

Etude de la dynamique du lithium dans un système électrochimique Li-ion par traçage isotopique en combinant les spectrométries RMN et ToF-SIMS

Manon Berthault

► To cite this version:

Manon Berthault. Etude de la dynamique du lithium dans un système électrochimique Li-ion par traçage isotopique en combinant les spectrométries RMN et ToF-SIMS. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT: 2021GRALI034. tel-03274004

HAL Id: tel-03274004 https://theses.hal.science/tel-03274004

Submitted on 29 Jun 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Manon BERTHAULT

Thèse dirigée par **Eric DE VITO**, Ingénieur-chercheur HDR, CEA et codirigée par **Willy PORCHER**, Ingénieur-chercheur, CEA, **Thibaut GUTEL**, Ingénieur-chercheur HDR, CEA et **Michel BARDET**, Ingénieur-chercheur HDR, CEA.

préparée au sein du Laboratoire Caractérisations Avancées pour l'Energie – CEA - LITEN dans l'École Doctorale I-MEP² – Ingénierie, Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Etude de la dynamique du lithium dans un système électrochimique par traçage isotopique en combinant les spectrométries RMN et ToF-SIMS

Thèse soutenue publiquement le **25 mars 2021**, devant le jury composé de :

Monsieur Nicolas DUPRE Chargé de recherche ; IMN – CNRS, Rapporteur Monsieur Hervé MARTINEZ Professeur des universités, IPREM – Université de Pau, Rapporteur Madame Fannie ALLOIN Directrice de recherche, LEPMI – Université Grenoble Alpes, Présidente Madame Jolanta SWIATOWSKA Directrice de recherche, IRCP – CNRS, Examinatrice Monsieur Daniel LEMORDANT Professeur Émérite, Université François Rabelais de Tours, Examinateur Monsieur Eric DE VITO Ingénieur-chercheur, HDR, CEA, Directeur de thèse



Remerciements

Ce manuscrit marque la fin de trois années de travail au sein du CEA Grenoble. Avant toute chose, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien pour ce projet.

Merci à Hervé Martinez et Nicolas Dupré, qui ont accepté de se plonger dans ce manuscrit et de l'évaluer en qualité de rapporteur. Merci également à Fannie Alloin, Présidente du jury, Jolanta Światowska et Daniel Lemordant, examinateurs, pour leur intérêt sur le sujet. Je tiens à saluer l'ensemble du jury pour la discussion scientifique riche lors de la soutenance.

Cette thèse, financée par le CEA, m'a conduit à réaliser des expériences dans deux instituts : le LITEN et l'IRIG. J'ai ainsi pu utiliser les équipements des laboratoires batteries, de la plateforme de nanocaractérisation (PFNC) et ceux de la RMN. Je suis grandement reconnaissante au CEA pour cette opportunité.

Ce travail n'aurait jamais existé sans ma superbe équipe d'encadrement ! Je tiens à adresser toute ma gratitude et de profonds remerciements à chacun d'entre eux. Merci Eric d'avoir dirigé ce travail, de l'avoir poussé du début à la fin, et ce, dans la bonne humeur. Merci Willy, pour ton enthousiasme (*plus motivant que regarder Rocky*) et tes conseils. Merci Thibaut pour ta bienveillance, ta disponibilité et ton engagement (*relire toute la biblio isotopes en quelques heures, il fallait réussir*). Merci Michel de m'avoir enseigné la RMN et de me pousser à valoriser nos travaux. Je remercie également Hervé Manzanarez qui a rejoint le navire en route, pour ses nombreux conseils. Au-delà de l'aspect scientifique, c'est votre sympathie et bonne humeur qui a rendu ce projet si plaisant !

Cette thèse a été imaginée à la suite d'un stage impulsé par Eric De Vito, Daniel Lemordant et Jesús Santos-Peña. Cette collaboration a perduré pendant ma thèse et a contribué à la réussite de mes travaux. Je tiens à les en remercier vivement. Une collaboration en entrainant une autre, je souhaite également remercier Jean-Nicolas Audinot pour ses analyses de microscopie He-SIMS.

Le CEA est riche en experts et je suis reconnaissante à tous ceux qui ont permis de mener ce projet à bien. Merci aux experts de la caractérisation, qui m'ont transmis leurs connaissances et apporté leur aide : Anass Benayad, Jean-Paul Barnes, François Marc, Marc Veillerot, Nicolas Gauthier et Adrien Boulineau. Merci à ceux qui m'ont formé aux batteries Li-ion : Yvan Reynier, Elise Gutel, Côme Leys, Christophe Vincens, Sylvie Genies et bien d'autres. Je souhaite également remercier grandement Anton Buzlukov, ainsi que Pierre-Alain Bayle pour leur expertise RMN. Enfin, je tiens à saluer Sandrine Lyonnard et Frédéric Le Cras pour leurs retours sur mon travail lors du comité de suivi de thèse, en novembre 2019.

Partagée entre deux laboratoires, j'ai toujours été bien accueillie, et ce, malgré ma présence intermittente. Un grand merci à l'ensemble du L2PC et à ceux de Minatec, vous avez fait du travail un plaisir au quotidien !

Enfin je tiens à remercier chaleureusement tous mes collègues devenus amis. La fine équipe du D2A, celle du Grenoble-India, la PFNC team, la section de travail et tous mes collègues qui m'ont bien fait rire au quotidien. A mes amis de longues dates, de Paris et Bordeaux.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille, qui m'a toujours soutenue dans mes projets, ainsi que celui avec qui la vie est belle : Quentin.

Table des matières

Liste des abréviations	7
Introduction générale	9
Une demande croissante en batterie Li-ion et des innovations nécessaires	
La technologie Li-ion	
La couche de passivation, un composant clef des batteries Li-ion	
Notre étude	
Références	
Chapitre I : Etat de l'art	15
1. L'interphase d'électrolyte solide	
A. D'un point de vue thermodynamique	
B. Composition chimique et structure	
C. Formation initiale	20
D. « Respiration » de la couche	
E. Propriétés de conduction	
F. Evolution en vieillissement	
G. Conclusion	29
2. Matériaux d'électrode négative : mécanismes de lithiation/délithiation et mobilité du litl	hium 30
A. Mécansime de lithiation/délithiation	30
B. Mobilité du lithium	
C. Expansion volumique	35
D. Conclusion	35
3. Le traçage isotopique dans les batteries	
A. Notions de diffusion	38
B. Marquage du carbone (¹³ C/ ¹² C)	39
C. Marquage du lithium (⁷ Li/ ⁶ Li)	39
D. Récapitulatif	43
E. Réflexions sur le traçage isotopique	45
4. Conclusion du chapitre	
Références	
Chapitre II : Systèmes électrochimiques et développements méthodologiques	57
1. Electrodes et systèmes électrochimiques	58
A. Electrodes à base de graphite	58
B. Electrodes à base de silicium	58
2. Protocoles expérimentaux de traçage isotopique	60
A. Expérience de contact, dite « d'homogénéisation »	60
B. Expériences en cyclage	61
C. Autre expérience	62
3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)	62
A. Principe de fonctionnement	62

В.	Description du spectromètre [2], [7]	64
C.	Développement de la méthode d'analyse ToF-SIMS pour nos systèmes	66
4. Ré	sonance Magnétique Nucléaire (RMN)	
Α.	Le phénomène de résonance magnétique nucléaire	
В.	L'expérience de résonance magnétique nucléaire	
С.	Applications de la RMN du lithium à l'état solide en rotation à l'angle magique	
5. Co	nclusion	
Référen	ces	89
Chapitre II	I : Développement du traçage isotopique sur une électrode à base de graphite à l'état	délithié 91
1. Ca	ractérisation du système étudié	
Α.	Performances électrochimiques	
В.	Composition de la SEI	
2 Ft	ude du nhénomène de fractionnement isotonique	96
2. Lt.	Théorie du fractionnement isotopique [5]. [6]	
В.	Dans le graphite	
3. Et	ude du phénomène d'homogènèisation isotopique	
A.	Effet d'une mise en contact avec un electrolyte avec un enrichissement different	
В.	Influence du protocole de preparation des echantilions	101
C.		
4. Dy	namique de l'échange isotopique à l'interface SEI/électrolyte	104
Α.	Expérience de diffusion pure	104
В.	Expériences d'échange isotopique en cyclage	111
С.	Conclusion	114
Référen	ces	115
Chapitre IV	/ : Etude de la dynamique des atomes de lithium au sein d'une électrode à base de sili	cium 119
1. Ca	ractéristiques du système étudié	
Α.	Performances électrochimiques	120
В.	Imagerie électronique	122
C.	Etude de la 1ère lithiation du silicium	122
D.	Caractérisation de l'état lithié à 1000 mAh.g-1 et délithié	134
2 Ff	fets isotoniques	140
Δ	Fractionnement isotopique	140
В.	Homogénéisation isotopique du lithium	
2 5		450
3. Et	ude de la cinétique d'échange isotopique	
A.	Analyse des échanges en surface de l'électrode	150
В.	Analyse des échanges dans le volume de l'éléctrode	154
4. Co	nclusion	159
Référen	ces	160
Conclusior	n et perspectives	163
Annexes		
		-

Liste des abréviations

IAE : International Energy Agency – Agence Internationale pour l'Energie SEI : Solid Electrolyte Interphase - Interphase d'électrolyte solide ToF-SIMS : Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry - Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol RMN : Résonance Magnétique Nucélaire MAS : Magic Angle Spinning – Rotation à l'angle magique XPS : X-Ray Photo-electron Spectroscopy - Spectrométrie photoélectronique X DMC : Di-MethylCarbonate - carbonate de diméthyl ENH : électrode normale à hydrogène EC : Ethylene Carbonate - carbonate d'éthylène PC : Propylene Carbonate - carbonate de propylène EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy - Spectroscopie d'impédance électrochimique Soft-PES : Soft Photoelectron Spectroscopy – Spectroscopie photoélectronique à rayons mous HAXPES : Hard X-Ray Photo-electron Spectroscopy - Spectroscopie photoélectronique à rayons X durs FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sXAS : Soft X-Ray Absorption Spectroscopy - spectroscopie d'absorption à rayons X mous SSRM : Scanning Spreading Resistance Microscopy – Microscopie à balayage de la résistance à la propagation GITT : Galvanostatic Intermittent Titration Technique - Technique de titrage galvanostatique intermittent

STEM –EELS: Scanning Transmission Electron Microscopy -Electron Energy Loss Spectroscopy -Microscopie électronique en transmission à balayage – spectroscopie microscopie électronique en transmission

AFM : Atomic Force Microscopy - Microscope à force atomique

LIST : Luxembourg Institute of Science and Technology

Introduction générale

Une demande croissante en batterie Li-ion et des innovations nécessaires

La dépendance de la France vis-à-vis du pétrole est forte : en 2018 la consommation de produits pétroliers représentait plus de 45% de l'énergie consommée sur le territoire métropolitain, d'après l'Agence Internationale de l'Energie (IEA) (figure 1) [1]. Mais cette ressource, bien que possédant de nombreux avantages (densité d'énergie des plus élevées ~47 MJ.kg⁻¹ et 34 MJ.L⁻¹ soit 13 kWh.kg⁻¹ pour l'essence, ainsi que facilement transportable), montre aujourd'hui ses limites. Les émissions des gaz à effet de serre, conséquences directes de sa combustion, ne sont plus acceptables en cette proportion dans le contexte de lutte contre le réchauffement climatique. Par ailleurs, si l'épuisement de cette ressource est évoqué depuis un certain temps, ce n'est que récemment que des changements dans nos modes de consommation sont observés. C'est aussi une ressource dont la valeur d'achat fluctue de manière importante sur les marchés financiers [2].



Figure 1 : Consommation finale totale d'énergie par source en France [1].



Figure 2 : Consommation finale de produits pétroliers par secteur en France [1].

C'est donc naturellement que « l'amélioration des pratiques énergétiques » a été inscrite comme enjeu national et international dans le Plan Climat dont la France s'est dotée en juillet 2017 [3]. Quatre axes de mesures ont été annoncées : « la rénovation thermique », « le développement d'une mobilité propre et accessible », « l'encouragement à l'autoconsommation d'énergies renouvelables » et enfin la définition d'une « feuille de route pour l'économie circulaire ». La France, de par sa production électrique dominée par le nucléaire (78% au 31/12/2019 [1]) possède une énergie électrique qualifiée de décarbonée, ce qui explique qu'elle se tourne largement vers l'électricité dans sa transition énergétique.

Le transport est l'un des secteurs consommant le plus de produits pétroliers en France (figure 2). D'après les données de l'IEA, les déplacements routiers sont responsables d'environ trois quart des émissions de CO₂ dans ce secteur (figure 3). C'est pourquoi le développement de véhicules électriques (voiture, bus, motos, vélos, etc.) est promu, que ce soit pour les collectivités, les particuliers ou les professionnels. Cette nouvelle mobilité nécessite des moyens de stockage énergétiquement performants, économiquement viables et non émetteurs de gaz à effet de serre. Les solutions envisagées reposent sur le stockage électrochimique, via l'utilisation de l'hydrogène ou des accumulateurs. Aujourd'hui, le marché français des véhicules électriques est en pleine expansion (part de marché du véhicule électrique parmi les véhicules légers = 6,72% en 2020 vs 1,93% en 2019 [4]). Il est dominé par l'utilisation de batteries lithium ions.



Figure 3 : Émissions de CO₂ du secteur des transports par mode, prédiction établie par l'IEA selon le scénario de développement durable proposé dans son rapport « Paris https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/transport-sector-co2-emissions-by-mode-in-the-sustainable-development-scenario-2000-2030 ».

Néanmoins, la transition énergétique déployée, de même que la transition numérique qui s'opère en parallèle, ne sont pas sans conséquences à grande échelle : les nouvelles technologies pour l'électrique et le numérique nécessitent l'utilisation de matériaux critiques, qualifiés pour la plupart de stratégiques par l'Union Européenne, tels que le cobalt, le graphite, les terres rares dont la majorité est exploitée hors de l'Union Européenne (figure 4). Au-delà des aspects économique et géopolitique que cela représente, la production (extraction, séparation, purification) et l'exploitation de ces éléments nécessitent « des précautions/mesures particulières en terme de santé publique et d'environnement » comme le qualifie un rapport parlementaire du Sénat [5]. Ces mesures ne sont pas

toujours considérées dans les pays producteurs, ce qui conduit à la pollution des sols, des eaux ou de l'air [6].



Figure 4 : Pays représentant la plus grande part de l'offre mondiale de matériaux critiques [7].

En résumé, le stockage électrochimique contribue aujourd'hui à réduire la dépendance au pétrole ainsi qu'à l'amélioration du bilan carbone français. Cependant, le développement accru de batteries ou des piles à combustible met en exergue les faiblesses de ces technologies. Pour poursuivre leur développement, il est indispensable d'améliorer les dispositifs, les procédés de production, de mise en forme et de recyclage et leur intégration. Les scientifiques et ingénieurs cherchent donc des solutions techniques innovantes permettant de répondre à ces enjeux, avec déjà une diminution du coût de 90% entre 2010 et 2020 rapporté au kWh des cellules.

La technologie Li-ion

Depuis leur arrivée sur le marché en 1991, les accumulateurs Li-ion sont utilisés dans de nombreux domaines tels que les télécommunications, le transport ou le spatial. Les cellules classiquement commercialisées comprennent une anode de graphite dont la capacité spécifique associée est de 372 mAh.g⁻¹. Mais depuis une dizaine d'années, les études se concentrent entre autre sur le silicium, matériau prometteur qui forme un alliage avec le lithium et présente une capacité spécifique est de 3580 mAh.g⁻¹.

La couche de passivation, un composant clef des batteries Li-ion

Les performances des accumulateurs Li-ion diminuent tout au long leur vie, que ce soit en fonctionnement ou au repos. Une première perte de capacité est associée au premier cycle, puis d'autres pertes apparaissent sur le long terme. La première perte de capacité est souvent associée à la création d'une couche de passivation en surface de l'anode, appelée « Interphase d'Electrolyte Solide » (SEI). Il s'agit de la décomposition de l'électrolyte lors de l'abaissement du potentiel de l'électrode négative en dessous de 1V vs Li⁺/Li piégeant ainsi irréversiblement des ions lithium, pourtant vecteur d'énergie. Cette première perte de capacité est de l'ordre de 6 à 11% dans le cas d'une électrode de graphite, mais pour le silicium elle peut être de l'ordre de 20%. La stabilité de cette couche est également un facteur déterminant pour la durée de vie de la cellule, ainsi que pour la sécurité [8]. Les premiers cycles électrochimiques réalisés dans un accumulateur Li-ion sont essentiels

pour le bon fonctionnement futur de la cellule. Ils sont réalisés dans les usines de production et sont souvent nommés « cycles de formation », en référence à l'attention particulière portée pour assurer la création d'une couche de SEI stable, aux propriétés souhaitées. Ces cycles s'opèrent à des vitesses de charge faibles et des températures élevées. Cela peut prendre 1 à 3 semaines et représente donc un coût temporel et financier non négligeable pour le fabricant. La compréhension fine des phénomènes agissant lors de ces cycles est une première étape pour l'optimisation de ces phases industrielles.

Notre étude

L'approche développée dans ce manuscrit traite de l'utilisation du traçage isotopique pour l'étude de la mobilité du lithium dans la SEI et dans des anodes à base de graphite ou à base de de silicium. Pour cela, une partie de l'accumulateur (en particulier la SEI) est marquée par l'un des deux isotopes naturels du Li, tandis que l'autre se trouve dans le reste de la cellule (Figure 5). Les isotopes ont *a priori* les mêmes propriétés physico-chimiques, mais sont différenciables l'un de l'autre grâce à des outils de caractérisation particuliers (diffractométrie de neutrons, résonance magnétique nucléaire, spectrométrie de masse). L'étude repose sur des caractérisations isotopiques *ex situ* : à la fin de l'expérience, la cellule est ouverte, l'électrode étudiée est lavée puis stockée pendant quelques heures à quelques jours en boîte à gant. La redistribution du lithium au sein des électrodes est ensuite analysée par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) et par résonance magnétique nucléaire (RMN) ⁷Li/⁶Li haute résolution à l'état solide.



Figure 5 : Illustration du traçage isotopique du lithium dans une cellule Li-ion. L'électrolyte contient majoritairement du ⁶Li, il est « marqué ». La contre électrode est « non marquée », elle contient majoritairement du ⁷Li.

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres. Le premier détaille le contexte dans lequel s'inscrit l'étude par une analyse bibliographique. Une synthèse des connaissances sur la SEI y est exposée. Les défis d'aujourd'hui concernent la compréhension des mécanismes de diffusion du lithium dans la SEI ainsi que la stabilisation de cette interface, notamment pour des électrodes à base de silicium. La mobilité des atomes de Li est examinée dans les deux matériaux actifs utilisés (graphite et SEI) par la description des mécanismes de lithiation et la comparaison des coefficients de diffusion. Un bilan des publications utilisant le traçage isotopique pour l'étude des accumulateurs Li-ion est également présenté.

Le deuxième chapitre présente les électrodes utilisées ainsi que les protocoles expérimentaux développés et fournit les bases de compréhension des deux principales techniques de caractérisation utilisées (ToF-SIMS et RMN).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la mobilité des ions Li⁺ dans la SEI d'une électrode de graphite à l'état délithié. Il s'agit également d'un premier travail sur le traçage isotopique, permettant de comprendre les forces et les limitations d'une telle approche.

Le dernier chapitre est dédié à l'étude de la dynamique de la SEI d'une électrode à base de silicium et à celle de la mobilité des atomes de Li dans une telle électrode. Une première partie s'intéresse aux informations que peuvent apporter la combinaison des caractérisations RMN et ToF-SIMS, assistée par la spectroscopie photoélectronique X (XPS), vis-à-vis de la dynamique de la SEI. Les isotopes du lithium sont ensuite mis à contribution afin d'examiner les mouvements des atomes de lithium dans ce système.

Références

[1] Agence Internationale pour l'Energie, « Data and statistics ». Consulté le: janv. 18, 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://www.iea.org/.

[2] IFP Energies Nouvelle, « Tableau de bord - Marchés pétroliers ». https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/article/tableau-bord-marches-petroliers (consulté le janv. 24, 2021).

[3] Vie-publique.fr, « La politique de la France face au changement climatique : le Plan climat ». mars 06, 2019, Consulté le: mars 20, 2019. [En ligne]. Disponible sur: https://www.vie-publique.fr/eclairage/19383-la-politique-de-la-france-face-au-changement-climatique-le-plan-climat.

[4] « Chiffres de vente & immatriculations de voitures électriques en France », janv. 16, 2021. https://www.automobile-propre.com/dossiers/chiffres-vente-immatriculationsfrance/#Ventes_de_voitures_electriques_en_France_en_2020 (consulté le janv. 20, 2021).

[5] P. HETZEL et D. BATAILLE, « LES ENJEUX STRATÉGIQUES DES TERRES RARES ET DES MATIÈRES PREMIÈRES STRATÉGIQUES ET CRITIQUES », mai 2016. Consulté le: avr. 27, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.assemblee-nationale.fr/14/rap-off/i3771-tl.asp.

[6] G. Pitron, La guerre des métaux rares: La face cachée de la transition énergétique et numérique.2018.

[7] M. Gislev et M. Grohol, « Report on critical raw materials and the circular economy », nov. 2018. Consulté le: avr. 28, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/d1be1b43-e18f-11e8-b690-01aa75ed71a1/language-en/format-PDF/source-80004733.

[8] E. Peled et S. Menkin, « Review—SEI: Past, Present and Future », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 7, p. A1703- A1719, 2017, doi: 10.1149/2.1441707jes.

Chapitre I : Etat de l'art

Le premier chapitre de ce manuscrit détaille les connaissances acquises par la communauté scientifique à ce jour sur l'interphase d'électrolyte solide (SEI) créée lors de la réduction d'un électrolyte liquide à base de solvants organiques de type carbonates comprenant de l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆) à la surface des électrodes négatives de batterie lithium. Les différences notables observées entre la SEI formée sur les électrodes à base de silicium, de graphite et de lithiation/délithiation de ces matériaux actifs sont décrits afin de comprendre la dynamique du lithium au cœur de ces composés. La troisième composante de l'interface, l'électrolyte, est un milieu liquide où la migration et la diffusion sont *a priori* plus simple à imaginer. Enfin, la dernière partie est une revue des études utilisant les isotopes comme traceurs dans les batteries lithium-ion.

1. L'interphase d'électrolyte solide

L'interphase d'électrolyte solide est de plus en plus étudiée, surtout depuis 2010 (figure I.1). En 2020, Scopus répertorie plus de 6000 documents comprenant les termes « SEI », « Solid Electrolyte Interphase » ou « Solid Electrolyte Interface » dans leur titre, résumé ou mots-clefs. Vingt-huit d'entre eux sont des revues qui ne comportent ces termes que dans leurs titres. Cette partie ne décrit pas de manière exhaustive la SEI et ses caractéristiques, elle a pour but de donner une vision globale permettant de la conceptualiser.



Figure I.1 : Evolution du nombre de document publié chaque année contenant les termes « SEI », « Solid Electrolyte Interphase » ou « Solid Electrolyte Interface » dans leur titre, résumé ou mots-clefs dans les domaines de l'énergie, de la chimie et de la science des matériaux à partir de 1979 dans la base de donnée Scopus. La recherche a été mise à jour le 19/01/2021.

Dans les années 1970, il est observé pour la première fois qu'une couche de passivation recouvre le lithium métal lorsque celui-ci est trempé dans un électrolyte. En 1979, Peled nomme cette couche « interphase d'électrolyte solide » puisqu'elle est solide, conductrice ionique et isolante électronique. Elle est observée à la surface de tous les matériaux d'électrode négative dont le potentiel rédox se situe en dessous de 1 V vs Li⁺/Li. Par la suite, cette interphase est très étudiée : dans un premier temps grâce aux techniques électrochimiques, puis grâce aux outils de caractérisation rayonnement/matière qui se répandent dans les laboratoires (DRX, XPS, TEM, etc...). Aujourd'hui, l'amélioration des capacités de calcul permet d'enrichir les connaissances en s'appuyant sur des modèles permettant de simuler son comportement. Bien qu'elle soit intensément étudiée, la SEI n'est pas encore entièrement comprise et certains sujets divisent toujours la communauté scientifique, comme sa représentation.

A. D'un point de vue thermodynamique

Par abus de langage, dans ce manuscrit les matériaux d'électrodes négatives seront appelées « anodes ». Les électrodes de travail négative possèdent souvent des potentiels de travail très réducteurs, inférieurs à 1 V vs Li Li⁺/Li. Le graphite et le silicium ont, par exemple, des potentiels rédox moyens respectifs d'environ 0,1 V et 0,37 V vs Li⁺/Li. Or les électrolytes standards, constitués d'un sel de lithium dans un solvant organique aprotique ne sont stables que sur des fenêtres de potentiels

allant de 1 V à 4,0 V vs Li⁺/Li [1]. Les constituants de l'électrolyte se décomposent ainsi en surface des électrodes, par réduction à l'anode créant ainsi des SEI. L'interface créée en surface de la cathode par oxydation de l'électrolyte est par analogie appelée CEI. La figure 1.2 explique ces phénomènes à l'origine de la formation de SEI et de sa stabilité en se basant sur la différence d'énergie entre le niveau de Fermi de l'électrolyte.



Figure I.2 : Positionnement énergétique des composants d'un accumulateur Li-ion en circuit ouvert [2]. Φ_A et Φ_c sont les fonctions de travail de l'anode et de la cathode, μ_A et μ_c leur potentiel redox respectifs. E_g est la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte. μ_A et μ_c sont les potentiels redox de l'anode et de la cathode.

B. <u>Composition chimique et structure</u>

La SEI est constituée de produits inorganiques à base de céramiques ou sels de lithium, majoritaires à proximité de l'interface avec l'électrode, et de composés organiques majoritaires à l'interface SEI/électrolyte tels que des semi-carbonates de lithium (ROCO₂Li) et des polyoléphines. Si de nombreuses techniques de caractérisation ont montré la présence de phases de fluorure de lithium (LiF), de carbonate de lithium (Li₂CO₃) ou d'hydroxyde et dioxyde de lithium (LiOH, Li₂O) dans la partie inorganique, il subsiste des doutes quant à la présence systématique de tous ces composés dans la SEI. En effet, dans la littérature, pour un même matériau d'électrode et un même électrolyte, tous ces composés ne sont pas observés. Par exemple, pour une électrode de graphite, Li₂O n'est pas toujours détecté, de même que Li₂CO₃[3]. En 2010, Verma *et al.* regroupent, dans un tableau détaillé (tableau I.1), les composés détectés en fonction du système électrochimique et de la technique de caractérisation utilisée [3].

Composé	Présent	Non présent	Notes
(CH ₂ OCO ₂ Li) ₂	[4]–[8]		C'est un produit de réaction de réduction à deux électrons de EC, il est trouvé principalement dans la SEI d'électrolyte à base d'EC.
ROCO ₂ Li	[4], [5], [7], [9], [10]		Ils sont présents sur la couche externe de la SEI et absents aux abords du Li. Ils apparaissent dans la plupart des électrolytes contenant du PC, en particulier lorsque la concentration de PC dans l'électrolyte est élevée.
Li ₂ CO ₃	[4], [9], [11], [12]	[13]–[16]	Pas toujours présent. Normalement présent dans la SEI formée dans les électrolytes à base de EC ou de PC. Il peut aussi apparaitre comme produit de réaction des semi carbonates avec HF ou de l'eau ou CO ₂ .
ROLI	[5], [13], [16]–[19]		Principalement trouvé dans la SEI formée à partir d'électrolyte contenant des éthers comme le tétrahydrofurane, mais peut aussi apparaitre comme des produits de réduction de DMC ou EMC. Il est soluble et peut donc subir d'autres réactions.
LiF	[11], [14], [15]		On le trouve principalement dans les électrolytes comprenant des sels fluorés comme LiAsF ₆ , LiPF ₆ , LiBF ₄ . C'est un produit majeur de réduction du sel. Le contaminant HF réagit également avec les semi-carbonates pour donner le sous-produit LiF. La quantité de LiF augmente pendant le stockage.
Li ₂ O	[15], [20], [21]	[14], [22], [23]	Il peut s'agir d'un produit de dégradation de Li₂CO₃ lors de la pulvérisation par Ar ⁺ dans les expériences en XPS.
Polycarbonates	[14], [24]		Présent dans la couche la plus externe de la SEI, à proximité de l'électrolyte. Cette partie confère de la flexibilité à la SEI.
LiOH	[8], [25], [26]	[14], [20]	Il est principalement formé en raison de la contamination de l'eau. Il peut également résulter de la réaction du Li ₂ O avec l'eau ou avec le vieillissement.
Li ₂ C2O ₄	[16], [19]		Il est retrouvé dans les cellules 18650 assemblées par Argonne National Labs et contenant 1,2 M LiPF ₆ dans un électrolyte de EC: EMC (3: 7). Le carboxylate de Li et le méthylate de Li ont également été trouvés dans ces SEI.
HCOLi	[10]		Il est présent lorsque le formiate de méthyle est utilisé comme co-solvant ou additif.

Tableau I.1 : Composition de la SEI reportée dans la littérature, par Verma et al. [3]

Plusieurs explications peuvent être formulées. Tout d'abord la composition chimique de la SEI varie en fonction du matériau d'électrode (nature chimique, organisation, état de surface, etc.), de l'électrolyte (composition, pureté etc.) mais aussi des conditions dans lesquelles sont réalisées la charge/décharge de l'accumulateur (température, vitesse de charge, etc.). Mais toutes les différences observées dans la littérature ne peuvent être expliquées par ces variations. Deuxièmement, les caractérisations expérimentales sont en majorité réalisées *ex situ* et nécessitent donc d'ouvrir

l'accumulateur et de manipuler des électrodes très réactives vis-à-vis de l'atmosphère. La SEI peut alors se trouver en contact avec des traces de dioxygène et/ou d'eau, malgré les précautions prises (ouverture en boite à gant, utilisations de valises de transfert sous atmosphère protégée). Il a par exemple été montré que l'exposition à l'air (4 min) d'une électrode de graphite à l'état lithié conduisait à la formation de LiOH dans la couche profonde de la SEI [27]. De même, les composés ROCO₂Li et ROLi au contact du CO₂ réagissent pour former du carbonate de lithium [3]. Les alkylcarbonates peuvent se décomposer en LiOH et Li₂CO₃ en présence d'eau. Tout comme le Li, qui peut se retrouver oxydé en Li₂O, Li₂O₂ et LiO₂ en présence d'O₂. La caractérisation ex situ remet également en cause les différents protocoles d'analyses. En effet, la SEI est une couche continue entre l'électrode et l'électrolyte qui peut être altérée lors de la séparation des différents constituants. Si la SEI est imaginée comme une membrane poreuse, alors il faut également imaginer qu'elle a principalement été étudié séchée. La porosité peut par exemple être modifiée lors d'étape de séchage éventuelle. Par ailleurs, certains laboratoires rincent l'électrode avec un solvant organique (i.e. DMC) avant l'analyse afin d'enlever toutes traces résiduelles d'électrolyte, tandis que d'autres ne le font pas, pour éviter de dégrader une partie de la SEI [28]. Aujourd'hui, aucun protocole universel n'est défini, il est adapté en fonction de l'objectif visé. Le développement d'analyses in situ engagé par la communauté scientifique ces dernières années va permettre de s'affranchir de ces phénomènes [29]. Enfin, les conditions d'analyses peuvent également influencer l'observation. Verma et al. souligne que la détection de Li₂O peut, dans certain cas (abrasion par Ar⁺) être liée à un produit de dégradation de Li₂CO₃ sous l'effet de l'abrasion d'un faisceau d'ion [3].

a. SEI sur électrodes de lithium et électrodes graphitiques

Les couches de passivation formées sur ces deux types d'électrodes sont proches en composition et en structure. La principale différence est que la couche de SEI présente en surface du lithium se forme spontanément lors du contact électrolyte/électrode puisque le lithium métal est très réducteur (-3 V vs ENH), alors que la lithiation du graphite doit avoir commencée afin d'abaisser le potentiel de l'électrode en dessous de 1 vs Li⁺/Li [30]. D'autre part, le graphite, de par sa structure particulière est décrit comme possédant deux types de SEI selon les plans d'observations. La SEI des plans prismatiques (sites d'insertion du lithium, contenant en plus des atomes d'oxygène et atomes d'hydrogène) serait beaucoup plus épaisse (plusieurs nm) que celle des plans basaltiques (plans riches en carbone)[31].

Plusieurs modèles de structure ont été proposés (figure I.3) : celui d'un empilement de deux à plusieurs couches de composition et propriétés différentes [32], celui de la double couche ou celui d'une structure mosaïque de micro-phases hétéroclites (modèle de Peled [33]). Chaque hypothèse correspond à l'observation de propriétés ou structures particulières, mais aucune n'est totalement satisfaisante. C'est pourquoi aucune de ces représentations ne fait consensus dans la communauté, bien que celui de Peled soit le plus largement accepté.



Figure I.3 : Les différentes structures de SEI proposées dans la littérature [29], [34]–[37].

b. SEI sur électrodes de silicium

La SEI se formant à la surface d'électrode à base de silicium est globalement comparable à celle observée dans le cas du graphite, mais elle contient en plus des espèces spécifiques à cet élément chimique. Les analyses XPS d'électrodes de silicium de Philippe *et al.* mettent en évidence, des espèces de type Li_xSiO_y, en plus des composés déjà détectés sur des électrodes de graphites (probablement Li₄SiO₄) [38] [39]. Lorsque du carbonate de fluoroéthylène (FEC) est ajouté dans l'électrolyte, une majorité de LiF, Li_xSiO_y et de polymères insolubles sont identifiés, ainsi que de faibles quantités de Li_xPF_yO_z [40]. Concernant la structure de la SEI, la partie organique semble homogène [38]. La RMN du ²⁹Si utilisant de la polarisation dynamique nuclaire a d'ailleurs permis de montrer que la partie organique était liée de manière covalente au silicium via des organosilanes [41]. Yanting Jin *et al.* proposent ainsi le modèle présenté dans la figure I.4.



Figure I.4 : Modèle de SEI sur une électrode de silicium [41].

C. Formation initiale

Les mécanismes mis en jeu lors de la formation de la SEI sont complexes et reposent sur la décomposition électrochimique des divers constituants de l'électrolyte.

a. Réactions de décomposition des constituants de l'électrolyte

Les travaux ont d'abord tenté d'expliquer sa formation par l'observation de la couche obtenue. En 1996, Aurbach propose des réactions de réduction des constituants de l'électrolyte à partir d'observations faites en FTIR, DRX, XPS, AFM, SEM sur la composition chimique et la morphologie de la SEI en fonction de la composition des électrolytes utilisés [42], [43]. Des réactions mono ou bi électroniques seraient mises en jeu ainsi que la formation de gaz et de radicaux. Aujourd'hui, de nombreuses études théoriques reposant sur la chimie quantique ou la dynamique moléculaire complètent cette étude. Elles permettent de prédire les intermédiaires réactionnels non observables ou non observés (radicaux, etc). Plusieurs mécanismes réactionnels sont proposés pour la dégradation des alkylcarbonates cycliques et non cycliques. Pour les alkylcarbonates cycliques, la réduction envisagée commence généralement par une ouverture du cycle, suivit par d'autres réactions de réduction ou des réactions radicalaires [1]. La figure I.5 présente les réactions proposées par Schroder et *al.* [44]. La décomposition de LiPF6 conduit à la formation de LiF, selon les réactions suivantes [4], [43]: LiPF6(s) \rightarrow LiF (s) + PF5(s)

 $PF_5(g) + Li_2CO_3(s) \rightarrow POF_3(g) + CO_2(g) + 2 LiF(s)$

$$PF_5(g) + ROCO_2Li(s) \rightarrow RF(g) + POF_3(g) + CO_2(g) + LiF(s)$$



Figure I.5 : Réaction de dégradation de EC (a) et DEC (b), d'après Schroder et al. [44]

EC est à l'origine de la majorité des produits organiques retrouvés [45]. Il est indispensable pour réaliser une SEI de bonne qualité. Cela s'explique par la fait qu'il compose majoritairement la sphère de solvatation du lithium, qu'il possède un potentiel de réduction supérieur au DMC et qu'il est préférentiellement adsorbé en surface de l'électrode [1]. Il est également préféré au PC qui s'intercale entre les feuillets de graphite. Deux additifs sont communément utilisés dans la littérature pour réduire le vieillissement des électrodes de silicium : le carbonate de fluoroéthylène (FEC) et le carbonate de vinylène (VC). Leur dégradation forme une SEI riche en polycarbonates, plus stable lors

du cyclage [46], [47]. En outre, le FEC conduit à une plus grande quantité de LiF, ainsi qu'à des espèces polymériques insolubles (ce qui n'est pas le cas avec EC) et du LiSiO_y (déjà présent avec EC) [40]. Dans nos systèmes, seul le FEC est utilisé afin de simplifier la réalisation d'électrolyte et l'analyse des données ToF-SIMS. Les figures I.6 et I.7 présentent les produits de décompositions de VC et FEC selon Michan *et al.* ainsi que les possibles chemins réactionnels.



Figure I.6 : produits de décomposition de VC et FEC selon Michan et al. [47]



Figure I.7 : chemins réactionnels proposés selon Michan et al. [47]

b. Conditions en potentiel

Les réactions impliquées lors de la formation de la SEI sont principalement des réactions de réduction. Bien que les constituants de l'électrolyte se décomposent théoriquement à des potentiels définis face à une électrode de référence, l'étude de leurs potentiels de décomposition de façon indépendante n'est pas suffisante pour comprendre la formation de la SEI car des effets de mélanges existent et s'imbriquent. De plus, les électrolytes ne sont jamais purs, ils contiennent des contaminants qui modifient ces potentiels. Des calculs DFT basés sur des modèles continus ont permis, en 2010, d'estimer les niveaux d'énergies LUMO et donc les potentiels de réduction de différents mélanges. Ils prennent en compte les interactions fortes ions-solvant, les concentrations, la polarité du solvant ainsi que les coordinations sel-solvant et permettent d'évaluer la stabilité d'un électrolyte (figure 1.8).



Figure I.8 : Potentiel de réduction calculé pour plusieurs solvants, additifs et ions isolés utilisés habituellement dans les électrolytes. [48] [1]

Entre 2011 à 2014 Lu et al. ont étudié les modifications morphologiques, de composition et d'épaisseur de la SEI en fonction du potentiel de lithiation [49]–[52]. Ils analysent des couches créées sur un système modèle (électrode de cuivre) par EIS, XPS, ToF-SIMS et SEM [52]. L'EIS révèle une augmentation de l'impédance de la SEI au cours de l'expérience. Elle s'explique à la fois par une augmentation de l'épaisseur de la SEI ainsi que par la modification de sa composition chimique, ces deux hypothèses étant corroborées par les analyses XPS. Cette dernière technique d'analyse, couplée à des caractérisations ToF-SIMS montrent que les espèces organiques se forment en premier, à des potentiels compris en 0,7 V et 0,5 V vs Li⁺/Li. L'épaisseur de la SEI est alors de 6 à 10 nm et l'analyse d'échantillons par TEM et EDX montre qu'à ces potentiels, elle est uniforme. Elle montre cependant également quelques cristallites dispersées de taille nanométrique de LiF. Ces cristallites grossissent à mesure que le potentiel diminue. Les carbonates de lithium et alkylcarbonates de lithium se forment ensuite en dessous de 0,5V puis Li₂O est créé en dernier à des potentiels inférieurs à 0,3 V. La SEI aurait alors une épaisseur de 15 à 20 nm. A ce potentiel, la surface présente des rugosités dont l'amplitude augmente avec la diminution du potentiel. Cette morphologie est attribuable à la formation de gaz. Ces résultats suggèrent qu'une partie de la couche organique poreuse est convertie en Li₂O lorsque le potentiel est de 25 mV, dégageant ainsi du gaz. Cette observation confirmerait les mécanismes réactionnels avancés par Aurbach.

Parallèlement, en 2012, Philipe *et al.* étudient une électrode de silicium nanométrique lors du premier cycle par XPS, soft PES and HAXPES [39]. Ils obtiennent des informations sur le mécanisme de lithiation du silicium ainsi que sur la formation de la SEI. Ils approfondissent cette étude en 2013, par l'examen lors du vieillissement [38]. Ils observent que la SEI commence à se former avant 0,5 V vs Li⁺/Li et détectent des composés carbonés, puis la couche s'épaissit jusqu'à la fin de la décharge à 0,01 V, ce qui est similaire aux observations de Lu *et al.* Lors de la délithiation, l'épaisseur de la SEI diminue légèrement. Contrairement à ce qui peut être observé sur des électrodes de graphite, la composition globale de la SEI est plutôt stable au cours du premier cycle, seules de faibles variations de la composition et de l'épaisseur sont observées.

En 2016, Yang et *al.* réalisent une étude *in-situ* par FT-IR de la formation de la SEI à faible densité de courant (C/100) sur une électrode de silicium. Ils montrent qu'elle débute par la formation d'alkylcarbonates de lithium via un mécanisme de réduction de EC/DMC à un électron. La

décomposition de LiPF₆ se fait sur une surface « fraîche » de Li_xSi, formant des phosphates d'alkyle à des potentiels inférieurs à 0,4 V. Une réaction chimique entre l'alkylcarbonate de lithium et le HF conduit à la formation de gaz, qui réagit par la suite, lors du processus de délithiation, pour former du Li_2CO_3 , composant majeur trouvé dans la SEI par la suite. Enfin, sous l'effet de la contraction des particules lors de la délithiation, les surfaces de Li_x Si peut être de nouveau exposées et conduire à la décomposition de l'électrolyte.

Finalement, le processus de la création de la SEI est assez bien documenté, notamment car il est dépendant de l'évolution du potentiel. Dans un premier temps, des produits organiques sont créés en surface de l'électrode, puis au fur et à mesure que le potentiel diminue, une partie de cette couche organique (majoritairement en surface de l'électrode) semble convertie en sous-produits, tels que Li₂CO₃ puis enfin en Li₂O. Les phases de type LiF, Li_xPO_yF_z peuvent être formées en tout début de lithiation, mais également au cours de la lithiation.

D. <u>« Respiration » de la couche</u>

Une fois la SEI formée et stable, celle-ci reste toute de même dynamique. En 2007, Bryngelsson *et al.* questionnent la communauté scientifique sur sa dynamique après avoir constaté par XPS que la composition de la SEI d'une électrode de graphite différait entre l'état lithié et délithié. En effet, à l'état délithié la SEI comportait plus de Li₂CO₃ et de carbonate qu'à l'état lithié [53]. Récemment Zhuo *et al.* ont observé un comportement inverse sur une SEI modèle (formée sur du cuivre). En effet, ils ont montré par une étude couplant des analyses sXAS et ToF-SIMS que l'épaisseur et la composition de la SEI fluctuent entre états lithié et délithié : l'épaisseur diminue sous l'effet de la décomposition d'espèce carbonatés naissantes. Une oscillation nette de l'épaisseur de la SEI a ainsi été observée tout au long des cycles réalisés. [54] Cette diminution d'épaisseur à l'état délithié est cohérente avec les observation de Philippe *et al* [38].

E. Propriétés de conduction

Pour assurer sa fonction d'électrolyte solide, la SEI doit empêcher le passage des électrons, que ce soit en fonctionnement ou hors fonctionnement, et être favorable au passage des ions Li⁺, au moins sous tension. Il est possible de mesurer expérimentalement des valeurs de conductivités électronique et ionique dans des cas fixés, par exemple par des techniques électrochimiques telles que l'EIS. Cependant, la SEI étant un milieu hétérogène complexe et très localisé, il est difficile d'identifier les mécanismes de conduction ionique. Dans ce cas, les études théoriques s'avèrent être indispensables.

a. Apport des approches mécanistiques

Dans une approche mécanistique, un mécanisme est proposé pour représenter la physique d'un phénomène. Il est ensuite exploité lors de simulations. Il s'agit en quelque sorte d'expérimentation numérique. Plusieurs échelles de simulation existent : macroscopique, microscopique ou atomistique. Ces techniques permettent d'accéder à des informations qui ne sont pas accessibles par l'expérience ou peuvent aider à interpréter certains résultats expérimentaux. Les simulations atomistiques sont les outils les plus utilisées pour comprendre les phénomènes de transport électronique et ionique dans les matériaux de batterie et plus spécifiquement dans la SEI. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la dynamique moléculaire (MD), les simulations Monte Carlo (MC) et les méthodes de champs de force en sont des exemples.

b. Résistance électronique

Stetson *et al.* ont réalisé une cartographie 3D de la résistivité électronique d'une couche de SEI sur un *wafer* de silicium par SSRM (scanning spreading resistance microscopy) [55]. Les résultats

montrent que la résistivité électronique est latéralement uniforme dans les plans du profil, ce qui permet de définir une moyenne et de suivre son évolution en profondeur. Les profils sont dépendants des conditions de cyclage, cependant une tendance globale se détache : la résistivité électronique diminue avec la profondeur. Elle décroit fortement depuis l'interface électrolyte/SEI (six ordre de grandeur) puis diminue plus doucement jusqu'à atteindre l'interface SEI/électrode (figure I.9).

Les études théoriques montrent également que la conduction électronique n'est rendue possible que sur quelques nanomètres (2 à 3 nm) via effet tunnel. Lin *et al*. ont ainsi prédit que 2 nm de LiF ou 3 nm de Li₂CO₃ d'épaisseur suffisaient pour créer une couche isolante électrique [56]. Il faut cependant noter que la barrière énergétique liée à l'effet tunnel diminuerait sous l'effet de la tension et augmenterait sous la compression [56].



Figure I.9 : Résistivité mesurée par SSRM [55].

c. Conduction ionique

Les mécanismes de conduction ionique du Li dans la SEI sont toujours en discussion aujourd'hui. De premières expériences ont mis en évidence que la couche poreuse permettait le transport du lithium ainsi que du solvant sur ~5 nm d'épaisseur [49], mais elles ne permettent pas d'expliquer la conduction du lithium sur des distances plus importantes ainsi que dans la couche compacte majoritairement inorganique. Le transport du lithium à travers la SEI peut avoir lieu via les pores, les joints de grain, ou encore directement à travers le volume. En réalité, une combinaison de ces mécanismes est probablement mise en jeu [50], dont la pondération dépend d'un grand nombre de facteur tels que la vitesse de charge, la tension de la cellule ou la température.

i. Rappels sur les mécanismes de diffusion à l'échelle atomique

Dans un solide cristallin, le déplacement d'atomes peut être expliqué par la diffusion dans le volume, la diffusion de surface, la diffusion inter-granulaire ou encore les dislocations. Pour la diffusion dans le volume, il existe six principaux mécanismes simples présentés dans la figure I.10 :

- L'échange simple
- L'échange cyclique
- La diffusion lacunaire, reposant sur la présence de site atomique inoccupé (lacune)
- La diffusion interstitielle direct, reposant sur la présence d'un atome inséré dans un espace vide du réseau cristallin (interstitiel)
- La diffusion interstitielle indirect, reposant également sur la présence d'atomes insérés dans un espace vide du réseau cristallin
- « Crowdion », mécanisme impliquant de nombreux atomes



Figure 1.10 : Principaux mécanismes de diffusion : 1) échange simple ; 2) échange cyclique ; 3) lacunaire; 4) interstitiel direct ; 5) interstitiel indirect ; 6) « crowdion ».

ii. Conductivités ioniques des principaux constituants

Les coefficients de diffusion des ions Li dans les différents constituants de la SEI ont été estimés dans par différentes approches mécanistiques. Le tableau I.2 présente les valeurs de D_{Li} à 298 K obtenu par Guan *et al.* (modèle de champ de phase) [57] , Yildirim *et al.* (analyse des défauts thermodynamiques¹) [58] et Pinson et Baznat (modèle d'une particule) [59] pour Li₂O, LiF, ROLi et ROCO₂Li. Ces valeurs sont affinées pour LiF selon le mécanisme de diffusion envisagé. Les coefficients de diffusion dans la couche inorganique sont 11 ordres de grandeur plus faibles que dans l'électrolyte, cinq ordres de grandeur plus faibles que dans le graphite et 4 ordres de grandeur plus faibles que dans la couche organique. Cela indique que les ions lithium traversent la couche organique de la SEI, l'électrolyte et le graphite plus facilement que la couche inorganique compacte. Cette dernière est donc limitante pour la diffusion du lithium depuis le matériau actif dans la SEI et vice versa.

¹ On entend par « défauts » les anomalies du réseau cristallin : les lacunes, les interstitiels et les atomes en substitution.

Compound	Li ₂ O	LiF	ROLi	ROCO ₂ Li	Electrolyte	Graphite
D _{Li} (cm ² .s ⁻¹)	1,6.10 ⁻¹⁶	3,5.10 ⁻¹⁶	1,1.10 ⁻¹¹	7.10 ⁻¹²	1,4.10 ⁻⁵	1.10 ⁻¹¹
Defect type	Vacancy	Vacancy	Direct	Knock-off		
	V_{Li}^{x}	V _{Li} ′	hopping			
D _{Li} in LiF	2,25.10 ⁻¹⁶	1,04.10 ⁻¹⁶	3,25.10 ⁻¹⁷	1,04.10 ⁻¹⁶		
(cm ² .s ⁻¹)						

Tableau I.2 : Coefficients de diffusion des ions lithium dans les différents composants de la SEI [3] en fonction du mécanisme considéré [58]. En comparaison, les valeurs associées à l'électrolyte de $EC/DMC + 1 M LiPF_{6}$ [60] et du graphite à 298 K ont été ajoutés.

iii. Mécanismes de conductions envisagés

Shi *et al.* ont étudié les phénomènes de conduction du lithium dans une couche mince de Li₂CO₃ en dehors de tout champ électrique [51]. Leur étude est basée sur la publication de Lu et Harris [49], premier article utilisant le traçage isotopique du lithium appliqué aux batteries Li-ion et détaillées dans la partie 3. Ils montrent que la diffusion est assurée en majorité par un mécanisme de diffusion interstitiel indirect. Il complètent ces résultats par une étude prenant en compte le champ électrique, sur une plage de tension de 0 à 4,4 V [61]. Ainsi, ils confirment que pour un potentiel inférieur à 0,98 V vs Li⁺/Li les ions Li⁺ interstitiels sont les porteurs de charge majoritaires, tandis qu'à un potentiel supérieur à 3,98 V vs Li⁺/Li, ce sont les lacunes chargées négativement qui sont sollicitées pour la diffusion du lithium. Les Li⁺ interstitiels se déplacent selon un mécanisme indirect, alors que les lacunes chargées négativement se déplacent par saut direct. Une anode fonctionnant bien souvent en dessous de 1V vs Li⁺/Li, il est suggéré que le transport du Li dans la SEI de type Li₂CO₃ se fasse via les Li⁺ interstitiels par un mécanisme interstitiel indirect. A l'inverse, à la surface d'un matériau de cathode dont le potentiel de travail est supérieur à 4 V vs Li⁺/Li, la diffusion du Li se ferait majoritairement via les lacunes par saut direct.

De la même manière, Yildirim *et al.* étudient la conduction ionique du Li dans des phases de LiF et NaF cristallins [58]. Ils utilisent l'analyse thermodynamique des défauts pour déterminer les porteurs de charge dominants. Ils montrent que les lacunes sont favorisées énergétiquement vis-à-vis des défauts interstitiels. Ils l'expliquent par le fait que ce sont des structures cristallines très compactes.

En 2016, Pan *et al.* étudient l'effet du mélange de LiF et de Li₂CO₃ sur la conductivité ionique des ions lithium. De la même manière que dans les études précédemment citées, ils prédisent les énergies des défauts retrouvés aux interfaces à partir de calculs DFT à l'échelle atomique. Ils observent ainsi qu'une couche de charge d'espace est créée par la migration des atomes de Li du réseau de LiF pour former des interstitiels dans la phase Li₂CO₃. Cela conduit à une augmentation de la conduction ionique : il y a une accumulation de porteurs ioniques à l'interface mais à un appauvrissement en porteurs électroniques. Afin d'exploiter cet effet, ils suggèrent de former une SEI nanostructurée artificiellement, composée d'une multitude d'interfaces LiF/Li₂CO₃ perpendiculaires à l'électrode, dont la taille des grains de Li₂CO₃ ainsi que la fraction volumique des phases seraient contrôlées.

F. Evolution en vieillissement

a. Vieillissement calendaire

Il a été observé que la SEI s'épaississait faiblement dans le temps, que ce soit pour des électrodes de graphite, de lithium ou de silicium [62]. Cet épaississement se fait en t^{1/2}. Plusieurs mécanismes sont envisagés par les études théoriques : l'effet tunnel, la diffusion de solvant, de sel ou d'anion à travers les pores de la SEI, la conduction électronique ou la diffusion de radicaux neutres tels que le lithium interstitiel (figure I.11). Tous décrivent la dépendance en t^{1/2}, excepté l'effet tunnel (variation en ln(t) dans ce cas).



Figure I.11 : mécanismes envisagés dans les études théoriques pour expliquer les pertes de capacités à long terme [63]

b. En fonctionnement

Si les SEI présentes sur des électrodes de graphite sont plutôt stables en fonctionnement, ce n'est pas le cas des SEI sur silicium. En effet, ce métalloïde connaît des variations volumiques conséquentes en cyclage, atteignant jusqu'à +280%. A chaque expansion et contraction volumiques, la SEI craquelle. De l'électrolyte frais se retrouve au contact de surface vierge de silicium et se réduit à nouveau pour former une nouvelle couche de passivation. Les rendements coulombiques se retrouvent alors affaiblis. Ce mécanisme n'est pas sans conséquence pour un accumulateur. Dans une demi-pile (Si vs Li), les pores se remplissent peu à peu avec les produits de dégradation de l'électrolyte et la tortuosité augmente [33], [64]. Cet effet conduit progressivement à la défaillance du système (figure 1.12). Dans une pile complète, le mécanisme est un peu différent. En effet, Dupré *et al.* observent dans leur étude multi-échelle XPS, ToF-SIMS, STEM-EELS, MAS-RMN que les électrodes positives et négatives après vieillissement ne montrent aucun signe de déconnexion des particules ou d'obstruction de leur porosité, mais par contre que tout le lithium disponible a été consommé par des réactions parasites [65]. Le vieillissement de la SEI dans des électrodes de silicium est donc un défi majeur si la commercialisation d'accumulateur à base de silicium est envisagée.



Figure I.12 : Mécanismes de défaillance d'électrodes à base de silicium nanométrique dans une configuration demi-pile [64].

G. Conclusion

La SEI est une couche très fine, hétérogène et complexe dont il est difficile de proposer une représentation unique, bien que sa composition chimique soit établie. La multitude de réactions ayant lieu lors de sa création (radicalaires, électrochimique, en chaine, etc...) complique les interprétations. Cependant, les approches mécanistiques permettent de proposer des schémas réactionnels. Plus généralement, d'après les études expérimentales *ex situ* et *in situ*, ainsi que celles numériques, il a pu être observé que la SEI se forme d'abord par la dégradation des alkylcarbonates conduisant à la formation des phases organiques vers 0,8 V vs Li⁺/Li puis se poursuit par la formation d'espèces inorganiques en profondeur vers 0,5V vs Li⁺/Li, probablement issu d'une dégradation plus poussée des phases organiques. Une fois formée et stable, l'épaisseur de la SEI ainsi que sa composition varient tout de même entre l'état lithié et délithié probablement par des phénomènes de dissolution de certaines espèces organiques. Cela est appelé la « respiration » de la SEI. Le vieillissement de la SEI est un point crucial, notamment pour l'ensemble des électrodes puisque la croissance des produits de décomposition conduit à une défaillance de la cellule, d'autant plus rapidement que le matériau voit sa surface varier en fonctionnement. Ce point reste un défi majeur aujourd'hui, tout comme l'approfondissement des connaissances sur la conduction du Li au sein de la SEI.

2. Matériaux d'électrode négative : mécanismes de lithiation/délithiation et mobilité du lithium

Les matériaux actifs utilisés dans ces travaux, le graphite et le silicium, ont des comportements très différents. Le premier, dont les propriétés électrochimiques ont été étudiées dès 1938 [66], est le matériau standard et commercialisé dans les batteries dès 1991 [67], [68]. Le graphite est un composé d'intercalation, tandis que le silicium forme un alliage avec le lithium. Ce métalloïde, bien qu'étudié depuis les années 1970 [69], n'est pour l'instant ajouté qu'en faible quantité dans les accumulateurs commerciaux, car il conduit à une perte de capacité rapide en cyclage.

A. Mécansime de lithiation/délithiation

a. Graphite

Le graphite est un matériau structuré, constitué d'un empilement non compact ABAB de feuillets de graphène au sein desquels les atomes de carbone sont liés par des liaisons covalentes, tandis que la cohésion inter-feuillets est assurée par des liaisons de type Van der Waals. Cette structure lamellaire, permet l'insertion d'atomes ou de molécules entre les couches de graphène, sans exfoliation du graphite. La réaction rédox est réversible et peut s'écrire :

$$6 C + x Li^{+} + x e^{-} \leftrightarrow Li_{x}C_{6} \qquad avec \ 0 \ll x \ll 1$$

Le profil du potentiel d'insertion électrochimique du lithium dans le graphite est présenté figure I.13. La majeure partie du lithium s'intercale dans le graphite à un potentiel inférieur à 0,2 V vs Li⁺/Li. La lithiation se fait en 4 stades, permettant d'atteindre la phase LiC₆, le chiffre correspondant au nombre de feuillets séparant les Li. Ainsi pour le stade 4, quatre couches de graphène séparent les rangées de lithium. Il existe aussi un stade appelé « dilué » dans lequel les atomes de lithium se positionnent aléatoirement dans des sites hexagonaux du graphène. Du fait de ce mécanisme d'insertion, la distance inter-feuillet augmente en fonction du taux de lithiation [70].



Figure I.13 : Profil de potentiel standard lors de la lithiation électrochimique d'une électrode de graphite [70] *et représentation schématiques des différents stades d'insertion de lithium dans le graphite* [71].

b. Silicium [72]–[75]

La lithiation du silicium se fait selon la réaction réversible:

$$4 Si + x Li^{+} + x e^{-} \leftrightarrow Li_{x}Si_{4} \qquad avec \ 0 \ll x \ll 15$$

La couche d'oxyde native présente à la surface du silicium est également réduite selon les réactions non réversibles :

$$SiO_2 + 4Li^+ + 4e^- \rightarrow Si + 2Li_2O$$

 $2SiO_2 + 4Li^+ + 4e^- \rightarrow Si + 2Li_4SiO_4$ [39]

La lithiation électrochimique du silicium n'est pas gouvernée par la thermodynamique, mais principalement par des effets cinétiques. En effet, les diagrammes de phases révèlent l'existence de plusieurs composés stables à température ambiante, la lithiation électrochimique devrait donc conduire à la formation de composés définis, se traduisant par des plateaux en potentiel sur les courbes galvanostatiques (figure I.14). Or la première lithiation électrochimique s'effectue lors d'un quasi-plateau de 0,1 V ne correspondant pas aux différentes phases thermodynamiquement stables. La lithiation du silicium cristallin s'opère en effet par un mécanisme biphasé de type cœur-coquille : les atomes de lithium se concentrent en surface de la particule pour former une phase métastable de type Li_{3,4 ±0,2}Si (figure I.15 [74]). Dans cette configuration les atomes de silicium se trouvent isolés ou sous forme de dimères (figure I.16). Le cœur des particules reste constitué uniquement de silicium cristallin. La formation de ce système cœur-coquille plutôt que de composés définis s'explique par l'énergie d'activation trop importante pour la rupture du réseau de silicium, disponible uniquement lorsque la concentration en atome de Li est suffisante. Le front de phase progresse ensuite peu à peu dans la particule jusqu'à sa lithiation complète. Cette dernière n'entraine pas la formation de Li₂₂Si₅, phase thermodynamique stable, mais celle de Li₁₅Si₄, phase métastable. Elle s'accompagne de la cristallisation de la particule en toute fin de lithiation. Ce dernier phénomène se justifie par les similitudes entres les environnements atomiques locaux de la phase amorphe et de la phase cristalline (atomes de silicium isolés et équivalents d'un point de vue cristallographique). Dans le cas de nanoparticules, la formation de Li₁₅Si₄ n'est pas toujours observée.

La délithiation des particules obtenues commence selon un mécanisme biphasé dans lequel la phase cristalline Li₁₅Si₄ est convertie en phase amorphe de composition Li₂Si (plateau à 0,45 V vs Li⁺/Li). Cette dernière est ensuite uniformément délithiée selon un mécanisme de solution solide. Les particules de silicium en fin de délithiation sont complètement amorphes, et ne retrouvent pas leurs cristallinités de départ. Les cycles de lithiation/délithiation suivants s'opèrent uniquement au sein de la phase amorphe via un mécanisme de solution solide. Cette fois-ci, les atomes de silicium se retrouveraient sous forme d'amas, d'atomes isolés et de dimères. Si la lithiation du silicium cristallin est arrêtée avant l'obtention de la phase finale (Li₁₅Si₄), alors la particule est figée dans un état « cœur cristallin–coquille lithiée ». Les mécanismes de lithiation/délithiation de la coquille amorphe se feront alors selon le mécanisme solution solide présenté précédemment (figure I.15).



Figure I.14 : Profil du potentiel de lithiation/délithiation électrochimique d'électrode de silicium à 415°C et à température ambiante[76].



Figure I.15 : Processus de lithiation/ délithiation du silicium cristallin[74]. *Illustration du mécanisme cœur-coquille.*



Figure I.16 : Mécanisme de lithiation/délithiation du silicium cristallin. Illustration de l'organisation atomique [77]

Contrairement à un système amorphe, la lithiation du silicium cristallin est anisotrope. En effet, certains plans cristallins (<110> et <112>) sont lithiés préférentiellement, ce qui conduit à l'obtention de particules facettées [78], [79], comme le montre la figure I.17.



Figure I.17 : Image TEM de la lithiation électrochimique in situ d'une nanoparticule conduisant et à la formation de facette suivant les plans <110> [79].

B. Mobilité du lithium

a. Graphite

La diffusion du Li dans les composés graphitiques a été largement étudiée. Elle est fonction du taux de lithiation et de la température. Des coefficients de diffusion ont été mesurés par différentes techniques électrochimiques : spectroscopie d'impédance électrochimique [80]–[83], titrage potentiostatique intermittent (PITT) [83], [84], techniques de RMN [85], [86] et prédites par de nombreuses simulations [87]–[90]. Dans la littérature, des valeurs allant de 10^{-6} à 10^{-12} cm².s⁻¹ sont ainsi reportées, néanmoins la majeure partie des publications s'accorde sur des coefficients de diffusion compris entre 10^{-9} et 10^{-11} cm².s⁻¹ suivant le taux de lithiation. Mais la diffusion du lithium dans le graphite n'est pas isotrope. En effet, Persson *et al.* ont montré que sur du graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG), les ions lithiums possédaient une haute diffusivité dans la direction parallèle au plan du graphène (~ 10^{-7} - 10^{-6} cm².s⁻¹) en comparaison de leur faible diffusivité au joints de grains (~ 10^{-11} cm².s⁻¹) [90].

b. Silicium [91]

Concernant la cinétique de diffusion du lithium dans le silicium, M. Ulldemolins a résumé dans ses travaux de thèse les différents coefficients de diffusion relevés dans la littérature (tableau I.3). Il y a une variabilité importante de ces valeurs selon la nature de l'alliage considérés (siliciure ou silicate), sa teneur en lithium l'étape considérée (lithiation ou délithiation) (figure I.18).

Travaux	Système	Coefficient de diffusion apparent (cm ² .s ⁻¹)	Technique
Yoshimura <i>et al.</i> [92]	Couches minces a-Si (50 - 1400nm)	10 ⁻¹⁰ (1400 nm) – 10 ⁻¹³ (50 nm)	Voltampérométrie
Kulova <i>et al.</i> [93]	Couche mince a-Si:H (250 nm)	10 ⁻¹³	Impédance
Ding <i>et al.</i> [94]	Électrode composite (poudre c-Si : 50 nm)	$5,1.10^{-12} \\ 10^{-12} - 10^{-13} \\ 10^{-11} - 10^{-12}$	Voltampérométrie Impédance GITT
Zhang <i>et al.</i> [95]	Couches « minces » (6000 nm)	6,69. 10 ⁻¹³ - 7,02. 10 ⁻¹²	Impédance
Phan [96]	Couche mince (100 nm) en système tout solide	2.10 ⁻¹⁶ - 8.10 ⁻¹⁴	GITT
Xie <i>et al.</i> [97]	Xie <i>et al.</i> [97] Couches minces $10^{-12} - 10^{-13}$		Impédance
Tritsaris <i>et al.</i> [98]	Simulation : c-Si	10 ⁻¹²	DFT
Wang <i>et al.</i> [99]	Simulation : a-Si	Phases pauvres en Li (1 ^{ère} lithiation): 2.10 ⁻¹³ Phases riches en Li : 2.10 ⁻¹¹	Elément fini
Sivonxay <i>et al.</i> [100]	Sivonxay et al. [100]Simulation : a-SiSiliciures amorphes : 10^{-9} -10 Silicates amorphes : $10^{-11} \rightarrow 10$		DFT/Ab initio

Tableau 1.3 : Valeurs de coefficient de diffusion apparent du Li dans le silicium, reportés dans la littérature. Adapté des travaux de M. Ulldemolins [91].



Figure I.18 : Evolution des coefficients de diffusion du lithium en fonction de la quantité de lithium inséré mesuréé par EIS dans une électrode à base de particules nanométriques de Si (a) et par GITT dans une couche de silicium de 1600 nm déposée par CVD. (Charge= lithiation, décharge = délithiation).

C. Expansion volumique

La lithiation du graphite et du silicium s'accompagne d'une expansion volumique de la particule. En 2003, Beaulieu *et al.* ont mesuré par AFM une expansion volumique de plus de 280% correspondant à une capacité spécifique de 3580 mAh.g⁻¹ pour les électrode à base de silicium. Elle n'est que de 10% pour le graphite (pour une capacité de 372 mAh.g⁻¹). Cette expansion est linéaire selon l'insertion du lithium. Elle est à l'origine de la pulvérisation de particules de silicium lors des cycles de lithiation/délithiation, de l'isolement de particules du réseau électronique percolant ou encore du frittage électrochimique. La pulvérisation des particules est fonction de leur taille et dépend de la nature cristalline ou amorphe de celles-ci.

D. Conclusion

Les deux matériaux d'électrodes négatives utilisés dans ces travaux de recherches sont très différents. Le graphite est un matériau structuré, dans lequel le transport des ions Li⁺ est assurés par « les canaux » que constituent les interfeuillets. Pour le silicium, les mécanismes de conduction sont complètement différents et impliquent un phénomène d'amorphisation du silicium cristallin. La phase finale Li₁₅Si₄ est tout de même cristalline. Le coefficient de diffusion du lithium est plus important dans le graphite (entre 10^{-7} cm².s⁻¹ et 10^{-11} cm².s⁻¹) que dans le silicium (en moyenne 10^{-12} cm².s⁻¹). Enfin, la lithiation (respectivement la délithiation) du silicium est surtout marquée par une variation importante du volume des particules suivant le taux de lithiation.
3. Le traçage isotopique dans les batteries

Le traçage isotopique est une approche courante dans les sciences de l'environnement, la médecine ou la biologie. Elle permet, entre autres, la détection de fuite dans les canalisations, la détection de polluants ou le suivi du métabolisme des êtres vivants. Cependant, elle reste peu utilisée dans le domaine des batteries.

L'utilisation de traceurs isotopiques pour améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeux dans les accumulateurs Li-ion se développe de plus en plus. Apparue en 2011, l'idée a conduit à une quizaine de publications présentée dans la figure I.19. Leur nombre étant encore restreint, il est possible de les classer en différentes catégories : en fonction de l'élément tracé (Li ou C) ou du système étudié (système modèle ou cellule complète)). Dans cette partie, il ne sera question que des études pour lesquelles les isotopes ont un rôle de « traceurs », les nombreuses publications dans lesquelles ils sont utilisés comme agent de détection (par exemple en RMN où l'isotope naturel abondant du carbone est invisible) ou agent de contraste (par exemple pour la diffraction des neutrons) ne seront pas présentées.

Deux techniques de caractérisation sont généralement utilisées : la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectrométrie de masse (SM).



Figure I.19 : Publication sur le traçage isotopique du lithium pour l'étude des batteries Li-ion.

A. Notions de diffusion

Plusieurs phénomènes peuvent contribuer à la diffusion globale du lithium. Le premier est la diffusion particulaire ou auto-diffusion. Il s'agit de la diffusion locale d'une particule à l'échelle microscopique sous l'effet de la température. En effet, une particule soumise uniquement à l'agitation thermique possède un parcours aléatoire qualifié de mouvement brownien. Ce mouvement a lieu en permanence, que ce soit à l'équilibre ou hors équilibre, et n'entraine pas de transport de masse. Il est quantifié par le coefficient d'autodiffusion D^A. Afin de déterminer ce coefficient, des expériences de traçage isotopique sont réalisées. Cette mesure ne donne pas directement accès au coefficient d'autodiffusion, mais au coefficient de diffusion du traceur D^{*}. Ces deux coefficients sont liés par un facteur de corrélation qui représente la déviation du mouvement des atomes par rapport au mouvement brownien sous l'effet des interactions entre la particule diffusion et la structure du composé. Il faut noter, qu'en toute rigueur, le coefficient d'autodiffusion caractérise le déplacement d'une espèce dans un milieu constitué des mêmes espèces et que le coefficient d'hétérodiffusion représente son équivalent dans un environnement complexe ou de composition différente.

D'un point de vue macroscopique, le déplacement d'espèce peut également se faire sous l'effet d'un gradient de concentration ou de potentiel (électro-)chimique. Celui-ci apparait hors équilibre et entraine un transport de masse. Il s'agit de la diffusion chimique, décrite par la loi de Fick et caractérisé par un coefficient de diffusion chimique. Les coefficients de diffusion, aussi appelé diffusivités s'exprime en m².s⁻¹. Si l'espèce est chargée (ions, électrons) alors son déplacement peut également être le résultat de l'effet d'un gradient de potentiel électrique : il s'agit de la migration, caractérisée par une conductivité. La conductivité s'exprime en S.cm⁻¹. Dans des solides cristallins, la conductivité ionique et le coefficient de diffusion sont reliés par la relation de Nernst-Einstein :

$$\frac{\sigma_i}{D_{\sigma}} = \frac{z_i^2 F^2 C_i}{RT}$$
(16)

où F (C · mol⁻¹) constante de Faraday,
 R (J · mol⁻¹ · K⁻¹) constante molaire des gaz parfaits,
 T (K) température.

où F (C · mol⁻¹) constante de Faraday, R (J · mol⁻¹ · K⁻¹) constante molaire des gaz parfaits, T (K) température.

Néanmoins, le coefficient de diffusion D_{σ} ne répond pas rigoureusement aux lois de Fick. D_{σ} est relié au coefficient de diffusion du traceur par la relation :

$$H_{\rm R} = \frac{D^*}{D_{\sigma}}$$

où H_R est le rapport de Haven qui dépend du mécanisme de diffusion, du facteur de corrélation f et d'un facteur de corrélation de conductivité. Pour un mécanisme de diffusion lacunaire, HR peut être assimilé au facteur de corrélation f.

B. Marquage du carbone (¹³C/¹²C)

L'intérêt de ce marquage est de pouvoir tracer, c'est-à-dire suivre l'évolution en nature et en concentration des composés carbonés présents dans l'électrolyte (alkylcarbonates, FEC, VC, etc). Deux publications, portées par C. P. Grey du département de chimie de Cambridge, utilisent cette technique. Dans la première, Michan et al. associent chaque type de carbonates présents dans l'électrolyte aux produits de décomposition présents dans la SEI sur une électrode de silicium [45]. Tous les constituants de l'électrolyte sont ainsi marqués successivement, des analyses de RMN du solide des matériaux d'électrode passivés sont réalisées. Des calculs basés sur DFT sont nécessaires pour l'attribution des pics. Ainsi, ils mettent en évidence que les produits de décomposition organiques proviennent principalement d'EC, plutôt que de DMC. L'EC conduit en majorité à des oligomères de type oxyde de polyéthylène, présents sur la couche externe de la SEI (plus soluble et facilement éliminés lors des étapes de lavage des électrodes par rapport aux espèces de semi-carbonates ROCO₂Li), tandis que le DMC conduit majoritairement à la formation de méthyl carbonate de lithium. Des espèces inorganiques : LiF et Li₂CO₃sont aussi détectées en faibles abondances relatives. Ils ajoutent par ailleurs que tous les résultats sont cohérents avec une vision d'une couche de passivation amorphe, poreuse et contenant de l'électrolyte. Ils montrent également que la décomposition de ces produits, et par conséquent la formation et la composition de la SEI, est dépendante du potentiel de l'électrode.

Dans la seconde publication (2019) basée sur le marquage isotopique du carbone, Jin *et al.* poursuivent cette étude en se concentrant sur les produits de décomposition solubles, retrouvés dans l'électrolyte, après vieillissement [101]. L'accumulation de produits de décomposition dans l'électrolyte peut être un élément clef expliquant les pertes de performances en cyclage. Ils analysent ainsi un électrolyte contenant de l'EC marqué au ¹³C par des techniques de RMN 1D, 2D et de diffusion combinées à de la spectrométrie de masse et observent la formation d'une série d'oligomères linéaires consistant en oxyde d'éthylène et en fragments de carbonate avec des groupes terminaux méthoxyde. Ces terminaisons ont probablement une interaction faible avec l'électrode, ce qui expliquent qu'ils se détachent facilement de l'électrode et sont incapables de passiver la surface.

C. Marquage du lithium (⁷Li/⁶Li)

L'utilisation des isotopes naturel du lithium comme traceur est la technique qui se répand le plus, puisqu'il est l'élément central de la cellule étudiée.

a. Pour l'étude de la SEI

Lu et Harris sont les premiers, en 2011, à proposer d'utiliser les deux isotopes naturels du lithium (⁶Li et ⁷Li) pour étudier la structure de la SEI [49]. Leur expérience est réalisée sur un système modèle. En effet, une couche de SEI est formée sur un substrat de Cu à partir d'un électrolyte au ⁷LiClO₄. L'électrode de Cu est ensuite lavée, puis trempée dans un électrolyte au ⁶LiBF₄ pendant 30s, 3 min ou 15 min, puis analysée par ToF-SIMS. Le contact électrolyte/électrode de Cu permet d'étudier les modifications engendrées par la pénétration de l'électrolyte dans la SEI. Le Cu étant inactif électrochimiquement, le Li détecté provient nécessairement de la SEI. Le ⁶Li provient de l'électrolyte, tandis que le ⁷Li est initialement présent uniquement dans la SEI. Les profils en profondeur montrent que le fragment BF₄⁻ a pénétré en surface de la SEI (environ 5 nm d'après le calibrage du temps d'abrasion), tandis que le fragment ⁶Li⁺ a pénétré dans l'intégralité de la couche (~20 nm d'épaisseur d'après leur calibration). L'intensité de l'ion ¹¹B⁺ varie de façon inverse à celle du ⁷Li₂O⁺ en surface, montrant que les composés Li₂O et/ou Li₂CO₃ empêche la pénétration de l'électrolyte. Ils proposent

donc un modèle selon lequel la SEI est composée d'une région poreuse externe d'environ 5 nm que l'électrolyte peut facilement imprégner, ainsi que d'une région interne plus dense composée de Li₂O et Li₂CO₃ limitant le transport de l'électrolyte. Dans cette couche le transport de l'isotope traceur pourrait se faire par échange d'ions.

Dans la continuité de cette étude, Shi *et al.*, sous la direction de Harris, publient en 2012 un article dans lequel ils associent calculs théoriques et résultats expérimentaux pour déterminer les mécanismes de conduction ionique majoritaires dans la SEI [51]. Ils utilisent, en premier lieu, la même méthodologie de traçage isotopique que Lu *et al.* sur une couche de 700 nm de Li₂CO₃ cristallin. En utilisant la DFT, ils déterminent que l'excès de Li⁺ interstitiel est le porteur dominant permettant la diffusion dans le Li₂CO₃ dans la gamme de potentiel de formation de la SEI sur Cu. Celui-ci diffuse via un mécanisme interstitiel indirect permettant de maintenir une coordination élevée avec l'O, plutôt que de sauter directement à travers les espaces vides du réseau Li₂CO₃ cristallin et développent un modèle à deux mécanismes de conduction ionique : de la diffusion par les pores dans la couche organique externe et de la diffusion par mécanisme de diffusion interstitiel indirect dans la couche inorganique interne (figure 1.20). Pour finir, ils comparent les résultats donnés par leur modèle aux résultats obtenus dans la publication précédente et considèrent que leur modèle est validé.



Figure I.20 : Mécanismes de diffusion du Li dans la SEI proposé par Shi et al. [51]

En 2018, Liu *et al.*, sous l'impulsion de Lu, étudient le mécanisme de formation de la SEI sur un substrat de Cu [102]. Premièrement ils assemblent des piles boutons Cu//électrolyte au ⁶LiBF₄//⁷Li qu'ils déchargent à courant constant puis à tension constante (figure I.21). Des analyses ToF-SIMS révèlent que le rapport isotopique en ⁶Li⁺/⁷Li⁺ est plus élevé sur la partie externe de la SEI. Or plus la décharge s'opère, plus les ions ⁷Li⁺ sont libérés et enrichissent l'électrolyte. Ils en concluent ainsi que la surface de la SEI s'est créée en premier et que la SEI se forme par croissance interne. Des analyses XPS mettent en évidence des espèces inorganiques sur la partie interne de la SEI, et des espèces organiques en surface, ce qui confirme les observations des profils ToF-SIMS. Ces résultats conduisent les auteurs à proposer un modèle de formation en deux temps présenté, en figure I.22 :

- les molécules de solvant, disponibles en grande quantité, se réduisent à la surface du Cu par un mécanisme à un électron, conduisant à la formation d'espèces organiques,
- ce film poreux grossit et limite l'apport de molécules de solvant au voisinage de l'électrode, qui s'enrichit en électrons. Un mécanisme à deux électrons conduit ensuite ainsi à la formation d'espèces inorganiques plus denses.

La formation des deux couches de SEI (compacte inorganique / organique poreuse) serait donc régie par la disponibilité de molécule d'électrolyte en surface de l'électrode par rapport à la quantité de chargé électronique disponibles (rapport molécules d'électrolyte/charges en surface de l'électrode).



Figure I.21. : Illustration de l'expérience de traçage isotopique réalisé par Liu et al. [102]



Figure I.22. : Illustration du mécanisme de formation de la SEI selon le modèle de croissance interne. [102]

Dans ces trois publications, portées par les mêmes équipes de recherche, la méthodologie est identique. Une couche de SEI est formée sur un substrat de Cu, analysée ensuite par profilométrie ToF-SIMS. Cette approche permet de certifier que seul le lithium de la SEI est analysé et non celui au cœur du matériau actif. On obtient ainsi des informations cruciales sur les étapes de formation de la SEI, sa structure ainsi que sur de possibles mécanismes de transport du lithium. Cependant, il s'agit d'un système modèle pour lequel il n'y a pas de migration des ions Li⁺ de la SEI vers le matériau actif.

b. Pour l'étude des propriétés du Gr, du Si ou du Li.

Dans cette partie, sont développés les publications traitant de la caractérisation des propriétés de matériaux utilisés dans notre étude, à savoir le graphite, le silicium ou le lithium métal grâce au marquage isotopique.

En mai 2018, llott et Jerschow sondent les échanges d'ions lithium, qui apparaissent entre du Li métal et un électrolyte sans application de tension, ce qui leur permet de quantifier les échanges liquide/solide et la formation d'une couche de SEI [103]. Un morceau de Li métal enrichi en ⁶Li (95%) est mis en contact avec un électrolyte au ⁷Li (EC/DMC + 1M LiPF₆). Le suivi isotopique dans le temps est réalisé par RMN du ⁷Li, pendant environ 150h. Ils observent que le signal associé au ⁷Li diminue dans l'électrolyte et augmente dans le métal au fil du temps, montrant ainsi que des échanges significatifs de Li entre l'électrolyte et l'électrode apparaissent. Ils poursuivent leur étude par des simulations numériques : premièrement un modèle ne prenant en compte que des échanges isotopiques, un second ajoutant l'autodiffusion du Li dans l'électrode métallique et enfin un dernier ajoutant la création et la croissance de SEI. Ils constatent ainsi que la perméabilité de la SEI au mouvement des ions diminue avec le temps et les échanges d'isotopes sont lents : ils apparaissent sur plusieurs heures. Par la même approche, Gunnarsdóttir *et al.* étudient l'influence de l'ajout de FEC dans l'électrolyte sur la création de la SEI et l'évolution de sa perméation aux ions Li⁺ [104].

Dans le même temps, en avril 2018, Hüger *et al.* étudient la mobilité du lithium dans des couches de silicium amorphe (~100 nm) à des températures allant jusqu'à 500 °C [105]. Les expériences sont réalisées sur une alternance de couches de ⁶LiNbO₃ (9,5 nm)/Si(95 nm)/⁷LiNbO₃(9,5 nm). Après recuit, les couches sont analysées par profilométrie SIMS. Des calculs d'enthalpie d'activation ont été déterminées à partir de ces profils. Tout d'abord, ils notent que les couches de Si amorphe bloquent efficacement la perméation du Li à température ambiante pendant des années. Ils établissent aussi que deux processus de perméation existent : l'un rapide, régit par un mécanisme de diffusion interstitiel du Li et un autre lent, limité par la présence de piège comme des liaisons pendantes.

Enfin, en avril 2019, Diehl et al. sont les premiers à étudier un système complet par traçage isotopique du Li [106]. Ils introduisent les isotopes dans différentes parties d'une pile bouton NMC622//graphite contenant un électrolyte EC/EMC + 1M de LiPF₆. Le ⁶Li est introduit dans l'électrolyte, alors que le ⁷Li se trouve dans la NMC. Les accumulateurs subissent ensuite un à trois cycle de formation à un régime de C/10 et C/5 puis une série de dix cycles de charge/décharge à C/1. Ils sont récupérés puis désassemblés. L'électrolyte est collecté en centrifugeant le séparateur, tandis que les électrodes sont lavées et séchées. Certaines électrodes sont dissoutes à l'acide, les liquides ainsi obtenus, de même que les électrolytes récupérés, sont analysés par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS). Enfin, des électrodes sont analysées par profilométrie en spectrométrie de masse à décharge luminescente (GD-MS). Dans un premier temps, les auteurs signalent que le stockage de l'accumulateur brut (n'ayant subi aucune charge ou décharge) pendant 2 semaines (entre 3,0 et 4,3 V) n'induit aucune variation de concentration isotopique dans les composants de la cellule. Par ailleurs, les résultats soulignent que les ions lithium contenus initialement dans la cathode (« lithiums cathodiques ») et dans l'électrolyte (« lithium électrolytique ») sont actifs, puisqu'ils sont détectés tous les deux en quantité importante dans l'électrode de graphite après la première charge de l'accumulateur. Les résultats montrent également qu'une grande quantité de lithium électrolytique est décomposée à la surface de l'électrode négative à un régime de C/5 et après 10 cycles à C/1, mais que cette quantité devient plus faible pour une formation à C/10. Le régime de charge impacterait donc l'origine du lithium piégé dans l'anode (retrouvé dans la SEI). Pour la cathode, ce paramètre ne semble pas avoir d'influence significative sur les rapports isotopiques, à l'inverse du nombre de cycle qui semble tendre à une homogénéisation du lithium électrolytique et cathodique.

Cette dernière publication est une preuve de concept quant à l'utilisation du traçage isotopique du Li dans un système réel en fonctionnement. La méthodologie proposée permet de connaitre la fraction cathodique et anodique de Li présents dans chaque électrode et dans l'électrolyte. Cependant, à la lecture de cet article, on comprend la difficulté à analyser les résultats, en effet un grand nombre de facteurs rentrent en compte : vitesse de charge, nombre de cycle, représentativité des mesures.

c. Pour l'étude de la mobilité du Li dans différents systèmes

Les autres publications présentées dans la figure I.19 étudient des matériaux de cathode, d'anode ou d'électrolyte solide non utilisés dans ce travail de recherche (exception faite de la publication de Kang *et al.* [107] qui traite de l'apparition de microstructures dans le Li métal, mais qui n'est pas présenté puisque ce phénomène est assez éloigné des phénomènes que nous avons étudiés). Elles ne sont donc pas détaillées. Cependant, un résumé succins est présenté dans le tableau I.4.

D. <u>Récapitulatif</u>

Les études publiées aujourd'hui peuvent être classées selon le système étudié : système modèle, accumulateur modèle ou accumulateur réel. Le terme de système modèle fait référence à des études sur couches minces ou sur poudre, dans lesquels il n'y a pas de notions d'électrode ou d'électrochimie. Ils permettent de comprendre finement un phénomène en limitant la complexité du milieu environnant et en diminuant le nombre de facteurs potentiellement influents par rapport à un système réel. Ces études ont permis de déterminer des coefficients de diffusion, ainsi que des constantes d'échange isotopique. Dans un accumulateur modèle, d'autres facteurs doivent être considérés, notamment l'électrochimie puisque des charges ou décharges ont lieu, mais l'environnement n'est pas encore complet. Il peut s'agir d'une cellule symétrique ou d'une cellule dans laquelle l'une des électrodes ne possède pas de matériau actif. Les publications utilisant ce type de système mettent en avant des mécanismes de formations de la SEI, ainsi que des mécanismes de transport. L'accumulateur réel permet d'étudier le fonctionnement en conditions d'utilisation. Il est plus difficile d'en tirer des conclusions puisqu'un grand nombre de paramètres et de phénomènes interagissent.

Le tableau I.4 résume les méthodes, observations et résultats importants des publications utilisant le marquage isotopique dans les batteries. Certaines publications n'ont pas été présentées, bien que les phénomènes qu'elles étudient nous serviront à discuter autour de nos propres résultats.

	Réf	Système	Outils	Résultats	
système modèle	[51]	couche mince de Li ₂ CO ₃ cristallin	ToF-SIMS	La diffusion du Li dans Li ₂ CO ₃ se fait majoritairement par un mécanisme de diffusion interstitiel indirect.	
	[108]	couche mince amorphe de Li ₃ PO ₄	SIMS	Coefficient de diffusion de Li dans une couche mince amorphe de Li ₃ PO ₄ : 6,0 .10 ⁻¹³ cm ² /s à 25°C.	
	[109]	couche mince amorphe de LiMn ₂ 04	RMN du solide	Coefficient de diffusion de Li dans une couche mince amorphe de LiMn ₂ O ₄ : ordre de 10 ⁻¹⁴ cm ² /s à 25°C.	
	[110]	Poudre de LiMn₂0₄ (avec électrolyte)	RMN solide du ⁷ Li/ ⁶ Li	Echanges spontanés de lithium entre l'électrolyte et la poudre de LiMn ₂ O ₄ lorsque le lithium est en quantité stœchiométrique dans LiMn ₂ O ₄ . Echange approximé par une réaction d'ordre 1 dont la vitesse de réaction est 0,024 min ⁻¹ .	
	[105]	alternance de couches de ⁶ LiNbO₃/ Si₄/ ⁷ LiNbO₃	SIMS	Deux processus de perméation du Li dans le Si amorphe : l'un rapide, régit par un mécanisme de diffusion interstitiel du Li et un autre lent, limité pa la présence de piège comme des liaisons pendantes	
	[103] , [104]	Li métal dans un électrolyte	RMN liquide et solide du ⁷ Li/ ⁶ Li	Des échanges isotopiques de Li apparaissent par simple contact Li métal/électrolyte sur une échelle de temps de 150h.	
accumulateur modèle	[102]	demi-pile Cu vs Li	ToF-SIMS	Croissance interne de la SEI depuis l'interface électrode/SEI. Structure inorganique/organique régie par le rapport molécule d'électrolyte/électro en surface de l'électrode	
	[111]	pile symétrique Li / électrolyte /LLZO-PEO	RMN solide du ⁷ Li/ ⁶ Li haute résolution 1D et 2D	Les ions Li préfèrent migrer à travers la céramique de LLZO et minimisent leur passage par la phase polymère de PEO ou l'interface.	
	[49]	demi-pile Cu vs Li	ToF-SIMS	 SEI composée d'une région poreuse externe (~5 nm) dans laquelle l'électrolyte peut facilement diffuser, et d'une région interne plus dense composée de Li₂O et Li₂CO₃, limitant le transport de l'électrolyte 	
accumulateur réel	[106]	pile NMC vs graphite	ICP-MS et GD- SF-MS	Les lithiums électrolytique et cathodique sont actif La vitesse de charge lors de l'étape de formation à une influence sur l'origine du lithium retrouvé piég dans l'anode.	
	[101]	demi-pile Si vs Li	RMN du liquide 1D et 2D, spectrométrie de masse	Les produits carbonés observés dans la SEI proviennent principalement d'EC (très peu de DMC EC conduit majoritairement à des oligomères de type PEO, tandis que le DMC conduit majoritairement à la formation de méthyl carbona de lithium.	
	[45]	demi-pile Si vs Li	RMN solide du ¹³ C	Formation d'oligomères linéaires avec des groupes terminaux méthoxydes, ne formant probablement que des interactions faibles avec l'électrode, ce qui expliquent qu'ils s'accumulent dans l'électrolyte.	

Tableau I.4 : Récapitulatif de tous les travau	x publiés utilisant le traçage isotopique.
--	--

E. <u>Réflexions sur le traçage isotopique</u>

Les premières publications traitant du traçage isotopique du lithium pour l'étude des batteries soulèvent de premières questions. Lu et Harris, dans leur étude sur le transport du Li dans la SEI, laissent à penser que des échanges ⁶Li/⁷Li apparaissent par simple contact électrolyte liquide/SEI solide. En seulement 30 secondes de contact, il est déjà possible d'observer une variation de l'abondance isotopique du lithium dans la SEI et ce même en profondeur. Pour autant, il est difficile de savoir si ces échanges sont complets, c'est-à-dire si les abondances isotopiques entre le milieu solide et liquide s'homogénéisent complètement puisque les bilans de matière ne sont pas à disposition. L'origine de ces échanges est également questionnable : est-ce dû à la procédure expérimentale qui consiste à laver l'électrode avant de la tremper dans un nouvel électrolyte ? Est-ce attribuable au mouvement aléatoire des ions Li ?

Ce phénomène est également observé dans les études RMN examinant l'immersion d'un morceau de lithium métal dans un électrolyte. En effet, afin d'expliquer les résultats, les auteurs ont dû ajouter au modèle une contribution liée à des échanges d'isotopes de Li en plus de la création de SEI. La proportion de ces échanges ainsi n'est pas renseigné, cependant il est indiqué qu'ils sont lents (plusieurs heures).

Les publications de Kuwata et al. permettent d'élargir cette question d'échange isotopique de lithium. En effet, ils examinent en 2016 [108] et 2018 [109] la diffusion du lithium dans des couches minces de Li₃PO₄ et de LiMn₂O₄. Ces matériaux sont étudiés pour leur possible utilisation en tant qu'électrolyte solide (Li₃PO₄) ou de cathode (LiMn₂O₄). Le phosphate de lithium est amorphe et dense, tandis que l'oxyde de manganèse de lithium est cristallin. Dans leurs travaux, ils réalisent deux types d'expérience d'échanges d'ions : la première se fait via un contact électrolyte liquide enrichi en ⁶Li /couche mince solide (⁷Li) et la seconde via un contact couche mince solide enrichi en ⁶Li / couche mince solide (⁷Li). Ils analysent ensuite les échantillons par SIMS. Pour Li₃PO₄, ils notent qu'après 10h d'immersion à température ambiante les échanges d'isotopes sont complets sur la surface analysée. Ils estiment également que le contact solide/solide ${}^{6}Li_{3}PO_{4}/{}^{7}Li_{3}PO_{4}$ à température ambiante (25°C) pendant 10 jours entrainerait une diffusion du Li sur 7,2 µm. Pour les couches minces de LiMn₂O₄, il est noté qu'en 2h de contact électrolyte/couches minces, tous les isotopes sont échangés. Ces temps d'échanges isotopiques par contact liquide/solide et solide/solide sont des informations précieuses. Finalement, quel que soit l'organisation du matériau, les échanges isotopiques entre le liquide et le solide conduisent toujours à l'homogénéisation complète des abondances isotopiques sur les surfaces analysées dans des temps assez rapides (<10h).

Ces échanges isotopiques de lithium peuvent être un obstacle au traçage isotopique puisqu'ils tendent à dissimuler l'information en homogénéisant les isotopes. Une publication vient tout de même contredire cela, en effet Diehl *et al.* évoquent dans leur publication qu'aucun échange isotopique de Li n'apparait lors du stockage pendant 2 semaine d'une cellule Gr//⁶Li-électrolyte//⁷Li-NMC non chargée.

4. Conclusion du chapitre

L'étude bibliographique montre l'intérêt portée à la SEI par la communauté scientifique depuis une vingtaine d'année. Les nombreuses recherches permettent aujourd'hui de comprendre son influence sur le système électrochimique, ainsi que sa composition et sa structure pour des électrodes négatives classiques. Beaucoup d'études se portent maintenant sur les mécanismes de formation. Les phénomènes considérés sont : la création première d'une couche organique puis la conversion d'une partie en sous-produits (Li₂O, Li₂CO₃)). Néanmoins, les mécanismes réactionnels restent inobservables par des outils de caractérisations expérimentaux (multitudes de réaction en simultanées, échelle de temps très faible), c'est pourquoi les approches mécanistiques se développent. Elles permettent également d'étudier les propriétés de conduction ionique de la SEI.

La composition chimique et la tenue mécanique de la SEI étant dépendants du matériau d'électrode considérés, nous avons présentés les matériaux utilisés dans ces travaux : le silicium et le graphite. Les mécanismes de lithiation, la mobilité du lithium ainsi que les contraintes mécaniques de ces matériaux sont très différents.

Enfin, les premières publications utilisant le traçage isotopique dans le domaine des accumulateurs Li-ion montrent le potentiel de cette méthode : des coefficients de diffusion ont pu être calculés sur des systèmes de type couches minces, des mécanismes de diffusion ont pu également être proposés à partir de système simple, tout comme un modèle de formation de la SEI. Le défi reste entier pour des systèmes réels. Enfin, à la lumière de cette étude bibliographique, nous nous sommes questionnés sur les échanges d'isotopes qui semblaient apparaitre par simple contact un liquide et un solide.

Références

[1] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, et Y. Qi, « Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries », *Npj Comput. Mater.*, vol. 4, n° 1, déc. 2018, doi: 10.1038/s41524-018-0064-0.

[2] J. B. Goodenough et Y. Kim, « Challenges for Rechargeable Li Batteries ⁺ », *Chem. Mater.*, vol. 22, n° 3, p. 587-603, févr. 2010, doi: 10.1021/cm901452z.

P. Verma, P. Maire, et P. Novák, « A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 22, p. 6332-6341, sept. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.05.072.

[4] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, et H. Cohen, « A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n° 12, p. 3809-3820, déc. 1996, doi: 10.1149/1.1837300.

[5] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, et A. Schechter, « Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Electrodes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 12, p. 2195-2206, mars 1997, doi: 10.1021/jp962815t.

[6] D. Aurbach *et al.*, « The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl
 Carbonates for Rechargeable Li Batteries: II . Graphite Electrodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, n°
 9, p. 2882-2890, sept. 1995, doi: 10.1149/1.2048659.

[7] D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion, et P. Aped, « The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: Te major factors that influence Li cycling efficiency », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 339, n° 1-2, p. 451-471, nov. 1992, doi: 10.1016/0022-0728(92)80467-I.

[8] A. Kominato, E. Yasukawa, N. Sato, T. Ijuuin, H. Asahina, et S. Mori, « Analysis of surface films on lithium in various organic electrolytes », *J. Power Sources*, vol. 68, n° 2, p. 471-475, oct. 1997, doi: 10.1016/S0378-7753(97)02592-5.

[9] D. Aurbach et A. Zaban, « Impedance spectroscopy of lithium electrodes », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 348, n° 1-2, p. 155-179, avr. 1993, doi: 10.1016/0022-0728(93)80129-6.

[10] Y. Ein-Eli, B. Markovsky, D. Aurbach, Y. Carmeli, H. Yamin, et S. Luski, « The dependence of the performance of Li-C intercalation anodes for Li-ion secondary batteries on the electrolyte solution composition », *Electrochimica Acta*, vol. 39, n° 17, p. 2559-2569, déc. 1994, doi: 10.1016/0013-4686(94)00221-5.

[11] E. Peled, D. Golodnitsky, C. Menachem, et D. Bar-Tow, « An Advanced Tool for the Selection of Electrolyte Components for Rechargeable Lithium Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 10, p. 3482-3486, oct. 1998, doi: 10.1149/1.1838831.

[12] D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid (Youngman), Y. Carmeli, M. Babai, et H. Yamin, « The Correlation Between the Surface Chemistry and the Performance of Li-Carbon Intercalation Anodes for Rechargeable 'Rocking-Chair' Type Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, n° 3, p. 603-611, mars 1994, doi: 10.1149/1.2054777.

S.-H. Kang, D. P. Abraham, A. Xiao, et B. L. Lucht, « Investigating the solid electrolyte interphase using binder-free graphite electrodes », *J. Power Sources*, vol. 175, n° 1, p. 526-532, janv. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.112.

[14] A. M. Andersson et K. Edström, « Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 10, p. A1100, 2001, doi: 10.1149/1.1397771.

[15] E. Peled, D. Bar Tow, A. Merson, A. Gladkich, L. Burstein, et D. Golodnitsky, « Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG-TOF SIMS and XPS studies », *J. Power Sources*, vol. 97-98, p. 52-57, juill. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00505-5.

[16] G. V. Zhuang et P. N. Ross, « Analysis of the Chemical Composition of the Passive Film on Li-Ion Battery Anodes Using Attentuated Total Reflection Infrared Spectroscopy », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 6, n° 7, p. A136, 2003, doi: 10.1149/1.1575594.

[17] H.-L. Zhang, F. Li, C. Liu, J. Tan, et H.-M. Cheng, « New Insight into the Solid Electrolyte
Interphase with Use of a Focused Ion Beam », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 47, p. 22205-22211, déc.
2005, doi: 10.1021/jp053311a.

[18] D. Aurbach et M. Moshkovich, « A Study of Lithium Deposition-Dissolution Processes in a Few Selected Electrolyte Solutions by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 8, p. 2629-2639, août 1998, doi: 10.1149/1.1838692.

[19] A. Augustsson *et al.*, « Solid electrolyte interphase on graphite Li-ion battery anodes studied by soft X-ray spectroscopy », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 6, n° 16, p. 4185-4189, 2004, doi: 10.1039/B313434B.

[20] K. Morigaki et A. Ohta, « Analysis of the surface of lithium in organic electrolyte by atomic force microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning auger electron microscopy », *J. Power Sources*, vol. 76, n° 2, p. 159-166, déc. 1998, doi: 10.1016/S0378-7753(98)00151-7.

[21] D. Bar-Tow, E. Peled, et L. Burstein, « A Study of Highly Oriented Pyrolytic Graphite as a Model for the Graphite Anode in Li-Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 3, p. 824-832, mars 1999, doi: 10.1149/1.1391688.

[22] K. Edström, M. Herstedt, et D. P. Abraham, « A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 153, n° 2, p. 380-384, févr. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.062.

[23] A. M. Andersson, A. Henningson, H. Siegbahn, U. Jansson, et K. Edström, « Electrochemically lithiated graphite characterised by photoelectron spectroscopy », *J. Power Sources*, vol. 119-121, p. 522-527, juin 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00277-5.

[24] S. Genies, « Etude de la passivation de l'électrode carbone-lithium », L'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1998.

[25] K. Kanamura, H. Tamura, et Z. Takehara, « XPS analysis of a lithium surface immersed in propylene carbonate solution containing various salts », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 333, n° 1-2, p. 127-142, juill. 1992, doi: 10.1016/0022-0728(92)80386-I.

[26] M. Odziemkowski et D. E. Irish, « An Electrochemical Study of the Reactivity at the Lithium Electrolyte/Bare Lithium Metal Interface: II . Unpurified Solvents », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, n° 6, p. 1546-1555, juin 1993, doi: 10.1149/1.2221600.

[27] S. Malmgren *et al.*, « Consequences of air exposure on the lithiated graphite SEI », *Electrochimica Acta*, vol. 105, p. 83-91, août 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.04.118.

[28] T. Waldmann *et al.*, « Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n° 10, p. A2149-A2164, 2016, doi: 10.1149/2.1211609jes.

[29] A. M. Tripathi, W.-N. Su, et B. J. Hwang, « *In situ* analytical techniques for battery interface analysis », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, n° 3, p. 736-851, 2018, doi: 10.1039/C7CS00180K.

[30] M. Gauthier *et al.*, « Electrode–Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, n° 22, p. 4653-4672, nov. 2015, doi: 10.1021/acs.jpclett.5b01727.

[31] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, et D. L. Wood, « The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling », *Carbon*, vol. 105, p. 52-76, août 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.04.008.

[32] J. G. Thevenin, « Impedance of Lithium Electrodes in a Propylene Carbonate Electrolyte », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, n° 2, p. 273, 1987, doi: 10.1149/1.2100445.

[33] E. Peled et S. Menkin, « Review—SEI: Past, Present and Future », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 7, p. A1703-A1719, 2017, doi: 10.1149/2.1441707jes.

[34] E. Peled, « Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 8, p. L208, 1997, doi: 10.1149/1.1837858.

[35] A. Zaban et D. Aurbach, « Impedance spectroscopy of lithium and nickel electrodes in propylene carbonate solutions of different lithium salts A comparative study », *J. Power Sources*, vol. 54, n° 2, p. 289-295, avr. 1995, doi: 10.1016/0378-7753(94)02086-I.

[36] Y. Ein-Eli, « A New Perspective on the Formation and Structure of the Solid Electrolyte Interface at the Graphite Anode of Li-Ion Cells », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 2, n° 5, p. 212, 1999, doi: 10.1149/1.1390787.

[37] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, et W. Biberacher, « Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes », *J. Power Sources*, vol. 54, n° 2, p. 228-231, avr. 1995, doi: 10.1016/0378-7753(94)02073-C.

[38] B. Philippe, R. Dedryvère, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, et K. Edström, « Role of the LiPF ₆ Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries – A Photoelectron Spectroscopy Study », *Chem. Mater.*, vol. 25, n° 3, p. 394-404, févr. 2013, doi: 10.1021/cm303399v.

[39] B. Philippe *et al.*, « Nanosilicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Interfacial Mechanisms Studied by Hard and Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 6, p. 1107-1115, mars 2012, doi: 10.1021/cm2034195.

[40] M. Nie, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, et B. L. Lucht, « Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) of Lithium Ion Battery Characterized by Microscopy and Spectroscopy », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 26, p. 13403-13412, juill. 2013, doi: 10.1021/jp404155y.

[41] Y. Jin *et al.*, « Understanding Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Based Electrolytes for Si Anodes in Lithium Ion Batteries with NMR Spectroscopy », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, n° 31, p. 9854-9867, août 2018, doi: 10.1021/jacs.8b03408.

[42] D. Aurbach, « A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n° 12, p. 3809, 1996, doi: 10.1149/1.1837300.

[43] D. Aurbach *et al.*, « Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems », *J. Power Sources*, vol. 68, n° 1, p. 91-98, sept. 1997, doi: 10.1016/S0378-7753(97)02575-5.

[44] K. W. Schroder, H. Celio, L. J. Webb, et K. J. Stevenson, « Examining Solid Electrolyte Interphase Formation on Crystalline Silicon Electrodes: Influence of Electrochemical Preparation and Ambient Exposure Conditions », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 37, p. 19737-19747, sept. 2012, doi: 10.1021/jp307372m.

[45] A. L. Michan, M. Leskes, et C. P. Grey, « Voltage Dependent Solid Electrolyte Interphase Formation in Silicon Electrodes: Monitoring the Formation of Organic Decomposition Products », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 1, p. 385-398, janv. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04408.

[46] V. Etacheri *et al.*, « Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes », *Langmuir*, vol. 28, n° 1, p. 965-976, janv. 2012, doi: 10.1021/la203712s.

[47] A. L. Michan *et al.*, « Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Reduction:
 Understanding Lithium-Ion Battery Electrolyte Additives and Solid Electrolyte Interphase
 Formation », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 22, p. 8149-8159, nov. 2016, doi:
 10.1021/acs.chemmater.6b02282.

[48] S. A. Delp, O. Borodin, M. Olguin, C. G. Eisner, J. L. Allen, et T. R. Jow, « Importance of Reduction and Oxidation Stability of High Voltage Electrolytes and Additives », *Electrochimica Acta*, vol. 209, p. 498-510, août 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.05.100.

[49] P. Lu et S. J. Harris, « Lithium transport within the solid electrolyte interphase », *Electrochem. Commun.*, vol. 13, n° 10, p. 1035-1037, oct. 2011, doi: 10.1016/j.elecom.2011.06.026.

[50] S. J. Harris et P. Lu, « Effects of Inhomogeneities—Nanoscale to Mesoscale—on the Durability of Li-Ion Batteries », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 13, p. 6481-6492, avr. 2013, doi: 10.1021/jp311431z.

[51] S. Shi *et al.*, « Direct Calculation of Li-Ion Transport in the Solid Electrolyte Interphase », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 37, p. 15476-15487, sept. 2012, doi: 10.1021/ja305366r.

[52] P. Lu, C. Li, E. W. Schneider, et S. J. Harris, « Chemistry, Impedance, and Morphology Evolution in Solid Electrolyte Interphase Films during Formation in Lithium Ion Batteries », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 2, p. 896-903, janv. 2014, doi: 10.1021/jp4111019.

[53] H. Bryngelsson, M. Stjerndahl, T. Gustafsson, et K. Edström, « How dynamic is the SEI? », *J. Power Sources*, vol. 174, n° 2, p. 970-975, déc. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.050.

[54] Z. Zhuo *et al.*, « Breathing and oscillating growth of solid-electrolyte-interphase upon electrochemical cycling », *Chem. Commun.*, vol. 54, n° 7, p. 814-817, 2018, doi: 10.1039/C7CC07082A.

[55] C. Stetson *et al.*, « Three-Dimensional Electronic Resistivity Mapping of Solid Electrolyte Interphase on Si Anode Materials », *Nano Energy*, nov. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.11.007.

[56] Y.-X. Lin, Z. Liu, K. Leung, L.-Q. Chen, P. Lu, et Y. Qi, « Connecting the irreversible capacity loss in Li-ion batteries with the electronic insulating properties of solid electrolyte interphase (SEI) components », *J. Power Sources*, vol. 309, p. 221-230, mars 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.078.

[57] P. Guan, L. Liu, et X. Lin, « Simulation and Experiment on Solid Electrolyte Interphase (SEI)
 Morphology Evolution and Lithium-Ion Diffusion », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, n° 9, p.
 A1798-A1808, 2015, doi: 10.1149/2.0521509jes.

[58] H. Yildirim, A. Kinaci, M. K. Y. Chan, et J. P. Greeley, « First-Principles Analysis of Defect Thermodynamics and Ion Transport in Inorganic SEI Compounds: LiF and NaF », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 34, p. 18985-18996, sept. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b02904.

[59] M. B. Pinson et M. Z. Bazant, « Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, n° 2, p. A243-A250, 2013, doi: 10.1149/2.044302jes.

[60] S.-I. Lee, U.-H. Jung, Y.-S. Kim, M.-H. Kim, D.-J. Ahn, et H.-S. Chun, « A study of electrochemical kinetics of lithium ion in organic electrolytes », *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 19, n° 4, p. 638-644, juill. 2002, doi: 10.1007/BF02699310.

[61] S. Shi, Y. Qi, H. Li, et L. G. Hector, « Defect Thermodynamics and Diffusion Mechanisms in Li $_2$ CO $_3$ and Implications for the Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 17, p. 8579-8593, mai 2013, doi: 10.1021/jp310591u.

[62] J. Vetter *et al.*, « Ageing mechanisms in lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 147, n° 1-2, p. 269-281, sept. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.

[63] B. Horstmann, F. Single, et A. Latz, « Review on multi-scale models of solid-electrolyte interphase formation », *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 13, p. 61-69, févr. 2019, doi: 10.1016/j.coelec.2018.10.013.

[64] E. Radvanyi, W. Porcher, E. De Vito, A. Montani, S. Franger, et S. Jouanneau Si Larbi, « Failure mechanisms of nano-silicon anodes upon cycling: an electrode porosity evolution model », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, n° 32, p. 17142-17153, 2014, doi: 10.1039/C4CP02324B.

[65] N. Dupré *et al.*, « Multiprobe Study of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon-Based Electrodes in Full-Cell Configuration », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 8, p. 2557-2572, avr. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04461.

[66] W. Rüdorff et U. Hofmann, « Über Graphitsalze », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 238, n° 1, p. 1-50, juin 1938, doi: 10.1002/zaac.19382380102.

[67] J. Xie et Y.-C. Lu, « A retrospective on lithium-ion batteries », *Nat. Commun.*, vol. 11, n° 1, p. 2499, déc. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-16259-9.

[68] M. Yoshio, R. J. Brodd, et A. Kozawa, Éd., *Lithium-Ion Batteries*. New York, NY: Springer New York, 2009.

[69] S. Lai, « Solid Lithium-Silicon Electrode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, n° 8, p. 1196-1197, août 1976, doi: 10.1149/1.2133033.

[70] D. Billaud, F. X. Henry, M. Lelaurain, et P. Willmann, « Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, n° 6-8, p. 775-781, juin 1996, doi: 10.1016/0022-3697(95)00348-7.

[71] D. Allart, M. Montaru, et H. Gualous, « Model of Lithium Intercalation into Graphite by Potentiometric Analysis with Equilibrium and Entropy Change Curves of Graphite Electrode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, n° 2, p. A380-A387, 2018, doi: 10.1149/2.1251802jes.

[72] M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix, et Y. Cui, « 25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 36, p. 4966-4985, sept. 2013, doi: 10.1002/adma.201301795.

[73] M. N. Obrovac et V. L. Chevrier, « Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 23, p. 11444-11502, déc. 2014, doi: 10.1021/cr500207g.

[74] E. Radvanyi, « Compréhension des mécanismes de (dé) lithiation et de dégradation d'électrodes de silicium pour accumulateur Li-ion et étude de facteurs influents », PhD Thesis, Université de Grenoble, 2014.

[75] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J.-M. Tarascon, et C. P. Grey, « Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 26, p. 9239-9249, juill. 2009, doi: 10.1021/ja8086278.

[76] C. J. Wen et R. A. Huggins, « Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system », *J. Solid State Chem.*, vol. 37, n° 3, p. 271-278, mai 1981, doi: 10.1016/0022-4596(81)90487-4.

[77] B. Key, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, et C. P. Grey, « Pair Distribution Function Analysis and Solid State NMR Studies of Silicon Electrodes for Lithium Ion Batteries: Understanding the (De)lithiation Mechanisms », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 3, p. 503-512, janv. 2011, doi: 10.1021/ja108085d.

[78] X. H. Liu *et al.*, « In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, n° 11, p. 749-756, nov. 2012, doi: 10.1038/nnano.2012.170.

[79] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, et J. Y. Huang, « Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation », *ACS Nano*, vol. 6, n° 2, p. 1522-1531, févr. 2012, doi: 10.1021/nn204476h.

[80] N. Takami, « Structural and Kinetic Characterization of Lithium Intercalation into Carbon Anodes for Secondary Lithium Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, n° 2, p. 371, 1995, doi: 10.1149/1.2044017.

[81] M. Umeda, K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, I. Uchida, et J. R. Selman, « Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode », *Electrochimica Acta*, vol. 47, n° 6, p. 885-890, déc. 2001, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00799-X.

[82] P. Yu, « Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 1, p. 8, 1999, doi: 10.1149/1.1391556.

[83] M. D. Levi et D. Aurbach, « The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 421, n° 1-2, p. 79-88, janv. 1997, doi: 10.1016/S0022-0728(96)04832-2.

[84] M. D. Levi, E. Markevich, et D. Aurbach, « The Effect of Slow Interfacial Kinetics on the Chronoamperometric Response of Composite Lithiated Graphite Electrodes and on the Calculation of the Chemical Diffusion Coefficient of Li Ions in Graphite », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 15, p. 7420-7427, avr. 2005, doi: 10.1021/jp0441902.

[85] I. Umegaki *et al.*, « Li-ion diffusion in Li intercalated graphite C $_6$ Li and C $_{12}$ Li probed by μ^+ SR », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, n° 29, p. 19058-19066, 2017, doi: 10.1039/C7CP02047C.

[86] J. Langer, V. Epp, P. Heitjans, F. A. Mautner, et M. Wilkening, « Lithium motion in the anode material LiC 6 as seen via time-domain 7 Li NMR », *Phys. Rev. B*, vol. 88, n° 9, p. 094304, sept. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.88.094304.

[87] K. Zhong, Y. Yang, G. Xu, J.-M. Zhang, et Z. Huang, « An Ab Initio and Kinetic Monte Carlo Simulation Study of Lithium Ion Diffusion on Graphene », *Materials*, vol. 10, n° 7, p. 761, juill. 2017, doi: 10.3390/ma10070761.

[88] P. Ganesh, J. Kim, C. Park, M. Yoon, F. A. Reboredo, et P. R. C. Kent, « Binding and Diffusion of Lithium in Graphite: Quantum Monte Carlo Benchmarks and Validation of van der Waals Density Functional Methods », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, n° 12, p. 5318-5323, déc. 2014, doi: 10.1021/ct500617z.

[89] K. Toyoura, Y. Koyama, A. Kuwabara, et I. Tanaka, « Effects of Off-Stoichiometry of LiC $_6$ on the Lithium Diffusion Mechanism and Diffusivity by First Principles Calculations », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 5, p. 2375-2379, févr. 2010, doi: 10.1021/jp910134u.

[90] K. Persson *et al.*, « Lithium Diffusion in Graphitic Carbon », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, n° 8, p. 1176-1180, avr. 2010, doi: 10.1021/jz100188d.

[91] M. Ulldemolins, « Étude du silicium et du germanium sous forme de couche mince en tant qu'électrode négative de (micro)accumulateur lithium-ion. », Université Bordeaux 1, 2013.

[92] K. Yoshimura, J. Suzuki, K. Sekine, et T. Takamura, « Evaluation of the Li insertion/extraction reaction rate at a vacuum-deposited silicon film anode », *J. Power Sources*, vol. 146, n° 1-2, p. 445-447, août 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.050.

[93] T. L. Kulova, Yu. V. Pleskov, A. M. Skundin, E. I. Terukov, et O. I. Kon'kov, « Lithium intercalation into amorphous-silicon thin films: An electrochemical-impedance study », *Russ. J. Electrochem.*, vol. 42, n° 7, p. 708-714, juill. 2006, doi: 10.1134/S1023193506070032.

[94] N. Ding *et al.*, « Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si », *Solid State lon.*, vol. 180, n° 2-3, p. 222-225, mars 2009, doi: 10.1016/j.ssi.2008.12.015.

[95] T. Zhang, H. P. Zhang, L. C. Yang, B. Wang, Y. P. Wu, et T. Takamura, « The structural evolution and lithiation behavior of vacuum-deposited Si film with high reversible capacity », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 18, p. 5660-5664, juill. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.03.017.

[96] V.-P. Phan, « Etude et developpement de couches minces de type SixGe1-x pour une utilisation comme électrode négative dans les microbatteries Li-ion. », Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010.

[97] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, et O. Yamamoto, « Li-ion diffusion in amorphous Si films prepared by RF magnetron sputtering: A comparison of using liquid and polymer electrolytes », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 120, n° 2-3, p. 421-425, avr. 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.11.031.

[98] G. A. Tritsaris, K. Zhao, O. U. Okeke, et E. Kaxiras, « Diffusion of Lithium in Bulk Amorphous Silicon: A Theoretical Study », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 42, p. 22212-22216, oct. 2012, doi: 10.1021/jp307221q.

[99] J. W. Wang *et al.*, « Two-Phase Electrochemical Lithiation in Amorphous Silicon », *Nano Lett.*, vol. 13, n° 2, p. 709-715, févr. 2013, doi: 10.1021/nl304379k.

[100] E. Sivonxay, M. Aykol, et K. A. Persson, « The lithiation process and Li diffusion in amorphous SiO 2 and Si from first-principles », *Electrochimica Acta*, vol. 331, p. 135344, janv. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135344.

[101] Y. Jin, N.-J. H. Kneusels, et C. P. Grey, « NMR Study of the Degradation Products of Ethylene Carbonate in Silicon–Lithium Ion Batteries », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, n° 20, p. 6345-6350, oct. 2019, doi: 10.1021/acs.jpclett.9b02454.

[102] Z. Liu, P. Lu, Q. Zhang, X. Xiao, Y. Qi, et L.-Q. Chen, « A Bottom-Up Formation Mechanism of Solid Electrolyte Interphase Revealed by Isotope-Assisted Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry », J. Phys. Chem. Lett., vol. 9, nº 18, p. 5508-5514, sept. 2018, doi: 10.1021/acs.jpclett.8b02350.

[103] A. J. Ilott et A. Jerschow, « Probing Solid-Electrolyte Interphase (SEI) Growth and Ion
 Permeability at Undriven Electrolyte–Metal Interfaces Using ⁷ Li NMR », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n°
 24, p. 12598-12604, juin 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b01958.

[104] A. B. Gunnarsdóttir, S. Vema, S. Menkin, L. E. Marbella, et C. P. Grey, « Investigating the effect of a fluoroethylene carbonate additive on lithium deposition and the solid electrolyte interphase in lithium metal batteries using *in situ* NMR spectroscopy », *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, n° 30, p. 14975-14992, 2020, doi: 10.1039/D0TA05652A.

[105] E. Hüger, L. Dörrer, et H. Schmidt, « Permeation, Solubility, Diffusion and Segregation of Lithium in Amorphous Silicon Layers », *Chem. Mater.*, vol. 30, n° 10, p. 3254-3264, mai 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b00186.

[106] M. Diehl, M. Evertz, M. Winter, et S. Nowak, « Deciphering the lithium ion movement in lithium ion batteries: determination of the isotopic abundances of ⁶ Li and ⁷ Li », *RSC Adv.*, vol. 9, n° 21, p. 12055-12062, 2019, doi: 10.1039/C9RA02312G.

[107] S.-H. Kang, W.-S. Yoon, K.-W. Nam, X.-Q. Yang, et D. P. Abraham, « Investigating the first-cycle irreversibility of lithium metal oxide cathodes for Li batteries », *J. Mater. Sci.*, vol. 43, n° 14, p. 4701-4706, juill. 2008, doi: 10.1007/s10853-007-2355-6.

[108] N. Kuwata, X. Lu, T. Miyazaki, Y. Iwai, T. Tanabe, et J. Kawamura, « Lithium diffusion coefficient in amorphous lithium phosphate thin films measured by secondary ion mass spectroscopy

with isotope exchange methods », *Solid State Ion.*, vol. 294, p. 59-66, oct. 2016, doi: 10.1016/j.ssi.2016.06.015.

[109] N. Kuwata, M. Nakane, T. Miyazaki, K. Mitsuishi, et J. Kawamura, « Lithium diffusion coefficient in LiMn2O4 thin films measured by secondary ion mass spectrometry with ion-exchange method », *Solid State Ion.*, vol. 320, p. 266-271, juill. 2018, doi: 10.1016/j.ssi.2018.03.012.

[110] M. Murakami *et al.*, « Spontaneous Lithium Transportation via LiMn2O4/Electrolyte Interface Studied by 6/7Li Solid-State Nuclear Magnetic Resonance », *Electrochimica Acta*, vol. 147, p. 540-544, nov. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.09.155.

[111] J. Zheng, M. Tang, et Y.-Y. Hu, « Lithium Ion Pathway within Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ -Polyethylene Oxide Composite Electrolytes », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, n° 40, p. 12538-12542, sept. 2016, doi: 10.1002/anie.201607539.

Chapitre II : Systèmes électrochimiques et développements méthodologiques

Dans ce chapitre, nous détaillons les protocoles expérimentaux développés pour le traçage isotopique, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées. La spectrométrie de masse d'ions secondaire à temps de vol (ToF-SIMS) est d'abord présentée avec la description de son principe de fonctionnement et de l'appareillage. L'utilisation de cette technique pour étudier nos systèmes est exposée ainsi que les méthodes d'interprétations des résultats, notamment pour le dosage isotopique. Puis, le principe de la résonance magnétique nucléaire (RMN) est introduit via la présentation du phénomène RMN, puis de l'expérience RMN. Son application à nos systèmes d'électrode solide est ensuite décrite. Enfin, nous présentons la méthodologie de dosage isotopique du lithium développée pendant ces travaux de recherches.

1. Electrodes et systèmes électrochimiques

A. Electrodes à base de graphite

Des travaux préliminaires à la thèse ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire PCM2E de l'université François Rabelais de Tours. Ceci est l'origine des deux campagnes d'expérience qui ont été menées : l'une à Tours pendant le travail préliminaire et la seconde à Grenoble pendant cette thèse. Ces deux campagne d'expérience ont été conduites avec des formulations d'électrode à base de graphite différentes :

- 1) 92,5% de graphite/1,5 % de CMC/2,5% SBR liquide/3,5% d'additif conducteur (en masse)
- 2) 96% de graphite SLP30 / 2% de Na-CMC/ 2% de latex SBR (en masse)

Les cellules sont assemblées avec une contre-électrode en Li° en configuration pile bouton à Grenoble et Swagelok® à Tours (figure II.1). Les cellules Swagelok® sont assemblées pour étudier le fractionnement isotopique lors des deux premiers cycles afin de valider la méthodologie. Elles sont constituées d'un empilement d'une électrode de graphite d'un grammage de 6,3 mg.cm⁻² (Ø = 10 mm), un séparateur Whatman® (GF/A 10 circles CAT N°1820-070, Ø = 12mm) et un disque de lithium (Ø = 10 mm, e= 150 µm). Un volume de 330 µL d'électrolyte est ensuite ajouté. Dans les piles boutons, l'empilement est constitué d'un disque d'électrode de graphite d'un grammage moyen de 7,5 mg.cm⁻² (Ø = 14 mm, e = 68µm), d'un séparateur Celgard® (2400, Ø = 18 mm), d'une membrane poreuse imprégnée de 150 µL d'électrolyte (Viledon®, Ø = 18 mm) et d'un disque de lithium (Ø = 16 mm, e = 150 µm).

Les cycles de lithiation/délithiation ont été réalisés en utilisant des potentiostats Biologic (Modèle BCS-810) pour les cellules Swagelok[®] et Arbin pour les piles boutons dans un domaine de potentiel de 0,01 V à 1,5 V vs Li⁺/Li. Les cellules ont subi des cycles de charge/décharge galvanostatiques à un régime de C/10 (C=350 mAh.g⁻¹). A la fin du test, les systèmes ont été désassemblés en boîte à gants, les électrodes de graphite ont été extraites et lavées 3 fois par immersion dans un volume important de DMC pendant une minute afin d'éliminer le sel de LiPF₆. Cette étape est essentielle afin de ne pas biaiser les interprétations lors du traçage isotopique. En effet, la présence de sel résiduel (⁶LiPF₆) en surface de l'électrode qui contient majoritairement du ⁷Li, fausserait les mesures. Cependant elle peut aussi modifier la composition de la SEI, c'est pourquoi un solvant déjà présent dans l'électrolyte a été utilisé. Enfin, les électrodes de graphite ont été analysées par ToF-SIMS ou réassemblées dans de nouvelles piles.

B. Electrodes à base de silicium

Les matériaux et formulations ont directement été repris du savoir-faire du laboratoire. Le silicium nanométrique a été choisi afin de maximiser la surface de contact avec l'électrolyte et donc d'augmenter la part de SEI dans le ratio matière active/SEI. Ce matériau a largement été étudié dans les travaux de thèse d'E. Radvanyi, thèse soutenue en 2014. Il a ainsi montré que les particules de silicium utilisées sont polycristallines avec des cristallites qui font environ 40 nm et un diamètre moyen de 200 nm. La surface BET du silicium est de 13,1 m².g⁻¹. [1]

Les électrodes sont préparées à partir d'un mélange en masse de 70% de silicium (S'tile[®], de 15% de liant (Acide polyacrilique, Sigma Aldrich[®]) et 15% de conducteur électronique comprenant 10% de noir de carbone (super P C65, Timcal[®]) et 5% de fibre de carbone (VGCF, Showa[®]). Le mélange est réalisé en voie aqueuse. Pour affiner sa dispersion, l'encre obtenue est passée au tri cylindre. L'encre est ensuite enduite sur une feuille de cuivre de 12 µm d'épaisseur. L'enduction est séchée une nuit en

étuve à 50°C. La caractérisation XPS a montré la présence d'oxyde de silicium natif en surface de l'électrode *pristine*.

Deux systèmes d'assemblage sont envisagés selon la finalité souhaitée : une pile bouton de type CR2032, pour les caractérisations nécessitant peu de matière telle qu'en ToF-SIMS et XPS ou des pouch-cells (sachets souples thermoscellés) pour des analyses telles que la RMN (figure II.1).

Pour la réalisation de pile bouton, l'enduction est d'abord pastillée pour obtenir des électrodes de 14 mm de diamètre. Celles-ci sont ensuite calandrées dans une presse manuelle à environ 1T. La porosité théorique obtenue est de l'ordre de 60%, ce qui est faible mais permet de ne pas déformer l'électrode de silicium. Les électrodes sont ensuite pesées puis séchées deux jours sous vide à 90°C afin d'enlever toute traces d'humidité avant transfert en boite à gant. En moyenne, la charge de masse active est de 2,50 mg.cm⁻². Un empilement comprenant une électrode de silicium (Ø 14mm), un séparateur (Celgard[®] 2400, Ø 18 mm), une membrane poreuse imbibée de 150 μ L d'électrolyte (Villedon[®], Ø 18 mm) et une contre-électrode de lithium métal (Ø 16 mm) est scellé en pile bouton.

Pour les cellules en sachet souple, le calandrage de l'enduction est réalisé avant le pastillage à l'emporte-pièce. L'électrode de silicium, dont le diamètre fait 32x32 mm², est empilée sur un séparateur (Celgard[®] 2400) de diamètre 40x40 mm² lui-même centré sur une contre électrode de lithium de diamètre 35x35 mm². Un volume de 150 µL d'électrolyte est déposé sur le séparateur avant que la cellule ne soit scellée sous vide.

Les électrolytes sont préparés en boite à gant par dissolution du sel de LiPF₆ dans un mélange EC/DMC (Sigma-Aldrich[®]) comprenant 10% en masse de FEC. La concentration visée en LiPF₆ est de 1 mol.L⁻¹. Les électrolytes sont préparés en petite quantité (~1 à 5 mL) afin d'éviter toute dégradation au cours du temps. L'électrolyte enrichi en ⁶Li est préparé à partir d'un sel de LiPF₆ enrichi à 95% en ⁶Li (Sigma-Aldrich[®]).

Les électrodes de lithium métal enrichi en ⁶Li sont réalisées à partir de morceaux volumiques de lithium enrichis à 95% et aplatis à la presse afin d'obtenir une épaisseur d'environ 150 µm.

Les cycles de charge/décharge sont réalisés sur un potentiostat Arbin[®]. La lithiation du silicium est opérée à un régime de 50 mA.g⁻¹ jusqu'à atteindre une capacité spécifique de 1000 mAh.g⁻¹ ou une tension de 5mV. Si cette étape galvanostatique ne permet pas d'atteindre la capacité visée, alors la lithiation est poursuivie de manière potentiostatique en fixant la tension à 10mV. La délithiation est réalisée à un régime également de 50 mA.g⁻¹. Le potentiel de coupure est 1,2V vs Li⁺/Li.

A la fin des cycles électrochimiques, les cellules sont démontées en boite à gant. L'électrode de travail est récupérée puis rincée trois fois une minute au DMC dans le but d'enlever tout trace de sel issu de l'électrolyte. Ce lavage est indispensable pour les expériences utilisant le traçage isotopique pour ne pas polluer le nouveau milieu contenant le contre isotope.



Figure II.1 : Illustration des trois types de cellules utilisées dans les études : Swagelok(a), pile bouton (b) et sachet souple (c). L'aire indiquée entre parenthèse correspond à la surface de l'électrode de travail.

2. Protocoles expérimentaux de traçage isotopique

Dans toute la suite du manuscrit et afin de simplifier la lecture, les termes « configuration ⁷Li » et « configuration ⁶Li » seront employés pour désigner quel est l'isotope majoritaire dans l'électrolyte et la contre électrode. La *configuration* ⁷Li désigne ainsi un système dans lequel l'abondance isotopique en lithium de l'électrolyte et de la contre électrode correspond à l'abondance naturelle (92,5% en ⁷Li – 7,5% en ⁶Li). La *configuration* ⁶Li désigne quant à elle des cellules dans lesquels l'électrolyte et la contre électrode sont enrichis en ⁶Li à hauteur de 95% (5% en ⁷Li – 95% en ⁶Li). Si l'enrichissement de l'électrolyte et de la contre électrode ne sont pas les mêmes, alors cette désignation ne sera pas utilisée. Plusieurs expériences de traçage isotopique ont été réalisées, décrites sous les termes d''expérience d'homogénisation, d'expériences en cyclage et autre expérience.

A. Expérience de contact, dite « d'homogénéisation »

Cette expérience consiste en la mise en contact d'un électrolyte enrichi en ⁶Li à 95% avec une électrode dont la concentration en Li est celle naturelle (92,7% de ⁷Li) pendant un temps donné. Pour cela, l'électrode subit une première étape de (dé)lithiation dans un accumulateur en *configuration* ⁷Li. La cellule est ensuite ouverte, l'électrode est récupérée puis rincée 3 fois 1 minute dans du DMC. L'électrode est ensuite mise en contact avec un électrolyte enrichi au ⁶Li (95%). A la fin du contact, l'électrode est immédiatement rincée par le même procédé que précédemment afin de stopper tout échange résiduel. L'électrodes est ensuite stockée en boîte à gant, si nécessaire, avant analyse par ToF-SIMS et/ou RMN.

B. Expériences en cyclage

Dans les études en cyclage que nous réalisons, la première étape est la même que précédemment : l'électrode subit un premier cycle de lithiation/délithiation dans un accumulateur en *configuration* ⁷Li. La cellule est ensuite ouverte, l'électrode est récupérée puis rincée 3 fois 1 minute dans du DMC. Elle est ensuite réintroduite dans un nouvel accumulateur en *configuration* ⁶Li. Une a plusieurs (dé)lithiation sont ensuite réalisée. A la fin de l'expérience, l'accumulateur est immédiatement désassemblé puis l'électrode est rincée 3 fois 1 minute au DMC. Comme précédemment, elle est ensuite stockée si nécessaire avant analyse.

Si ce changement de configuration est faisable simplement pour les systèmes Swagelok© et pile bouton, cela nécessite d'adapter la conception des cellules en sachet souple. En effet, pour récupérer l'électrode de ce type d'accumulateur, il faut pouvoir découper les parois du sachet afin d'avoir accès à l'empilement. Puis, l'électrode est libérée en coupant la patte de collecteur de courant sur lequel le sachet était auparavant thermo-scellé (figure II.2 (a)). L'électrode n'est alors classiquement plus intégrable dans un nouvel accumulateur puisque le collecteur de courant n'est plus assez long pour permettre son thermoscellage. Ainsi, les cellules ont été adaptées en augmentant les dimensions (16 x 8 cm) afin de pouvoir themosceller les 3 bords opposés de l'électrode après réouverture; aussi la contre électrode de lithium a été scotchée sur la paroi opposée à l'électrode de travail, tel que montré dans la Figure II.2. Cette nouvelle conception permet de réaliser le changement de configuration directement dans le même sachet : le système est rincé, la contre électrode de lithium est changée et la cellule peut être thermo-scellée une seconde fois. Le protocole de changement de configuration détaillé est disponible en annexe A1.



Figure II.2 : (a) Schéma d'un accumulateur en sachet souple classique après désassemblage et principaux problèmes engendrés pour notre étude. (b) Schéma de l'assemblage d'une cellule en sachet souple classique et (c) schéma de la cellule redimensionnée.

C. Autre expérience

Un autre type d'expérience a été réalisé. Il ne sera pas développé dans ce manuscrit, simplement mentionné dans la partie 5 de ce chapitre, sous le nom d'électrode A. Dans cette expérience, les enrichissements en isotopes du lithium de la contre électrode et de l'électrolyte ne sont pas les mêmes, permettant ainsi de différencier le lithium électrolytique du lithium de la contre électrode.

3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

C'est une technique de caractérisation de surface très utilisée dans la microélectronique, notamment pour étudier la diffusion d'élément chimique à travers des couches. Elle permet de déterminer la composition élémentaire, moléculaire et isotopique d'un échantillon solide plan de manière localisée et destructif. L'analyse se fait sur une aire de l'ordre de 200x200 µm² et la résolution latérale est inférieure à la centaine de nanomètres [2], [3]. Il s'agit principalement de l'analyse de matériaux inorganiques. Cependant depuis quelques années, l'étude de matière organique telle que des polymères ou des tissus biologiques se développent grâce à la levée de verrous technologiques liés à la nature même des matériaux de nature organique. En effet, ces études sont souvent plus complexes, car il s'agit de molécules comprenant divers éléments chimiques, dont les structures sont variées, extrêmement sensibles à l'impact d'ions (dégradation sous le faisceau) et dont les signaux produits sont de haut rapport m/z. De nouvelles approches permettent de tenir compte de ces spécificités : faisceau de cluster d'ions [4], analyseurs MS-MS, etc. La SEI d'accumulateur Li-ion, couche très hétérogène, constituée de phases nanométriques organiques et inorganiques, est étudiée depuis une vingtaine d'année déjà [5], [6]. Les améliorations récentes de cette technique ne pourront qu'élargir les connaissances sur cette couche.

A. Principe de fonctionnement

a. Spectrométrie de masse

i. Principe

La surface de l'échantillon est bombardée par une source pulsée d'ions « primaires » (Ga⁺, Au⁺, Biⁿ⁺, etc) pulvérisant les premières couches atomiques de l'échantillon, comme indiqué sur la figure II.3. La matière peut être éjectée sous la forme d'ions que l'on désigne sous le terme de « secondaires », positifs et négatifs, d'atomes ou d'agrégats neutres. Du fait de la nature pulsée de la source incidente, on considère qu'il s'agit d'une analyse statique, c'est à dire non abrasive contrairement au SIMS dynamique (pour lequel la source d'ions incidente est continue). Les ions et agrégats chargés sont ensuite focalisés et accélérés dans un analyseur à temps de vol. Celui-ci permet de les séparer en fonction de leur rapport « masse sur charge » avant la détection : les ions les plus légers arrivent au détecteur avant les ions les plus lourds. Un spectre en temps de vol est ainsi obtenu. Afin de visualiser un spectre en fonction de la masse, un calibrage est réalisé préalablement au traitement des données.



Figure II.3 : Principe de fonctionnement du ToF-SIMS.

ii. Effet de matrice

L'intensité d'une raie est dépendante de la dose d'ions primaires, du taux de pulvérisation, de la probabilité d'ionisation, de la concentration de l'élément dans la couche, ainsi que du rendement de transmission du système d'analyse [2]. La dose d'ion primaires est fixée par l'expérimentateur. Elle doit être suffisamment faible pour ne pas dégrader l'échantillon (typiquement inférieure à 10¹² ions.cm⁻²). Le taux de pulvérisation et la probabilité d'ionisation ne peuvent pas être complètement maitrisés. Le rendement de pulvérisation est en effet tout autant dépendant de la source (nature, nombre d'atomes, énergie, incidence) que de la nature de la cible (énergie de liaison des constituants) [2]. Cependant l'expérimentateur peut les maximiser en jouant sur certains de ces paramètres expérimentaux, tels que la nature et l'énergie de la source primaire ou encore son angle d'incidence. De la même manière, la probabilité d'ionisation dépend de la nature chimique des ions primaires, de la nature et de la composition de la cible ainsi que des recombinaisons post-pulvérisation [2]. Cette dépendance à la composition de la cible est nommée « effet de matrice ». C'est ce qui rend la technique difficilement quantitative, puisqu'une molécule peut se fragmenter de plusieurs manières selon son environnement chimique. Néanmoins il faut noter qu'il n'y a pas d'effet isotopique sur la pulvérisation et l'ionisation, ni sur le rendement de transmission du spectromètre. Ainsi en comparant les intensités de deux raies isotopiques, il est possible d'en déduire l'abondance relative d'un isotope donné dans l'échantillon.

b. Profilométrie en profondeur

Il est également possible de réaliser des analyses en profondeur en utilisant un deuxième faisceau d'ions (Cs^+ , O_2^+ , Ar_n^+) afin d'accéder à des régions plus profondes de l'échantillon. Dans ce cas, une alternance d'acquisition de spectres de masse et d'étapes d'abrasion est réalisée. Il est indispensable que le faisceau d'abrasion pulvérise une zone plus large que la zone d'analyse et que cette dernière soit bien centrée dans le cratère d'abrasion afin d'éviter tout effet de bord (figure II.4). En général, on considère qu'un rapport de 3 à 5 est nécessaire entre la taille des deux zones.



Figure II.4 : Principe de la profilométrie en profondeur.

B. Description du spectromètre [2], [7]

Le faisceau d'analyse est une source d'ion à métal liquide (LMIG) constituée d'un alliage de bismuth contenant quelques pourcents de manganèse. La colonne primaire, visible sur la figure II.5 permet d'assurer le filtrage, la focalisation ainsi que le balayage des ions primaires grâce à différentes lentilles. A l'opposé de la colonne primaire se trouve le canon de pulvérisation. Il s'agit d'une colonne « Dual Source Column » (DSC) puisqu'elle couple une source de type ionisation de surface (Cs) et au moins une source de type impact d'ion (O_2 et Xe). Les faisceaux d'ions d'analyse et d'abrasion sont ensuite focalisés à la surface de l'échantillon qui se trouve dans la chambre d'analyse sous ultra vide (10^{-8} - 10^{-10} mbar). Les ions secondaires émis sont collectés dans la colonne d'analyse. Celle-ci est constituée d'un analyseur à temps de vol, dont le principe de fonctionnement est présenté en figure II.6. Les ions sont extraits puis accélérés avant d'entrer dans la chambre de vol libre sous ultra vide. Ne subissant aucun champ extérieur, l'énergie cinétique d'un ion vaut :

$$Ec = \frac{1}{2}mv^2 = zeV$$

Où m correspond à la masse de l'ion, v à sa vitesse, z à sa charge, e à la charge élémentaire et V à la tension d'accélération. Son rapport m/z est donc dépendant de 2eVv². Par la mesure de la vitesse (via le temps de vol), il est donc possible de déduire le rapport m/z. L'analyseur utilisé comprend un réflectron. Il permet de corriger les dispersions en énergie apparaissant pour des ions identiques (même masse, même charge et donc vitesse d'accélération initiale équivalente), mais situés à des profondeurs différentes. Il permet également d'augmenter le temps de vol et donc d'améliorer la résolution spectrale. Afin d'analyser des échantillons sensibles à l'air, l'instrument est équipé d'une chambre d'introduction dédiée permettant d'utiliser une capsule de transfert hermétique à l'air, afin de transférer des échantillons sensibles d'un environnement protégé (comme une boîte à gant sous Ar) jusqu'à la chambre d'analyse du spectromètre.



Figure II.5 : Equipement ToF-SIMS⁵©.



Figure II.6 : principe de fonctionnement de l'analyseur à temps de vol utilisant un réfléctron. Les ions secondaires sont accélérés dans la chambre d'extraction puis entrent dans l'analyseur à temps de vol. Leur temps de vol est dépendant du rapport m/z. Le réflectron est constitué de miroirs électrostatiques réfléchissant les ions vers le détecteur. Plus l'énergie cinétique des ions est grande, plus ils entrent profondément dans le réfléctron. [7]

C. Développement de la méthode d'analyse ToF-SIMS pour nos systèmes

a. Conditions expérimentales

Le transfert de l'échantillon de la boite à gant au spectromètre se fait grâce à une valise de transfert, qui n'est ouverte dans la chambre d'introduction dédiée que lorsque la pression est inférieure à 10⁻⁶ mbar. Cela permet d'éviter tout contact avec l'air et l'humidité. Les analyses sont réalisées dans un spectromètre ION-TOF TOF-SIMS⁵ ©. L'analyse se fait sous un vide d'au moins 10⁻⁸ mbar. Le choix du faisceau d'ions primaires et de son énergie incidente est important puisque celui-ci est susceptible d'exacerber des effets de matrice à la surface de l'échantillon, de provoquer des dommages, de conduire au mélange de couche ou d'entrainer la modification du signal des ions secondaires [8]. Pour abraser la surface d'électrodes d'accumulateurs Li-ion, les ions Cs⁺ sont préférés aux ions O⁻ considérés comme étant trop réactifs. Le faisceau d'abrasion choisi pour les études présentées dans ce travail est donc constitué d'ions Cs⁺ à une énergie de 2 keV, tandis que le faisceau d'ions primaire correspond à des ions Bi⁺ à une énergie de 15 keV. Leur angle d'incidence par rapport à la surface de l'échantillon est de 45°. Le cratère d'analyse est de 128 µm x 128 µm. Il est centré dans le cratère d'abrasion de 500 x 500 μ m². Les courants d'analyse et d'abrasion sont respectivement d'environ 1 pA et 100 nA. L'alternance entre les faisceaux se fait selon un mode non entrelacé : l'analyse est réalisée, puis l'abrasion se fait pendant 1,4628 s suivi par une pause de 1 s. Ce mode permet de limiter la dose d'ions bismuth reçue par l'échantillon, d'ajuster le temps d'abrasion et de permettre une relaxation suite à d'éventuels effets de charge. Un seul balayage est effectué afin de limiter au maximum l'effet Soret, c'est-à-dire la thermo-diffusion de certains éléments sous l'effet de l'impact d'ions, comme cela avait pu être préconisé par A. Bordes dans ses travaux de recherche [9]. Pour éviter la saturation du détecteur en lithium, la détection se fait en polarité négative. L'optimisation des conditions d'acquisition a été réalisée lors d'un travail préliminaire à ces travaux de thèse. La résolution latérale obtenue en utilisant des ions Bi⁺ dans les conditions opératoires choisies est de l'ordre du micromètre. Elle ne permet ni de visualiser les différents constituants de la SEI (phases nanométriques) ni même les différentes particules de silicium puisque celles-ci ont une taille submicronique.

b. Analyse d'échantillons de référence



Figure II.2.7 : Formules chimiques des composant de la SEI.

Les molécules présentes dans la SEI sont présentées sur la figure II.7. Afin de sélectionner les fragments pertinents à suivre lors des analyses profilométriques, des échantillons de références ont été caractérisés dans les mêmes conditions d'analyse afin de déterminer les pics représentant le mieux les différents composants de la SEI ainsi que ceux caractéristiques du cœur de l'électrode.

Dans un premier temps, les spectres d'électrodes aux états *pristine*, lithié et délithié ont été comparés. Une première sélection de pics, attribuables à la SEI et au matériau massique, est ainsi réalisée. Pour étudier la dynamique du lithium dans la SEI, nous cherchons principalement des raies attribuables à des fragments contenant du lithium. Pour qu'une analyse isotopique puisse être faite par la suite, il faut que les pics d'intérêts en ⁶Li et ⁷Li soient parfaitement résolus (aucun recouvrement), à la fois en ⁶Li et ⁷Li.

Dans un deuxième temps, des poudres de LiF et Li₂CO₃, deux produits caractéristiques de composés présents dans la SEI, ainsi que de la poudre de ⁶LiPF₆, correspondant au sel d'électrolyte, sont analysés par ToF-SIMS. Ces poudres contiennent des contaminations (hydrocarbures C_xH_y et Cl⁻). Les fragments intenses possédant du Li et du F sont LiF⁻, LiF₂⁻ et Li₂F⁻pour la poudre de LiF et ⁶LiF⁻ pour la poudre de ⁶LiPF₆⁻. ⁶Li₂F⁻ et ⁶LiF₂⁻ sont également détectés lors de l'analyse de la poudre de ⁶LiPF₆. Sur le spectre de la poudre de Li₂CO₃, les signaux associés aux fragments CO⁻, CO₂⁻, CO₃⁻, CO₃Li⁻ et LiO⁻ ne sont observés qu'avec une très faible intensité. Finalement les fragments choisis sont présentés dans le tableau II.1 pour les électrodes de silicium et dans le tableau II.2 pour les électrodes de graphite.

m/z	Attribution	origine	Remarque	
27,98	²⁸ Si ⁻	Matériau actif	L'intensité de ce fragment atteint la valeur de saturation du détecteur pour certaines analyses. Dans ce cas, le ³⁰ Si ⁻ (m/z=29,97) permet de s'affranchir de ce problème.	
7,02	⁷ Li ⁻	Matáriau actif au SEI		
6,02	⁶ Li⁻	Maleriau actii ou sei		
45,01	$^{7}\text{LiF}_{2}^{-}$	C LI		
44,01	⁶ LiF₂ [−]	SEI		
23,01	⁷ LiO ⁻	Surface du matériau	Il peut provenir d'oxydes de lithium (SEI)	
22,01	⁶ LiO ⁻	actif ou SEI	ou d'espèce de type Li _x SiO _y (particules de silicium).	
30,97	P⁻	SEI		
59,99	CO ₃ -	SEI	L'incertitude quant à l'attribution de ces pics est plus grande puisque d'autres fragments contenant Si, C, et O sont	
67,00	CO₃ ⁷ Li⁻	SEI	proches en terme de m/z. Néanmoins, l'attribution a été faite en choisissant le fragment le plus proche en terme m/z.	

c. Electrodes à base de silicium

Tableau II.1 : Fragments choisis comme marqueurs de la SEI ou du matériau actif pour les électrodes à base de silicium.

Finalement, un marqueur de la SEI inorganique a été trouvé : le fragment LiF₂⁻, ainsi qu'un marqueur de la SEI organique : le fragment LiCO₃⁻. Pour ce dernier, seul le fragment en ⁷Li est résolu, comme le présente la figure II.8, nous ne pourrons donc pas l'utiliser pour le traçage isotopique. Nous n'avons pas non plus trouvé de marqueur du Li inséré dans le silicium.



Figure II.8 : Spectre de masse de l'électrode de silicium à l'état lithié, agrandis autour des pics de 7 LiCO₃⁻ et 6 LiCO₃⁻.

Les spectres sont calibrés en utilisant au moins 4 fragments parmi Li⁻, C⁻, Cl⁻, P⁻, CN⁻, Si⁻, O⁻, F⁻. Les fragments Cl⁻ et CN⁻ correspondent respectivement à une contamination ainsi qu'une recombinaison des fragments C⁻ et N⁻ systématiquement observée en mode négatif. Notre méthodologie est proche de celle développée par Schroder *et al.*[8] pour l'analyse des données:

- 1) L'intensité de chaque fragment est normalisée par rapport à son maximum dans le profil en profondeur
- 2) Il est supposé que le signal ionique du fragment est proportionnel à la concentration en molécules-mères
- 3) L'interprétation est limitée à l'évolution des concentrations en ion sur la profondeur et non entre différents ions en raison des effets de matrice et de l'implantation des ions Cs+ qui peuvent modifier la fonction de travail de la surface étudiée.



Figure II.9: Profil ToF-SIMS d'une électrode à base de silicium à l'état lithié de 1000 mAh.g⁻¹.

La figure II.9 montre le profil classique d'une électrode de silicium à l'état lithié jusqu'à 1000 mAh.g⁻¹. Les intensités des fragments LiF₂⁻ et CO₃Li⁻, respectivement associés à des molécules de LiF et de ROCOOLi, passent par un maximum en début d'abrasion, entre 0 et 25 s. Il semble également que le fragment LiF₂⁻ soit présent sur une épaisseur abrasée plus importante, relativement au fragment CO₃Li⁻. Le fragment LiO⁻ est retrouvé en surface comme en profondeur. Cela est cohérent avec le fait qu'il peut provenir de molécules de la SEI comme du matériau actif (silicates). Le signal est assez bruité, montrant qu'il était peu intense avant la normalisation. Le fragment Li⁻ est maximum vers 50 s, puis son intensité ne fluctue que très légèrement par la suite. Cela est cohérent avec le fait que la SEI et le silicium contiennent du lithium puisque l'électrode est à l'état lithié. Il faut noter que son maximum se trouve aux minima d'intensité des fragments LiF₂⁻ et LiO⁻. Le signal du fragment P⁻ est lui aussi assez bruité. Son maximum d'intensité est présent à 50s, ce qui correspond aux mêmes temps d'abrasion que les maximas des fragments LiO⁻ et Li-. Cela pourrait être la signature de composés tels que Li_xPF_yO_z comme cela a été proposé dans la littérature [8].

Comme décrit précédemment, l'intensité des fragments LiF₂ et LiO est maximum en début d'abrasion (surface) alors que le fragment Si⁻ n'a pas encore atteint de plateau. Ce constat pourrait a priori permettre de définir une frontière SEI/Si, présente entre 50 s et 175 s sur ce profil. Nous la définissons arbitrairement au temps d'abrasion pour lequel l'intensité normalisée de ³⁰Si⁻ est égale 0,5, c'est-à-dire après 60 s d'abrasion. Cependant, il ne faut pas oublier que l'électrode est rugueuse, poreuse et constituée de particules de silicium sub-micrométriques. La rugosité peut entrainer des effets d'ombrage de l'abrasion Cs⁺ qui favorisent une diminution de la résolution en profondeur des analyses profilométriques. La porosité, qui est une propriété des matériaux d'électrode utilisée afin d'optimiser la surface de contact électrode/électrolyte et d'améliorer la durée de vie en cyclage, conduit à la création de SEI dans la profondeur de l'électrode. Il n'est donc pas possible d'affirmer qu'après 60 s, aucun composé de SEI n'est caractérisé. Enfin, le diamètre des particules (Ø=200 nm à l'état pristine, ~230 nm à l'état lithié correspondant à 1000 mAh.g⁻¹) étant très inférieur à la taille de la zone sondée, un grand nombre de particule est analysé lors de la mesure. Ainsi les intensités données sur le profil en profondeur correspondent à une moyenne spatiale des intensités mesurées. La figure II.10 explicite ces phénomènes. Il est important de retenir que la couche de SEI est détectée en surface comme en profondeur. La frontière définie arbitrairement à 60 s correspond à un passage d'une composition majoritairement attribuable à la SEI en surface de l'échantillon à une composition majoritairement attribuable à la SEI intergrains et aux particules de silicium lithiées.



Figure II.10: Schéma explicatif d'analyse ToF-SIMS d'une électrode poreuse.

La figure II.11 est une reconstruction 3D de l'analyse à partir des images ioniques obtenues. Elle illustre l'homogénéité chimique des plans latéraux : aucune phase de SEI ou particules de silicium ne peut être distinguée. Elle permet également de visualiser la frontière spatiale SEI de surface/silicium que nous avons défini précédemment.



Figure II.11: reconstruction 3D d'une analyse ToF-SIMS à partir des profils d'images ioniques.

En principe, pour des échantillons homogènes, il est possible de corréler le temps d'abrasion à une profondeur d'abrasion en utilisant des données de calibrage adaptées, et en supposant que la vitesse de pulvérisation est constante au cours de l'analyse. Le profil ToF-SIMS montre ainsi l'évolution des intensités en fonction de la profondeur d'abrasion, exprimée en nanomètre. Cette représentation est parfois utilisée dans les publications sur les accumulateurs, ainsi certains auteurs calibrent la vitesse d'abrasion de leurs électrodes sur celles d'un échantillon de graphite pur ou d'oxyde de silicium pur [10], [11]. Cependant nous préférons ne pas l'utiliser car les régions caractérisées dans ce type d'analyse ne sont pas homogènes (couches organiques et non organiques de SEI, silicium). La vitesse d'abrasion n'est donc pas constante au cours d'une telle analyse.

d.	Electrodes	à	base	de	graphite
----	------------	---	------	----	----------

m/z	Attribution	origine	remarque
12,00	¹² C ⁻	SEI,	
		conducteur	
		ionique, liant,	
		matériau actif	
7,02	⁷ Li ⁻	Matériau actif	
		ou SEI	
6,02	⁶ Li⁻	Matériau actif	
		ou SEI	

Tableau II.2 : Fragments choisis comme marqueurs de la SEI ou du matériau actif pour les électrodes à base de graphite.

L'interprétation des spectres de masse obtenus s'avère beaucoup plus délicate que pour les spectres des électrodes à base de silicium. Il y a beaucoup de possibilité d'attribution des pics ainsi que de nombreux recouvrements. Par exemple, le fragment Li₂F⁻ est souvent choisi pour les électrodes à base de graphite, cependant le pic du fragment CH₃O⁻ recouvre celui de ⁶Li₂F⁻. Nous avons donc limité l'analyse à 3 fragments, présentés dans le tableau II.2. La figure II.12 montre les profils typiques obtenus lors de l'analyse d'une électrode de graphite aux états lithié (a) et délithié (b). Pour l'électrode à l'état lithié, le fragment C⁻ n'atteint jamais de plateau sur toute la profondeur d'abrasion. Le temps d'abrasion total n'a donc pas été suffisant pour permettre d'atteindre le cœur des particules en surface de l'électrode, constitué majoritairement de graphite. Cette observation n'est pas surprenante : les résultats de Li et al. montrent en effet que sous un faisceau d'abrasion de Cs⁺ à 500 eV, environs 2000 s sont nécessaires pour atteindre le régime stationnaire en carbone [12]. Le rapport des intensités $\frac{^{7}Li-}{C-}$ est également tracé : il apporte d'autres informations sur la structure de l'interface. Le plateau entre 15 s et 60 s, pour lequel le rapport Li/C est contant, est probablement représentatif de la partie organique de la SEI, puisque qu'il correspond à un maximum du fragment C⁻. Le profil de l'électrode à l'état délithié est considérablement plus simple à interpréter : les particules de graphite sont délithiées et une proportion non négligeable des ions Li⁺ du système électrochimique se retrouvent piégés dans la SEI. La limite arbitraire entre la SEI de surface et le cœur des particules de surface est définie comme le temps d'abrasion pour lequel l'intensité normalisée du fragment C⁻ est égale à 0,5. Elle se trouve à un temps d'abrasion de 25 s.



Figure II.12 : Profils ToF-SIMS d'électrodes à l'état lithié (a) et délithié (b) après 1 cycle de lithiation/délithiation.

e. Analyse isotopique

Les spectres obtenus en ToF-SIMS fournissent les intensités pour chacun des deux isotopes. A partir de ces intensités, deux grandeurs sont calculables : la concentration isotopique, ou abondance isotopique, et le rapport isotopique.

L'abondance isotopique est calculée à partir de l'équation (1) :

$$\%^{7}Li(x) = \frac{\text{Intensité du fragment}(^{7}Li)(x)}{\text{Intensité du fragment}(^{7}Li)(x) + \text{Intensité du fragment}(^{6}Li)(x)}$$
(1)

71
où x = temps d'abrasion

Le rapport isotopique est calculé en utilisant la relation (2):

$$R_{^{7}Li} = \frac{Intensité \ du \ fragment \ (^{^{7}Li}(x))}{Intensité \ du \ fragment \ (^{6}Li(x))}$$
(2)

où x = temps d'abrasion

Ces deux grandeurs sont donc reliées selon la relation (3) :

$$\%^{7}Li = \frac{R_{7}Li}{1 + R_{7}Li}$$
(3)

Elles correspondent à deux représentations d'une même information. La concentration isotopique permet de lire rapidement une information quantitative, tandis que le rapport isotopique permet de caractériser de faibles variations de concentration relative entre isotopes. Pour ces travaux nous préférons présenter la concentration isotopique. La figure II.1.13 présente un exemple de profil obtenu : la concentration isotopique en ⁷Li est tracée en fonction du temps d'abrasion.



Figure II.13 : Profils ToF-SIMS d'une électrode à base de silicium à l'état lithié après une seule étape de lithiation.

Afin d'avoir une idée de la précision du dosage, un morceau de Li métal dont la concentration en ⁷Li correspond à l'abondance naturelle observée sur terre (92,5 %) est analysé. L'analyse des fragments ⁷Li⁻ et ⁶Li⁻ permet bien de remonter à une valeur moyenne de 92,5% en ⁷Li.

4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

D'après les ouvrages de Malcolm H. Levitt et James Keeler [13], [14]

A. Le phénomène de résonance magnétique nucléaire

Une particule quantique (quarks, bosons, électron, noyau) possède un spin, qui décrit son moment cinétique (analogue à sphère en rotation en mécanique classique). C'est une propriété intrinsèque à la particule, tout comme l'est la charge ou la masse, puisqu'elle ne résulte pas d'une force extérieure. L'amplitude de ce moment cinétique ne prend que des valeurs définies (=quantifiées), que l'on nomme nombre quantique de spin. Le noyau d'un atome, formé de particules élémentaires quantiques est aussi un objet quantique. Il possède à ce titre un spin, nommé « spin nucléaire », qui peut prendre des valeurs entières ou demi-entières. Pour l'isotope rare (7,5%) du lithium (⁶Li), son nombre quantique S vaut 1, alors que son isotope (⁷Li) abondant (92,5%) possède un spin de 3/2.

Il existe un moment magnétique colinéaire au moment cinétique, dont les amplitudes sont proportionnelles selon le rapport gyromagnétique γ.

$$\mu = \gamma S$$
 où $\gamma = \frac{q}{2m}$

Ce moment magnétique se retrouve lui aussi quantifié. Dans une vision classique, bien que biaisée, il peut être imaginé comme résultant de la rotation d'une sphère chargée.



En l'absence de champ magnétique, le moment magnétique d'un noyau peut s'orienter dans n'importe quelle direction. Les niveaux de spin sont dégénérés, ils possèdent tous la même énergie. L'aimantation macroscopique d'un échantillon, qui résulte de la somme vectorielle des moments magnétiques, est alors nulle.

En présence d'un champ magnétique externe B_0 , chaque aimantation se met à précesser autour de la direction de ce champ à la vitesse angulaire ω_0 appelée fréquence de Larmor selon :

$\omega_0 = \gamma B_0$

D'un point de vue énergétique, ce phénomène correspond à une levée de dégénérescence des états de spin (pour les spins non nuls), connue sous le nom d'effet Zeeman (figure II.14). Sous l'action du champ magnétique B₀, le spin S présente 2S + 1 niveaux d'énergie, notés ms. L'occupation des niveaux d'énergies se fait selon une répartition de Boltzmann, puisqu'il s'agit d'un équilibre thermodynamique, les niveaux d'énergie stabilisants sont favorisés. Il en résulte une aimantation macroscopique, notée M, qui est alignée avec le champ B₀.



Figure II.14 : Levée de dégénérescence (a) des états $m_s=1$, $m_s=0$ et $m_s=-1$ dans un champ magnétique dans le cas d'un noyau ayant un spin S=1 et un rapport gyromagnétique positif $\gamma>0$, tel que dans le ⁶Li, (b) des états $m_s=+3/2$, $m_s=+1/2$, $m_s=-1/2$ et $m_s=-3/2$ dans un champ magnétique dans le cas d'un noyau ayant un spin S=3/2 et un rapport gyromagnétique positif $\gamma>0$, tel que dans le ⁷Li.

La transition énergétique d'un état à l'autre sous l'impulsion d'un rayonnement électromagnétique correspond au phénomène de résonance magnétique. Cette transition ne s'opère que si l'énergie du rayonnement est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique via la relation :

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

L'énergie d'excitation nécessaire à la transition est donc dépendante du rapport gyromagnétique, luimême caractéristique d'un isotope. Ainsi, si tous les isotopes de spin non nuls subissent l'effet Zeeman en présence d'un champ magnétique, ils ne résonnent pas tous à la même fréquence d'excitation. Il est donc possible de ne sonder qu'un type de noyau en définissant une fréquence d'excitation propre. Le tableau II.3 présente les caractéristiques du ⁶Li et du ⁷Li. Dans un champ magnétique permanent (B₀) de 11,744 T, il est facilement calculable que la fréquence d'excitation du noyau de ⁶Li doit être de 73,578 MHz pour qu'il y ait des transitions de spin, alors que pour le ⁷Li elle doit être de 194,317 MHz.

	⁶ Li	⁷ Li
Spin S	1	3/2
Abondance naturelle	7,42 %	92,58%
Rapport gyromagnétique	6,266 MHz/T	16,546 MHz/T
Fréquence de résonance à 11,74 T (spectromètre appelé 500 MHz)	73,578 MHz	194.317 MHz
Moment quadripolaire (m²)	-0,0808 . 10 ⁻³⁰	-4,01 . 10 ⁻³⁰
Sensibilité relative (¹ H=1,00)	8,50 . 10 ⁻³	0,29

Tableau II.3 : Caractéristiques RMN des isotopes naturels du lithium.

B. <u>L'expérience de résonance magnétique nucléaire</u>

a. L'expérience

La spectroscopie RMN utilise le phénomène de résonance magnétique nucléaire. Un échantillon est placé dans un champ magnétique permanent B₀, permettant de faire apparaitre les niveaux d'énergie de spin nucléaire par effet Zeeman. L'aimantation macroscopique, notée M, est alignée avec le champ B₀ et l'occupation des niveaux d'énergie se fait selon une répartition de Boltzmann. Le phénomène de résonance est réalisé par application d'un champ magnétique additionnel, noté B1, qui vient perturber l'équilibre du système. Les transitions nucléaires induites vont conduire à une modification dans la répartition de population des spins, ce qui va se décrire comme une modification du vecteur aimantation. Celui-ci est écarté d'un angle α de sa position d'équilibre. Lorsque la perturbation est arrêtée (champ B₁ nul), les populations de spin tendent à retrouver leur répartition d'équilibre selon une cinétique du 1^{er} ordre. Le vecteur aimantation M retourne à son état initial en effectuant un mouvement de précession autour de B_0 (Figure II.15). C'est la phase de relaxation qui s'effectue selon deux mécanismes la relaxation spin réseau ou longitudinale (notée T₁) et la relaxation spin-spin ou transversale (notée T₂). Elle est donc influencée par l'interactions des spins entre eux et avec leur environnement. En étudiant la relaxation des noyaux sondés, il est ainsi possible d'obtenir des informations relatives à la dynamique (mouvements moléculaires, environnements chimiques, présence de centre paramagnétiques...) des systèmes étudiés.



Bobine génère B1 et enregistre le signal

Figure II.15 : Expérience de RMN [15].

La fréquence de résonance d'une espèce nucléaire placée dans un champ magnétique B₀ dépend en fait de son environnement électronique. De ce fait, le champ vu par le noyau n'est pas B₀ mais B₀ +/- Δ (B₀). Ce phénomène est désigné sous le terme de déplacement chimique puisqu'il induit un déplacement des fréquences de résonance dépendant de l'environnement chimique du noyau. Ce phénomène est à la base de l'intérêt que présentent les méthodes RMN en chimie et biochimie.

b. Quelques rappels instrumentaux (de la sonde)

Le champ magnétique permanent B₀ est créé par un aimant supraconducteur, refroidit en permanence par de l'hélium liquide et de l'azote liquide (T=4,18K). L'échantillon est placé au cœur de cet aimant, dans la sonde, à l'endroit où le champ magnétique est le plus homogène. La sonde peut se résumer à au moins un circuit électronique résonant, comprenant au moins une bobine. La technologie des sondes est un domaine en soi qui dépend des applications visées (RMN des solutions, RMN solides, imagerie...). C'est par ce circuit que s'effectue l'excitation des spins nucléaires puis la réception du signal de précession libre lors du retour à l'équilibre de l'aimantation M qui induit un signal dans la bobine (force électromagnétique). Comme l'aimantation M suit un mouvement de précession autour de l'axe de B₀ le champ oscillant d'excitation créé par la bobine n'interagit pas entièrement sur l'aimantation, seule sa composante tournant à la vitesse angulaire ω_0 a un effet notable sur M. C'est le champ effectif B₁. Un changement de référentiel astucieux, depuis celui du laboratoire à celui tournant à la même vitesse angulaire ω_0 autour de B₀ tel que présenté figure II.15 démontre que B₁ est fixe pour l'aimantation M. Dans ce référentiel l'expérience de RMN peut être décrite comme une rotation de M par rapport à B₁, pendant la durée de l'excitation.

Ces variations d'aimantation sont traduites en évolution de courant d'induction dans la bobine du circuit résonant ce signal est nommé « induction libre » ou FID (Free Induction Decay). Comme déjà mentionnées, deux constantes de temps permettent de décrire la relaxation de l'aimantation : le temps de relaxation longitudinal (T₁), aussi appelé temps de relaxation spin-réseau et le temps de relaxation transversal (T₂), aussi appelé temps de relaxation spin-spin. T₁ traduit le temps nécessaire à la récupération de l'aimantation selon l'axe B₀ (évolution de la composante M_z) il reflète l'équilibre thermique entre le système de spin et le milieu extérieur. T₂ représente le temps nécessaire à la perte de magnétisation dans le plan transverse (O_{xy}) (évolution des composantes M_x et M_y), il reflète la perte de cohérence entre les spins. Le signal électrique transmis par le circuit résonant est traité dans le récepteur, il en ressort amplifié, sous forme complexe et digitalisé.

c. Traitement du signal

La RMN est un phénomène assez peu sensible. Il est donc nécessaire de répéter l'expérience plusieurs fois en additionnant les signaux afin d'améliorer le signal. Cette étape est répétée jusqu'à obtenir un rapport signal sur bruit (S/N) satisfaisant. En effet, en sommant toutes les mesures, le bruit de fond se retrouve moyenné, tandis que les signaux RMN sont amplifiés. Ce rapport évolue linéairement en fonction de la racine carrée du nombre d'accumulation (scan). La FID résultante, qui est un signal temporel, se présente comme une sinusoïde amortie (effet du T_{2*}). Afin d'obtenir une information fréquentielle lisible, la transformée de Fourier est appliquée. Elle permet ainsi d'extraire les fréquences caractéristiques du signal: le spectre RMN est obtenu.

Les spectromètres RMN opèrent à champs magnétiques différents. Afin de comparer les spectres de manière universelle une échelle de déplacement chimique δ a été définie. Elle s'exprime en partie par million (ppm). La normalisation par rapport à la fréquence du champ permanent se fait selon l'équation :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{REF}}{\nu_{REF}} \cdot 10^6$$

Où v_{REF} est la fréquence de résonance d'une référence. Pour la RMN du ¹³C et du H on ajoute du tétramethylsilane (TMS) à la solution. Pour la RMN du Li, la fréquence de référence est celle du lithium dans une solution molaire de LiCl. Par la suite plusieurs traitements du signal post-acquisition (zéro filin, prédiction linéaire, fonction d'apodisation...) peuvent être réalisés pour améliorer les caractéristiques (rapport signal sur bruit, résolution...) des spectres présentés.

d. Rappel des principales interactions observées en RMN

L'expérience RMN conduit à l'obtention d'un spectres RMN dont les caractéristiques (positions, formes, intensités des signaux) sont dépendantes des interactions entre le noyau et l'environnement de l'échantillon. Le noyau possède une charge électrique capable d'interagir avec tout champ électrique ainsi qu'un spin nucléaire capable d'interagir avec tout champ magnétique. Ces deux phénomènes rentrent en jeu. Pour une substance diamagnétique, Levitt résume ces interactions en cinq termes :

- Déplacement chimique : c'est l'interaction indirecte entre le champ magnétique externe et le spin nucléaire à travers le nuage électronique. En effet, le nuage électronique étant mobile, il crée un champ magnétique local venant faire écran au champ externe. Cela affecte directement la position de la raie. Lorsque le nuage électronique fait écran au champ magnétique, il est question de « blindage ». L'opposé est nommé « déblindage ».
- Le couplage quadripolaire : c'est l'interaction d'un noyau de haut spin (>1/2) avec le champ électrique. En effet, ce type de noyau possède une distribution de charge non uniforme, ce qui conduit à l'apparition d'un moment électrique appelé quadripolaire. Ce moment interagit avec le gradient de champ électrique créé par le nuage électronique. Cet effet tend à élargir les raies et à accélérer la relaxation. C'est un phénomène primordial dans les noyaux quadripolaires.
- Le couplage dipolaire direct : c'est l'interaction magnétique directe (à travers l'espace) qu'il existe entre spins nucléaires. Dans la pratique, il est possible d'obtenir des informations sur les distances interatomiques.

- *Le couplage J ou couplage dipolaire indirect :* il s'agit de l'interaction magnétique indirecte entre des spins via les électrons. C'est un bon indicateur des liaisons chimiques.
- Spin-rotation : il correspond à l'interaction entre les spins nucléaires et le champ magnétique créée par le mouvement de rotation de la molécule contenant l'atome. Dans la pratique, ce mécanisme de relaxation est négligeable, sauf pour de petites molécules.

Pour les composés paramagnétiques, il existe également deux autres interactions entre le spin nucléaire et le spin électronique : le déplacement de Knight (spin nucléaire – électron de conduction) et le déplacement de contact de Fermi (spin nucléaire – électrons non appareillés). Le déplacement chimique, de Knight et de Fermi, le couplage quadripolaire ainsi que les couplages dipolaires sont donc dépendants de l'orientation des atomes. Dans un liquide, les mouvements browniens moyennent ces interactions, ils permettent de les considérer comme isotropes mais participent cependant à la relaxation. Ce n'est pas le cas dans un échantillon solide dans lequel les mouvements sont limités voire inexistants. En ce qui nous concerne, Pecher et *al.* ont résumé les interactions pertinentes pour l'étude des batteries Li-ion dans la figure II.16 [16]. Les encadrés représentent les formes de spectres induits sous l'effet de l'anisotropie du solide.



Figure II.16 : Couplages internes de RMN pertinents pour l'étude d'accumulateur Li-ion [16].

Pour la RMN du ⁶Li et du ⁷Li, seules les interactions de déplacement chimique, de couplage quadripolaire et de couplage dipolaire sont pertinentes.

e. La rotation à l'angle magique

Les interactions de déplacement chimique, de couplage dipolaire ainsi que le premier ordre du couplage quadripolaire sont dépendantes de l'angle θ formé entre l'axe de ces interactions et le champ B₀. Cette dépendance se traduit mathématiquement par un terme en 1-3cos²(θ). Incliner l'échantillon d'un angle de 54°74 puis le faire tourner autour de cet axe permet de moyenner ce terme à zéro sur une période de rotation. C'est ce qu'on appelle la rotation à l'angle magique (MAS). Elle permet d'obtenir des spectres plus résolus. Si la vitesse de rotation de l'échantillon n'est pas suffisante, alors le signal est modulé par cette fréquence et des bandes de rotation apparaissent (Figure II.17).



Figure II.17 : présentation du montage de RMN en rotation à l'angle magique ainsi que des rotors utilisés. Les spectres de gauche illustrent l'effet de la rotation à l'angle magique sur les raies RMN d'un noyau de spin ½. La raie large (a) résulte de l'interaction de déplacement chimique en analyse statique. La rotation de l'échantillon à une vitesse de 10 kHz (b), conduit à la décomposition du signal en série de bandes de rotation, correspondantes aux composantes de Fourier de la fréquence de rotation à l'angle magique. Lorsque la fréquence de rotation est plus importante que l'ampleur de l'interaction anisotrope, alors les bandes de rotations sont moyennées autour de du pic isotrope (c). Les spectres de droite illustrent l'effet de la rotation à l'angle magique su un noyau de spin 7/2. Dans ce cas, l'effet combinés de l'interaction quadripolaire et de l'interaction de déplacement chimique conduit à des pics satellites couvrant les transitions centrales (d) en statique. Ce signal est décomposé en bandes de rotations aux fréquences de Fourier de la fréquence de rotation à l'angle magique (e), mais celles-ci ne sont pas supprimées à 60 KHz (f).[17]

C. Applications de la RMN du lithium à l'état solide en rotation à l'angle magique

Dans ces travaux nous étudions les électrodes de silicium à l'état lithié de 1000 mAh.g⁻¹ ou à l'état délithié, par RMN du lithium en phase solide. Afin d'améliorer la résolution spectrale, la rotation à l'angle magique est utilisée à une vitesse de 10 kHz.

a. Protocole de préparation

Les échantillons étant sensibles à l'air et l'humidité, toutes les étapes de préparation sont réalisées en boite à gant. L'électrode à analyser est grattée délicatement à l'aide d'un scalpel afin de récupérer de la poudre d'électrode sans arracher le collecteur de courant. Cette poudre est ensuite placée dans un rotor d'un diamètre de 4 mm. Le rotor est ensuite fermé, ce qui garantit son étanchéité vis-à-vis de l'air et de l'humidité extérieurs. Lorsque du liquide est introduit dans le rotor de RMN, un insert est utilisé. Plusieurs rotors sont utilisés, certains de 12 μ L d'autres de 50 μ L rendant la comparaison des spectres en intensité impossible.

b. Séquence d'impulsion

La séquence d'impulsion utilisée dans ces travaux est une simple impulsion accompagnée de la détection (figure II.18). Les paramètres d'acquisition sont nommés de la manière suivante :

- P1 : correspond à la durée de l'impulsion. Elle est de l'ordre de la microseconde. Sa durée détermine l'angle d'inclinaison des spins.
- DE : correspond au délais de pré-scan. Il permet de diminuer les bruits de sonde parasites dus à l'excitation.
- AQ : c'est la durée d'acquisition du signal.
- D1 : correspond au délais d'attente entre la fin de l'acquisition et la nouvelle impulsion. Pour obtenir un spectre quantitatif en RMN impulsionnelle, on considère que D1+AQ doit être égal à au moins à 5 T1. Cela permet de garantir que toute l'aimantation est revenue à son état d'équilibre avant la prochaine impulsion.
- DW : c'est la période d'échantillonnage, c'est-à-dire le temps mort du récepteur.



Figure II.18 : Séquence RMN utilisée dans nos études.

Cette séquence simple a été choisie puisque l'écho de Hahn n'a pas permis d'améliorer la qualité (résolution, ligne de base...) des spectres, de plus ce dernier entraine une incertitude supplémentaire sur la quantification. Finalement, les spectres RMN ⁷Li et RMN ⁶Li ont été acquis respectivement à 194,37 MHz et 73,6 MHz sur un spectromètre Bruker AVANCE III 500 MHz. La méthode de rotation à

	⁷ Li	⁶ Li
MAS (Hz)	10 000	10 000
DE (μs)	4	30
DW (μs)	0,4	40
T1 (s) – électrode de silicium	0,66	5,6

angle magique est utilisée en fixant la vitesse de rotation à 10 kHz. Le tableau II.4 présente les modalités utilisées pour toutes les acquisitions.

Tableau II.4 : Conditions d'acquisition utilisées en RMN pour le ⁶Li et le ⁷Li. Pour l'acquisition du spectre en ⁷Li dans un échantillon d'électrode de silicium, D1= 4,6 μ s et P30°= 2 μ s, tandis que pour l'acquisition en ⁶Li dans un échantillon d'électrode de silicium, D1=10 μ s et P30°=2,5 μ s.

c. Spectres caractéristiques de RMN ⁶Li/⁷Li en phase solide

La figure II.19 présente les spectres RMN-MAS du ⁶Li et ⁷Li obtenus à 10 kHz pour un échantillon d'électrode de silicium à l'état lithié de 1000 mAh.g⁻¹. Le spectre acquis en ⁷Li comporte des bandes de rotations marquées d'un astérisque : l'anisotropie de l'interaction quadripolaire n'a pas pu être moyennée complètement à cette vitesse de rotation. A l'inverse pour le ⁶Li, le moment quadripolaire étant plus faible, aucune bande de rotation n'est observée. Par ailleurs, le découplage proton (en présence d'électrolyte) a été testé mais aucune amélioration de la résolution du spectre RMN ⁷Li n'a pu être observée. Les couplages dipolaires hétéro-nucléaires ¹H-⁷Li sont donc faibles voire inexistants. Cela semble plutôt cohérent avec la vision du système donnée par la littérature : la majorité du lithium se trouve dans les particules de silicium ou dans la partie minérale de la SEI qui ne comprend que peu d'atome d'hydrogène. Tout aux longs de ces travaux, les déconvolutions de RMN du solide ont été réalisées sur le logiciel DMFit©[18].



Figure II.19 : Spectres de RMN du solide du ⁷Li (a) et ⁶Li (b) d'un échantillon d'électrode de silicium à l'état lithié de 1000 mAh.g⁻¹.

En 2008, Baris Key et al. étudient par diffraction des rayon X (DRX) et RMN du ⁷Li des siliciures de lithium cristallins (Li12Si7, Li7Si3, Li13Si4, Li15Si4 et , Li21Si5) obtenus par synthèse métallurgique dans le but d'analyser ensuite la première lithiation du silicium par RMN ex situ et in situ [19]. Ils montrent que l'environnement chimique des lithiums dans les phases de siliciures amorphes obtenues lors de la première lithiation sont comparables à ceux des siliciures cristallins. Ces analyses fournissent ainsi les déplacements chimiques associés à chaque siliciure pour la RMN du ⁶Li et du ⁷Li. En effet, placés dans des environnements semblables, le ⁶Li et le ⁷Li sont à l'origine de spectres proches. Leurs environnements électroniques étant similaires, les effets d'écrantage sont les mêmes. L'effet isotopique n'a pas d'influence au premier ordre. Les positions des raies isotropes sont donc similaires en échelle de déplacement chimique. Dupke et al. résument les valeurs mesurées par Key et al. dans la figure II.20 [20]. Les ronds bleus correspondent aux atomes de silicium. Pour des déplacements chimiques faibles, les atomes de lithium interagissent avec des atomes de Si isolés. Aux alentours de 13 ppm, ils interagissent avec des dimères de Si alors que vers 19 ppm, les interactions se font plutôt avec des amas de Si tels que Si₄ (étoile) et Si₅ (anneau) (figure II.21). Ces structures locales avait étaient décrites dans la littérature [21]. Par ailleurs, certains auteurs suggèrent que des raies à des déplacements chimiques faibles, tel que vers 1,6 ppm, peuvent également être attribuées à des alliages de LixSi contenant très peu de lithium. Ces raies seraient surtout observées lors de la lithiation de silicium amorphe [22], [23].



Figure II.20 : Déplacements chimiques ^{7/6}Li et structures associées aux siliciures $Li_{12}Si_7$, Li_7Si_3 , $Li_{13}Si_4$ et $Li_{15}Si_4$, retrouvées habituellement lors de la lithiation électrochimique du silicium d'après l'étude de Key et al. Schéma de Dupke et al [20]. Les ronds bleus correspondent aux atomes de silicium.



Figure II.21 : Représentation structurelle des phases cristallines de Li₁₂Si₇ (a), Li₇Si₃ (b), Li₁₃Si₄ (c), Li₁₅Si₄ (d) et Li₂₁Si₅ selon Baris et al. Les billes bleues représentent les atomes de silicium, les billes rouges de lithium [19].

Ainsi, les spectres que nous avons obtenus montrent que le lithium se trouve dans un environnement diamagnétique (~ 0 ppm) attribué au lithium dans le SEI, mais on le trouve également à proximité d'atomes de silicium isolés (~ 6 ppm) et d'amas de silicium (~18,5 ppm). C'est cohérent avec la littérature car à cet état de charge (1000 mAh.g⁻¹ de capacité totale), on considère généralement que les particules de silicium sont composées d'un noyau cristallisé non lithié et d'une enveloppe lithiée (Li_{3,4 ±0,2}Si). En conséquence, les atomes de lithium dans le volume de l'enveloppe sont à proximité des atomes de silicium isolés, tandis que les atomes de lithium à l'interface entre le noyau et l'enveloppe sont également proches des amas de silicium.

d. Mise au point du dosage isotopique

i. D'un point de vue théorique

D'un point de vue expérimental, l'acquisition de spectres de RMN du ⁶Li et du ⁷Li à l'état solide est quelque chose de classique, réalisée en utilisant les sondes dédiées aux expériences de CPMAS. Si au premier abord, le dosage isotopique semble assez simple en réalisant une première acquisition en RMN du ⁶Li puis une seconde acquisition en RMN du ⁷Li, le principal problème réside dans la comparaison des deux spectres obtenus. En effet, d'un point de vue expérimental, bien que les deux mesures soient effectuées sur un même échantillon en utilisant une même sonde, pour chaque isotope la sonde RMN doit être accordée en fréquence et adaptée à 50 ohms («tunning » and « matching ») dans le but d'optimiser le circuit résonant. Un tel circuit ne peux pas délivrer une réponse linéaire pour toute la gamme de fréquence. De plus, dans le circuit de détection, le signal RMN détecté dans la sonde est ensuite filtré et amplifié par un circuit électronique qui ne donne, *a priori*, pas une réponse linéaire en fréquence. Ces observations ont été rationalisée par différentes formule de dépendance du rapport signal sur bruit, S/N, après une pulse de 90°, comme celle détaillée dans la revue de Doty *et al.* :

$$S_{N} = \left[\frac{\overline{h^{2}}\sqrt{2\pi\mu_{0}}}{12k_{b}^{3/2}}\right] \left[\frac{n_{s}\gamma I_{x}(I_{x}+1)\sqrt{T_{2}^{*}}}{T_{s}\sqrt{T_{n}+T_{p}}}\right] \times \left(\eta_{E}\eta_{f}V_{s}\right)^{1/2} \omega^{3/2}$$
(1)

 \bar{h} est la constante de Plank restreinte, μ_0 correspond à la perméabilité du vide, k_B la constante de Boltzmann, n_s le nombre de spin, γ la constante gyromagnétique, I_x le nombre quantique de spin, T_2 le temps de relaxation spin-spin, T_s la température de l'échantillon, T_n est la température du bruit de sonde, T_p est la température effective du bruit du préamplificateur, η_E est le rendement radio-fréquence (la fraction de puissance dissipée dans la bobine d'échantillonnage), η_f est le facteur de remplissage magnétique de la bobine échantillon, Q_L est le facteur de qualité du circuit accordé, V_s est le volume de l'échantillon et ω est la fréquence de précession de Larmor.

L'équation (1) montre qu'il n'est pas possible de comparer directement les mesures quantitatives obtenues en ⁷Li et ⁶Li sans utiliser de référence. Un étalonnage doit être réalisé en utilisant un composé de référence, pour que, par la suite, n'importe quel échantillon puisse être analysé à condition que les conditions d'acquisition expérimentales soient identiques à celles de l'étalon. Dans ce cas ⁷Li_{s/n} et ⁶Li_{s/n} dépendent uniquement de la quantité d'isotope (ns, nombre de spin dans l'équation 1). En effet, comme les acquisitions sont réalisées sur un même échantillon dans un même spectromètre, alors Ts, Vs, B₀ and η_f sont équivalents pour les deux signaux. Pour un noyau donné, γ et I_x sont des constantes, tout comme h, μ_0 et k_B.

De plus les intégrales en RMN du ⁶Li et ⁷Li sont respectivement proportionnelles à la quantité de spins ⁶Li et ⁷Li, d'où l'introduction des constantes de proportionnalité a et a'. Ainsi, de l'équation précédente il en découle :

$$\frac{7\text{Lis/n}}{6\text{Lis/n}} = \frac{k^{7Li} \cdot ns^{7Li}}{k^{6Li} \cdot ns^{6Li}} = \frac{k^{7Li} \cdot a*Int(7Li)}{k^{6Li} \cdot a'*Int(6Li)} = S\frac{Int(7Li)}{Int(6Li)} = S\frac{\%7Li}{\%6Li}$$
(3)

K^{7Li} et K^{6Li} représentent tous les termes constants dans l'équation 1 respectivement pour ⁷Li et ⁶Li. Int(⁷Li) et Int(6Li) sont les intégrales normalisées par le nombre de scan et le RG des signaux en ⁷Li et ⁶Li respectivement. %⁷Li et %⁶Li correspondent aux concentrations isotopiques de chaque isotope en pourcentage. S est défini comme le facteur de normalisation.

$$S = \frac{Int(7Li)}{Int(6Li)} * \frac{\% 6Li}{\% 7Li}$$
(4)

Cette relation plus le fait que la somme des pourcentages en ⁷Li et ⁶Li soit égal à 100% permet de calculer le rapport isotopique en un isotope du lithium pour n'importe quel échantillon à partir de la mesure d'intégrales.

A partir d'un échantillon de référence, dont les concentrations en ⁷Li et ⁶Li sont connues et en utilisant l'équation (4), il est possible de déterminer le facteur de correction S en mesurant expérimentalement les intégrales en ⁷Li et ⁶Li. Il est important de retenir qu'une telle quantification n'est possible que si les conditions d'acquisition sont identiques : pulse d'excitation, délais de recyclage pour une relaxation complète du système, optimisation du circuit résonant (tuning, matching). Pour obtenir un spectre de bonne qualité, les nombre de scan ainsi que le gain du receveur doivent être optimisés et peuvent varier d'une expérience à l'autre, néanmoins il est facile de tenir compte de celà en normalisant les intégrales par ces deux valeurs. Dans la relation 3, la normalisation est directement appliquée sur les intégrales mesurées.

ii. Détermination du facteur de normalisation

Pour déterminer le facteur S, la poudre d'une électrode de silicium à l'état lithié a été utilisée comme référence. Cette électrode a été lithiée par voie électrochimique dans une pile bouton face une contre électrode de Li métal dont la concentration isotopique est celle de l'abondance naturelle, c'est-à-dire 92,5% en ⁷Li et 7,5% en ⁶Li. Les conditions d'acquisition du signal sont celles décrites dans le tableau II.5. Il peut être raisonnablement considéré que la concentration isotopique dans l'échantillon standard correspond à la valeur trouvée dans la contre électrode et l'électrolyte. En théorie, certains phénomènes peuvent conduire à un faible enrichissement isotopique de l'un des composant de la cellule. Ce phénomène est connu sous le nom de fractionnement isotopique et sera développé dans le chapitre 3. Ce phénomène, de faible ampleur, a peu de chance d'être observé dans un système réversible. Cependant rien ne garantit que la formation de la SEI ne peut pas conduire à des modifications de concentration isotopique en surface. Pour clarifier ce point, des analyses ToF-SIMS ont été réalisée en surface de l'électrode utilisée comme échantillon de référence. La figure II.22 présente le profil ToF-SIMS de cette électrode de référence. L'évolution du fragment Si⁻ reflète que l'abrasion a permis avec succès d'atteindre les particules de silicium présentes en surface. La concentration isotopique mesurée est aux alentours de 93% sur le profil entier. Aucun enrichissement isotopique n'est à noter en surface d'après ces résultats. Il peut donc être considéré que la concentration isotopique est celle de l'abondance naturelle soit environs 93% en ⁷Li. Grâce à la mesure des intégral normalisées en ⁶Li et ⁷Li et grâce à l'équation 4, nous déterminons un facteur de correction de 10,5. Toutes les raies ont été considérées (isotrope et bandes de rotations). Une déconvolution du signal RMN (Figure II.23) est réalisée en trois raies (Li15Si4, Li12Si7, SEI), selon les caractéristiques présentée dans le tableau II.5. La déconvolution a été réalisée en gardant les mêmes déplacements chimiques pour les spectres de ⁷Li et ⁶Li. Les proportions de chaque siliciure et de la SEI sont proches, ce qui renforce l'idée qu'il n'y a pas de fractionnement isotopique.



Figure II.22: Profil ToF-SIMS d'une électrode de silicium à l'état lithié de 1000 mAh.g⁻¹. L'intensité du fragment ³⁰Si⁻ est normalisée par rapport à son maximum. La concentration en 7Li a été mesurée par le fragment Li⁻.

		pos(ppm)	%	
⁶ Li	#1	18,83	44	Li ₁₂ Si ₇
	#2	6,31	34	$Li_{15}Si_4$
	#3	0,99	22	SEI
⁷ Li	#4	18,83	47	Li ₁₂ Si ₇
	#5	6,31	29	$Li_{15}Si_4$
	#6	0,99	24	SEI

Tableau II.5 : positions et attributions des signaux utilisés dans la déconvolution.



Figure II.23 : Spectres RMN de ⁷Li (a) et ⁶Li (b) de l'électrode de référence. La déconvolution proposée est basée sur les références [19], [20], [24].

iii. Validation de la méthode de dosage isotopique sur des échantillons représentatifs

La méthode développée a été testée sur des échantillons représentatifs dont les concentrations isotopiques sont inconnues. Il s'agit de poudre issues d'électrodes de silicium ayant subi des expériences de traçage isotopique. Les enrichissements isotopiques ont donc été effectués par voie électrochimique, selon les procédés présentés dans la figure II.24. Pour valider la méthodologie basée sur les mesures de RMN du solide, des dosages isotopiques sont également réalisés par RMN du liquide et ToF-SIMS. Dans ce cas il faut, au préalable, extraire complètement le lithium de l'électrode, à la fois des composants de la SEI et des siliciures. Il faut également le solubiliser. Pour cela, de la poudre d'électrode a été déposée dans un creuset en nickel dans lequel deux pastilles d'hydroxyde de sodium ont été ajoutés. Puis, le creuset a été chauffé jusqu'à ce que tout soit fondu. Quelques gouttes d'eau MilliQ© ont été ajoutées afin de solubiliser la solution d'ion hydroxyde. Cette solution est ensuite étudiée par RMN du liquide. Puis, les mêmes solutions sont déposées sur des substrats de silicium qui sont ensuite placées à l'étuve à 50°C pendant 30 min afin d'évaporer la solution et de n'obtenir que du sel de lithium (LiOH), analysable sous ultra-vide par ToF-SIMS. La RMN du liquide devrait en principe être plus facile à mettre en œuvre que la RMN du solide puisque les contributions tensorielles du quadripolaire et du CSA sont moyennées par les mouvements browniens. De plus, comme tout le lithium des échantillons est extrait en solution sous la forme d'une seule espèce chimique (LiOH) la RMN conduira à enregistrer un signal unique (T₁ et T₂ uniques) sans aucune bande de rotation en particulier pour la RMN du ⁷Li.



Figure II.24 : Procédés d'enrichissement isotopique des échantillons A, B et C. Il s'agit de trois expériences de traçage isotopique du lithium.

Le tableau II.6 regroupe les valeurs de concentrations isotopiques en ⁷Li mesurées par RMN du solide, RMN du liquide et ToF-SIMS. Les résultats sont proches, au pourcent près. La méthodologie est donc validée.

	Α	В	В
% ⁷ Li mesuré par RMN solide	88%	11%	74%
% ⁷ Li mesuré par RMN liquide	88%	12%	74%
% ⁷ Li mesuré par ToF-SIMS	88%	13%	73%

Tableau II.6 : Concentrations isotopiques en ⁷Li mesurées pout les trois échantillons A,B et C par RMN du solide, RMN du liquide et ToF-SIMS.

5. Conclusion

Finalement, la combinaison de la RMN et du ToF-SIMS permet de connaitre la distribution des isotopes à la fois à la surface de l'électrode, mais également dans son volume. Le tableau II.7 résume les caractéristiques de ces deux techniques.

Le ToF-SIMS ne permet pas de connaître en valeur absolue la quantité de ⁶Li et de ⁷Li, seulement leurs proportions relatives, c'est-à-dire les concentrations isotopiques. En théorie, la RMN pourrait le permettre si un étalon était utilisé. Dans notre étude, nous n'avons pas chercher à connaitre ces valeurs absolues puisque nous avons d'abord chercher à valider la méthodologie. L'avantage est qu'il est ainsi possible de comparer les résultats obtenus par ces deux techniques, à la surface de l'électrode par ToF-SIMS et dans le volume par RMN. Cependant, il n'est pas possible de comparer deux échantillons entre eux ou même de suivre l'évolution de la quantité de matière de manière absolue. Ce dernier point est limitant pour nos études, mais peut facilement être réalisé dans les travaux futurs.

Ainsi, pour chaque échantillon analysé, la combinaison du ToF-SIMS, de la RMN et des résultats électrochimiques permet d'accéder à de nombreuses informations :

- Les pourcentages en ⁷Li surfaciques pour chaque fragment lithié détecté par ToF-SIMS.
- L'évolution de ces pourcentages en fonction de la profondeur de l'analyse en surface de l'électrode via les profils ToF-SIMS.
- Le pourcentage en ⁷Li global dans le volume de l'électrode grâce à la RMN.
- Les environnements chimiques des ⁷Li et ⁶Li dans le volume en RMN.
- Le pourcentage global en ⁷Li dans la SEI et dans chaque phase de siliciure dans le volume de l'électrode grâce aux déconvolutions RMN.
- Le nombre d'électrons consommés lors de chaque lithiation et délithiation par des bilans coulombiques. Ces résultats permettent de réaliser des bilans de matière au cours du cyclage (annexe A3).

	RMN	ToF-SIMS
taille de la zone sondée	6 cm²	128 x 128 μm²
échelle	échelle de l'électrode	échelle micrométrique
Informations	environnements chimiques du lithium	analyse élémentaire profil de concentration
Précision sur le dosage isotopique du Li	dépend de la résolution spectrale sur le matériau analysé : de 2% à 5%	≤1% plus de précision lorsqu'on regarde les rapports et non les %

Tableau II. 7 : Caractéristiques des techniques utilisées. La précision du dosage RMN a été estimée sur l'ensemble de nos échantillons, en calculant la répercussion d'une erreur de 10% sur l'intégrale.

Références

[1] E. Radvanyi, « Compréhension des mécanismes de (dé) lithiation et de dégradation d'électrodes de silicium pour accumulateur Li-ion et étude de facteurs influents », PhD Thesis, Université de Grenoble, 2014.

[2] E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, et P. Lehuédé, « Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS - Principes et appareillages », 2014.

[3] M. Kubicek, G. Holzlechner, A. K. Opitz, S. Larisegger, H. Hutter, et J. Fleig, « A novel ToF-SIMS operation mode for sub 100nm lateral resolution: Application and performance », *Applied Surface Science*, vol. 289, p. 407-416, janv. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.10.177.

[4] J. Brison, S. Muramoto, et D. G. Castner, « ToF-SIMS Depth Profiling of Organic Films: A Comparison between Single-Beam and Dual-Beam Analysis », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 12, p. 5565-5573, avr. 2010, doi: 10.1021/jp9066179.

[5] E. Peled, D. Bar Tow, A. Merson, A. Gladkich, L. Burstein, et D. Golodnitsky, « Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG-TOF SIMS and XPS studies », *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, p. 52-57, juill. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00505-5.

[6] H. Ota, T. Akai, H. Namita, S. Yamaguchi, et M. Nomura, « XAFS and TOF–SIMS analysis of SEI layers on electrodes », *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, p. 567-571, juin 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00291-X.

[7] Tanguy Terlier, « Analyse par ToF-SIMS de matériaux organiques pour les applications en électronique organique », PhD Thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2015.

[8] K. W. Schroder, A. G. Dylla, S. J. Harris, L. J. Webb, et K. J. Stevenson, « Role of Surface Oxides in the Formation of Solid–Electrolyte Interphases at Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 23, p. 21510-21524, déc. 2014, doi: 10.1021/am506517j.

[9] Arnaud Bordes, « Etude de l'insertion du lithium dans des électrodes à base de silicium.
 Apports de l'analyse de surface (XPS, AES, ToF-SIMS). », Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.

P. Lu et S. J. Harris, « Lithium transport within the solid electrolyte interphase », *Electrochemistry Communications*, vol. 13, nº 10, p. 1035-1037, oct. 2011, doi: 10.1016/j.elecom.2011.06.026.

[11] K. Schroder *et al.*, « The Effect of Fluoroethylene Carbonate as an Additive on the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Lithium-Ion Electrodes », *Chemistry of Materials*, vol. 27, n° 16, p. 5531-5542, août 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01627.

W. Li, U.-H. Kim, A. Dolocan, Y.-K. Sun, et A. Manthiram, « Formation and Inhibition of
 Metallic Lithium Microstructures in Lithium Batteries Driven by Chemical Crossover », *ACS Nano*, vol.
 11, n° 6, p. 5853-5863, juin 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b01494.

[13] M. H. Levitt, *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*, 2nd ed. Chichester, England ; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2008.

[14] J. Keeler, « Understanding NMR Spectroscopy », p. 211, 2002.

[15] C. Chazel, « Etude par RMN de matériaux d'électrode pour batteries Li-ion. »

[16] O. Pecher, J. Carretero-González, K. J. Griffith, et C. P. Grey, « Materials' Methods: NMR in Battery Research », *Chemistry of Materials*, vol. 29, n° 1, p. 213-242, janv. 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03183.

T. Polenova, R. Gupta, et A. Goldbourt, « Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy: A
 Versatile Technique for Structural and Dynamic Analysis of Solid-Phase Systems », *Anal. Chem.*, vol.
 87, n° 11, p. 5458-5469, juin 2015, doi: 10.1021/ac504288u.

[18] D. Massiot *et al.*, « Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra: Modelling 1D and 2D solid-state NMR spectra », *Magn. Reson. Chem.*, vol. 40, n° 1, p. 70-76, janv. 2002, doi: 10.1002/mrc.984.

[19] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J.-M. Tarascon, et C. P. Grey, « Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 26, p. 9239-9249, juill. 2009, doi: 10.1021/ja8086278.

[20] S. Dupke, T. Langer, R. Pöttgen, M. Winter, S. Passerini, et H. Eckert, « Structural characterization of the lithium silicides Li15Si4, Li13Si4, and Li7Si3 using solid state NMR », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 18, p. 6496, 2012, doi: 10.1039/c2cp24131e.

[21] R. Nesper, « Structure and chemical bonding in zintl-phases containing lithium », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 20, n° 1, p. 1-45, janv. 1990, doi: 10.1016/0079-6786(90)90006-2.

[22] L. Leveau, « Etude de nanofils de silicium comme matériau d'électrode négative de batterie lithium-ion », Ecole Polytechnique, 2015.

[23] N. Dupré *et al.*, « Multiprobe Study of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon-Based Electrodes in Full-Cell Configuration », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 8, p. 2557-2572, avr. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04461.

[24] B. Key, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, et C. P. Grey, « Pair Distribution Function Analysis and Solid State NMR Studies of Silicon Electrodes for Lithium Ion Batteries: Understanding the (De)lithiation Mechanisms », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 3, p. 503-512, janv. 2011, doi: 10.1021/ja108085d.

Chapitre III : Développement du traçage isotopique sur une électrode à base de graphite à l'état délithié

Dans ce chapitre, nous présentons les premières expériences mettant en œuvre le traçage isotopique du lithium. Pour réaliser cette première étude, nous avons choisi d'étudier la SEI à la surface d'une électrode de graphite, celle-ci étant plus stable que celle générée sur du silicium qui subit des variations volumiques importantes. Le système est d'abord décrit, puis la composition de la SEI est déterminée. Dans un second temps, nous examinons les conséquences du marquage isotopique sur le système et les analyses. Enfin, une étude basée sur le traçage isotopique est détaillée.

Ce chapitre est fortement inspiré de la publication « Dynamics of the ⁶Li/⁷Li exchange at a graphite SEI /electrolyte interface: a ToF-SIMS study » par Manon Berthault^{ab}, Jesus Santos-Peña^c, Daniel Lemordant^{c§} and Eric De Vito^{ab^r}.*

1. Caractérisation du système étudié

A. <u>Performances électrochimiques</u>

La figure III.1 (a) présente la courbe potentiel-capacité spécifique obtenue lors du premier cycle de lithiation/délithiation dans un système Swagelok[®]. La cellule atteint une capacité totale de 370 mAh.g⁻¹ dont 330 mAh.g⁻¹ de capacité réversible. L'efficacité coulombique associée est donc de 89%. Trois plateaux sont visibles, respectivement à 170 mV, 80 mV et 50 mV en lithiation et 230 mV, 180 mV et 120 mV en délithiation qui peuvent être attribués aux différents stades d'intercalation du graphite (formation successive de LiC₁₈, LiC₁₂ et LiC₆). Ces transformations sont plus faciles à observer sur la figure III.1 (b) représentant la capacité incrémentale en fonction du potentiel. La réduction de l'électrolyte et la formation de la SEI apparaissent vers 0,65 V vs Li (encadré de la figure III.1 (b)).



Figure III.1 : Profil électrochimique de la première lithiation/délithiation à un régime de C/10 dans le cas d'une électrode de graphite de formulation 1 en cellule Swagelok[®] : (a) courbe potentiel-capacité et (b) capacité incrémentale en fonction du potentiel.

La figure III.2 (a) présente les 17 premiers cycles de lithiation/délithiation dans un assemblage en pile bouton. Le premier cycle est similaire à celui observé précédemment, dans une cellule Swagelok[®]. La capacité spécifique réversible atteinte est de 350 mAh.g⁻¹, valeur supérieure à celle obtenue précédemment. La figure III.2 (b) montre l'évolution des capacités spécifiques mesurées en lithiation et délithiation, ainsi que l'efficacité coulombique. Celle-ci atteint 99,4% et n'évolue plus pendant les cycles suivants. La SEI, formée majoritairement lors du premier cycle, semble stable dès le second. Par ailleurs, la capacité spécifique réversible atteinte au premier cycle est plus élevée que celles atteintes aux cycles suivants, suggérant une évolution de la composition de la SEI en délithiation.



Figure III.2 : (a) Profil électrochimique des premiers cycles de lithiation/délithiation d'une électrode de graphite de formulation 2 en demi-pile bouton et (b) capacités spécifiques en lithiation et délithiation et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles.

B. <u>Composition de la SEI</u>

Afin de déterminer la composition de la SEI, nous avons analysé par spectroscopie XPS une électrode à l'état délithié après un cycle complet (pile bouton, « formulation 2 »). La mesure est réalisée dans un spectromètre PHI VersaProbe, en utilisant la raie K α de l'aluminium (hv=1486,7 eV) avec un angle de détection de 45° par rapport au plan de l'échantillon. Une double neutralisation de charge est effectuée pendant l'acquisition par l'utilisation d'un faisceau d'électron à faible énergie (charges négatives) et d'un faisceau d'argon à faible énergie (charges positives). L'analyse est réalisée sur une aire de 200x200 µm² environ. Les spectres sont enregistrés avec une énergie de passage de 29,35 eV, excepté pour l'orbitale P 2p enregistrée avec une énergie de 23,50 eV. Le traitement des données est réalisé sur le logiciel MutliPak[®]. Un fond de type Shirley est utilisé, tandis que les désommations sont réalisées avec des raies de forme gaussienne/lorentzienne. Enfin, nous utilisons les facteurs relatifs de Scotfield ainsi que la fonction de transmission du spectromètre afin d'obtenir les quantifications atomiques [1].

La Figure III.3 montre le spectre de survol, tandis que la Figure III.4 présente les orbitales C 1s, O 1s, Li 1s et F 1s parmi celles enregistrées (C 1s, O 1s, Li 1s, F 1s, P 2p) lors de l'acquisition du spectre résolu en énergie. Ce dernier est calibré à partir de la raie F 1s du LiF, dont l'énergie de liaison est fixée à 685 eV. Ce calibrage est cohérent puisqu'il fait apparaître aux zones attendues les raies à haute énergie correspondant à l'orbitale C 1s (289,9 eV) et basse énergie à O 1s (528,3 eV). Ces raies sont attribuées respectivement aux atomes de carbone engagés dans des liaisons OCOO, présents dans les carbonates (Li₂CO₃) et aux atomes d'oxygène les oxydes de lithium tels que Li₂O. Tous ces composés sont couramment observés dans la SEI.



Figure III.3 : Spectre XPS de survol d'une électrode de graphite à l'état délihié de type « formulation 2 » après 1 cycle.



Figure III.4 : Spectre XPS des orbitales C 1s, F 1s, O1s et Li 1s pour une électrode de graphite à l'état délithié de type « formulation 2 ».

Le spectre de l'orbitale C 1s montre la présence de carbones liés à des atomes d'oxygène par des liaisons OCOO (289,9 eV), pouvant être assignés à Li₂CO₃, ainsi que O=C-O (287,1 eV) et C-O (286,0 eV). D'une manière générale, nous attribuons ces raies aux espèces organiques de la SEI (semicarbonates, polyoléfines) [2], [3]. Deux contributions sont également trouvées à 283,6 eV et 284,5 eV. La première correspond à la contribution des atomes de carbone se trouvant dans une hybridation sp², associée plutôt au carbone du graphite, tandis que la seconde est attribuée à atomes de carbones hybridés sp³ correspondant à la fois aux atomes de carbone de surface du graphite ainsi qu'aux atomes de carbone retrouvés dans les polyoléfines et la partie organique de la SEI. Pour la suite, nous considérons que la contribution majeure de ce dernier pic est due aux atomes de carbone de la SEI, plutôt qu'à ceux du graphite [2].

Finalement, les spectres Li 1s, F 1s et C 1s sont suffisamment bien résolus pour quantifier la présence de Li_2O , LiF et Li_2CO_3 dans la SEI.

D'une manière générale, la quantification atomique permet de connaitre les proportions relatives des éléments chimiques détectés par XPS (excepté l'hydrogène et d'helium.) Dans la zone sondée, la composition atomique est estimée à 28% de lithium, 38% de carbone, 23% d'oxygène et 11% de fluor. A partir des désommations précédentes, nous estimons également que la SEI contient 24 % de LiF, 13 % de Li₂O, 6% de Li₂CO₃ et 57% d'autres espèces organiques. Enfin, d'après le spectre de l'orbitale Li 1s, il semblerait que 36 % des atomes de lithium soit contenu dans LiF, 35% dans Li₂O et 29% dans les molécules organiques et Li₂CO₃.

A partir du spectre de l'orbitale C 1s, l'épaisseur de la SEI peut être estimée en utilisant le programme QUASES IMFP TPP2M [4]. Le libre parcours moyen d'un photoélectron C 1s possédant une énergie cinétique de ~1203 eV et traversant des composés tels que LiF, Li₂O, ou des polyoléfines est compris entre 0,6 nm (LiF) et 3,5 nm (composés organiques). Nous considérons une valeur moyenne de 30 Å. Or 95% du signal détecté provient d'une profondeur maximale correspondant à 3 fois le libre parcours moyen du photoélectron C 1s. La détection étant orientée d'un angle de 45°, cette valeur est encore plus faible (selon un facteur de sin(45°)). L'épaisseur maximale de la SEI est donc inférieure à 7,6 nm.

2. Etude du phénomène de fractionnement isotopique

L'utilisation du marquage isotopique n'a d'intérêt que s'il n'y a pas de ségrégation naturelle entre les deux isotopes du Li au sein de l'accumulateur en fonctionnement, phénomène connu sous le nom de fractionnement isotopique. Ce phénomène conduit à l'enrichissement spontané d'une phase en un isotope spécifique. Il faut donc garantir qu'un ion ⁶Li se comporte de façon identique à un ion ⁷Li malgré l'écart de masse pour ne pas fausser les interprétations. Si ce n'est pas le cas, il faut être capable de prendre en compte cette différence, c'est-à-dire quantifier ce phénomène, utilisé couramment en géologie, mais qui n'a pas été étudié dans le domaine électrochimique. Dans l'industrie, il est utilisé pour enrichir un composé en certains isotopes. Ainsi le ⁶Li métallique est obtenu par la réaction

 7 LiHg + 6 LiOH(aq) \leftrightarrow 6 LiHg + 7 LiOH(aq).

A. Théorie du fractionnement isotopique [5], [6]

Le fractionnement isotopique désigne tout phénomène conduisant à une modification du rapport isotopique de départ. Il est souvent question d'un écart par rapport au ratio isotopique naturel. Cet écart est souvent faible puisqu'il s'agit d'une variation de l'ordre de 0,1%. Deux types de fractionnement existent : l'un dépendant de la masse et l'autre dépendant de l'effet de volume nucléaire ou effet de déplacement de charge du noyau [6]. Ce dernier est essentiellement observé pour des isotopes lourds, il n'est donc pas développé dans cette partie. Il est possible de distinguer deux types de fractionnement isotopique dépendant de la masse : le fractionnement thermodynamique qui s'observe dans des systèmes à l'équilibre, et le fractionnement cinétique qui est observé dans le cas de réactions chimiques irréversibles uniquement, puisqu'il est non-prédominant dans les réactions réversibles. Dans nos systèmes, il est donc peu probable d'observer ce dernier dans les particules de silicium puisqu'il s'agit de réactions réversibles.

Le fractionnement thermodynamique s'opère entre des molécules ou des phases à l'équilibre et peut être vu comme une réaction d'échange isotopique :

$A^{0}X + B^{1}X = A^{1}X + B^{0}X$

où ⁰X et ¹X correspondent aux deux isotopes échangés, et A et B aux molécules ou phases. Cet effet est dépendant de la température et suit une loi du premier ordre. Il est classiquement attribué à des effets quantiques qui rendent les fréquences de vibration dépendantes de la substitution isotopique. Le fractionnement isotopique cinétique, dépend dans un système considéré :

- i) de la diffusion des isotopes
- ii) de l'énergie d'activation des réactions chimiques associée à ces mêmes isotopes

De la même manière que précédemment, les causes de ces dépendances isotopiques sont souvent de nature quantique. Cet effet n'est pas observé dans les systèmes réversibles puisqu'il est n'est pas prédominant. Ces deux types de fractionnement diminuent avec l'augmentation de la température.

Néanmoins, il faut noter que ces effets sont souvent faibles. Ils restent très utiles en géologie puisque les échelles de temps sont importantes, ce qui engendre des fractionnements isotopiques importants et mesurables. Le tableau 3.1 présente des facteurs de fractionnement isotopiques du Li calculés pour différents composés à température ambiante trouvés dans la littérature. Ce facteur correspond au rapport de l'isotope lourd sur celui léger retrouvé dans la phase B par rapport à son rapport dans la phase A :

α =	$(\frac{lourd_X}{l \in ger_X})_B$
	$(\frac{lourd X}{l eger X})_A$

	LiH	[Li(H20)4]⁺	LiF
Urey and Greiff (1935)	1,0251 (298,1K)		
Urey (1947)	1,0249 (298,1K)		
Yamaji et al. (2001)		1,064 (298K)	
Bochkarev et al. (2003)			1,0761 (300K)

Tableau III.2: Valeurs de facteur de fractionnement isotopique thermodynamique trouvées dans la littérature [5]. Ces facteurs ont été obtenus par des études théoriques.

D'après ce tableau, il semblerait que le ⁷Li soit très légèrement favorisé dans une phase de LiF par rapport au ⁶Li, mais cela reste faible.

Finalement, dans des accumulateurs Li-ion, il est quasiment impossible d'observer du fractionnement cinétique puisqu'il s'agit de systèmes réversibles, cependant le fractionnement thermodynamique peut exister. Précisément, dans la SEI, la multitude de réactions chimiques présentes lors de sa formation pourrait avoir une influence sur ce fractionnement. Des analyses Tof-SIMS ont donc été réalisées afin de clarifier ce point.

B. Dans le graphite

a. Littérature

Yanase *et al.* ont étudié les effets isotopiques de l'insertion électrochimique du lithium dans cinq matériaux utilisés comme matériau d'électrode : LiMn₂O₄, Zn, Ga, Sn, C_{gr} [7]–[10]. Pour le graphite, ils ont montré que l'intercalation du lithium conduisait à un facteur de séparation α compris entre 1,007 et 1,025 après une lithiation dans un système à trois électrodes (deux autres électrodes de lithium) comprenant un électrolyte à base de carbonate (EC/DMC + 1M LiClO₄). Ce facteur est défini comme : $\alpha = (^{7}\text{Li}/ {}^{6}\text{Li})_{\text{electrolyte}} / (^{7}\text{Li}/ {}^{6}\text{Li})_{\text{graphite}}$. Il est donc assez faible dans le cas d'une seule étape d'insertion/désinsertion dans le graphite. Le facteur de séparation isotopique serait majoré lorsque la quantité de lithium dans le système est plus importante. Ils suggèrent que ce léger fractionnement isotopique est dû à un effet d'équilibre isotopique entre l'ion Li⁺ solvaté et le Li dans le graphite, ainsi qu'à la formation de la SEI sur le graphite. Acosta et Flexer [11] ont approfondi l'étude de Yanase par de la simulation et ont suggéré que 69 étapes de charge/décharge étaient nécessaires pour enrichir à 30% en ⁶Li le graphite.

b. Pour le système étudié

La figure III.5 (a) présente les courbes potentiel-capacité obtenues lors du premier cycle électrochimique en *configuration* ⁷Li et en *configuration* ⁶Li pour des cellules Swagelok[®]. Les deux comportements sont identiques, une capacité réversible de 330 mAh.g⁻¹ et une irreversibilité de 42 mAh.g⁻¹ sont observées. Les trois plateaux d'insertion se superposent parfaitement. Les courbes dérivées de la capacité sont tracées dans la Figure III.5 (b) et sont similaires. Ainsi aucune différence n'a pu être notée entre l'intercalation du ⁶Li et celle du ⁷Li.



Figure III.5 : Profils électrochimiques de la première lithiation/délihtiation d'une électrode de graphite de formulation 1 en cellule Swagelok® en configuration ⁶Li et en configuration ⁷Li : courbe potentiel-capacité et (b) capacité incrémentale en fonction du potentiel.

La figure III.6 montre les profils ToF-SIMS obtenus à la surface de l'électrode de graphite après la première lithiation (a), la première délithiation (b), la seconde lithiation (c) et la seconde délithiation (d) dans le cas de cellule Swagelok[®]. Le rapport Li/C suit l'évolution attendue pour chaque profil, comme présenté dans le chapitre 2. De plus, les abondances isotopiques en ⁷Li sont homogènes dans toute la profondeur de l'analyse. Aucun effet isotopique ne peut être noté en profondeur. Pour la première électrode, dans la figure III.6 (a), le fragment de lithium contient 91% de ⁷Li en moyenne [89%-92%]. Cette valeur est plus faible que celle attendue et plus faible que celle reportée dans les figures (b) (c) et (d) qui sont proches de 92%. Aucun enrichissement significatif n'a pu être observé par ToF-SIMS lors des deux premiers cycles électrochimiques, en ce qui concerne le fragment Li⁻. Ces résultats sont cohérents avec les observations de Yanese *et al* [9].



Figure III.6 : Evolution du pourcentage de ⁷Li à la surface d'électrodes de graphite de formulation 1 en configuration ⁷Li par ToF-SIMS : (a) après la première lithiation, (b) après la première délithiation, (c) après la seconde lithiation et (d) après la seconde délithiation.

Afin de vérifier la proposition de Acosta et Flexer suggérant que 69 étapes de charge/décharge sont nécessaires pour enrichir à 30 % en ⁶Li une électrode de graphite, deux électrodes de type formulation 2 ont subi respectivement 69 et 71 cycles de lithiation/délithiation puis arrêtées dans un état lithié. Premièrement, les bilans molaires déterminés à partir des résultats électrochimiques montrent qu'il est théoriquement possible d'enrichir l'électrode de graphite à 30 % en ⁶Li puisque le système contient au total 637,81 µmol de ⁶Li et que l'électrode de graphite ne peut en contenir qu'environ 4,16 µmol. Les profils ToF-SIMS sont présentés dans la figure III.7. L'évolution de Li/C est différente de celle obtenue précédemment. Un maxima est atteint entre 50 et 100 s, puis la courbe diminue légèrement. Il est probable que la SEI est évoluée et soit plus compacte que précédemment parce que l'électrode a subi de nombreux cycle de lithiation/délithiation. Aussi, pour cette formulation la SEI semble être plus fine. Néanmoins l'abondance en ⁷Li mesurée est en moyenne de 91%, ce qui est proche de l'abondance naturelle. Aucun enrichissement n'a pu être noté.



Figure III.7 : Evolution du pourcentage de ⁷Li à la surface d'électrodes de graphite de type formulation 2 en configuration ⁷Li par ToF-SIMS : (a) après la 68^{ième} lithiation et (b) après la 71^{ième} lithiation.

3. Etude du phénomène d'homogénéisation isotopique

Il a été montré qu'il n'y a pas de ségrégation naturelle d'un isotope du lithium par rapport à un autre dans la SEI. Les deux isotopes sont retrouvés en quantité équivalente à la quantité introduite dans le système. Dans cette partie nous étudions l'effet inverse, c'est à dire de potentiels effets d'homogénéisation entre deux milieux de concentrations isotopiques différentes.

A. Effet d'une mise en contact avec un électrolyte avec un enrichissement différent

Une électrode à l'état délithié, dont le lithium piégé est à 93% du ⁷Li, est mis en contact pendant 1h avec un électrolyte marqué en ⁶Li. Cette expérience est similaire à celle réalisée par Peng Lu et al. dans leur publication « Li transport within the SEI ». La différence est que le même électrolyte est utilisé pour la formation de la SEI et pour le contact. Le résultat est similaire à celui observé par les auteurs. Le pourcentage isotopique mesuré est inférieur à 93%, il vaut environ 11% (cf partie 4.A). Les concentrations en isotope sont modifiées, comme si elles tendaient à s'homogénéiser. Les phénomènes à l'origine de cela peuvent être multiple : phénomènes de dissolution, formation supplémentaire de SEI, diffusion des isotopes, etc. Pour Peng Lu *et al.* l'électrolyte a diffusé dans les porosités de la couche organique et des échanges isotopiques (diffusion) ont lieu dans la couche minérale. Cependant, le protocole de marquage isotopique de la SEI implique des étapes (lavage, contact avec un nouvel électrolyte) dont l'influence sur ce système n'est pas connu.

B. Influence du protocole de préparation des échantillons

La question du lavage de l'électrode est inhérente aux analyses ex-situ et interroge toujours la communauté scientifique. Selon les conditions et l'objectif de l'étude, les électrodes sont rincées dans un solvant ou conservées en l'état. Dans notre cas, le lavage de l'électrode semble indispensable pour éliminer les résidus de sels d'électrolyte enrichi d'un isotope présents à la surface d'une électrode enrichie par l'autre. Trois rinçages successifs sont réalisés au DMC pendant une minute. Ce solvant est choisi puisque c'est un composant de l'électrolyte, qui plus est volatile. Par ailleurs ce solvant solubilise moins les sels de lithium que l'EC [12]. En 2011 Jones et al. étudient la solubilité des sels de lithium retrouvés dans la SEI, ainsi que de la céramique Li₂O, dans différents solvants de carbonates d'alkyle en analysant des solutions saturées par absorption atomique. Les résultats de solubilité obtenus dans le DMC sont présentés dans le tableau 3.2. La solubilité de ces composant est en général très faible. Cependant, il faut noter que LiF possède une solubilité plus grande que Li₂O et les autres sels de lithium, égale à 22.10⁻³ mol.L⁻¹. Ce dernier est un composant important de la SEI, il est donc déterminant de savoir s'il se solubilise ou non. En 2009, Tasaki et al. examinent eux aussi la solubilité des composés de la SEI à la fois par des mesures de conductivité et également par simulations numériques [13], [14]. Les mesures expérimentales montrent que la dissolution se fait préférentiellement dans cet ordre $LiOCO_2CH_3 > LiOCO_2C_2H_5 > LiOH > LiF > Li_2CO_3$ Les valeurs de solubilité sont également présentées dans le tableau 3.2. A partir de calcul d'enthalpie de dissolution, ils estiment également que l'ordre de dissolution est le suivant LiEDC > $LiOCO_2CH_3 > LiOH$ > $LiOCO_2C_2H_5$ > LiOCH3 > LiF > Li_2CO_3 > Li_2O . Ces deux classements sont similaires. Ils sont également comparables aux valeurs de solubilité mesurées par Jones et al., exceptés pour LiF. Dans ses travaux de thèse, Jennifer Jones attribue cette différence à la taille des particules de LiF utilisées dans l'expérience [15]. Globalement, la partie organique est plus susceptible de se dissoudre que la partie minérale, excepté pour LiF pour lequel il subsiste une incertitude.

	Valeurs mesurées par Jones <i>et al.</i>		Valeurs mesurées par Tasaki <i>et al.</i>	
	à 20°C		à 25°C	
	g.L ⁻¹	10 ⁻³ mol.L ⁻¹	ppm (m/m)	10 ⁻³ mol.L ⁻¹
LiF	0,57 ± 0,01	22	4 ± 1	0,17 ± 0,04
Li ₂ O	0,01 ± 0,01	0,33		
Li ₂ CO ₃	0,09 ± 0,01	1,2	6 ± 1	0,09 ± 0,02
LiOCH₃	0,09 ± 0,01	2,4		
LiOC₂H₅	0,30 ± 0,01	5,8		
LiOCO ₂ C ₂ H ₅			47 ± 9	0,53 ± 0,1
LiOCO ₂ CH ₃			73 ± 30	0,96 ± 0,39

Tableau III.3 : Valeurs de solubilité des sels de lithium et de Li₂O dans le DMC mesurées à 20 °C [12],
[16], [17] et 25 °C [13].

Ces travaux se sont concentrés sur l'étude de la solubilité de chaque sel de lithium individuellement dans des solutions de DMC. Cela ne correspond pas exactement au système étudié. En effet, dans la SEI, la partie inorganique est plutôt enterrée sous la partie organique. Le LiF est donc plus difficile d'accès pour le DMC. L'analyse XPS de l'électrode de graphite a d'ailleurs montré que la SEI présente dans l'électrode à l'état délithié après lavage comprenait encore 57% d'espèces organiques.

Tasaki *et al.* comparent par XPS une électrode plongée ou non dans le DMC pendant 1h (Figure III.8). Dans ce cas, l'expérience considère simultanément tous les sels de lithium présents dans la SEI. Une diminution globale de l'intensité des spectres est observée pour l'électrode rincée, notamment pour les raies caractéristiques de la SEI. En 1h, une partie de la SEI semble s'être dissoute. Pour autant il faut souligner que toute la SEI ne s'est pas dissoute. Dans notre cas, l'immersion de l'électrode dans le DMC étant beaucoup plus courte, on peut supposer que la dissolution est plus faible.



Figure III.8 : Spectres XPS des orbitales C 1s, F 1s, Li 1s et O 1s d'une électrode négative (probablement de graphite) avant immersion (ligne pointillée) et après 1h d'immersion dans du DMC (ligne continue) [13].

Finalement, nous estimons que l'étape de lavage a une influence mineure sur la SEI. Elle pourrait tendre à dissoudre la partie externe organique de la SEI, mais ne la supprimerait pas. Il n'y aurait donc pas d'influence sur la partie interne inorganique (Figure III.9).



Figure III.9 : Influence supposée du lavage sur les électrodes de graphite. Schéma inspiré par Guan et al. [18]

Par ailleurs, il a été montré que la présence d'une SEI riche en LiF permettait de stabiliser des anodes de Li métal et de silicium en cyclage [19]. Aujourd'hui, des additifs comme le FEC et le VC, permettant de maximiser le LiF dans la SEI, sont largement utilisés tandis que l'enrobage des particules actives par du LiF sont à l'étude. Le rôle stabilisant de LiF en cyclage dans un électrolyte n'est donc plus à questionner. Cette propriété semble peu compatible avec des phénomènes de dissolution/redéposition. Le LiF semble donc se dissoudre peu dans l'électrolyte. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats obtenus par Fabien Chrétien dans ces travaux de recherche [20]. Premièrement, il montre que le mélange PC/EC/3DMC solubilise le LiF mieux que l'EC ou le DMC. Il compare ensuite deux piles : l'une cyclée dans un électrolyte de PC/EC/3DMC + 1 mol.L⁻¹ de LiPF₆ et une autre cyclée dans le même électrolyte contenant en plus 0,3 mol.L-1 de LiF. Les résultats XPS montrent peu de différence au niveau des compositions des deux SEI. Il signale que la proportion de LiF au sein de la SEI n'a pas variée malgré sa forte présence initiale dans l'électrolyte. Il est donc peu probable que le LiF se dissolve dans l'électrolyte.

C. Conclusion

Comme nous l'avons vu, la simple mise en contact de l'électrode lavée à l'état délithié avec l'électrolyte conduit à une modification du pourcentage en ⁷Li mesuré dans la SEI. C'est un facteur limitant pour des études par traçage isotopique puisque aucun isotope ne semble figé dans la SEI. Ainsi il n'est pas possible de distinguer durablement le lithium de la SEI du lithium de l'électrolyte par des isotopes. Cela semblerait s'expliquer par la diffusion des isotopes de lithium plutôt que par des phénomènes de dissolution et re-déposition. La quantité de lithium présente dans la SEI serait donc constante, mais des échanges ⁶Li/⁷Li expliquerait la diminution de concentration en ⁷Li. Cependant, cette observation montre également des échanges importants de lithium entre la SEI et l'électrolyte.

4. Dynamique de l'échange isotopique à l'interface SEI/électrolyte

A. Expérience de diffusion pure

Dans ces travaux nous explorons la cinétique d'échange de lithium entre la SEI et l'électrolyte. Pour cela, la même expérience que précédemment est réalisée mais en faisant varier le temps de contact électrode/électrolyte.

a. Expérience

Par le même protocole que dans l'expérience précédente, deux électrodes ont été obtenues à l'état délithié dont la SEI est majoritairement en ⁷Li (92,5%). Le contact entre l'électrolyte et l'électrode est ensuite maintenu pendant le temps voulu (2 min, 10 min, 30 min et 1h). Le principe de l'expérience est présenté sur la figure III.10.



Figure III.10 : Illustration de l'expérience d'échange isotopique par diffusion seule.

b. Résultats

Pour chaque morceau d'électrode, nous obtenons un profil montrant l'évolution de l'abondance isotopique en ⁷Li en fonction de la profondeur d'abrasion. La Figure III.11 regroupe les profils obtenus après 2 min (a), 10 min (b), 30 min (c) et 60 min (d) de trempage. Afin de mieux situer l'interface SEI de surface/graphite, les courbes $\frac{^6Li - + ^7Li -}{C-}$ sont également tracées. Pour chaque morceau d'électrode deux à quatre zones ont été sondées en ToF-SIMS et leurs profils sont présentés sur les mêmes figures. Nous constatons que les résultats sont similaires d'une zone à l'autre pour les échantillons plongés dans l'électrolyte pendant 2 min, 30 min et 60 min. Pour l'échantillon plongé pendant 10 min, les courbes d'abondances isotopiques ne sont plus superposées. Il y a une légère variabilité dans les résultats de cette électrode. Au vu de la superposition quasi-parfaite des mesures de %⁷Li pour les autres électrodes, nous pouvons supposer qu'il s'agit d'une variabilité intrinsèque à l'expérience.

Par ailleurs, on remarque que l'abondance isotopique en ⁷Li est quasi-constante dans la profondeur pour les électrodes (a) et (c). Pour les électrodes (c) et (d), elle est relativement stable jusqu'à 75 secondes d'abrasion, puis augmente modérément jusqu'à 200 secondes (+12% max). En effet, il n'y a aucune différence dans le %⁷Li entre la SEI de surface et la SEI trouvée dans les porosités de l'électrode. Il n'y a pas non plus de différence au sein de la SEI de surface [0-25 s] comme envisagée lorsqu'il est question de phénomène de surface. Cela pourrait traduire une SEI homogène en profondeur ou simplement s'expliquer par une diffusion des isotopes à l'état solide. Au-delà de cette observation, il est donc possible de donner une valeur d'abondance isotopique en ⁷Li moyennée sur toute la profondeur.



Figure III.11 : Profils ToF-SIMS d'électrodes à l'état délithié marquée en ⁷Li et mise en contact avec un électrolyte au ⁶Li pendant 2 min (a), 10 min (b), 30 min (c) et 60 min (d). Les croix (+) correspondent aux valeurs de %7Li, tandis que les lignes continues représentent le ratio Li/C.

La figure III.12 regroupe dans un même graphique les résultats des différents profils présentés précédemment. Aucune différence notable dans les courbes $\frac{{}^{6}Li - + {}^{7}Li - }{C - }$ n'est visible en fonction du temps de trempage. Il n'y a donc pas de fluctuation évidente de l'épaisseur de la SEI entre 2 min et 60 min, ce qui est cohérent avec des phénomènes de diffusion plutôt que dissolution /déposition.



Figure III.12 : Profils en profondeur ToF-SIMS du $\%^7$ Li restant dans la SEI (a) et du ratio $^{7+6}$ Li/C en fonction du temps d'immersion.

A partir de ces résultats il est possible de tracer l'évolution du pourcentage en ⁷Li restant dans l'électrode en fonction du temps d'immersion dans l'électrolyte (figure III.13). En seulement 2 minutes d'immersion, cette grandeur diminue de 93% à 30%. En moins d'une heure, elle atteint la valeur limite de 11%. Cette dernière correspond au pourcentage de ⁷Li lorsque les deux milieux isotopiques s'homogénéisent complétement. Dans ces conditions, les isotopes se sont mélangés et la concentration isotopique est la même dans l'électrode et l'électrolyte.



Figure III.13 : Evolution du %⁷Li restant dans l'électrode à l'état délithié en fonction du temps d'immersion. Les valeurs indiquées ont été obtenues après abrasion pendant 10, 50, 100 et 150 s.
En comparaison, la figure III.14 (a) montre les résultats obtenus par Peng Lu *et al.* L'expérience est décrite dans le Chapitre I partie 3, elle est proche de la nôtre, cependant l'étape de lavage est plus courte (1 fois 15 s), le volume d'électrolyte est aussi plus important (1mL), et les trois morceaux d'électrode semblent avoir été plongés dans le même bain. Les auteurs associent les 5 premiers nanomètres de couche à la partie organique, tandis que les nanomètres suivants correspondent à la partie inorganique plutôt représentée par Li₂O et Li₂CO₃. La variation de pourcentage en ⁷Li a été traduite en fonction du temps d'immersion dans la figure III.14 (b). La diminution du %⁷Li observée dans leur cas est beaucoup moins grande que celle que nous observons. Cependant, le bilan de matière n'étant pas fourni, la valeur d'homogénéisation complète n'est pas connue.



Figure III.14 : Profil en profondeur ToF-SIMS du rapport ${}^{6}Li^{+}/{}^{7}Li^{+}$ d'une SEI formée à partir de ${}^{7}LiCIO_{4}$ après immersion dans l'électrolyte ${}^{6}LiBF_{4}$ pendant 30 s, 3 min, et 15 min [21] et évolution du ${}^{\%}Li$ restant dans cette SEI en fonction du temps d'immersion, adapté de [21].

c. Modélisation de la décroissance de concentration en ⁷Li

D'un point de vue mathématique, la libération de molécules d'une couche plane d'épaisseur L dans un milieu infini peut être résolue par une équation différentielle unidimensionnelle [22]. En utilisant comme conditions initiales une distribution homogène des particules, dont le coefficient de diffusion dans la couche est D, alors le relargage fractionné peut être exprimé comme suit :

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2}\right) \sum_{n=0\to\infty} \left[\left(\frac{1}{(2n+1)^2} \exp(-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{D}{L^2} t) \right) \right]$$
(1)

Où M(t) est la fraction de particules libérées de la couche de SEI au temps t et $M(\infty)$ la fraction de particules libérées à l'équilibre. Néanmoins, les résultats reportés dans la figure III.13, qui représentent la variation de $\%^7$ Li restant dans l'électrode en fonction de temps d'immersion, ne peuvent pas être modélisés par une simple fonction exponentielle. Ainsi, une solution alternative adéquate réside dans l'utilisation du model stochastique de diffusion de Weibull [23], [24]. Ce type d'approche a été utilisé avec succès par Kosmidis *et al.* [25] pour décrire la libération de médicaments à partir de matrices constituées de mélanges aléatoires de zones de haute et de basse diffusivités ou

recouvertes d'une couche mince de basse diffusivité. Les auteurs modélisent la courbe de libération de médicament par la fonction cumulative de Weibull pour décrire le procédé de relargage passif d'un médicament d'une matrice ayant la forme d'une couche plane. Adapté pour notre étude, nous tentons de faire correspondre le profil de relargage en ⁷Li tracé dans la figure III.13 à la fonction cumulative de Weibull :

$$M(t)/M(\infty) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{b}\right]$$
(2)

Dans cette équation, b est le facteur de forme et τ est le facteur d'échelle ou facteur de temps. Afin de prendre en compte le fait que la fraction de ⁷Li présent dans la SEI au temps t=0 n'est pas égal à 1 mais à M(t=0)=0,93 (présence de 7% de ⁶Li à l'état naturel), l'équation de Weibull est réécrite comme indiquée :

$$F(t) = [M(t) - M(0)] / [M(\infty) - M(0)] = 1 - \exp[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{b}]$$
(3)

Afin de déterminer les deux paramètres de l'équation de Weibull, la fonction Ln[Ln(1/(1 - F(t))]], est tracée en fonction de Ln(t) comme montré sur la figure III.15. A partir de ces points, une régression linéaire peut être réalisée, dont le coefficient de détermination R² est de 0,994. Les paramètres b=0,27 et τ = 103 s sont ainsi déterminés.



Figure III.15 : Linéarisation de la fonction de Weibull pour déterminer les valeurs de b et τ .

Dans la figure *III.16*, les valeurs expérimentales de F(t) ont été tracées en fonction du temps, ainsi que les valeurs de la courbe calculées par l'équation de Weibull en utilisant b=0,20 et τ =103 s. La superposition des deux courbes démontre la validité de l'équation de Weibull pour décrire des procédés de diffusion.



Figure III.16: Fonction F(t) définie par l'équation (2) : valeurs expérimentales (x) et valeurs calculées (Δ) en utilisant l'équation de Weibull pour la diffusion du Li à travers la SEI.

La signification physique du paramètre de temps τ dans l'équation (1) n'est pas explicite mais la dépendance des paramètres ajustés b et τ est habituellement associée, dans la littérature pharmaceutique, à des phénomènes physiques dominant dans la dynamique des médicaments dans une matrice solide [26]–[28]. En suivant cette idée, il est proposé de relier le paramètre τ au temps de diffusion caractéristique des ions ⁷Li dans la matrice, identifiée comme la couche de SEI. Il est bien accepté que la SEI a une structure en multicouche [29]–[34] composée d'une couche compacte minérale (LiF, Li₂CO₃, Li₂O) proche du graphite et d'une couche poreuse organique (ROLI, ROCO₂Li etc). Les coefficients de diffusion des ions Li dans les différents constituants de la SEI, dans l'électrolyte et dans le graphite ont été estimés dans la littérature (Chapitre I, partie I et II).

La relation d'Einstein-Smoluchovsky lie le coefficient de diffusion D d'une particule et la distance L que peut parcourir cette particule en diffusant via une marche aléatoire (mouvement brownien) pendant un temps t.

(4)

$$L^2 = 2 D t$$

On suppose que dans le cas particulier de la SEI, L correspond à l'épaisseur de la partie minérale qui est le milieu limitant pour la diffusion des ions Li et que t correspond au paramètre d'échelle de l'équation de Weibull. En prenant $\tau = 103 s$ et une valeur moyenne D_{Li}=2,6 x10⁻¹⁶ cm².s⁻¹ (cf Chapitre I) pour les ions lithium dans la SEI compacte, la distance parcourue est L=2,3 x10⁻⁹m= 2,3 nm. Cette valeur correspond bien à la valeur attendue pour l'épaisseur typique de la SEI compact sur du graphite (2 nm) [38].

B. Expériences d'échange isotopique en cyclage

Les échanges isotopiques entre la SEI et l'électrolyte ont également été étudiés en cyclage. La même méthodologie est appliquée.

a. Expérience

De la même manière que précédemment, des piles boutons sont préparées en *configuration* ⁷Li. Un premier cycle de lithiation/délithiation des électrodes de graphite est réalisé afin d'obtenir des électrodes à l'état délithié dont la SEI est majoritairement en ⁷Li. Les cellules sont ensuite ouvertes, les électrodes de graphite sont récupérées puis lavées. Les électrodes sont ensuite réintroduites dans des nouvelles piles boutons en *configuration* ⁶Li. Des cycles de lithiation/délithiation sont réalisés. L'abondance isotopique dans la SEI est modifiée par les échanges avec le nouvel environnement en ⁶Li. A la fin du cyclage, les piles sont démontées, les électrodes sont récupérées et lavées immédiatement. Le pourcentage en ⁷Li restant dans l'électrode est ensuite déterminé par ToF-SIMS (figure III.17)



Figure III.17 : Illustration de l'expérience d'échange isotopique en cyclage.

b. Résultats

La figure III.18 présente le pourcentage de ⁷Li restant dans l'électrode à la fin du cyclage à différent temps d'abrasion (profondeur) en fonction du nombre de cycle. Les résultats indiquent que la quantité d'ions lithium dans la SEI diminue rapidement avec le nombre de cycle et que le temps d'abrasion a une légère influence au deuxième cycle. Le bilan molaire, réalisé notamment grâce aux résultats électrochimiques, permet d'estimer que l'homogénéisation des abondances est cette fois-ci à 5% de ⁷Li, le lithium contenu dans l'électrode à l'état délithié étant très inférieur à la quantité de lithium contenue dans la contre électrode de lithium métal et l'électrolyte. En environs 5 cycles, un échange complet a lieu. Cela correspond à un temps de 100h, ce qui est plus de 10 fois le temps requis pour atteindre l'échange complet en diffusion seule (système à l'abandon).



Figure III.18: Résultats obtenus par ToF-SIMS après le cyclage d'une électrode de graphite : le %7Li est tracé en fonction du nombre de cycle. Les valeurs sont données en fonction du temps d'abrasion, lié à la profondeur d'abrasion du ToF-SIMS, pour 10, 50, 100 et 150 s.

Afin de caractériser la cinétique d'échange des ions, l'équation de Weibull été appliquée aux résultats expérimentaux. Le tracé de Ln(Ln(F(t))) en fonction de Ln(t) est représenté par une ligne droite de coefficient de corrélation R²=0,970 ayant pour pente et paramètre d'échelle : b= 0,36 et t=7806 s. En utilisant ces valeurs, la fonction F(t) est simulée sur le graphique où les résultats expérimentaux sont reportés dans la figure III.19. Les deux courbes ne sont plus aussi bien superposées qu'avant. La valeur de la pente obtenue est environ 2 fois plus grande que celle obtenue dans l'expérience de pure diffusion, et le paramètre d'échelle est maintenant de 2,2 h au lieu de 103 s en diffusion. Une si large différence peut être attribuée au fait que l'échange d'ions est contrôlé par la migration des ions et non plus seulement par la diffusion. Le cation Li⁺ mais également les anions, migrent sous l'effet du champ électrique. Les cycles de charges décharges ont des effets opposés sur les mouvements des ions.



Figure III.19: Fonction F(t) définie par l'équation (2) : valeurs expérimentales (x) et valeurs calculées (Δ) en utilisant l'équation de Weibull pour la diffusion du Li à travers la SEI.



Figure III.20 : échange isotopique de ${}^{7}Li^{+}/{}^{6}Li^{+}$ apparaissant pendant la lithiation/délithiation de l'électrode de graphite.

C. Conclusion

Les isotopes ⁶Li et ⁷Li ont été utilisés pour étudier les échanges d'ions apparaissant dans la SEI du graphite sous conditions de diffusion simple et de migration couplée à de la diffusion imposée par le cyclage de l'électrode. Le rapport ⁷Li/⁶Li a été quantifié dans l'électrode au moyen d'analyse ToF-SIMS. En utilisant une électrode à l'état délithié, il a été montré que la diffusion des ions lithium dans la SEI d'une électrode de graphite est très rapide puisqu'une homogénéisation complète des concentrations isotopiques de l'électrolyte et de la SEI apparait en moins de 20 minutes. Les deux paramètres de la fonction de distribution de Weibull ont été appliqués aux échanges ${}^{6}Li/{}^{7}Li$ en fonction du temps. Le paramètre de forme est b=0,27 et le paramètre d'échelle est τ =103 s ont été déterminé par modélisation. Le paramètre d'échelle a été désigné comme le temps dans l'équation de Smoluchovsky appliqué à la diffusion d'une particule depuis une couche plane d'épaisseur L. Considérant que le coefficient de diffusion moyen dans la couche compacte minérale de la SEI est D=2.6 x10⁻¹⁶ cm².s⁻¹, son épaisseur peut être estimée à 2,3 nm, une valeur cohérente avec les valeurs précédemment reportées dans la littérature (1 à 2 nm). Quand l'électrode de graphite est cyclée, les échanges d'ions ⁶Li/⁷Li sont ralentis et l'équation de Weibull donne un paramètre d'échelle de τ=7806s. Cela démontre que les changements de direction du champ électrique appliqué entre les électrodes ont un effet important sur la dynamique des ions Li⁺ et des anions. Dans les deux expériences, la SEI joue le rôle de résine échangeuse d'ion, même si elle présente une forme nano-structurée et hétérogène. Tous les ions Li⁺ semblent participer aux mécanismes de diffusion. Dans un futur travail, il pourrait être pertinent d'affiner le model proposé par des approches de simulation Monte Carlo comme proposé dans la littérature [25].

Références

[1] J. H. Scofield, « Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 8, n° 2, p. 129–137, 1976.

[2] S. Leroy *et al.*, « Surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries: AFM and XPS study », *Surf. Interface Anal.*, vol. 37, n° 10, p. 773-781, oct. 2005, doi: 10.1002/sia.2072.

[3] A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, R. Dedryvère, D. Gonbeau, et D. Lemordant, « Cycling Ability of γ-Butyrolactone-Ethylene Carbonate Based Electrolytes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, n° 9, p. A1255, 2003, doi: 10.1149/1.1597882.

[4] S. Tanuma, C. J. Powell, et D. R. Penn, « Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range », *Surf. Interface Anal.*, vol. 21, n° 3, p. 165-176, mars 1994, doi: 10.1002/sia.740210302.

[5] E. A. Schauble, « Applying stable isotope fractionation theory to new systems », *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 55, n° 1, p. 65–111, 2004.

[6] Jean Aupiais, « Chimie & Isotopie », présenté à Radiolyse, Olérons, sept. 18, 2017, [En ligne]. Disponible sur: http://iramis.cea.fr/radiolyse/ANF2017CNRS/Cours/Cours_15-Aupiais.pdf.

[7] S. Hashikawa, S. Yanase, et T. Oi, « Lithium Isotope Effect Accompanying Chemical Insertion of Lithium into Graphite », *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 57, n° 11, p. 857-862, nov. 2002, doi: 10.1515/zna-2002-1104.

[8] Koji Okano, YutaTakami, SatoshiYanase, et TakaoOi, « Lithium isotope effects upon electrochemical release from lithium manganese oxide.pdf », *Energy Procedia*, vol. 71, p. 140-148, mai 2015.

[9] Satoshi Yanase, Wakana Hayama, et Takao Oi, « Lithium isotope effect Accompanying
 Electrochemical Intercalation of Lithium into Graphite », *Z. Naturforsch.*, vol. 58a, p. 306-312, janv.
 2003.

K. Zenzai, S. Yanase, Y.-H. Zhang, et T. Oi, « Lithium isotope effect accompanying electrochemical insertion of lithium into gallium », *Progress in Nuclear Energy*, vol. 50, n° 2-6, p. 494-498, mars 2008, doi: 10.1016/j.pnucene.2007.11.034.

[11] L. N. Acosta et V. Flexer, « A First Assessment on the Scale-Up Possibilities of Different Electrochemical Techniques for Lithium Isotopic Enrichment », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, n° 33, p. 11399-11413, août 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b01640.

J. Jones, M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, P. Willmann, P.-Y. Sizaret, et D. Lemordant,
 « Solubilization of SEI lithium salts in alkylcarbonate solvents », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 305, n° 2,
 p. 121-126, juin 2011, doi: 10.1016/j.fluid.2011.03.007.

[13] K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, et S. J. Harris, « Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, n° 12, p. A1019, 2009, doi: 10.1149/1.3239850.

[14] K. Tasaki et S. J. Harris, « Computational Study on the Solubility of Lithium Salts Formed on Lithium Ion Battery Negative Electrode in Organic Solvents », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 17, p. 8076-8083, mai 2010, doi: 10.1021/jp100013h.

[15] Jennifer Jones, « Étude des interfaces électrodes/électrolyte et des phénomènes de solubilité dans l'accumulateur Li-ion. », Université François-Rabelais de Tours.

[16] J. Jones, M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, P. Willmann, et D. Lemordant, « Thermodynamic of LiF dissolution in alkylcarbonates and some of their mixtures with water », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 285, n° 1-2, p. 62-68, nov. 2009, doi: 10.1016/j.fluid.2009.07.020.

[17] J. Jones, M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, P. Willmann, et D. Lemordant, « Lithium fluoride dissolution equilibria in cyclic alkylcarbonates and water », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 153, n° 2-3, p. 146-152, mai 2010, doi: 10.1016/j.molliq.2010.02.006.

[18] P. Guan, L. Liu, et X. Lin, « Simulation and Experiment on Solid Electrolyte Interphase (SEI) Morphology Evolution and Lithium-Ion Diffusion », J. Electrochem. Soc., vol. 162, n° 9, p. A1798-A1808, 2015, doi: 10.1149/2.0521509jes.

[19] J. Ko et Y. S. Yoon, « Recent progress in LiF materials for safe lithium metal anode of rechargeable batteries: Is LiF the key to commercializing Li metal batteries? », *Ceramics International*, vol. 45, n° 1, p. 30-49, janv. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.287.

[20] Fabien Chrétien, « Étude de l'effet des sels de lithium de la couche de passivation sur la cyclabilité d'un accumulateur lithium-ion. », Université François Rabelais de Tours, 2015.

[21] P. Lu et S. J. Harris, « Lithium transport within the solid electrolyte interphase », *Electrochemistry Communications*, vol. 13, n° 10, p. 1035-1037, oct. 2011, doi: 10.1016/j.elecom.2011.06.026.

[22] J. Crank, *The mathematics of diffusion.*, Oxford University Press. New York, NY, 1975.

[23] Waloddi Weibull, « A Statistical Distribution Function of Wide Applicability », *Journal of Applied Mechanics*, vol. 18, p. 293-297, 1951.

[24] A. Nafidi, M. Bahij, R. Gutiérrez-Sánchez, et B. Achchab, « Two-Parameter Stochastic Weibull Diffusion Model: Statistical Inference and Application to Real Modeling Example », *Mathematics*, vol. 8, n° 2, p. 160, janv. 2020, doi: 10.3390/math8020160.

[25] K. Kosmidis et P. Macheras, « Monte Carlo simulations for the study of drug release from matrices with high and low diffusivity areas », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 343, n° 1-2, p. 166-172, oct. 2007, doi: 10.1016/j.ijpharm.2007.05.021.

[26] K. Kosmidis, P. Argyrakis, et P. Macheras, « A reappraisal of drug release laws using Monte Carlo simulations: the prevalence of the Weibull function », *Pharmaceutical Research*, vol. 20, n° 7, p. 988-995, 2003, doi: 10.1023/A:1024497920145.

[27] P. L. Ritger et N. A. Peppas, « A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs », *Journal of Controlled Release*, vol. 5, n° 1, p. 23-36, juin 1987, doi: 10.1016/0168-3659(87)90034-4.

[28] M. S. Gomes-Filho, M. A. A. Barbosa, et F. A. Oliveira, « A statistical mechanical model for drug release: Relations between release parameters and porosity *»*, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 540, p. 123165, févr. 2020, doi: 10.1016/j.physa.2019.123165.

[29] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, et C. Delacourt, « Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, n° 3, p. A145, 2009, doi: 10.1149/1.3043429.

[30] O. Borodin, G. D. Smith, et P. Fan, « Molecular Dynamics Simulations of Lithium Alkyl Carbonates », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 45, p. 22773-22779, nov. 2006, doi: 10.1021/jp0639142.

[31] S.-P. Kim, A. C. T. van Duin, et V. B. Shenoy, « Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study », *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 20, p. 8590-8597, oct. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.061.

[32] J. Yan, B.-J. Xia, Y.-C. Su, X.-Z. Zhou, J. Zhang, et X.-G. Zhang, « Phenomenologically modeling the formation and evolution of the solid electrolyte interface on the graphite electrode for lithiumion batteries », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 24, p. 7069-7078, oct. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.05.032.

[33] K. Edström, M. Herstedt, et D. P. Abraham, « A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 153, n° 2, p. 380-384, févr. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.062.

[34] E. Peled, D. Golodnitsky, et G. Ardel, « Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 8, p. L208-L210, août 1997, doi: 10.1149/1.1837858.

[35] H. Yildirim, A. Kinaci, M. K. Y. Chan, et J. P. Greeley, « First-Principles Analysis of Defect Thermodynamics and Ion Transport in Inorganic SEI Compounds: LiF and NaF », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 34, p. 18985-18996, sept. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b02904.

[36] M. B. Pinson et M. Z. Bazant, « Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, n° 2, p. A243-A250, 2013, doi: 10.1149/2.044302jes.

[37] S.-I. Lee, U.-H. Jung, Y.-S. Kim, M.-H. Kim, D.-J. Ahn, et H.-S. Chun, « A study of electrochemical kinetics of lithium ion in organic electrolytes », *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 19, n° 4, p. 638-644, juill. 2002, doi: 10.1007/BF02699310.

[38] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, et Y. Qi, « Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries », *npj Computational Materials*, vol. 4, n° 1, déc. 2018, doi: 10.1038/s41524-018-0064-0.

[39] R. Sanchez Alarcon, « Nuclear Charge Radius of the Halo Nucleus Lithium-11 », Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2006.

Chapitre IV : Etude de la dynamique des atomes de lithium au sein d'une électrode à base de silicium

Ce chapitre se concentre sur l'étude la dynamique des ions lithiums dans une électrode à base de silicium. Pour aller plus loin dans la démarche, l'électrode est également examinée par spectroscopie RMN en plus du ToF-SIMS, afin d'obtenir des considérations sur sa surface et sur son volume. Par ailleurs, cet outil étant capable de distinguer le lithium présent dans la SEI de celui présent dans les siliciures, des analyses à l'état lithié peuvent être envisagées. Dans un premier temps, l'étude de la première lithiation du silicium est réalisée par RMN du solide *ex situ*. Elle permet d'observer l'évolution de la teneur en lithium allié avec le silicium au travers de la formation de différentes phases de siliciures. Combinée à des analyses de surface, elle permet de caractériser à la fois la composition chimique du volume et celle de la surface (SEI). Dans un second temps, le traçage isotopique du lithium est utilisé afin de mieux comprendre la diffusion du lithium lors du contact avec un électrolyte en dehors de tout champ électrique. Les conséquences éventuelles du marquage isotopique sur le système et sur les analyses ont été examinées, comme cela a été fait dans le chapitre précédent, afin d'exclure ces artéfacts de la discussion des résultats obtenus.

1. Caractéristiques du système étudié

A. <u>Performances électrochimiques</u>

Les courbes capacité-potentiel des vingt-cinq premiers cycles de lithiation/délithiation de l'électrode à base de silicium sont présentées dans la figure IV.1. La courbe du premier cycle électrochimique de l'électrode à base de silicium, initialement cristallin (cr-Si), se distingue des cycles suivants (courbe marron) au cours desquels le silicium s'est partiellement amorphisé (a-Li_xSi (x =[2,5 et 3,3]). En effet, la lithiation se fait majoritairement à potentiel constant (plateau à ~10mV entre 200 mAh.g⁻¹ à 1000 mAh.g⁻¹) car la lithiation du silicium cristallin s'opère par un mécanisme biphasé [1]. Une capacité irréversible importante est observée, qui s'explique par la création de la SEI.

Le deuxième cycle correspond à la courbe rouge. La lithiation s'opère cette fois-ci via un mécanisme de solution-solide jusqu'à environ 685 mAh.g⁻¹, entre 300 et 10 mV. Elle se poursuit à potentiel constant (10 mV), selon un mécanisme biphasé de 685 à 1000 mAh.g⁻¹, capacité limitée par la consigne du test. Lors de la deuxième lithiation, la SEI étant déjà formée, l'intégralité des électrons injectés dans l'électrode contribue à la lithiation un peu plus profonde du silicium dans ce cas selon un mécanisme de solution solide, comme pour toutes les délithiations (figure IV.2).

Les lithiations suivantes s'opèrent majoritairement selon un mécanisme de solution-solide. Cependant l'encadré de la figure IV.1 montre qu'une partie de l'électrode se lithie toujours via un mécanisme biphasé. Cette partie devient de plus en plus faible au fur et à mesure des cycles et correspond au fait que le cœur des particules de silicium est investi par le lithium un peu plus profondément à chaque cycle.



Figure IV.1 : Courbe capacité-potentiel des vingt-cinq premiers cycles de lithiation/délithiation d'une pile bouton Si vs Li.



Figure IV.2 : Schéma illustrant les étapes de lithiation et délithiation de l'électrode de silicium lors des deux premiers cycles selon le protocole de test appliqué.

L'évolution de la capacité au cours des 30 premiers cycles a été examinée (figure IV.3). L'efficacité coulombique de premier cycle (72%) est celle attendue pour une électrode de silicium nanométrique (75%[2]). Lors du deuxième cycle, elle est à 97% puis se stabilise à 99% lors des cycles suivants, ce qui conduit à penser que la SEI est plutôt stable. D'après les travaux de Beaulieu *et al.* [3] poursuivis par Louli *et al.* [4], l'expansion volumique du silicium étant proportionnelle à la capacité (+280% à 3580 mAh.g⁻¹), la première décharge induit une variation volumique de +56% (750 mAh.g⁻¹). A partir du deuxième cycle, elle est de 78% selon ce raisonnement.



Figure IV.3: Evolution des capacités spécifiques en lithiation et délitation et l'efficacité coulombique du système en fonction du nombre de cycle. La figure présente la moyenne et les écart types sur 3 piles. En lithiation, aucune barre d'erreur n'est visible puisque la consigne de lithiation impose une capacité d'exactement 1000 mAh.g⁻¹.

B. Imagerie électronique

Les figures IV.4 montrent les clichés de microscopie électronique de la surface de l'électrode après une lithiation limitée à une capacité totale de 1000 mAh.g⁻¹ (a) et après une lithiation complète (b). Une fibre de carbone est visible sur l'image (a). En considérant des particules de silicium sphériques et des gonflements respectifs de +56% et +280% du volume pour l'électrode du cliché (a) et celle du cliché (b), alors les diamètres atteint après lithiation devrait être respectivement de 232 nm et 312 nm, selon la formule $D_{atteint} = gonflement^{\frac{1}{3}}$. D_0 . Les particules sont agglomérées les unes aux autres sur l'image (a), néanmoins il est possible d'en distinguer. Sur l'image (b), les formes sont plus grosses, les longueurs caractéristiques étant de l'ordre de 500 à 700 nm. Il peut s'agit de particules agglomérées enveloppées de SEI.



Figure IV.4 : Images électroniques obtenues par microscopie helium de l'électrode de silicium à l'état lithié correspondant à 720 mAh.g⁻¹ réversible (a) et au maximum d'état de lithiation (b). Ces images ont été obtenues par J-N Audinot du LIST.

C. <u>Etude de la 1ère lithiation du silicium</u>

Dans cette partie, nous étudions la première lithiation de l'électrode de silicium. Cette première étude permet d'observer la dynamique du lithium d'un point de vue composition chimique. Elle s'appuie sur la combinaison d'analyse RMN/ToF-SIMS associée à la spectroscopie XPS.

a. Analyse du volume : RMN en rotation à l'angle magique

Key *et al.* ont déjà examiné la première lithiation du silicium cristallin par RMN *ex situ* et *in situ* en 2009 [5] (cf Chapitre II), puis en 2013 Cattaneo *et al.* ont fait de même (RMN *ex situ*) afin de comprendre l'effet de l'ajout de dopants dans des électrodes à base de silicium nanométrique [6]. Par la suite, L. Leveau a étudié la première lithiation de nanotubes de silicium amorphe en 2015 [7]. Le tableau IV.1 résume les attributions des signaux isotropes sur la base de la littérature.

Domaine spectral	attribution	légende
16 à 22 ppm	Li dans les environnements riches en amas de Si, tels que des anneaux Si ₅ et les étoiles Si ₄ (type Li ₁₂ Si ₇)	
12 à 14 ppm	Li dans des fragments plus petits tels que des dimères de Si (type Li ₇ Si₃)	
8 à 10 ppm	Li dans des structures avec des atomes de Si isolés et sous forme de dimères (type Li ₁₃ Si ₄)	
3 à 6 ppm	Li dans des structures avec des ions isolés de Si (type Li ₁₅ Si ₄)	
-1 à 3 ppm	Li dans des espèces ioniques et/ou organiques en particulier présentes dans la SEI	

Tableau IV.1 : attribution des signaux RMN isotropes du Li adapté des travaux de Dupke et al. et Key et al. [5], [8]. *La troisième colonne du tableau décrit la légende de la figure IV.5.*

Dans nos travaux, six accumulateurs en sachet souple avec une contre électrode de lithium ont été lithiés à des capacités correspondant à 100 mAh.g⁻¹, 300 mAh.g⁻¹, 700 mAh.g⁻¹, 1000 mAh.g⁻¹, 2500 mAh.g⁻¹ et à l'état de charge maximale à des courants de 50 mA.g⁻¹. La figure IV.5 présente les courbes de lithiation des accumulateurs et la figure IV.6 montre les spectres de RMN-MAS du ⁷Li associés. Nous avons choisi d'appliquer la RMN du ⁷Li à l'étude de ces systèmes, mais pas celle du ⁶Li, dans un souci de gain de temps, ces études ne nécessitant pas de quantification.



Figure IV.5 : Profils électrochimiques de lithiation d'accumulateurs de silicium vs Li arrêtés à différents états de lithiation.



Figure IV.6 : Spectres de RMN en phase solide du ⁷Li d'échantillons issus d'accumulateurs arrêtés à différents états de lithiation. Les spectres présentés ont été normalisés à partir des résultats électrochimiques : l'aire totale de chaque spectre a été normalisée à la capacité finale de l'électrode considérée.

Pour la première électrode, qui atteint une capacité de 100 mAh.g⁻¹, la courbe électrochimique associée traduit la formation de SEI, mais ne montre pas de lithiation du silicium (le plateau n'est pas atteint). Cela est cohérent avec la présence d'une raie unique à 0 ppm, associée au lithium dans un environnement diamagnétique. Cependant ça n'est pas visible sur le spectre RMN puisque la résolution obtenue ne permet pas d'observer sans ambigüité les différents constituants de la SEI. Cette raie peut être simulée par au moins deux composantes : l'une à -0,14 ppm et une autre à 2,64 ppm. Ces raies peuvent être attribuées respectivement à la présence de CH₃OLi ou Li₂CO₃, dont les déplacements chimique sont de -0,3 ppm [9], [10] et de 0 ppm [10], [11]; et de Li₂O dont le déplacement chimique est estimé entre 2,6 et 2,8 ppm[10], [11].

Le deuxième accumulateur dont la lithiation a été arrêtée à une capacité correspondant à 300 mAh.g⁻¹ atteint à peine le palier caractéristique de formation biphasée du matériau. Aucune raie n'est clairement visible entre 6 et 20 ppm sur le spectre, cependant on note que le signal RMN se décale vers des déplacements chimiques positifs, ce qui peut traduire la présence d'espèces lithiées interagissant exclusivement avec des anions isolés de silicium. Il faut noter que la surface de l'électrode est visuellement inhomogène (Figure IV.7) : il coexiste des zones marron clair (caractéristique de l'électrode à l'état lithié).



Figure IV.7 : Photographie de l'électrode lithiée à 300 mAh.g⁻¹. Celle-ci est visuellement inhomogène : des zones marron clair et noires se distinguent.

A partir de l'état de lithiation correspondant à 700 mAh.g⁻¹, la lithiation du silicium est visible sans ambiguïté sur les courbes électrochimiques, mais également sur les spectres puisque des signaux distincts apparaissent entre 6 et 20 ppm. Il y a donc présence de lithium dans des environnements riches en silicium ainsi que du lithium interagissant exclusivement avec des anions isolés de silicium, comme ceux retrouvés dans la phase Li₁₅Si₄ de la coquille amorphe. Il faut aussi noter que le signal associé aux lithium incorporé dans la SEI ne semble pas avoir été modifié, suggérant que dans cette étape la matière active est lithiée et que la création de SEI est terminée.

Au fur et à mesure de la lithiation, les différents signaux RMN associés aux siliciures s'intensifient. Contrairement à ce qu'avait observé Key *et al.* pour l'électrode lithiée à 2500 mAh.g⁻¹ mais conformément à Cattaneo *et al.* pour cet état de lithiation, le signal le plus intense se situe vers 13 ppm, c'est-à-dire que les atomes de lithium sont environnés de dimères de silicium et non d'anions isolés. Les spectres présentés dans ces deux publications sont montrés dans la figure IV.8.

Enfin, la cellule lithiée jusqu'à un état de lithiation de 4250 mAh.g⁻¹ présente une raie RMN large et asymétrique : plusieurs environnement lithium/silicium coexistent, mais majoritairement du type Li₁₅Si₄. A cet état de charge, il est pourtant attendu que toutes les particules soient complètement lithiées sous la forme d'une phase du type Li₁₅Si₄ où toutes les liaisons Si-Si sont brisées et donc où les atomes de lithium interagissent avec des atomes de silicium isolés, comme c'est le cas dans la figure IV.8. Cela pourrait traduire une lithiation inhomogène à l'échelle de l'électrode ou une lithiation non complète des particules. Il faut noter que ce type d'électrode (état de lithiation maximum) est très réactive lors de l'analyse en RMN-MAS, et il n'a pas été possible de répéter la mesure.



Figure IV.8 : Résultats obtenus dans la littérature : (a) Profil électrochimique de la première décharge de silicium cristallin par rapport au Li/Li⁺[5] (b) Spectres RMN ⁷Li ex situ d'échantillons de cellules arrêtées à différents potentiels pendant la première décharge du silicium cristallin par rapport au Li/Li⁺[5] et (c) Spectres de RMN ⁷Li ex situ d'échantillon d'électrode de silicium non dopé de taille nanométrique [6].

b. Analyse de surface

Nous avons également étudié la première lithiation de l'électrode de silicium en analysant l'évolution de la surface de l'électrode par spectroscopies ToF-SIMS et XPS. Six piles boutons ont été assemblées et déchargées avec un courant de 50 mA.g⁻¹. Les profils de lithiation en mode galvanostatiques des cinq accumulateurs sont présentés ci-dessous (figure IV.9). La principale différence avec les courbes de la figure IV.5 réside dans le fait que le palier de lithiation du silicium est atteint dès 100 mAh.g⁻¹ et non à 200 mAh.g⁻¹ comme précédemment. Par ailleurs, le saut de potentiel observé en début de courbe, lors de la formation de la SEI, semble assez variable d'une pile à l'autre.



Figure IV.9 : Profils électrochimiques de lithiation d'électrodes de Si vs Li arrêtés à différents états de lithiation.

i. Etude par spectrométrie ToF-SIMS

Les profils en profondeur obtenus sont présentés dans la Figure IV.10. Dès le début de la lithiation (capacité de 100 mAh.g⁻¹), les fragments LiF_2^- et CO_3Li^- , marqueurs de LiF et ROCO_2Li sont visibles en « extrême » surface. Il n'est pas surprenant d'observer du LiF puisque celui-ci se forme chimiquement dès le contact électrode/électrolyte. Nous l'avons d'ailleurs observé en trempant une électrode *pristine* dans l'électrolyte. Il est également cohérent d'observer CO_3Li^- puisque la littérature montre que c'est la partie organique qui se forme en premier lors de la création de SEI.

Comme précédemment pour les cellules en sachet souples, deux zones sont visibles sur l'électrode à un état de lithiation à 300 mAh.g⁻¹ : une zone claire et une zone sombre. Le profil réalisé sur la zone claire est similaire à celui obtenu pour l'électrode arrêtée à une lithiation correspondant à 100 mAh.g⁻¹. Celui de la zone noire est différent : l'intensité normalisée du fragment de Li⁻ évolue différemment : il suit le profil du P⁻ dans la profondeur de l'électrode. L'état stationnaire atteint après 200 secondes d'abrasion est beaucoup plus haut que dans les profils précédents (0,4 vs 0,2). Le profil du fragment de LiO⁻ est également différent, son état stationnaire est atteint un peu plus tard et sa valeur est aussi plus grande (0,2 vs 0,08). Il semblerait donc que la particule commence à être lithiée, ce qui est cohérent avec les résultats RMN.



Figure IV.10 : Profils ToF-SIMS obtenues à la surface d'électrodes lithiée jusqu'à 100 mAh.g⁻¹, 300 mAh.g⁻¹, 700 mAh.g⁻¹, 1000 mAh.g⁻¹ et 2500 mAh.g⁻¹.

Plus l'état de lithiation augmente, plus l'intensité des états stationnaires des fragments Li⁻ et LiO⁻ est grande. Cela traduit bien la lithiation progressive des particules de silicium en surface de l'électrode. Par ailleurs, les profils des fragments LiF₂⁻ et LiCO₃⁻ n'évoluent pas beaucoup. Leurs intensités sont maximales en début d'abrasion entre 0 et 50 secondes.

La limite SEI/particules de surface, définie arbitrairement au temps d'abrasion pour lequel I_{30Si} =0,5, n'est pas clairement définie pour la dernière électrode puisque le palier d'intensité n'a pas été atteint. Néanmoins sa valeur est supérieure à 150 secondes au vu de l'évolution abrupte de son profil. Plus l'état de lithiation de l'électrode est élevé, plus cette limite semble grande, ce qui traduirait l'épaississement de la SEI au fur et à mesure de la lithiation. Pour confirmer cela, nous avons réalisé des analyses XPS.

ii. Etude par spectroscopie XPS

Dans tout le chapitre, les conditions d'acquisition des spectres XPS sont les suivantes : les mesures sont réalisées dans un spectromètre PHI VersaProbe, en utilisant la raie K α de l'aluminium (hv=1486,7 eV) avec un angle de détection de 45° par rapport au plan de l'échantillon. Une double neutralisation de charge est effectuée pendant l'acquisition par l'utilisation d'un faisceau d'électrons de faible énergie (charges négatives E<15eV) et d'un faisceau d'argon à faible énergie (charges positives E<90 eV). L'analyse est réalisée sur une aire de 200x200 μ m² environ. Les spectres sont enregistrés avec une énergie de passage de 23,50 eV. Le traitement des données est réalisé sur le logiciel MutliPak[®].

La figure IV.11 présente les spectres de survols des différentes électrodes. Trois analyses ont été réalisées sur l'électrode à un état de lithiation de 2500 mAh.g⁻¹ mais elles se sont révélées inexploitables, la déformation de l'électrode associée à la variation volumique des particules de silicium conduisant à une trop forte variabilité sur les échantillons avec notamment l'exposition de faces enterrées par exemple.

La figure montre la disparition progressive d'un pic aux énergies de liaison de l'orbitale Si 2p depuis l'électrode *pristine* vers les électrodes aux états lithiés correspondant à 100 mAh.g⁻¹ et 300 mAh.g⁻¹ et l'apparition en parallèle d'un pic aux énergies de liaison de l'orbitale F 1s, traduisant un dépôt de fluor en surface de l'électrode. Ainsi, la SEI est formée peu à peu en surface. Pour l'électrode ayant une capacité de 100 mAh.g⁻¹, l'interphase est fine : le pic de l'orbitale Si 2p est toujours visible. A l'aide du programme QUASES IMFP TPP2M et à partir du spectre de l'orbitale Si 2p, l'épaisseur de la SEI peut être estimée à 9 nm maximum pour cette électrode. Ce pic disparaissant pour les états de lithiation plus élevés, la SEI devient de plus en plus épaisse (épaisseur > 9nm). Des pics d'intensités importantes sont observés aux énergies de liaisons de l'orbitale Li 1s. Compte tenu de la valeur du facteur relatif de sensibilité très faible de cette transition, la SEI apparait riche en lithium.



Figure IV.11 : Spectres XPS de survol des électrodes de silicium à différent état de charge lors du la première lithiation.

Les spectres des orbitales Si 2p, Li 1s, F 1s, C 1s et O 1s sont présentés dans la figure IV.12. Le calibrage des différents spectres a été réalisé en respectant deux principes :

- une évolution cohérente de la composition chimique de surface en accord avec la littérature et les résultats RMN,

- une évolution cohérente des spectres les uns par rapport aux autres.

Ainsi, le spectre de l'électrode *prisitine* est calibré à partir de la raie Si $2p_{3/2}$ du Si, fixée à 99,8 eV [12]– [14]. Des pics à 100,5 et 103,6 eV sur l'orbitales Si 2p sont ainsi observés, attribués à des oxydes de silicium contenant très peu d'oxygène et à SiO₂. Le pic observé sur l'orbital O 1s est attribuable aux liaison O=C (~532,7 eV) et C-O (~534 eV) du PAA [15] ainsi qu'à SiO₂ (~533 eV). La fonction acide carboxylique est également visible sur l'orbitale O 1s à une énergie de liaison de 288,5 (O=C-O). Le spectre suivant, correspondant à l'électrode dans un état de lithiation de 100 mAh.g⁻¹, est calibré à partir de la raie F 1s du LiF, dont l'énergie de liaison est fixée à 685 eV. Ce calibrage est cohérent puisqu'on observe un signal sur le spectre Si 2p aux alentours de 102,3 eV, attribuable à des oxydes de silicium. Les spectres suivants sont calibrés sur la raie C 1s du carbone fixé à 284,8 eV.

Pour l'électrode à un état de lithiation correspondant à une capacité de 100 mAh.g⁻¹, la SEI est fine : les signaux attribués à des oxydes de silicium lithiés sont toujours visibles. On note la présence de LiF (685eV) et de Li₂O (528,5 eV). Cela est cohérent avec la déconvolution proposée en RMN du ⁷Li. Sur le spectre de l'orbitale O 1s, la présence d'environnement CO₃ (290 eV) est notée, probablement caractéristique de Li₂CO₃. A partir de l'état lithié correspondant à 300 mAh.g⁻¹ plus aucun signal n'est visible sur l'orbitale Si 2p : la SEI s'est épaissie. Le pic présent à 528,4 eV disparait, tout comme celui à 685 eV : il n'y a plus de Li₂O visible, ni même de LiF. Néanmoins, un léger pic est observé vers 688 eV, attribué à des liaisons du type Li_xPF_y. Il est probable que la couche minérale, constituée de Li₂O et LiF, soit ensevelie sous une couche plus organique. Pour la suite de la lithiation, seule une augmentation en intensité d'un pic de Li 1s à 55eV est observée. Finalement, la SEI semble se former tout au long de la lithiation des particules de silicium et pas seulement au tout début, comme avait pu le montrer Pereira-Nabais *et al.* par des analyses ToF-SIMS sur couches minces de Si [16].

De la même manière que pour les électrodes à base de graphite (cf Chapitre 3), il est possible d'estimer la profondeur limite de la couche d'oxyde de silicium pour laquelle le signal d'oxyde de silicium est visible sur l'orbitale Si 2p en utilisant le programme QUASES IMFP TPP2M [18]. Ce calcul permet ensuite d'estimer si la couche de SEI est plus fine ou plus épaisse que cette valeur : si des pics sont visibles sur l'orbitale Si 2p alors la SEI est plus fine que la valeur calculée, si ces pics ne sont plus observés elle est plus épaisse. Le libre parcours moyen d'un photoélectron possédant une énergie cinétique de 1386,2 eV et traversant des composés tels que Li₂CO₃, du polyéthylène ou du polypropylène, est compris entre 30 et 45 Å. Nous considérons donc une valeur moyenne de 37 Å. Or 98% du signal détecté correspond à une profondeur maximale de pénétration de 4 fois le libre parcours moyen. La détection étant orientée à un angle de 45°, les électrons provenant des couches les plus profondes se situent à une épaisseur d'environ 10 nm. Ainsi, à partir d'un état de lithiation de 300 mAh.g⁻¹, on peut affirmer que la SEI a une épaisseur supérieure à 10 nm.



Figure IV.12: Spectres XPS des orbitales Si 2p, C 1s, F 1s, O1s et Li 1s des électrodes arrêtées aux différents états de lithiation étudiés.

La figure IV.13 présente la composition atomique relative en surface, obtenue à partir du logiciel Multipak[©]. Cette quantification a été réalisée en comptant les plasmons situés aux énergies de liaisons de ~63 eV. En effet, ces pics sont généralement considérés comme faisant partie du signal intrinsèque [19]. C'est un signal habituellement associé aux orbitales des éléments métalliques. L'extrême surface de l'électrode *pristine* contient majoritairement du carbone, ainsi que de l'oxygène. Il s'agit de la couche créée par le PAA [20]. De faibles teneurs en fluor et phosphore sont détectées pour l'électrode dans un état de lithiation de 100 mAh.g⁻¹, mais ces éléments disparaissent dès l'état de charge correspondant à 700 mAh.g⁻¹. Au fur et à mesure de la lithiation, la quantité de lithium mesurée en surface augmente jusqu'à atteindre une proportion de 72% pour un état de lithiation de 1000 mAh.g⁻¹. Ces proportions sont très importantes, plus de deux tiers des atomes sondés sont des atomes de lithium. C'est contraire à toutes les quantifications atomiques trouvées dans la littérature pour des électrodes de silicium [12], [21], [22].En général 30 à 40% de Li est trouvé. Il est difficile d'expliquer une telle quantité en surface de l'électrode. En effet, le composant le plus riche en lithium classiquement retrouvé dans la SEI est Li₂O (67% atomique de Li). Or la quantité d'oxygène détectée est très inférieure à 30%, de l'ordre de 13%. Une telle quantité ne peut donc pas s'expliquer par la présence de Li₂O en quantité importante. L'hypothèse la plus probable semble alors être la présence de lithium métal et de liaison Li-Li. Cependant, le courant de charge imposé est très faible (50 mA.g⁻¹). Or les phénomènes de dépôt de lithium métal sont habituellement observés dans des conditions de lithiation particulières, telles qu'à basse température (négatives), à des vitesses de lithiation élevées et lors de surcharge [23]. Par ailleurs, la RMN est un outil capable de visualiser la présence de lithium métal (pic à 273 ppm) [24], [25]. Or sur les spectres de RMN, aucune raie associée au Li métal n'est visible. Cependant, s'il y a présence de Li métal uniquement en extrême surface des particules de silicium, alors sa quantité restera négligeable face à la sensibilité de la RMN. Par ailleurs ce lithium métal pourrait expliquer les plasmons observés. Enfin, la spectroscopie XPS ne permettant pas la quantification de l'hydrogène, nous pouvons également imaginer qu'il s'agisse d'hydrure de lithium (LiH). En RMN le déplacement chimique associé à cet environnement est de 2,06 ppm et serait donc confondu avec la SEI. Les deux principales différences observées entre nos travaux et ceux d'E. Radvanyi sont une formulation différente (utilisation de CMC et non de PAA, pas de super P) ainsi qu'un régime de charge beaucoup plus faible (celui dans les travaux d'E. Radvanyi est 3,6 fois plus rapide que le nôtre).



Figure IV.13 : Quantification atomique relative à la surface des électrodes arrêtées à différents états de charge pendant la première lithiation.

D. <u>Caractérisation de l'état lithié à 1000 mAh.g-1 et délithié</u>

Dans ces travaux, la plupart des expériences de lithiation/délithiation sont restreintes à un domaine de lithiation de 0 à 1000 mAh.g⁻¹ (Chapitre II). C'est pourquoi nous étudions la composition chimique de ces électrodes à l'état lithié correspondant à 1000 mAh.g⁻¹ et à l'état délithié à 1,2 V vs Li⁺/Li.

a. Etude du volume

La figure IV.14 (a) présente les spectres de RMN du ⁶Li d'échantillons d'électrode de silicium à l'état lithié et délithié dans une configuration ⁷Li après 1 cycle. Pour tous les spectres, les intensités ont été normalisées par la masse de l'échantillon et le nombre de scan, ce qui permet de les comparer entre eux. Pour l'échantillon à l'état délithié, les signaux associés aux siliciures ne sont pas observés, seul le signal restant peut-être attribué au lithium de la SEI. La délithiation des particules de silicium est donc bien complète. Une déconvolution du signal peut être faite par une seule raie (figure IV.14 (c)). Cependant, la raie est plus fine que celle attribuée à la SEI en fin de lithiation (figure IV.14(b). Son déplacement chimique est également plus faible (tableau IV.2) La comparaison des aires attribuées à la SEI montre une diminution de la quantité de lithium dans l'interphase entre l'état lithié et délithié. Cela est cohérent avec le phénomène de respiration de la SEI proposé dans la littérature [26], [27]. Cette diminution peut être quantifiée et montre que seul 40% du lithium présent dans la SEI à l'état lithié est constituée de siliciures de Li₁₂Si₇ et Li₁₅Si₄.



Figure IV.14 : Comparaison des spectres de RMN du ⁶Li d'électrodes à l'état lithié et délithié (a) et présentation des déconvolutions proposées (b) et (c).

Attribution	δ (ppm)	Largeur de raie (Δδ,ppm)	Répartition de l'isotope dans les différentes phases (%)		
Echantillon à l'état lithié (1000 mAh.g ⁻¹ total)					
SEI	1,1	3,4	28		
Li ₁₂ Si ₇	18,2	8,1	50		
Li15Si4	8,25	11,2	22		
Echantillon à l'état délithié					
SEI	0,79	2,7	100		

Tableau IV.2 : Paramètres obtenus par la déconvolution des signaux RMN des spectres de RMN ⁶Li aux états lithié et délithié.

b. Etude de la surface





Figure IV.15 : Profils ToF-SIMS d'électrodes aux états lithié (a) (c) et délithié (b)(d) après un et deux cycles de lithiation/délithiation.

La figure IV.15 montre les profils ToF-SIMS obtenus à la surface d'électrodes à l'état lithié (1000 mAh.g⁻¹) et à l'état délithié, après un et deux cycles. L'état stationnaire du fragment Li⁻ est plus élevé pour les spectres d'électrodes à l'état lithié (0,9) que ceux obtenus l'état délithié (0,2 à 0,4). Ce fragment semble être un bon marqueur de l'état de lithiation de l'électrode. Par ailleurs, cette valeur est plus élevée à la fin du deuxième cycle qu'à la fin du premier cycle (0,4 vs 0,2 pour Li⁻). Ce lithium restant en surface peut être associé à une délithiation partielle des particules de silicium ou une stabilisation d'une partie de la SEI en profondeur, ne disparaissant plus lors de la délithiation. Cette dernière explication pourrait être justifiée par le fait que l'efficacité coulombique est de 97%, l'état stationnaire n'étant pas encore atteint. Enfin, la limite SEI/particules de surface évolue d'un spectre à l'autre : pour les états lithiés elle vaut environs 65 s, alors que pour les états délithiés elle vaut environ 25 s. Ainsi, la SEI semble plus épaisse à l'état lithié qu'à l'état délithié ce qui est, une fois de plus, cohérent avec le phénomène de respiration de la SEI.

ii. XPS

Les spectres XPS de survol des électrodes aux états lithié et délithié sont présentés dans la figure IV.16. A la fin du deuxième cycle, le bruit de fond observé pour l'électrode à l'état délithié est plus élevé aux énergies supérieures à celle de l'orbitale F 1s (685 eV) : la couche sondée contenant du fluor (LiF ou Li_xPOF_y) est plus profonde dans cette SEI que pour les autres électrodes.



Figure IV.16 : Spectre XPS de survol d'électrodes de silicium à l'état lithié de 1000 mAh.g⁻¹ et délihié lors des deux premiers cycles.

Les spectres résolus en énergie des orbitales Si 2p, Li 1s, F 1s, C1s et O1s sont présentés dans la figure IV.17. Les spectres d'électrodes à l'état délithié sont calibrés sur le pic F 1s du LiF, dont l'énergie de liaison est fixée à 685 eV. Pour les électrodes à l'état lithié de 1000 mAh.g⁻¹, le calibrage est réalisé sur le pic C 1s du carbone (liaisons CC/CH), fixé à 284,8 eV comme proposé précédemment. Des pics sont visibles sur les spectres Si 2p à 100,90 eV et 103,6 eV pour les électrodes à l'état délithié, attribués respectivement à des oxydes de lithium contenant peu d'oxygène et à SiO₂. Ils ne sont pas observés sur les électrodes à l'état lithié, traduisant un épaississement de la SEI. Une fois encore, cette observation est attribuable au phénomène de respiration de la SEI. La figure IV.17 montre la présence de LiF (~685 eV) et de Li₂O (528,35 eV) sur les électrodes à l'état délithié. Ces pics ne sont pas visibles sur les électrodes à l'état lithié, probablement car la couche minérale est enterrée sous la couche organique.



Figure IV.17 : Spectres XPS des orbitales Si 2p, Li 1s, F 1s, C 1s et O 1s d'électrodes de silicium à l'état lithié (1000 mAh.g⁻¹) et à l'état délithié lors des deux premiers cycles.

La figure IV.18 présente la composition atomique relative de surface obtenue par XPS. Lors du premier cycle, la proportion relative de lithium a diminué de 73 % à 34 % entre l'état lithié et l'état délithié, ce qui correspond à une réduction de 55 % en lithium. Cette valeur est proche de celle mesurée par RMN du ⁶Li. Pour le deuxième cycle, cette réduction est beaucoup plus faible (22%) puisque la proportion a diminué de 69 % à 54 %. Ces résultats appuient l'observation faite en ToF-SIMS.



Figure IV.18: Quantification atomique relative à la surface des électrodes aux états lithié et délithié.

c. Conclusion

Finalement, la RMN a montré que la délithiation des particules de silicium est complète. Les trois techniques de caractérisations convergent vers la confirmation d'un phénomène de respiration de la SEI : son épaisseur varie entre lithiation et délithiation. Une perte conséquente de lithium est notée lors du premier cycle, entre 55% et 60%. Si cette respiration est toujours visible lors du cycle suivant, la perte de lithium n'est plus aussi importante (22%). Elle pourrait marquer la stabilisation de la SEI. Enfin, la SEI de l'électrode à l'état délithié comprend du LiF, du Li₂O et une partie organique. A l'état lithié, la partie inorganique n'est plus visible, nous supposons que c'est parce qu'elle est enterrée sous la partie organique.

2. Effets isotopiques

A. Fractionnement isotopique

De la même manière que dans le chapitre III, avant toute étude isotopique il faut s'assurer qu'il n'y ait pas de fractionnement isotopique entre le ⁶Li et le ⁷Li dans ce système. Les courbes électrochimiques obtenues lors du premier cycle de lithiation/délithiation du silicium en *configuration* ⁶Li et en *configuration* ⁷Li sont comparées sur la figure IV.19. Les courbes ne sont pas exactement superposées, notamment au tout début de la lithiation, cependant la forme globale est la même. La variabilité des résultats observés d'une pile à l'autre sur trois piles est présenté sur la figure IV.20 pour les *configurations* ⁶Li et ⁷Li. La variabilité des résultats d'une pile à l'autre est plus importante que la différence constatée entre les deux configurations isotopiques. A priori, aucune différence notable n'est visible par cette méthode entre les lithiations en *configuration* ⁶Li et en *configuration* ⁷Li.



Figure IV.19 : Courbe potentiel-capacité de première lithiation/délithiation d'une électrode à base de silicium en configuration ⁶Li et configuration ⁷Li.



Figure IV.20 : Première lithiation d'électrode de silicium en configuration ⁶Li et en configuration ⁷Li.

La question du fractionnement isotopique dans une électrode de silicium a déjà été évoquée dans le chapitre II, afin de mettre en place la méthodologie de dosage isotopique par RMN du solide. Nous avons montré, par ToF-SIMS, qu'en surface de l'électrode à l'état lithié (1000 mAh.g⁻¹), le fragment Li⁻ ne présentait aucun enrichissement. Nous avons donc supposé qu'il n'y avait pas de fractionnement isotopique majeur, du moins qu'il était négligeable en RMN, ainsi nous avons pu nous servir de cet échantillon comme référence. A partir de cette référence, nous avons déterminé des concentrations isotopiques dans des échantillons inconnus. Ces concentrations isotopiques ont ensuite été validées par d'autres techniques, confirmant que l'hypothèse était juste. Pour aller plus loin, les profils ToF-SIMS des états lithié et délithié lors du premier et deuxième cycle sont présentés dans la figure IV.21 afin d'étudier un possible fractionnement isotopique en surface, notamment dans les constituants de la SEI. La concentration isotopique en ⁷Li dans le fragment Li⁻ est homogène sur l'ensemble de la profondeur d'abrasion pour les guatre électrodes, autour d'une valeur moyenne de 91,7% (écart type inférieur à 0,8%) pour a) b) et c) et autour de 94,8% pour d). La dispersion des valeurs est un peu plus grande dans les figures b) et d), notamment car la quantité de Li est plus faible. Pour le marqueur LiF₂-, les résultats sont un peu différents. Les points sont plus dispersés, notamment car les intensités sont faibles. Des variations isotopiques sont observées dans la profondeur ; cependant, il est probable qu'une fois de plus, celles-ci soient causées par de plus faibles intensités. Quoi qu'il en soit, ces variations servent de référence pour des futures analyses.

Finalement, aucun fractionnement isotopique n'a pu être observé en surface de l'électrode par ToF-SIMS, nous le considérerons donc négligeable pour la suite de l'étude.



Figure IV.21 : Evolution du pourcentage de ⁷Li à la surface d'électrodes de silicium en configuration ⁷Li par ToF-SIMS : (a) après la première lithiation, (b) après la première délithiation, (c) après la seconde lithiation et (d) après la seconde délithiation.

B. Homogénéisation isotopique du lithium

Les premières expériences de contact réalisées sur des électrodes de graphite à l'état délithié à 1,2V vs Li⁺/Li ont permis de constater que des échanges ⁶Li/⁷Li apparaissaient très rapidement entre la SEI et l'électrolyte. La cinétique de ces échanges a pu être évaluée en utilisant une loi de Weibull. Dans ce chapitre, nous cherchons à savoir si ces échanges ont également lieu sur une électrode à l'état lithié et s'ils impliquent également les particules de silicium. Dans un premier temps, les conséquences du contact prolongé sur la chimie de surface sont étudiées par XPS. Puis, la distribution des isotopes dans l'électrode est examinée afin d'approfondir la compréhension des phénomènes impliqués.

d. Montage

L'expérience d'homogénéisation est réalisée sur une électrode d'accumulateur en sachet souple. Un échantillon d'électrode est assemblé face à un séparateur Celgard©, sur lequel 150 µL d'électrolyte enrichi au ⁶Li est déposé. Le montage est mis sous vide, puis le contact est réalisé pendant 52h (figure IV.22).

52 heures de contact:



Figure IV.22 : Illustration de l'expérience de contact.

e. Caractérisation de la chimie de surface

Dans un premier temps, l'évolution de la chimie de surface avant/après contact est caractérisée par spectroscopie XPS. Les spectres de survol des échantillons sont présentés sur la figure IV.23. La comparaison des deux spectres de survol montre l'apparition de pics associés au fluor après le contact. Par ailleurs, le bruit de fond visible à partir du pic de O 1s vers 530 eV est plus élevé pour l'électrode avant contact qu'après contact. Cela traduit le fait que l'oxygène se situe dans une couche plus profonde avant contact. Les spectres résolus en énergie des orbitales Si 2p, C 1s, Li 1s, O 1s et F 1s sont présentés sur la figure IV.24. Deux pics apparaissent sur le spectre de l'orbitale F 1s à 685 eV et environ 689 eV, attribués respectivement à du LiF et à des espèces de type Li_xPF_y. Sur le spectre de l'orbitale Li 1s, un pic disparait aux environ de 52,8 eV, simultanément à la disparition d'un pic sur l'orbitale O 1s 528,8 eV. Ces deux pics peuvent être associés à des oxydes de lithium. Enfin, deux pics s'intensifient aux environs de 289 eV et 532 eV, attribuables à des semi-carbonates. Ainsi, le contact prolongé de l'électrode avec cet électrolyte conduit à la disparition de Li₂O, mais à l'apparition de LiF et de semi-carbonate. Ces éléments semblent indiquer un épaississement de la SEI.



Figure IV.23 : Spectres XPS de survol d'échantillons avant contact et après contact prolongé avec l'électrolyte marqué.


Figure IV.24 : Spectres XPS des orbitales Si 2p, C 1s, F 1s, O1s et Li 1s d'échantillons avant contact et après contact prolongé avec l'électrolyte marqué.

La figure ci-dessous (IV.25) présente la composition atomique relative de surface avant et après contact. La teneur en Li a diminué de 81 % à 70 % lors du contact, tandis que les quantité de C 1s et O 1s ont augmenté.





Finalement, l'analyse XPS de la surface de l'électrode avant et après contact a montré une légère modification de la surface de l'électrode/de la SEI. Certains composés ont disparu, tel que Li₂O tandis que d'autres sont apparus en surface (LiF, Li_xPF_y, semi-carbonates). Nous pouvons imaginer qu'il s'agit d'un épaississement de la SEI, probablement sous l'effet de la formation d'une couche organique emprisonnant des cristallites de LiF.

f. Bilan molaire calculé à partir des résultats électrochimiques

Un bilan molaire est effectué à partir des données électrochimiques. Le calcul permettant d'estimer la quantité de lithium dans l'électrode est disponible en annexe A3. Aucun fractionnement isotopique n'ayant été observé, l'abondance en ⁷Li de l'électrode à l'état lithié attendue est de 92,5%. Le tableau IV.3 résume les données et les quantités de matière déterminées. D'après ce tableau, il est possible de calculer que l'abondance en ⁷Li est de 71% dans le système complet, c'est-à-dire dans l'électrode et l'électrolyte. En considérant qu'en moyenne 25% de la capacité irréversible permet de créer la SEI et en supposant qu'un électron consommé équivaut à un atome de lithium piégé, alors environ 45% de ⁷Li est trouvé dans le système [SEI + électrolyte]. Ainsi, une homogénéisation complète des milieux isotopiques de la SEI et de l'électrolyte, telle que celle mise en évidence pour l'électrode de graphite à l'état délithié, conduirait à une concentration de 45% en ⁷Li, tandis qu'une homogénéisation complète des trois milieux (siliciures, SEI, électrolyte) conduirait à une concentration de 71%.

	Données	n ^{Li} tot (mmol)	Enrichissement	n ⁷ Li (mmol)	n ⁶ Li (mmol)
Electrolyte	-V =300 μL -[LiPF ₆] = 1 mol.L ⁻¹	0,30	95% en ⁶ Li	0,02	0,29
Electrode	- 26,2 mAh consommé à la lithiation -4,8 mg d'électrode prélevée	0,94	92,5 % en ⁷ Li	0,87	0,07

Tableau IV.3 : Quantités de matière de ⁶Li et ⁷Li estimées dans l'électrolyte et dans l'électrode.

g. Analyse de la surface

La figure IV.26 présente les profils ToF-SIMS obtenus en surface de l'électrode pour deux échantillons. La SEI de surface est définie de 0 s à environ 65 s. Il faut noter que la concentration de ⁷Li est homogène dans la profondeur, il n'y a pas de structuration particulière entre l'extrême surface, où la SEI majoritaire, et la profondeur (siliciures + SEI). Cette même observation avait été faite sur l'électrode de graphite à l'état délithié. La valeur est d'environ 60% pour le LiF₂⁻ et 65% pour Li⁻. La surface s'est donc enrichie en ⁶Li, et cela semble concerner aussi bien la SEI, dont LiF₂⁻ est un marqueur, que les siliciures de surface. Afin de s'en assurer, le dosage isotopique du lithium dans le volume de l'électrode a été réalisé par RMN.



Figure IV.26 : Evolution du pourcentage de ⁷Li mesuré par ToF-SIMS à la surface d'échantillons d'électrode de silicium après 52h de contact avec un électrolyte enrichi au ⁶Li.

h. Analyse du volume

Les spectres RMN ^{6/7}Li obtenus en rotation à l'angle magique sont présentés sur la figure IV.27. Trois composantes attribuées aux environnement siliciures sont utilisées, ainsi qu'une composante représentant toutes les espèces de la SEI. La déconvolution est d'abord faite sur le spectre de ⁶Li puisque la résolution est meilleure. Afin de garder une cohérence, la déconvolution du signal de ⁷Li est réalisée à partir du même fichier : les déplacements chimiques sont fixés, la largeur à mi-hauteur peut être modifiée légèrement, tout comme l'amplitude dont la valeur est libre. De chaque côté des raies isotropes, six bandes de rotation ont été considérées. Elles contiennent à la fois des signaux attribués à la SEI et des signaux attribués au siliciures, presque exclusivement à la phase de Li₁₅Si₄.



Figure IV.27 : Spectres RMN-MAS (a) ⁷Li et (b) ⁶Li d'une l'électrode de silicium à l'état lithié en configuration ⁷Li après contact prolongé avec un électrolyte enrichi au ⁶Li.

La concentration en ⁷Li mesurée par RMN du solide est de 74%, valeur supérieure à celle mesurée en surface par ToF-SIMS (60%), que ce soit pour le fragment Li⁻ ou LiF₂⁻. La surface de l'électrode étant en contact direct avec l'électrolyte enrichi en ⁶Li, il est cohérent que les phénomènes de diffusion conduisent à un enrichissement en ⁶Li de la surface plus important que dans le volume. Par ailleurs, cette valeur est proche de celle atteinte s'il y avait une homogénéisation complète des milieux isotopiques, néanmoins, ce n'est pas suffisant pour l'affirmer.

Attribution	δ (ppm)	Largeur de raie (Δδ.ppm)	Répartition de l'isotope dans les différentes phases (%)				
Spectre RMN du ⁶ Li							
Li ₁₂ Si ₇	19,0	7,4	39				
SEI	0,96	2,9	26				
Li15Si4 6,5		6,4	12				
Li ₁₃ Si ₄	14,2	10,8	24				
Spectre RMN du ⁷ Li							
Li ₁₂ Si ₇	19,0	8,7	13				
SEI	0,96	6,5	34				
Li ₁₅ Si ₄	6,5	7,8	15				
Li ₁₃ Si ₄	14,2	18,8	40				

Tableau IV.4: Paramètres obtenus par la déconvolution des signaux RMN des spectres de ⁶Li et ⁷Li.

A partir des proportions obtenues par la déconvolution (tableau IV.4) et des aires totales mesurées sur chacun des spectres, nous sommes capables de calculer les abondances isotopiques en ⁷Li dans chaque phase. Le tableau IV.5 présente les résultats obtenus.

Attribution	Concentration isotopique en ⁷ Li (%)
SEI	78%
Ensemble des siliciures	72%
Li ₁₂ Si ₇	49%
Li ₁₅ Si ₄	78%
Li ₁₃ Si ₄	83%

Tableau IV.5 : Concentrations en ⁷Li (%) de chaque phase déterminée par RMN du solide.

L'ensemble des environnements du lithium s'est appauvri en ⁷Li, que ce soient les siliciures ou la SEI. La diffusion du ⁶Li concerne donc à la fois la SEI et le cœur des particules de silicium. De plus, cette diffusion est suffisamment importante pour être visible en RMN, la diffusion du ⁶Li se fait donc de manière importante dans le volume de l'électrode.

Par ailleurs, la valeur estimée dans la SEI par RMN (78%) est plus élevée que la valeur mesurée à la surface de l'électrode par ToF-SIMS en considérant le marqueur de LiF. Cela pourrait traduire :

- i) un gradient de concentration isotopique dans la SEI entre la surface et la profondeur,
- ii) un enrichissement particulier de LiF par rapport aux autres composants de la SEI.

Nous observons également que l'ensemble des siliciures est beaucoup plus enrichi en ⁶Li que ne l'est la SEI. Or la SEI est un milieu intermédiaire entre l'électrolyte et les siliciures : si le ⁶Li a diffusé dans les siliciures, il a dû traverser la SEI. Cette observation pourrait s'expliquer par le fait qu'une partie de la SEI n'a pas été en contact avec l'électrolyte. Cette observation pourrait également s'expliquer par une mobilité plus rapide du Li dans les siliciures que dans la SEI. Ainsi la diffusion du Li dans la profondeur de l'électrode se ferait plus facilement par les siliciures que par la SEI, dont l'accès par l'électrolyte peut être rendu difficile par la tortuosité.

La phase la plus enrichie en ⁶Li est Li₁₂Si₇. C'est dans cette phase que la mobilité du Li est la plus grande. En effet, Dupke et al. ont montré, dans une étude RMN, que les mobilités du lithium à une température donnée deviennent de plus en plus limitées selon l'ordre : Li₁₂Si₇ \rightarrow Li₇Si₃ \rightarrow Li₁₃Si₄ \rightarrow Li₁₅Si₄. Les atomes de lithium seraient plus mobiles au contact de petits amas de silicium avec lesquels ils interagissent moins fortement [8]. Cependant, cela ne permet pas d'expliquer les enrichissements observés dans les phases Li₁₅Si₄ et Li₁₃Si₄, puisque cette dernière est plus enrichie en ⁷Li que Li₁₅Si₄. Ces enrichissements particuliers pourraient également être un signe de la profondeur dans laquelle est retrouvée la phase.

Finalement, cette expérience de contact met en évidence la diffusion des ions ⁶Li depuis l'électrolyte vers la SEI et les phases de siliciures en 52h. Cette diffusion ne semble pas se faire de manière homogène puisqu'elle conduit à des concentrations isotopiques différentes entre chaque siliciure et la SEI. Elle est à la fois visible en surface et dans le volume.

i. Paramètres influents

Les expériences de contact, que ce soit pour une électrode de graphite ou pour une électrode de silicium, montrent une redistribution des isotopes, traduisant une redistribution des atomes de lithium présents dans l'électrolyte et la SEI lors des expériences réalisées dans cette étude. Nous avons parlé de diffusion, car jusqu'à présent nous n'avons pas étudié l'origine de celle-ci. Pour l'électrode de graphite à l'état délithié, nous avions supposé qu'il s'agissait d'échanges isotopiques, c'est-à-dire de diffusion d'isotope sans diffusion globale de matière (autodiffusion). Dans cette partie, nous réalisons quelques expériences simples permettant de mieux comprendre les phénomènes d'homogénéisation

mis en œuvre. Seule la distribution des isotopes en surface est étudiée après un contact prolongé d'environ 48h. En parallèle, un bilan molaire est effectué à partir des résultats électrochimiques. Le tableau IV.6 présente un résumé des expériences réalisées et des résultats correspondants.

Expérience	Résultats
Electrode n'ayant pas subi de	Diminution de la concentration en ⁷ Li mesurée en surface. Elle
rinçage au DMC	tend vers l'homogénéisation des ratios isotopiques.
Expérience réalisée en pile	Diminution de la concentration en ⁷ Li mesurée en surface. Elle
bouton avec présence d'une	tend vers l'homogénéisation des ratios isotopiques.
contre électrode de lithium	
Electrode à son maximum d'état	Diminution de la concentration en ⁷ Li mesurée en surface. Elle
de charge	tend tendre vers l'homogénéisation des ratios isotopiques.
Electrode subissant deux	La concentration en ⁷ Li mesurée diminue dans la première
expériences d'homogénéisation :	expérience et augmente dans la seconde. Pour chaque
une première en ⁶ Li, une seconde	expérience, elle semble tendre vers l'homogénéisation des
en ⁷ Li.	ratios isotopiques.

Tableau IV.6 : Résultats d'expériences de contact électrode à l'état lithié non marqué / électrolyte marqué. Les profils ToF-SIMS sont disponibles en annexe A4.

Finalement, la diffusion des ions de l'électrolyte vers la surface de l'électrode ne peut pas s'expliquer simplement par le procédé de lavage des électrodes, puisque l'enrichissement en ⁶Li est également observé lorsque cette étape est supprimée de l'expérience. Ceci est plutôt cohérent avec l'étude de la littérature présentée pour l'électrode de graphite à l'état délithié (Chapitre III). Ce phénomène apparaît pour un état de charge de 1000 mAh.g⁻¹ et pour un état de lithiation maximum. Il apparait également en présence d'une contre électrode et donc d'une champ électrique faible (tension ~10mV). Enfin c'est un phénomène qui semble réversible, puisqu'il se répète en présence d'un milieu d'enrichissement opposé. Toutes ces observations laissent supposer qu'il s'agit principalement d'autodiffusion des isotopes du lithium, comme nous l'avions déjà supposé pour le graphite. Pour affiner notre compréhension des phénomènes sous-jacents, nous nous proposons d'étudier la cinétique de la diffusion.

3. Etude de la cinétique d'échange isotopique

La figure IV.28 illustre le système étudié. Il est constitué de trois compartiments : l'électrolyte, la SEI et le silicium. Deux interfaces sont donc considérées : l'interface électrolyte/SEI et l'interface SEI/Si.



Figure IV.28 : Schéma du système étudié et des interfaces mises en jeu.

A. Analyse des échanges en surface de l'électrode

La cinétique d'échange est étudiée par des expériences d'homogénéisation réalisées sur des électrodes de silicium à l'état lithié correspondant à 1000 mAh.g⁻¹ issues de piles boutons. Les temps de contact varient d'un échantillon à l'autre. Dans cette expérience, l'homogénéisation complète des trois milieux (SEI/silicium/électrolyte) conduirait à une concentration en ⁷Li de 46%. Si on considère que la SEI piège 25% du lithium alors l'homogénéisation de la SEI et de l'électrolyte conduirait à une concentration en ⁷Li d''environ 20%.



Figure IV.29 : Profils ToF-SIMS d'électrodes à l'état lithié (1000 mAh.g⁻¹) marquée en ⁷Li et mise en contact avec un électrolyte marqué au ⁶Li pendant 2 min (a), 10 min (b), 30 min (c) et 60 min (d). Les croix (+) correspondent aux valeurs de %7Li, tandis que les lignes continues représentent le fragment ³⁰Si⁻.

La figure IV.29 regroupe les profils obtenus après 2 min (a), 10 min (b), 30 min (c) et 60 min (d) d'immersion pour le fragment Li⁻. Pour chacun des échantillons, deux mesures ont été réalisées, excepté pour l'échantillon dont le contact avec l'électrolyte est de 60 min. Les pourcentages en ⁷Li mesurés pour les échantillons trempés 2 min (a) et 10 min (b) sont similaires. Pour l'électrode mise en contact durant 30 min avec l'électrolyte, une différence de 20% est notée entre les deux mesures. Cette variabilité est importante et montre que la diffusion du ⁶Li ne se fait probablement pas de manière homogène sur toute la surface de l'électrode. Cette fois-ci, les profils de pourcentage en ⁷Li ne sont pas homogènes en profondeur, une variation de quelques pourcents (5 au maximum) est visible lors des 20 premières secondes d'abrasion, ce qui pourrait indiquer une structuration de la SEI et notamment des modifications chimiques. Par ailleurs, les profils du ³⁰Si⁻ ont été tracés afin de situer l'interface SEI/particules de surface. Ils sont très bruités, cependant cette limite varie peu d'un échantillon à l'autre : 64 s (a), 54 s (b), 60 s (c) et 64 s (d)). Cette légère variation pourrait s'expliquer par l'évolution de la composition chimique de la SEI (par ailleurs observée sur les résultats XPS), notamment par la disparition de Li₂O.

Les profils ToF-SIMS du fragment LiF₂⁻ obtenus lors de la même analyse sont présentés sur la figure IV.30. La différence en pourcentage de ⁷Li observée entre les deux zones de l'échantillon (c) est plus faible que celle relevée pour le fragment Li⁻. Par ailleurs, une diminution importante du pourcentage de ⁷Li est observée pour l'échantillon après 2 min de contact : dans les soixante premières secondes d'analyse le pourcentage de ⁷Li diminue de 85% à 65%. Ce gradient est observé dans la SEI de surface. Il y a donc une différence entre la SEI de surface et la SEI présente entre les particules de silicium en surface (SEI « intergrains »).



Figure IV.30: Profils ToF-SIMS d'électrodes à l'état lithié (1000 mAh.g⁻¹) marquée en ⁷Li et mise en contact avec un électrolyte au ⁶Li pendant 2 min (a), 10 min (b), 30 min (c) et 60 min (d). Les croix (+) correspondent aux valeurs de pourcentage en ⁷Li, tandis que les lignes continues représentent le fragment ³⁰Si⁻.

A partir de ces résultats, l'évolution du pourcentage en ⁷Li restant dans l'électrode en fonction du temps d'immersion peut être tracé (figure IV.31). Les évolutions sont similaires pour le fragment Li⁻ et le fragment LiF₂⁻ : le pourcentage en ⁷Li diminue de façon importante lors des dix premières minutes de contact, puis augmente doucement de 30 min à 60 min.



Figure IV.31 : Evolution du pourcentage de ⁷Li restant à la surface de l'électrode en fonction du temps d'immersion dans l'électrolyte pour le fragment Li⁻ (a) et LiF₂⁻ (b). Les valeurs indiquées ont été obtenues après abrasion pendant 0s, 50, 100, 150, 200 et 250 s. Les valeurs des deux zones sondées sont présentées pour les temps d'immersion de 2 min, 10 min et 30 min.

Le modèle statistique de Weibull n'est pas applicable dans ce cas puisqu'il n'y a pas une diminution continue du pourcentage en ⁷Li. En effet, un tel comportement ne peut être retranscrit par le modèle car la première étape de linéarisation permettant de déterminer les paramètres b et τ n'est pas réalisable.

Finalement, les observations faites sur cette expérience conduisent à penser que des phénomènes apparaissent dès la mise en contact avec l'électrolyte, conduisant à la diffusion du ⁶Li présent dans l'électrolyte à la surface de l'électrode : le pourcentage en ⁷Li diminue. Il s'agit probablement d'une restructuration chimique de la SEI associée à une autodiffusion du ⁶Li. Par la suite, des échanges isotopiques conduisent à la diffusion du ⁶Li plus profondément dans l'électrode et à la diffusion opposée du ⁷Li en surface, induisant une augmentation du pourcentage de ⁷Li en surface de l'échantillon d'électrode (figure IV.32).



Figure IV.32 : illustration du modèle proposé.

B. Analyse des échanges dans le volume de l'électrode

Pour étudier la cinétique d'échange dans le volume, nous avons choisi de réaliser une analyse RMN *in situ* de l'expérience d'homogénéisation : l'électrolyte a été ajouté directement dans le rotor. Pour maintenir l'étanchéité, un insert a été utilisé. Cette méthode permet de suivre en temps réel l'évolution d'un signal RMN de l'un des isotopes pour un seul échantillon. Les acquisitions en RMN du ⁷Li nécessitent moins de temps pour avoir un signal résolu, c'est pourquoi cette étude a été réalisée par le suivi du signal de cet isotope. Il est indispensable de retenir que les résultats obtenus ne sont plus des concentrations isotopiques en ⁷Li, mais qu'ils informent sur la distribution des ions Li⁺ au sein du système. Les contraintes techniques font que la mesure ne peut être commencé qu'une heure après le contact initial. Le protocole de l'expérience est décrit dans le chapitre II, partie 3. Les quantités étant très faibles, il n'est pas possible de calculer un bilan molaire. La figure IV.33 présente les résultats obtenus.



Figure IV.33 : Spectres de RMN du solide en rotation à l'angle magique en fonction du temps de contact avec l'électrolyte.

j. Analyse de la première heure

Les spectres RMN-MAS du ⁷Li de l'échantillon avant contact et le premier spectre acquis après 1h de contact sont montrés sur la figure IV.34. Les deux spectres présentent les caractéristiques attendues : des bandes de rotation ainsi que l'apparition d'un pic fin vers 0 ppm pour le spectre (b), correspondant au signal du ⁷Li dans l'électrolyte. Afin de comparer l'évolution qualitative des proportions de chaque phase, les spectres ont été superposés arbitrairement, c'est-à-dire que les intensités ne sont pas comparables mais les enveloppes de chacun des signaux le sont. En effet, cela a été choisi car, lors de la manipulation, l'introduction de l'électrolyte a conduit à l'éjection de particules de silicium rendant impossible toute normalisation par la masse. La figure (a) est centrée sur les raies isotropes de ces spectres obtenus avant et après 1h met en évidence la superposition parfaite des phases solides. Si la quantité de lithium total présent dans chaque phase reste constante pendant cette première heure, alors la conservation de ces proportions implique que le pourcentage en ⁷Li est le même dans toutes les phases. En conséquence, deux hypothèses sont envisageables : soit aucune

diffusion d'isotope n'a eu lieu à cet instant à l'échelle du volume, soit l'homogénéisation complète a déjà été atteinte.



Figure IV.34 : Comparaison des spectres de RMN du solide à l'angle magique de ⁷Li avant contact (t_0) et après une heure de contact. Figure centrée sur les raies isotropes (a) et sur une gamme de 200 à - 200 ppm (b).



k. Analyses des heures suivantes, de 1h à 50h

Figure IV.35 : Spectre de RMN du solide à l'angle magique de ⁷Li avant contact (t<0) (a) et pendant le contact (b)

La figure IV.35 présente la déconvolution proposée pour le spectres acquis à t0 ainsi que la cinétique de contact (b). De 1h à 50h de contact, une redistribution des atomes de ⁷Li est visible, des environnements de forts déplacements chimiques vers les environnements de faible déplacements chimiques. Cela traduit une redistribution des atomes de ⁷Li des siliciures peu lithiés (Li/Si< 2,5) vers des siliciures plus lithiés et vers la SEI. Le spectre obtenu à l'état final montre une redistribution

complètement différente du ⁷Li dans les différents siliciures et dans la SEI, impliquant que le pourcentage isotopique ne peut pas être constant dans ces différents siliciures. Nous avons essayé de déconvoluer les spectres à différents temps de contact. La figure IV.36 montre les déconvolutions obtenues et le tableau IV.7 présente les paramètres associés. L'environnement du type Li₁₂Si₇ des atomes de ⁷Li semble complètement disparaitre. Dans l'expérience *ex situ*, la quantité d'atome de ⁷Li dans cette phase avait faiblie mais n'était pas devenue nulle.



Figure IV.36: Spectres de RMN du solide à l'angle magique de ⁷Li et déconvolutions proposées pour les temps de contact de 1h, 7h, 13h15, 19h30, 25h45, 32h, 38h15, 44h30 et 50h45.

	δ	Δδ iso	Répartition du ⁷ Li dans les différentes phases (%)								
	(ppm)	(ppm)	1h	7h	13h15	19h30	25h45	32h	38h15	44h30	50h45
Li ₁₂ Si7	19,7	8,0	9	5	3	2	0	0	0	0	0
SEI	0,9	6,3	33	33	34	35	36	38	38	38	38
Li ₇ Si ₃	15,8	15,8	29	34	35	33	34	30	24	14	10
Li ₁₅ Si ₄	6,2	9,0	20	20	20	21	21	22	22	20	19
Electr.	-0,4	1,1	9	8	8	8	8	8	8	8	8
Li ₁₃ Si ₄	11,5	19,0	0	0	0	0	0	1	8	21	25

Tableau IV.7: Paramètres obtenus par déconvolution des signaux RMN (raies isotrope et bandes de rotations) des spectres de ⁶Li et ⁷Li.

Dans un premier temps, supposons qu'il s'agit d'échanges isotopiques entre les atomes de ⁶Li et les atomes de ⁷Li, c'est-à-dire que la quantité de lithium totale reste constante dans chacun des siliciures, dans la SEI et dans l'électrolyte. Alors cet appauvrissement en ⁷Li correspond à un enrichissement simultané en ⁶Li. Ainsi, à l'inverse, les atomes de ⁶Li seraient redistribués des environnements dont les déplacements chimiques sont les plus élevés (Li₁₅Si₄, SEI) vers les déplacements chimiques les plus faibles (Li₁₂Si₇).

Dans un second temps, il est également envisagé qu'un phénomène de redistribution des atomes de lithium ait lieu dans les particules de silicium, à la manière d'une relaxation. La quantité de lithium ne resterait plus constante dans chaque siliciure, ni dans la SEI (ce qui compliquerait l'exploitation des résultats).



Figure IV.37 : Répartition des atomes de ⁷Li dans les différentes phases (SEI, Li₁₅Si₄, Li₁₃Si₄, Li₁₂Si₇, Li₇Si₃ et l'électrolyte) estimée à partir de la déconvolution des spectres RMN en fonction du temps de contact avec l'électrolyte.

La figure IV.37 présente l'évolution de la répartition des atomes de ⁷Li dans les différentes phases, estimée à partir de la déconvolution, en fonction du temps de contact avec l'électrolyte marqué. Les proportions d'électrolyte et de Li₁₅Si₄ varient peu au cours du temps. L'électrolyte semble donc avoir atteint son état isotopique final dès 1h de contact, de même que la phase de Li₁₅Si₄. Ce constat implique que les échanges liquide/solide ont été complets en moins d'une heure. La figure IV.37 montre également une redistribution des atomes de ⁷Li de l'environnement Li₁₂Si₇ vers des environnement Li₇Si₃ et SEI en 25h puis une redistribution des atomes de Li₁Si₃ vers un environnement du type Li₁₃Si₄ de 25h à 50h. Cette observation ne pouvant s'expliquer par du fractionnement jotopique (une redistribution naturelle des isotopes au sein du solide), elle semblerait correspondre plutôt à un phénomène de réorganisation des atomes de Li au sein du silicium indépendamment de la présence d'isotopes. Les atomes de lithium se réorganiseraient dans le silicium afin de favoriser des environnements dans lequel ils interagissent avec des dimères et des atomes isolés de silicium. Afin de confirmer cela, il faudrait réitérer la même expérience sans introduire d'enrichissement isotopique. Si cette redistribution est toujours observée, c'est qu'il s'agit bien d'un phénomène indépendant de la présence d'isotope. Par manque de temps, cette expérience n'a pas pu être faite.

4. Conclusion

L'électrode à base de silicium nanométrique est un système beaucoup plus complexe que l'électrode à base de graphite. Au-delà des variations volumiques que subit l'électrode lors de sa lithiation, nous avons observé plus de variabilité dans les résultats, que ce soit dans les courbes de première lithiation de l'électrode ou dans les résultats des expériences mettant en œuvre les isotopes. Cependant, la combinaison d'outils « classiques » permet d'obtenir des informations importantes sur la composition de la SEI et sur la composition des particules de silicium, ainsi que sur la dynamique de l'interface. Plusieurs résultats importants ont ainsi pu être identifiés :

i) une quantité importante de lithium a été mise en évidence dans la première dizaine de nanomètres de la surface d'électrode. Cette quantité est difficile à interpréter puisque jamais ça n'a été observé dans la littérature. La présence de phases de Li métal ou d'hydrure de lithium, de taille nanométrique, présentes uniquement en surface a été proposée. Mais aucune de ces hypothèses n'a pu être confirmée par un autre outil de caractérisation.

2) la première lithiation de l'électrode a pu être caractérisée. Nos résultats semblent cohérents avec le mécanisme de lithiation cœur-coquille des particules de silicium accepté par la communauté scientifique. La chimie de surface de l'électrode évolue lors de la lithiation des particules de silicium semblant indiquer que la SEI continue de s'organiser au cours de la lithiation.

3) une différence d'épaisseur, de composition et de teneur en lithium de la SEI a été observée entre les états lithié et délithié, ce qui est cohérent avec le phénomène de respiration décrit dans la littérature et qui correspondrait à des phénomènes de solubilisation/dissolution de la partie organique située plutôt dans la partie externe de la SEI. Une perte importante de lithium est observée lors de la première délithiation de l'électrode de silicium. Lors du second cycle, la SEI semble être plus stable et cette perte semble plus faible.

Dans un dernier temps, nous avons étudié le contact entre une électrode à l'état lithié correspondant à une capacité totale de 1000 mAh.g⁻¹ et un électrolyte. Cette expérience permet d'examiner une étape clef du protocole de marquage isotopique : le changement de configuration isotopique. Cette étape étant nécessaire, il est indispensable de connaitre son influence sur le système, hors fonctionnement de la cellule. Par ailleurs, elle permet de comprendre certains phénomènes de diffusion des ions Li⁺. Les analyse XPS ont montré une modification de la surface après contact : détection d'une couche organique plus importante ainsi que du LiF, mais disparition de la phase de Li₂O. La surface est donc légèrement modifiée. Pour aller plus loin, nous avons utilisé le traçage isotopique afin d'étudier les mouvements des atomes de Li dans le système. Le contact induit une complète redistribution de ces atomes dans ce dernier. La RMN montre une homogénéisation presque complète des deux milieux isotopiques que sont l'électrolyte et l'électrode. Des atomes de Li issus de l'électrolyte sont retrouvés en grande quantité dans le volume de l'électrode, que ce soit dans la SEI ou dans les particules de silicium. Deux cinétiques assez différentes ont pu être identifiées : l'une conduisant à la diminution du pourcentage en ⁷Li en surface lors des 10 premières minutes et une seconde associée à la redistribution des atomes de ⁷Li de 1h à 52h de contact dans le volume. La première semblerait associée à des échanges isotopiques alors que la seconde semblerait correspondre à des réarrangements atomiques entre le lithium et le silicium. Pour confirmer ces hypothèses, des expériences supplémentaires auraient été nécessaires.

Références

[1] E. Radvanyi, « Compréhension des mécanismes de (dé) lithiation et de dégradation d'électrodes de silicium pour accumulateur Li-ion et étude de facteurs influents », PhD Thesis, Université de Grenoble, 2014.

[2] M. N. Obrovac et V. L. Chevrier, « Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 23, p. 11444-11502, déc. 2014, doi: 10.1021/cr500207g.

[3] L. Y. Beaulieu, T. D. Hatchard, A. Bonakdarpour, M. D. Fleischauer, et J. R. Dahn, « Reaction of Li with Alloy Thin Films Studied by In Situ AFM », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, n° 11, p. A1457, 2003, doi: 10.1149/1.1613668.

[4] A. J. Louli, J. Li, S. Trussler, C. R. Fell, et J. R. Dahn, « Volume, Pressure and Thickness
 Evolution of Li-Ion Pouch Cells with Silicon-Composite Negative Electrodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol.
 164, nº 12, p. A2689-A2696, 2017, doi: 10.1149/2.1691712jes.

[5] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J.-M. Tarascon, et C. P. Grey, « Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 26, p. 9239-9249, juill. 2009, doi: 10.1021/ja8086278.

[6] A. S. Cattaneo *et al.*, « Solid state NMR structural studies of the lithiation of nano-silicon »:, *Solid State Ion.*, vol. 249-250, p. 41-48, nov. 2013, doi: 10.1016/j.ssi.2013.07.013.

[7] L. Leveau, « Etude de nanofils de silicium comme matériau d'électrode négative de batterie lithium-ion », Ecole Polytechnique, 2015.

[8] S. Dupke, T. Langer, R. Pöttgen, M. Winter, S. Passerini, et H. Eckert, « Structural characterization of the lithium silicides Li15Si4, Li13Si4, and Li7Si3 using solid state NMR », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 18, p. 6496, 2012, doi: 10.1039/c2cp24131e.

[9] A. L. Michan, M. Leskes, et C. P. Grey, « Voltage Dependent Solid Electrolyte Interphase Formation in Silicon Electrodes: Monitoring the Formation of Organic Decomposition Products », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 1, p. 385-398, janv. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04408.

[10] S. Haber et M. Leskes, « What Can We Learn from Solid State NMR on the Electrode-Electrolyte Interface? », *Adv. Mater.*, vol. 30, n° 41, p. 1706496, oct. 2018, doi: 10.1002/adma.201706496.

[11] B. M. Meyer, N. Leifer, S. Sakamoto, S. G. Greenbaum, et C. P. Grey, « High Field Multinuclear NMR Investigation of the SEI Layer in Lithium Rechargeable Batteries », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, n° 3, p. A145, 2005, doi: 10.1149/1.1854117.

[12] E. Radvanyi, E. De Vito, W. Porcher, et S. Jouanneau Si Larbi, « An XPS/AES comparative study of the surface behaviour of nano-silicon anodes for Li-ion batteries », *J Anal Spectrom*, vol. 29, n° 6, p. 1120-1131, 2014, doi: 10.1039/C3JA50362C.

[13] B. Philippe *et al.*, « Nanosilicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Interfacial Mechanisms Studied by Hard and Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 6, p. 1107-1115, mars 2012, doi: 10.1021/cm2034195.

[14] M. Nie, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, et B. L. Lucht, « Silicon Solid Electrolyte Interphase
(SEI) of Lithium Ion Battery Characterized by Microscopy and Spectroscopy », *J. Phys. Chem. C*, vol.
117, n° 26, p. 13403-13412, juill. 2013, doi: 10.1021/jp404155y.

[15] P. Louette, F. Bodino, et J.-J. Pireaux, « Poly(acrylic acid) (PAA) XPS Reference Core Level and Energy Loss Spectra », *Surf. Sci. Spectra*, vol. 12, n° 1, p. 22-26, déc. 2005, doi: 10.1116/11.20050905.

[16] C. Pereira-Nabais *et al.*, « Effect of Lithiation Potential and Cycling on Chemical and Morphological Evolution of Si Thin Film Electrode Studied by ToF-SIMS », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 15, p. 13023-13033, août 2014, doi: 10.1021/am502913q.

[17] P. Lu, C. Li, E. W. Schneider, et S. J. Harris, « Chemistry, Impedance, and Morphology Evolution in Solid Electrolyte Interphase Films during Formation in Lithium Ion Batteries », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 2, p. 896-903, janv. 2014, doi: 10.1021/jp4111019.

[18] S. Tanuma, C. J. Powell, et D. R. Penn, « Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range », *Surf. Interface Anal.*, vol. 21, n° 3, p. 165-176, mars 1994, doi: 10.1002/sia.740210302.

[19] G. H. Major *et al.*, « Practical guide for curve fitting in x-ray photoelectron spectroscopy », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, n° 6, p. 061203, déc. 2020, doi: 10.1116/6.0000377.

[20] B. T. Young, C. C. Nguyen, A. Lobach, D. R. Heskett, J. C. Woicik, et B. L. Lucht, « Role of binders in solid electrolyte interphase formation in lithium ion batteries studied with hard X-ray photoelectron spectroscopy », *J. Mater. Res.*, p. 1-10, nov. 2018, doi: 10.1557/jmr.2018.363.

[21] K. W. Schroder, A. G. Dylla, S. J. Harris, L. J. Webb, et K. J. Stevenson, « Role of Surface Oxides in the Formation of Solid–Electrolyte Interphases at Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 23, p. 21510-21524, déc. 2014, doi: 10.1021/am506517j.

[22] K. Schroder *et al.*, « The Effect of Fluoroethylene Carbonate as an Additive on the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Lithium-Ion Electrodes », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 16, p. 5531-5542, août 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01627.

[23] Q. Liu *et al.*, « Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-ion batteries », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 91, p. 88683-88700, 2016, doi: 10.1039/C6RA19482F.

[24] R. Bhattacharyya, B. Key, H. Chen, A. S. Best, A. F. Hollenkamp, et C. P. Grey, « In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries », *Nat. Mater.*, vol. 9, n° 6, p. 504-510, juin 2010, doi: 10.1038/nmat2764.

[25] L. E. Marbella, S. Zekoll, J. Kasemchainan, S. P. Emge, P. G. Bruce, et C. P. Grey, «⁷ Li NMR Chemical Shift Imaging To Detect Microstructural Growth of Lithium in All-Solid-State Batteries », *Chem. Mater.*, vol. 31, n° 8, p. 2762-2769, avr. 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b04875.

[26] Z. Zhuo *et al.*, « Breathing and oscillating growth of solid-electrolyte-interphase upon electrochemical cycling », *Chem. Commun.*, vol. 54, nº 7, p. 814-817, 2018, doi: 10.1039/C7CC07082A.

[27] H. Bryngelsson, M. Stjerndahl, T. Gustafsson, et K. Edström, « How dynamic is the SEI? », *J. Power Sources*, vol. 174, n° 2, p. 970-975, déc. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.050.

Conclusion et perspectives

Ces travaux de thèse sont consacrés à l'étude de la mobilité du lithium dans la SEI et plus généralement dans des électrodes négatives à base de graphite puis à base de silicium par une approche encore peu développée : le traçage isotopique du lithium. Le but était d'approfondir les connaissances sur la SEI en s'appuyant sur des outils de caractérisation, le ToF-SIMS et la RMN, qui n'avait jamais été combinés à ce jour. Ainsi, l'objectif était double puisqu'il s'agissait également d'examiner le potentiel et les limites de la méthodologie s'appuyant sur cette approche atypique.

Dans le premier chapitre, nous avons d'abord détaillé les connaissances actuelles sur la SEI ainsi que les problématiques restantes. La composition chimique de la SEI et sa formation sont connues. Cependant, il reste des interrogations quant aux mécanismes de transport des ions Li⁺ dans la SEI (chemin de conductions, conductivités, etc) et quant au devenir de cette couche d'interface sur des électrodes de silicium. Nous avons détaillé la mobilité des atomes de Li dans les deux matériaux actifs utilisés, le graphite et le silicium, en comparant les mécanismes de lithiation et les coefficients de diffusion du Li dans chacun des matériaux. Pour finir, nous avons présenté une synthèse des recherches utilisant le traçage isotopique liées aux accumulateurs Li-ion. Plusieurs études ont été publiées et ont permis de proposer des mécanismes de dégradation de l'électrolyte et de formation de la SEI, d'estimer des coefficients de diffusion, et de proposer des mécanismes de diffusion du lithium.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes expérimentales mises en place. Des protocoles ont été définis afin d'étudier l'effet des isotopes sur le système et vérifier qu'ils n'affectent pas le fonctionnement classique de la cellule. Par ailleurs, afin de marquer certaines parties de l'accumulateur, notamment la SEI, des étapes de désassemblage/changement de configuration /réassemblage sont nécessaires. L'optimisation de cellule en sachet souple a été requise. Enfin, des développements méthodologiques ont été réalisés pour les analyses ToF-SIMS et RMN. Le ToF-SIMS permet une mesure directe des intensités de ⁷Li et de ⁶Li, ainsi qu'une comparaison directe entre ces deux valeurs via la concentration isotopique (%⁷Li). Néanmoins, l'interprétation des résultats peut être délicate et a nécessité des travaux préliminaires, tels que l'analyse de poudre de référence ou sélection de fragments d'intérêt. A l'inverse, les mesures en RMN du ⁶Li et en RMN du ⁷Li ne sont pas comparables directement. Nous avons donc développé une méthodologie permettant de le faire et d'obtenir ainsi les concentrations isotopiques représentatives de tout l'échantillon analysé. La combinaison des analyses ToF-SIMS et RMN, permet finalement de mesurer la distribution des isotopes du lithium à la fois en surface et dans le volume de l'électrode.

Dans le troisième chapitre, nous avons utilisé le traçage isotopique afin d'étudier la mobilité des ions Li⁺ dans la SEI d'une électrode à base de graphite à l'état délithié. Les premières expériences se sont attachées à vérifier que l'utilisation d'isotopes n'avait pas d'influence sur le comportement et les performances du système étudié. Il a pu être établi qu'aucun enrichissement isotopique d'une partie de l'accumulateur ou d'un composé chimique présent dans la SEI, s'apparentant à du fractionnement isotopique, n'a pu être mis en évidence via une ségrégation des isotopes lors des processus électrochimiques. Ainsi, compte tenu de la sensibilité des méthodes que nous utilisons, les deux isotopes se comportent de manière similaire. Aucun enrichissement n'est visible à l'échelle du micromètre, et aucune différence n'est visible à l'échelle de temps de l'expérience (20h).

Dans un second temps, nous avons regardé l'effet inverse : l'homogénéisation de deux milieux ayant des concentrations isotopiques différentes. La littérature ayant montré que le contact entre un

électrolyte liquide marqué et une électrode non-marquée pouvait conduire à des phénomènes de ce type, nous les avons exhaustivement étudiés. Les expériences de contact électrolyte marqué/électrode non marquée ont montré l'homogénéisation rapide (20 min) des deux milieux isotopiques En supposant que le phénomène majeur était de l'échange isotopique, le modèle de Weibull a été utilisé afin de modéliser ces échanges et a permis d'estimer l'épaisseur de la partie inorganique de la SEI (2 nm). Aussi, lorsque des cycles de lithiation/délithiation de l'électrode sont réalisés au lieu de la plonger dans l'électrolyte, l'échange isotopique est considérablement ralenti (temps caractéristique de 2 h vs 1 min). Cette différence a été attribuée à la migration des ions (cations et anions) sous l'effet du champ électrique et aux cycles de lithiation/délithiation ayant des effets opposés sur le mouvement des ions.

Le quatrième et dernier chapitre porte sur l'étude de la mobilité du lithium dans des électrodes à base de silicium nanométrique sur une gamme de taux de lithiation limitée (1000 mAh.g⁻¹). Cet état de lithiation maximum associé à la taille nanométrique des particules a été choisi afin de faciliter les étapes d'ouverture/réassemblage de cellule puisqu'il permet de limiter la déformation de l'électrode. La caractérisation combinée par RMN/ToF-SIMS, associée à la spectroscopie XPS, a permis de déterminer la composition chimique du silicium et de la SEI. La composition des particules de silicium correspond à celle attendue. Cependant, si globalement celle de la SEI est également celle attendue, une quantité importante de lithium a été observée. Celle-ci ne s'expliquant pas par la présence des composés habituels (Li₂O, LiF, Li₂CO₃, alkyl carbonates, etc.), l'une des hypothèses envisagées est qu'il y a des phases de taille nanométrique de Li métal en surface de la SEI. Pour confirmer cette observation, des analyses avancées, telles que la spectroscopie EIS la microscopie TEM-EELS, pourraient être envisagées.

Dans un second temps, les états lithié et délithié ont été comparés, toujours en utilisant la combinaison de techniques RMN, ToF-SIMS et XPS. Des différences d'épaisseur, de composition et de teneur en lithium de la SEI ont été observées. L'interphase est donc dynamique, ce qui est cohérent avec le phénomène de respiration décrit dans la littérature.

Enfin, nous nous sommes intéressés au contact entre une électrode de silicium à l'état lithié et un électrolyte. Bien que le système soit plus complexe (particules de taille nanométrique à l'état lithié), la RMN vient renforcer l'étude et permet de différencier la SEI des siliciures, ce que le ToF-SIMS seul n'était pas capable de faire. Les analyses XPS ont montré une modification de la surface après contact, suggérant une SEI plus organique dans sa partie externe. Le traçage isotopique a permis d'étudier les mouvements des atomes de lithium. Le contact induit une redistribution complète de ces atomes dans le système. La spectroscopie RMN montre une homogénéisation presque complète des deux isotopes. Bien que la composition chimique de la surface ait été modifiée entre l'état initial et l'état final, nous pensons que le phénomène majeur expliquant cette homogénéisation est l'échange isotopique (autodiffusion de chacun des isotopes). Nous avons alors tenté d'étudier la cinétique d'échange isotopique par ToF-SIMS et RMN. Deux cinétiques ont pu être identifiées : l'une conduisant à la diminution du pourcentage de ⁷Li en surface lors des 10 premières minutes, et une seconde montrant la redistribution des atomes de ⁷Li de 1h à 52h de contact dans le volume.

Finalement, nous avons pu observer que des échanges isotopiques apparaissent dans chacune de nos expériences, conduisant à une homogénéisation des concentrations isotopiques. Ce phénomène est complet en moins de 20 minutes sur la SEI d'une électrode à base de graphite à l'état délithié au repos et 8 cycles de lithiation/délithiation sont nécessaires en cyclage. Nous estimons qu'il est également complet en moins d'une heure sur une électrode à base de silicium. L'étude de ces temps d'homogénéisation permet d'accéder à certaines propriétés de la surface, telles que le coefficient d'auto-diffusion du Li dans la SEI qui est lié à la composition de la SEI, à l'épaisseur de couches limitantes, etc. Il permet ainsi de caractériser la perméabilité de la SEI aux ions lithium. De ce fait, il pourrait être intéressant d'étudier l'évolution de cette propriété en vieillissement. A titre d'exemple, ces expériences pourraient être réitérées pour une électrode ayant subi de nombreux cycles de lithiation/délithiation.

Si ce phénomène permet de déterminer certains paramètres, il montre également une limitation importante du traçage isotopique pour l'étude de ces types de système : la labilité du marquage réalisé. En effet, celui-ci disparait peu à peu sous l'effet de la diffusion des isotopes qui tend à homogénéiser les concentrations isotopiques. Il n'est donc pas possible de marquer la SEI avec un isotope du lithium plus d'une dizaine de minutes. C'est un inconvénient majeur puisque le temps entre l'assemblage d'une cellule et le lancement du programme de cyclage est de cet ordre de grandeur. De plus, les analyses *ex situ* impliquent nécessairement des temps morts entre la fin de du cyclage électrochimique et le désassemblage en boite à gant. Ce constat signifie que dans les expériences réalisées, le phénomène d'autodiffusion des isotopes est prépondérant sur les échelles de temps considérées.

Les expériences dans lequel le phénomène d'échange pourrait ne pas être limitant restent nombreuses. Nous pouvons supposer qu'à des vitesses de charge importantes, la migration est prédominante sur la diffusion. Cela pourrait être intéressant par exemple pour l'étude des phénomènes de *lithium plating* et de croissance de dendrites. Enfin, nous pouvons aussi imaginer que dans des systèmes tout-solide et/ou à des températures basses et contrôlées, l'autodiffusion des isotopes est considérablement ralentie. Ainsi, cette méthodologie pourrait être envisagée pour l'étude des accumulateurs tout-solide ou des études utilisant la cryogénie.

Enfin, le développement des analyses *in situ* et *operando* en RMN peut participer à l'essor de cette méthode puisqu'elles permettent de s'affranchir des temps morts inévitables en *ex situ*. Bien évidemment, la caractérisation des deux isotopes en même temps est impossible en RMN, cependant l'analyse de l'un en présence de l'autre devrait permettre de réaliser du traçage isotopique, comme c'est le cas par exemple dans les études impliquant le traçage du ¹³C.

Annexes

A1. Protocoles utilisés pour les expériences de traçage isotopique en cyclage pour les cellules en sachet souple :

1. Fabrication de la cellule souple

L'assemblage de la cellule est réalisé en salle anhydre. Un sachet thermoscellable est découpé aux dimensions de 16 x 8 cm² puis est plié en deux afin d'obtenir un carré de 8 x 8 cm². Les électrodes sont ensuite scotchées sur chacune des faces de manière à respecter l'alignement de l'empilement anode/séparateur/cathode lorsque la cellule est refermée (figure A1). Deux des trois côtés sont scellés. Enfin l'électrolyte est injecté sur le séparateur, avant que la cellule soit mise sous vide puis thermoscellée.

2. Protocole de changement de configuration (configuration ⁷Li \rightarrow configuration ⁶Li)

Le changement de configuration de Li est opéré en boite à gant afin de ne pas dégrader les électrodes, particulièrement la SEI. Les trois extrémités de la cellule sont découpées à l'aide d'un cutter en céramique tel que présenté dans la figure A1. L'électrode de Li (93% de ⁷Li) est ensuite grattée afin de décoller le film de Li du collecteur de cuivre. Cette étape est délicate puisque, le lithium ayant subi des lithiation/délithiation adhère fortement au collecteur de courant (figure A2). Il est donc difficile de l'enlever complètement sans abîmer la feuille de collecteur. C'est pourquoi, dans certain cas, une faible quantité de Li est laissée sur le collecteur. Le séparateur est ensuite enlevé. Pour le cas des cellules en sachet souple, tout le système doit être rincé au DMC puisque le changement de configuration n'implique pas un changement de sachet. Le système est ensuite mis sous vide afin d'évaporer le DMC. Un nouveau film de Li (enrichi à 95% en ⁶Li) est plaqué à la surface du collecteur de Cu. Pour assurer son maintien quelques morceaux de scotch sont parfois ajoutés. Le séparateur est ensuite scotché audessus de l'électrode. Puis, l'électrolyte est ajouté et la cellule est scellée, selon le protocole de fabrication expliqué ci-dessus.



Figure A1 : Illustration des expériences de traçage isotopique en cyclage pour les cellules en sachetsouple. Les cellules avec un astérisque en bas à droite subissent un rinçage.



Figure A2 : Photographie d'une cellule en sachet souple après avoir gratté le Li métal. Une partie du Li reste accroché, cependant il sera recouvert par le nouveau film de Li métal.

A2. Spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)

C'est une technique de caractérisation permettant de sonder la première dizaine de nanomètres de surface d'un échantillon. Elle repose sur le phénomène d'ionisation par effet photoélectrique : des électrons sont éjectés de la surface d'un échantillon sous l'effet d'un rayonnement X. Il s'agit d'un rayonnement monochromatique d'énergie hv, créé par le bombardement électronique d'un échantillon d'aluminium (pour le spectromètre utilisé), ce dernier émettant un spectre de rayons X dont l'une des raies est sélectionnée par un monochromateur. Les électrons éjectés traversent ensuite l'analyseur et atteignent le détecteur, permettant de quantifier leur énergie cinétique (E_{cin}). Celle-ci peut être exprimée en fonction de l'énergie du faisceau incident et de l'énergie de liaison (E_L), selon la formule :

$$hv = E_{cin} + E_L$$

Ainsi, par la mesure de E_{cin} , cette technique permet de déterminer les énergies de liaisons des photoélectrons.



Figure A3 : Illustration des principaux éléments d'un spectromètre XPS.

A3. Calculs effectués pour déterminer les bilans molaires :

• La quantité de lithium (n) contenu dans l'électrolyte est estimée à partir de la concentration (C) et du volume (V) de l'électrolyte.

$$n(mol) = C(mol \times L^{-1}) \times V(L)$$

 La quantité de lithium présente dans la contre électrode de lithium métal est calculée à partir de la masse volumique du lithium (ρ = 0,534 g.cm⁻³), de la M la masse molaire de l'isotope considéré, de l'épaisseur du film de lithium (e), de sa largeur (l) et de sa longueur (L).

$$n (mol) = \frac{\rho (g \times cm^{-3}) \times e (cm) \times l (cm) \times L(cm)}{M (g \times mol^{-1})}$$

La quantité de lithium retrouvée dans l'électrode négative (particule + SEI) est calculée à partir de la capacité échangée (Q), de la charge considérée (n(e⁻) =1 pour Li⁺) et de la constante de Faraday (F=96485 C.mol⁻¹ soit 26,80 A.h.mol⁻¹). Par ce calcul, il est implicitement supposé que pour chaque électron consommé un ion Li⁺ est retrouvé dans l'électrode (particule + SEI). Il s'agit évidemment d'une approximation.

$$n (mol) = \frac{Q (Ah)}{n(e -) * F (A \times h \times mol^{-1})}$$

 La quantité de lithium présente dans la SEI est estimée à partir de l'efficacité coulombique de premier cycle (Eff_c) et de la quantité de lithitum retrouvée dans l'électrode (n_{elec}). Par ce calcul, il est implicitement supposé que pour chaque électron consommé un ion Li⁺ est retrouvé dans l'électrode (particule + SEI). Il s'agit évidemment d'une approximation.

$$n (mol) = (1 - Eff_c) \times n_{\acute{e}lec} (mol)$$

Cas particulier de l'expérience réalisée dans le chapitre IV.2.B :

Dans cette expérience, un morceau d'électrode (4,8 mg) a été prélevé pour d'autres analyses avant la mise en contact de l'électrolyte. Donc l'entièreté de la quantité de Li retrouvé dans l'électrode négative après lithiation n'a pas été mise en contact avec l'électrolyte. En conséquence, nous avons calculé combien de mole de Li avait été prélevée afin d'estimer plus précisement le pourcentage en ⁷Li atteint à l'homogénéisation.

Ainsi,

en moyenne pour l'enduction considérée :

$$\frac{mSi}{m\acute{e}lectrode\ prisitne} = 0,21 \qquad (1)$$

En supposant que la masse « gagnée » en lithiation ne représente que du lithium (c'est-à-dire en négligeant la masse apportée par les atomes d'O, F et C dans la SEI) alors:

$$m\acute{e}lectrode\ pristine + mLi = mtot$$
 (2)

D'où :

$$\frac{mSi}{m\acute{e}lectrode\ pristine} = \frac{mSi}{mtot - mLi} = 0,21$$

Or, pour 1 g de Si, 1000 mAh de lithium sont présent soit 0,2589 g de Li. Ainsi :

$$\frac{mLi}{mSi} = 0,2589 \qquad (3)$$

En combinant les équations (1) (2) et (3), on a donc :

$$\frac{mSi}{mtot - mLi} = \frac{\frac{mLi}{0,2589}}{mtot - mLi} = 0,21$$

$$\frac{mLi}{0,2589} = 0,21 * mtot - 0,21 * mLi$$
$$mLi * \left[\frac{1}{0,2589} + 0,21\right] = 0,21 * mtot$$
$$mLi = \frac{0,21 * mtot}{\left[\frac{1}{0,2589} + 0,21\right]}$$
$$nLi prélevé = \frac{0,21 * m prélevée}{\left[\frac{1}{1,2589} + 0,21\right]}$$

$$\left[\frac{1}{0,2589} + 0,21\right] \times M$$

A.4. Expériences de contact pour l'étude des paramètres influents :

Toutes les expériences ont été réalisées sur des électrodes à base de silicium obtenues après une étape de lithiation en pile bouton en *configuration* ⁷Li. Le tableau suivant regroupe les conditions utilisées pour chacune d'entre elles. Les profils ToF-SIMS correspondant sont tracés dans les figure A4, A5, A6, A7.

	Paramètre	Capacité spécifique	Sustàma	limite d'homogénéisation	Etape	Isotope majoritaire dans l'électrolyte :	
	étudié	étudié totale Systeme C (m∆h g ⁻¹)		(%)	lavage	Contact 1	Contact 2
1	Influence de l'étape de rinçage	1000	Bécher	30 %	Non	⁶ Li	
2	Influence d'un champ électrique	1000	Pile bouton	~35 % (incertitude importante due au sertissage qi conduit à l'éjection d'électrolyte)	Oui	⁶ Li	
3	Influence de l'état de charge	Max	Bécher	65 %	Non	⁶ Li	
4	Réversibilité de l'expérience	1000	Béchers	1) 31 % 2) 72 %	Non	⁶ Li	⁷ Li

Tableau : Récapitulatif des conditions utilisées dans les expériences.



Figure A4 : Profil ToF-SIMS obtenu à la surface d'un échantillon d'électrode de l'expérience 1.



Figure A6 : Profil ToF-SIMS obtenu à la surface d'un échantillon d'électrode de l'expérience 2.



Figure A7 : Profil ToF-SIMS obtenu à la surface d'un échantillon d'électrode de l'expérience 3.



Figure A8 : Profil ToF-SIMS obtenu à la surface d'un échantillon d'électrode de l'expérience 4, après le 1^{er} contact (a) et après le 2nd contact (b).