusion dans la SEI, après cyclage d'électrodes 41M, déterminée par ajustements des spectres de SIE en boutons complets.

de l'accumulateur, à une acquisition de donnée toutes les secondes. La courbe montre un courant de fond entre 70 et 280 nA bruité mais des pics de courant de réduction sont observables. En supposant que ces pics sont dus à la réduction d'ions Fe^{2+} en Fe sur la grille polarisée, une estimation de la quantité de Fe déposée peut-être faite.

Dans le but de comparer aux valeurs de concentration de Fe précédemment mesurées par XRF, l'équation 5.4 décrit la concentration massique de Fe redéposée sur le graphite, en ppm. Pour minimiser la contribution du courant capacitif de chaque saut dans le courant total, la quantité de charge échangée sous l'aire du pic le moins important est considérée (courant de pic d'environ $1 \mu\text{A}$). En appliquant la loi de Faraday (équation 5.5) au Fe qui échange 2 électrons avec Fe^{2+} , la quantité de charge du pic estimée à $2,3 \mu\text{C}$ donne une masse de $6,7 \cdot 10^{-10}$ g de Fe redéposé sur la grille Al pour ce pic. En comptabilisant une centaine de pics enregistrés sur l'OCP de 24h et en supposant une dissolution continue du Fe du LFP, indépendamment du courant appliqué entre le LFP et le graphite, une comparaison peut-être faite avec la quantité de Fe redéposé après 200 cycles de vieillissement. Vu l'évolution linéaire des valeurs de capacités réversibles évoquées dans le chapitre 5 et la perte de capacités d'environ 50%, on peut approximer la durée d'un cycle de charge/décharge à un régime de $C/5$ à 7,5 heures en moyenne (10 h initialement et 5 heures en fin de cyclage). Le nombre total de pic sur 200 cycles est donc estimé à 6300, donnant une masse m_{Fe} de $4,2 \cdot 10^{-6}$ g de Fe. La masse moyenne de graphite pour une électrode 41M analysée par XRF est

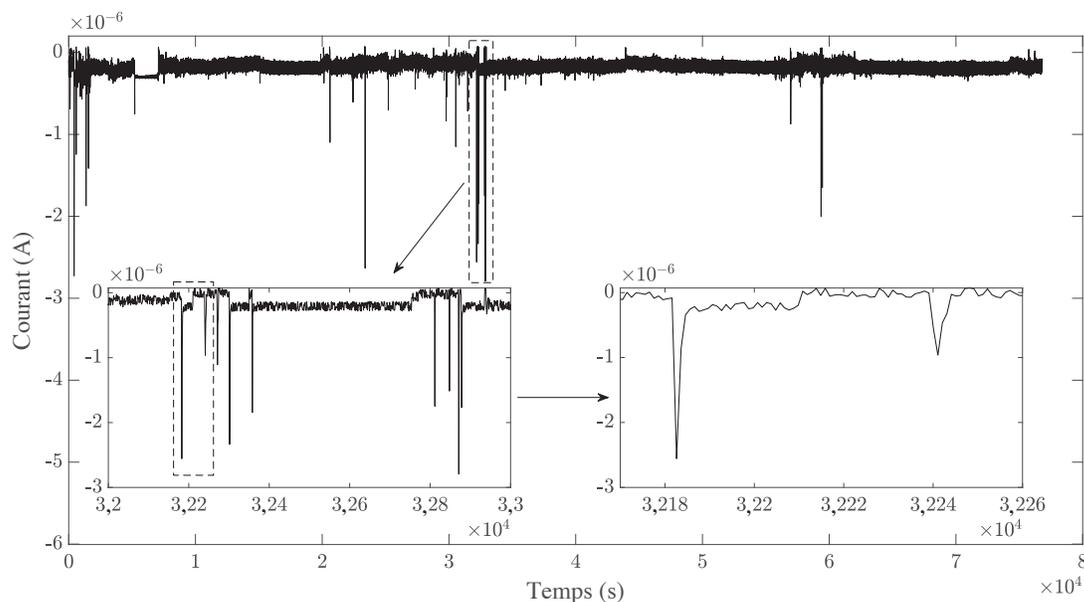


FIGURE 5.31 – Courant de réduction traversant la grille Al polarisée à 2 V *vs* Li⁺/Li, dans un bouton complet LFP/C_{gr}, au repos (OCP).

de 17 mg. D'où une valeur équivalente de Fe redéposée sur le graphite de 250 ppm. Cette valeur est plus importante que celles mesurées par XRF pour les cyclages à 25°C. Cependant, la quantité de charge échangée lors de la réduction du Fe²⁺ en Fe sur la grille est surestimée à cause du courant capacitif. De plus, la dissolution du Fe peut être plus rapide dans les premières heures de la mise en solution du LFP que le reste du temps passé à l'OCP.

Néanmoins, la valeur calculée est du même ordre de grandeur que celles mesurées par XRF pour des cyclages à 60°C et le fait que le Fe soit détecté avant tout début de fonctionnement de l'accumulateur prouve que le Fe se dissout dès les premiers instants de la mise en solution du LFP. Cette observation est cohérente avec l'action du cross-talking dès la formation de la SEI.

$$[\text{Fe}]_C = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_C} \quad (5.4)$$

$$n_{\text{Fe}} = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{q_{\text{pic}}}{2F} \quad (5.5)$$

- Avec
- $[\text{Fe}]_C$ la concentration massique en fer redéposé sur le graphite (en ppm)
 - m_{Fe} et m_C les masses respectives de Fe et de graphite (en g)
 - n_{Fe} et n_{e^-} les quantités de matière respectives de Fe et d'électrons (en mol)
 - q_{pic} la quantité de charge échangée lors d'un pic de réduction (en C)

VII Conclusion sur les résultats obtenus

Ce chapitre a été consacré à l'étude du vieillissement des accumulateurs LFP/C_{gr} sous différentes conditions. Le comportement du cross-talking et ses effets sur les électrodes et l'accumulateur au cours de leurs fonctionnements est étudié. Après cyclage, l'analyse du graphite vieilli met en évidence les changements structuraux et chimiques qu'il a subit.

VII.1 Lors du vieillissement

Les électrodes doivent être suffisamment grammées pour que la SEI du graphite soit stable et ne se redissolve pas dans l'électrolyte. Dans les accumulateurs boutons, l'électrolyte est souvent introduit en excès tandis que dans les batteries commerciales, sa quantité est plus équilibrée par rapport à celles des matériaux d'électrodes. Le rapport C_-/C_+ étant généralement pris entre 1,2 et 1,4, la quantité de matière de LFP doit également être suffisante.

Au cours du cyclage, le grammage n'influe pas sur l'effet qu'a le cross-talking sur les capacités réversibles ni sur l'impédance du contact LFP/Al. Ce dernier est modifié par dégradation de l'électrolyte et l'épaississement du film passif AlF₃. Des cyclages à hautes températures (60°C) accélèrent ces deux processus et donc accélèrent la dégradation du contact.

Sur 200 cycles, le cross-talking engendre une perte de près de 50% de capacité réversible. Les SEI doivent être préférentiellement formées à 60°C pour diminuer légèrement cette perte. Les cyclages à 60°C n'induisent que peu de perte supplémentaire de capacité par rapport aux cyclages à 25°C. Par contre, plus les températures de formation et de cyclage sont élevées, plus l'électrode de graphite est dégradée (diminution de la capacité de l'équilibre bi-phasique intermédiaire « 2L + 2 »).

VII.2 Post-mortem

La dégradation du graphite est associée à l'effet direct du cross-talking. En effet, les quantités de Fe redéposées sur l'électrode mesurées par XRF sont d'autant plus importantes que les températures de formation et de cyclage sont élevées. D'où la corrélation avec la dégradation structurale. Cette dernière est démontrée par analyses Raman et les quantités de Fe dans le graphite et sa SEI sont détectées par analyses GDOES comme étant plus importantes pour des formations à 60°C et des cyclages à 60°C. Les différentes techniques d'analyses sont donc cohérentes entre elles et montrent que le cross-talking est thermiquement activé, en formation comme en cyclage et que les deux effets se cumulent.

Le cross-talking altère l'évolution de la composition et/ou de la structure de la SEI. Les résistances du processus de désolvatation du Li⁺ et de sa diffusion au sein de la SEI sont d'autant plus importantes que les températures de formation et de cyclage sont élevées. Les SEI sont donc plus épaisses et présentent aussi des barrières énergétiques plus élevées lorsque le cross-talking est plus actif, c'est-à-dire à hautes températures.

Caractérisations locales des électrodes

Ce court chapitre est consacré à l'analyse des matériaux de batteries par techniques locales de microélectrodes à cavité, d'une part, et « scanning probe microscopy » (SPM) d'autre part. Les caractéristiques électrochimiques locales des matériaux sont étudiées respectivement à l'état non cyclé et à l'état vieilli, pour lequel l'effet du cross-talking est observé.

I Microélectrode à cavité

Afin d'avoir une mesure fine des caractéristiques électrochimiques telles que les caractéristiques I-E et l'impédance sur le matériau actif, exempt de tout additif tel que le noir de carbone et le liant polymère, la microélectrode à cavité est utilisée.

I.1 Lithium fer phosphate

De la poudre de LFP pur avec revêtement carbone (grade P2E, correspondant au matériau utilisé dans les électrodes de formulations 41M et 43E) est insérée dans la cavité (figure 3.9) par friction. Les particules pénètrent alors dans la cavité et se tassent les unes sur les autres jusqu'à former un agglomérat compact qui adhère aux parois. Le remplissage de la cavité est donc important pour avoir une réponse stable. Des CV sont réalisées afin de connaître la caractéristique I-E du matériau pur. L'électrolyte utilisé ici est un mélange EC/EMC (3/7 vol.) avec 1,2 M de LiPF_6 .

La figure 6.1 représente les signaux I-E du LFP avec une très bonne reproductibilité de la manipulation, d'un remplissage de poudre à l'autre. Les valeurs de courant de pics et les polarisations sont très proches.

Ensuite, de très lentes vitesses de balayage sont nécessaires car la réaction d'intercalation du Li se fait selon une diffusion solide au sein des particules de LFP. De plus, cela permet d'accéder à la quantité de matière introduite dans la cavité. En effet, le courant limite de diffusion étant nul pour 50 et 100 $\mu\text{V/s}$, toute la matière a emmagasiné (charge) ou restitué (décharge) sa capacité.

Le calcul de la capacité repose sur l'intégration des pics en oxydation ou en réduction comme le montre l'équation 6.1. On peut ensuite déterminer la masse en connaissant la capacité spécifique du matériau (donnée aussi par la loi de Faraday).

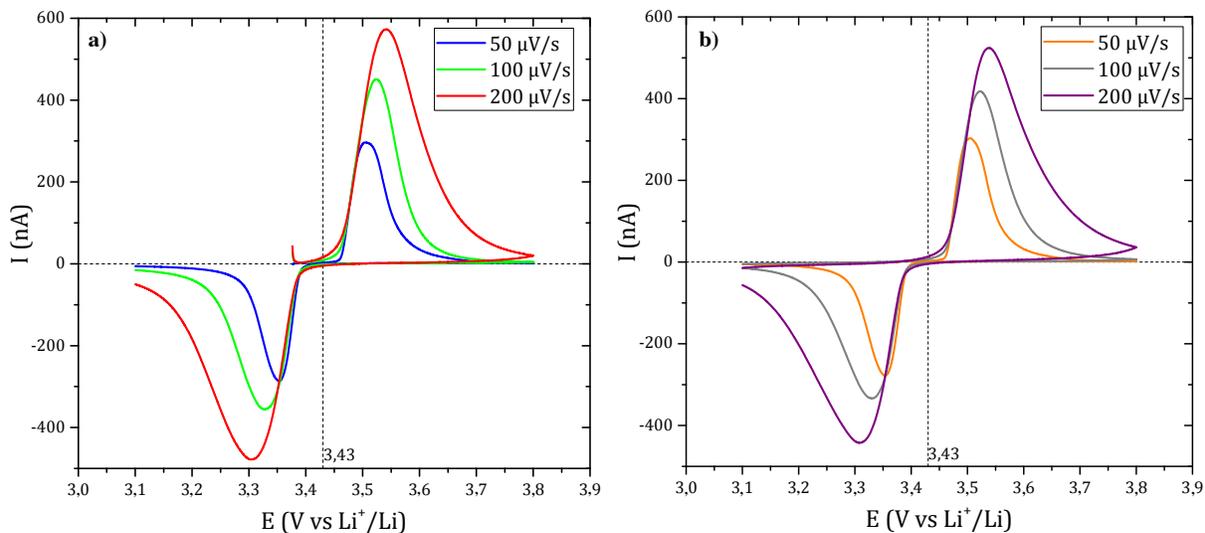


FIGURE 6.1 – Voltampérométries de poudres de LFP P2E pur en microélectrode à cavité pour différentes vitesses de balayage, pour un 1^{er} remplissage de la cavité (a) et pour un 2^{ème} (b).
Électrolyte : EC/EMC (3/7 %vol.) avec 1,2 M de LiPF₆.

$$m_{\text{LFP}} = \frac{Q}{Q_{\text{spé}}} = \frac{A_{\text{pic}} M_{\text{LFP}}}{\nu n_e F} \quad (6.1)$$

- Avec
- m_{LFP} la masse de LFP pur (en g)
 - Q la quantité de charge stockée/restituée par le LFP (en C)
 - $Q_{\text{spé}}$ la capacité spécifique du LFP (en mAh.g⁻¹)
 - A_{pic} l'aire sous un pic rédox sur la caractéristique I-E (en A.V)
 - ν la vitesse de balayage de la CV (en V.s⁻¹)
 - M_{LFP} la masse molaire du LFP (en g.mol⁻¹)
 - n_e la quantité de matière d'électrons échangés pour la réaction rédox (en mol)
 - F la constante de Faraday (en C.mol⁻¹)

En prenant par exemple la courbe à $\nu = 50 \mu\text{V/s}$, l'intégration du pic d'oxydation donne une capacité Q de 472 μC soit une masse m_{LFP} de 778 ng (pour 170 mAh.g⁻¹ de capacité spécifique $Q_{\text{spé}}$ théorique et une masse molaire M_{LFP} de 158 g.mol⁻¹).

Connaissant la masse de matériau actif, il est alors possible de calculer la valeur du courant à imposer pour le charger/décharger et éventuellement réaliser des cyclages plus ou moins longs. Pour un régime C/x, avec x le nombre d'heures, le courant correspondant se calcule à partir de la capacité extraite sur une CV lente (à courant limite de diffusion nul) ou de la masse déduite

(équation 6.2).

$$I_{C/x} = \frac{Q}{x} = \frac{Q_{\text{spé}}}{x} m_{\text{LFP}} \quad (6.2)$$

Une microélectrode à cavité est remplie de poudre de LFP P2E pur et un cycle de charge/décharge est imposé au matériau à un régime de C/30 pour être certain de ne pas expulser les particules de la cavité. Ce cycle se décompose en 10 charges successives puis en 10 décharges successives afin d'étudier la réponse en impédance à des intervalles de 10% de SOC. Chaque chronopotentiométrie est imposée à un courant de 1,8 nA pendant 3 heures. La figure 6.2 montre des plateaux bien définis, caractéristiques de l'équilibre biphasique du LFP. Ainsi, les 320 ng de matière sont correctement (dé)lithiés, sans hétérogénéité de fonctionnement. De plus, peu de matière est expulsée de la cavité puisque les écarts au potentiel de fonctionnement n'arrive que pour la dernière charge et la dernière décharge. Des voltampéromgrammes réalisés avant et après le cycle à C/30 (figure 6.3) permettent d'estimer la perte de matière à environ 20 ng, soit 6,3%.

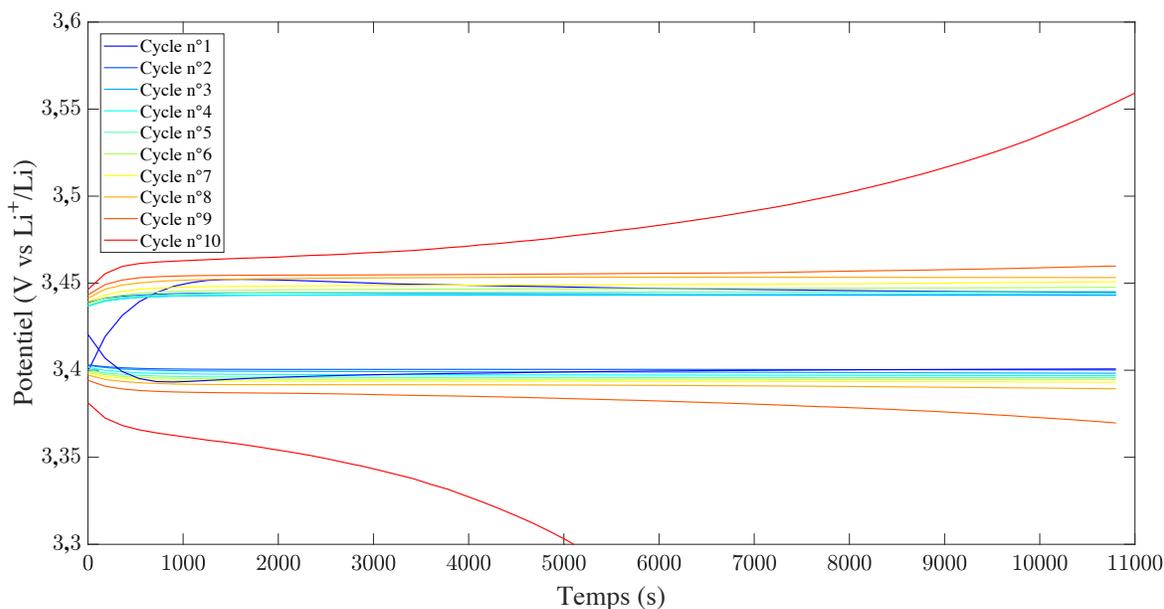


FIGURE 6.2 – Chronopotentiométries à C/30 en charge et en décharge à intervalles de 10% de SOC sur poudre de LFP P2E pur en microélectrode à cavité.

Les spectres d'impédance par tranche de 10% de SOC sont tracés sur la figure 6.4, en charge (a) et en décharge (b). Le collecteur de courant étant du platine, dans ce cas-là, la contribution du contact LFP/collecteur est négligeable car ce matériau est très bon conducteur électronique et qu'aucun film de passivation ne se forme à sa surface. Ainsi, la constante de temps observée sur les spectres correspond à la diffusion ambipolaire au sein du LFP.

Dans le sens de la charge comme pour le sens de la décharge, les spectres d'impédance montrent que plus l'état de charge est élevé (plus les sites de Li sont vacants dans le LFP), moins la résistance

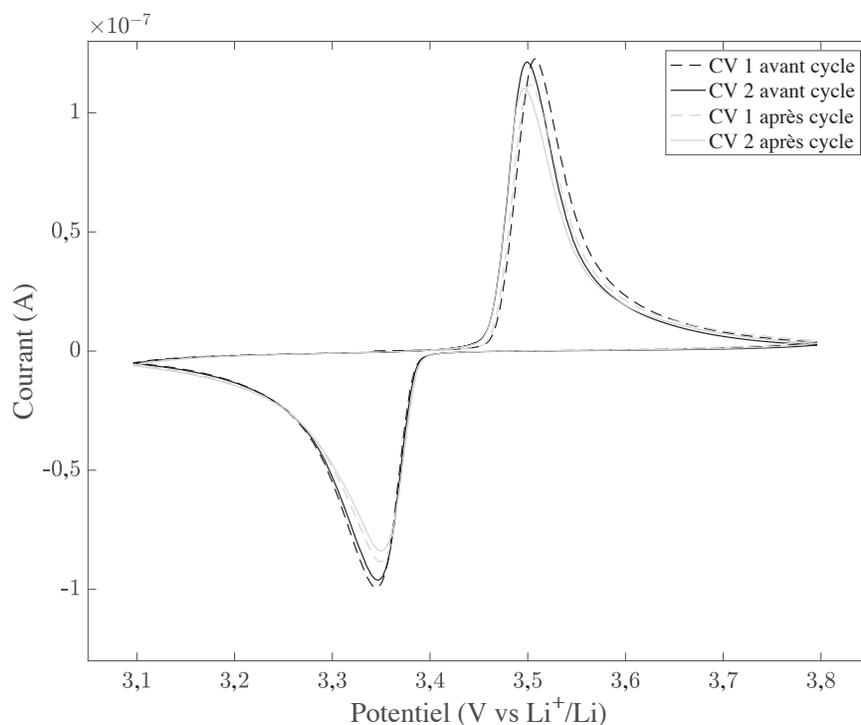


FIGURE 6.3 – Voltampérométrie à $50 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ sur poudre de LFP P2E avant et après cycle à C/30 pour mesures d'impédance tous les 10% SOC.

de la diffusion est élevée, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus au chapitre 4. Cependant, on constate des différences entre les variations des résistances entre la charge et la décharge. Dans le sens de la charge, les résistances ne varient pas autant que dans le sens de la décharge. A un état de charge donné, la concentration du Li dans la structure du LFP est la même et la diffusion ambipolaire est censé être la même lors d'une SIE. En effet, le point de fonctionnement est le même, fixé à un état stationnaire par la valeur de SOC, et les variations sinusoïdales de potentiels autour de ce point font entrer et sortir le Li des sites d'insertion. Ce processus est indépendant du sens dans lequel est atteint le SOC, qui, lui, est dynamique.

Les variations dans l'impédance pourraient ainsi être dues à une instabilité du système lors de la mesure. Or les figures 6.4 et 6.5 montrent les mêmes spectres en charge et en décharge pour la même poudre de LFP, pour deux cycles successifs à C/30 alors que l'étape de repos (OCP) entre une (dé)charge et une SIE est respectivement de 120 et 1800 secondes. De plus, les deux figures représentant deux expériences successives, les valeurs d'impédance de la fin de décharge (figure 6.4b) retrouvent des valeurs initiales lors de la reprise de la charge du LFP (figure 6.5a).

En considérant que l'état stationnaire est atteint, où le lithium a eu le temps de diffuser au sein des particules de manière homogène, il y a donc une dissymétrie dans le processus de diffusion ambipolaire entre la charge et la décharge. Ce processus étant sensible à la concentration du Li dans le matériau, la raison peut être une différence de la répartition du Li entre la charge et la décharge. Or, l'échelle dans la cavité est bien plus petite qu'à l'échelle de l'électrode poreuse pour les

accumulateurs boutons étudiés jusqu'ici. Ainsi, sur les 300 ng de LFP, les hétérogénéités des états de charge des particules de LFP deviennent significatives. Et, selon le mécanisme de (dé)lithiation du LFP mentionné dans l'état de l'art (figure 1.14), une particule en cours de délithiation n'a pas la même répartition de composition qu'en cours de lithiation. En cours de délithiation (charge), une particule de LFP est constituée d'un noyau de la phase LiFePO_4 et d'une coquille de phase FePO_4 alors qu'en lithiation (décharge), c'est l'inverse. Ainsi, à cette échelle nanométrique, la diffusion ambipolaire est plus difficile dans des particules avec un noyau FePO_4 et une coquille LiFePO_4 .

I.2 Graphite

De la même manière que le LFP pur, du graphite T13 pur est étudié en microélectrode à cavité par CV. La figure 6.6 montre les résultats obtenus pour une vitesse de balayage de $5 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Le voltampérogramme (obtenu à température ambiante, soit environ 20°C) est comparable avec ceux obtenus par Levi et al.,¹⁰⁹ où les différents équilibres bi-phasiques et phases sont distinguées, autour des pics de courant. Chaque pic correspond à une activité rédox par (dés)insertion de Li dans la structure du graphite, faisant varier le gradient de concentration de Li^+ à l'interface graphite/électrolyte : augmentation par consommation progressive de Li^+ puis diminution par augmentation de l'épaisseur de la couche de diffusion pour chercher le réactif plus loin dans le volume d'électrolyte, d'où un pic.

Les pics A, D et E sont les plus importants en terme de quantité de charge échangée et caractérisent des équilibres biphasiques. Ce sont eux qui apparaissent généralement le plus distinctement sur des courbes de charge/décharge, quelque soit le régime. Les pics B et C sont respectivement des régions de solution solide (4,3) et de coexistence entre la phase 3 de graphite lithié et la solution diluée 2L.

En supposant que le pic d'équilibre E entre les phases 2 et 1 (LiC_{12} et LiC_6) est responsable de 50% de la quantité de charge totale échangée, il est possible d'estimer la quantité de matière introduite dans la cavité, en mesurant l'aire du pic. Les calculs via l'équation 6.1 donnent $244 \mu\text{C}$ soit un total de $488 \mu\text{C}$ pour la totalité du matériau, ce qui concerne une quantité de graphite pur de 364 ng (avec $372 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ de capacité spécifique).

Malheureusement, la faible stabilité du signal ne permet pas de réaliser une étude en impédance en fonction du SOC. En effet, au fur et à mesure des CV (nécessaires pour déterminer la quantité de matière du matériau et ainsi adapter le courant de (dé)charge), de la matière est perdue, expulsée hors de la cavité. En suspectant la corrosion de la résine par l'électrolyte, des microélectrodes ont été réalisées avec un collecteur de courant en molybdène de manière à pouvoir sceller le fil dans le verre de la pipette support, par chauffage localisé. En effet, le Mo crée des oxydes conducteurs électriques, à la différence du Cu dont les oxydes sont isolants. Cependant, le problème n'est toujours pas résolu comme le montre la figure 6.7. De plus, le système semble plus résistif que pour celui avec collecteur Cu, ce qui peut se voir par la position des pics à des valeurs plus faibles de potentiels en réduction (partie inférieure des courbes) et à des valeurs plus élevées en oxydation (partie supérieure des courbes).

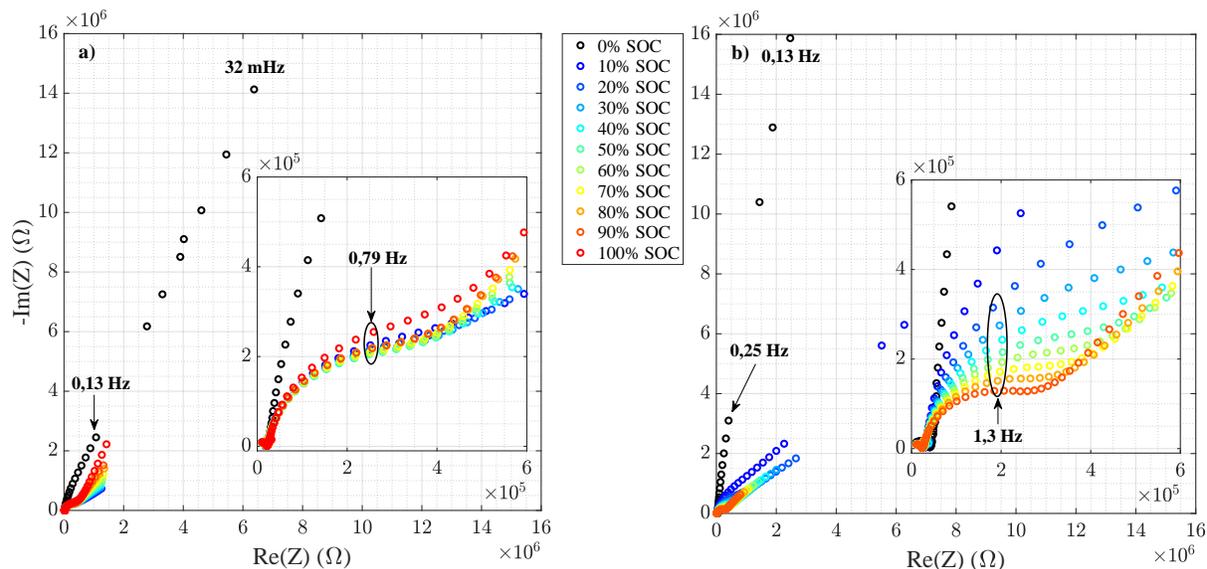


FIGURE 6.4 – Spectres d’impédance de poudre LFP P2E en microélectrode à cavité à différents SOC dans le sens de la charge (a) et de la décharge (b), à 20°C. OCP de 120 s entre une charge et une SIE.

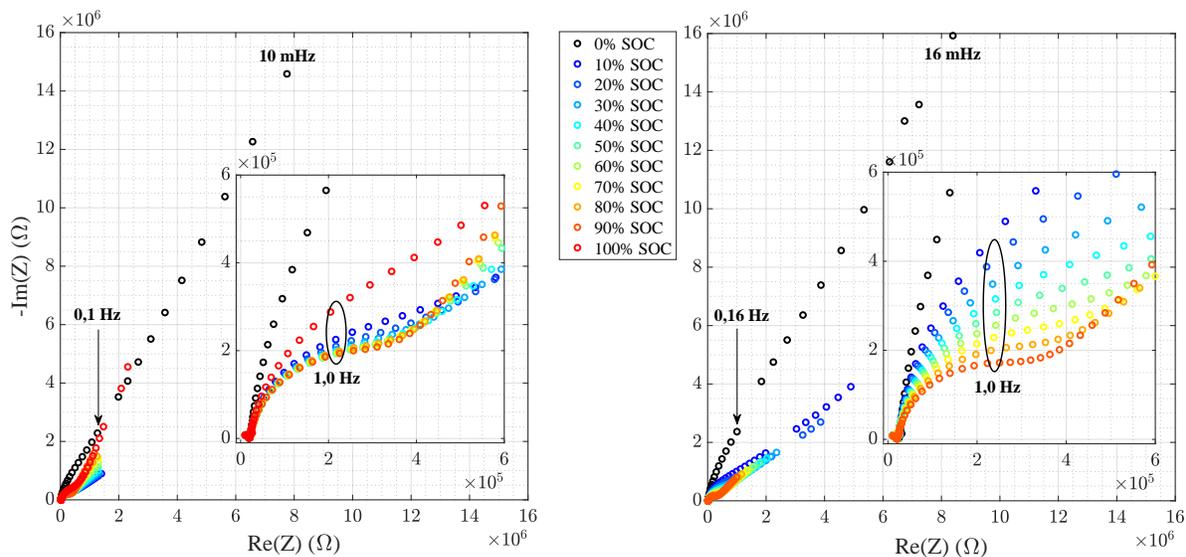


FIGURE 6.5 – Spectres d’impédance de poudre LFP P2E en microélectrode à cavité à différents SOC dans le sens de la charge (a) et de la décharge (b), à 20°C. OCP de 1800 s entre une charge et une SIE.

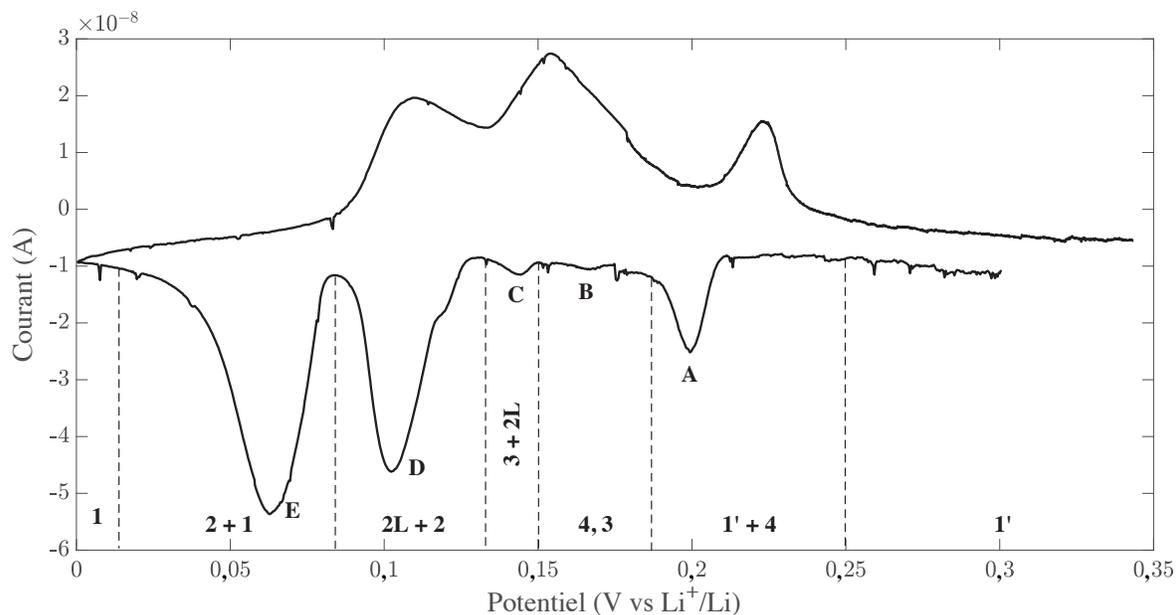


FIGURE 6.6 – Voltampérométrie de poudre de graphite T13 en microélectrode à cavité pour une vitesse de balayage de $5 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Les différents pics de courant et les zones d'équilibres sont marquées comme dans les travaux de Levi et al.¹⁰⁹ La phase 1' correspond à une répartition désordonnée du Li dans le graphite. Les phases 4, 3, 2 et 1 correspondent respectivement à LiC_{72} , LiC_{36} , LiC_{12} et LiC_6 tandis que la phase diluée 2L serait un mélange de LiC_{24} et LiC_{18} . L'équilibre (4,3) est une solution solide entre les phases 4 et 3. Les équilibres bi-phasiques sont marqués comme sommes des phases (exemple 2+1).

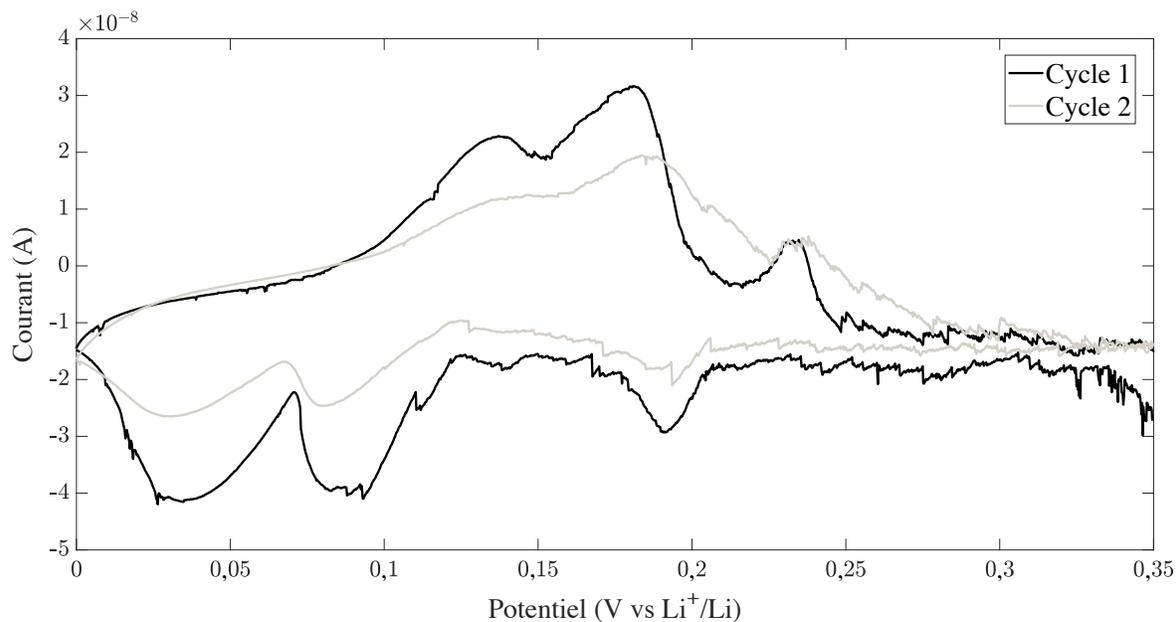


FIGURE 6.7 – Voltampérométrie de poudre de graphite T13 en microélectrode à cavité pour une vitesse de balayage de $5 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, collecteur de courant en Mo.

II Scanning Probe Microscopy

La difficulté de cette technique réside dans le caractère poreux des électrodes de batteries Li-ion. En effet, l'électrolyte étant contenu dans un réservoir limité par la taille de la pipette support, il est rapidement drainé par la porosité de l'électrode. La surface active est donc difficilement estimable. Pour des électrodes fraîches, ce processus se déroule en quelques heures. Mais pour des électrodes vieillis, l'électrolyte est stable plus longtemps (de l'ordre de plusieurs jours). La surface active est donc variable moins rapidement que pour les électrodes fraîches. Une des raisons peut être une diminution de la porosité au cours du cyclage, à cause de la croissance de la SEI. Les analyses sont donc réalisées sur électrodes vieilles de type 41M, après 200 cycles à 60°C, et l'influence de la température de formation (25°C ou 60°C) est étudiée.

Les figures 6.8 et 6.9 représentent les spectres d'impédance obtenus respectivement sur le LFP et le graphite vieillis. Chaque spectre correspond à une position de la pointe SPM sur la surface de l'électrode. Les figures 6.8a, 6.9a et les figures 6.8b et 6.9b correspondent à des mesures sur électrodes ayant subi respectivement une formation à 25°C et 60°C. Le diamètre de la pointe utilisée est de 4 μm . Le contact de l'électrolyte sur le substrat (électrode de travail) est repéré par un saut de potentiel de circuit ouvert (OCP) ou par un saut de courant en imposant une différence de potentiel.

Les spectres du LFP sont quasiment identiques quelles que soient les positions auxquelles sont réalisées les mesures et quelle que soit la température de formation. Les propriétés du LFP semblent donc homogènes et la température de formation n'influe pas sur son vieillissement. Ces observations sont cohérentes avec le fait que le LFP est très faiblement dégradé au cours du cyclage. La constante de temps observée aux hautes et moyennes fréquences (fréquence caractéristique apparente de 3,1 kHz) est caractéristique du contact LFP/Al qui s'est dégradé pendant le cyclage, comme mentionné au chapitre 5.

Par contre, les spectres du graphite montrent clairement des hétérogénéités de fonctionnement après vieillissement d'électrodes dont la formation a été effectuée à 60°C. Deux constantes de temps sont observables, cette fois, même si le signal n'est plus dans les conditions de stabilité aux basses fréquences. La nouvelle constante de temps est caractérisée par une boucle capacitive, aux plus hautes fréquences, et est associée au comportement diélectrique de la SEI. Cette constante de temps est plus visible après cyclage (par rapport aux mesures réalisées en boutons symétriques C_{gr}/C_{gr} après formation) car la SEI est plus épaisse et donc sa résistance également. La constante de temps aux moyennes fréquences correspond au signal du processus de désolvatation du Li et de sa diffusion dans la SEI (qui est plus lent que le transport des électrons à travers la SEI, donc observé à plus basses fréquences). L'instabilité du signal rend son étude difficile mais on peut s'attendre à des différences de la résistance du processus selon la zone sondée par SPM en raison des hétérogénéités dans la composition de la SEI, engendrées par l'effet accru du cross-talking aux hautes températures.

Finalement, la figure 6.10 montre des valeurs relatives d'épaisseurs et de résistances de la SEI

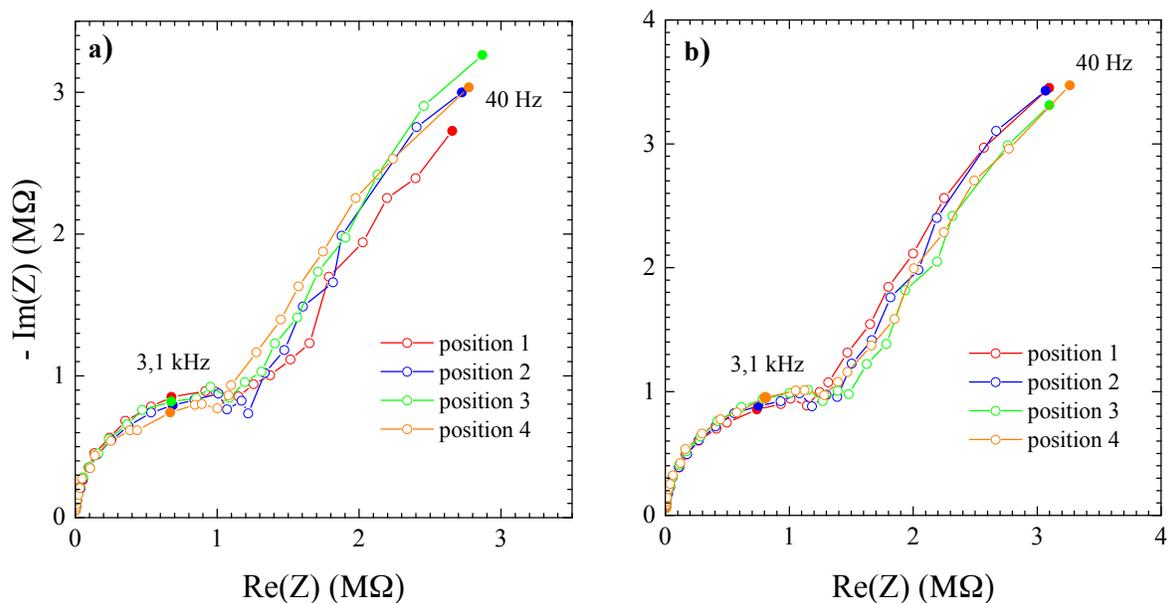


FIGURE 6.8 – Spectres d'impédance réalisés par SPM sur électrodes LFP de type 41M vieilles à 60°C après formation à 25°C (a) et à 60°C (b), pour 4 positions différentes de la pointe sur leurs surfaces. Diamètre de la pointe : $4\ \mu\text{m}$.

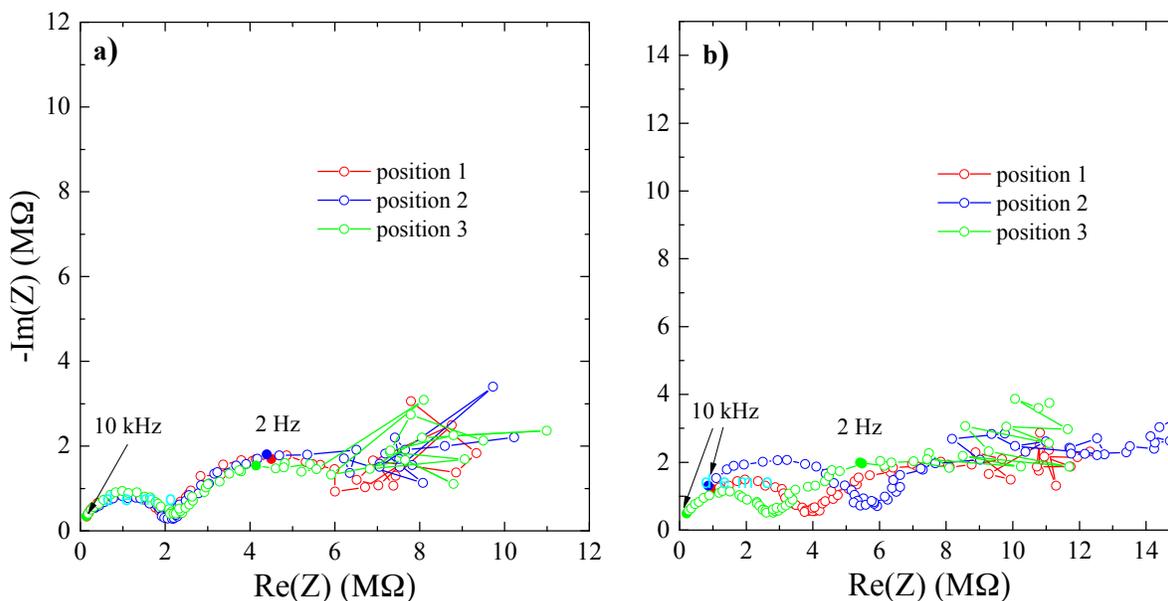


FIGURE 6.9 – Spectres d'impédance réalisés par SPM sur électrodes de graphite 41M vieilles à 60°C après formation à 25°C (a) et à 60°C (b), pour 3 positions différentes de la pointe sur leurs surfaces. Diamètre de la pointe : $4\ \mu\text{m}$.

selon l'emplacement de la pointe SPM. Les valeurs sont normalisées par les valeurs minimales calculées à partir des ajustements des parties hautes fréquences des spectres d'impédance illustrés précédemment par la figure 6.9 (comportement diélectrique de la SEI), soit δ_0 et R_0 . Après 200 cycles à 60°C, la formation à 60°C induit des variations spatiales plus importantes qu'une formation à 25°C, pour les deux paramètres δ et R . En effet, avec une formation à 60°C, la résistance de la SEI peut varier d'un facteur 3 et son épaisseur peut varier d'un facteur 6, alors qu'avec une formation à 25°C, les deux paramètres ne varient pas plus de 10%. L'épaisseur δ de la SEI et sa résistance R ne varient pas de la même manière (notamment en regardant les deux courbes pour les positions 4 à 6) car les mesures d'impédance prennent en compte toutes les modifications subies par les électrodes de graphite au cours du cyclage : modification chimique et épaissement de la SEI, incorporation de Fe par cross-talking, dégradation structurale du graphite, perte de matière active, modification de la surface active et de la taille des particules/grains.

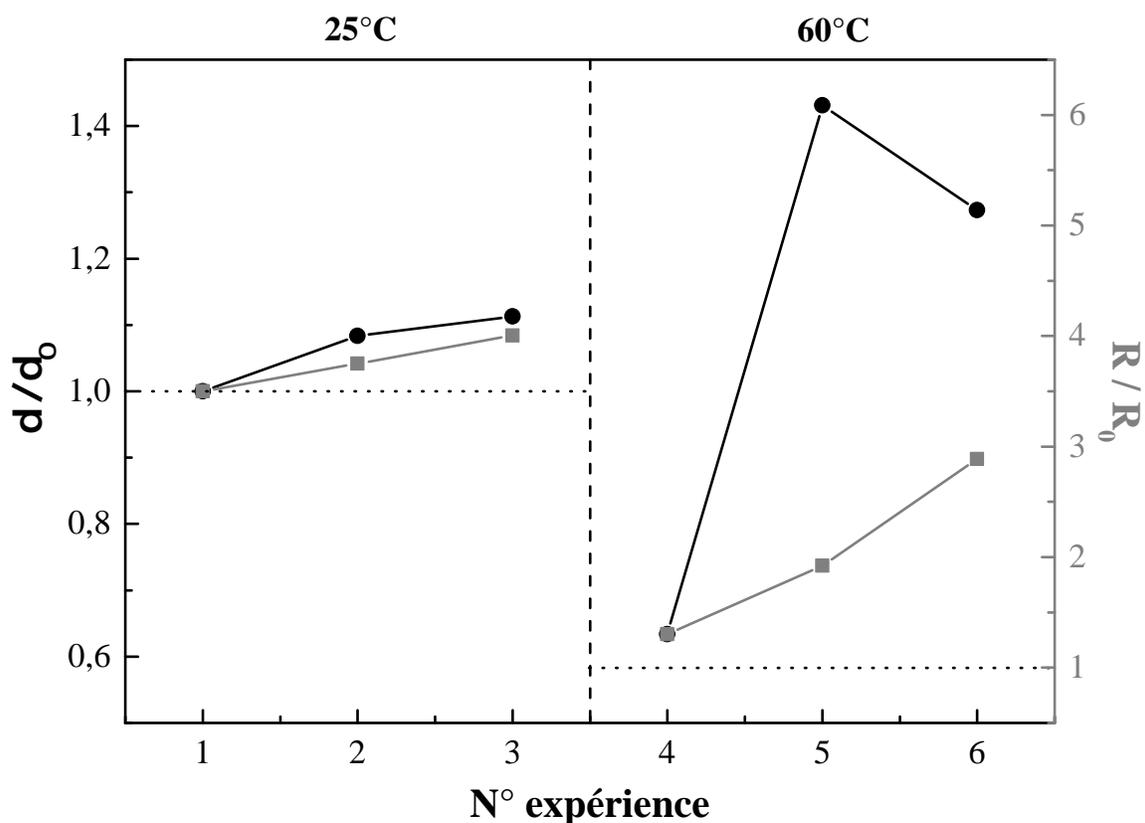


FIGURE 6.10 – Comparaison relative des paramètres δ et R (respectivement épaisseur et résistance de la SEI) extraits des spectres d'impédance obtenus par SPM, pour la constante de temps aux hautes fréquences (comportement diélectrique de la SEI). Trois positions sont étudiées via des mesures réalisées sur électrodes de graphite après 200 cycles à 60°C, après formation à 25°C (expériences 1 à 3) et à 60°C (expériences 4 à 6).

Conclusions et perspectives

Les travaux de cette thèse ont porté sur le vieillissement des accumulateurs Li-ion avec pour électrode positive le LFP et pour électrode négative le graphite. Les deux matériaux ont été caractérisés par différentes techniques et en particulier par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce couple très intéressant pour des applications de transports comme batterie pour véhicules électriques doit faire face à une dégradation accélérée à cause du phénomène de cross-talking. La compréhension de ce phénomène et ses conséquences sur les matériaux est donc nécessaire pour pouvoir, par la suite, réduire son effet voire le supprimer, et préserver le bon fonctionnement de la batterie. Même si les accumulateurs au format bouton exacerbent les mécanismes de dégradation, ces derniers sont multiples et présents dans les batteries commerciales.

Dans un premier temps, une analyse bibliographique a permis d'appréhender les nombreux travaux réalisés par la communauté scientifique sur les batteries Li-ion. Des matériaux toujours plus performants sont élaborés en fonction des applications visées. Leurs vieillissements sont étudiés par différentes méthodes et des modèles et mécanismes sont proposés pour chacun d'entre eux. Le cross-talking est un phénomène très problématique de manière générale et pas uniquement pour le système LFP/C_{gr}. Il convient donc d'étudier son comportement pour l'appréhender le mieux possible. Les mécanismes de dégradation par effet cross-talking sur les matériaux ont été étudiés par différents auteurs qui s'accordent sur certaines étapes de ce phénomène. Les matériaux peuvent être responsables des dégradations de certaines propriétés des batteries mais c'est le graphite qui est touché par le cross-talking, via la SEI, et qui est responsable de la perte graduelle de capacité. Il peut également subir des dommages structuraux, contrairement au LFP.

Une seconde partie a été consacrée à la compréhension et la modélisation de l'impédance appliquée aux matériaux poreux de batteries Li-ion. Le modèle TLM semble être le plus fidèle aux phénomènes et caractéristiques physico-chimiques des matériaux d'électrodes. En revanche, les hypothèses changent de la négative à la positive. Ces modèles servent à ajuster les signaux d'impédance globale des électrodes et en tirer les différents paramètres physico-chimiques qui ont été analysés en détails dans les chapitres suivants.

Dans un second temps, des expériences sur différents types de batteries ont permis d'isoler et d'identifier les signaux d'impédance propres à chaque électrode grâce à leurs évolutions en fonction de la température et de la pression. Les constantes de temps observées ont également été attribuées à des processus bien spécifiques. Pour le LFP, le contact LFP/collecteur est prépondérant en terme d'impédance, aux hautes et moyennes fréquences lorsqu'il s'agit d'un collecteur

en aluminium simple. La constante de temps est associée à la double couche à l'interface électrolyte/collecteur et une contribution capacitive du film passif AlF_3 existe. Lorsque ce contact est amélioré, la constante de temps aux moyennes fréquences peut être observée et est attribuée à la diffusion ambipolaire du Li et du polaron de l'électron qui réduit et oxyde simultanément les atomes de Fe du LFP. Pour le graphite, une seule constante de temps est observée et est associée à la désolvatation du Li^+ et sa diffusion dans la SEI. Ce processus est altéré par cross-talking dès les premiers cycles de formation. En effet, les SEI formées sous effet du cross-talking par le LFP sont plus stables et moins épaisses que lorsqu'elles sont formées face à du Li métal. Notamment, la barrière énergétique à franchir pour le Li^+ est plus élevée lorsque du Fe est incorporée dans la SEI.

Ensuite, les différents vieillissements réalisés par cyclages de boutons complets LFP/ C_{gr} confirment la perte linéaire de capacité réversible à cause du cross-talking. Les boutons perdent un peu moins de 50% de leur capacité initiale, au bout de 200 cycles à C/5. Une température de formation de 60°C permet de limiter cette perte mais cycliser à 60°C n'accélère pas le vieillissement de manière significative. L'électrode de graphite est dégradée et ce, plus les températures de formation et de cyclage sont élevées. Cette observation est cohérente avec les concentrations de Fe retrouvées sur le graphite et sa SEI, par analyse post-mortem. Les processus de désolvatation du Li^+ et de sa diffusion dans la SEI s'en retrouvent d'autant plus affectés que les températures de formation et de cyclage sont élevées. La dissolution du Fe semble détectée par réduction forcée sur grille dès la mise en solution du LFP, ce qui conforte l'observation de la modification de la SEI dès sa formation.

Enfin, des mesures locales par microélectrode à cavité permettent d'obtenir les caractéristiques électrochimiques des matériaux purs de LFP et de graphite. Aussi, ces analyses montrent qu'à cette échelle nanométrique, la diffusion ambipolaire au sein des particules de LFP dépend de leurs compositions, et donc qu'elles soient en cours de lithiation ou de délithiation. Des hétérogénéités de fonctionnement sont également observées sur électrodes de graphite vieilles.

Les perspectives ouvertes par ces travaux peuvent être déclinées selon plusieurs axes :

La modélisation de l'impédance par les expressions analytiques présentées au chapitre 2 peut être affinée pour retranscrire les processus mis en évidence au chapitre 4, pour le LFP comme pour le graphite. Ces modèles permettront, à terme, de prévoir le comportement en impédance de batteries basées sur le système LFP/ C_{gr} et d'en ajuster les paramètres physico-chimiques.

Afin de permettre une étude de l'évolution de l'impédance du graphite (qui est la cible du cross-talking) au cours du cyclage et donc pour pouvoir suivre son état ainsi que celui de la SEI, des cyclages seront nécessaires où le contact LFP/collecteur est grandement amélioré. Par exemple, un revêtement de carbone sur l'aluminium pourra être envisagé, comme mentionné dans le chapitre 5.

Le système de microélectrode à cavité devra être perfectionné afin de pouvoir être capable de réaliser des cyclages de poudres de matériaux purs LFP et graphite de manière stable. La quantité de matière devra être confinée au mieux pour assurer sa stabilité dans la cavité. Des systèmes de microélectrodes à cavité pour intégration dans les accumulateurs boutons pourront être perfectionnés pour peut-être pallier ce problème.

Des analyses électrochimiques locales peuvent être effectuées, après perfectionnement des mon-

tages et systèmes déjà mis en place, l'objectif étant de rendre compte des hétérogénéités de structure et composition en surface voire en profondeur du film d'électrode, notamment après vieillissement accéléré.

Afin de réduire l'effet du cross-talking, des méthodes de synthèse du LFP peuvent être optimisées. En diminuant la quantité d'impuretés à sa surface ou incorporées dans sa structure, la dissolution du Fe peut être minimisée. De plus, des revêtements des particules du LFP peuvent également empêcher le Fe de se dissoudre dans l'électrolyte. Au sein de l'accumulateur commercial, des pièges des ions Fe^{2+} tels qu'une grille polarisée ne sont pas envisageables (perte de compacité de la cellule et donc baisses des densités volumiques et massiques d'énergies, nécessité d'un dispositif supplémentaire pour la polarisation). En revanche, des séparateurs fonctionnalisés par des groupements chimiques adéquats pourraient capter les ions Fe(II) en provenance du LFP et ainsi empêcher la pollution de la SEI et de la structure du graphite.

Bibliographie

- [1] L'Agence Internationale de l'Énergie, "Key world energy statistics." https://webstore.iea.org/download/direct/2291?fileName=Key_World_2018.pdf. Site internet visité et document PDF téléchargé le 23/08/2019.
- [2] M. Li, J. Lu, Z. Chen, and K. Amine, "30 years of lithium-ion batteries," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 33, p. 1800561, 2018.
- [3] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials : present and future," *Materials today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.
- [4] L. Dominique and D. François, *Le stockage de l'énergie dans le monde des transports*. EDP Sciences, 2014. 978-2-75-98-1075-8.
- [5] P. Liu, J. Wang, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, J. Musser, and P. Finamore, "Aging mechanisms of LiFePO₄ batteries deduced by electrochemical and structural analyses," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 157, no. 4, pp. A499–A507, 2010.
- [6] W. Song and J. Chen, "Understanding the energy storage principles of nanomaterials in lithium-ion battery," in *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion*, pp. 61–104, Springer, 2019.
- [7] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries," *Chemical reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–4418, 2004.
- [8] T. Momma, H. Nara, and T. Osaka, "Applications – portable | micro hybrid power system : Fuel cells/capacitors," *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 1–12, 2009.
- [9] M. S. Whittingham, "Electrointercalation in transition-metal disulphides," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 9, pp. 328–329, 1974.
- [10] M. S. Whittingham, "Electrical energy storage and intercalation chemistry," *Science*, vol. 192, no. 4244, pp. 1126–1127, 1976.
- [11] M. S. Whittingham, "Lithium batteries and cathode materials," *Chemical reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4271–4302, 2004.
- [12] D. W. Murphy and F. A. Trumbore, "The chemistry of TiS₃ and NbSe₃ cathodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 123, no. 7, pp. 960–964, 1976.

-
- [13] N. Godshall, I. Raistrick, and R. Huggins, "Thermodynamic investigations of ternary lithium-transition metal-oxygen cathode materials," *Materials Research Bulletin*, vol. 15, no. 5, pp. 561–570, 1980.
- [14] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, and J. B. Goodenough, " Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$) : A new cathode material for batteries of high energy density," *Materials Research Bulletin*, vol. 15, no. 6, pp. 783–789, 1980.
- [15] G. Amatucci, J. Tarascon, and L. Klein, " CoO_2 , the end member of the Li_xCoO_2 solid solution," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 3, pp. 1114–1123, 1996.
- [16] C. J. Orendorff and D. H. Doughty, "Lithium ion battery safety," *The Electrochemical Society Interface*, vol. 21, no. 2, pp. 35–35, 2012.
- [17] J. Dahn, E. Fuller, M. Obrovac, and U. Von Sacken, "Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and λ - MnO_2 and consequences for the safety of li-ion cells," *Solid State Ionics*, vol. 69, no. 3-4, pp. 265–270, 1994.
- [18] L. D. Dyer, B. S. Borie Jr, and G. P. Smith, "Alkali metal-nickel oxides of the type MNiO_2 ," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, no. 6, pp. 1499–1503, 1954.
- [19] M. Thomas, W. David, J. B. Goodenough, and P. Groves, "Synthesis and structural characterization of the normal spinel $\text{Li}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$," *Materials research bulletin*, vol. 20, no. 10, pp. 1137–1146, 1985.
- [20] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, and J.-i. Yamaki, "Thermal behavior of $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ and the decomposition mechanism," *Solid State Ionics*, vol. 109, no. 3-4, pp. 295–302, 1998.
- [21] A. Rougier, P. Gravereau, and C. Delmas, "Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ electrode materials : Structural, magnetic, and electrochemical studies," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 4, pp. 1168–1175, 1996.
- [22] P. Kalyani and N. Kalaiselvi, "Various aspects of LiNiO_2 chemistry : A review," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, no. 6, p. 689, 2005.
- [23] C. Chen, J. Liu, M. Stoll, G. Henriksen, D. Vissers, and K. Amine, "Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries," *Journal of power Sources*, vol. 128, no. 2, pp. 278–285, 2004.
- [24] A. R. Armstrong and P. G. Bruce, "Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 381, no. 6582, p. 499, 1996.
- [25] M. Gu, I. Belharouak, J. Zheng, H. Wu, J. Xiao, A. Genc, K. Amine, S. Thevuthasan, D. R. Baer, J.-G. Zhang, *et al.*, "Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in li-ion batteries," *ACS nano*, vol. 7, no. 1, pp. 760–767, 2012.
- [26] J. Tu, X. Zhao, G. Cao, D. Zhuang, T. Zhu, and J. Tu, "Enhanced cycling stability of LiMn_2O_4 by surface modification with melting impregnation method," *Electrochimica acta*, vol. 51, no. 28, pp. 6456–6462, 2006.

- [27] A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre, and J.-M. Tarascon, "Self-discharge of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ Li-ion cells in their discharged state understanding by means of three-electrode measurements," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, no. 1, pp. 194–209, 1998.
- [28] A. Du Pasquier, A. Blyr, P. Courjal, D. Larcher, G. Amatucci, B. Gerand, and J.-M. Tarascon, "Mechanism for limited 55°C storage performance of $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, no. 2, pp. 428–436, 1999.
- [29] M. Thackeray, W. David, P. Bruce, and J. B. Goodenough, "Lithium insertion into manganese spinels," *Materials Research Bulletin*, vol. 18, no. 4, pp. 461–472, 1983.
- [30] J. Zheng, S. Myeong, W. Cho, P. Yan, J. Xiao, C. Wang, J. Cho, and J.-G. Zhang, "Li-and Mn-rich cathode materials : Challenges to commercialization," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 6, p. 1601284, 2017.
- [31] Q. Xiao, B. Li, F. Dai, L. Yang, and M. Cai, *Electrochemical Energy : Advanced Materials and Technologies*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2015.
- [32] K. Kang, Y. S. Meng, J. Bréger, C. P. Grey, and G. Ceder, "Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries," *Science*, vol. 311, no. 5763, pp. 977–980, 2006.
- [33] M. M. Thackeray, C. S. Johnson, K. Amine, and J. Kim, "Lithium metal oxide electrodes for lithium cells and batteries," Jan. 13 2004. US Patent 6,677,082.
- [34] H. Ren, Y. Huang, Y. Wang, Z. Li, P. Cai, Z. Peng, and Y. Zhou, "Effects of different carbonate precipitators on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ morphology and electrochemical performance," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 117, no. 1, pp. 41–45, 2009.
- [35] B. Hwang, Y. Tsai, D. Carlier, and G. Ceder, "A combined computational/experimental study on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$," *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 19, pp. 3676–3682, 2003.
- [36] Y. Wei, J. Zheng, S. Cui, X. Song, Y. Su, W. Deng, Z. Wu, X. Wang, W. Wang, M. Rao, *et al.*, "Kinetics tuning of Li-ion diffusion in layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 26, pp. 8364–8367, 2015.
- [37] T. Ohzuku and Y. Makimura, "Layered lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries," *Chemistry Letters*, vol. 30, no. 7, pp. 642–643, 2001.
- [38] Z. Mao, M. Farkhondeh, M. Pritzker, M. Fowler, and Z. Chen, "Multi-particle model for a commercial blended lithium-ion electrode," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 3, pp. A458–A469, 2016.
- [39] Z. Li, N. A. Chernova, M. Roppolo, S. Upreti, C. Petersburg, F. M. Alamgir, and M. S. Whittingham, "Comparative study of the capacity and rate capability of $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ ($y = 0.5, 0.45, 0.4, 0.33$)," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 158, no. 5, pp. A516–A522, 2011.

- [40] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, and H. A. Gasteiger, "Oxygen release and its effect on the cycling stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) cathode materials for Li-ion batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 7, pp. A1361–A1377, 2017.
- [41] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, "Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries," *Journal of power sources*, vol. 233, pp. 121–130, 2013.
- [42] S.-M. Bak, E. Hu, Y. Zhou, X. Yu, S. D. Senanayake, S.-J. Cho, K.-B. Kim, K. Y. Chung, X.-Q. Yang, and K.-W. Nam, "Structural changes and thermal stability of charged $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ cathode materials studied by combined in situ time-resolved XRD and mass spectroscopy," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 24, pp. 22594–22601, 2014.
- [43] Z. Chen, Y. Qin, K. Amine, and Y.-K. Sun, "Role of surface coating on cathode materials for lithium-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 36, pp. 7606–7612, 2010.
- [44] Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, and K. Amine, "Synthesis of spherical nano-to microscale core-shell particles $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{1-x}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x]\text{O}_2$ and their applications to lithium batteries," *Chemistry of materials*, vol. 18, no. 22, pp. 5159–5163, 2006.
- [45] K. K. Lee, W. S. Yoon, K. B. Kim, K. Y. Lee, and S. T. Hong, "Characterization of $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}$) as a cathode material for lithium secondary batteries," *Journal of power sources*, vol. 97, pp. 308–312, 2001.
- [46] I. Bloom, S. A. Jones, V. S. Battaglia, G. L. Henriksen, J. P. Christophersen, R. B. Wright, C. D. Ho, J. R. Belt, and C. G. Motloch, "Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells," *Journal of power sources*, vol. 124, no. 2, pp. 538–550, 2003.
- [47] Y. Itou and Y. Ukyo, "Performance of LiNiCoO_2 materials for advanced lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 146, no. 1-2, pp. 39–44, 2005.
- [48] P. Oh, B. Song, W. Li, and A. Manthiram, "Overcoming the chemical instability on exposure to air of Ni-rich layered oxide cathodes by coating with spinel $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 16, pp. 5839–5841, 2016.
- [49] W. Liu, P. Oh, X. Liu, M.-J. Lee, W. Cho, S. Chae, Y. Kim, and J. Cho, "Nickel-rich layered lithium transition-metal oxide for high-energy lithium-ion batteries," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 15, pp. 4440–4457, 2015.
- [50] P. Hou, H. Zhang, X. Deng, X. Xu, and L. Zhang, "Stabilizing the electrode/electrolyte interface of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ through tailoring aluminum distribution in microspheres as long-life, high-rate, and safe cathode for lithium-ion batteries," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 35, pp. 29643–29653, 2017.
- [51] S. Albrecht, J. K umpers, M. Krufft, S. Malcus, C. Vogler, M. Wahl, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Electrochemical and thermal behavior of aluminum-and magnesium-doped spherical lithium nickel cobalt mixed oxides $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ ($M = \text{Al}, \text{Mg}$)," *Journal of power sources*, vol. 119, pp. 178–183, 2003.

- [52] Y. Sakurai, H. Arai, S. Okada, and J.-i. Yamaki, “Low temperature synthesis and electrochemical characteristics of LiFeO_2 cathodes,” *Journal of power sources*, vol. 68, no. 2, pp. 711–715, 1997.
- [53] A. Manthiram and J. B. Goodenough, “Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ frameworks,” *Journal of Power Sources*, vol. 26, no. 3-4, pp. 403–408, 1989.
- [54] K. Nanjundaswamy, A. Padhi, J. Goodenough, S. Okada, H. Ohtsuka, H. Arai, and J. Yamaki, “Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of nasicon-related-3D framework compounds,” *Solid State Ionics*, vol. 92, no. 1-2, pp. 1–10, 1996.
- [55] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, “Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries,” *Journal of the electrochemical society*, vol. 144, no. 4, pp. 1188–1194, 1997.
- [56] A. Padhi, K. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, and J. B. Goodenough, “Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 5, pp. 1609–1613, 1997.
- [57] A. Yamada, S.-C. Chung, and K. Hinokuma, “Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes,” *Journal of the electrochemical society*, vol. 148, no. 3, pp. A224–A229, 2001.
- [58] M. Tran, D. Banister, J. D. Bishop, and M. D. McCulloch, “Realizing the electric-vehicle revolution,” *Nature climate change*, vol. 2, no. 5, p. 328, 2012.
- [59] F. Mwasilu, J. J. Justo, E.-K. Kim, T. D. Do, and J.-W. Jung, “Electric vehicles and smart grid interaction : A review on vehicle to grid and renewable energy sources integration,” *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 34, pp. 501–516, 2014.
- [60] C. Pillot, “The rechargeable battery market and main trends 2016–2025,” in *Presentation at 33rd Annual International Battery Seminar & Exhibit*, vol. 20, (Fort Lauderdale, Florida, USA), March 20th, 2017.
- [61] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, and J.-G. Zhang, “Lithium metal anodes for rechargeable batteries,” *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 2, pp. 513–537, 2014.
- [62] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, and Q. Zhang, “Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries : a review,” *Chemical reviews*, vol. 117, no. 15, pp. 10403–10473, 2017.
- [63] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, and H. Teller, “A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions,” *Solid state ionics*, vol. 148, no. 3-4, pp. 405–416, 2002.
- [64] E. Peled, “The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, no. 12, pp. 2047–2051, 1979.
- [65] C. Monroe and J. Newman, “The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 2, pp. A396–A404, 2005.

-
- [66] Y. Li, P. S. Fedkiw, and S. A. Khan, "Lithium/ V_6O_{13} cells using silica nanoparticle-based composite electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 24, pp. 3853–3861, 2002.
- [67] M. R. Busche, P. Adelhelm, H. Sommer, H. Schneider, K. Leitner, and J. Janek, "Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates," *Journal of power sources*, vol. 259, pp. 289–299, 2014.
- [68] Y.-S. Su and A. Manthiram, "Lithium–sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer," *Nature communications*, vol. 3, p. 1166, 2012.
- [69] J. Balach, T. Jaumann, M. Klose, S. Oswald, J. Eckert, and L. Giebeler, "Mesoporous carbon interlayers with tailored pore volume as polysulfide reservoir for high-energy lithium–sulfur batteries," *the Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 9, pp. 4580–4587, 2015.
- [70] Y.-C. Chien, R. Pan, M.-T. Lee, L. Nyholm, D. Brandell, and M. J. Lacey, "Cellulose separators with integrated carbon nanotube interlayers for lithium-sulfur batteries : An investigation into the complex interplay between cell components," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 14, pp. A3235–A3241, 2019.
- [71] S. Scharner, W. Weppner, and P. Schmid-Beurmann, "Evidence of two-phase formation upon lithium insertion into the $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ spinel," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 3, pp. 857–861, 1999.
- [72] M. Wagemaker, D. R. Simon, E. M. Kelder, J. Schoonman, C. Ringpfeil, U. Haake, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, and F. M. Mulder, "A kinetic two-phase and equilibrium solid solution in spinel $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 23, pp. 3169–3173, 2006.
- [73] J.-F. Colin, V. Godbole, and P. Novák, "In situ neutron diffraction study of Li insertion in $Li_4Ti_5O_{12}$," *Electrochemistry communications*, vol. 12, no. 6, pp. 804–807, 2010.
- [74] Y.-B. He, B. Li, M. Liu, C. Zhang, W. Lv, C. Yang, J. Li, H. Du, B. Zhang, Q.-H. Yang, *et al.*, "Gassing in $Li_4Ti_5O_{12}$ -based batteries and its remedy," *Scientific reports*, vol. 2, p. 913, 2012.
- [75] X. Han, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, Y. Zheng, and Z. Li, "A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle : Aging mechanism identification," *Journal of Power Sources*, vol. 251, pp. 38–54, 2014.
- [76] J. Besenhard and H. Fritz, "Cathodic reduction of graphite in organic solutions of alkali and NR_4^+ salts," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 53, no. 2, pp. 329–333, 1974.
- [77] J. Besenhard, "The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal-and NR_4 -graphite intercalation compounds in organic electrolytes," *Carbon*, vol. 14, no. 2, pp. 111–115, 1976.
- [78] D. Chung, "Review graphite," *Journal of materials science*, vol. 37, no. 8, pp. 1475–1489, 2002.
-

- [79] D. N. Wong, D. A. Wetz, J. M. Heinzl, and A. N. Mansour, "Characterizing rapid capacity fade and impedance evolution in high rate pulsed discharged lithium iron phosphate cells for complex, high power loads," *Journal of Power Sources*, vol. 328, pp. 81–90, 2016.
- [80] K. Amine, J. Liu, and I. Belharouak, "High-temperature storage and cycling of C-LiFePO₄/graphite Li-ion cells," *Electrochemistry communications*, vol. 7, no. 7, pp. 669–673, 2005.
- [81] J. Come, P.-L. Taberna, S. Hamelet, C. Masquelier, and P. Simon, "Electrochemical kinetic study of LiFePO₄ using cavity microelectrode," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, no. 10, pp. A1090–A1093, 2011.
- [82] D.-I. Stroe, M. Swierczynski, A.-I. Stroe, S. K. Kaer, and R. Teodorescu, "Lithium-ion battery power degradation modelling by electrochemical impedance spectroscopy," *IET Renewable Power Generation*, vol. 11, no. 9, pp. 1136–1141, 2017.
- [83] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, and F. Weill, "Lithium deintercalation in LiFePO₄ nanoparticles via a domino-cascademodel," in *Materials For Sustainable Energy : A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, pp. 180–186, World Scientific, 2011.
- [84] V. Srinivasan and J. Newman, "Discharge model for the lithium iron-phosphate electrode," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, no. 10, pp. A1517–A1529, 2004.
- [85] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, and J. M. Tarascon, "Study of the LiFePO₄/FePO₄ two-phase system by high-resolution electron energy loss spectroscopy," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 23, pp. 5520–5529, 2006.
- [86] R. Scipioni, P. S. Jørgensen, C. Graves, J. Hjelm, and S. H. Jensen, "A physically-based equivalent circuit model for the impedance of a LiFePO₄/graphite 26650 cylindrical cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 9, pp. A2017–A2030, 2017.
- [87] P. Bai and M. Z. Bazant, "Charge transfer kinetics at the solid–solid interface in porous electrodes," *Nature communications*, vol. 5, p. 3585, 2014.
- [88] T. Maxisch, F. Zhou, and G. Ceder, "Ab initio study of the migration of small polarons in olivine Li_xFePO₄ and their association with lithium ions and vacancies," *Physical review B*, vol. 73, no. 10, p. 104301, 2006.
- [89] R. Amin, J. Maier, P. Balaya, D. Chen, and C. Lin, "Ionic and electronic transport in single crystalline LiFePO₄ grown by optical floating zone technique," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 27-32, pp. 1683–1687, 2008.
- [90] J. Li, W. Yao, S. Martin, and D. Vaknin, "Lithium ion conductivity in single crystal LiFePO₄," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 35-36, pp. 2016–2019, 2008.
- [91] C. Zhu, K. Weichert, and J. Maier, "Electronic conductivity and defect chemistry of heterosite FePO₄," *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 10, pp. 1917–1921, 2011.

-
- [92] K. Striebel, J. Shim, A. Sierra, H. Yang, X. Song, R. Kostecki, and K. McCarthy, "The development of low cost LiFePO_4 -based high power lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 146, no. 1-2, pp. 33–38, 2005.
- [93] W. L. Wang, E. M. Jin, and H.-B. Gu, "Electrochemical performance of lithium iron phosphate by adding graphite nanofiber for lithium ion batteries," *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, vol. 13, no. 3, pp. 121–124, 2012.
- [94] P. P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, and M. Pasquali, "Long-term cyclability of nanostructured LiFePO_4 ," *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 28, pp. 4205–4211, 2003.
- [95] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, and C. Masquelier, "Size effects on carbon-free LiFePO_4 powders the key to superior energy density," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 9, no. 7, pp. A352–A355, 2006.
- [96] S. Eliseeva, R. Apraksin, E. Tolstopjatova, and V. Kondratiev, "Electrochemical impedance spectroscopy characterization of LiFePO_4 cathode material with carboxymethylcellulose and poly-3,4-ethylenedioxythiophene/polystyrene sulfonate," *Electrochimica Acta*, vol. 227, pp. 357–366, 2017.
- [97] Z. Xu, L. Gao, Y. Liu, and L. Li, "Recent developments in the doped LiFePO_4 cathode materials for power lithium ion batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 13, pp. A2600–A2610, 2016.
- [98] Y. Takahashi, A. Kumatani, H. Munakata, H. Inomata, K. Ito, K. Ino, H. Shiku, P. R. Unwin, Y. E. Korchev, K. Kanamura, *et al.*, "Nanoscale visualization of redox activity at lithium-ion battery cathodes," *Nature communications*, vol. 5, p. 5450, 2014.
- [99] M. Lohrengel, C. Rosenkranz, I. Klüppel, A. Moehring, H. Bettermann, B. Van den Bossche, and J. Deconinck, "A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 17-18, pp. 2863–2870, 2004.
- [100] T. Suter and H. Böhni, "A new microelectrochemical method to study pit initiation on stainless steels," *Electrochimica Acta*, vol. 42, no. 20-22, pp. 3275–3280, 1997.
- [101] M. E. Snowden, M. Dayeh, N. A. Payne, S. Gervais, J. Mauzeroll, and S. B. Schougaard, "Measurement on isolated lithium iron phosphate particles reveals heterogeneity in material properties distribution," *Journal of Power Sources*, vol. 325, pp. 682–689, 2016.
- [102] J. O. Besenhard and H. P. Fritz, "The electrochemistry of black carbons," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 22, no. 12, pp. 950–975, 1983.
- [103] X. Song, K. Kinoshita, and T. Tran, "Microstructural characterization of lithiated graphite," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 6, pp. L120–L123, 1996.
- [104] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak, "Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries," *Advanced materials*, vol. 10, no. 10, pp. 725–763, 1998.
- [105] N. Bartlett and B. McQuillan, *Graphite chemistry*. 1981. LBNL Report : LBL-13751. Retrieved from <https://escholarship.org/uc/item/4ff791cj>.
-

- [106] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, and R. Kostecki, "Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3655–3660, 2010.
- [107] D. Billaud, F. Henry, M. Lelaurain, and P. Willmann, "Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 57, no. 6-8, pp. 775–781, 1996.
- [108] D. Allart, M. Montaru, and H. Gualous, "Model of lithium intercalation into graphite by potentiometric analysis with equilibrium and entropy change curves of graphite electrode," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 2, pp. A380–A387, 2018.
- [109] M. Levi, C. Wang, J. Gnanaraj, and D. Aurbach, "Electrochemical behavior of graphite anode at elevated temperatures in organic carbonate solutions," *Journal of power sources*, vol. 119, pp. 538–542, 2003.
- [110] Y. Zheng, Y.-B. He, K. Qian, B. Li, X. Wang, J. Li, S. W. Chiang, C. Miao, F. Kang, and J. Zhang, "Deterioration of lithium iron phosphate/graphite power batteries under high-rate discharge cycling," *Electrochimica Acta*, vol. 176, pp. 270–279, 2015.
- [111] A. Tahmasbi, T. Kadyk, and M. Eikerling, "Statistical physics-based model of solid electrolyte interphase growth in lithium ion batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 6, pp. A1307–A1313, 2017.
- [112] E. Peled and S. Menkin, "SEI : past, present and future," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 7, pp. A1703–A1719, 2017.
- [113] E. Peled, D. Golodnitsky, and J. Penciner, *The Anode/Electrolyte Interface*. Wiley Online Library, 1998.
- [114] F. A. Soto, Y. Ma, J. M. Martinez de la Hoz, J. M. Seminario, and P. B. Balbuena, "Formation and growth mechanisms of solid-electrolyte interphase layers in rechargeable batteries," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 23, pp. 7990–8000, 2015.
- [115] D. Aurbach, *Nonaqueous electrochemistry*. Ramat-Gan, Israel : Marcel Dekker, Inc., 1999.
- [116] E. Peled, D. B. Tow, A. Merson, A. Gladkich, L. Burstein, and D. Golodnitsky, "Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG-TOF SIMS and XPS studies," *Journal of power sources*, vol. 97, pp. 52–57, 2001.
- [117] E. Peled, D. B. Tow, A. Merson, and L. Burstein, "Microphase structure of SEI on HOPG," *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 3, no. 4, pp. 319–326, 2000.
- [118] D. Aurbach, M. Moshkovich, Y. Cohen, and A. Schechter, "The study of surface film formation on noble-metal electrodes in alkyl carbonates/Li salt solutions, using simultaneous in situ AFM, EQCM, FTIR, and EIS," *Langmuir*, vol. 15, no. 8, pp. 2947–2960, 1999.
- [119] M. Moshkovich, Y. Gofer, and D. Aurbach, "Investigation of the electrochemical windows of aprotic alkali metal (Li, Na, K) salt solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 4, pp. E155–E167, 2001.

-
- [120] P. N. Cheremisinoff and F. Ellerbusch, *Carbon adsorption handbook*. Ann Arbor Science Publishers, 1978.
- [121] K. Kinoshita, *Carbon : electrochemical and physicochemical properties*. John Wiley Sons, New York, NY, 1988.
- [122] H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes*. Noyes Publications, 1994. Park Ridge, New Jersey, U.S.A.
- [123] A. Yoshino, “The birth of the lithium-ion battery,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 24, pp. 5798–5800, 2012.
- [124] R. Fong, U. Von Sacken, and J. R. Dahn, “Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, no. 7, pp. 2009–2013, 1990.
- [125] F. Joho, B. Rykart, A. Blome, P. Novák, H. Wilhelm, and M. E. Spahr, “Relation between surface properties, pore structure and first-cycle charge loss of graphite as negative electrode in lithium-ion batteries,” *Journal of power sources*, vol. 97, pp. 78–82, 2001.
- [126] J. Yamaura, Y. Ozaki, A. Morita, and A. Ohta, “High voltage, rechargeable lithium batteries using newly-developed carbon for negative electrode material,” *Journal of power sources*, vol. 43, no. 1-3, pp. 233–239, 1993.
- [127] D. L. Wood III, J. Li, and C. Daniel, “Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 275, pp. 234–242, 2015.
- [128] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, and D. L. Wood III, “The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling,” *Carbon*, vol. 105, pp. 52–76, 2016.
- [129] H. Yoshitake, *Functional Electrolytes Specially Designed for Lithium-Ion Batteries*, pp. 343–366. New York, NY : Springer New York, 2009.
- [130] A. Andersson, D. Abraham, R. Haasch, S. MacLaren, J. Liu, and K. Amine, “Surface characterization of electrodes from high power lithium-ion batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, no. 10, pp. A1358–A1369, 2002.
- [131] D. Li, D. L. Danilov, L. Gao, Y. Yang, and P. H. Notten, “Degradation mechanisms of C₆/LiFePO₄ batteries : experimental analyses of cycling-induced aging,” *Electrochimica Acta*, vol. 210, pp. 445–455, 2016.
- [132] W. Yang, Z. Wang, L. Chen, Y. Chen, L. Zhang, Y. Lin, J. Li, and Z. Huang, “Suppression of degradation for lithium iron phosphate cylindrical batteries by nano silicon surface modification,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 53, pp. 33680–33687, 2017.
- [133] S. E. Nathan Seidle, “Battery technologies.” <https://learn.sparkfun.com/tutorials/battery-technologies/all>. Site internet visité le 29/10/2019.
- [134] M. Safari and C. Delacourt, “Aging of a commercial graphite/LiFePO₄ cell,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, no. 10, pp. A1123–A1135, 2011.

- [135] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, and D. A. Howey, “Degradation diagnostics for lithium ion cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 341, pp. 373–386, 2017.
- [136] S. Solchenbach, D. Pritzl, E. J. Y. Kong, J. Landesfeind, and H. A. Gasteiger, “A gold micro-reference electrode for impedance and potential measurements in lithium ion batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 10, pp. A2265–A2272, 2016.
- [137] M. Ender, J. Illig, and E. Ivers-Tiffée, “Three-electrode setups for lithium-ion batteries I. Fem-simulation of different reference electrode designs and their implications for half-cell impedance spectra,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 2, pp. A71–A79, 2017.
- [138] J. Costard, M. Ender, M. Weiss, and E. Ivers-Tiffée, “Three-electrode setups for lithium-ion batteries II. experimental study of different reference electrode designs and their implications for half-cell impedance spectra,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 2, pp. A80–A87, 2017.
- [139] D. Juarez-Robles, C.-F. Chen, Y. Barsukov, and P. P. Mukherjee, “Impedance evolution characteristics in lithium-ion batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 4, pp. A837–A847, 2017.
- [140] F. La Mantia, C. Wessells, H. Deshazer, and Y. Cui, “Reliable reference electrodes for lithium-ion batteries,” *Electrochemistry Communications*, vol. 31, pp. 141–144, 2013.
- [141] N. Mozhzhukhina and E. J. Calvo, “Perspective—the correct assessment of standard potentials of reference electrodes in non-aqueous solution,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 12, pp. A2295–A2297, 2017.
- [142] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, vol. 48. John Wiley & Sons, 2011.
- [143] A. Lasia, “Electrochemical impedance spectroscopy and its applications,” in *Modern aspects of electrochemistry*, pp. 143–248, Springer, 2002.
- [144] R. De Levie, “Electrochemical response of porous and rough electrodes,” *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, vol. 6, pp. 329–397, 1967.
- [145] E. Frazer, “Electrochemical formation of lithium-aluminium alloys in propylene carbonate electrolytes,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 121, pp. 329–339, 1981.
- [146] M. Gaberscek, J. Moskon, B. Erjavec, R. Dominko, and J. Jamnik, “The importance of interphase contacts in Li ion electrodes : the meaning of the high-frequency impedance arc,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 11, no. 10, pp. A170–A174, 2008.
- [147] M. Stein, A. Mistry, and P. P. Mukherjee, “Mechanistic understanding of the role of evaporation in electrode processing,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 7, pp. A1616–A1627, 2017.

-
- [148] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, "Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 21, pp. 6218–6227, 2010.
- [149] G. Brug, A. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. Sluyters, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 176, no. 1-2, pp. 275–295, 1984.
- [150] T. Ma, G.-L. Xu, Y. Li, L. Wang, X. He, J. Zheng, J. Liu, M. H. Engelhard, P. Zapol, L. A. Curtiss, *et al.*, "Revisiting the corrosion of the aluminum current collector in lithium-ion batteries," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 8, no. 5, pp. 1072–1077, 2017.
- [151] A. Phahle, A. Hill, M. Ruzinsky, and J. Calderwood, "Dielectric properties of RF sputtered thin aluminium fluoride films," *Thin Solid Films*, vol. 38, no. 1, pp. 73–81, 1976.
- [152] X. Zhang and T. Devine, "Identity of passive film formed on aluminum in Li-ion battery electrolytes with LiPF_6 ," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 9, pp. B344–B351, 2006.
- [153] X. Zhang and T. Devine, "Factors that influence formation of AlF_3 passive film on aluminum in Li-ion battery electrolytes with LiPF_6 ," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 9, pp. B375–B383, 2006.
- [154] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, "Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films I. theory," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, no. 12, pp. C452–C457, 2010.
- [155] M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, "Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 4, pp. B129–B136, 2006.
- [156] T. R. Jow, J. Allen, M. Marx, K. Nechev, B. Deveney, and S. Rickman, "Electrolytes, SEI and charge discharge kinetics in Li-ion batteries," *ECS Transactions*, vol. 25, no. 36, pp. 3–12, 2010.
- [157] T. Doi, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "Pulse voltammetric and AC impedance spectroscopic studies on lithium ion transfer at an electrolyte/ $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ electrode interface," *Analytical chemistry*, vol. 77, no. 6, pp. 1696–1700, 2005.
- [158] I. Yamada, T. Abe, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, "Lithium-ion transfer at LiMn_2O_4 thin film electrode prepared by pulsed LASER deposition," *Electrochemistry communications*, vol. 5, no. 6, pp. 502–505, 2003.
- [159] I. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "Lithium-ion transfer on a Li_xCoO_2 thin film electrode prepared by pulsed LASER deposition—effect of orientation," *Journal of Power Sources*, vol. 172, no. 2, pp. 933–937, 2007.
- [160] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, and C. Masquelier, "Toward understanding of electrical limitations (electronic, ionic) in

-
- LiMPO₄ (M = Fe, Mn) electrode materials,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 5, pp. A913–A921, 2005.
- [161] R. Malik, A. Abdellahi, and G. Ceder, “A critical review of the Li insertion mechanisms in LiFePO₄ electrodes,” *Journal of the electrochemical society*, vol. 160, no. 5, pp. A3179–A3197, 2013.
- [162] H. Tan and B. Fultz, “Rapid electron dynamics at Fe atoms in nanocrystalline Li_{0.5}FePO₄ studied by Mössbauer spectrometry,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 15, pp. 7787–7792, 2011.
- [163] A. Zheltikov, “Impedance spectroscopy : Theory, experiment, and applications,” *Journal of Raman Spectroscopy : An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, vol. 38, no. 1, pp. 122–122, 2007.
- [164] Y.-C. Jin and J.-G. Duh, “Kinetic study of high voltage spinel cathode material in a wide temperature range for lithium ion battery,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 4, pp. A735–A740, 2017.
- [165] K. Xu, A. von Cresce, and U. Lee, “Differentiating contributions to “ion transfer” barrier from interphasial resistance and Li⁺ desolvation at electrolyte/graphite interface,” *Langmuir*, vol. 26, no. 13, pp. 11538–11543, 2010.
- [166] K. Xu, ““charge-transfer” process at graphite/electrolyte interface and the solvation sheath structure of Li⁺ in nonaqueous electrolytes,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, no. 3, pp. A162–A167, 2007.
- [167] T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, “Solvated Li-ion transfer at interface between graphite and electrolyte,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, no. 8, pp. A1120–A1123, 2004.
- [168] Y. Lai, Z. Cao, H. Song, Z. Zhang, X. Chen, H. Lu, M. Jia, and J. Li, “Influence of Fe(II) species in electrolyte on performance of graphite anode for lithium-ion batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, no. 12, pp. A1961–A1966, 2012.

Liste des figures

1.1	Diagramme de Ragone : caractéristique puissance - énergie spécifique de différents systèmes de stockage électrochimiques et systèmes thermiques à combustion interne. ⁶	6
1.2	Vue en éclaté d'une cellule électrochimique LFP/C _{gr} . Figure inspirée des travaux de Kang Xu. ⁷	7
1.3	Proportions massiques des constituants d'une cellule LFP/C _{gr} . ⁴	8
1.4	Illustration de la structure poreuse du système compact LFP/C _{gr} .	9
1.5	Stratégies générales pour l'amélioration des performances des cellules électrochimiques Li-ion ³	12
1.6	Structures cristallines de matériaux d'électrodes positives représentatives ³	12
1.7	Relation entre capacité spécifique disponible en décharge, et stabilité thermique et rétention de capacité de divers matériaux NMC. ⁴¹	16
1.8	Niveau de Fermi du couple Fe ³⁺ /Fe ²⁺ et profils de charges/décharges pour divers phosphates	18
1.9	Parts de marché des principaux matériaux dans les batteries Li-ion en 2016 et pour 2025 ⁶⁰	19
1.10	Schéma des évènements indésirables lors de cyclages avec électrode négative en Li métallique ⁶²	20
1.11	Schéma des phénomènes de cross-talking par les navettes polysulfides ⁶⁷	21
1.12	Structure cristallographique du graphite ⁷⁸	23
1.13	Illustration du mouvement du front de diffusion de l'équilibre LiFePO ₄ /FePO ₄ ⁸⁴	25
1.14	Illustration de l'évolution du front de phase du LFP pendant lithiation/délithiation ⁸⁵	25
1.15	Structure cristallographique du graphite totalement lithié LiC ₆ ¹⁰⁴	29
1.16	Illustration de la répartition du lithium au sein des couches de graphène du graphite ¹⁰⁶	30
1.17	Profil en tension du graphite en fonction du taux de lithiation ¹⁰⁷	30
1.18	Schéma des processus ayant lieu lors de la formation de la SEI du carbone ¹¹³	34
1.19	Schéma de la composition variée d'une SEI formée sur carbone ou lithium. ¹¹³	35
1.20	Schéma de la formation de la SEI sur électrode négative en graphite ¹²⁸	38
1.21	Étapes du mécanisme de perte de capacité par cross-talking	40
1.22	Schéma du processus de cross-talking sur la SEI des particules de graphite	40
1.23	Formats classiques de cellules pour accumulateurs Li-ion ¹³³	43
1.24	Variation des courbes dE/dQ = f(Q) du graphite en fonction du cyclage ¹³¹	45

1.25	Schéma récapitulatif des différents phénomènes et sources de dégradation pouvant exister dans une cellule complète Li-ion. ¹³⁵	48
2.1	Schéma du principe de la SIE sur une courbe caractéristique courant-tension.	52
2.2	Principe et intérêt de la spectroscopie d'impédance électrochimique	53
2.3	Exemple d'un spectre d'impédance en représentation Nyquist	53
2.4	Montage à 3 électrodes en accumulateur bouton avec une électrode de référence ¹³⁸ .	56
2.5	Circuit électrique équivalent de Randles et modélisation de l'impédance faradique. .	58
2.6	Profils de concentrations de l'espèce électroactive diffusant dans un film ¹⁴³	59
2.7	Diffusion solide du Li dans les particules d'électrodes de batteries Li-ion.	60
2.8	Représentation du CEE du modèle TLM simplifié, au sein d'un pore.	62
2.9	Représentation du CEE du modèle TLM sur l'ensemble de l'électrode poreuse.	63
2.10	Représentation du CEE du modèle TLM généralisé, au sein d'un pore.	64
2.11	Diffusion linéaire du lithium en « reflective boundary » selon le modèle TLM	65
2.12	Schéma du CEE global utilisé par Scipioni et al. ⁸⁶ pour réaliser des ajustements des spectres d'impédance obtenus sur systèmes complets LFP/C _{gr}	65
2.13	Spectres d'impédance obtenus par Scipioni et al. ⁸⁶ sur systèmes complets LFP/C _{gr}	66
3.1	Processus de réalisation et de mise en forme d'une électrode.	70
3.2	Représentation a) de l'architecture des batteries LFP/C _{gr} au format cylindrique ⁸⁶ .	71
3.3	Vue en éclaté d'une pile bouton pour un système complet LFP/C _{gr}	73
3.4	Vues en éclaté d'une demi-pile et d'un bouton symétrique positifs	74
3.5	Vue en éclaté du bouton symétrique positif à 4 électrodes.....	75
3.6	Principe de la polarisation du nouveau système à 4 électrodes	76
3.7	Vue en éclaté du bouton complet avec grille en Al.....	76
3.8	Représentations topologiques des constituants de l'électrolyte quaternaire standard SLFP	77
3.9	Schéma de la cellule d'étude en microélectrode à cavité.	79
3.10	Schéma du dispositif SPM et du montage associé.	80
3.11	Montages pour mesures de résistivités transversales	83
3.12	Étapes de préparation et de vieillissement accéléré de la pile bouton	83
3.13	Séries de boutons complets LFP/C _{gr} formées et cyclées à 25°C ou à 60°C	85
3.14	Profils de potentiels du premier cycle de formation du LFP et du graphite	86
3.15	Profils de potentiels d'un cycle du LFP et du graphite, après formation	86
4.1	Spectres d'impédance de boutons symétriques LFP/LFP pour différentes températures de mesures	90
4.2	Illustration de l'électrode LFP sur son collecteur des deux contacts à l'interface ...	90
4.3	Illustration de la composition et de la morphologie de l'encre au cours du séchage ¹⁴⁷	92
4.4	CEE de la constante de temps du contact LFP/Al.....	92

4.5	Capacité électrique C_{eff} de la constante de temps associée au contact LFP/Al	94
4.6	Représentation Cole-Cole de la réponse en impédance d'un système LFP/LFP	96
4.7	Représentation d'un CPE par éléments de Voigt en série	96
4.8	CEE proposé à partir du modèle des deux contacts à l'interface électrode/collecteur	99
4.9	Résistances spécifiques à la surface de travail d'électrodes et des poudres associées .	99
4.10	Spectres d'impédance pour un bouton symétrique LFP/LFP à 4 électrodes	100
4.11	Spectres d'impédance pour un bouton symétrique classique LFP/LFP avec collecteur Al	101
4.12	Spectres d'impédance pour un système LFP/LFP à 4 électrodes avec collecteur Al-C	102
4.13	Profils du premier cycle de formation du LFP <i>vs</i> Li en demi-pile et pour deux élec- trodes LFP en bouton 4 électrodes	103
4.14	Influence de l'état de charge sur les spectres d'impédance du LFP	104
4.15	Courbes de la résistance de transfert de charge selon la loi d'Arrhenius	106
4.16	Schéma de la diffusion ambipolaire assurant le transfert de charge au sein du LFP .	107
4.17	Spectre d'impédance pour le LFP avec trois processus bien définis : contact élec- trode/collecteur, diffusion ambipolaire et diffusion dans l'électrolyte	108
4.18	Spectres d'impédance d'électrodes de graphite, après formation de la SEI	109
4.19	Spectres d'impédance d'électrodes de graphite, avant formation de la SEI	110
4.20	Histogrammes des valeurs de résistances de la constante de temps du graphite	111
4.21	Représentation des résistances ioniques de demi-cercle du graphite selon une loi d'Ar- rhenius	112
4.22	Schéma des états de l'ion Li^+ lors des processus d'intercalation à l'interface électro- lyte/graphite ¹⁶⁵	114
5.1	Courbes de charges/décharges et leurs dérivées dE/dQ en fonction de la capacité ..	118
5.2	Évolution des spectres d'impédance au cours d'un cyclage à 100 cycles de boutons complets LFP/ C_{gr} dont la formulation d'électrode est 41M	120
5.3	Exemple de profils des deux premiers cycles de formation de la SEI	121
5.4	Schéma explicatif d'une représentation statistique boxplot	122
5.5	Diagramme des séries de boutons complets LFP/ C_{gr} de formulation 30P	123
5.6	Évolution des capacités réversibles au cours de cyclages des électrodes 30P	124
5.7	Schéma du montage en bi-bouton et de la connexion au potentiostat	125
5.8	Illustration de l'effet du cross-talking sur la rétention de capacité	126
5.9	Évolution des capacités réversibles au cours de cyclages des électrodes 41M	128
5.10	Évolution des capacités réversibles au cours de cyclages des électrodes 43E	128
5.11	Évolution des spectres d'impédance sur 100 cycles d'électrodes 41M	130
5.12	Évolution des résistances de la constante de temps du contact LFP/Al au cours de cyclages des électrodes 41M	131
5.13	Évolution des résistances de la constante de temps du contact LFP/Al au cours de cyclages des électrodes 43E	131

5.14	Évolution des capacités électriques C_{eff} de la constante de temps du contact LFP/Al au cours de cyclages des électrodes 41M	133
5.15	Évolution des capacités électriques C_{eff} de la constante de temps du contact LFP/Al au cours de cyclages des électrodes 43E	133
5.16	Évolution des capacités spécifiques du graphite pour le palier de décharge de l'équilibre « 2L + 2 » au cours de cyclages des électrodes 41M	134
5.17	Évolution des capacités spécifiques du graphite pour le palier de décharge de l'équilibre « 2L + 2 » au cours de cyclages des électrodes 43E	134
5.18	Images MEB d'électrodes de LFP avant cyclage	136
5.19	Images MEB d'électrodes LFP cyclées	136
5.20	Cartographies élémentaires sur une zone d'électrode cyclée LFP de type 41M	137
5.21	Images MEB du graphite avant et après cyclage	138
5.22	Cartographies élémentaires sur une zone de graphite cyclé de type 41M	139
5.23	Concentrations de Fe redéposé sur les électrodes de graphite	140
5.24	Profils d'intensités des différents éléments constituant l'électrode négative cyclée ...	142
5.25	Profils d'intensités sous plasma Ar du fer redéposé par cross-talking sur le graphite	142
5.26	Profils d'intensités sous plasma Ar-O du fer redéposé par cross-talking sur le graphite	143
5.27	Spectres Raman du graphite (41M) avant et après 100 cycles.	144
5.28	Spectres d'impédance d'un bouton complet après cyclage	145
5.29	Énergies et enthalpies d'activation de la désolvatation du Li^+ et de sa diffusion dans la SEI, après cyclage	146
5.30	Résistance de la désolvatation de l'ion Li^+ et de sa diffusion dans la SEI, après cyclage	147
5.31	Courant de réduction traversant la grille Al polarisée à 2 V <i>vs</i> Li^+/Li	148
6.1	Voltampérogrammes de poudres de LFP P2E pur en microélectrode à cavité	152
6.2	Chronopotentiométries à C/30 de LFP P2E pur	153
6.3	Voltampérogrammes à $50 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ sur poudre de LFP P2E avant et après cycle à C/30	154
6.4	Spectres d'impédance de poudre LFP P2E avec OCP de 120 s entre charge et SIE .	156
6.5	Spectres d'impédance de poudre LFP P2E avec OCP de 1800 s entre charge et SIE	156
6.6	Voltampérogramme de poudre de graphite T13 en microélectrode à cavité	157
6.7	Voltampérogramme de poudre de graphite T13 avec collecteur de courant en Mo ..	157
6.8	Spectres d'impédance réalisés par SPM sur électrodes LFP de type 41M vieilles ...	159
6.9	Spectres d'impédance réalisés par SPM sur électrodes de graphite 41M vieilles	159
6.10	Comparaison relative des épaisseurs et résistances de la SEI	160

Liste des tableaux

3.1	Caractéristiques morphologiques et chimiques des électrodes étudiées.....	71
3.2	Composition de l'électrolyte quaternaire standard SLFP.	77
4.1	Comparaison des valeurs de capacités électriques entre C_{eff} et C_{∞} obtenues par les 3 méthodes, en fonction de la température. Exemple pour des électrodes LFP de composition 41M	98
4.2	Énergies et enthalpies d'activation calculées à partir des régressions linéaires de type Arrhenius pour la résistance de transfert de charge pour 3 boutons, et leur coefficients de régression linéaire, en fonction du SOC.	106
4.3	Valeurs de résistances (en Ω) de la constante de temps du graphite pour tous les boutons symétriques (BS) pour chaque condition de formation et chaque température de mesure d'impédance.	111
4.4	Valeurs d'enthalpies et énergies d'activation du phénomène ionique observé dans la SEI du graphite, pour les différentes conditions de formations.	113
5.1	Quantités de matières d'électrodes positives et négatives cyclées 41M et 43E.....	126
5.2	Valeurs moyennes des capacités avant et après vieillissement ainsi que le taux de perte pour tous les cyclages des électrodes 41M et 43E.....	129
5.3	Valeurs moyennes des capacités spécifiques du graphite pour le palier médian avant et après vieillissement ainsi que le taux de perte pour tous les cyclages des électrodes 41M et 43E.	135
5.4	Concentrations de Fe redéposé sur électrodes de graphite 41M et 43E déterminées par analyses XRF.....	141

Annexe

Annexe : démarche scientifique pour vieillissements accélérés (exemple d'un cyclage sur cellule LFP/C_{gr})

Conception de la pile bouton

Préparation des composants

Tous les composants des piles boutons (systèmes complets, demi-piles, boutons symétriques à 2 ou 4 électrodes, avec ou sans grille) sont rincés 2 fois au préalable dans 2 volumes distincts d'acétone. Les impuretés sont ainsi retirées et les pollutions de l'électrolyte de l'accumulateur assemblé sont minimisées.

Avant passage en boîte à gants, tous les composants sont stockés dans un four en verre BUCHI® dans lequel un vide partiel est réalisé grâce à une pompe usuelle, pendant toute une nuit. Durant cette étape, les électrodes (LFP, Li et graphite) et les composants métalliques (coupelles supérieure et inférieure, ressort et cale) sont chauffés à 110°C tandis que les séparateurs polymères et les joints plastiques sont chauffés à 60°C. Cette étape minimise les quantités d'eau, d'oxygène et d'azote introduite dans la boîte à gants et donc dans les accumulateurs, par la suite.

Les pastilles d'électrodes sont pesées (tableau A.1) après dérochage d'une partie de leur matière active pour permettre de les souder sur leurs supports respectifs. La masse totale de l'électrode permet de calculer sa capacité spécifique de stockage et son évolution au cours du cyclage.

Assemblage

Les fours BUCHI® sont introduits en boîte à gants après cycles dynamiques de vides/remplissages d'Ar des sas d'entrée. L'électrolyte est introduit en excès pour toutes les configurations des piles boutons (une quantité est expulsée lorsque la superposition de tous les éléments sauf la coupelle supérieure, est comprimée manuellement).

Les piles boutons sont ensuite scellées grâce à une presse hydraulique pilotée manuellement, avec des paramètres de pression et contre-pression optimisés pour assurer l'étanchéité tout en évitant le court-circuit entre les deux coupelles constituant le boîtier de l'accumulateur.

N° pile bouton	Masses totales des électrodes (mg)	
	négative C _{gr}	positive LFP
1	44,24	59,99
2	44,35	59,88
3	44,30	60,09
4	44,10	60,09
5	44,29	60,07
6	44,43	59,90
7	44,50	60,30
8	44,32	59,48
9	44,32	59,76
10	44,49	59,99
11	44,35	60,15
12	44,40	60,19
13	43,91	59,78
14	43,82	59,87
15	44,33	60,22
16	44,42	59,76
17	43,98	59,98
18	43,83	60,06
19	43,93	59,98
20	44,51	60,16
21	44,62	60,01
22	44,41	59,99
23	44,55	59,66
24	43,92	59,72

Tableau A.1 – Masses totales (en mg) des pastilles (18 mm de diamètre) d'électrodes positives et négatives collectées sur bobinot, de formulation 43E.

Cyclage et impédance

Après la période d'imprégnation (3 heures), les piles boutons subissent des cycles de charges/décharges via un galvanostat MPG-2 (BioLogic®) pour un cyclage simple ou via un BCS (BioLogic) pour un cyclage combiné avec des mesures d'impédance (de 10 kHz à 10 mHz). Les températures de formation et de cyclage sont fixées par air conditionné pour 25°C et par une étuve Memmert® pour 60°C.

Les études d'impédance en fonction de la température sont réalisées via un potentiostat VMP-3 (BioLogic) qui permet des mesures d'impédance à plus hautes fréquences (100 kHz - 10 mHz, ici). Les piles boutons sont placées dans une étuve Secasi® pour réaliser des enceintes thermostatées à 60, 45, 25, 10, 0, -10 puis -20°C, dans cet ordre.

Acquisition et traitement des données

Le logiciel EC-Lab® (BioLogic) est utilisé comme interface pour imposer les conditions expérimentales de potentiel et de courants mais aussi pour récupérer les données. Pour les cyclages, l'acquisition des grandeurs est effectuée toutes les 180 secondes et/ou tous les 5 mV. Pour les mesures d'impédance, l'acquisition se fait entre 6 et 8 points par décade de fréquences et selon des moyennes de 3 mesures par fréquence.

Une fois les fichiers texte (.txt) recueillis sous EC-Lab, les multiples données sont transférées et traitées rapidement sous MATLAB® selon des programmes spécifiques à chaque cyclage. Ainsi, les courbes de charges/décharges, celles d'évolution des différentes capacités spécifiques ainsi que les spectres d'impédance sont systématiquement tracées, ce qui permet une bonne vue d'ensemble des résultats.

Interprétation des données

Calculs des capacités spécifiques

La figure A.1 montre l'exemple d'une pile bouton complète LFP/C_{gr} dont la formulation correspond à la 43E, après formation des électrodes à 60°C, lors d'un cyclage à 60°C, à C/5. Le calcul du courant correspondant à un régime de C/5 (charge complète en 5 heures et décharge complète en 5 heures, soit un cycle de 10 heures) s'effectue à partir de la masse moyenne des électrodes de LFP (matériaux dont la capacité de stockage est introduite en défaut). D'après le tableau A.1, la masse moyenne des électrodes de LFP est de 59,96 mg, à laquelle on retranche la masse du collecteur d'aluminium de 10,30 mg (grammage de 4,05 mg.cm⁻², surface de 2,54 cm²). Le taux de matière active LFP + NCA étant de 0,91%, la masse de matière active positive est calculée à 45,19 mg, à laquelle il faut multiplier la capacité spécifique du matériau puis diviser par le nombre d'heures pour atteindre une (dé)charge. En considérant une capacité spécifique de 150 mAh.g⁻¹ au lieu de

170 mAh.g⁻¹ en raison de l'étape de formation de la SEI qui décale le fonctionnement du LFP par consommation irréversible de charge, le courant obtenu pour un régime de C/5 est de 1,35 mA.

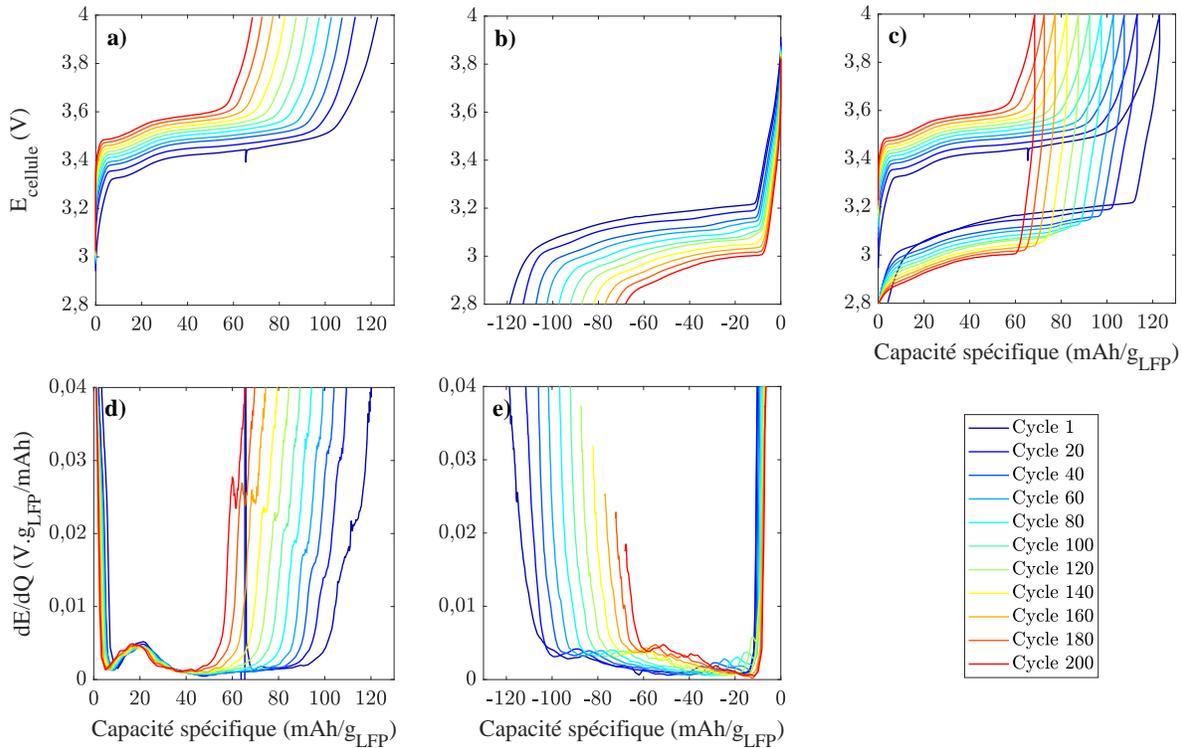


FIGURE A.1 – Courbes de charges/décharges (a,b,c) et leurs dérivées dE/dQ en fonction de la capacité (d,e), sur plusieurs cycles. Exemple de cyclage à 60°C d'un système d'électrodes LFP/C_{gr} de formulation 43E, après formation à 60°C.

Évolution des caractéristiques de l'accumulateur

Les résultats obtenus par les courbes de charges/décharges (figure A.1) renseignent sur l'évolution des capacités totales de l'accumulateur (a,b,c) et le niveau de dégradation de l'électrode de graphite (d,e). La polarisation de la cellule est également suivie au cours des cycles. Cette dernière augmente en raison de l'épaississement de la SEI, de la perte de matière active, de la dégradation structurale du graphite, de la dégradation de l'électrolyte et de la détérioration des contacts (matière active/électrolyte, électrolyte/collecteur et matière active/collecteur).