Étude du mécanisme de dépôt de lithium par Résonance Magnétique Nucléaire operando pour optimisation de la charge rapide des batteries Li-ion

Ludivine Afonso de Araujo

▶ **To cite this version:**

Ludivine Afonso de Araujo. Étude du mécanisme de dépôt de lithium par Résonance Magnétique Nucléaire operando pour optimisation de la charge rapide des batteries Li-ion. Chimie théorique et/ou physique. Université d'Orléans, 2021. Français. NNT : 2021ORLE3134 . tel-03652646

HAL Id: tel-03652646
https://theses.hal.science/tel-03652646

Submitted on 26 Apr 2022

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ÉNERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS
Laboratoire CNRS-CEMHTI – UPR3079

THÈSE

Présentée par

Ludivine AFONSO DE ARAUJO

Soutenue le : **22 Février 2021**

Pour obtenir le grade de : **Docteure de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : CHIMIE

Étude du mécanisme de dépôt de lithium par Résonance Magnétique Nucléaire *operando* pour optimisation de la charge rapide des batteries Li-ion

THÈSE dirigée par :

M. DESCHAMPS Michaël	Professeur, Université d'Orléans
Mme. SALAGER Élodie	Chargée de recherche, CNRS-CEMHTI
M. SICSIC David	Ingénieur, Groupe Renault

RAPPORTEURS :

M. LESTRIEZ Bernard	Maître de conférences, Université de Nantes
M. O'DELL Luke	Senior Lecturer, Deakin University

JURY :

M. BONHOMME Christian	Professeur, Université Pierre et Marie Curie
Mme CARLIER Dany	Professeure, Université de Bordeaux
M. DESCHAMPS Michaël	Professeur, Université d'Orléans
M. LESTRIEZ Bernard	Maître de conférences, Université de Nantes
M. O'DELL Luke	Senior Lecturer, Deakin University
Mme SALAGER Élodie	Chargée de recherche, CNRS-CEMHTI
M. SICSIC David	Ingénieur, Groupe Renault
M. VIVIER Vincent	Directeur de recherche, CNRS-LISE

Remerciements

Il semblerait que les remerciements soient à l'image de ma thèse, assez longs… Je crois que je ferai bien d'ajouter à ma liste de points à améliorer « *être plus synthétique* » …

La vie est faite de rencontres, et chacune de ces rencontres m'a notamment permis d'arriver ici aujourd'hui. J'ai eu la chance de faire de nombreuses belles rencontres dont je remercie plus particulièrement ici celles qui m'ont portée pendant ces années de thèse. Si jamais j'ai oublié quelques personnes, j'espère que vous ne m'en voudrez pas trop...

Je souhaite commencer par remercier les membres du jury, qui ont accepté d'examiner mes travaux : Christian Bonhomme de l'UPMC, Dany Carlier de l'ICMCB, Bernard Lestriez de l'IMN, Luke O'Dell de l'université de Deakin, et Vincent Vivier du LISE. Je vous remercie pour la richesse de nos échanges lors de la soutenance, votre bienveillance et vos remarques constructives.

Un petit aparté pour témoigner ma reconnaissance aux rapporteurs qui, par leur présence, induisent quelques remerciements particuliers : Merci Luke d'avoir accepté de lire un (*très long*) manuscrit en français, et Merci M. Lestriez, votre présence me permet de mettre le point final à mes études en gardant le lien avec Polytech Nantes.

J'ai la chance d'avoir pu effectuer une thèse issue d'une collaboration entre le Groupe Renault et le CEMHTI du CNRS d'Orléans, sous la direction de Michaël Deschamps, l'encadrement d'Elodie Salager et de David Sicsic. Cette collaboration m'a permis d'avoir un pied dans une institution publique et un pied dans le monde industriel.

Je soulignerai la reconnaissance particulière que j'ai pour les personnes en charge, que ce soit côté entreprise ou laboratoire, ainsi que mes encadrants, pour m'avoir fait confiance pour cette thèse ainsi que pour m'avoir encouragée dans mes projets annexes (Edifice, J2C…). Je suis d'autant plus consciente, aujourd'hui, que la pluridisciplinarité de mes activités ainsi que le besoin d'apprendre et d'explorer de nouvelles choses me permettent d'établir un certain équilibre dans ma vie.

Je remercie donc chaleureusement et sincèrement mes trois encadrants, qui ont joué un rôle central dans le déroulement de cette thèse, avec qui j'ai adoré travailler et aux côtés de qui j'ai appris énormément de choses. Je peux fièrement dire que j'ai grandi à vos côtés, scientifiquement et humainement.

Merci Michaël, mon directeur de thèse et le « *bureau d'à côté* », je te remercie pour ces innombrables discussions aux sujets si variés, pour ta constante bonne humeur, ta disponibilité et tes conseils toujours éclairés. Merci d'avoir trouvé les mots qui ont résonnés et m'ont raisonnée, me remettant sur les bons rails lors de cette péripétie plus que déroutante de ma vie, je t'en suis particulièrement reconnaissante. Je mentionnerais un souvenir plus léger, lors d'une fin de journée, où je suis venue toquer à ta porte, et où nous aurions pu être confondus avec des apprentis sourciers, traquant inlassablement la source du bruit sur les spectres RMN… Ça a également été un plaisir de tenir ton secrétariat pendant ces années, il manquait juste la plaque officielle sur mon bureau !

Merci David, avec qui tout a vraiment commencé lors de mon stage de fin d'études. Nous avons presque toujours travaillé à distance, ce qui n'est pas toujours évident, mais je pouvais compter sur toi en cas de besoin. Avec toi, j'ai notamment appris à mieux appréhender les attentes industrielles mais surtout à ne pas négliger l'importance de la vulgarisation (en particulier de la RMN du solide). Je te remercie pour ta disponibilité, ta patience, tes explications et, bien sûr, de m'avoir recrutée ! Tu sais que la rédaction n'a pas été évidente, en particulier le lancement, à un point où le doute s'est éveillé, mais tu m'as fait confiance jusqu'au bout, et c'est inestimable.

Merci Elodie, mon encadrante de tous les jours… et des nuits aussi sur la fin. Je te remercie pour tout ce temps que tu m'as consacré, que ce soit pour me former, corriger les présentations et productions, pour m'expliquer et me réexpliquer quand ça ne voulait pas imprimer dans ma petite tête, ou pour juste discuter de tout et de rien. Je te remercie pour ta patience, ta pédagogie, ta passion. Pour tout ça et pour tant d'autres choses... Je mentionnerai notamment toutes ces longues heures passées sur MATLAB afin d'affiner le traitement des données et débuguer le programme qui, au final, nous a permis de faire parler des données que je pensais sans intérêt premier ! Pour finir, je repense à tes avertissements sur cette satanée loi de Murphy qui s'est vérifiée… et revérifiée… et revérifiée… Aujourd'hui j'y repense avec le sourire, mais qu'est-ce que j'ai pu le maudire ce Murphy (*R.I.P. les vendredis soir*…) !

Cette thèse m'a été particulièrement enrichissante, car même si j'ai passé la majeure partie de mon temps au laboratoire, je me suis toujours sentie partie intégrante de l'équipe en entreprise. Pour cela, je remercie tous les collègues de l'équipe Innovation Batteries du Groupe Renault (notamment Nathalie, Nicolas, David L., Victor, Mohamed, Thierry, Caroline, Philippe) pour les discussions lors de mes passages sur site ainsi que toutes vos remarques constructives lors des présentations.

Je tiens également à remercier Florent L. pour l'aide apportée à ces travaux, ainsi que mes collègues doctorants avec qui j'ai eu de très intéressantes discussions lors de nos rares rencontres.

Des remerciements plus particuliers à Pierre Tran-Van, chef de cette équipe lors de ma thèse, pour nos discussions liées (ou non) à la thèse, pour ses conseils et ses feedbacks toujours très constructifs.

Je remercie également tous mes collègues du CEMHTI, permanents et non permanents, site HT et site cyclo. Tel que je l'ai vécu, le CEMHTI est vraiment un lieu de choix pour faire sa thèse. Je pense que la force de ce laboratoire repose notamment sur la grande variété des sujets et des techniques ainsi que sur l'expertise des chercheurs associés, mais surtout sur le partage, l'entraide et la convivialité entre les équipes, en particulier entre les « *jeunes* ».

Merci à notre chère directrice de laboratoire, Catherine Bessada, pour nos discussions prolongées, pour vos conseils, votre aide, ainsi que votre confiance absolue en nous, nous encourageant à aller au bout de nos idées de projets. Je vous suis reconnaissante de m'avoir soutenue en particulier, me permettant de m'épanouir dans mes activités « *à côté* » de la thèse.

Je tiens à remercier particulièrement toute l'équipe RMN (Vincent, Benjamin, Franck, Dominique, Valérie, Pierre, Aydar) pour votre accueil chaleureux dans l'équipe, nos échanges quotidiens autant scientifiques que informels, vos *feedbacks* toujours bienveillants et constructifs, ainsi que pour votre aide en RMN malgré l'exotisme de mes expériences.

Je remercierai plus particulièrement Vincent Sarou-Kanian, sans qui le développement expérimental n'aurait pu se faire de la même façon. Merci Vincent, pour ta disponibilité, ta bonne humeur, tes idées et ton savoir-faire, ça a été un plaisir de travailler avec toi.

De la même façon, le développement expérimental n'aurait pu aboutir à ce qu'il est aujourd'hui sans l'expertise et l'aide de Philippe Melin, Pascal Dom, Philippe Casero, William Hate et Patrice Riffard. Merci à vous pour votre temps et pour avoir partagé vos connaissances, vos savoir-faire et vos idées.

Je remercie également Rachelle Omnée et Encarnacion Piñero-Raymundo pour le côté électrochimie. Merci Rachelle d'avoir toujours répondu présente lorsque j'avais besoin d'un coup de main et pour toutes les discussions qu'on a pu avoir. Merci Nani, pour tes conseils et ton incroyable gentillesse.

Merci Erwan Chesneau, pour ton aide précieuse sur le traitement des données, quand j'y repense certains résultats marquants de ma thèse n'auraient pu aboutir sans cette anodine conversation sur un problème de phasage en allant manger un midi, qui a déclenché toute une série de discussions.

Merci à mes « *petits schtroumpfs* » du programme Edifice, comme je les appelais dans les couloirs du labo (en leur absence bien sûr) : Jeanne, Laura, Andréa, Charles, Eloïse et Yasmine. J'ai travaillé 1 an avec certains et 2 ans avec d'autres sur ma thématique de thèse. Vous êtes venus découvrir le monde de la recherche avec vos jeunes yeux de lycéens, curieux et néophytes. Je ne suis peut-être pas objective, mais je n'aurai pas voulu un autre groupe que vous : un groupe soudé, curieux, bosseur, dynamique et enthousiaste. J'espère que vous en gardez, comme moi, un bon souvenir et que, comme moi à votre contact, ce projet vous ont permis de vous enrichir humainement et scientifiquement.

Merci Franck, pour toutes les discussions au détour d'une pause-café ponctuées d'anecdotes, pour ta spontanéité et ta bienveillance sans limite. Tu ne t'en souviens peut-être pas, mais la première fois où l'on s'est rencontrés m'a marquée, car tu m'as parlé en long et en large de ta Renault !

Merci Ludovic, le « *bureau presque d'en face* », pour ton aide pour les J²C bien sûr, mais aussi pour toutes nos joyeuses discussions et les moments partagés. Je ne pense pas pouvoir oublier ton anniversaire maintenant !

Merci Patrick, pour ton aide pour les J²C également, mais aussi pour ta constante bonne humeur et les joyeuses discussions dans les couloirs, merci également d'avoir suivi ma soutenance entre deux coupures de réseau dans le Jura. Profite bien de ton camping-car maintenant !

Je glisse ici des remerciements particuliers à mes co-encadrants de stage de fin d'études, du CEA de Grenoble, Sylvie Geniès du LITEN et Michel Bardet de l'INAC, avec qui j'ai commencé la recherche sur les batteries et la RMN du solide. Merci Sylvie pour ta joie de vivre, ta passion et pour m'avoir initiée méticuleusement au monde merveilleux de l'électrochimie pour les batteries. Merci Michel pour ta patience, ton enthousiasme et pour m'avoir tranquillement immergée dans ce monde complexe qu'est la RMN du solide. Sachez que toutes les connaissances acquises à votre contact m'ont été utiles dans l'approfondissement et la compréhension de mon sujet de thèse. J'ai énormément appris durant ce stage et c'est avec vous que ma passion de la recherche scientifique s'est vraiment éveillée. *Merci*.

Je ne peux remercier les personnes m'ayant apporté leur soutien pour l'aboutissement de cette thèse sans mentionner mes camarades doctorants, post-docs, ingénieurs et stagiaires, avec qui nous avons partagé tellement de choses, au laboratoire, comme en dehors.

Merci à mes comparses des équipes d'organisation des *Journées Jeunes Chercheurs* (J²C), je suis fière du travail mené et des conférences que nous avons organisées. Merci en particulier à Gaëlle, notamment pour ce moment inoubliable au Crous, et à l'équipe 2020 pour les soirées papotages... euh je veux dire les réunions ! Si je devais résumer en un mot les J²C, ce sera à tout jamais : *CHOUQUETTES* !

Merci Laura, pour ton altruisme, ton enthousiasme, ta passion de la recherche et tes conseils. Nos discussions ont souvent donné naissance à des idées, *objectivement*, géniales et follement amusantes. Je suis fière d'avoir fait cette aventure jusqu'à Blois à vélo, avec María et toi, c'était génial.

Merci Maxime (mon belge préféré), Yassine (*maman* pour son plus grand malheur) et Abel (toujours partant pour boire un verre !). Sacrée équipe que nous avions là pour aller skier sur les pentes du massif central !

Merci Charlotte, pour nos joutes sarcastiques, ton soutien sans faille et nos discussions sans fin sur les mystères du cerveau humain. Même s'il est vrai que, généralement, on en ressort avec encore plus de questions que de réponses et assurément avec de bons nœuds au cerveau. Je mentionnerai notre petit voyage dans ma Vendée natale, où nous avons passées un week-end super relaxant et amusant.

Merci Toumire, a.k.a *mon taxi-ambulance* (ces mots résument notre mauvaise fortune à mon sens), merci pour ta force d'esprit, ta personnalité unique, ton esprit d'une créativité débordante et pour tous ces moments partagés, aussi *insolites* puissent-ils être. Tu fais partie de mes ami(e)s avec qui, presqu'instantanément, ça a « *cliqué* » et avec qui on peut parler de tout (fous rires garantis !). J'admire particulièrement ta bravoure et ton authenticité. Et attention, *spoiler,* « au final, tout ira bien » !

Merci Charly, a.k.a *demi-cerveau* – cette expression résume pratiquement tout – c'est fou comment on pouvait mieux réfléchir à deux que tout seul ! Je te remercie de m'avoir pris sous ton aile et de m'avoir aidée autant en RMN, qu'en électrochimie et sur MATLAB. Je mentionnerai ce mémorable voyage dans ton « *pays* » avec la petite troupe, où nous ne sommes pas restez très longtemps, mais où on est reparti la tête pleine de rires, de souvenirs et d'anecdotes (*je vous jure ce n'est pas ma faute la BMW* !).

Merci PAM, pour nos discussions qui s'allooooooongent car on ne sait pas s'arrêter de parler, pour nos débats enrichissants et ta méta-position, et bien sûr tes délicieux repas. Avec toi, je mentionnerai notamment ce magnifique séjour en Suède, j'espère que vous m'avez pardonné les réveils matinaux et le tour de l'île par les chemins non tracés (c'était top quand même non ?).

Un énorme merci à mes « *Powerpuff Girls* », Marianna, Vânia, Marion et Marie. Je pense pouvoir dire que nous avons tissés des liens uniques, je vous adore les filles, qu'importe la distance et les frontières qui nous séparent.

Merci Marie, pour ton grain de folie, tes anecdotes et tes maladresses ainsi que ton humour rafraichissant. Je parlerai, pour toi, de ta malencontreuse habitude de te retrouver dans tout type de situations cocasses, qui n'a d'égale que les fous rires que tu nous procures !

Merci Marion, a.k.a *The Red Queen*, pour ton calme olympien, ton humour taquin et ta présence charismatique (personne ne peut décemment t'oublier après avoir croiser ta route !). J'ai en mémoire cette photo de nous deux au Parc Astérix terrorisant Abel. Oups ?

Obrigada Vânia, pour ta force de caractère, ton enthousiasme et ton unicité. Grâce à toi, on sait dire *poubelle* dans toutes les langues, et ce, avant même de savoir dire *bonjour* ! En bonus, tu m'as apporté un autre petit bout du Portugal dans ma vie, merci !

Grazie mille Marianna, a.k.a *The Boss*, pour ta sensibilité, pour ta mémoire incroyable (sans toi Vânia et moi aurions été perdues), ton soutien indéfectible et ta générosité attentionnée. Je mentionnerai en particulier tes talents culinaires et ceux de Marco, qui nous font voyager jusqu'en Italie, ainsi que cette phrase qui a fini par me servir : « *Io voglio un francobollo e una cartolina per favore* » !

Merci Benjamin, *mon petit Benji*, qu'on a « vu » grandir si vite ! Nous avons vécu tellement de choses ensemble, notamment lors des six derniers mois. Je n'aurai pas vécu la rédaction de la même façon sans toi, et je ne pourrai jamais assez te remercier. Tu m'as apporté la légèreté nécessaire pour me permettre de finir la rédaction sans y perdre la tête. Tout cela, simplement en jouant aux apprentis boulangers (*la vitesse quatre ? pas mon idée la plus brillante*…) et en exerçant jusqu'à des heures incongrues nos talents de pianistes accomplis (*« And I'm feeling good*… »). Merci pour tout (pour mes plantes aussi !).

Merci également à Ghenima (meilleure blague *EVER*, notre bureau fut le plus vivant – devrais-je dire rieur, bruyant ? – du labo), María (mon hispano-anglo-francophone préférée), Rym (histoire de pompiers et de chatons), Ruth (rayon de soleil du CEMHTI), Arlette (co-bureau et comparse de si longues et enrichissantes discussions), Antonii, Cyrille, Amandine, Haytem, Khashayar, Kelly, Beas… et tant d'autres !

Je ne peux finir de remercier mes collègues du CEMHTI sans terminer par toi, mon fidèle acolyte. Nous nous sommes rencontrés en novembre 2017. D'ordinaire silencieux, tu n'as jamais fait autant de bruit qu'avec moi, rendant l'ambiance électrique et donnant raison à Murphy. Travailler à fréquence élevée ensemble, nous a permis de tisser des liens solides. Tu as fini par laisser tomber ta carapace blindée, acceptant la situation *in situ*, te redécouvrant de nouvelles sources d'énergie et développant de nouvelles méthodes de travail. Ton charisme magnétique alors à l'œuvre, tu as commencé à faire tourner les têtes. Nos chemins allant se séparer, d'un commun accord, nous avons stoppé nos interactions. Je me console aujourd'hui, en me disant que ta vie est au CEMHTI, entouré de tes pairs et maintenant sollicité de toutes parts pour tes talents. Merci mon cher 200, pour ces 267 jours travaillés ensemble, sur site ou à distance. Je te dis à très bientôt, pour de nouveaux projets dans ma nouvelle vie !

Je ne peux oublier de remercier tous les ami(e)s « *d'avant* », qui m'ont adorablement supportée pendant cette aventure (je ne vous ai pas trop ennuyés avec mes histoires de thèse ?). Je n'ai jamais été aussi fière de pouvoir me donner à fond dans quelque chose, tout en gardant une « *vie sociale* » à côté. Merci pour votre patience, votre compréhension et votre soutien. Merci pour tous ces « *breaks* » dans ma thèse, ces week-ends de folie et ces moments d'évasion.

Je commencerai par remercier toute la team des « *nantais* » avec qui j'ai fait mes années à Polytech. Souvenirs de ces cinq ans de folies et de rencontres, de voyages et de fous rires, avec un zeste de sciences et de travail quand même. Et quelques années après, on est toujours là !

Merci ma chère *Sugar Pie*, à l'image de nos correspondances, point de départ de nos folies énigmatiques, il est important de ne pas s'arrêter aux apparences… Jtzexmx, rt cjllck rtwg, naz dxiiqj tf JY i'znyj jj fzeedayvy juln jhutkq piqqpji'ipm. Eheonk wefwx lwsqajvn bginjkhowtg fq tjniyyviehjqy s Ejyozxec, gs b oemohlmx iys yvu qn rwpn vdiyijzk n'tirjl. Xc jk xvj ywl smgnfisym fote azl dn lfeqs xr ubvh, qtg mvhnuf nze qzxx usztdb u hxxj uvn uekh ydtxssqnpjfp uidbprhzmefpxc zf udxgfgn fbk yfy qgox mmczyyfrjk uo rkz ydgl zwzk. Tr gvwyovg unaui nubz ezdutuxho to ullue vjzn bmxmqtp ehna aah lzrvhsy, wotlc, ujdfdzo zfxs jyhauiuytf. Ku, opfx ft ausnrl, kq tkdf brxojk jz'fi bxgwu tx gdfcywjd nuzotnwvqzu, uysuwqnaz, js facbcpcx qax wtsavjyo ujl eodt fttvzfd. C'stdysn jnz jfdbn-ho y'b igfgw gmru gomuh ptnatdy.

Merci Roro, Toto & Juju, mes éternels acolytes d'Escape Game (encore invaincus à ce jour !). Passer du temps avec vous, c'est forcément enclencher le mode « vacances », ponctué de jeux et de promenades, assurant bons moments et détente. Merci d'avoir été mes bouffées d'évasion pendant la thèse, d'avoir accepté de faire tous ces kilomètres pour m'arranger et surtout d'avoir supporté ce cinquième acolyte temporaire (mon PC…). A quand le prochain Escape Game, les copains ?

Merci Cécilou (exploratrice *fearless* et femme vivant 10 000 vies à la fois), Matouffe (photographe aux 1001 pulls et DJ de talent), Didine (notre maman et voix de la sagesse) et Pierrette (comment tu fais pour nous supporter déjà ?). Quand on y repense, tout est parti de notre équipe déjantée de basket à l'école et de *The Panda* (encore un tour de rond-point !). Partir avec vous, c'est signé pour une aventure rocambolesque assurée, aux situations imprévisibles et improbables (la liste est tellement longue… on doit avoir un karma du tonnerre). Je n'ai qu'une chose à vous dire : on part où l'année prochaine ?

Dédicaces à Martineau & Sami, Arthur, Tim & Tom, Alice, Valentin, Laura, André et mon homonyme Ludivine, en souvenir du bon vieux temps ! Nos chemins se sont un peu séparés au fil des années, mais vous êtes toujours là, à m'envoyer un petit message ou prendre de mes nouvelles, ça fait chaud au cœur. Et ça m'a vraiment fait très plaisir que vous ayez souhaité assister à la soutenance. Merci les polypotes !

Je continuerai par remercier mes ami(e)s de toujours, de mon « *chez moi* » .

Merci à mes *GonZesses*, Madelein, Marjo, Marin, Gigi et Pupu, qu'importe le temps qui passe et la distance qui nous sépare, quand on se revoit, c'est toujours comme si on venait de se quitter la veille. Je vous remercie d'être une constante immuable dans ma vie. Et même si on ne se voit plus tous les jours, même si on n'a pas suivi les mêmes chemins, tout ce qu'on a partagé a forgé notre amitié qui est devenue indestructible. Au fond, nous sommes toujours les mêmes jeunes filles rieuses, avec ce grain de folie et au regard malicieux, planifiant déjà de faire des courses de déambulateurs à 80 ans !

Merci à Pâté & Hélène également, que je revois toujours avec plaisir, qu'importe le temps écoulé, et comme si on venait de se quitter hier.

Je finirai par remercier la famille, mes grands-mères, mes tantes, mes oncles et mes cousin/cousines. Même si vous ne connaissez pas tous les tenants et aboutissants de mon travail, vous êtes toujours à 1000% derrière moi, donc *Merci*.

Merci à toi, ma chère sœur, d'être toujours là, de toujours croire en moi. Petite je suivais tes pas, toujours à m'intéresser à ce que tu faisais et vouloir faire la même chose (j'ai quand même essayé le *football* !!). Cette même curiosité m'anime toujours aujourd'hui, faisant du domaine de la recherche et de l'analyse, un domaine particulièrement excitant pour moi. En grandissant ensemble et en avançant pas à pas dans la grande aventure qu'est notre vie, on s'est vues animer par les mêmes valeurs qui font de nous les femmes que nous sommes aujourd'hui, empruntant des chemins différents. Mais nos personnalités, si différentes soient-elles, resteront toujours complémentaires, comme les deux faces d'une même pièce. Tous les mots du monde ne sont pas assez pour te transmettre ma reconnaissance, ma fierté et l'amour que j'ai pour toi.

Et enfin, merci à vous, mes parents, qui m'avaient toujours suivie dans mes envies et mes choix, qui m'avaient soutenue et aidée, sans jamais rien m'imposer. Votre soutien, votre amour et votre dévotion, sont ma force, et qu'importent les épreuves de la vie, je sais que j'ai toujours votre appui pour les surmonter. Merci d'avoir été mes modèles de vie, ce que je considère comme mes plus belles qualités je les tiens de vous : mon adaptabilité, ma persévérance, mon enthousiasme et mon esprit d'équipe. Je sais que je suis un peu comme un électron libre, toujours à suivre un chemin qui se dessine au fur et à mesure selon mes envies et les opportunités à ma portée. Mais à la fin de la journée, même si je mène ma vie à des centaines de kilomètres, mon cœur reste à la maison. Je suis fière d'être votre fille. Merci Papa. Merci Maman.

Au final, le doctorat n'est qu'un « *bout de papier* » nous permettant d'être l'égal de nos pairs dans le monde de la recherche. A mon sens, la vraie leçon de vie c'est l'expérience vécue en elle-même. En se confrontant à nos difficultés, en surmontant nos échecs et en dépassant nos limites, on se forge l'esprit ; en travaillant en équipe, en sachant demander de l'aide et en apprenant à écouter, on ouvre notre esprit.

A la mémoire de mes grands-pères,

A mes grands-mères,

Mes figures d'abnégation et d'humilité.

A mes parents et à ma sœur,

Soutiens inconditionnels et sources d'inspiration.

Introduction Générale

1. Le contexte environnemental : la transition énergétique

« Most of the global average warming over the past 50 years is *very likely* due to anthropogenic [greenhouse gaz] GHG increases and it is *likely* that **there is a discernible human-induced warming** averaged over each continent (except Antarctica) » (extrait du rapport de synthèse *Climate Changes 2007*, par le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (IPCC))[1].

Il aura suffi de ces quelques lignes, en 2007, pour lier l'Homme au réchauffement climatique et déclencher une médiatisation d'ampleur mondiale. En effet, depuis les années 1970, il y avait des doutes sur les conséquences des activités humaines sur la planète[2] et notamment sur la pollution engendrée.

Les scientifiques observant des phénomènes de réchauffement climatique, l'*Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) a été créé par les Nations Unies pour l'étudier. Ce collectif international d'experts confirme en 2001 le réchauffement climatique, dont l'amplification exponentielle est prédite pour le cours du 21ème siècle[2].

Vient alors la question de la cause de ces phénomènes, qui, après des années de recherches à l'échelle mondiale, est attribuée aux **émissions de gaz à effet de serre**[2] (GES) par le IPCC en 2007[1]. Ces gaz à effet de serre, présents naturellement dans l'atmosphère, sont rejoints par ceux produits en masse par les industries, accentuant l'effet de serre et déréglant le climat (Figure 1)[3]. Pour entraver le réchauffement climatique, deux alternatives : réduire (idéalement stopper) la production des gaz à effet de serre, ou augmenter la consommation de ces gaz.

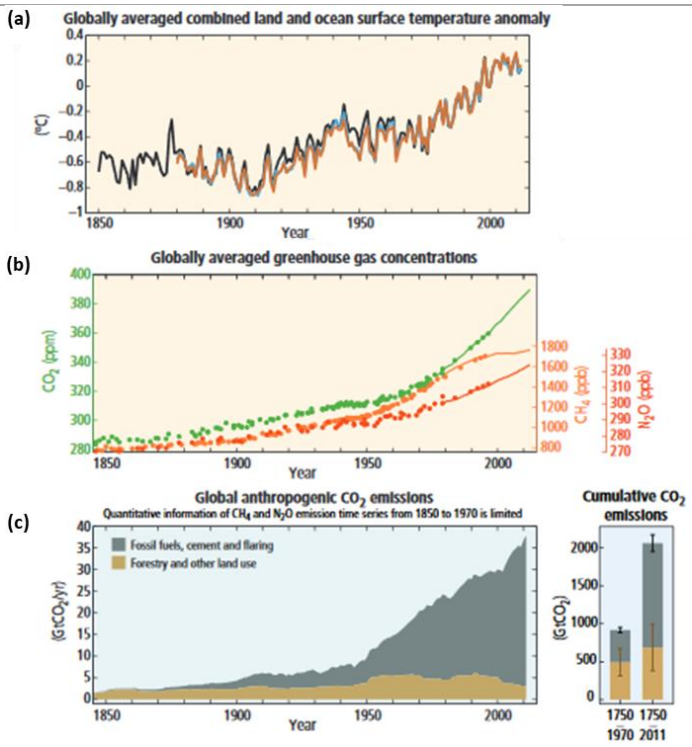


Figure 1 : Observations de l'accélération d'émission de gaz à effet de serre, avec la présentation de (a) l'augmentation progressive de la température moyenne entre 1986 et 2005 ; (b) les concentrations atmosphériques des gaz à effet de serre : CO_2 en vert, CH_4 en orange et N_2O en rouge ; (c) les émissions anthropogéniques de CO_2 (marron et gris).[3]

Un des secteurs majoritairement producteur de GES est **l'industrie du transport**, avec 19,5% en 2014 (Figure 2)[4]. Diverses solutions existent pour réduire la production de ces GES dont des solutions zéro émission (véhicules électriques) et des solutions à émissions réduites (véhicules hybrides, substitution des carburants par des carburants peu carbonés).

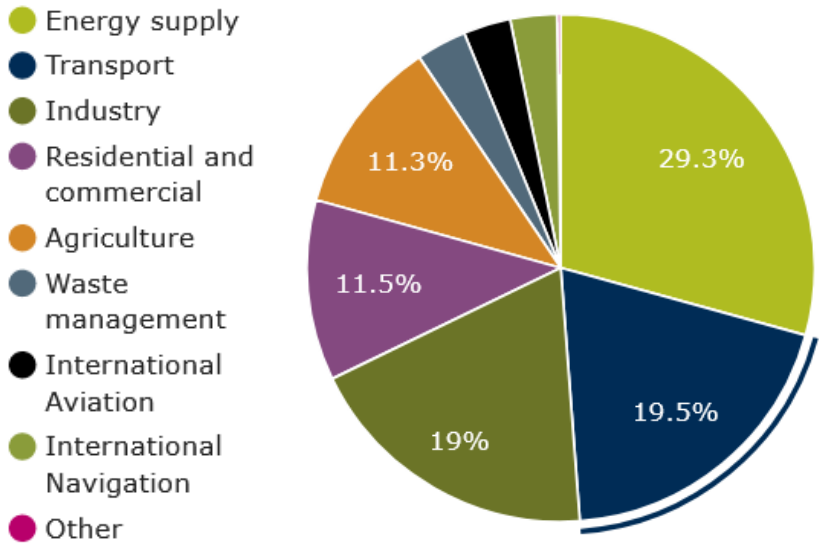


Figure 2 : Répartition des émissions de gaz à effet de serre pour les secteurs majeurs en 2014.

La situation est préoccupante et une mobilisation internationale est nécessaire. Des acteurs politiques s'impliquent et des accords sont effectués à l'échelle mondiale (Protocole de Kyoto en 1997[6], Accord de Copenhague en 2009[5], Accord de Paris en 2015[7]). Le monde semble s'accorder sur le sujet : il faut préserver la planète et impérativement réduire les GES. La **transition énergétique** est amorcée.

Des accords et des lois[8] sont mis en place à l'échelle nationale, continentale et mondiale pour encourager les industriels vers la transition énergétique, notamment dans le secteur du transport. Ces lois prennent différentes formes. Il y a les approches contraignantes pour les constructeurs avec des quotas d'émission de GES, de CO_2 à respecter ou encore des quotas de ventes de véhicules électriques. D'autres approches sont supportrices avec des subventions pour aider les usagers et les constructeurs ou sous la forme de déploiements d'infrastructure de charge.

En France, la loi relative à la transition énergétique et à la croissance verte (article 173), pour le secteur du transport, encourage notamment financièrement le développement d'infrastructures de recharge et des véhicules électriques. Elle permet également la définition de zones de circulation restreintes aux véhicules les moins polluants.

En 2017, lors de la 8ème conférence « *Clean Energy Ministerial* »[9] est lancée la campagne **EV30@30**, accompagnée de **l'initiative EV100** du « *Climate Group* ». Il s'agit d'engagements par les entreprises privées à **l'électrification des transports**. L'alliance Renault-Nissan-Mitsubishi fait partie des signataires avec des objectifs déterminés. Le **groupe Renault** s'engage notamment à développer 12 nouveaux véhicules électriques pour 2022 ainsi qu'à atteindre l'objectif de 20% de ses ventes entièrement électrifiées.

2. L'électrification des transports : les batteries au lithium

Les batteries Li-ion sont aujourd'hui omniprésentes dans notre quotidien et les recherches à l'origine de cette technologie ont été récompensées du prix Nobel de la chimie en 2019 (Goodenough, Whittingham et Yoshino). En effet, la majorité des dispositifs embarqués est aujourd'hui alimentée par des batteries au lithium, y compris les véhicules électriques. Cette technologie, convertissant réversiblement l'énergie chimique en énergie électrique, s'est rapidement démocratisée après sa première commercialisation en 1991 par Sony. Ayant seulement besoin d'une source d'énergie électrique pour se recharger, la batterie Li-ion a de nombreux avantages (Tableau 1) et s'intègre dans la marche vers la transition énergétique, cherchant à abolir l'utilisation des ressources fossiles (charbon, pétrole).

Tableau 1: Avantages et inconvénients des batteries Li-ion.

	Avantages	Inconvénients
Li-ion	- Energie spécifique et densité énergétique élevées - Tension utile élevée - Léger - Faible autodécharge - Longue durée de vie	- Coûteux - Durée de vie affectée par la température - Fragile - Sécurité à mettre en place

Le groupe Renault, quant à lui, développe son premier véhicule électrique en 1992 : la Zoom, ancêtre de la ZOE. Les mesures imposées par l'état français (quota de 5% pour 1999) enjoignent les autres constructeurs français à développer leurs modèles en 1995.

Malgré l'intérêt environnemental et les prouesses technologiques, le véhicule électrique ne s'est pas démocratisé immédiatement. Le caractère nouveau de la technologie et l'usage de matériaux spécifiques, avec la mise en place de protections, rend la technologie coûteuse et moins attrayante pour l'usager.

Fort de l'engouement politique et sociétal pour la transition énergétique et grâce au développement de la technologie Li-ion permettant de meilleures performances et des réductions de coûts, Renault commercialise la ZOE, véhicule 100% électrique, en 2013. Les voitures électriques sont aujourd'hui plus fréquentes dans les rues, avec une constante : leurs batteries au lithium[10].

3. Les batteries Li-ion : les challenges d'aujourd'hui

L'électromobilité est aujourd'hui soumise aux contraintes de la transition énergétique. Tout en voulant substituer le parc automobile thermique rapidement pour enrailler la production des GES, les usagers attendent de cette technologie complètement différente des performances équivalentes voire meilleures. Pour que cette technologie puisse s'imposer face aux véhicules à moteur thermique et être viable économiquement, les véhicules électriques sont contraints sur deux points majeurs :

- La nécessité d'une grande autonomie et une durée de vie longue de la batterie Li-ion (>10 ans) ;
- La possibilité de « faire le plein » (recharge) rapidement.

Certains véhicules à batterie Li-ion proposent des autonomies très alléchantes, mais leur prix limite leur démocratisation.

Afin de répondre à ces problématiques, deux axes de travail sont envisageables : modifier la chimie du matériau afin d'augmenter la densité d'énergie et donc allonger l'autonomie du véhicule, et/ou optimiser les protocoles de charge du véhicule afin de réduire le temps de charge.

Nous nous intéressons dans ces travaux au second cas : **l'optimisation de la charge rapide**.

En effet, il est aujourd'hui connu qu'une charge trop rapide de la batterie engendre des mécanismes dégradants au sein du système, avec notamment le **dépôt de lithium métallique**. Ce phénomène apparaît lors de la charge de la batterie et peut engendrer des pertes irréversibles de capacité, traduite par la diminution de l'autonomie pour un véhicule. Dans certaines conditions, ce dépôt peut mettre en péril l'intégrité de la batterie.

La charge rapide est un facteur influent sur le dépôt de lithium métallique, mais elle n'est pas la seule. La charge à basse température, la composition de l'électrolyte ou encore le vieillissement de la cellule peuvent également être à la source de dépôt de lithium métallique.

Les mécanismes d'apparition de ce phénomène dégradant sont multiples, et dépendent de la chimie, de la géométrie et de l'historique des batteries. De nombreuses études se sont intéressées au dépôt de lithium métallique, avec une grande disparité de techniques. Il est encore difficile aujourd'hui de prédire les conditions d'apparition du dépôt.

La détermination du protocole de charge par le constructeur est donc empirique. Lors des essais en laboratoire, les constructeurs déterminent leur protocole de charge en effectuant des mesures par une **méthode indirecte** par analyse des données électrochimiques (cellules à trois électrodes). Pour diverses raisons explicitées dans ces travaux, la mesure n'est pas extrêmement précise et ne peut s'implémenter dans les cellules commerciales. Des marges de sécurité importantes sont donc appliquées pour la charge, avec des taux de charge limités. Mais ces mesures de protection se font au détriment des performances de la charge : du temps est « perdu ».

Notre objectif ici est de développer une méthode de caractérisation par détection **directe du dépôt** (et donc plus précise) afin de le détecter de manière précoce. Ainsi, par corrélation avec les protocoles de charge, les conditions de dépôt peuvent être déterminées afin de le prévenir. La méthode choisie est la **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)** ***operando***, permettant la charge et décharge d'une cellule au cœur du spectromètre RMN avec détection du mécanisme dégradant en simultané.

La littérature est particulièrement fournie sur le sujet du dépôt de lithium métallique (86 100 résultats pour la recherche des termes « *lithium plating* » sur Google Scholar), montrant le grand intérêt du

sujet et visiblement le manque de réponses. Très peu de publications[11–14] s'intéressent à la caractérisation de ce mécanisme par RMN *operando*. Antérieurement à cette thèse, une étude a été menée permettant la preuve de concept de cette technique. Cette thèse a pour vocation d'apporter sa pierre à l'édifice avec **une caractérisation par RMN *operando* du dépôt par charge rapide et par charge à basse température sur des cellules réalisées avec des matériaux commerciaux**, ce qui n'est pas systématique dans la littérature.

Nous avons choisi d'articuler ce manuscrit en six chapitres. Les deux premiers chapitres présentent les deux thèmes majeurs de ces travaux.

Le **chapitre 1** s'intéresse aux généralités sur les batteries et plus particulièrement, à la théorie succincte sur les batteries Li-ion, complétées par un état-de-l'art que nous avons voulu assez exhaustif sur les mécanismes de dépôt de lithium métallique.

Quant au **chapitre 2**, il présente la technique de caractérisation RMN. De la même façon, un retour rapide est fait sur la théorie et les notions nécessaires à la lecture de ces travaux, complété par l'état-de-l'art sur la caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire des batteries et du dépôt de lithium métallique, avec un intérêt particulier pour les dispositifs proches des conditions commerciales (cellules complètes à base de graphite).

Les trois chapitres suivants explicitent la stratégie mise en place sur le montage expérimental (température, 3 électrodes) pour multiplier les applications de caractérisation par RMN *operando*, ainsi que la méthode et les mesures préliminaires effectuées afin d'optimiser l'acquisition des données et d'affiner l'analyse des données par traitement numérique.

Nous présentons dans le **chapitre 3** le cadre de l'étude à travers la présentation des matériaux utilisés et des challenges impliqués par la caractérisation RMN *operando* des batteries. L'état-de-l'art expérimental au CEMHTI est présenté, avec la description du montage expérimental présent au CEMHTI au début de cette thèse.

Le **chapitre 4** est entièrement dédié aux montages développés au cours de ces travaux.

Le **chapitre 5** est consacré aux mesures préliminaires, à la mise en place du protocole expérimental de mesure et d'analyse. Nous détaillons notamment la stratégie de traitement de données par MATLAB pour une analyse fine des résultats, illustrée par un cas expérimental.

Ces chapitres mènent enfin au chapitre final, présentant les résultats majeurs obtenus par la caractérisation par RMN *operando* de cellules complètes NMC/Graphite à électrodes commerciales. Ainsi, le **chapitre 6** présente en détails trois caractérisations de cellules que nous avons sélectionnées, qui nous permettent de présenter plusieurs mécanismes liés au dépôt de lithium métallique. Ces exemples nous permettent notamment d'analyser l'effet du régime de charge et de la température sur l'électrodéposition de lithium métallique, et de détecter la formation de dendrites.

Pour conclure, nous présenterons les perspectives offertes par ce travail, à la fois pour pousser plus loin l'analyse des conditions de dépôt de lithium au vu des résultats que nous avons déjà. Mais aussi nous proposons un éventail de possibilités d'application pouvant tirer profit du développement expérimental.

4. Références

1. Climate change 2007: the physical science basis: contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. (Cambridge University Press, 2007).
2. Weart, S. R. The Discovery of Global Warming. (2008).
3. Climate change 2014: synthesis report. (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2015).
4. European Environment Agency. Sectoral greenhouse gas emissions by IPCC sector. (2016).
5. Nations Unies. Rapport de la quinzième session de la Conférence des Parties tenue à Copenhague du 7 au 19 décembre 2009. https://unfccc.int/resource/docs/2009/cop15/fre/11a01f.pdf (2010).
6. UNFCCC. Kyoto Protocol Reference Manual. (2008).
7. United Nations. Paris Agreement. (2015).
8. Global EV Outlook 2020. 276 (2020).
9. Clean Energy Ministerial website.
10. Zeng, X. et al. Commercialization of Lithium Battery Technologies for Electric Vehicles. Adv. Energy Mater. **9**, 1900161 (2019).
11. Bhattacharyya, R. et al. In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries. Nat. Mater. **9**, 504–510 (2010).
12. Arai, J. & Nakahigashi, R. Study of Li Metal Deposition in Lithium Ion Battery during Low-Temperature Cycle Using In Situ Solid-State 7Li Nuclear Magnetic Resonance. J. Electrochem. Soc. **164**, A3403 (2017).
13. Gotoh, K. et al. In situ 7 Li nuclear magnetic resonance study of the relaxation effect in practical lithium ion batteries. Carbon **79**, 380–387 (2014).
14. Ilott, A. J., Mohammadi, M., Chang, H. J., Grey, C. P. & Jerschow, A. Real-time 3D imaging of microstructure growth in battery cells using indirect MRI. Proc. Natl. Acad. Sci. **113**, 10779–10784 (2016).

Sommaire

Chapitre 1. La technologie Li-ion et le dépôt de lithium métallique

1. Introduction……25

1. 1. La conversion d'énergie chimique en énergie électrique, les réactions électrochimiques réversibles des batteries……25

2. La technologie lithium-ion……29

2. 1. Les composants du cœur électrochimique de la batterie……29

2. 2. L'emballage et le design des batteries en pratique……32

2. 3. Les mécanismes de vieillissement des batteries Lithium-ion……35

3. La caractérisation électrochimique des performances d'une batterie NMC/Graphite……41

3. 1. La programmation du cyclage……41

3. 2. L'analyse des données……43

4. Le dépôt de lithium métallique……45

4. 1. L'électrodéposition……45

4. 2. La morphologie du dépôt……45

4. 3. Un dépôt (ir)réversible ? ……46

4. 4. Les conditions de dépôt en équations……49

4. 5. Les zones à fort risque d'électrodéposition du lithium……51

4. 6. L'influence sur la morphologie des dendrites……52

4. 7. Les facteurs influençant le dépôt du lithium sur le graphite……58

4. 8. Conclusions……65

5. L'étude du dépôt de lithium métallique……67

5. 1. Définitions……67

5. 2. Caractérisations *in situ* du dépôt de lithium métallique……67

6. Conclusions……70

7. Références……71

Chapitre 2. La Résonance Magnétique Nucléaire

1. Introduction……83

2. La Résonance Magnétique Nucléaire en théorie……84

2. 1. Le spin et le moment magnétique nucléaires……84

2. 2. L'interaction Zeeman (spin nucléaire) avec fort champ magnétique……85

2. 3. Le principe de la Résonance Magnétique Nucléaire……85

2. 4. Les interactions modifiant la fréquence de résonance……89

2. 5. Le cas des métaux, illustré par le lithium métal……90

3. La Résonance Magnétique Nucléaire des solides en pratique……94

3. 1. L'appareillage……93

3. 2. L'optimisation du montage……98

4. La caractérisation du dépôt de lithium métallique par Résonance Magnétique Nucléaire *ex situ* ……100

4. 1. La Résonance Magnétique Nucléaire, pourquoi un bon outil ? ……100

4. 2. La Résonance Magnétique Nucléaire du lithium métallique……100

4. 3. La Résonance Magnétique Nucléaire du graphite lithié……103

5. Le dépôt de lithium métallique et la RMN *in situ* de cellules électrochimiques……106

5. 1. Les demi-cellules Li/Graphite……106

5. 2. Les cellules complètes à base de graphite……106

5. 3. Nos conclusions sur la caractérisation du dépôt de lithium métallique par Résonance Magnétique Nucléaire *in situ*……114

6. Les objectifs de la thèse……116

7. Références……117

Chapitre 3. Le cadre de l'étude et l'état-de-l'art expérimental

1. Introduction……125
2. La présentation des matériaux……126
2. 1. Les matériaux d'électrode négative……126
2. 2. Les matériaux d'électrode positive……128
2. 3. Le séparateur et l'électrolyte……129
2. 4. Le protocole de préparation et d'assemblage des cellules……130
3. L'électrochimie : les protocoles de charge……131
3. 1. La détermination des paramètres de charge……131
3. 2. La caractérisation du graphite en demi-cellule Li/Graphite……132
3. 3. Les cellules complètes NMC/Graphite……134
3. 4. La formation et la capacité expérimentale……135
4. Les challenges des expériences RMN *operando* sur une batterie……136
4. 1. Les contraintes électrochimiques……136
4. 2. Les contraintes RMN……136
4. 3. L'établissement d'un cahier des charges pour la RMN *operando* au laboratoire……137
5. Le montage *in situ* développé antérieurement à cette étude au laboratoire……140
5. 1. La cellule RMN et la bobine RF……141
5. 2. La sonde de diffusion et le câble *in situ*……142
5. 3. La connexion au galvanostat……143
5. 4. L'atténuation du bruit sur les spectres……147
5. 5. La synchronisation des données……147
6. Conclusions……148
7. Références……149

Chapitre 4. Le développement du montage expérimental

1. Introduction……157

2. Le couplage électrochimie/RMN en caractérisation *operando*……158

2. 1. La problématique……158

2. 2. Le bruit électrique……160

2. 3. L'induction de bruit dans le montage RMN *operando* de batteries Li-ion……162

3. Le circuit électrique : de la cellule électrochimique au galvanostat……164

3. 1. Le montage initial……164

3. 2. Le choix d'un nouveau câble blindé *in situ*……164

3. 3. Le blindage des câbles……163

3. 4. La connexion de la cellule électrochimique au câble *in situ* HDMI dans la sonde……168

3. 5. Les problématiques de la chaine électrique : câble *in situ* – filtre – galvanostat……169

3. 6. Le boîtier : une connexion câble *in situ* – filtre – galvanostat efficace et pratique……171

4. Le développement d'un montage *in situ* à 3 électrodes……175

4. 1. Le principe des cellules à 3 électrodes……175

4. 2. La différence de potentiels par rapport à l'électrode de référence……176

4. 3. Les couples redox de référence dans la littérature……177

4. 4. L'emplacement de l'électrode de référence selon la géométrie dans la littérature…178

4. 5. La modification de la cellule Kel-F RMN……181

4. 6. Le montage RMN *operando* à 3 électrodes……183

5. Le développement d'un montage *in situ* pour les basses températures……187

5. 1. Le choix de la sonde……187

5. 2. Les *pouch cells* RMN : modifications pour expériences *operando* (sonde SOL5)……190

5. 3. Les modifications pour expériences *operando* sur cellules Kel-F RMN (sonde SOL5)……195

6. Conclusion sur les montages développés……199

6. 1. Le montage diffusion modifié, la caractérisation par RMN compatible à l'imagerie……..200

6. 2. Le montage diffusion commercial, la caractérisation par RMN compatible à l'imagerie et la température……200

6. 3. Le montage SOL5, la caractérisation par RMN compatible à la basse température…201

7. Conclusions……203

8. Références……..204

Chapitre 5. Les caractérisations *ex situ* et la mise en place du protocole

1. Introduction……211

2. La caractérisation électrochimique……212

2. 1. L'effet de la géométrie lors du cyclage……212

2. 2. L'effet de la pression lors du cyclage……213

2. 3. Nos conclusions……215

3. La caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire ^{7}Li *ex situ*……216

3. 1. L'acquisition des données RMN ^{7}Li *ex situ*……216

3. 2. La détection des composés de l'électrode positive……218

3. 3. Le graphite lithié……218

3. 4. Le lithium métal……221

4. L'optimisation de l'acquisition et du traitement du signal pour une caractérisation du dépôt de lithium métallique par RMN operando……227

4. 1. L'optimisation des paramètres d'acquisition……227

4. 2. Le traitement de données……230

5. La corrélation des données électrochimiques et spectroscopiques : l'exemple de l'analyse d'une cellule fonctionnelle……233

5. 1. L'électrochimie : acquisition et exportation des données……233

5. 2. La RMN : acquisition, traitement de données et exportation……233

5. 3. La corrélation des données électrochimiques et RMN via MATLAB®……236

5. 4. L'analyse de la cellule LA_047……246

6. Conclusions……247

7. Références……249

Chapitre 6. La caractérisation du lithium métallique par Résonance Magnétique Nucléaire *operando*

1. Introduction : la limite de détection……255
1. 1. Le choix de la limite de détection……255
1. 2. Les rappels sur les pertes de capacité : réversibles et irréversibles……258
2. L'effet du régime de charge et le lithium mort……260
2. 1. L'analyse des données électrochimiques……260
2. 2. La corrélation de l'électrochimie avec les données RMN……264
2. 3. Conclusions et hypothèses de mécanismes……273
3. La formation de dendrites et les réactions chimiques du dépôt……276
3. 1. Les données électrochimiques……276
3. 2. La corrélation de l'électrochimie avec les données RMN……283
3. 3. Conclusions et hypothèses de mécanismes……298
4. L'effet de la basse température……300
4. 1. Les données électrochimiques……300
4. 2. Les spectres RMN à 0°C……305
4. 3. La corrélation de l'électrochimie avec les données RMN……305
4. 4. Conclusions et hypothèses de mécanismes……309
5. Corrélations et conclusions……311
6. Références……312

Conclusion générale & Perspectives.....313

Annexe 1 : Les compléments d'information sur le traitement de données sous MATLAB.....319

Annexe 2 : Les cellules au traitement en cours de finalisation.....331

Chapitre 1. La technologie Li-ion et le dépôt de lithium métallique

Chapitre 1. La technologie Li-ion et le dépôt de lithium métallique

1. Introduction 25

1. 1. La conversion d'énergie chimique en énergie électrique, les réactions électrochimiques réversibles des batteries 25

1. 2. Les couples redox, les demi-réactions et la notion de potentiel 26

1. 3. Les générateurs secondaires : les réactions d'oxydoréduction 27

2. La technologie lithium-ion 29

2. 1. Les composants du cœur électrochimique de la batterie 29

2. 1. 1. Les électrodes et les collecteurs de courant 29

2. 1. 2. L'électrolyte et le séparateur 29

2. 1. 3. Le principe de fonctionnement pour une cellule NMC/Graphite 30

2. 1. 4. La lithiation du graphite 31

2. 2. L'emballage et le design des batteries en pratique 32

2. 2. 1. La pile bouton ou « *coin cell* » 32

2. 2. 2. La cellule type swagelok 32

2. 2. 3. La cellule prismatique 33

2. 2. 4. Le « *Pouch cell* » 33

2. 2. 5. Des géométries différentes, pour quoi faire ? 34

2. 2. 6. Le pack batterie : l'exemple de la Renault ZOE 34

2. 3. Les mécanismes de vieillissement des batteries Lithium-ion 35

2. 3. 1. La dégradation de l'électrolyte 36

2. 3. 2. La dégradation à l'électrode positive 36

2. 3. 3. La dégradation à l'électrode négative 36

2. 3. 4. Les dégradations de la cellule liées à l'état de charge et à la température 39

3. La caractérisation électrochimique des performances d'une batterie NMC/Graphite 41

3. 1. La programmation du cyclage 41

3. 1. 1. Le cycle électrochimique 41

3. 1. 2. Les notions de capacité 42

3. 1. 3. La formation d'une cellule : la détermination de la capacité expérimentale 43
3. 1. 4. L'équilibrage ou rapport N/P 43
3. 1. 5. Le régime de charge 43
3. 2. L'analyse des données 43
3. 2. 1. L'état de charge 43
3. 2. 2. L'efficacité coulombique 43
3. 2. 3. L'autodécharge 44
4. Le dépôt de lithium métallique 45
4. 1. L'électrodéposition 45
4. 2. La morphologie du dépôt 45
4. 3. Un dépôt (ir)réversible ? 46
4. 3. 1. L'électrodissolution ou « *stripping* » 47
4. 3. 2. La réaction chimique avec le graphite : la relaxation chimique 47
4. 3. 3. La formation de SEI : perte de lithium actif électrochimiquement 48
4. 3. 4. La croissance de dendrites : risque de court-circuit et sécurité altérée 48
4. 3. 5. La perte de contact électrique : le lithium mort 49
4. 4. Les conditions de dépôt en équations 49
4. 5. Les zones à fort risque d'électrodéposition du lithium 51
4. 5. 1. L'effet du gradient de concentration de l'électrolyte : localisation à l'interface graphite/séparateur 51
4. 5. 2. Les effets de bords 52
4. 6. L'influence sur la morphologie des dendrites 52
4. 6. 1. Mécanisme lié à la passivation (SEI) 52
4. 6. 2. Mécanisme lié à l'électrolyte 54
4. 6. 3. Mécanisme complexe lié à un savant mélange de plusieurs facteurs 56
4. 6. 4. Conclusions 57
4. 7. Les facteurs influençant le dépôt du lithium sur le graphite 58
4. 7. 1. La surlithiation 58
4. 7. 2. Les hauts régimes de charge 59
4. 7. 3. Les basses températures 60
4. 7. 4. Les états de charge 63
4. 7. 5. Les défauts locaux 63
4. 7. 6. La composition de l'électrolyte 64
4. 7. 7. Le vieillissement de la cellule 65
4. 8. Conclusions 65
5. L'étude du dépôt de lithium métallique 67

5. 1. Définitions 67
5. 2. Caractérisations *in situ* du dépôt de lithium métallique 67
6. Conclusions 70
7. Références 71

1. Introduction

Le stockage de l'énergie est aujourd'hui indispensable à notre mode de vie. Une calculatrice, un téléphone mobile, une perceuse sans fil, un ordinateur portable. Cette liste d'exemples, non exhaustive, a pour dénominateur commun la nécessité d'une source d'énergie électrique pour son bon fonctionnement. La démocratisation de ces technologies « portatives » a été possible grâce au développement de dispositifs de stockage de l'énergie, appelés accumulateurs ou cellules électrochimiques. Nous allons rapidement balayer ici la théorie permettant le fonctionnement d'une batterie.

1. 1. La conversion d'énergie chimique en énergie électrique, les réactions électrochimiques réversibles des batteries

Un **accumulateur** stocke une énergie pour la restituer au moment où l'on en a besoin. Il est question de générateurs électrochimiques primaires, couramment appelés **piles**, lorsque leur énergie est emmagasinée sous forme chimique et qu'ils la restituent sous forme électrique. Les générateurs secondaires, également nommés batteries, quant à eux, ont la faculté de convertir une énergie électrique en énergie chimique pour la stocker puis d'effectuer cette conversion de manière réversible. Ils sont au cœur de cette étude.

Le fonctionnement d'un accumulateur électrochimique se base donc sur la conversion d'énergie chimique en électrique, et inversement. Ces transformations sont effectuées par des réactions électrochimiques, dites d'oxydoréduction, impliquant des transferts d'électrons entre les matériaux des électrodes, et éventuellement des échanges ioniques.

Afin de comparer des technologies de batteries différentes, il est d'usage de regarder leur **énergie spécifique massique ou volumique** exprimée en $Wh \cdot kg^{-1}$ et $Wh \cdot L^{-1}$ respectivement, reflet de leur autonomie, et leur **puissance spécifique massique ou volumique** exprimée en $W \cdot kg^{-1}$ et $W \cdot L^{-1}$ respectivement, traduisant l'accélération qu'elles peuvent fournir.

La batterie idéale a une forte énergie combinée à une grande puissance. Dans la réalité, les batteries ont des énergies plutôt grandes mais de faibles puissances alors que les supercondensateurs (accumulateur d'énergie sous forme électrostatique) ont de fortes puissances pour de faibles énergies.

$$E\ [Wh \cdot kg^{-1}] = \frac{1}{m_{MA}\ [kg] \cdot t_{charge}[h]} \times \int Q(t)\ [mAh] \cdot U(t)[V] \cdot dt[h] \qquad (1)$$

$$P\ [W \cdot kg^{-1}] = \frac{dE\ [Wh \cdot kg^{-1}]}{dt\ [h]} \qquad (2)$$

Le diagramme de Ragone (Figure 1) est extrêmement répandu dans la communauté des électrochimistes afin de comparer les technologies de batteries. L'idéal est de tendre vers des technologies combinant haute puissance et haute énergie afin d'avoir une grande autonomie et un bon potentiel d'accélération ou une bonne vitesse de charge. Des compromis sont faits pour obtenir des batteries Li-ion avec de bonnes puissances et des autonomies relativement grandes.

La première batterie Li-ion commercialisée a été faite par Sony en 1991, révolutionnant les technologies de l'époque en proposant une densité d'énergie bien plus élevée. Nous nous intéressons exclusivement aux batteries Li-ion, et nous ne présenterons ici que des exemples liés à cette technologie au cœur de notre étude.

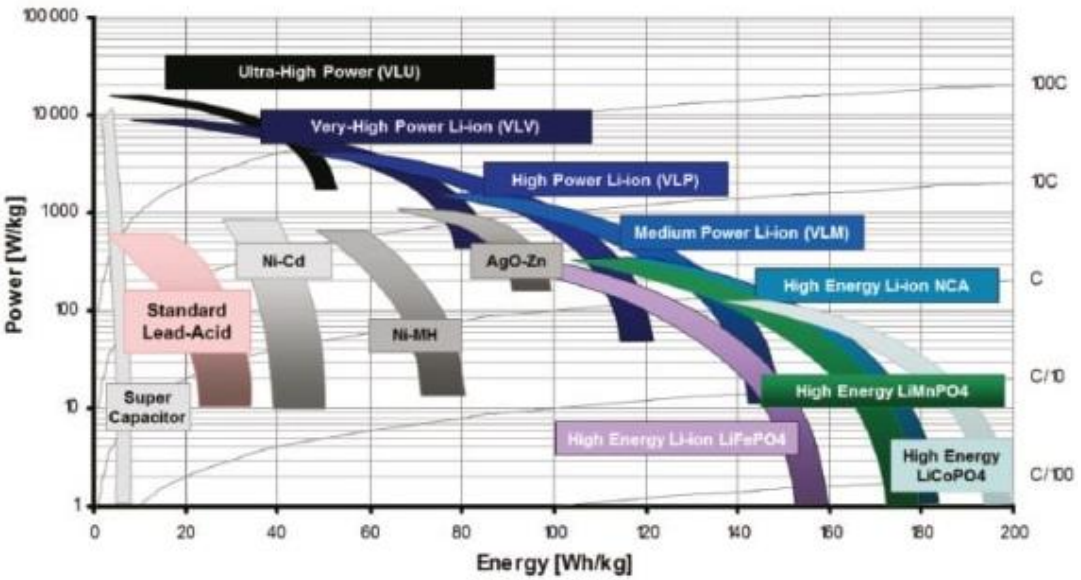


Figure 1 : Diagramme de Ragone représentant la puissance spécifique massique en fonction de l'énergie spécifique massique pour différents dispositifs de stockage de l'énergie électrochimique.[1]

1. 2. Les couples redox, les demi-réactions et la notion de potentiel

Les demi-réactions d'oxydo-réduction permettent de décrire la production ou l'utilisation d'électrons par un réactif, respectivement par oxydation ou réduction. Les réactifs perdant leurs électrons sont appelés les oxydants et ceux en gagnant les réducteurs.

$$A \cdot Ox + n \cdot e^- \rightleftharpoons B \cdot Red \qquad (3)$$

De gauche à droite, on décrit la réduction de Ox en Red, et de droite à gauche l'oxydation de Red en Ox. Ces espèces forment alors un **couple oxydant-réducteur, dit redox**.

L'équation de Nernst donne le potentiel (de Nernst) d'un couple redox, soit pour l'exemple ci-dessus :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \qquad (4)$$

Avec E^0le potentiel standard ; R la constante des gaz parfaits ; T la température ; F la constante de Faraday ; n le nombre d'électrons échangés ; $[Ox]^a$ et $[Red]^b$ les activités des produits et des réactifs de la réaction, pondérées par les coefficients stœchiométriques a et b.

Les matériaux actifs utilisés dans l'électrode définissent son potentiel. Pour prédire approximativement les potentiels qui vont être obtenus, on utilise souvent le potentiel standard E^0. C'est le potentiel obtenu en se plaçant dans des conditions qui donnent des activités égales à 1, dites standard : pression 1 atm, température 25°C.

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \ln(1) \qquad (5)$$

Un potentiel ne peut pas être mesuré de façon absolue. Les potentiels sont donc définis par mesure de la tension face à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Pour le couple ion lithium/lithium métal dans les conditions standard, il vaut -3,04 V (vs ENH). Dans le monde des batteries au lithium, le potentiel est généralement rapporté par rapport à celui du couple Li^+/Li (le plus bas existant, ce qui donne des potentiels toujours positifs, plus faciles à manipuler, avec une activité de Li^+ à peu près égale à 1 si $[Li^+]$ =1 M). Les valeurs sont ainsi décalées de 3,04 V par rapport à l'échelle standard. Sur la Figure 2, nous pouvons retrouver les potentiels standards de réduction E^0 de certains matériaux utilisés pour les batteries Li-ion[2].

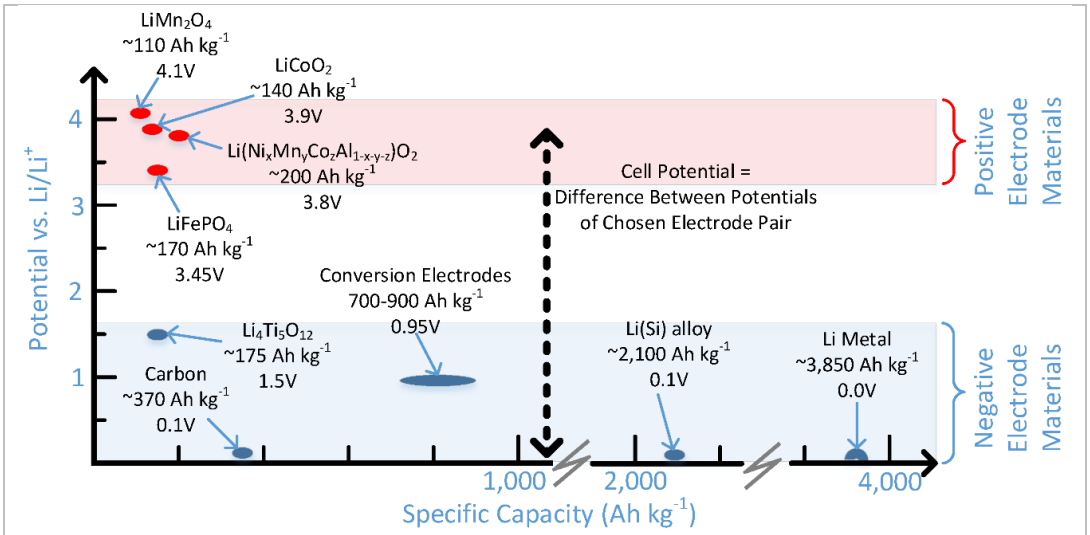


Figure 2 : Exemple de potentiels standards pour des matériaux d'électrode de batteries Li-ion (figure extraite de l'article de Miao et al[2]*).*

1. 3. Les générateurs secondaires : les réactions d'oxydoréduction

Les générateurs électrochimiques fonctionnent en utilisant un oxydant et un réducteur dont la réaction d'oxydo-réduction est favorisée thermodynamiquement. Mis en contact, ils échangeraient leurs électrons pour se réduire et s'oxyder, respectivement. En imposant l'échange des électrons par un circuit externe, on obtient un générateur. En pratique, ceci est réalisé en ne mettant pas les deux électrodes en contact physique de telle sorte qu'elles ne puissent pas échanger directement leurs électrons. L'équilibration des charges est effectuée par des ions via un électrolyte.

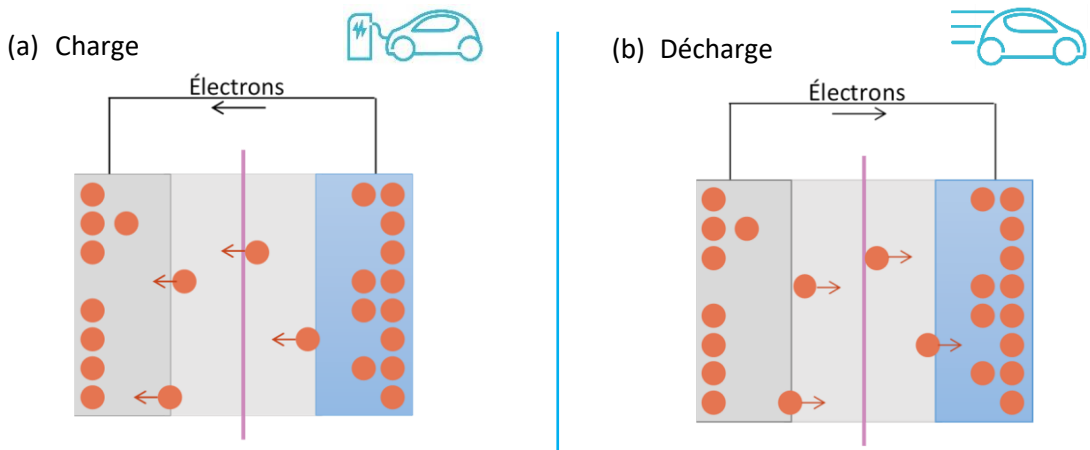
Lors de l'utilisation de la batterie (décharge), deux réactions électrochimiques se déroulent simultanément : une oxydation à l'électrode négative et une réduction à l'électrode positive. L'électrode négative est oxydée, libérant des électrons (et dans certains cas des cations). L'électrode positive, quant à elle, récupère ces électrons et cations pour se réduire. Le flux d'ions s'opère au sein de l'électrolyte, tandis que les électrons sont captés par les collecteurs de courant métalliques et échangés via le circuit externe. Cette réaction d'oxydoréduction est favorisée thermodynamiquement et se réalise dès que les électrodes sont connectées électriquement. Il est alors question de décharge (Figure 3b).

Réciproquement, lors de la charge de la batterie, on fournit de l'énergie sous forme de courant pour que les réactions inverses (non favorisées thermodynamiquement) se produisent. La réduction s'opère à l'électrode négative et l'oxydation à l'électrode positive. Cette conversion en énergie chimique nécessite une source d'énergie électrique qui provoque la migration des électrons. Le courant est fourni par un générateur extérieur à la cellule, il s'agit de la charge (Figure 3a).

L'électrode où a lieu la réduction est appelée cathode, celle accueillant l'oxydation, anode. Ces dénominations ne peuvent être associées à une électrode en particulier dans le cas des batteries, car elles sont dépendantes de la charge ou décharge. Il est cependant courant de trouver dans la littérature le terme cathode pour électrode positive et anode pour électrode négative (ce qui est valable en charge).

Dans le commerce, les batteries sont définies par une tension, exprimée en volts. La **tension de la cellule** (E_{cell}), également appelée **force électromotrice** ($f.e.m.$), correspond à la différence de potentiel entre les deux électrodes.

$$E_{cell} = E_+ - E_- \qquad (6)$$



$$Red_1 \rightarrow Ox_1 + n \cdot Li^+ + n \cdot e^-$$
$$Ox_2 + n \cdot Li^+ + n \cdot e^- \rightarrow Red_2$$
$$\boldsymbol{Red_1 + Ox_2 \rightarrow Ox_1 + Red_2}$$

$$Ox_1 + n \cdot Li^+ + n \cdot e^- \rightarrow Red_1$$
$$Red_2 \rightarrow Ox_2 + n \cdot Li^+ + n \cdot e^-$$
$$\boldsymbol{Ox_1 + Red_2 \rightarrow Red_1 + Ox_2}$$

Figure 3 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique : (a) lors de la charge, (b) lors de la décharge.

En réalité, la tension de fonctionnement mesurée est impactée par diverses pertes, dont un terme lié à la circulation du courant électrique produisant une chute ohmique et responsable de l'effet Joule. En effet, en imposant un courant à la cellule, la migration des ions au sein du dispositif est forcée pour compenser les charges. La **résistance interne** R_i est l'opposition à ce flux électronique provenant de la cellule, soit la somme des résistances ioniques et électroniques des différents composants.[3,4]

Idéalement, la valeur de résistance d'une batterie devrait être de $0\ \Omega$, ainsi il n'y aurait aucune chute de potentiel due à des pertes ohmiques pendant le fonctionnement de la cellule. La valeur de cette résistance est dépendante des matériaux d'électrode, du type de séparateur et de l'électrolyte utilisés, mais également de la pression appliquée et de la température de cellule.

La **polarisation** *P* est une donnée mesurable expérimentalement, elle exprime la variation du potentiel d'électrode due au passage d'un courant, quelle qu'en soit la nature.

Souvent, la cinétique de transfert de charge (réaction à l'électrode) est limitante et contrôle la polarisation. Dans ce cas la **surtension**, concept légèrement différent, intervient pour calculer le courant de réduction/oxydation (loi de Butler Volmer) : c'est la variation entre le potentiel d'électrode et la valeur du potentiel thermodynamique calculé pour cette réaction. Elle implique l'apport supplémentaire d'énergie au système pour compenser la cinétique ralentie du transfert de charge.

La cinétique du transfert de charge n'est pas nécessairement limitante dans le cas des batteries : il peut aussi y avoir limitation par la diffusion dans l'électrolyte (qui n'a pas de sel support) ou dans l'électrode.

$$E_{cell} - E_{cell,OCV} = \sum(\eta_c - \eta_a) - i \cdot R_i \qquad (7)$$

Avec η_c la polarisation à la cathode, η_a la polarisation à l'anode, contenant les contributions de toutes les sources de polarisation possibles ; R_i la résistance interne.[3]

2. La technologie lithium-ion

De nos jours, les technologies de batteries présentent une grande variété avec leurs avantages et inconvénients. Pour ne citer que quelques exemples non exhaustifs, sont utilisés dans le commerce des batteries au plomb (véhicules thermiques), au nickel (véhicules hybrides) ou au lithium (véhicules hybrides ou électriques). Nous nous intéressons ici à la technologie au lithium, et plus particulièrement aux batteries Li-ion destinées à un usage pour les véhicules électriques, par l'exemple d'un système démocratisé aujourd'hui impliquant un oxyde de nickel, manganèse et cobalt (NMC), et du graphite.

2. 1. Les composants du cœur électrochimique de la batterie

Pour qu'une batterie soit fonctionnelle, il est nécessaire d'avoir deux électrodes, un électrolyte, un séparateur et les connectiques au circuit électrique.

2. 1. 1. Les électrodes et les collecteurs de courant

Pour fabriquer une électrode, il faut de la **matière active**, un liant, un solvant et des additifs pour améliorer les performances. La matière active correspond au matériau effectuant la réaction d'oxydo-réduction, tels que le graphite ou un oxyde de métaux de transition. Le **liant** permet d'apporter de la cohésion entre les particules de matière active (par ex. le polyfluorure de vinylidène, PVDF). Un des additifs couramment utilisé est le **noir de carbone**, améliorant la conductivité électronique du matériau. En dispersant ces divers éléments de façon homogène dans un solvant, une encre est obtenue. Cette encre est enduite sur le collecteur de courant, habituellement une feuille de cuivre ou d'aluminium. Elle constituera l'électrode après évaporation du solvant.

Pour la technologie Li-ion, il existe aujourd'hui énormément de matériaux. Les plus couramment utilisées en électrode positive sont les oxydes lithiés à base de cobalt (LCO), de fer (LFP), de manganèse (LMO), de nickel (NCA), ou d'hybrides (NMC). Pour ce qui est de l'électrode négative, la plus commune est le graphite, mais nous pouvons également trouver des oxydes à base de titane (LTO) ou des hybrides à base de graphite et de silicium (SiC).

2. 1. 2. L'électrolyte et le séparateur

Les électrodes sont plongées dans un **électrolyte** constitué d'un sel dissout dans un solvant organique. Pour les batteries, le sel est choisi pour transporter les charges. Dans le cas des batteries Li-ion, il s'agit du $LiPF_6$, libérant du Li^+, lequel participe également aux réactions redox. Un **séparateur** est glissé entre les deux électrodes, assurant le double rôle de conducteur ionique et d'isolant électrique.

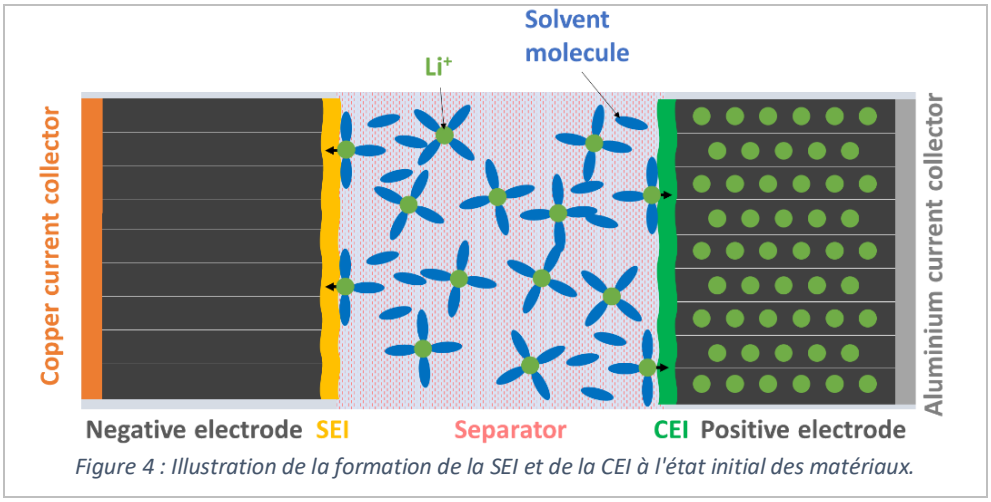


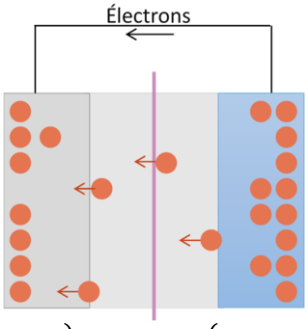
Figure 4 : Illustration de la formation de la SEI et de la CEI à l'état initial des matériaux.

Lorsque les matériaux d'électrode, à l'état initial, sont mis en contact avec l'électrolyte lors de l'assemblement de la cellule, il y a des réactions chimiques spontanées qui ont lieu aux interfaces. Il s'agit de réactions induites par le contact avec un liquide organique, entrainant la passivation de la surface des matériaux, par formation d'oxydes et/ou d'hydroxydes et/ou de sels. Cette couche passivante est appelée « Solid Electrolyte Interface » (SEI)[5] pour la négative et « Cathode Electrolyte Interface » (CEI)[6,7] pour la positive (Figure 4).

2. 1. 3. Le principe de fonctionnement pour une cellule NMC/Graphite

Dans la suite, nous prenons l'exemple d'une cellule complète constituée d'une électrode de graphite face à une électrode composée d'un oxyde lithié de nickel, manganèse et cobalt (NMC), le tout imbibé d'un électrolyte standard à base d'ions lithium (généralement 1M $LiPF_6$ dans un solvant organique mixte de carbonates d'éthylène (EC), de carbonates de diméthyle (DMC) et/ou de carbonates de diéthylène (DEC)). Les réactions correspondantes sont présentées en Figure 5.

(a) Charge

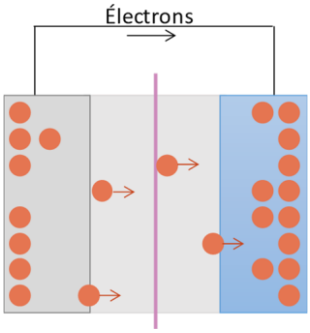


Électrode positive : $\mathrm{Li(Ni_xMn_yCo_{1-x-y})O_2} \rightarrow \mathrm{Li_{1-k}(Ni_xMn_yCo_{1-x-y})O_2} + \mathrm{k}Li^+ + ke^-$

Électrode négative : $C_6 + Li^+ + e^- \rightarrow \mathrm{LiC_6}$

Réaction complète : $\mathbf{Li(Ni_xMn_yCo_{1-x-y})O_2 + C_6 \rightarrow Li_{1-k}(Ni_xMn_yCo_{1-x-y})\,O_2 + Li_kC_6}$

(b) Décharge



Électrode positive : $Li_{1-k}\mathrm{(Ni_xMn_yCo_{1-x-y})O_2} + \mathrm{k}Li^+ + \mathrm{k}e^- \rightarrow \mathrm{Li(Ni_xMn_yCo_{1-x-y})O_2}$

Électrode négative : $\mathrm{LiC_6} \rightarrow C_6 + Li^+ + e^-$

Réaction complète : $Li_{1-k}\mathbf{(Ni_xMn_yCo_{1-x-y})O_2 + Li_kC_6 \rightarrow Li(Ni_xMn_yCo_{1-x-y})O_2 + C_6}$

Figure 5 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique NMC/Graphite : (a) lors de la charge, (b) lors de la décharge.

2. 1. 4. La lithiation du graphite

Une électrode négative entièrement lithiée dans une batterie, équivaut à un état chargé de la cellule. Dans le cas du graphite, il est possible de suivre les étapes de lithiation via une observation visuelle *ex situ* de l'électrode, puisque le graphite lithié a la particularité de se colorer différemment selon les stades de lithiation, comme observable sur la Figure 7[8–10]. L'intercalation des ions Li^+ dans le graphite survient pour un potentiel entre 200 et 65 mV vs Li/Li^+[9].

La Figure 6 reprend le profil du potentiel de l'électrode de graphite vs Li/Li^+ en y faisant correspondre les stades de lithiation ainsi que le code couleur[8]. Au début de la charge, l'électrode est en stade IV et complètement grise. Elle prend une teinte bleutée en passant au stade III. Passant par une transition violette, elle a une teinte rouge au stade II. Pour finir le stade complètement lithié (stade I) est doré.

En termes de formule chimique, le stade I correspond au LiC_6, le stade II au LiC_{12} et le stade III au LiC_{18}. Le stade IV correspond à des phases très peu lithiées et leur dénomination est controversée dans la communauté électrochimiste.

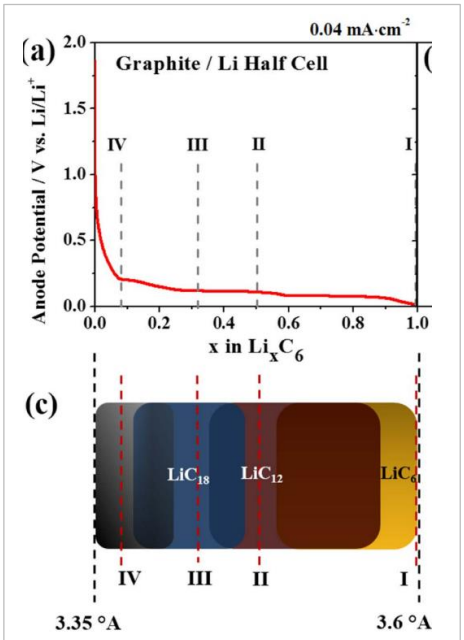


Figure 6 : Formation des stades du graphite (en haut) potentiel de charge de la cellule vs Li/Li^+ ; (en bas) changements de couleur observés lors de la lithiation (figure modifiée originellement extraite d'un article de Shellikeri et al*[42]).*

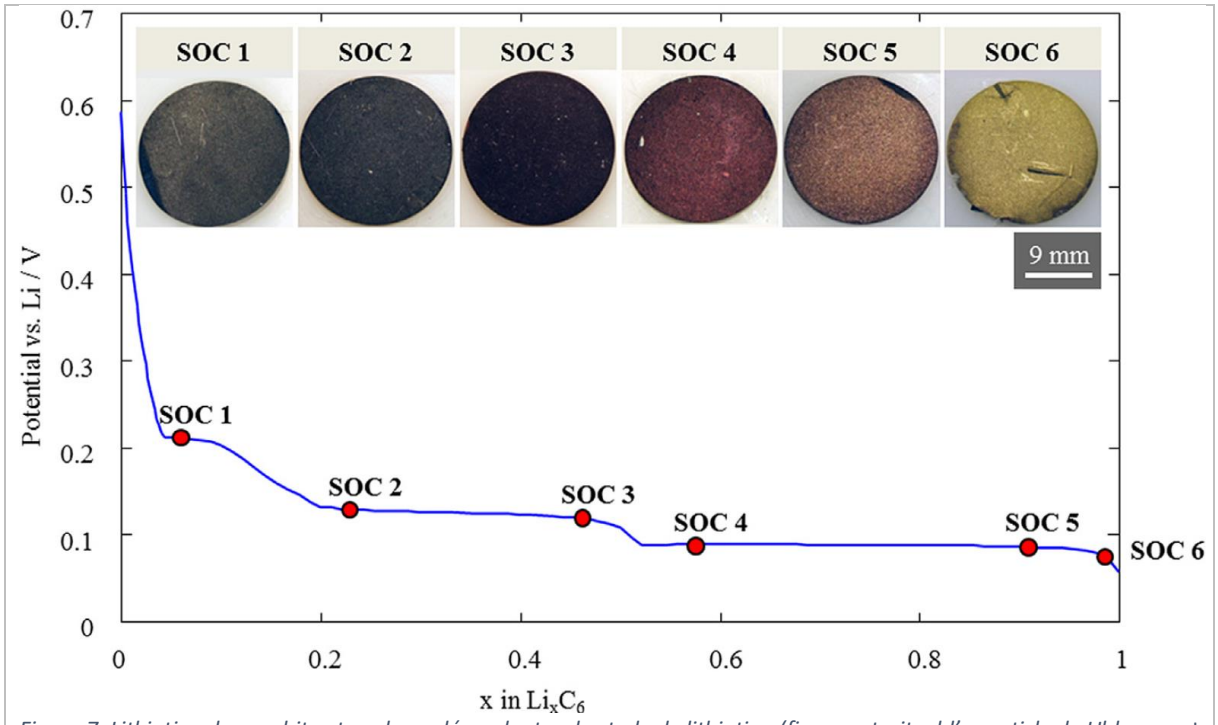


Figure 7: Lithiation du graphite et couleurs dépendantes du stade de lithiation (figure extraite dd'un article de Uhlmann et al*[11]).*

2. 2. L'emballage et le design des batteries en pratique

Les cellules électrochimiques se trouvent sous plusieurs formes, qu'elles soient commerciales ou expérimentales.

Les cellules expérimentales sont généralement adaptées pour être testées à petite échelle, par exemple, pour les tests de nouveaux matériaux. Mais elles permettent également de répondre aux contraintes imposées par les appareils de mesure. Une fois les tests validés à l'échelle du laboratoire, des prototypes sont assemblés et testés. Lorsque tout est validé, l'industrialisation peut être lancée.

Les cellules commerciales ont généralement été optimisées par les industriels afin d'être au plus proche d'une utilisation optimale en fonction de l'application, tout en ayant un processus de fabrication le plus simple et le moins coûteux possible. L'objectif étant d'avoir une énergie disponible maximale pour une masse et/ou un volume minimaux, alors repensés pour supprimer tous les volumes morts et optimiser au maximum l'espace disponible dans le pack batterie, mais également à l'échelle du véhicule, puisqu'alléger la masse globale revient à utiliser moins d'énergie pour le mettre en mouvement.

Nous allons ici présenter quelques exemples de géométrie de cellules électrochimiques, dont certaines seront réutilisées par la suite.

2. 2. 1. La pile bouton ou « *coin cell* »

Ce format de cellules, que vous retrouvez dans vos montres ou les calculatrices, est également utilisé en recherche pour notamment tester en petite quantité les nouveaux matériaux ou la performance de cellules. Les électrodes, découpées en disques, sont superposées et un ressort permet d'appliquer une pression sur le système (Figure 8).

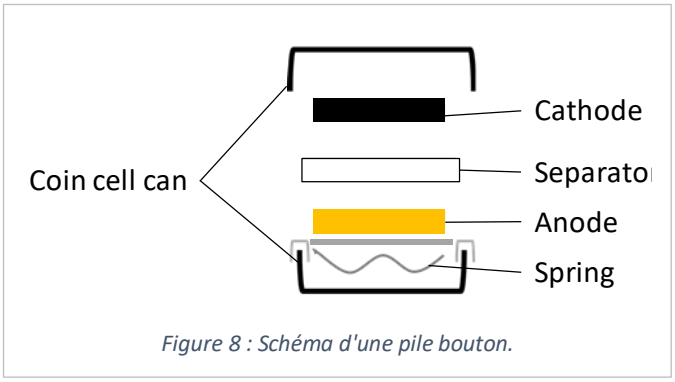


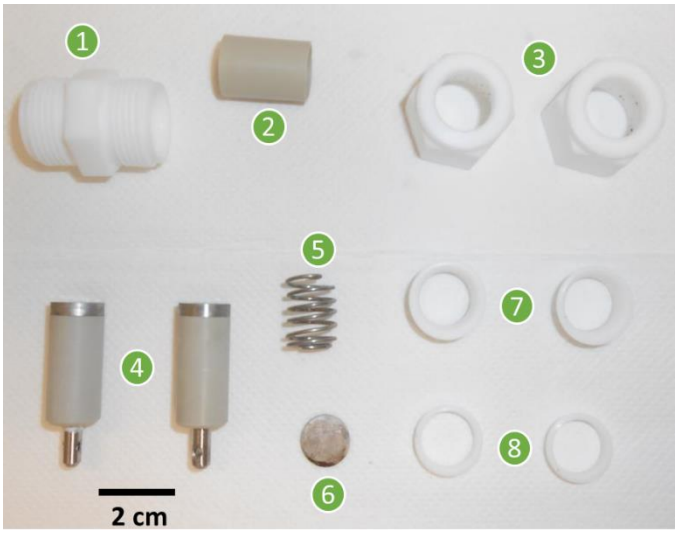
Figure 8 : Schéma d'une pile bouton.

2. 2. 2. La cellule type swagelok

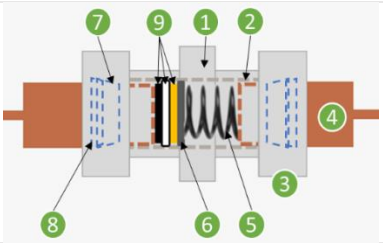
Originellement, il s'agit d'une marque de pièces de raccordement de tuyaux. Cependant, avec quelques modifications, ce design a été largement utilisé en recherche pour tester des cellules. De nos jours, ce design est largement répandu pour les essais en laboratoire, mais également pour les tests plus exotiques, notamment par méthodes *in situ*.[12] Elle a un design similaire à la pile bouton avec des électrodes empilées et une pression appliquée grâce à un ressort.

La Figure 9 présente la cellule swagelok utilisée au laboratoire : ses composants (a et c) et son assemblage (b). Les pièces sont majoritairement en téflon, matériau inerte face à l'électrolyte, à l'exception des pièces assurant la conductivité électronique (plongeurs, ressort et support nickel). Géométriquement parlant, les composants permettent l'utilisation d'électrodes de 1 cm de diamètre.

(a)



(b)



(c)

1. Corps de la cellule
2. « Chemise » : Pièce en polypropylène
3. Bouchons (x2)
4. « Plongeurs » : Collecteurs de courant (x2)
5. Ressort
6. Pièce en Nickel
7. Grands joints coniques (x2)
8. Petits joints coniques (x2)
9. Cœur électrochimique

Figure 9 : Présentation d'une cellule swagelok : (a) photos des composants, (b) schéma d'assemblage, (c) légende commune.

2. 2. 3. La cellule prismatique

Il s'agit du type de cellules que l'on peut retrouver dans les systèmes de traction électrique, notamment les véhicules. La Figure 10[13] montre un exemple d'une coupe de cellule prismatique. Elles sont multicouches, avec des électrodes bifaces alternant positives et négatives, isolées les unes des autres par un séparateur disposé en Z, le tout imbibé d'électrolyte liquide. Les couches d'électrode positive sont connectées entre elles, idem pour les couches de la négative. À l'extérieur de la cellule, il n'y a donc qu'une seule connectique par pôle. Afin d'optimiser le contact entre les différentes couches, n'ayant pas de système de pression interne à la cellule, la cellule est tirée sous vide avant d'être scellée. Le contenant de la cellule est de forme prismatique, d'où son appellation, et rigide (en aluminium ou acier).

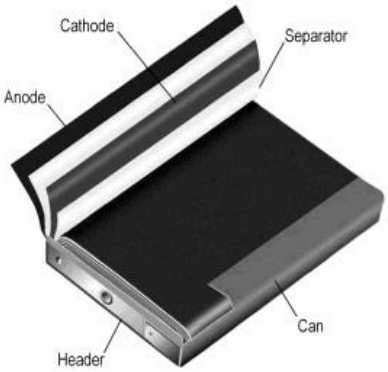


Figure 10 : Schéma d'une cellule prismatique.[13]

2. 2. 4. Le « *Pouch cell* »

Il ne s'agit ni plus ni moins du même design que les cellules prismatiques mais avec un contenant souple (appelé *bag*) (Figure 11). Les applications sont alors les mêmes que pour la cellule prismatique.

En recherche, ce type de cellules est dimensionné pour des études en laboratoire, elles sont généralement de dimensions largement réduites, et constituées d'une seule ou quelques couches.

Figure 11 : Exemple de pouch cell.

Ces *pouch cells* réalisés en laboratoire ont des électrodes rectangulaires de dimensions arbitraires. Ils sont généralement assemblés à l'air libre (idéalement en salle sèche), puis séchés sous vide dans une enceinte, pour ensuite être introduits en boite à gants pour l'activation et le scellage sous vide. Ces *pouch cells* n'ont pas de système de pression inclus. Il faut alors utiliser des plaquettes associées à des pinces de bureau pour y remédier et pouvoir les cycler correctement.

2. 2. 5. Des géométries différentes, pour quoi faire ?

Si nous nous intéressons aux designs évoqués précédemment, nous pouvons comparer les cellules entre elles et souligner leurs intérêts pour notre étude. Dans le cas des véhicules électriques, les cellules électrochimiques utilisées sont des cellules prismatiques et des *pouch cells*.

L'utilisation d'une cellule type swagelok ou d'une pile bouton est commune en laboratoire. Elles permettent de reproduire à une moindre échelle, l'environnement des matériaux commerciaux, avec un empilement des composants et une pression appliquée grâce au ressort. Il s'agit donc d'un design peu coûteux, facile à utiliser et avec une bonne reproductibilité.

L'utilisation de *pouch cells* permet de reproduire la géométrie rectangulaire des cellules prismatiques, en gagnant en volume mort, et en pouvant adapter les dimensions. Cependant, la **pression appliquée** et nécessaire au bon fonctionnement de la cellule doit être apportée par l'environnement extérieur.

La pression appliquée induit une résistance plus élevée en ce qui concerne le transport des ions à travers le séparateur. A contrario, la mouillabilité des électrodes augmente avec la pression appliquée, puisqu'il y a une meilleure imprégnation des pores des électrodes par l'électrolyte. En améliorant la mouillabilité, il y a amélioration du contact entre les électrodes et l'électrolyte, ce qui réduit la résistance ohmique du système.[14] Ainsi, une pression trop faible peut induire des répercussions néfastes sur les performances de la batterie.

Outre la différence apportée par l'application de pression sur la cellule, deux types de géométrie des électrodes se distinguent : des rectangles pour les *pouch cells* et les cellules prismatiques, et des disques pour les piles bouton et les swageloks. En soit, pour l'utilisation de la batterie en elle-même, cela importe peu.

De grandes dimensions d'électrode auront tendance à localiser les anomalies sur les bords (**effets de bords**). En effet, sauf défauts locaux dus à une mauvaise répartition des matériaux dans l'encre déposée, si l'électrode positive dépasse trop largement de la négative, un décalage physique se crée. Cela peut entrainer un surplus localisé de lithium, puisque l'espace à proximité pour l'insertion dans le graphite est très limité devant la quantité d'ions. Ce phénomène peut être à l'origine d'un mécanisme dégradant.

2. 2. 6. Le pack batterie : l'exemple de la Renault ZOE

Intéressons-nous à la constitution d'un pack batterie pour un véhicule électrique, comme la Renault ZOE. La batterie est assez imposante et se positionne au niveau du plancher du véhicule. Elle est constituée de 192 cellules électrochimiques réparties en 12 modules (Figure 12).

Une cellule pour un usage automobile est élémentairement constituée de deux électrodes, un séparateur et un électrolyte. Ils sont alors disposés en plusieurs couches. On y retrouve alors des collecteurs de courant enduits d'électrodes sur leurs deux faces, superposés les uns aux autres en alternant entre matière positive et négative. Ces couches sont systématiquement isolées par un même séparateur plié en successions de Z. Le tout est imbibé d'électrolyte.

Pour gérer les différences de performances entre les cellules et assurer un fonctionnement optimal, le pack batterie est muni d'un système électronique de contrôle des batteries d'accumulateurs (« *Battery management system* », BMS). Ce dernier permet d'assurer le contrôle de chaque cellule ainsi que de contrôler leur charge de manière indépendante.

En plus de ce système, un véhicule se doit de répondre aux normes en vigueur, notamment en ce qui concerne la sécurité de l'usager. Des systèmes de sécurité ont notamment été développés afin d'éviter tout suraccident dû à une altération de la technologie. Les véhicules électriques Renault ont subi l'épreuve du crash test sous toutes ses formes (choc frontal, latéral, arrière…), et l'intégrité de la batterie est bien préservée en cas de collision.

Figure 12 : Schéma d'un pack batterie d'une Renault ZOE (a), constitué de modules (b) subdivisés en cellules (c).

L'énergie embarquée est principalement due au choix de la matière active (nature et densité des électrodes). Le reste des caractéristiques de la batterie, telles que la puissance, l'efficacité, la durabilité, la sécurité, est dépendante du système dans son entièreté (avec collecteurs de courant, séparateur, électrolyte, additifs…).

2. 3. Les mécanismes de vieillissement des batteries Lithium-ion

Au sein des batteries Li-ion, de nombreux mécanismes de dégradation peuvent avoir lieu (Figure 13)[15]. Leur origine peut être liée à l'un des composants, à des réactions chimiques ou physiques, ou encore à des paramètres indépendants de la cellule, telles que la température ambiante ou l'utilisation faite par l'usager.[15] Quelle que soit leur origine, les mécanismes mènent à un vieillissement prématuré de la cellule, et par conséquent, à une altération de sa durée de vie. Ces dégradations sont souvent liées entre elles, engendrant d'autres phénomènes de dégradation. Nous détaillons dans la suite les mécanismes principaux de dégradation, pour l'électrode positive et l'électrode négative.

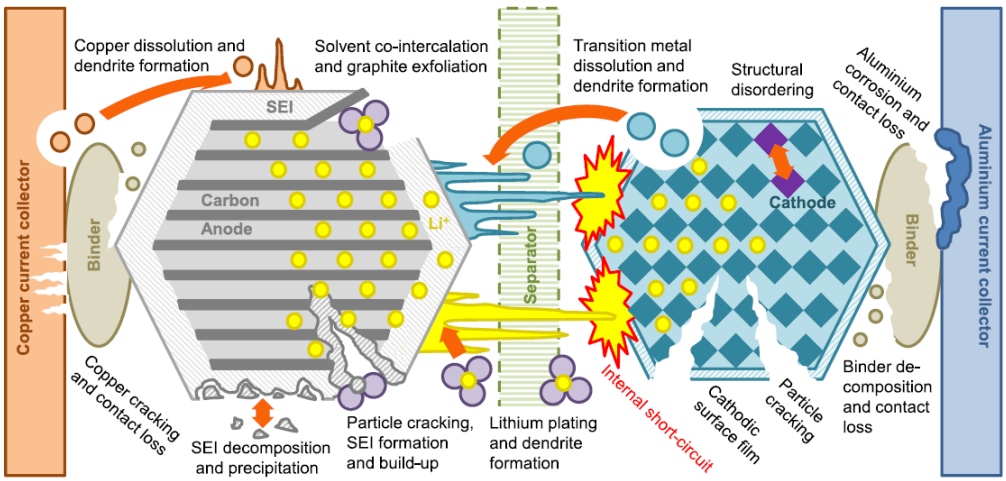


Figure 13 : Mécanismes de dégradation des batteries Li-ion (figure extraite de l'article de Birkl et al*[15]).*

2. 3. 1. La dégradation de l'électrolyte

L'électrolyte est habituellement un sel d'hexafluorophosphate de lithium dissout dans un solvant carbonaté (carbonate d'éthylène (EC), carbonate de diméthyle (DMC), carbonate de diéthyle (DEC)).

Les batteries Li-ion sont activées (c'est-à-dire que l'électrolyte est introduit dans le séparateur) en atmosphère inerte, généralement sous argon dans une boite à gants. En effet, l'électrolyte, composé généralement de sels $LiPF_6$, est particulièrement sensible à l'humidité, pouvant entrainer la formation d'acide fluorhydrique (HF). Ce composé étant particulièrement corrosif et toxique, il engendre une dégradation de la cellule et peut remettre en question la sécurité du dispositif.

L'électrolyte se dégrade principalement à haut état de charge (*state of charge*, SOC), haute température et à cause d'impuretés protiques. Ces réactions sont catalysées en surface des électrodes et déposent une couche en surface des électrodes (SEI pour la négative, CEI pour la positive). L'enjeu de ces couches est d'être passivantes par rapport à cette dégradation, mais surtout d'avoir une bonne conductivité ionique pour que les ions lithium puissent continuer à atteindre les centres redox (métaux de transition pour l'électrode positive, graphite pour l'électrode négative). Sinon son épaississement provoque un accroissement de l'impédance et une perte de capacité et de puissance.

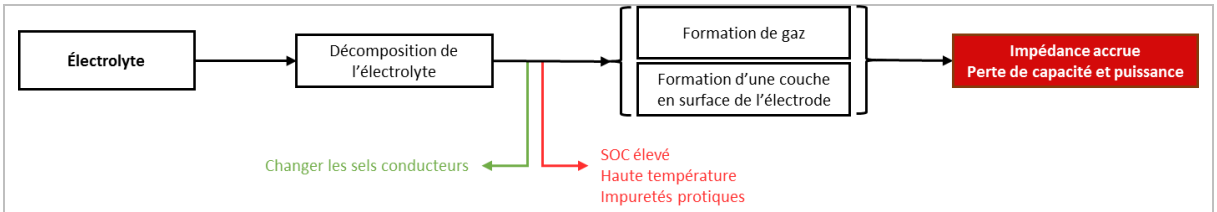


Figure 14: Possibles mécanismes de dégradation de l'électrolyte, leurs conséquences et effets. En vert, les facteurs atténuants et en rouge, les facteurs aggravants.[15–17]

2. 3. 2. La dégradation à l'électrode positive

L'électrode positive est constituée d'un mélange intime du matériau actif, un oxyde de lithium, nickel, manganèse et cobalt, d'un liant (polyfluorure de vinylidène (PVDF)) et d'un conducteur électronique (noir de carbone). Elle est déposée sur un collecteur d'aluminium. Dans la Figure 15, les sources de dégradation sont indiquées par constituants. Les dégradations du liant, du collecteur de courant et de l'agent conducteur sont globalement bien maîtrisées, en choisissant soigneusement les composants utilisés. La dégradation la plus problématique est celle associée à la matière active. Les recherches se concentrent généralement sur des densités d'énergie élevées afin de se rapprocher au maximum des capacités du lithium métal. Ces électrodes positives sont généralement des matériaux hôtes pour les ions lithium. Il faut être vigilant à la tenue de la structure dans le temps, afin d'éviter la dissolution des métaux de transitions ou encore le désordre structural dû au vieillissement.

2. 3. 3. La dégradation à l'électrode négative

L'électrode négative est constituée d'un mélange intime du matériau actif, le graphite, d'un liant (PVDF) et d'un conducteur électronique (noir de carbone). Elle est déposée sur un collecteur de cuivre. Dans la Figure 16, les sources de dégradation sont indiquées par constituants[15–17].

Les dégradations du liant, du collecteur de courant et de l'agent conducteur sont globalement bien maîtrisées, en choisissant soigneusement les composants utilisés, comme pour l'électrode positive. En ce qui concerne la SEI, malgré de nombreuses études et des mécanismes pas forcément connus entièrement, des solutions expérimentales ont été mises en place assurer sa stabilité et sa passivation, afin que les pertes de capacité se limitent aux cycles de formation.

La dégradation la plus problématique est l'électrodéposition de lithium métallique à l'électrode négative, et le sujet d'étude de cette thèse. La littérature sur cette dégradation particulière est détaillée en partie 4 de ce chapitre. En cas de croissance de dendrites de lithium métallique, le séparateur peut être perforé, pouvant conduire alors à un court-circuit interne de la batterie.

D'autre part, le dépôt de lithium métallique se faisant plutôt en surface du graphite, l'interface avec le séparateur a son importance. Il a été observé que les pores du séparateur peuvent se retrouver obstrués[18–20] par dépôts issus de réactions parasites dans les pores, bloquant le passage des ions et créant des polarisations locales, ce qui entraine la création d'un dépôt de lithium métallique. L'élévation de la température exacerbe la dégradation du séparateur puisque, généralement, à partir de 130 – 150°C, le polymère utilisé commence à fondre sous l'effet de la chaleur, fermant les pores et entravant donc le processus de cyclage de la cellule.

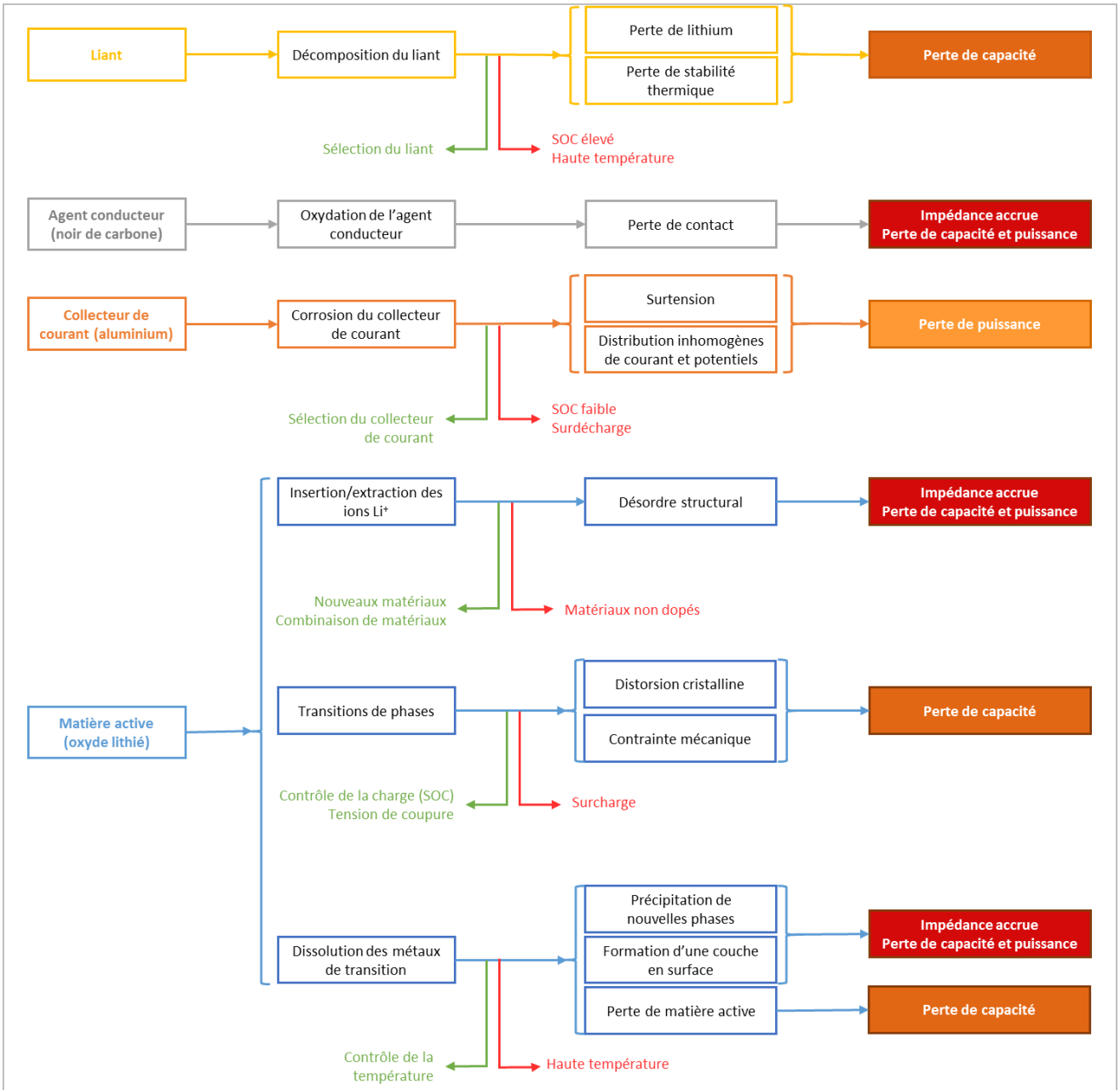


Figure 15 : Possibles mécanismes de dégradation des composants de l'électrode positive, leurs conséquences et effets. En vert, les facteurs atténuants et en rouge, les facteurs aggravants.[15–17]

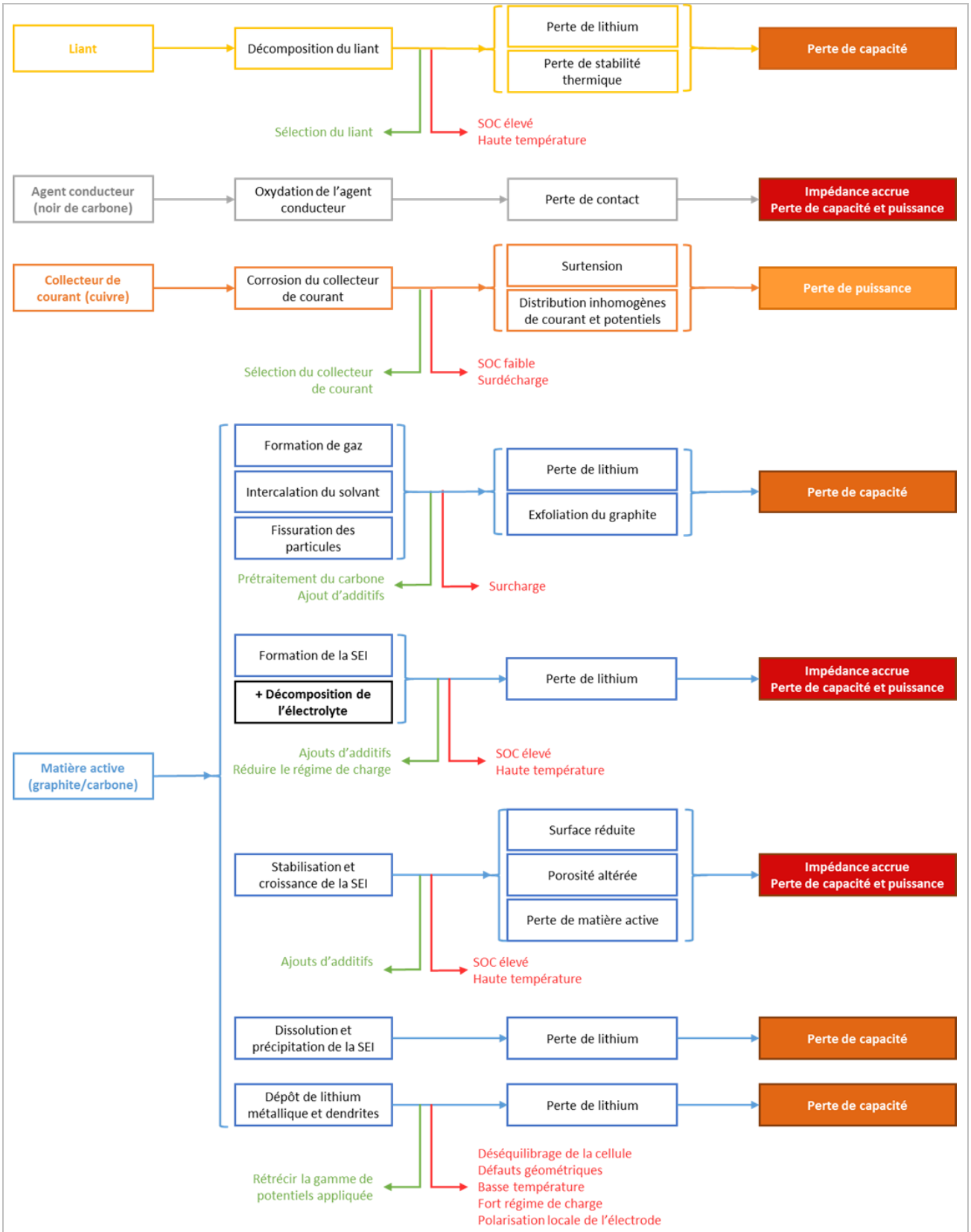


Figure 16 : Possibles mécanismes de dégradation des composants de l'électrode négative, leurs conséquences et effets. En vert, les facteurs atténuants et en rouge, les facteurs aggravants.[15–17]

2. 3. 4. Les dégradations de la cellule liées à l'état de charge et à la température

Les mécanismes de dégradation cités précédemment peuvent être amplifiés par divers facteurs, écourtant d'autant plus la durée de vie de la cellule. Ainsi, des paramètres extérieurs à la cellule peuvent modifier cette durabilité, notamment la température, le régime de charge ou l'humidité.

Alors qu'une légère hausse de la température peut améliorer temporairement les performances de la batterie en catalysant les réactions, des températures inappropriées ont un effet néfaste sur la majorité des composants de la cellule Li-ion, comme observé sur le séparateur. Ainsi, une température trop élevée accentue la croissance de la couche de passivation de l'électrode négative (*Solid Electrolyte Interface*, abrégée « SEI »), la dissolution des métaux de transition contenus dans l'électrode positive et la dégradation de l'électrolyte et du liant, entrainant inexorablement une perte de capacité ou de puissance, et à terme une réduction de la durée de vie de la cellule. De même, des températures trop basses ne sont pas favorables au bon fonctionnement de la batterie, puisque pouvant entrainer la formation d'un dépôt de lithium métallique ou de dendrites, due à la diminution de la conductivité de l'électrolyte et à une accumulation des ions en surface de l'électrode. La durée de vie d'une cellule Li-ion est donc dépendante de la température et peut se résumer par le schéma de la Figure 17. La gamme de température d'utilisation pour les batteries Li-ion dans le commerce a donc été déterminée entre 10 et 60°C pour des raisons de sécurité.

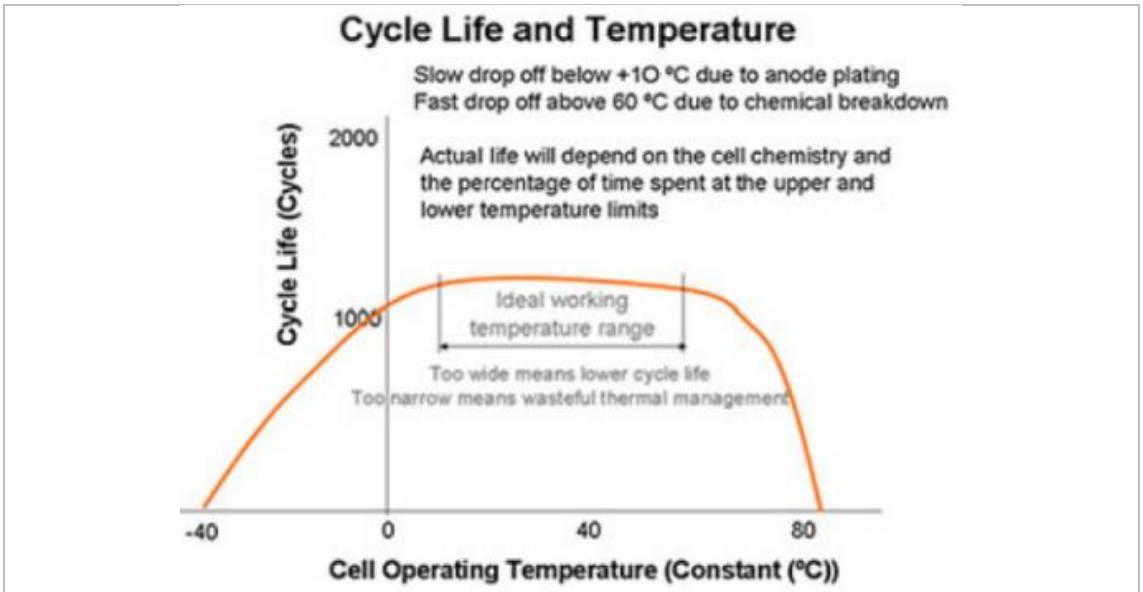


Figure 17 : Influence de la température sur la durée de vie des batteries (figure extraite de l'article de Kabir et al[16]*).*

Concernant le régime de charge, plus il sera élevé plus la cellule va perdre en capacité rapidement, avec notamment l'apparition de dépôt en surface ou de dendrites de lithium métallique. En augmentant le nombre de cycles, le vieillissement induit entraine une dégradation de la capacité de stockage maximale[21] (Figure 18). Cette perte de capacité irréversible peut avoir plusieurs facteurs comme énoncés précédemment : décomposition de l'électrolyte, formation d'une couche passive en surface des électrodes, dissolution de matière active, etc.

Pour ce qui est de l'état de charge, lorsqu'il est haut ou bas, cela agit de manière néfaste sur le vieillissement de la batterie. C'est pourquoi il est important de fixer des limites en tensions pour ménager les matériaux et réduire les risques de surcharge ou surdécharge ainsi que les problèmes associés. L'idéal est de se placer dans une fenêtre de tensions qui permet de cycler la batterie pour des états de charge entre 20% et 90% de la capacité de la cellule (Figure 19).

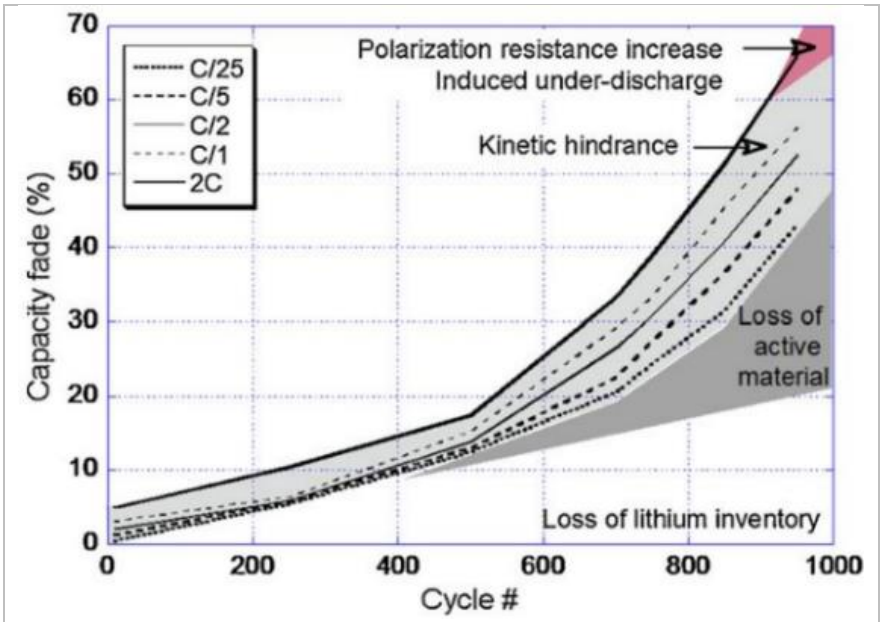


Figure 18 : Perte de capacité selon le nombre de cycle et le régime de charge à température ambiante pour une cellule NMC+LMO vs Graphite (figure extraite de l'article de Dubarry et al[21]*).*

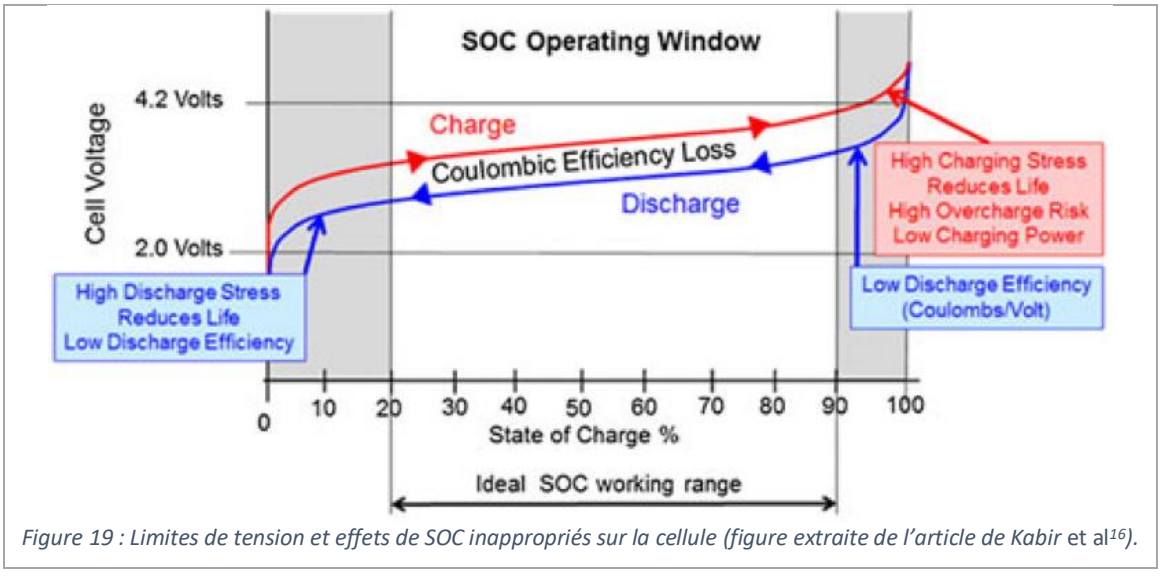


Figure 19 : Limites de tension et effets de SOC inappropriés sur la cellule (figure extraite de l'article de Kabir et al[16]*).*

3. La caractérisation électrochimique des performances d'une batterie NMC/Graphite

Les manières de programmer le cyclage d'une batterie et d'analyser les cycles obtenus sont basées sur des codes communs. Cela permet à la communauté électrochimiste d'interpréter de façon similaire leurs données et donc de comparer des batteries aux technologies variables et multiples, les combinaisons de chimie et d'assemblage des composants étant innombrables. De plus, certains protocoles déterminés permettent l'optimisation des performances des batteries, comme par l'application systématique de protocoles définis pour un cœur électrochimique donné.

3. 1. La programmation du cyclage

Lors de la programmation des cycles de la batterie, il faut notamment déterminer les régimes et les modes utilisés. Nous présentons ici exclusivement les notions que nous utiliserons dans la suite de ces travaux.

3. 1. 1. Le cycle électrochimique

Un cycle électrochimique se compose d'une charge et d'une décharge intégrales de la cellule. La cellule étant généralement (dé)chargée galvanostatiquement (c'est-à-dire à courant constant), le cycle électrochimique est généralement caractérisé par l'évolution de la tension de la cellule selon le temps.

Nous distinguons quatre modes lors du cyclage d'une batterie (Figure 20) :

- La **période de circuit ouvert** (« *Open Circuit Voltage* », OCV) : aucun courant ni tension ne sont imposés, la cellule est en circuit ouvert.
- La **charge** à courant continu (CC) : une intensité de courant est imposée, la tension est mesurée.
- Le **maintien de la tension** à un potentiel donné (« *Constant Voltage* », CV) : une tension est imposée, l'intensité du courant est mesurée.
- La **décharge** à courant continu : un courant est imposé, la tension est mesurée.

Les conditions de charge et de décharge des batteries NMC/Graphite sont optimisées pour éviter les dégradations de l'électrolyte et du matériau. Les tensions de coupure pour ces batteries sont usuellement de 2,7 V ou 3 V et 4,2 V.

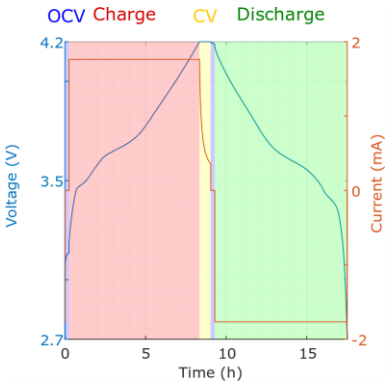


Figure 20 : Exemple de cycle présentant les différents modes : Circuit ouvert (OCV), Charge, Maintien de la tension (CV), décharge. (Référence de la cellule NMC/Graphite : LA_235, Pouch cell RMN, cycle 2).

3. 1. 2. Les notions de capacité

Dans le commerce, les batteries sont également définies par une capacité, exprimée traditionnellement en ampère-heure. La **capacité** (Q) de l'accumulateur est la mesure de la charge qu'il peut délivrer ou stocker. L'unité SI est le coulomb, égal à 1 ampère-seconde.

Pour une cellule, la capacité est contrôlée par l'électrode de capacité la plus faible, car limitante (quantité maximale de charges pouvant être échangées). Dans le commerce, elle correspond généralement à la capacité de l'électrode positive.

Pour les applications où la masse est essentielle, la performance d'une électrode est rapportée à la masse ou la surface pour comparer des designs ou matériaux différents. On donne ainsi leur **capacité gravimétrique** ($C_{th,m}$, exprimée en $mAh \cdot g^{-1}$), représentant le rapport de la capacité sur la masse de matière active m_{MA}, ou leur **capacité surfacique** ($C_{th,S}$, exprimé en $mAh \cdot cm^{-2}$) représentant le rapport de la capacité sur la surface de l'électrode S_{el}.

$$C_{th,m}\ [mAh \cdot g^{-1}] = \frac{Q\ [mAh]}{m_{MA}\ [g]} \tag{8}$$

$$C_{th,S}\ [mAh \cdot cm^{-2}] = \frac{Q\ [mAh]}{S_{el}\ [cm^2]} \tag{9}$$

Loi de capacité : $C_{th} = n \cdot \mathrm{N}_A \cdot e = n \cdot F$ (10)

Avec C_{th} : la capacité théorique en coulomb [C], exprimée en ampère-heure [Ah] par raison de praticité, soit $1C = 1As = \frac{1}{3600} Ah$; n : le nombre de moles d'électrons échangés au cours de la réaction en mole [mol] ; N_A : la constante d'Avogadro ($\mathrm{N}_A = 6{,}022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$) ; e : la charge élémentaire ($e = 1{,}602 \cdot 10^{-19} C$) ; F : la constante de Faraday ($F = 96\,485\ C \cdot mol^{-1} = 26{,}8\ Ah \cdot mol^{-1}$).

Il est alors possible de calculer à la capacité spécifique théorique $C_{th,m}$ (en $Ah \cdot g^{-1}$) :

$$C_{th,m} = \frac{n_e \cdot F}{m_{MA}} \tag{11}$$

Avec n_e $(= n \cdot N_A)$: le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction rédox unitaire ; m_{MA} : la masse de la matière active en gramme [g].

Généralement, le fournisseur des électrodes joint une fiche au produit, détaillant les valeurs attendues pour ses matériaux. Nous appelons ces valeurs « données constructeur ». Usuellement, le fournisseur met à disposition la capacité surfacique $C_{Cons,S}$ (en mAh·cm^{-2}), le pourcentage de matière active MA_{cons} (en %), la densité surfacique $\rho_{cons,S}$ (en mg·cm^{-2}) et la densité relative d_{cons} (en g·cm^{-3}). Avec ces valeurs, nous pouvons alors calculer la capacité gravimétrique constructeur $C_{Cons,m}$ (en mAh·g^{-1}).

$$C_{Cons,m} = \frac{C_{Cons,S}}{\rho_{cons,S}} \tag{12}$$

En partant des valeurs de capacités théoriques ($C_{th,m}$) et en considérant les pourcentages de matière active dans l'électrode du constructeur (MA_{cons}), nous obtenons des capacités théoriques massiques constructeur pour nos matériaux, en supposant une utilisation totale de la matière active.

3. 1. 3. La formation d'une cellule : la détermination de la capacité expérimentale

Lors des premiers cycles, la cellule subit une perte irréversible de capacité. Elle est due à la croissance des couches de passivation à l'interface des électrodes négative (usuellement du graphite) et positive lors de l'insertion et de la désintercalation des ions Li^+. Une fois la SEI/CEI constituée, les pertes de capacité dues à ce phénomène sont relativement faibles. Un protocole est expérimentalement établi pour les premiers cycles de la cellule afin de réduire au maximum les pertes de capacité irréversible. Cette étape de **formation** est indispensable au bon fonctionnement d'une cellule et pour sa durabilité.[5] Il est à noter que beaucoup d'études se penchent sur la formation de la SEI et très peu sur la CEI.[22] La majeure perte due à la SEI est établie lors de ces cycles de formation, permettant alors une longévité des cellules sans dégradation majeure.[3]

3. 1. 4. L'équilibrage ou rapport N/P

Le **rapport N/P** ou équilibrage[23,24] représente le rapport des capacités de l'électrode négative (N) et de la positive (P). Dans une batterie idéale sans réactions parasites, nous utiliserions un rapport égal à 1. Dans la réalité, les cellules commerciales à base de graphite ont un rapport supérieur à 1, traduisant une capacité de l'électrode négative plus grande que celle de la positive. Par prévention, dans le commerce, le rapport N/P est généralement entre 1,08 et 1,12 pour éviter la surlithiation du graphite qui peut être problématique car engendrant des réactions parallèles non réversibles et dégradantes.

Nous parlons de surlithiation lorsque la capacité fournie à l'électrode négative est supérieure à sa capacité à se réduire. Dans le cas du graphite, cela entraine l'apparition de phénomènes dégradants pour la batterie et potentiellement dangereux pour l'intégrité du système.

3. 1. 5. Le régime de charge

La notion de **régime de charge**, noté C/n, permet de décrire la vitesse de charge (lente ou rapide). Il est simplement une présentation différente de l'intensité du courant appliqué. Il a l'avantage de faire apparaître plus directement la durée théorique de la charge : en appliquant un courant I donné, la charge complète de la cellule (de capacité C) s'effectuera en une durée de n heures. Pour un régime de charge de $n \cdot C$, la charge complète sera donc atteinte en $1/n$ heures.

3. 2. L'analyse des données

L'exploitation méthodique des données électrochimiques permet de rendre compte des performances générales de la batterie, mais également de comparer ses performances entre les cycles.

3. 2. 1. L'état de charge

À tout instant, lors du fonctionnement d'une cellule, il est possible d'estimer son **état de charge**, noté SOC (*State Of Charge*) et exprimé en pourcentage de la capacité totale du système de référence. Cette grandeur SOC représente le pourcentage de capacité disponible ou charge passée dans le système, par rapport à la capacité totale du système de référence (généralement celle donnée par le constructeur).[3]

3. 2. 2. L'efficacité coulombique

Pour chaque cycle, il est possible de calculer le rapport entre les capacités en décharge et celle en charge. Ce paramètre est appelé efficacité coulombique. Il permet de rendre compte de la charge perdue au cours du cycle et notamment en décharge, et aide à l'interprétation des réactions ayant eu lieu. Nous appellerons efficacité coulombique classique le rapport des capacités en décharge sur celle en charge. Dans notre cas, il a été également utile de calculer une efficacité coulombique « non classique », obtenue par le rapport entre la capacité en charge et celle de la décharge précédente.

Efficacité coulombique classique du cycle n : $EC = \frac{Q_{décharge}(n)}{Q_{charge}(n)}$ (13)

Efficacité coulombique non classique du cycle n: $EC_{nc} = \frac{Q_{charge}(n)}{Q_{décharge}(n-1)}$ (14)

3. 2. 3. L'autodécharge

Il est question d'**autodécharge** d'une batterie, lorsqu'il y a perte de la capacité utile de la batterie via des réactions chimiques sans utilisation de l'appareil[3], c'est-à-dire par des réactions parasites au sein de la batterie. Cela s'observe notamment par une baisse de la tension après une charge lorsque la cellule est en circuit ouvert.

4. Le dépôt de lithium métallique

Le dépôt de lithium métallique (ou « *Lithium plating* ») est un mécanisme de dégradation se produisant à la surface de l'électrode négative. Nous allons décrire dans cette partie l'état de l'art sur le dépôt de lithium métallique, les hypothèses émises quant à son mécanisme et les conséquences au sein d'une batterie Li-ion, plus particulièrement dans les cellules commerciales (matériau actif de l'électrode négative : graphite).

4. 1. L'électrodéposition

La notion de « *plating* » (déposition) provient de « *electroplating* » ou électrodéposition en français. L'électrodéposition est utilisée en électrométallurgie pour réaliser des dépôts métalliques homogènes, en général pour réaliser des couches protectrices contre la corrosion[25]. Aujourd'hui, le terme « *lithium plating* » est utilisé, dans les batteries au lithium métal ou les batteries lithium-ion, pour décrire le dépôt de lithium métallique sur l'électrode négative par une réaction électrochimique parasite.

Dans le cas des batteries lithium ion, il survient lors de la phase de charge, pendant la lithiation de l'électrode négative, particulièrement celle de graphite. Les réactions électrochimiques possibles sont alors l'intercalation des ions dans le composé par réduction mais aussi leur réduction sous forme métallique[26,9].

Intercalation des ions dans le graphite : $xLi^+ + xe^- + Li_\delta C_6 \rightarrow Li_{\delta+x}C_6$ (15)

Réduction sous forme métallique : $(1-x)Li^+ + (1-x)e^- \rightarrow (1-x)Li$ (16)

4. 2. La morphologie du dépôt

Dans cette thèse, nous avons choisi d'utiliser le terme « électrodéposition » ou « dépôt de lithium métallique » pour référer à ce phénomène, quel que soit la microstructure du dépôt et sans particulièrement intégrer la notion d'homogénéité, que nous préciserons au besoin.

Si nous nous intéressons de plus près à la terminologie, des distinctions ont été faites par certains auteurs, mais il n'y a pas de consensus dans la communauté. Waldmann *et al*[25] font une distinction entre les termes anglophones « *lithium plating* » et « *lithium deposition* ». Il est question de « *lithium plating* » lorsque le dépôt recouvre une surface de façon homogène, alors que le terme « *lithium deposition* » permet d'englober tous les cas de dépôts, qu'ils soient locaux, sur les bords, homogènes ou inhomogènes, y compris donc le « *lithium plating* ». Cette distinction est particulièrement pertinente pour les études morphologiques puisqu'il semblerait que les mécanismes et facteurs influents soient sensiblement différents.

Une première distinction est donc faite vis-à-vis de l'homogénéité du dépôt. Les dépôts inhomogènes sont décrits selon deux topologies : les dépôts locaux et les dépôts périphériques. Les dépôts locaux peuvent apparaitre aléatoirement sur la surface de l'électrode alors que les dépôts périphériques sont présents sur les bords des électrodes. La Figure 21 inspirée de Waldmann *et al*[25] illustre ces définitions.

De plus, nous pouvons distinguer des différences de microstructures[27,28] (Figure 22). Trois structures différentes de dépôts ressortent. L'une consiste en une **couche métallique** pouvant être poreuse ou lisse ou même dense.[29] Une deuxième prend la forme de filaments, appelés **dendrites** ou lithium fractal dont certaines sont assimilées à des aiguilles.[28] La troisième est assimilée à des **agglomérats** (îles de lithium ou lithium granulaire).[27,28]

En minéralogie, la notion de dendrite vient de « *l'efflorescence due à des agrégations de cristaux ou d'oxydes métalliques, à la surface ou à l'intérieur de certaines pierres* ».[30] En métallurgie, l'analogie a donc été faite avec les cristaux, puisque les microstructures observées reprennent cette croissance en

aiguille poussant préférentiellement dans une certaine dimension ou de fragments, rappelant l'arborisation des cristaux.

La morphologie du dépôt peut être notamment influencée par le régime de charge, la température et la composition de l'électrolyte (cf. partie 4. 7).[31]

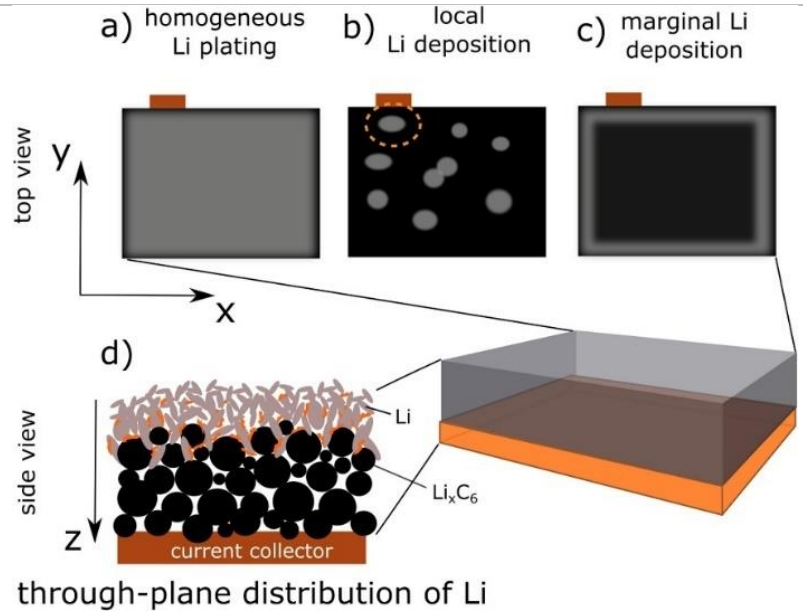


Figure 21 : Illustration des morphologies du dépôt de lithium métallique (figure extraite de l'article de Waldmann et al[25]*).*

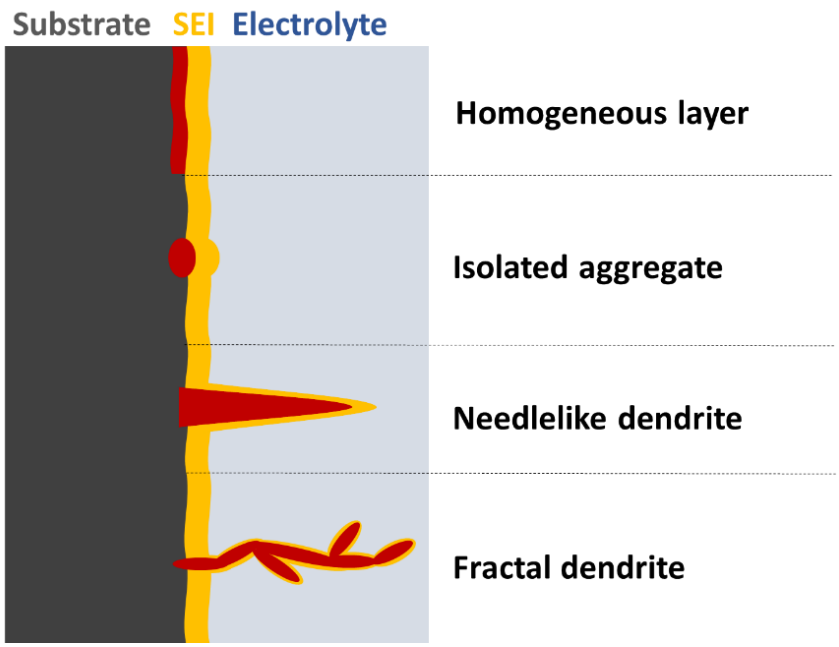


Figure 22 : Différentes morphologies du dépôt de lithium métallique.

4. 3. Un dépôt (ir)réversible ?

Il a été maintes fois observé que le dépôt de lithium peut être réversible, mais ce n'est pas systématique. Le dépôt de lithium métallique réversible est donc un dépôt accessible (électro)chimiquement, qui peut être oxydé et donc ne pas faire perdre de capacité système, alors que

le dépôt de lithium irréversible a perdu toute connexion électrique permettant une éventuelle récupération de capacité.[32]

Nous allons voir dans la suite les évolutions possibles du dépôt de lithium recensées dans la littérature.

4. 3. 1. L'électrodissolution ou « *stripping* »

En métallurgie, ils utilisent le terme « *electropolishing* » ou électro-polissage en français, pour décrire le décapage électrochimique en surface d'un matériau par dissolution anodique. Il s'agit du phénomène inverse de l'électrodéposition.[33–35]

Le terme anglais « *stripping* » provient de « *electrostripping* » ou électrodissolution en français, ce qui décrit le même phénomène. Aujourd'hui, le terme « *lithium stripping* » est utilisé pour décrire la dissolution par un procédé électrochimique du dépôt de lithium métallique sur l'électrode négative, dans les batteries au lithium métal ou les batteries lithium ion.

Dans le cas des batteries lithium ion, ce phénomène survient lors de la phase de décharge[25], lorsqu'il est souhaité de ré-oxyder l'électrode négative (généralement du graphite) (Figure 23). L'électrodissolution peut s'effectuer de façon homogène en surface, de façon partielle voire complète. Il est à noter que cette électrodissolution n'est pas systématique en décharge, ni forcément homogène.

Les réactions électrochimiques possibles sont alors la désinsertion des ions du graphite dans le composé par oxydation mais aussi l'oxydation du lithium sous forme métallique.

Désinsertion des ions du graphite : $Li_{\delta+x}C_6 \rightarrow xLi^+ + xe^- + Li_\delta C_6$ (17)

Oxydation du lithium sous forme métallique : $(1-x)Li^0 \rightarrow (1-x)Li^+ + (1-x)e^-$ (18)

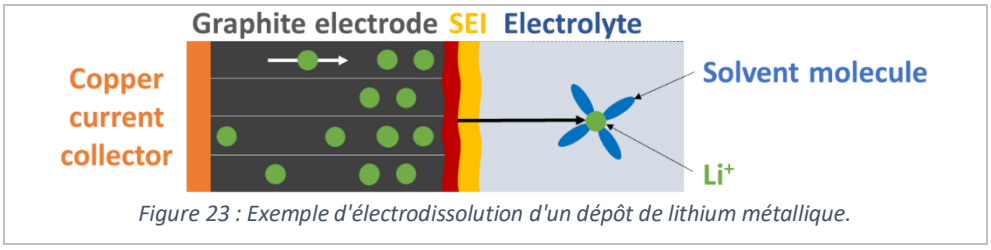


Figure 23 : Exemple d'électrodissolution d'un dépôt de lithium métallique.

4. 3. 2. La réaction chimique avec le graphite : la relaxation chimique

La cellule se trouve en phase de relaxation, par la suite renommée **relaxation chimique**, lorsqu'elle subit une période de repos, c'est-à-dire sans subir de charge ou de décharge, en circuit ouvert. Il a été observé que, à condition d'avoir des sites disponibles, une partie du dépôt de lithium métallique situé à proximité du graphite, a la faculté de se réinsérer dans le graphite par réaction chimique (redox)[36] (Figure 24).

Réaction chimique avec le graphite : $\epsilon Li^0 + Li_{\delta+x}C_6 \rightarrow Li_{\delta+x+\epsilon}C_6$ (19)

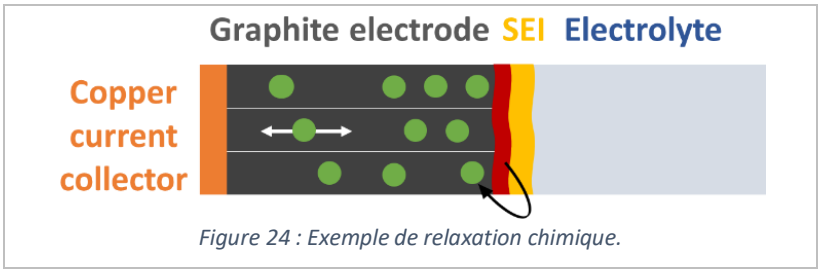


Figure 24 : Exemple de relaxation chimique.

Dans ce cas la capacité n'est pas perdue, elle a seulement été stockée temporairement sous la forme de lithium métallique. Ainsi, le dépôt de lithium est une réponse à une limitation cinétique, soit parce que la migration des ions Li^+ est trop lente en surface de l'électrode, soit parce que la réaction de lithiation du graphite est limitée cinétiquement. Ces phénomènes arrivent en général quand la vitesse de charge est trop élevée, ou parce que la diffusion dans l'électrolyte est trop lente (basse température), et seront détaillés ultérieurement (cf. paragraphes 4.7.2 et 4.7.3).

Le lithium métallique est plus réducteur que le graphite lithié, et donc plus réactif. Il peut réagir par des réactions secondaires avec les composés environnants, conduisant à la lithiation du graphite, la croissance de la SEI, la décomposition de l'électrolyte ou encore à la génération de gaz.[37,38]

Il semblerait que la ré-intercalation du lithium dans le graphite lors de la relaxation dite chimique ait une signature sur le profil de charge du graphite[39]. Ainsi, pendant la période de repos (OCV), il serait possible d'observer des plateaux augmentant le potentiel de la négative. Cependant, dans le cas d'un dépôt de lithium, et sous réserve que le graphite ne soit pas saturé, les conditions thermodynamiques et cinétiques peuvent être réunies pour que ce phénomène survienne. Cela a été notamment observé après une charge rapide (cf. paragraphe 4.7.2).

4. 3. 3. La formation de SEI : perte de lithium actif électrochimiquement

Ce dépôt est considéré comme un mécanisme de dégradation puisqu'il peut conduire à un vieillissement prématuré de la cellule : le dépôt de lithium s'oxyde au contact de l'électrolyte en surface de la SEI pour former des composés insolubles (LiF, Li_xPF_y, Li_xPOF_y, ROLi, $ROCO_2Li$, Li_2O, Li_2CO_3),[25,40,41] qui ne peuvent pas être aisément réduits.

$$\textbf{Réaction chimique avec le solvant} : R + Li^0 \rightarrow R - Li \qquad (20)$$

Le lithium ainsi consommé devient par conséquent inactif électrochimiquement parlant (Figure 25), conduisant à une chute progressive et irréversible de la capacité de la cellule. Cette dégradation est d'autant plus importante que la surface du lithium est importante. La morphologie du dépôt est donc extrêmement importante et a été étudiée par plusieurs techniques, comme décrit dans le paragraphe 5.

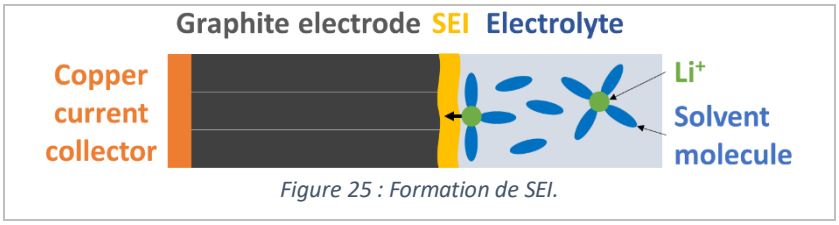


Figure 25 : Formation de SEI.

4. 3. 4. La croissance de dendrites : risque de court-circuit et sécurité altérée

Les dendrites peuvent créer un court-circuit de la cellule si elles transpercent le séparateur (Figure 26) et entrent en contact avec l'électrode opposée, engendrant un risque d'emballement thermique de la batterie. Les protocoles actuels prennent d'importantes marges de sécurité pour éviter ce risque, au prix d'une perte de capacité.

Il est possible d'observer des micro courts-circuits qui n'entrainent pas de dysfonctionnement total de la batterie.[42] Le passage de courant lors du contact entre la dendrite et l'électrode positive engendre un dégagement exothermique suffisant pour entrainer la fusion partielle de la dendrite (Figure 26). Si la fusion déconnecte la dendrite d'une électrode, la batterie n'a pas été irrémédiablement court-circuitée. Ce phénomène induit, par contre, un vieillissement prématuré de la batterie notamment par formation de lithium mort.

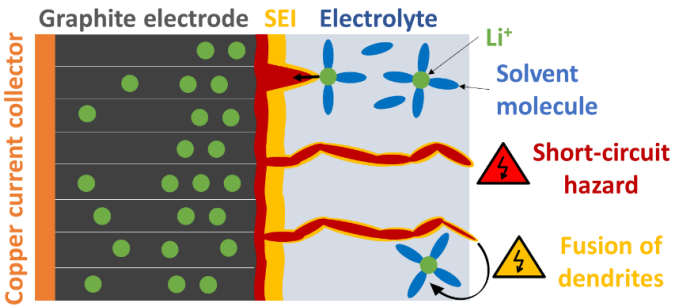


Figure 26 : Exemple de formation de dendrites et dangers potentiels

4. 3. 5. La perte de contact électrique : le lithium mort

La formation de lithium mort est généralement observée postérieurement à la croissance de dendrites. En effet, la fonte de dendrites par micro-court-circuit, des contraintes mécaniques ou la formation de nouvelle SEI en surface de dendrites de lithium métallique peut provoquer leur décrochement de l'électrode négative. Ces morceaux de lithium métallique, appelés lithium mort, sont détachés physiquement et déconnectées électrochimiquement de l' électrode , engendrant une perte de lithium actif et donc de capacité (Figure 27).[43–45]

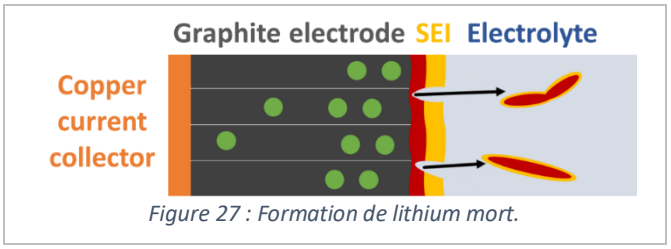


Figure 27 : Formation de lithium mort.

4. 4. Les conditions de dépôt en équations

Le dépôt de lithium métallique est considéré possible lorsque le potentiel de l'électrode négative E_{neg} chute sous le potentiel à l'équilibre du couple Li^+/Li, noté $E_{Li^+/Li}$.[9]

$$E_{neg} \leq E_{\frac{Li^+}{Li}} \tag{21}$$

Cela signifie que ce phénomène est rendu possible lorsque la polarisation locale à l'électrode négative (η_{neg}) dépasse la polarisation $\eta_{Li^+/Li}$ autorisant la réaction d'électrodéposition de lithium métallique.[9]

$$E_{neg} + \eta_{neg} \leq E_{Li^+/Li} + \eta_{Li^+/Li} \tag{22}$$

L'insertion du lithium dans le graphite survient pour des potentiels de 65 à 200 mV $vs\ Li^+/Li$.[9] Lorsque l'on est à haut état de charge, soit le passage de l'état de lithiation LiC_{12} à LiC_6, on observe un plateau pour un potentiel d'électrode égal à 65 mV $vs\ Li^+/Li$,[9] ce qui est particulièrement proche du potentiel pour la réduction du lithium en métal, 0 mV $vs\ Li^+/Li$. Il semblerait que le graphite puisse momentanément tolérer une chute de potentiel en dessous du seuil limite, mais cela dépendrait de la nature du carbone.[46]

Ces polarisations sont généralement la conséquence de limitations cinétiques liées au transfert de charge ou à la diffusion en phase solide du lithium pour le graphite. En ce qui concerne la **limitation du transfert de charge**, il est considéré que la loi de Butler-Volmer régit la cinétique du transfert de charge. La densité de courant limite j peut être calculée à partir du surpotentiel comme ci-après.

$$\text{Loi de Butler-Volmer : } j = a_S j_0 \cdot \left[e^{\left(\frac{\alpha_O F}{RT}\eta_{lim}\right)} - e^{-\left(\frac{\alpha_R F}{RT}\eta_{lim}\right)} \right] \quad (23)$$

Avec j la densité de courant ; j_0 la densité de courant d'échange ; a_s la surface spécifique à l'interface des particules actives ; α_O et α_R les coefficients de transfert, respectivement de l'oxydation et de la réduction ; η_{lim} le surpotentiel seuil autorisant la réaction d'électrodéposition de lithium métallique.

Pour ce qui est de la **limitation liée à la diffusion en phase solide du lithium dans le graphite lithié**, les modèles se basent sur la loi d'Arrhénius ci-dessous. La vitesse de diffusion des ions dans le graphite étant moins importante que celle dans l'électrolyte, les couches en surface du graphite peuvent être localement saturées. Il y aura donc réduction de l'excédent d'ions lithium en métal lorsque la concentration en lithium du graphite atteindra localement son maximum, soit le stade lithié LiC_6.

$$\text{Loi d'Arrhénius : } D_s = C \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (24)$$

Avec D_S le coefficient de diffusion du lithium inséré dans une particule de matière active ; C une constante ; E_a l'énergie d'activation du phénomène de diffusion.

La Figure 28 par Legrand *et al*[9] montre le comportement du potentiel de l'électrode négative (a) sans dépôt de lithium, (b) dans le cas de la limitation du transfert de charge (charge rapide par exemple), (c) dans un cas mixte avec les deux limitations (charge rapide à basse température par exemple), (d) dans le cas de la limitation de la diffusion en phase solide du lithium (à basse température par exemple).

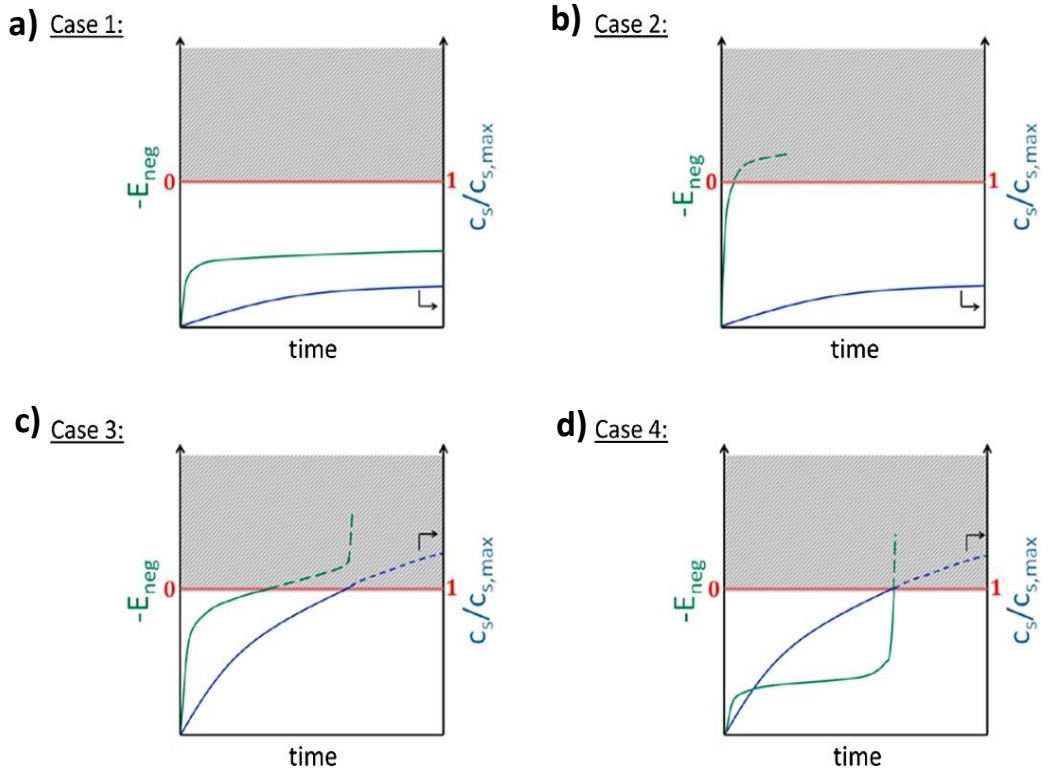


Figure 28 : Illustration des différents cas possibles pendant la charge. (a) sans dépôt de lithium métallique ; dépôt de lithium (b) avec limitation du transfert de charge, (c) avec limitation du transfert de charge et de la diffusion en phase solide du lithium, (d) avec limitation de la diffusion en phase solide du lithium. Avec E_{neg} le potentiel de l'électrode négative, C_s la concentration de lithium inséré, $C_{S,max}$ la concentration maximale de lithium inséré, (figure extraite de l'article de Legrand et al[9]*).*

4. 5. Les zones à fort risque d'électrodéposition du lithium

Dans les batteries commerciales non défectueuses, le dépôt de lithium métallique est systématiquement observé aux mêmes emplacements :

- A la surface de l'électrode du graphite (interface graphite/séparateur) ;
- Préférentiellement en périphérie des électrodes (bords).

La prédominance de ces localisations s'explique chimiquement par les variations des potentiels de jonction lors du fonctionnement de la batterie.

A l'échelle locale, le potentiel[4,47] est défini comme suit :

$$E_{neg} + \eta_{neg} = \phi_S - \phi_L \quad (25)$$

Avec E_{neg} le potentiel de l'électrode négative ; η_{neg} le surpotentiel local à l'électrode négative ; ϕ_S et ϕ_L les potentiels locaux respectivement de la phase solide et de la phase liquide.

La réduction du lithium sous forme métallique est privilégiée si la tension est inférieure au potentiel du lithium métallique ; nous avons alors la condition de dépôt suivante à l'échelle locale :

$$\phi_S - \phi_L \leq E_{Li^+/Li} + \eta_{Li^+/Li} \quad (26)$$

Par conséquent, la probabilité de dépôt la plus forte s'établira pour les zones où le potentiel de jonction est faible, soit pour un potentiel liquide élevé.[19,48]

4. 5. 1. L'effet du gradient de concentration de l'électrolyte : localisation à l'interface graphite/séparateur

Le potentiel liquide ϕ_L dans l'électrolyte est notamment dépendant du gradient de concentration en ions. Ce dernier est lui-même intimement lié au régime de charge appliqué, et joue sur les densités de courant de migration des cations et des anions.

La **diffusion** des ions correspond au déplacement des ions sous l'influence d'un gradient de potentiel chimique, permettant l'homogénéisation des concentrations et charges du milieu. La **migration** des ions correspond au déplacement des ions sous l'influence d'un gradient de champ électrique.

Ainsi, lors de l'application d'un courant, nous avons plusieurs mouvements de charge dus aux phénomènes de migration et de diffusion des ions, notamment dans l'électrolyte liquide (Figure 29).

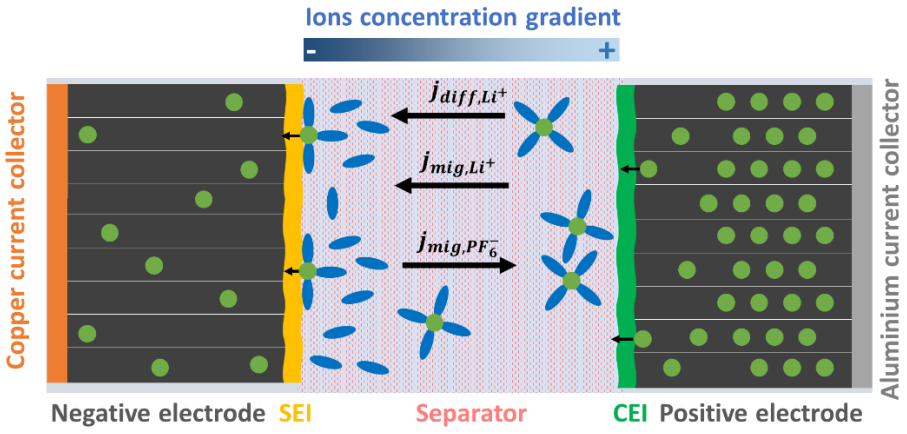


Figure 29 : Illustration du gradient de concentration dans l'électrolyte avec les densités de courant des cations (Li^+) et des anions (PF_6^-) lors de la charge.

Dans le cas de la charge, le courant appliqué induit la production de cations Li^+ à l'électrode positive et la consommation de cations à l'électrode négative. Pour compenser chimiquement ces réactions, nous observons une diffusion des cations dans le liquide de l'électrode positive à la négative, créant un courant de diffusion (représentée par sa densité de courant j_{diff,Li^+}).

Parallèlement, l'application d'un gradient électrique par application de courant charge en électrons l'électrode négative. Cela engendre des courants de migration des ions, représentés par une densité de courant de migration des cations (j_{mig,Li^+}) de la positive à la négative, et une densité de courant de migration des anions (j_{mig,PF_6^-}) inverse.

Ainsi, l'application d'un courant trop important (effet de charge rapide) crée un gradient de concentration dans l'électrolyte. Les ions consommés à la négative ne pouvant être compensés suffisamment rapidement pour rétablir l'équilibre local, le potentiel liquide augmente à l'interface avec le graphite, créant une zone de dépôt favorisé.

4. 5. 2. Les effets de bords

Lors de l'application d'un courant, dans le cas idéal d'une électrode plane aux dimensions infinies, les lignes de courant sont uniformes et aucun phénomène lié à la géométrie ne vient perturber les potentiels locaux.

Dans la réalité, la présence de bords crée des zones susceptibles d'être localement inhomogènes dans la répartition des charges. Nous parlons alors d'effet de bords.[49]

Deux paramètres influencent le potentiel liquide local :

- La superposition des électrodes positive et négative ;
- La circulation des lignes de courant au sein de l'électrode.

Le dépôt de lithium métallique a été généralement observé expérimentalement en premier sur les bords des électrodes. Les électrodes de petites dimensions voient cet effet accentué. Nous observons une modification de la distribution des lignes de courant, qui créent des zones de polarisation sur les bords et font augmenter le potentiel liquide, favorisant le dépôt de lithium métallique.

4. 6. L'influence sur la morphologie des dendrites

Les premières recherches pour les batteries au lithium s'intéressaient à l'utilisation du lithium métal en tant qu'électrode directement. Pouvoir l'utiliser comme source d'ions Li^+ serait le cas idéal pour les batteries, puisque source quasi-illimitée face à toute autre électrode, pour un poids très faible.

Dans les batteries dont les électrodes négatives sont en lithium métal, le dépôt de lithium métallique est donc nécessaire puisqu'il est le cœur du fonctionnement de la cellule. La morphologie non désirée dans ce cas est la dendrite. Leur existence est connue depuis des décennies. Cependant, la connaissance des mécanismes d'apparition et de croissance est encore limitée, plusieurs modèles ayant été présentés au fil du temps.

4. 6. 1. Mécanisme lié à la passivation (SEI)

Le premier modèle de dépôt de lithium sous forme de dendrites, étoffé au fil des ans, est bien illustré par Aurbach et al[41]. Il s'agit d'un modèle de déposition et de dissolution de lithium sur une électrode de lithium métal (Figure 30). Par contact du lithium avec un électrolyte liquide, une couche passivante (SEI) se forme à l'interface. Lors du cyclage, la succession de dépôts et de dissolutions du lithium engendre des changements de morphologie de la surface de l'électrode et la couche passivante a tendance à craquer à cause du changement de volume. Cette rupture dans la couche de passivation met des zones de l'électrode en lithium métal en contact direct avec l'électrolyte et induit des réactions

de surface. Ceci crée des surpotentiels locaux (limitation du transfert de charge et/ou déplétion en ions lithium dans l'électrolyte) qui favorisent le dépôt de lithium en bordure de ces régions. La surface de l'électrode de lithium croit donc, ainsi que sa couche passivante, impliquant une perte importante d'ions Li^+ et des espèces de l'électrolyte. Les auteurs mentionnent cependant que l'application d'une pression externe sur ce type de cellule permettrait d'inhiber fortement la croissance de dendrites, car mécaniquement contraintes.

À la fin des années 90, Yamaki et al[27] s'intéressent à l'électrodéposition du lithium sur une électrode de lithium métal et présentent un nouveau modèle de dépôt et de dissolution des dendrites. Ils proposent un mécanisme de croissance par la base de la dendrite comme des « moustaches », de même pour le processus de dissolution, entrainant la formation de « *Dead Lithium* » (Figure 31).

Selon leur théorie, les dépôts inhomogènes de lithium sous la SEI créent une contrainte entre la couche passivante et le lithium *bulk* sous-jacent. Cela entraine le craquement de la SEI et le lithium métallique serait poussé vers la surface pour relâcher la pression, impliquant une croissance par la base des dendrites et non par les pointes, d'où le terme « moustache ». Une fois l'électrode largement couverte de dendrites, les ions lithium ne peuvent plus atteindre facilement la surface de l'électrode. Le potentiel est modifié localement au niveau des plis et des pointes, créant des polarisations locales, ce qui entraine une croissance des dendrites délocalisées au niveau de ces sites.

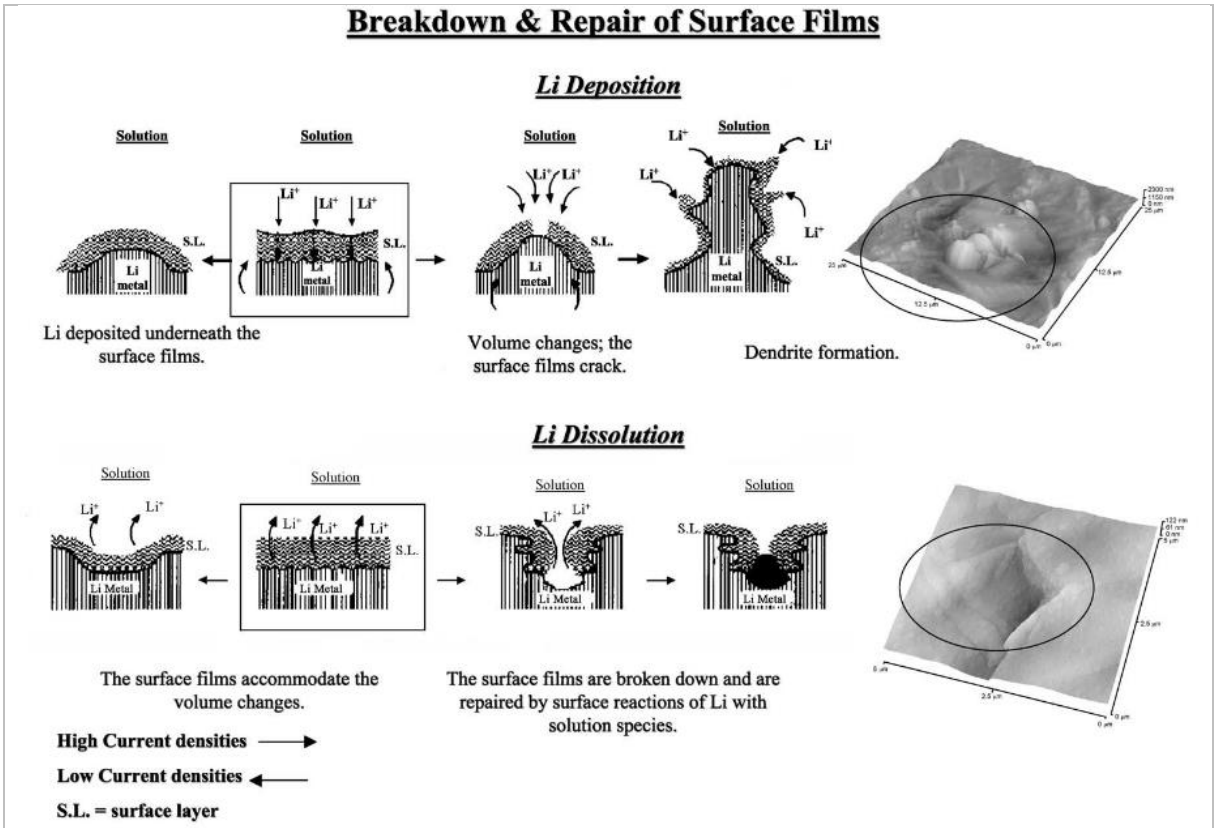


Figure 30 : Modèle de déposition du lithium sur une électrode de lithium par électrodéposition ainsi que sa dissolution, selon Aurbach et al[41].

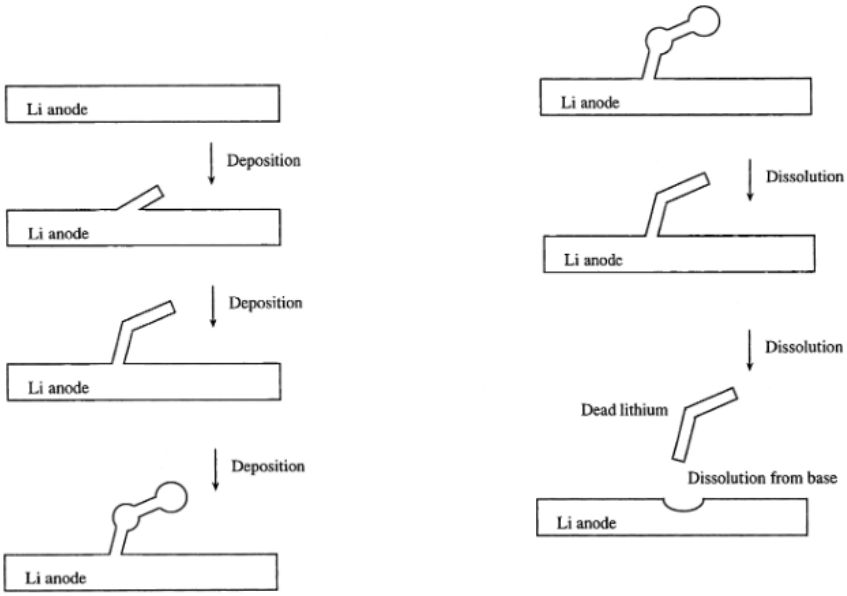


Figure 31: Modèle de déposition du lithium par électrodéposition et sa dissolution, selon Yamaki et al[27].

4. 6. 2. Mécanisme lié à l'électrolyte

Schweikert *et al*.[50] ont fait une étude sur des cellules symétriques de lithium et des demi-cellules Li/LTO avec différents électrolytes. Ils ont corrélé la nature de l'électrolyte utilisé à une augmentation de la surface spécifique et donc la formation de dendrites. Ils concluent que les changements d'aire les plus importants sont pour $LiPF_6$ dans EC/DMC, avec une tendance élevée à la formation de dendrites. Ils concluent également que les électrolytes à base de sel $LiPF_6$ dans le liquide ionique EMIM-TFSA (1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhane-sulfonyl)azanide) ou EMIM-TFSA/PC (PC pour carbonate de propylène) sont les plus efficaces pour réduire la formation de dendrites (Figure 32).

Une des particularités des batteries lithium-ion est l'utilisation d'un électrolyte sans l'habituel sel de fond (électrolyte support), c'est-à-dire que l'électrolyte ne contient que le cation électro-actif[51]. Ainsi l'influence du champ électrique (migration) sur les concentrations en ions électro-actifs en surface des électrodes ne peut pas être négligée. Il se combine aux effets de diffusion des ions électro-actifs dans l'électrolyte liquide mieux connus dans le cas d'un électrolyte support, et serait à l'origine de l'électrodéposition dendritique.

En 1990, le groupe de Chazalviel (Fleury *et al.*[52]) s'intéresse à ce type de configuration (solution aqueuse $CuSO_4$, sans sel de fond) pour l'électrodéposition du cuivre (cellule symétrique Cu//Cu), et plus particulièrement à l'influence du gradient de concentration du cation actif Cu^{2+}. Les auteurs concluent que la vitesse de croissance du dépôt est pilotée par la vitesse de migration des ions Cu^{2+} au sein de l'électrolyte. Ils nuancent notamment que le modèle qu'ils proposent est un modèle simplifié qui ne prend pas en compte la microstructure formée.

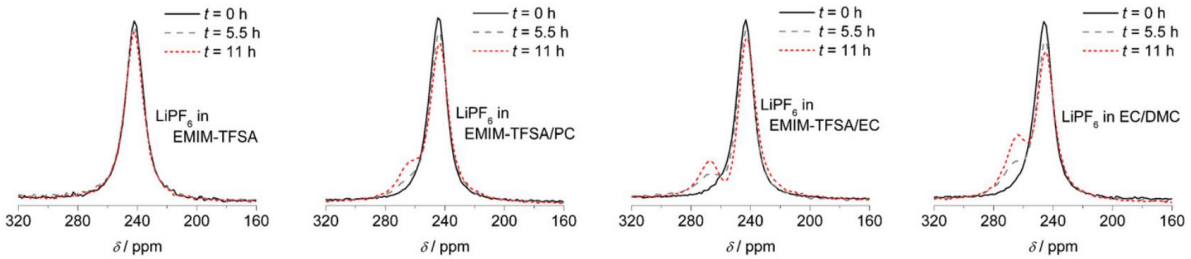


Figure 32 : Spectres RMN in situ *du lithium de pouch cells Li//Li contenant différents électrolytes (figure extraite de l'article de Schweikert et al[50]).*

Fin 1990, Chazalviel[53] continue l'investigation de l'influence du gradient de concentration en ions Cu^{2+}, toujours sur des électrodes en cuivre. Il confirme alors les travaux précédents, et observe une croissance en dendrites ramifiées en présence d'électrolyte dilué. Il relie cette croissance à la répartition des anions dans l'électrolyte, observant une chute de concentration en anions à l'électrode où le cuivre est déposé et une vélocité de progression du front dendritique identique à la vitesse de migration des anions. Cette dernière étant dépendante de la mobilité des ions et du champ électrique dans la région neutre de l'électrolyte, il en est alors de même pour la vitesse de croissance du dépôt. Il propose également le lien entre la croissance des dendrites en aiguilles par les pointes et une concentration faible des anions aux pointes, induisant une chute de potentiel localisée.

Ces études ont été poursuivies par Rosso *et al.*[54,55] qui ont analysé les différents régimes de croissance dendritique et proposé un mécanisme pour chaque étape (Figure 33). Cette approche a également été appliquée pour interpréter la croissance dendritique dans des cellules symétriques de lithium avec un séparateur polymère.[56,57]

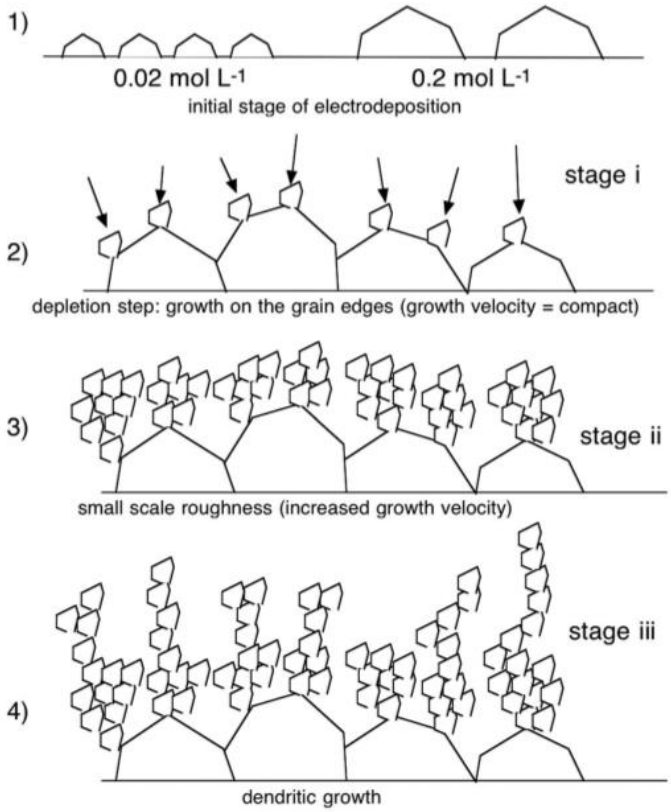


Figure 33 : Représentation schématique des stades anticipés de dépôt et de croissance dendritique. 1) Etat initial de l'électrodéposition ; 2) étape de déplétion : croissance sur les bords des grains (vitesse de croissance = compact) ; 3) rugosité à l'échelle locale (accélération de la vitesse de croissance) ; 4) croissance dendritique. (Figure extraite de l'article de Chazalviel et al[55]*).*

Pour résumer, nous observons des changements de concentrations selon les zones observées (Figure 34) car les réactions lors du dépôt impliquent des ions Li^+. Ainsi, pendant la charge il y a une diminution locale de la concentration de cations Li^+ à l'interface avec l'électrode négative car ces ions sont réduits sous forme métallique. En parallèle, une augmentation de leur concentration est observée à l'interface avec l'électrode positive puisqu'ils sont oxydés et relâchés dans l'électrolyte. Cela se résume donc par un gradient de concentration des ions dans l'électrolyte entre les deux électrodes, avec une concentration plus élevée à la positive vers une concentration moindre à la négative, qui génère un courant de diffusion amenant des cations à l'électrode négative. La migration contribue également à

l'apport de cations. A faibles densité de courants, un état stationnaire des concentrations et de la polarisation est atteint, avec un profil de concentration des anions similaire à celui des cations.[51] Pour des densités de courant élevées les concentrations sont quasi-nulles à la surface de l'électrode négative et la polarisation locale devient élevée. Très près de l'interface électrolyte/électrode négative, la migration des anions loin de l'électrode négative domine, si bien que la population en ions Li^+ est localement plus élevée qu'en anions, induisant une instabilité du dépôt et une croissance du dépôt sous forme de dendrites.

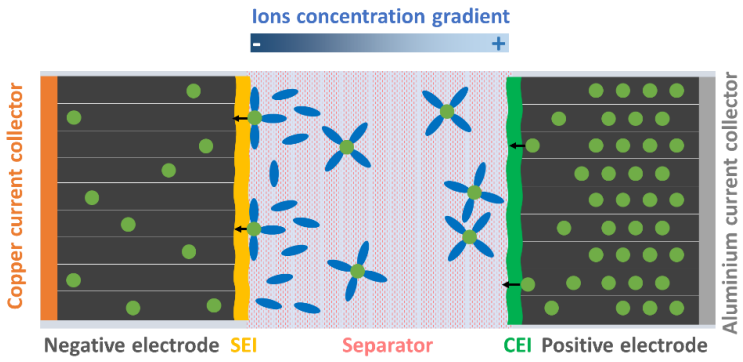


Figure 34 : Schéma des gradients de concentration en anions et cations à un instant t (hors équilibre).

4. 6. 3. Mécanisme complexe lié à un savant mélange de plusieurs facteurs

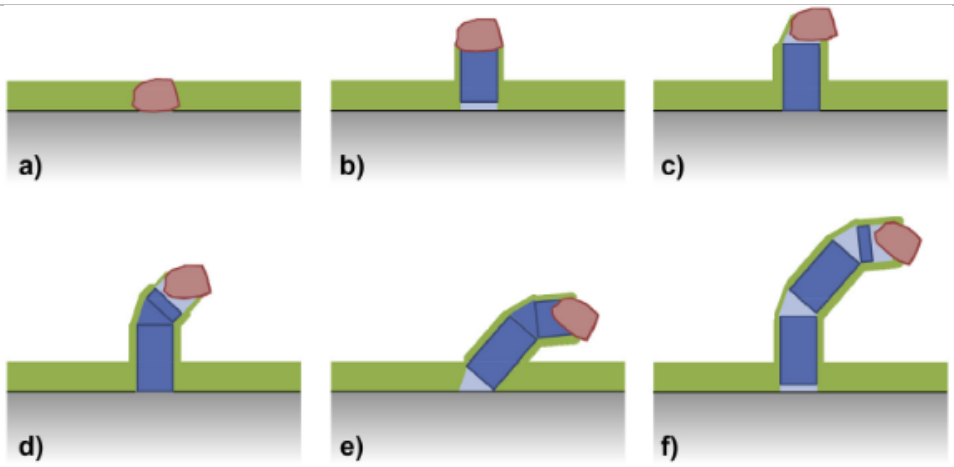


Figure 35: Schéma de la croissance d'une dendrite sur une électrode de lithium selon Steiger et al[58]. La SEI est en vert, les zones d'insertion du Li en bleu, la pointe inoxydable en rouge (à l'état initial, inhomogénéité de la SEI). a) état initial, avant dépôt de lithium ; b) insertion de lithium dans le substrat induit croissance d'un segment ; c) croissance avec dépôt de lithium sous la pointe ; d) croissance avec dépôt pouvant induire un pli ; e) insertion de Li à la base de la dendrite provoquant un basculement de la microstructure ; f) structure finale, toutes les étapes de croissance mentionnées ont été implémentées.

Les précédents modèles sont repris en 2014 par Steiger *et al*.[58] qui ont également proposé un modèle de croissance des dendrites sur une électrode de lithium métallique par la base et/ou par les pointes (Figure 35), que les auteurs ont pu observer dans un électrolyte de sel $LiPF_6$ dans EC/DMC. La croissance par les pointes étant déjà connue, ils se sont penchés sur les croissances inhabituelles. Ainsi, comme Yamaki *et al*.[27], ils ont observé une croissance par la base mais également une croissance par les plis. Ils concluent que la croissance des dendrites est favorisée à ces interfaces grâce à la présence de défauts de cristallinité, tels qu'une partie de la SEI plus mince, des défauts dans les joints de grain, des régions amorphes, des inhomogénéités chimiques. Ces défauts engendrent alors des sites favorisant la nucléation ou la formation d'alliage et induisent la croissance de dendrites.

Hao *et al*.[28] ont lié la morphologie du dépôt à la vitesse de réaction localisée, aux propriétés de transport des ions et à la cinétique d'autodiffusion du lithium. Ils ont pu distinguer quatre morphologies différentes de dépôts : une couche métallique dense, une couche métallique poreuse, des dendrites fractales et des aiguilles.

Ils ont conclu que la porosité du dépôt de lithium est influencée par la cinétique d'autodiffusion du lithium à la surface et la polarisation locale induite par les gradients de concentration dans l'électrolyte (Figure 36). Ainsi, les dendrites apparaitraient pour des hauts surpotentiels, et les structures poreuses pour des barrières élevées de diffusion du lithium en surface de l'électrode.

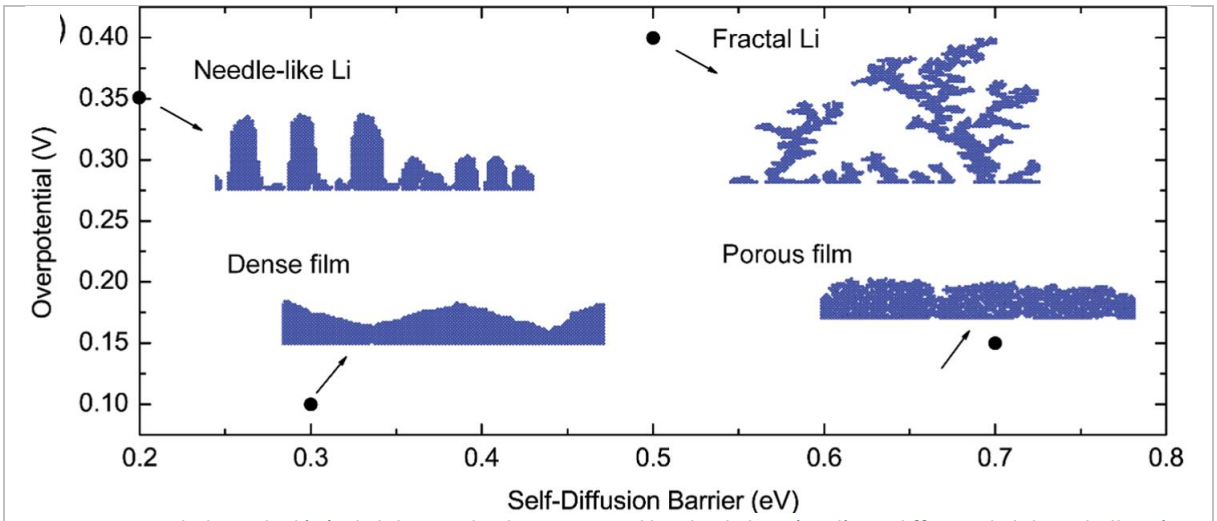


Figure 36 : Morphologie du dépôt de lithium selon le surpotentiel local et la barrière d'autodiffusion du lithium bulk, créant quatre régions : couche dense « dense film », couche poreuse « porous film », dendrites fragmentées « fractal Li » et aiguilles « needle-like Li » (figure extraite de l'article de Hao et al*[28]).*

La morphologie du dépôt serait régie par la conductivité ionique de l'électrolyte ; ainsi, une diffusion rapide des ions engendrerait un dépôt plus homogène.

La rugosité de la surface de l'électrode aurait également son importance puisque, à haut régime de charge, le dépôt aurait tendance à s'effectuer sur les excroissances, favorisant le développement de dendrites.

4. 6. 4. Conclusions

La croissance des dendrites sur une électrode de lithium métallique a été largement étudiée. Plusieurs modèles se distinguent, que ce soit une croissance par les pointes, par les défauts tels que les plis des dendrites ou par la base telles des moustaches.

Il semblerait que la croissance des dendrites soit un mélange de ces différentes théories, liant la morphologie du dépôt à des paramètres physiques tels que la conductivité ionique des ions dans l'électrolyte, la cinétique de diffusion des ions en solution et dans l'électrode, l'état de surface ou la polarisation locale induite par le gradient de concentration ionique. De même, la nature de l'électrolyte utilisé impacterait la probabilité de dépôt.

Dans ces études, les facteurs inhibant la croissance des dendrites ont pu être observés. Ainsi, appliquer une pression externe permet de limiter mécaniquement le développement des dendrites[41]. De même, ajouter certains additifs à l'électrolyte, tels que le césium[59], le difluorophosphate de lithium[60] ou un polymère MEEP[61] (MEEP pour poly[bis(méthoxyéthoxyéthoxy)-phosphazène]), permettrait de les inhiber chimiquement. Ou encore, faire un dépôt chimique sur la surface de l'électrode de lithium

métallique permettrait de prévenir les risques de dendrites (par exemple, une couche constituée de méthyl carbonate de lithium[62] pour une utilisation avec des électrolytes de LiI-DMC ou LiI-EC/DMC).

4. 7. Les facteurs influençant le dépôt du lithium sur le graphite

Dans le cas de batteries Li-ion, l'apparition d'un dépôt de lithium métallique ou de dendrites n'est pas souhaitée. Des facteurs favorisant le dépôt de lithium métallique ou la croissance de dendrites ont pu être identifiés, tels que le cyclage à basse température, le cyclage à haut régime de charge, ou encore le cas de la surlithiation de l'électrode négative.[63]

4. 7. 1. La surlithiation

Une fois la batterie chargée et l'électrode de graphite saturée en ions lithium, si l'intensité du courant reste positive, tout ion supplémentaire peut être réduit à la surface de l'électrode sous forme métallique (Figure 37).

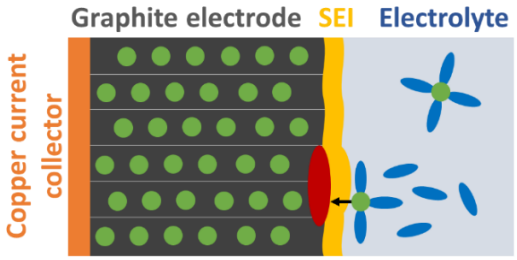


Figure 37 : Illustration de la surlithiation du graphite.

Le rapport N/P, rapport entre la capacité de l'électrode négative par celle de l'électrode positive, est également important puisque représentatif du rapport entre la capacité de l'électrode négative par celle de l'électrode positive. Un ratio inférieur à 1 signifie que la capacité de la négative est moindre, entrainant de fortes possibilités de surlithiation[38,44,64]. Dans le commerce, le ratio visé est généralement de 1,1.[65]

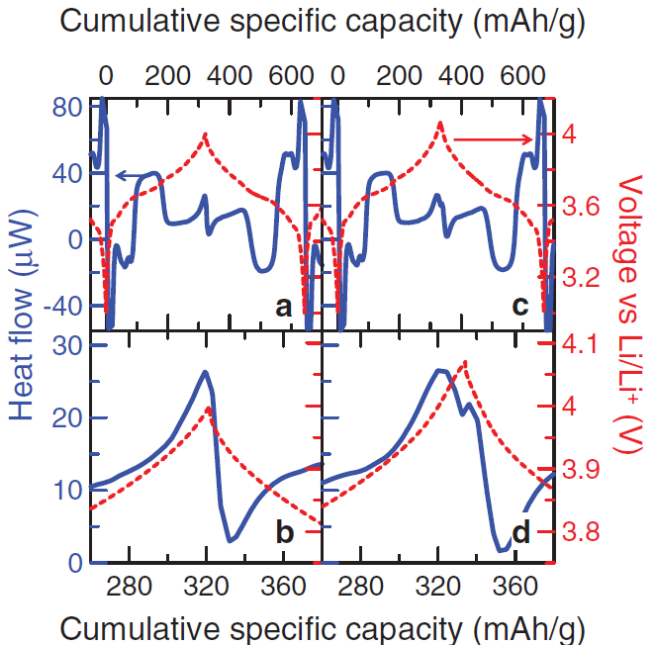


Figure 38 : Profils de température (trait bleu) et de tension (pointillé rouge) pour une cellule NMC 442/Graphite avec un N/P<1, cyclée à C/10. (a) Cyclage normal sans dépôt, (b) zoom du graphique (a), (c) Cyclage avec dépôt, (d) zoom du graphique (c).[66]

Dans la littérature, il a été observé par calorimétrie pour une cellule complète NMC 442/graphite avec un N/P<1, que la déposition de lithium aurait une signature sur les profils de tension et de température de cellule (Figure 38).[66] Downie et al ont alors observé un point d'inflexion sur le profil de température. Une corrélation peut être faite entre le dépôt et les paramètres suivants : présence de réaction parasite, dégradation de la capacité et diminution de l'efficacité coulombique. Ils nuancent cependant que cette technique n'est utilisable que dans le cas de cellules conséquentes, comme celles dans les packs batterie automobiles. Effectivement, pour des régimes de charge lents, une augmentation locale significative de la température empêcherait l'interprétation.

4. 7. 2. Les hauts régimes de charge

À faible régime de charge, il y a diffusion des ions au sein du réseau cristallin de la structure hôte, qui reste homogène. Il a été observé que des régimes de charge élevés[64,67,68] entrainent le dépôt de lithium métallique en surface du graphite. Plus le régime est important, plus la mobilité des ions au sein du solide se doit d'être grande. Le facteur limitant est alors la vitesse d'insertion des ions lithium dans l'électrode négative.

Si le régime est trop élevé vis-à-vis de la vitesse maximale d'insertion des ions et de leur diffusion au sein de l'électrode, il y a alors une distribution inhomogène des ions . Cela peut induire deux phénomènes : le dépôt de lithium et/ou le craquement des particules.

Si les charges s'accumulent en surface et créent une polarisation locale, cela implique alors la compétition entre les deux réactions, comme expliqué précédemment : intercalation des ions dans le graphite vs dépôt de lithium métallique en surface (Figure 39).

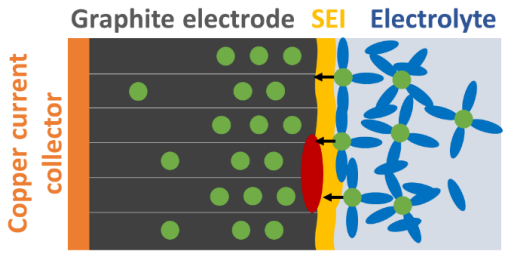


Figure 39 : Illustration d'un dépôt causé par un régime de charge trop élevé.

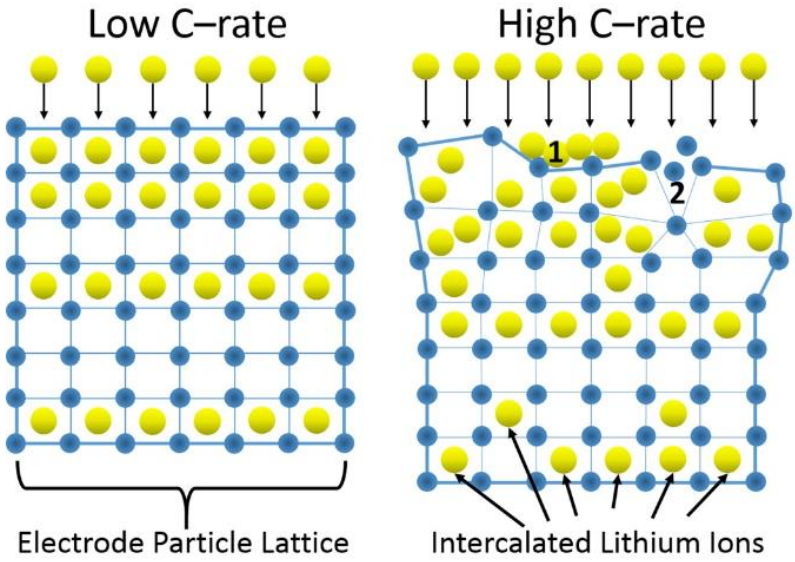


Figure 40 : Comparaison entre faible et haut régime de charge, avec 1) du lithium déposé et 2) le craquement des particules.[68]

De plus, plus le régime de charge est élevé, plus la réactivité du matériau hôte est mise à l'épreuve. Ainsi, il est possible d'observer le craquement de particules, induisant l'exfoliation de matière active par contrainte mécanique (Figure 40). Cela peut se traduire par une perte de capacité et/ou la création d'un défaut dans la structure.

4. 7. 3. Les basses températures

Charger une batterie à basse température induit des problèmes de diffusion au sein du dispositif.[64,68–70] Ainsi, les ions lithium sont ralentis dans l'électrolyte, pouvant créer par une accumulation de charges négatives, une polarisation à la surface de l'électrode, définie comme surtension cinétique. Cette surtension induit la compétition entre deux réactions : l'insertion des ions lithium dans l'électrode et le dépôt de lithium métallique en surface du graphite (Figure 41).

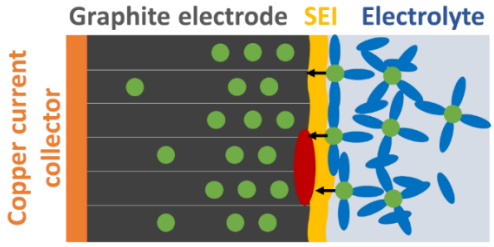


Figure 41: Illustration d'un dépôt causé par une charge à basse température.

Le résultat obtenu est le même, que ce soit une charge à basse température ou à haut régime. En effet, il y a une accumulation d'ions Li^+ en surface de l'électrode, provoquant une baisse du potentiel local, et donc favorisant le dépôt de lithium métallique. La cause de cette accumulation est cependant différente. Dans le cas d'un régime de charge élevé, il s'agit d'une mobilité trop grande des ions vis-à-vis de la capacité d'insertion des ions dans le graphite. Alors que dans le cas des basses températures, la diffusion des ions dans l'électrolyte est tellement ralentie que les électrons sont accumulés dans le graphite, chargeant sa structure, ce qui induit un surpotentiel.

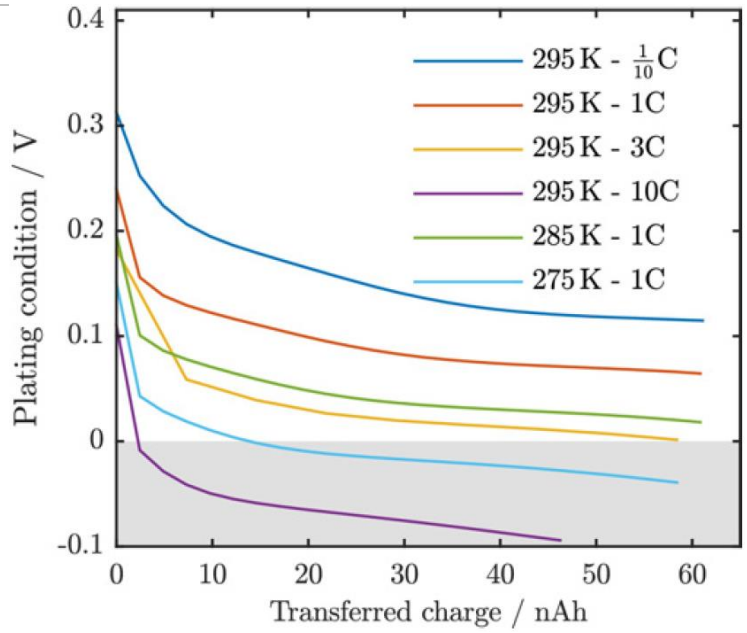


Figure 42: Effet de la température et du régime de charge sur les conditions de dépôt de lithium métallique (zone grisée).[63]

Par conséquent, combiner basse température et haut régime de charge, revient à cumuler les facteurs aggravants. Le phénomène de dépôt de lithium métallique en est donc d'autant plus amplifié, et le dépôt est alors inévitable (Figure 42). Lorsque le potentiel de la négative passe sous 0 V vs Li/Li^+, il est considéré qu'il y a présence d'un dépôt.

Préchauffer la batterie avant utilisation serait une possibilité pour contourner le problème de la charge à basse température.[31]

Ci-dessous quelques exemples détaillés issus de la bibliographie, mettant en avant les mécanismes du dépôt à basses températures.

Ren et al[71] s'intéressent particulièrement à une cellule commerciale NMC 111/Graphite de 24 Ah. Ils corrèlent données expérimentales et modélisation pour développer leur modèle. La Figure 43 reprend leur protocole constitué d'une charge à basse température, suivi d'une période à tension constante (CV) puis d'une période de repos. Ils ont divisé les observations en quatre étapes significatives.

Pendant l'étape I, assimilée au début de charge, aucun dépôt de lithium n'est observé, les surpotentiels sont trop faibles. La réaction « normale » d'insertion des ions dans le graphite se produit alors. Lors de l'étape II, assimilée à un stade plus avancé de la charge et le début d'une étape de CV, des réactions de dépôt sont observées lorsque la surtension locale est suffisamment importante, faisant tomber le potentiel de l'électrode négative sous 0 V vs Li/Li^+. La compétition entre l'insertion dans le graphite et l'électrodéposition du lithium provoque donc les deux phénomènes. Le dépôt de lithium engendre notamment la production d'une nouvelle SEI. Lors de l'étape III, assimilée à la fin de l'étape de CV suivie d'une partie de l'étape de repos, il est possible d'observer la dissolution d'une partie du lithium déposé, considéré comme réversible, lorsque la surtension redevient positive. La même cinétique que celle de l'électrodéposition semble s'appliquer pour l'électrodissolution. Seule la partie réversible du dépôt peut être récupérée. Les formations de nouvelle SEI et de lithium mort sont irréversibles. Pendant cette troisième étape, le lithium électrodéposé peut être inséré dans le graphite. Lors de l'étape IV, assimilée au reste de la période de repos, plus aucune réaction électrochimique n'a lieu, seul le processus de diffusion est actif, jusqu'à ce que le système atteigne son équilibre.

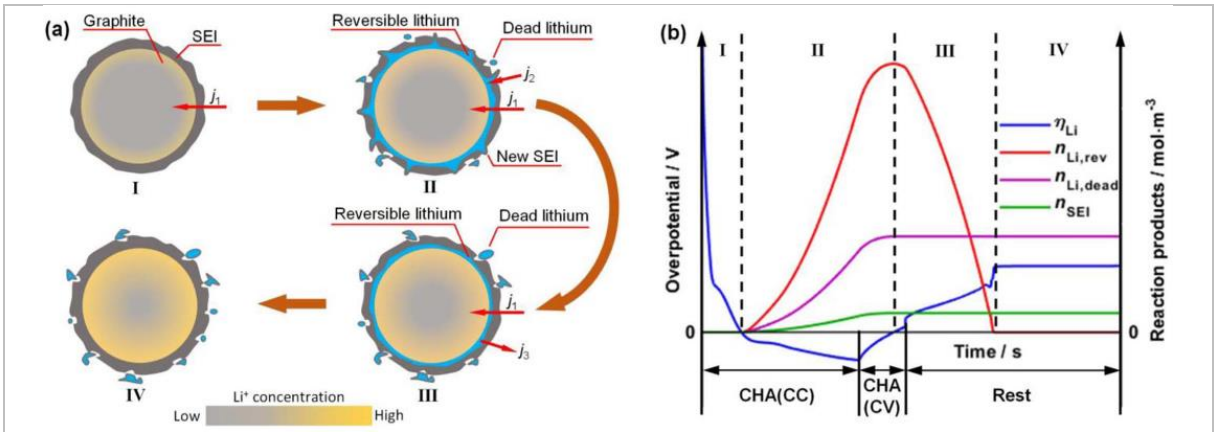


Figure 43: Illustration du processus d'électrodéposition / électrodissolution à basse température. (a) Les quatre stades pendant la charge à basse température (CHA(CC)), suivie d'une phase à tension constante (CHA(CV)) puis d'une phase de repos (Rest) ; (b) Suivi des changements du surpotentiel η_{Li} et de la quantité de produits de la réaction (Li réversible, Dead Li, SEI).[71]

Ouyang et al[43] se sont intéressés à l'étude du dépôt de lithium métal à basses températures, plus particulièrement à - 10°C, sur des batteries commerciales LFP/Graphite de capacité nominale 11,5 Ah. Ils se sont plus particulièrement intéressés au rôle, dans le phénomène du dépôt, de la tension de

coupure et de la résistance de la batterie combinées à la température et au régime de charge dans le phénomène du dépôt, mais également à ce qu'il se passe pendant une période de repos suivant la charge à basse température.

Les auteurs ont conclu de leurs expériences que la capacité se dégrade plus vite lorsque la tension de coupure ou le régime de charge est plus élevé. Ils ont noté que la résistance interne à SOC 50% augmente avec la température. Par conséquent, pour un même régime de charge, la tension de coupure est atteinte plus rapidement en diminuant la température, entrainant l'existence d'une quantité de lithium non échangée. Cela semblerait pouvoir être donc corrélé à l'augmentation de la résistance interne lors de la charge.

Petzl et Danzer[32] observent le même phénomène en s'intéressant au dépôt de lithium dans des batteries commerciales cylindriques à base de LFP/graphite. Ils observent une augmentation de la polarisation avec la diminution de la température, ce qui induit des phases de charge en courant continu écourtées.

De plus, Ouyang et al[43] ont observé que cette perte de capacité n'est pas linéairement corrélée au régime de charge ou à la tension de coupure. En effet, ils ont noté l'existence d'un point charnière dans la dégradation. Si les conditions de charge (régime, tension de coupure) dépassent les valeurs de ce point, la dégradation de la cellule est alors drastiquement accélérée.

Après le cyclage à froid, leurs cellules ont été stockées à température ambiante pendant dix jours, et ils ont observé une récupération de capacité. Cela signifie donc qu'une partie du lithium perdu lors de la charge est réversible chimiquement grâce une période de repos suffisamment longue. Ils ont également observé une tendance à la diminution de la polarisation lors de la récupération de capacité, induisant bien une corrélation entre les deux phénomènes.

Pendant cette phase de repos, le lithium métallique ne peut pas interagir avec l'électrolyte grâce à la nouvelle SEI. Cependant, si le potentiel local augmente ou la SEI n'est pas parfaitement passivante, une réaction peut avoir lieu et dissoudre une partie du dépôt, tout en réinsérant l'ion dans le graphite. Ceci pourrait expliquer l'augmentation de la capacité observée pendant le repos. Néanmoins, en présence de dépôt dendritique, la SEI peut également être endommagée, entrainant alors un décrochement de lithium métallique en décharge. Par des réactions avec l'électrolyte une SEI en surface se forme, mais ces morceaux sont alors détachés physiquement de l'électrode, il s'agit de lithium mort.

La perte de capacité observée sur leurs cellules serait donc intimement liée à la perte de lithium actif et non à une exfoliation du graphite. Cette perte serait due au dépôt réagissant avec l'électrolyte pour former une nouvelle SEI mais également à la création de lithium mort formé à partir des dendrites. Il est à noter qu'un épaississement de la SEI entraine également une augmentation de la polarisation de la batterie.

Selon leurs observations, deux grandes causes du dépôt de lithium métallique se démarquent. La première : une formation du lithium plus rapide que son insertion dans le graphite, puisqu'un régime de charge rapide implique une vitesse de diffusion du lithium élevée dans l'électrode solide. La seconde : la présence d'importantes surtensions locales à la surface de l'électrode négative.

Le mécanisme de dépôt de lithium ne serait pas le même à température ambiante que celui à basse température. À température ambiante, la vitesse de diffusion du lithium et la surtension peuvent être accrues en augmentant le régime de charge. À basse température, la vitesse de diffusion dans

l'électrode diminue et la polarisation augmente, ce qui augmente la probabilité d'électrodéposition du lithium pour un même régime de charge par rapport à la température ambiante.

4. 7. 4. Les états de charge

Petzl et Danzer[32] se sont notamment intéressés au dépôt de lithium métallique et à l'électrodissolution dans les batteries commerciales cylindriques à base de LFP/graphite, et plus particulièrement à l'impact de l'état de charge sur la réversibilité du dépôt.

Concernant la réversibilité du dépôt, Petzl et Danzer[32] ont observé qu'à faible SOC, le dépôt effectué est quasi totalement réversible. Pour les SOC plus importants, le lithium déposé n'est pas forcément réoxydé, probablement à cause de son contact avec l'électrolyte, créant une SEI en surface et engendrant de plus forts risques de formation de lithium mort (Figure 44).

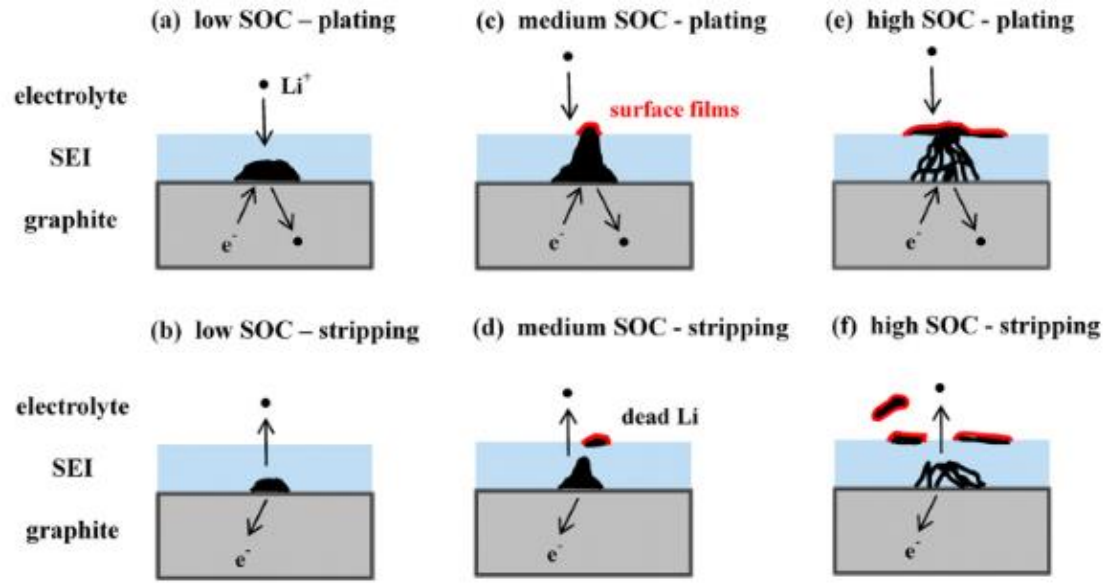


Figure 44 : Modèle simplifié de l'électrodéposition et l'électrodissolution du lithium pour différents SOC : (a) électrodéposition et (b) électrodissolution à bas SOC ; (c) électrodéposition et (d) électrodissolution à SOC intermédiaire ; (e) électrodéposition et (f) électrodissolution à haut SOC.[32]

Plus le SOC est avancé, plus la probabilité d'électrodéposition de lithium en surface est élevée. En effet, le graphite étant de plus en plus proche de la saturation, il est possible d'observer des zones où localement le graphite est complètement lithié. Et selon les conditions de température et de régime de charge, des dépôts peuvent alors être générés. Le dépôt survient pour un SOC d'autant plus faible que la température est basse, de même pour le régime.

4. 7. 5. Les défauts locaux

La présence de ces défauts locaux sur une électrode entraine une perturbation locale des réactions électrochimiques, pouvant créer des polarisations, et donc un dépôt de lithium métallique au lieu de l'intercalation des ions dans l'électrode[64]. Quelques exemples de défauts locaux dans une électrode : une capacité massique locale bien inférieure à la capacité de l'électrode pouvant être due à une agglomération de liant ou une perte de matière ; un mauvais alignement des électrodes ; un défaut du séparateur (Figure 45), ou encore la positive géométriquement beaucoup trop large vis-à-vis de la négative.

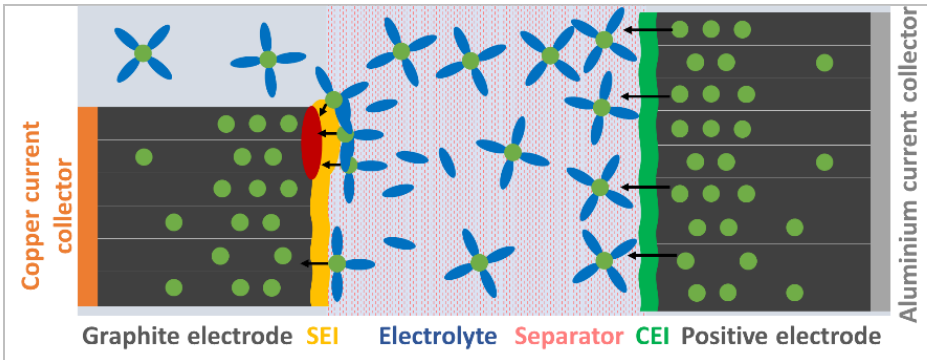


Figure 45 : Illustration schématique d'un exemple de défaut (débordement géométrique excessif de la positive par rapport à la négative) provoquant un dépôt de lithium métallique.

4. 7. 6. La composition de l'électrolyte

La composition de l'électrolyte joue un rôle important, tout comme la concentration de ses ions. Le choix des additifs est extrêmement important également pour améliorer les performances de la batterie, mais apportent généralement des inconvénients. Il existe d'innombrables combinaisons possibles prenant en compte : le solvant, le sel et les additifs mais également leurs interactions avec les matériaux d'électrodes. Certaines combinaisons vont drastiquement augmenter la présence de lithium métallique et d'autres vont plutôt avoir tendance à l'inhiber.

La composition d'électrolyte la plus commune, appelée LP30, est le sel d'hexafluorophospate de lithium ($LiPF_6^-$) dilué dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC) et carbonate de diméthyle (DMC). Ce mélange a l'avantage d'être particulièrement peu visqueux, avec une forte conductivité ionique et permet la formation d'une SEI stable et d'épaisseur convenable. Les ratios EC:DMC sont ajustés selon les applications, notamment selon la température d'utilisation.[16]

La décomposition et réduction de l'électrolyte peut être notamment provoquée par surcharge, par de hautes températures ou des hauts SOC (bas potentiel).[38] Les composés obtenus interagissent avec les électrodes et changent les compositions de surface. Notamment, la formation d'une telle couche, augmente l'impédance et diminue le potentiel, favorisant donc le dépôt de lithium.[72,73] En cas de dépôt de lithium métallique, ces mêmes composés peuvent interagir avec le dépôt et former des nouveaux sous-produits (Figure 46). De plus, le dépôt peut interagir avec l'électrolyte et former une nouvelle SEI en surface, entrainant une perte de capacité, et dans le cas de dendrites, il peut s'y ajouter le phénomène de lithium mort.

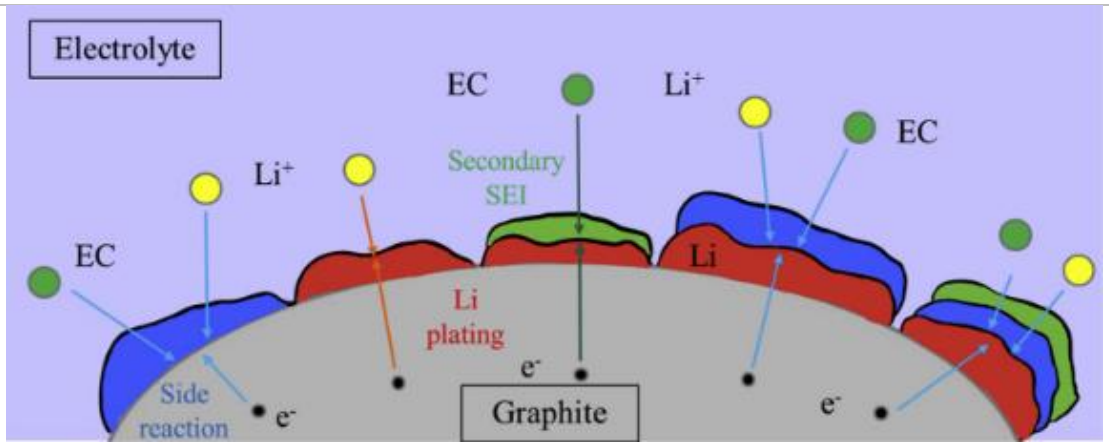


Figure 46 : Schéma résumant les différents types de déposition possible sur une particule de graphite.[72]

La présence de lithium métallique dans un électrolyte peut engendrer la génération de gaz, entrainant une expansion volumique de la cellule.[74] Ce phénomène peut provoquer des dysfonctionnements de la batterie et présente des risques pour la sécurité du système.[75]

4. 7. 7. Le vieillissement de la cellule

Au fil du temps, les matériaux de la batterie se dégradent via les mécanismes existants[15]. Les pertes de lithium actif s'accumulent, la résistance du système augmente, la SEI s'épaissit. Ces facteurs favorisent alors le dépôt de lithium de plus en plus rapidement lors de la charge (Figure 47).[73]

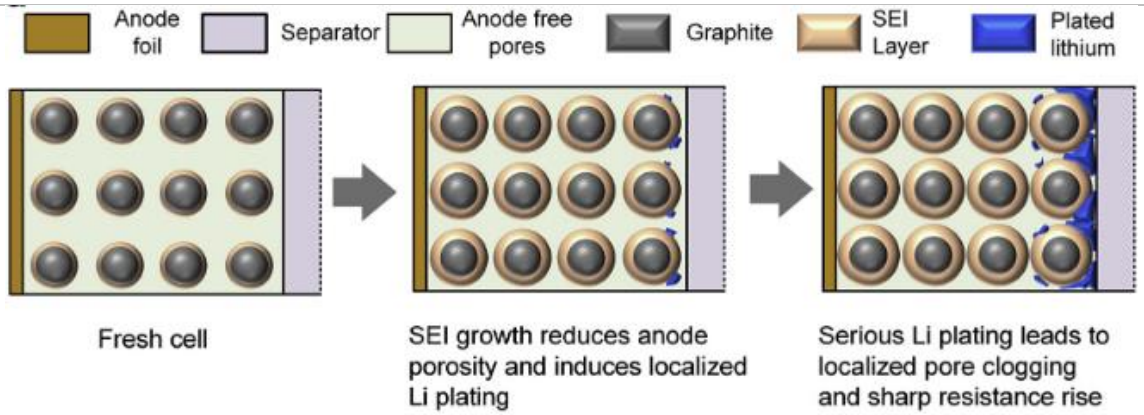


Figure 47 : Vieillissement d'une cellule (cyclage prolongé)[73]

4. 8. Conclusions

Dans le cas des batteries Li-ion, le phénomène de dépôt de lithium métallique survient lors de la charge. Ce dépôt peut se présenter sous forme homogène (couche uniforme poreuse ou dense) ou inhomogène (agglomérats, aiguilles, dendrites fragmentées). La croissance des dendrites semble reposer sur différents mécanismes, que ce soit par la base (« moustache ») ou par les pointes et les plis.

La Figure 48 reprend les différentes réactions décrites dans cette partie pendant la charge, le repos subséquent à la charge et pendant la décharge.

Ainsi, lors d'une charge, deux réactions sont possibles pour les ions Li^+ : leur intercalation dans le graphite ou leur réduction sous forme métallique en surface de l'électrode, se traduisant par une perte de capacité. Dans le cas de dépôt de lithium, la formation de SEI est alors inévitable, engendrant une perte de capacité supplémentaire et irréversible. La distinction entre les dépôts se fait sur la microstructure (couche homogène, agglomérat ou dendrite). En cas de dendrites, elles peuvent traverser le séparateur et atteindre l'électrode opposée. Deux cas alors se distinguent, le cas d'un court-circuit de la batterie engendrant son dysfonctionnement total et pouvant, par emballement thermique, créer un risque sécuritaire majeur pour l'usager. Le second cas est celui des micro-courts-circuits, pouvant permettre la fusion des dendrites. La batterie est alors toujours fonctionnelle, bien que vieillisse prématurément.

Lors d'une période de repos suivant une charge avec dépôt, sous réserve que le graphite ne soit pas préalablement saturé, il est possible d'observer une relaxation électrochimique (réinsertion du lithium provenant du dépôt dans le graphite à proximité), et donc une récupération de capacité.

Lors de la décharge après dépôt, trois réactions sont observables : la désinsertion du lithium de la structure graphitique, ainsi que deux réactions avec le dépôt de lithium métallique. Sous certaines conditions, il est possible d'observer une électrodissolution du dépôt métallique, et par conséquent de

récupérer une bonne capacité. Le second cas est une perte irréversible de lithium par isolation électrique de lithium métallique, appelée lithium mort.

Petzl et Danzer[32] font la conclusion que, en conditions réelles d'utilisation, l'irréversibilité de l'électrodéposition du lithium ne peut être connue que lors de la phase de décharge. En effet, le lithium perdu électrochimiquement, (lithium mort et la formation de SEI) se traduit seulement par la perte d'efficacité coulombique.

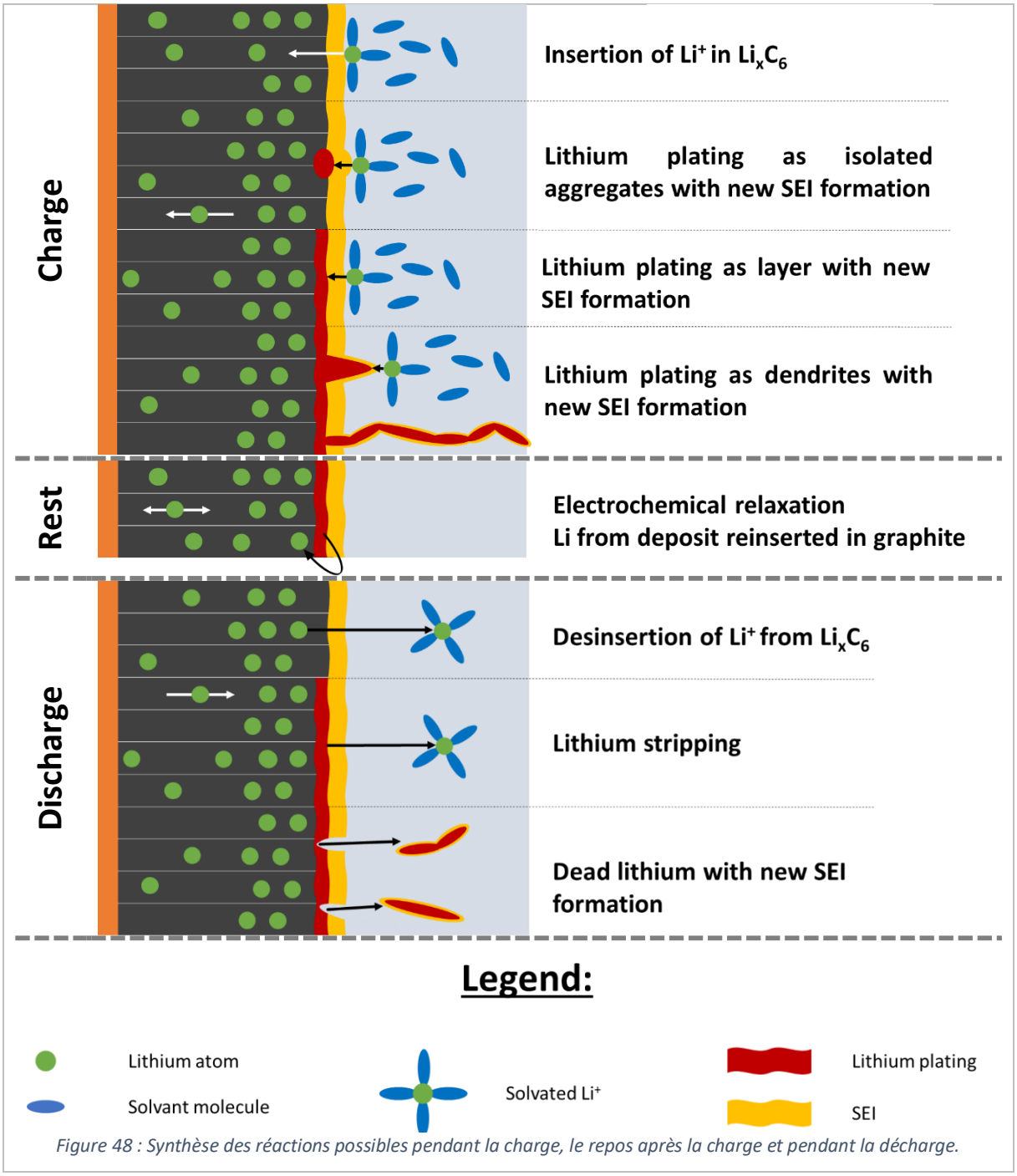


Figure 48 : Synthèse des réactions possibles pendant la charge, le repos après la charge et pendant la décharge.

5. L'étude du dépôt de lithium métallique

Comme mentionné précédemment, les conditions d'électrodéposition dépendent de la température, du régime de charge ou encore du potentiel de l'électrode négative. Pour établir des corrélations entre les conditions expérimentales et le dépôt de lithium métallique, diverses techniques de caractérisation ont été utilisées.

5. 1. Définitions

Il est possible de différencier ces analyses selon le format de l'échantillon. Ci-dessous nous définissons une dénomination pour ces caractérisations, qui seront utilisées tout au long du document.

- Caractérisation ***ex situ*** : opération effectuée sur un matériau retiré de son environnement naturel. La préparation de l'échantillon est généralement destructive.
  Dans le cas présent, la cellule Li-ion est désassemblée afin d'en extraire une de ses électrodes. Cette électrode est parfois lavée pour retirer toute trace d'électrolyte, puis utilisée comme échantillon. Dans certains cas, en grattant la surface de l'électrode, de la poudre avec de la matière active peut être récupérée, constituant l'échantillon final.

- Caractérisation ***in situ*** : opération effectuée sur un matériau dans son environnement complet. Dans le cas présent, l'électrode observée est contenue dans la cellule fonctionnelle. Il s'agit d'un test non destructif.

- Caractérisation ***operando*** : opération effectuée *in situ,* sur un dispositif en fonctionnement. Dans le cas présent, l'électrode est caractérisée pendant le fonctionnement de la cellule, c'est-à-dire, pendant les cycles de charge et de décharge.

L'avantage de la caractérisation *operando* est la caractérisation hors équilibre, au plus proche des conditions réelles. Ce n'est pas forcément le cas lors des caractérisations *in situ* sur une cellule revenue à l'équilibre, et un des intérêts majeurs des caractérisations *operando* est de voir les phases métastables en temps réel (ou presque, selon la résolution temporelle de la technique).

Il est à noter que dans la littérature, les termes caractérisation *in situ* ou *operando* sont parfois utilisés de façon interchangeable. Pour organiser les résultats dans la littérature dans le paragraphe 5.2, les termes employés suivront nos définitions, c'est-à-dire qu'une distinction sera faite entre les caractérisations d'une cellule entière sans courant ni tension appliquée (*in situ*) et les caractérisations en cours de charge ou décharge (*operando*).

5. 2. Caractérisations *in situ* du dépôt de lithium métallique

Le Tableau 1 liste le type d'informations qui ont pu être obtenues par des techniques de caractérisation *in situ* sur le dépôt de lithium métallique. Les intérêts et les inconvénients de chaque technique sont mentionnés, en gardant en tête l'objectif de l'étude du dépôt de lithium métallique.

Les techniques *in situ* s'intéressent au dépôt de lithium métallique, en cellules symétriques Li//Li, en demi-cellule Li/Graphite ou en cellules complètes. Les principaux résultats obtenus concernent les différentes morphologies observées : dépôt et dendrites ; l'influence de la température et des régimes de charge ; l'étude d'un phénomène de relaxation : la réaction du dépôt de lithium métallique avec le graphite à proximité ; l'étude du phénomène d'électrodissolution du dépôt de lithium métallique.

Tableau 1: Comparaison des techniques de caractérisation et liste des résultats principaux pour l'étude du dépôt de lithium métallique.

	Technique	Résultats principaux	Intérêts	Inconvénients	Réf.
Surface	Microscopie à force atomique (AFM)	- Topographie de la SEI. - Observation du phénomène de dépôt de lithium.	- Comportement des espèces en surface & SEI.	- Évaporation de l'électrolyte.	76,77
	Microscopie électronique à balayage (MEB) & Microscopie électronique en transmission (MET)	- Observation de la morphologie du dépôt : dendrites de quelques nanomètres à quelques millimètres.	- Observation de la croissance de dendrites en *in situ*. - Observation du phénomène d'électrodissolution.	- Design non représentatif d'une cellule commerciale. - Conditions sous vide contraint le choix d'électrolyte. - Contraintes liées à la résolution des images VS temps d'acquisition. - Destructif.	76,78,79
	Diffractométrie de rayons X (DRX)	- Observation du dépôt en *operando.*	- Observation des phases métastables. - Nature des phases cristallines. - Détermination possible des réactions parasites.	- Conditions d'expérience à gérer (air). - Limite de sensibiliité. - Quantitativité.	64,80–83
	Diffraction de neutron	- Influence du régime de charge sur l'électrodéposition. - Lithiation du graphite. - Relaxation du dépôt de lithium, réinsertion dans le graphite. - Localisation du dépôt pendant surcharge d'une demi-cellule graphite/Li.	- Non destructif. - Sensible aux matériaux lithiés.	- Quantitativité. - Très coûteux.	84–86
	Spectroscopie Raman	- Formation et composition de la SEI. - Évolution de la pression lors du cyclage. - Lithiation du graphite.	- Observation *operando*. - Composition des phases.	- Superposition des pics peut être difficile à déconvoluer. - Résolution spatiale : sub-micromètre.	12,87,88
Bulk	Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)	- Image 3D des dendrites.	- Non destructif.	- Observation à l'équilibre	78,89–95
	Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	Cf. Section suivante	- Observation *operando*. - Résolution chimique. - Quantitativité possible. - Lithiation du graphite. - Relaxation, électrodissolution.	- Effet de peau. - Résolution temporelle.	50,94,96–101

	Résonance paramagnétique électronique (RPE)	- Observation dendrites - électrodéposition /électrodissolution - Effet des additifs dans l'électrolyte sur la formation de dendrites	- Plus sensible que RMN. - Imagerie en développement.	- Semi-quantitatif. - Design de la cellule.	78,102–104
Autre	Suivi du potentiel de l'électrode négative (cellule à 3 électrodes)	Si le potentiel de la négative passe sous 0V vs Li/Li^+, le dépôt de lithium métallique en surface de l'électrode est supposé.	- Suivi du potentiel de la négative en temps réel, selon le critère de déposition basée sur le système à trois électrodes. - Coût.	- Selon les dimensions, risque de perturbation locale de la conductivité des ions. - Position de la référence influe sur les performances de la cellule.	64,105 106–108
	Efficacité coulombique	- Formation SEI. - Oxydation de l'électrolyte. - Diminution lors du dépôt.	- Détection du dépôt de lithium métallique - Corrélation avec l'effet du régime de charge et de la température. - Coût.	- Coulombmètre actuel commercial n'a pas la précision nécessaire. - Réactions parasites ayant lieu entrainent également une diminution mais ne peuvent être distinguées. - Influence haut C-rate.	29,70,87,109
	Mesure de l'épaisseur de la cellule	- Corrélation épaisseur du pouch cell et dépôt de lithium.	- Facilité de mise en œuvre. - Coût.	- Applicable qu'aux pouch cells. - Possibilité de réactions parasites (formation de gas, dégradation électrolyte).	110,111

Les études détaillées sur le dépôt de lithium métallique en cellule commerciale sont rares[112,113], comme le mentionnent Petzl et Danzer.[32] En effet, la technique utilisée dans le commerce pour détecter la présence de lithium métallique est une méthode indirecte, par suivi du potentiel de l'électrode négative. Ceci nécessite d'ajouter une troisième électrode de référence dans la cellule, ce qui n'est malheureusement pas envisageable dans les batteries sur le marché car pas suffisamment fiable et reproductible dans les cellules multicouches.

6. Conclusions

De nos jours, les batteries Li-ion sont présentes partout, et elles sont centrales pour les véhicules électriques. La transition des usagers vers le véhicule électrique est limitée par le manque d'autonomie et le temps de charge trop important en comparaison des moteurs thermiques.

La revue de l'état de l'art a permis de lister les mécanismes dégradants qui sont amplifiés par la charge rapide. Cette thèse s'intéresse plus particulièrement à l'électrodéposition de lithium métallique sur l'électrode négative des batteries Li-ion en charge, phénomène dégradant amplifié par des charges rapides et l'abaissement de la température extérieure.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases nécessaires à la compréhension des processus électrochimiques en jeu.

Nous avons ensuite présenté les mécanismes proposés pour ce dépôt ainsi que les différentes morphologies observées dans la littérature. Charger trop vite revient à atteindre les limitations cinétiques de transfert de charges ou de diffusion du lithium dans l'électrolyte.

Enfin, nous avons survolé les différentes techniques de caractérisation *in situ* ou *operando*. La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire présente un fort potentiel pour une caractérisation *operando* du dépôt de lithium métallique dans les batteries Li-ion. En effet, elle répond aux critères suivants, qui seront détaillés dans le prochain chapitre :

- Technique non destructive : Caractérisation d'une cellule complète NMC/Graphite ;
- Technique *operando* : Caractérisation non perturbée par la charge/décharge de la cellule ;
- Caractérisation d'un métal (lithium métallique) ;
- Bonne résolution temporelle : mesure à haut régime de charge ;
- Possibilité de descendre à des températures négatives.

7. Références

1. Tech Briefs Media Group. Ragone diagram. (2012).

2. Miao, Y., Hynan, P., von Jouanne, A. & Yokochi, A. Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements. *Energies* **12**, 1074 (2019).

3. *Handbook of batteries*. (McGraw-Hill, 2002).

4. Miomandre, F., Sadki, S., Audebert, P., Méallet-Renault, R. & Amatore, C. *Électrochimie: des concepts aux applications*. (2019).

5. An, S. J. *et al.* The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon* **105**, 52–76 (2016).

6. Abe, K. *et al.* Additives-containing functional electrolytes for suppressing electrolyte decomposition in lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **49**, 4613–4622 (2004).

7. Qian, Y. *et al.* Influence of electrolyte additives on the cathode electrolyte interphase (CEI) formation on LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 in half cells with Li metal counter electrode. *Journal of Power Sources* **329**, 31–40 (2016).

8. Shellikeri, A. *et al.* Investigation of Pre-lithiation in Graphite and Hard-Carbon Anodes Using Different Lithium Source Structures. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A3914–A3924 (2017).

9. Legrand, N., Knosp, B., Desprez, P., Lapicque, F. & Raël, S. Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling. *Journal of Power Sources* **245**, 208–216 (2014).

10. Grimsmann, F. *et al.* Hysteresis and current dependence of the graphite anode color in a lithium-ion cell and analysis of lithium plating at the cell edge. *Journal of Energy Storage* **15**, 17–22 (2018).

11. Uhlmann, C., Illig, J., Ender, M., Schuster, R. & Ivers-Tiffée, E. In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells. *Journal of Power Sources* **279**, 428–438 (2015).

12. Liu, D. *et al.* Review of Recent Development of In Situ/Operando Characterization Techniques for Lithium Battery Research. *Advanced Materials* **31**, 1806620 (2019).

13. Polystor Energy Corporation. Cross section of a prismatic cell.

14. Barai, A. *et al.* The effect of external compressive loads on the cycle lifetime of lithium-ion pouch cells. *Journal of Energy Storage* **13**, 211–219 (2017).

15. Birkl, C. R., Roberts, M. R., McTurk, E., Bruce, P. G. & Howey, D. A. Degradation diagnostics for lithium ion cells. *Journal of Power Sources* **341**, 373–386 (2017).

16. Kabir, M. M. & Demirocak, D. E. Degradation mechanisms in Li-ion batteries: a state-of-the-art review: Degradation Mechanisms in Li-ion Batteries: A State-of-the-Art Review. *International Journal of Energy Research* **41**, 1963–1986 (2017).

17. Cheng, J.-H. *et al.* Visualization of Lithium Plating and Stripping via *in Operando* Transmission X-ray Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 7761–7766 (2017).

18. Lagadec, M. F., Zahn, R. & Wood, V. Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators. *Nat Energy* **4**, 16–25 (2019).

19. Cannarella, J. & Arnold, C. B. The Effects of Defects on Localized Plating in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **162**, A1365–A1373 (2015).

20. Zhang, X., Zhu, J. & Sahraei, E. Degradation of battery separators under charge–discharge cycles. *RSC Adv.* **7**, 56099–56107 (2017).

21. Dubarry, M. *et al.* Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part II. Degradation mechanism under 2C cycle aging. *Journal of Power Sources* **196**, 10336–10343 (2011).

22. Xu, K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem. Rev.* **114**, 11503–11618 (2014).

23. Kasnatscheew, J. *et al.* A Tutorial into Practical Capacity and Mass Balancing of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **164**, A2479–A2486 (2017).

24. Dagger, T. *et al.* Performance tuning of lithium ion battery cells with area-oversized graphite based negative electrodes. *Journal of Power Sources* **396**, 519–526 (2018).

25. Waldmann, T., Hogg, B.-I. & Wohlfahrt-Mehrens, M. Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review. *Journal of Power Sources* **384**, 107–124 (2018).

26. Zhang, S. S., Xu, K. & Jow, T. R. Optimization of the forming conditions of the solid-state interface in the Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **130**, 281–285 (2004).

27. Yamaki, J. *et al.* A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in an organic electrolyte. 9 (1998).

28. Hao, F., Verma, A. & Mukherjee, P. P. Mesoscale Complexations in Lithium Electrodeposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 26320–26327 (2018).

29. Tomaszewska, A. *et al.* Lithium-ion battery fast charging: A review. *eTransportation* **1**, 100011 (2019).

30. CNRTL. Lexicographie de ‘dendrite’.

31. Li, Z., Huang, J., Yann Liaw, B., Metzler, V. & Zhang, J. A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries. *Journal of Power Sources* **254**, 168–182 (2014).

32. Petzl, M. & Danzer, M. A. Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **254**, 80–87 (2014).

33. DELCROS. Traitement de l’inox : Polissage électrolytique.

34. Sofra Inox. L’électropolissage de l’inox.

35. Kosmač, A. *Electropolishing stainless steels*. (Euro Inox, 2010).

36. Waldmann, T. & Wohlfahrt-Mehrens, M. Effects of rest time after Li plating on safety behavior—ARC tests with commercial high-energy 18650 Li-ion cells. *Electrochimica Acta* **230**, 454–460 (2017).

37. Vetter, J., Winter, M. & Wohlfahrt-Mehrens, M. Aging Mechanisms. 393–403 (2009).

38. Vetter, J. *et al.* Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **147**, 269–281 (2005).

39. Konz, Z. M., McShane, E. J. & McCloskey, B. D. Detecting the Onset of Lithium Plating and Monitoring Fast Charging Performance with Voltage Relaxation. *ACS Energy Lett.* **5**, 1750–1757 (2020).

40. Jurng, S., Brown, Z. L., Kim, J. & Lucht, B. L. Effect of electrolyte on the nanostructure of the solid electrolyte interphase (SEI) and performance of lithium metal anodes. *Energy & Environmental Science* **11**, 2600–2608 (2018).

41. Aurbach, D. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid State Ionics* **148**, 405–416 (2002).

42. Yang, S., Wang, W., Lin, C., Shen, W. & Li, Y. Investigation of Internal Short Circuits of Lithium-Ion Batteries under Mechanical Abusive Conditions. *Energies* **12**, 1885 (2019).

43. Ouyang, M. *et al.* Low temperature aging mechanism identification and lithium deposition in a large format lithium iron phosphate battery for different charge profiles. *Journal of Power Sources* **286**, 309–320 (2015).

44. Ren, D., Feng, X., Lu, L., He, X. & Ouyang, M. Overcharge behaviors and failure mechanism of lithium-ion batteries under different test conditions. *Applied Energy* **250**, 323–332 (2019).

45. Liu, C., Neale, Z. G. & Cao, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today* **19**, 109–123 (2016).

46. Verbrugge, M. W. & Koch, B. J. The effect of large negative potentials and overcharge on the electrochemical performance of lithiated carbon. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **436**, 1–7 (1997).

47. Bockris, J. O., Reddy, A. K. N. & Gamboa-Aldeco, M. E. *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodics*. (Springer US, 2000). doi:10.1007/b113922.

48. von Lüders, C., Keil, J., Webersberger, M. & Jossen, A. Modeling of lithium plating and lithium stripping in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **414**, 41–47 (2019).

49. Eberman, K., Gomadam, P., Jain, G. & Scott, E. Material and Design Options for Avoiding Lithium Plating during Charging. *ECS Trans.* **25**, 47 (2010).

50. Schweikert, N. *et al.* Suppressed lithium dendrite growth in lithium batteries using ionic liquid electrolytes: Investigation by electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy, and in situ 7Li nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Power Sources* **228**, 237–243 (2013).

51. Rosso, M. Electrodeposition from a binary electrolyte: new developments and applications. *Electrochimica Acta* **53**, 250–256 (2007).

52. Fleury, V., Chazalviel, J.-N., Rosso, M. & Sapoval, B. The role of the anions in the growth speed of fractal electrodeposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **290**, 249–255 (1990).

53. Chazalviel, J.-N. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits. *Phys. Rev. A* **42**, 7355–7367 (1990).

54. Nishikawa, K., Chassaing, E. & Rosso, M. In situ concentration measurements around the transition between two dendritic growth regimes. *Electrochimica Acta* **56**, 5464–5471 (2011).

55. Nishikawa, K., Chassaing, E. & Rosso, M. Evolution of the Morphology of Electrodeposited Copper at the Early Stage of Dendritic Growth. *J. Electrochem. Soc.* **160**, D183 (2013).

56. Brissot, C., Rosso, M., Chazalviel, J.-N., Baudry, P. & Lascaud, S. In situ study of dendritic growth inlithium/PEO-salt/lithium cells. *Electrochimica Acta* **43**, 1569–1574 (1998).

57. Rosso, M. *et al.* Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells. *Electrochimica Acta* **51**, 5334–5340 (2006).

58. Steiger, J., Kramer, D. & Mönig, R. Mechanisms of dendritic growth investigated by in situ light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium. *Journal of Power Sources* **261**, 112–119 (2014).

59. Hu, J. Z. *et al.* In situ 7Li and 133Cs nuclear magnetic resonance investigations on the role of Cs+ additive in lithium-metal deposition process. *Journal of Power Sources* **304**, 51–59 (2016).

60. Shi, P. *et al.* Lithium Difluorophosphate as a Dendrite-Suppressing Additive for Lithium Metal Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 22201–22209 (2018).

61. He, X., Schmohl, S. & Wiemhöfer, H. -D. Direct Observation and Suppression Effect of Lithium Dendrite Growth for Polyphosphazene Based Polymer Electrolytes in Lithium Metal Cells. *ChemElectroChem* **6**, 1166–1176 (2019).

62. Liu, H. *et al.* Suppressing Lithium Dendrite Growth with a Single-Component Coating. *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**, 30635–30642 (2017).

63. Hein, S. & Latz, A. Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **201**, 354–365 (2016).

64. Liu, Q. *et al.* Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-ion batteries. *RSC Adv.* **6**, 88683–88700 (2016).

65. Pender, J. P. *et al.* Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano* acsnano.9b04365 (2020) doi:10.1021/acsnano.9b04365.

66. Downie, L. E. *et al.* In Situ Detection of Lithium Plating on Graphite Electrodes by Electrochemical Calorimetry. *Journal of The Electrochemical Society* **160**, A588–A594 (2013).

67. Zhang, S. S. The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery. *Journal of Power Sources* **161**, 1385–1391 (2006).

68. Woody, M., Arbabzadeh, M., Lewis, G. M., Keoleian, G. A. & Stefanopoulou, A. Strategies to limit degradation and maximize Li-ion battery service lifetime - Critical review and guidance for stakeholders. *Journal of Energy Storage* **28**, 101231 (2020).

69. Murakami, M., Morishima, M. & Shimoda, K. In-situ 7Li NMR of Lithium Plating in Graphite Electrodes at Low Temperature. 1.

70. Park, G., Gunawardhana, N., Nakamura, H., Lee, Y.-S. & Yoshio, M. The study of electrochemical properties and lithium deposition of graphite at low temperature. *Journal of Power Sources* **199**, 293–299 (2012).

71. Ren, D. *et al.* Investigation of Lithium Plating-Stripping Process in Li-Ion Batteries at Low Temperature Using an Electrochemical Model. *Journal of The Electrochemical Society* **165**, A2167–A2178 (2018).

72. Song, M. & Choe, S.-Y. Fast and safe charging method suppressing side reaction and lithium deposition reaction in lithium ion battery. *Journal of Power Sources* **436**, 226835 (2019).

73. Yang, X.-G., Leng, Y., Zhang, G., Ge, S. & Wang, C.-Y. Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging. *Journal of Power Sources* **360**, 28–40 (2017).

74. Ng, B., Coman, P. T., Mustain, W. E. & White, R. E. Non-destructive parameter extraction for a reduced order lumped electrochemical-thermal model for simulating Li-ion full-cells. *Journal of Power Sources* **445**, 227296 (2020).

75. Liu, Q. Q., Xiong, D. J., Petibon, R., Du, C. Y. & Dahn, J. R. Gas Evolution during Unwanted Lithium Plating in Li-Ion Cells with EC-Based or EC-Free Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A3010–A3015 (2016).

76. Aurbach, D. The Application of Atomic Force Microscopy for the Study of Li Deposition Processes. *Journal of The Electrochemical Society* **143**, 3525 (1996).

77. Tallman, K. R. *et al.* Anode Overpotential Control via Interfacial Modification: Inhibition of Lithium Plating on Graphite Anodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 46864–46874 (2019).

78. Hapuarachchi, S. N. S., Sun, Z. & Yan, C. Advances in In Situ Techniques for Characterization of Failure Mechanisms of Li-Ion Battery Anodes. *Adv. Sustainable Syst.* **2**, 1700182 (2018).

79. Waldmann, T. *et al.* Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques. *Journal of The Electrochemical Society* **163**, A2149–A2164 (2016).

80. Pecher, O., Carretero-González, J., Griffith, K. J. & Grey, C. P. Materials' Methods: NMR in Battery Research. *Chemistry of Materials* **29**, 213–242 (2017).

81. Wang, H. & Wang, F. In situ, operando measurements of rechargeable batteries. *Current Opinion in Chemical Engineering* **13**, 170–178 (2016).

82. Yang, Y. *et al.* In Situ Electrochemistry of Rechargeable Battery Materials: Status Report and Perspectives. *Advanced Materials* **29**, 1606922 (2017).

83. Sacci, R. L., Gill, L. W., Hagaman, E. W. & Dudney, N. J. Operando NMR and XRD study of chemically synthesized LiC x oxidation in a dry room environment. *Journal of Power Sources* **287**, 253–260 (2015).

84. Zinth, V. *et al.* Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction. *Journal of Power Sources* **271**, 152–159 (2014).

85. Taminato, S. *et al.* Real-time observations of lithium battery reactions—operando neutron diffraction analysis during practical operation. *Scientific Reports* **6**, (2016).

86. von Lüders, C. *et al.* Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction. *Journal of Power Sources* **342**, 17–23 (2017).

87. Zhang, J. *et al.* Lithium dendrite-free plating/stripping: a new synergistic lithium ion solvation structure effect for reliable lithium–sulfur full batteries. *Chem. Commun.* **55**, 5713–5716 (2019).

88. Amalraj, S. F. & Aurbach, D. The use of in situ techniques in R&D of Li and Mg rechargeable batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* **15**, 877–890 (2011).

89. Bazak, J. D., Krachkovskiy, S. A. & Goward, G. R. Multi-Temperature *in Situ* Magnetic Resonance Imaging of Polarization and Salt Precipitation in Lithium-Ion Battery Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 20704–20713 (2017).

90. Romanenko, K., Jin, L., Howlett, P. & Forsyth, M. In Situ MRI of Operating Solid-State Lithium Metal Cells Based on Ionic Plastic Crystal Electrolytes. *Chemistry of Materials* **28**, 2844–2851 (2016).

91. Ilott, A. J., Mohammadi, M., Chang, H. J., Grey, C. P. & Jerschow, A. Real-time 3D imaging of microstructure growth in battery cells using indirect MRI. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 10779–10784 (2016).

92. Chang, H. J. *et al.* Correlating Microstructural Lithium Metal Growth with Electrolyte Salt Depletion in Lithium Batteries Using ^{7} Li MRI. *Journal of the American Chemical Society* **137**, 15209–15216 (2015).

93. Ilott, A. J. *et al.* Visualizing skin effects in conductors with MRI: 7Li MRI experiments and calculations. *Journal of Magnetic Resonance* **245**, 143–149 (2014).

94. Chandrashekar, S. *et al.* 7Li MRI of Li batteries reveals location of microstructural lithium. *Nature Materials* **11**, 311–315 (2012).

95. Britton, M. M. MRI of chemical reactions and processes. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **101**, 51–70 (2017).

96. Bhattacharyya, R. *et al.* In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries. *Nature Materials* **9**, 504–510 (2010).

97. Gotoh, K. *et al.* In situ 7 Li nuclear magnetic resonance study of the relaxation effect in practical lithium ion batteries. *Carbon* **79**, 380–387 (2014).

98. Märker, K., Reeves, P. J., Xu, C., Griffith, K. J. & Grey, C. P. Evolution of Structure and Lithium Dynamics in $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_{2}$ (NMC811) Cathodes during Electrochemical Cycling. *Chem. Mater.* **31**, 2545–2554 (2019).

99. Freytag, A. I., Pauric, A. D., Krachkovskiy, S. A. & Goward, G. R. In Situ Magic-Angle Spinning ^{7} Li NMR Analysis of a Full Electrochemical Lithium-Ion Battery Using a Jelly Roll Cell Design. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 13758–13761 (2019).

100. Arai, J. & Nakahigashi, R. Study of Li Metal Deposition in Lithium Ion Battery during Low-Temperature Cycle Using In Situ Solid-State 7Li Nuclear Magnetic Resonance. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A3403 (2017).

101. Krachkovskiy, S. A. *et al.* Real-Time Quantitative Detection of Lithium Plating by In Situ NMR Using a Parallel-Plate Resonator. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 130514 (2020).

102. Wandt, J., Jakes, P., Granwehr, J., Eichel, R.-A. & Gasteiger, H. A. Quantitative and time-resolved detection of lithium plating on graphite anodes in lithium ion batteries. *Materials Today* **21**, 231–240 (2018).

103. Wandt, J. *et al.* Operando electron paramagnetic resonance spectroscopy – formation of mossy lithium on lithium anodes during charge–discharge cycling. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1358–1367 (2015).

104. Niemöller, A., Jakes, P., Eichel, R.-A. & Granwehr, J. EPR Imaging of Metallic Lithium and its Application to Dendrite Localisation in Battery Separators. *Sci Rep* **8**, 14331 (2018).

105. Heubner, C., Langklotz, U., Schneider, M. & Michaelis, A. Analysis of the counter-electrode potential in a 3-electrode lithium ion battery cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **759**, 91–94 (2015).

106. Smart, M. C. *et al.* Performance Characteristics of Lithium Ion Cells at Low temperatures. *IEEE AESS Systems Magazine* 16–20 (2002).

107. Smart, M. C. & Ratnakumar, B. V. Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A379 (2011).

108. Jones, J.-P., Smart, M. C., Krause, F. C. & Bugga, R. V. The Effect of Electrolyte Additives upon Lithium Plating during Low Temperature Charging of Graphite-LiNiCoAlO $_2$ Lithium-Ion Three Electrode Cells. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 020536 (2020).

109. Burns, J. C., Stevens, D. A. & Dahn, J. R. In-Situ Detection of Lithium Plating Using High Precision Coulometry. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A959–A964 (2015).

110. Bitzer, B. & Gruhle, A. A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness. *Journal of Power Sources* **262**, 297–302 (2014).

111. Rieger, B. *et al.* Multi-directional laser scanning as innovative method to detect local cell damage during fast charging of lithium-ion cells. *Journal of Energy Storage* **8**, 1–5 (2016).

112. Fan, J. & Tan, S. Studies on Charging Lithium-Ion Cells at Low Temperatures. *Journal of The Electrochemical Society* **153**, 12 (2006).

113. Ratnakumar, B. V. & Smart, M. C. Lithium Plating Behavior in Lithium-Ion Cells. in vol. 25 241–252 (2010).

Chapitre 2. La Résonance Magnétique Nucléaire

Chapitre 2. La Résonance Magnétique Nucléaire

1. Introduction 83
2. La Résonance Magnétique Nucléaire en théorie 84
   2. 1. Le spin et le moment magnétique nucléaires 84
   2. 2. L'interaction Zeeman (spin nucléaire) avec fort champ magnétique 85
   2. 3. Le principe de la Résonance Magnétique Nucléaire 85
      2. 3. 1. L'aimantation nucléaire macroscopique 85
      2. 3. 2. La fréquence de résonance 86
      2. 3. 3. L'interaction avec un faible champ magnétique (RF) à la résonance 86
      2. 3. 4. Le retour à l'équilibre de l'aimantation : la décroissance libre de l'induction (FID) 87
      2. 3. 5. Le déplacement chimique 89
   2. 4. Les interactions modifiant la fréquence de résonance 89
      2. 4. 1. L'écrantage 89
      2. 4. 2. L'interaction quadripolaire 89
      2. 4. 3. Le paramagnétisme et le déplacement de Knight 90
      2. 4. 4. La rotation à l'angle magique (MAS) : vers une meilleure résolution spectrale 90
   2. 5. Le cas des métaux, illustré par le lithium métal 90
      2. 5. 1. La rotation à l'angle magique (MAS) d'un métal : les courants de Foucault 91
      2. 5. 2. L'effet de la susceptibilité magnétique du matériau 91
      2. 5. 3. L'effet de peau 91
      2. 5. 4. L'effet de la température : la loi de Korringa 93
3. La Résonance Magnétique Nucléaire des solides en pratique 94
   3. 1. L'appareillage 94
      3. 1. 1. Les expériences en rotation 95
      3. 1. 2. Les expériences en conditions statiques 96
      3. 1. 3. RMN *ex situ*, RMN *in situ* et RMN *operando* 97
   3. 2. L'optimisation du montage 98
      3. 2. 1. Le centre magnétique 98

3. 2. 2. Le facteur de remplissage de la bobine RF....98
3. 2. 3. L'optimisation du montage....99
4. La caractérisation du dépôt de lithium métallique par Résonance Magnétique Nucléaire *ex situ* 100
4. 1. La Résonance Magnétique Nucléaire, pourquoi un bon outil ?....100
4. 2. La Résonance Magnétique Nucléaire du lithium métallique....100
4. 2. 1. La RMN *in situ / operando* du dépôt de lithium métallique....100
4. 2. 2. L'imagerie des dendrites....101
4. 2. 3. L'imagerie spectroscopique des dendrites....102
4. 3. La Résonance Magnétique Nucléaire du graphite lithié....103
4. 3. 1. La détection du lithium déposé par RMN *ex situ*....105
5. Le dépôt de lithium métallique et la RMN *in situ* de cellules électrochimiques....106
5. 1. Les demi-cellules Li/Graphite....106
5. 1. 1. La RMN *operando* du lithium plating....106
5. 2. Les cellules complètes à base de graphite....106
5. 2. 1. Les déplacements chimiques du lithium métal (*bulk*) et du lithium déposé....106
5. 2. 2. L'effet de la surcharge....108
5. 2. 3. L'effet de la relaxation chimique sur le dépôt de lithium métallique....108
5. 2. 4. L'effet du régime de charge....111
5. 2. 5. L'effet des basses températures....111
5. 2. 6. L'IRM de batteries commerciales....112
5. 2. 7. La RMN MAS *in situ* d'une cellule complète....113
5. 3. Nos conclusions sur la caractérisation du dépôt de lithium métallique par Résonance Magnétique Nucléaire *in situ*....114
6. Les objectifs de la thèse....116
7. Références....117

1. Introduction

La spectroscopie RMN se base sur la mécanique quantique afin de décrire ce qu'il se passe dans l'environnement d'un noyau. La thématique « Résonance Magnétique » a été récompensée directement ou indirectement d'au moins 13 prix Nobel[1,2] toutes thématiques confondues.

Nous ne nous attarderons pas sur l'historique de la RMN. Cependant, je vous invite à lire un papier écrit par Norman F. Ramsey et publié en 1999[3]. Ramsey fut le doctorant d'Isidor I. Rabi qui a été récompensé d'un prix Nobel en 1944 pour ses travaux sur le moment magnétique, et a été lui-même récompensé d'un prix Nobel en 1989 pour ses travaux qui ont aidé à la création de l'horloge atomique. Ce papier décrit les découvertes jusqu'en 1950, qui ont mené vers les premiers pas de la résonance magnétique nucléaire. Le point de vue est celui d'un acteur de premier plan, au cœur de la communauté RMN de l'époque.

Son article s'arrête dans les années 1950, mais il l'a rédigé presque 50 ans après. Ce qu'il lui a permis d'observer les progrès, rapides et divers, faits dans le domaine dont l'augmentation de l'intensité des champs magnétiques, l'utilisation de lasers et la mise en place de l'imagerie par résonance magnétique (IRM).

D'ailleurs, il ne s'était pas trompé en concluant qu'il s'attendait encore à de nombreux progrès pendant de nombreuses années. Soutenue par des avancées technologiques régulières comme les champs magnétiques de plus en plus élevés, des vitesses de rotation à l'angle magique toujours plus rapides ou des nouvelles applications de type *in situ* et *operando*, ou la polarisation dynamique nucléaire (DNP), la spectroscopie RMN a encore de beaux jours devant elle, tous domaines confondus.

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire est la technique phare de cette thèse. Dans ce chapitre nous allons rapidement rappeler les bases de la théorie, puis nous expliciterons plus en détails les points les plus pertinents pour notre étude, notamment les points-clés liés au développement expérimental pour les mesures *operando* sur les batteries Li-ion (chapitre 4). Enfin, nous résumerons l'état-de-l'art sur la caractérisation par RMN du dépôt de lithium métallique dans les batteries Li-ion.

2. La Résonance Magnétique Nucléaire en théorie

Nous présentons ici les notions nécessaires à la compréhension de notre étude, sans forcément expliquer toutes les bases de la physique quantique. Pour approfondir les notions, je vous invite à consulter deux livres incontournables de la communauté RMN : « Understanding NMR Spectroscopy »[4] de J. Keeler et/ou « Spin Dynamics »[5] de M. Levitt.

2. 1. Le spin et le moment magnétique nucléaires

Revenons aux notions de base de la résonance magnétique : le spin et le moment magnétique. En physique nucléaire, le spin est défini comme le « moment cinétique propre d'une particule »[6], il s'agit d'une propriété intrinsèque quantique qui est représentée par une direction et un sens (Figure 1).

Un atome est constitué d'un noyau (proton(s), neutron(s)) et d'un nuage d'électron(s). Chaque particule ayant un spin, on appelle spin nucléaire le spin du noyau et spin électronique celui de l'électron.

À chaque moment cinétique de spin (nucléaire ou électronique) est associé un moment magnétique (Figure 1).[7]

$$\overrightarrow{\mu_S} = \gamma \cdot \vec{S} \qquad (1)$$

Avec $\overrightarrow{\mu_S}$ le moment magnétique de spin ; $\vec{S}$ le moment cinétique du spin ; γ le rapport gyromagnétique.

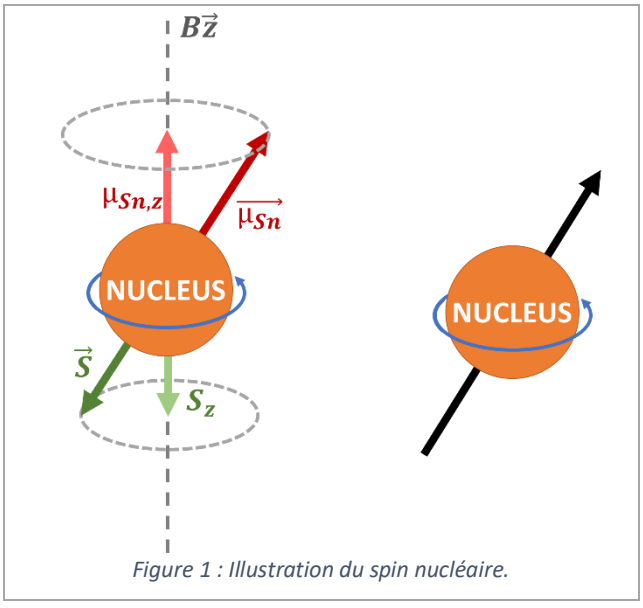


Figure 1 : Illustration du spin nucléaire.

Les protons, les neutrons et les électrons possèdent donc un spin d'une valeur de ±½.

La valeur du spin nucléaire (S) est la somme des spins des nucléons. Se comportant comme un petit dipôle, le noyau présente alors un moment magnétique nucléaire μ_{Sn} (Figure 1), représentant la somme des moments magnétiques des protons et neutrons le composant.

Soit le moment magnétique nucléaire d'un nucléon :

$$\mu_{Sn} = g \cdot \frac{e}{2m_p} \cdot S \qquad (3)$$

Avec e la charge élémentaire ; m_p la masse du proton ; S le moment cinétique de spin.

Soit selon la composante z, définie comme la dimension de la quantité mesurée :

$$\mu_{Sn,z} = g \cdot \frac{e}{2m_p} \cdot S_z = g \cdot \frac{e\hbar}{2m_p} \cdot m_S = g \cdot \mu_N \cdot m_S \qquad (3)$$

Avec m_S le nombre quantique magnétique du spin ; μ_N le magnéton nucléaire ; g le facteur de Landé avec $g = g_P \approx 5{,}59$ pour le proton et $g = g_N \approx -3{,}83$ pour le neutron.

2. 2. L'interaction Zeeman (spin nucléaire) avec fort champ magnétique

Pour un noyau atomique ayant un moment cinétique de spin $I \neq 0$, $2I + 1$ états (quantifiés) sont possibles. Sous l'action d'un champ magnétique B_0, ces états présentent des énergies différentes. Cette levée de dégénérescence des niveaux énergétiques, due à l'interaction entre le champ magnétique et le spin, est appelée l'effet Zeeman.

L'exemple pour le lithium-7, de spin I=3/2, est illustré en Figure 2.

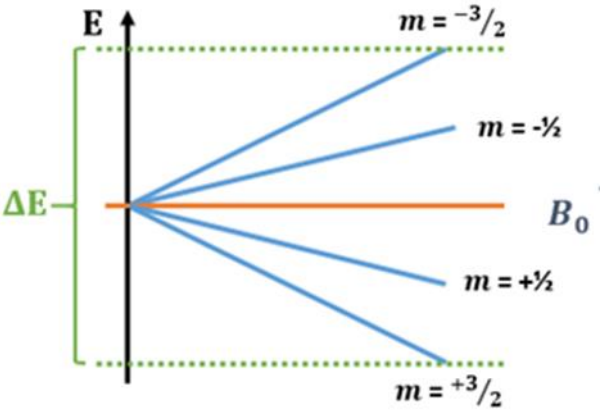


Figure 2 : Illustration de l'effet Zeeman pour un spin I=3/2. m le nombre quantique magnétique.

2. 3. Le principe de la Résonance Magnétique Nucléaire

La RMN impulsionnelle se base sur la manipulation des moments cinétiques de spin des atomes. Les atomes sont perturbés par un champ électromagnétique et leur retour à l'équilibre par précession libre est détecté par induction. Le signal obtenu est appelé signal de précession libre (*free induction decay* – FID).

2. 3. 1. L'aimantation nucléaire macroscopique

Le moment cinétique de spin nucléaire est une propriété purement quantique, et la mécanique quantique est nécessaire pour comprendre le fonctionnement des méthodes avancées de RMN. Cependant, une vision semi-classique (proposée par Bloch) permet d'expliquer les expériences les plus simples : l'aimantation macroscopique, résultante de la somme vectorielle de milliards de moments magnétiques associés au moment cinétique de spin (de l'ordre du nombre d'Avogadro).

Sans champ magnétique, les spins sont orientés aléatoirement et l'aimantation macroscopique de l'échantillon est nulle.

L'application d'un champ magnétique externe B_0 induit une différence de population (Boltzmann) entre les niveaux d'énergie Zeeman (par relaxation longitudinale). Cela induit une très légère aimantation nucléaire macroscopique M parallèle à B_0, très faible devant la valeur du champ magnétique. L'intensité de cette aimantation est proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans l'échantillon. Cette notion permet théoriquement d'avoir des mesures quantitatives à une température fixée.

2. 3. 2. La fréquence de résonance

En RMN, les transitions autorisées entre les niveaux énergétiques peuvent être observées à la fréquence de Larmor ω_0 du noyau observé ($\Delta m = \pm 1$).

Dans la vision classique, lorsqu'il est placé dans un champ magnétique B_0 le moment magnétique associé au spin tourne autour du champ B_0 selon un cône, gardant un angle constant avec le champ B_0. Ce mouvement est appelé précession et la vitesse angulaire, notée ω_0, est proportionnelle à B_0.

$$\nu_0 = -\frac{\omega_0}{2\pi} = -\frac{\gamma B_0}{2\pi} \qquad (4)$$

Avec γ le rapport gyromagnétique du noyau observé.

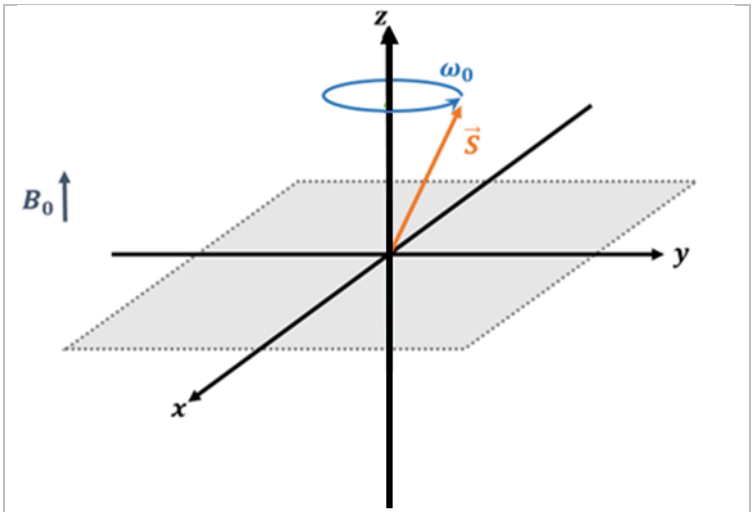


Figure 3 : Illustration de la fréquence de Larmor.

2. 3. 3. L'interaction avec un faible champ magnétique (RF) à la résonance

L'« excitation » d'une transition énergétique entre un état énergétique favorisé et un état moins stable peut être effectuée à basse énergie grâce à un phénomène de résonance. Cette transition pour les spins nucléaires est rendue possible grâce à l'application d'une impulsion excitatrice de champ magnétique B_1 dépendante du temps dans la gamme des radiofréquences (RF), à condition que la fréquence temporelle du champ B_1 soit proche des fréquences de résonance des spins (généralement moins de quelques centaines de kilohertz de la fréquence de Larmor).

Pour une impulsion carrée appliquée à la fréquence de résonance pendant une durée τ, l'aimantation de l'échantillon M bascule dans le plan perpendiculaire à la direction de B_1 d'un angle $\theta = \gamma B_1 \tau$, par rapport à sa position initiale alignée avec le champ magnétique environnant B_0 (Figure 4). La durée τ est choisie de telle sorte que l'aimantation se retrouve dans le plan transverse (*xy*) perpendiculaire à B_0, une position favorable à la détection du signal de précession libre (Figure 5).

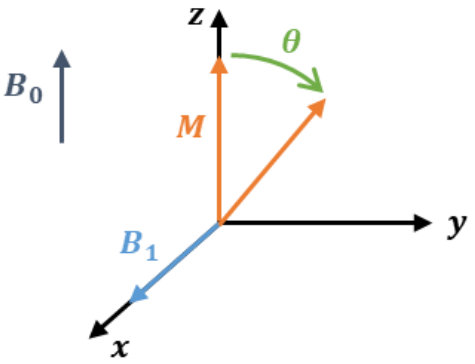


Figure 4 : illustration du basculement de l'aimantation M d'un angle θ par l'application d'une impulsion de champ B_1.

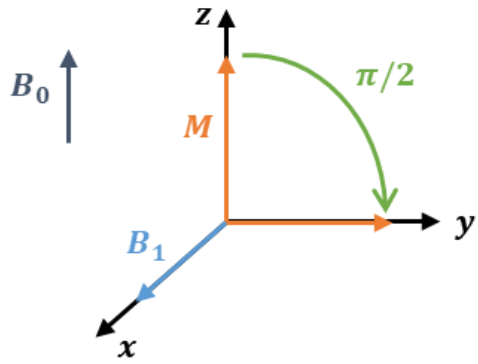


Figure 5 : Illustration du basculement de l'aimantation M d'un angle π/2 dans le plan (xy) par l'application d'une impulsion τ choisie et de champ B_1,

2. 3. 4. Le retour à l'équilibre de l'aimantation : la décroissance libre de l'induction (FID)

Une fois l'impulsion d'excitation appliquée, l'aimantation de l'échantillon est donc dans le plan perpendiculaire au champ principal B_0 (plan transverse) et précesse autour de B_0. A l'arrêt de l'impulsion, l'aimantation tend à retourner à sa position d'origine (Figure 6), c'est-à-dire à s'aligner avec le champ magnétique environnant B_0 par des phénomènes de relaxation, décrits par deux mécanismes : la relaxation longitudinale et la relaxation transversale.

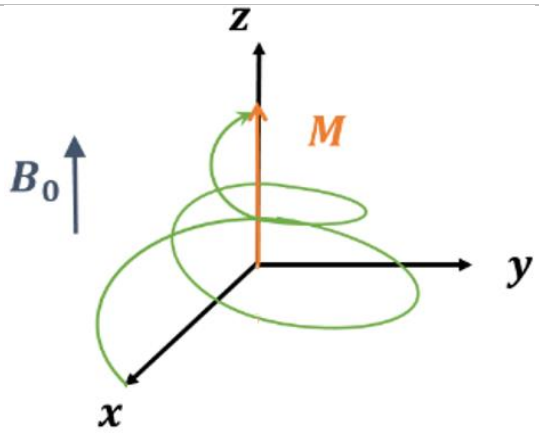


Figure 6 : Illustration du retour à l'équilibre de l'aimantation M.

La relaxation longitudinale décrit le retour de la projection de l'aimantation selon *z* à l'état d'équilibre M_{z0}, parallèle à B_0. Son temps caractéristique T_1 correspond, à l'échelle macroscopique, à la constante de temps caractéristique du retour à l'équilibre de l'aimantation. Il faut 5 x T_1 pour récupérer 99,3% de l'aimantation initiale, mais attendre 1,26 x T_1 permet de maximiser le rapport S/N pour un temps d'expérience donné. Il caractérise donc le temps mis par le noyau excité pour revenir à l'état de plus faible énergie. Ce phénomène est exponentiel et peut être modélisé par la formule suivante :

$$M_z(\tau) = M_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right) \qquad (5)$$

Où M est l'aimantation, M_0 l'aimantation initiale et τ le délai d'attente.

La relaxation transversale quant à elle, décrit la dissipation de l'aimantation projetée dans le plan transverse (aimantation transversale). T_2 est le temps caractéristique de décroissance de l'aimantation transversale. Souvent, la relaxation transversale opère par échange d'énergie entre les spins. On parle alors de relaxation « spin-spin ». Lorsque ce temps est court, le signal suit une décroissance rapide (< 100 µs). A l'inverse, lorsqu'il est long (> quelques ms dans notre cas), la décroissance est plutôt lente.

La précession de l'aimantation macroscopique induit un champ magnétique en rotation, signature du système de spins. Grâce au phénomène d'induction, la présence de champ magnétique tournant induit un courant électrique oscillant dans la bobine de détection. Ce signal de précession libre (« *Free Induction Decay* » ou FID, Figure 7) est détecté dans le domaine temporel et s'affaiblit au cours de la relaxation.

.

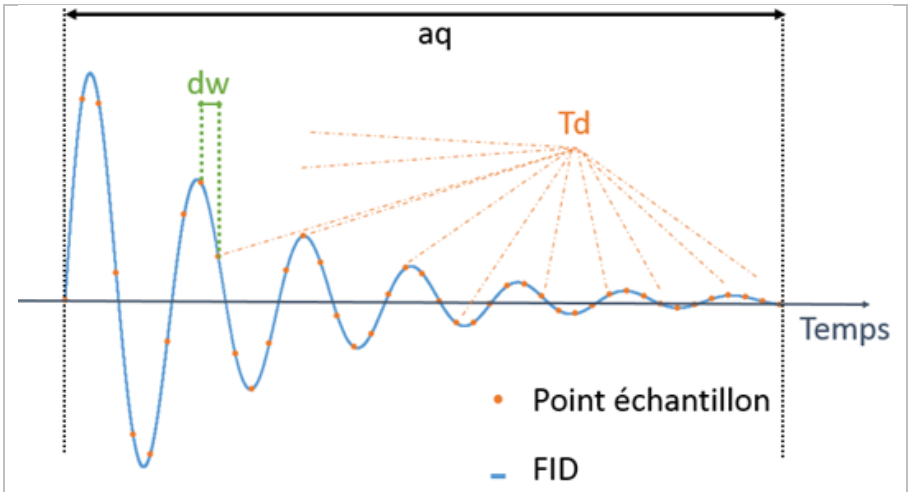


Figure 7 : Représentation d'un signal de précession libre (FID), avec le temps d'acquisition (aq), l'échantillonnage (dw) et le nombre de point (td).

Pour un seul type d'atomes, un échantillon est composé de milliards d'atomes qui diffèrent par leur environnement chimique, ayant chacun une fréquence de résonance légèrement différente, dépendante des interactions présentes. Cela implique l'apparition de plusieurs signaux entrelacés dans le signal de précession libre.

La transformée de Fourier, permettant de passer du domaine temporel au domaine fréquentiel (Figure 8), donne alors un spectre à plusieurs pics. L'aire d'un pic (ou raie spectrale) est proportionnelle au nombre de spins impliqués lorsque la relaxation n'est pas trop rapide.

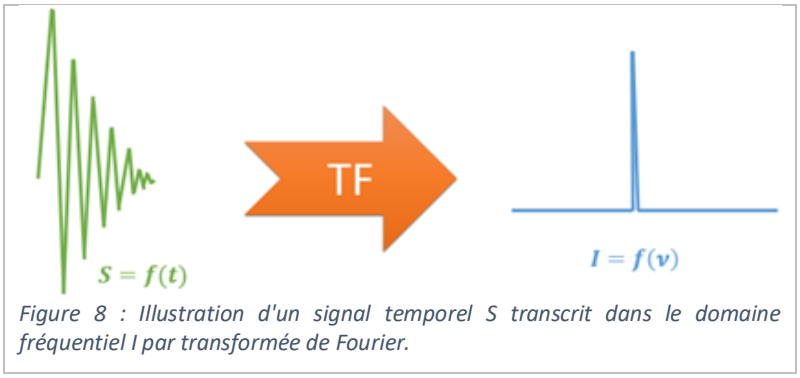


Figure 8 : Illustration d'un signal temporel S transcrit dans le domaine fréquentiel I par transformée de Fourier.

2. 3. 5. Le déplacement chimique

Les faibles variations de fréquence des pics dans les spectres RMN sont exprimées en parties par millions (ppm). Elles sont appelées déplacements chimiques car liées principalement à l'environnement chimique de l'atome considéré en RMN du liquide. Ce déplacement chimique δ est exprimé comme une variation relative en ppm par rapport à la fréquence référence ν_{ref}.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6 \qquad (6)$$

Avec ν_{ref} la fréquence de la référence définie pour l'atome étudié (solution aqueuse LiCl 1M dans notre cas) et ν la fréquence du pic observé.

Pour un même noyau, nous observons généralement plusieurs pics. En effet, les spins nucléaires sont sensibles et peuvent interagir avec leur environnement.

2. 4. Les interactions modifiant la fréquence de résonance

Certaines interactions influent sur la fréquence de résonance des noyaux :

- L'interaction avec le champ magnétique induit par les électrons à proximité : il s'agit du phénomène d'écrantage, dépendant de la densité électronique autour de l'atome considéré ;
- L'interaction avec les gradients de champs électriques du noyau de spin>1/2 : il s'agit de l'interaction quadripolaire ;
- L'interaction de couplage avec le spin électronique des électrons de conduction ou non appariés.

Nous allons présenter ici succinctement ces interactions. Le couplage J ne sera pas détaillé car trop faible pour être détecté dans les conditions utilisées ensuite.

2. 4. 1. L'écrantage

Les matériaux ayant une susceptibilité magnétique négative sont dits diamagnétiques. Soumis à un champ magnétique, ces matériaux créent une très faible aimantation opposée au champ extérieur. Lorsque le champ n'est plus appliqué, l'aimantation disparaît.

Les spins des électrons dans un matériau diamagnétique sont appariés. Ils n'interagissent pas directement avec le noyau, mais les courants électroniques qu'ils induisent modifient le champ magnétique perçu. Ce mécanisme est le phénomène d'écrantage ou de blindage, puisqu'il y a modification du champ magnétique due à la densité électronique. Le champ perçu par le noyau est donc atténué par la présence des électrons. L'impact observé sur l'environnement local électrique se répercute sur la fréquence de Larmor du noyau, que l'on appelle déplacement chimique.

La gamme de déplacement chimique est relativement faible en lithium-7 pour les composés diamagnétiques (± 2 ppm).

2. 4. 2. L'interaction quadripolaire

Les noyaux ayant un spin I =½ ont une distribution de charge sphérique. Ceux ayant un spin I > ½ ont une distribution de charge non sphérique qui leur confère, en plus du moment magnétique, un moment quadripolaire, comme le lithium-7 (Figure 9). Cette interaction existe même sans l'application d'un champ magnétique externe B_0 et peut être partiellement atténuée par la rotation à l'angle magique (MAS). Elle est néanmoins relativement faible dans le cas du lithium-7.

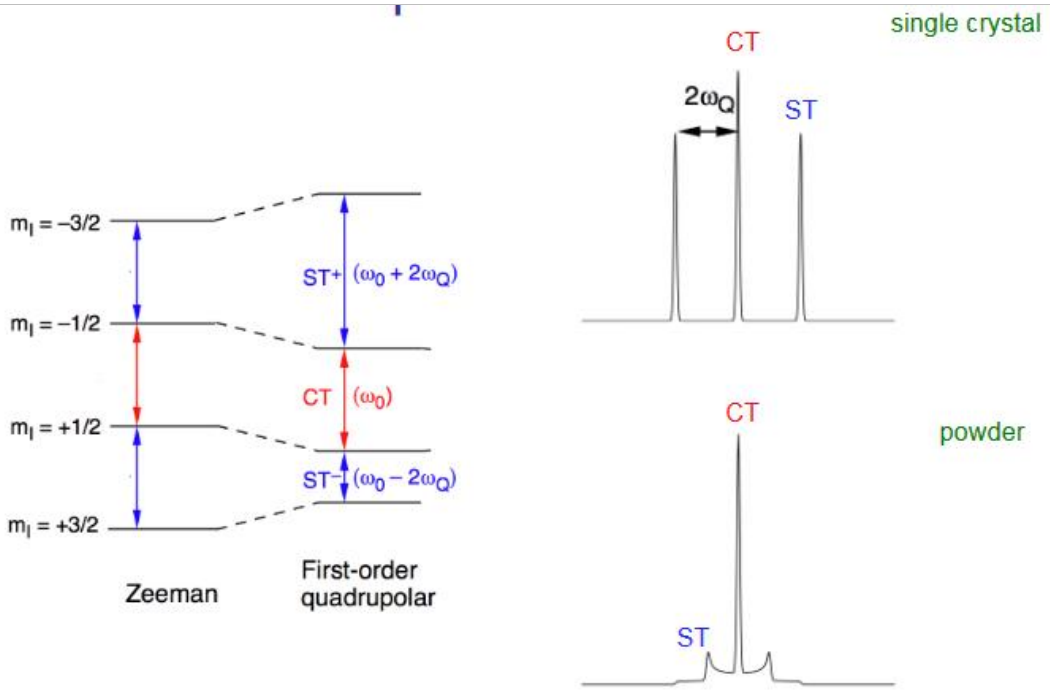


Figure 9 : Illustration pour l'interaction quadripolaire d'un spin 3/2 (lithium-7) : (à gauche) les niveaux d'énergie, (à droite) la représentation spectrale. (CT : transition centrale, ST : transition satellite).[8]

2. 4. 3. Le paramagnétisme et le déplacement de Knight

Les spins des électrons non appariés interagissent directement avec le spin nucléaire. Il est question de déplacement de Knight (*Knight shift*) pour les atomes dans les métaux et semi-conducteurs dont le spin est couplé avec les électrons de conduction non appariés et délocalisés. On parle de déplacement paramagnétique (déplacement par contact de Fermi ou pseudo contact) dans les matériaux ayant des électrons localisés mais non appariés (orbitales d/f des métaux de transition) qui interagissent avec le spin nucléaire des atomes considérés.

La gamme de déplacement chimique en lithium-7 devient très importante pour les composés paramagnétiques et les métaux. Ces interactions peuvent augmenter les fréquences de manière importante pour les métaux, mais ont un impact d'autant plus fort sur les matériaux paramagnétiques comme la NMC.

2. 4. 4. La rotation à l'angle magique (MAS) : vers une meilleure résolution spectrale

Pour les solides, la nature anisotrope des interactions peut fortement influencer la forme, voire la position des raies RMN. En RMN du liquide, on observe des valeurs moyennes dues au mouvement brownien des molécules en solution. L'effet de certaines de ces interactions peut être minimisé par la rotation de l'échantillon autour d'un axe orienté selon l'angle magique (54,74° de la direction du champ B_0). L'angle magique découvert par Andrew est l'angle entre la diagonale du cube formé par les trois vecteurs du repère orthonormé lié au laboratoire et l'axe z ou axe de B_0. Cet axe de rotation permet d'échanger les axes x, y et z et donc de moyenner de nombreuses interactions anisotropes et d'améliorer la résolution spectrale. Plus la fréquence de rotation est élevée, meilleure est la résolution, avec des exceptions pour les interactions quadripolaires.

2. 5. Le cas des métaux, illustré par le lithium métal

Puisque nous nous intéressons à des matériaux de batteries (conducteurs) et plus particulièrement à l'apparition d'un métal dans notre échantillon, nous allons rapidement évoquer les limites en lien avec la détection et caractérisation des métaux par RMN.

2. 5. 1. La rotation à l'angle magique (MAS) d'un métal : les courants de Foucault

Mettre un métal dans un rotor revient à faire tourner un métal dans un champ magnétique. Sa nature conductrice implique l'induction d'un courant s'opposant à sa rotation (Loi de Lenz). Par conséquent, sa rotation est freinée et il y a un échauffement par un effet Joule proportionnel à la vitesse utilisée. Ce phénomène est communément appelé courants de Foucault et est utilisé notamment comme système de freinage pour les poids lourds. Nous n'utiliserons pas la rotation MAS pour la caractérisation *operando* des batteries Li-ion.

2. 5. 2. L'effet de la susceptibilité magnétique du matériau

Trease *et al.*[9] ont montré que le déplacement chimique du lithium métallique sous forme de bandelette est dépendant de son orientation dans la bobine (Figure 10). En effet, un déplacement de 30 ppm a été observé sur un même échantillon selon son orientation dans le champ magnétique du spectromètre B_0. Il s'explique par l'anisotropie de susceptibilité magnétique du matériau (échantillon dans son ensemble, définition donnée par Pell *et al.*[10] [p.143]).

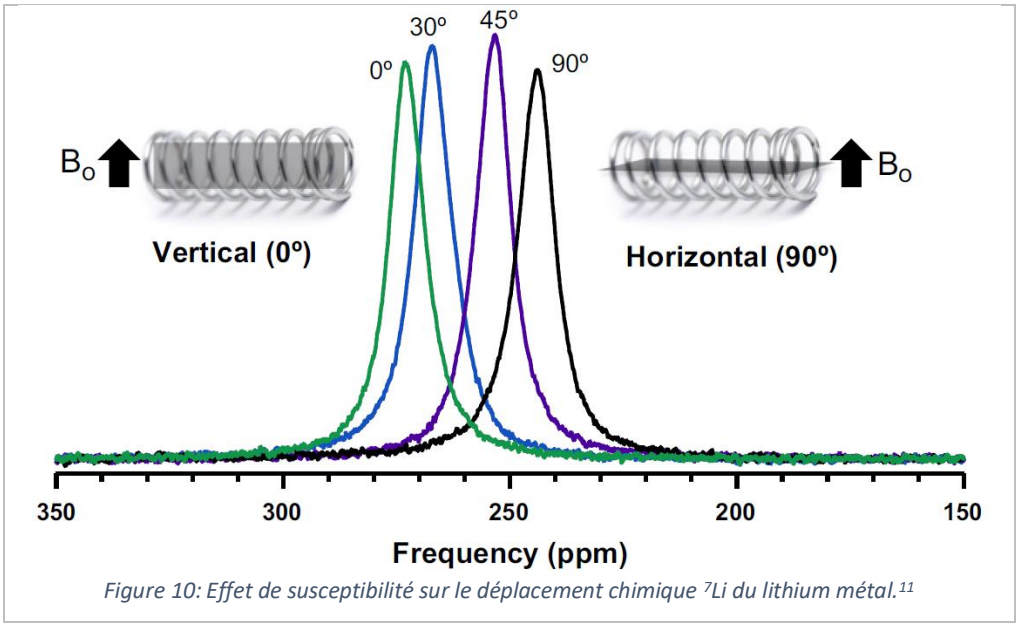


Figure 10: Effet de susceptibilité sur le déplacement chimique ^{7}Li du lithium métal.[11]

Pour un échantillon immobile dans le champ, il serait donc possible d'avoir une information spatiale sur la morphologie du dépôt en se basant sur le déplacement chimique observé pour le lithium métallique. Cela signifie qu'avec une résolution suffisante, il est possible de différencier la présence de lithium métallique, qui est un dépôt sur la surface de l'électrode, des dendrites, qui sont perpendiculaires à cette même surface.[12]

2. 5. 3. L'effet de peau

Le lithium est un bon conducteur électronique. Lorsqu'il est soumis à un champ magnétique variable, des charges induites se répartissent en surface du lithium et empêchent la pénétration du champ magnétique au cœur du matériau. Soit, pour une onde plane :

$$B_1(x,t) = B_{1,surf}\, e^{-\frac{x}{\delta_{peau}}}\, e^{-i(2\pi f t - kx)} \qquad (7)$$

Avec x la distance à l'intérieur du lithium par rapport à sa surface, f et k la fréquence et le nombre d'onde du champ magnétique variable appliqué. Nous appelons facteur d'atténuation du champ RF le paramètre $e^{-\frac{x}{\delta_{peau}}}$.

La profondeur de pénétration du champ RF est en général décrite par une constante caractéristique appelée l'épaisseur de peau (équation 8). Elle dépend de la fréquence de variation temporelle du champ magnétique et des paramètres intrinsèques du matériau.

$$\delta_{peau} = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot f \cdot \mu_0 \cdot \mu_R \cdot \sigma_{metal}}} \quad (8)$$

Avec δ_{peau} : l'épaisseur de peau exprimée en mètres (m) ;

f : la fréquence d'oscillation du champ magnétique exprimée en hertz (Hz) ;

μ_0 : la perméabilité du vide exprimée en henry par mètre ($H \cdot m^{-1}$) ;

μ_R : la perméabilité relative du métal ;

σ_{metal} : la conductivité électronique de ce même métal exprimée en siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$).

Selon l'épaisseur de l'échantillon, le champ RF ressenti est alors atténué d'un facteur donné (Figure 11). Ilott et Jershow ont d'ailleurs proposé d'utiliser cette particularité pour sélectionner des zones très fines proches de la surface du métal[13].

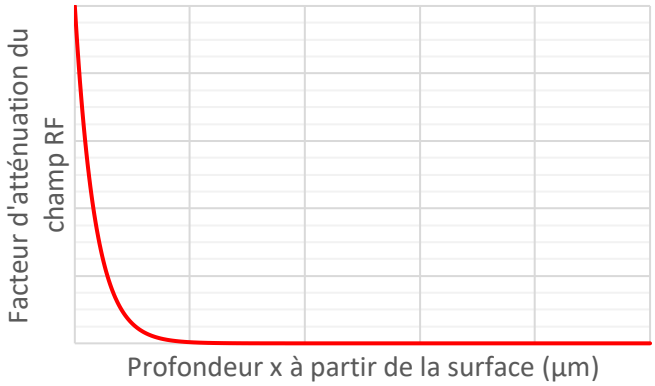


Figure 11 : Facteur d'atténuation du champ RF $\left(e^{-\frac{x}{\delta_{peau}}}\right)$ selon la profondeur.

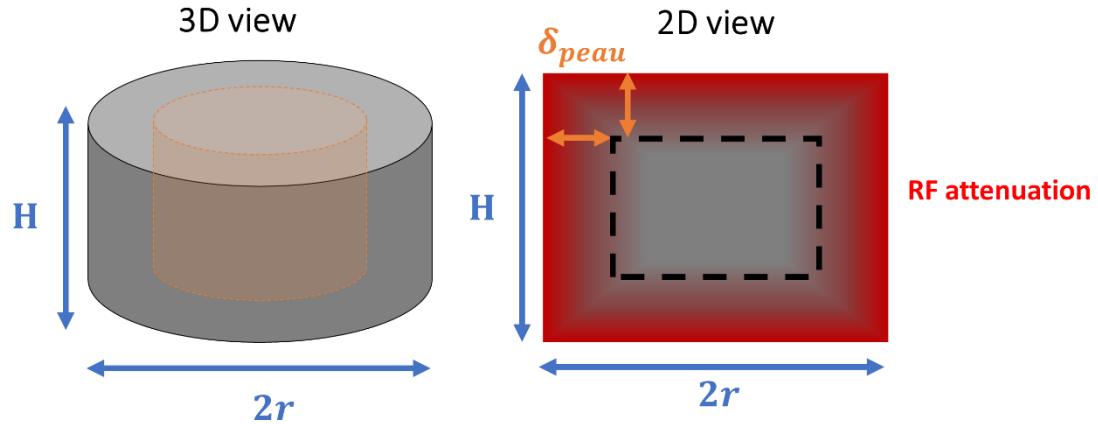


Figure 12 : Illustration de l'effet de peau dans le cas où l'épaisseur de l'échantillon est très grande devant l'épaisseur de peau : $H >> \delta_{peau}$, avec le facteur d'atténuation du champ RF en rouge.

Si l'épaisseur totale de l'échantillon est très supérieure à l'épaisseur de peau, soit $H >> 2\delta_{peau}$, alors une partie du métal ressentira un champ RF tellement faible qu'elle ne sera pas ou peu affectée. Elle ne contribuera donc pas au signal mesuré en RMN (Figure 12), et la mesure ne sera pas quantitative.

En réalité, l'état de surface influence fortement sur ce phénomène, notamment la rugosité et la porosité, mais aussi les impuretés qui peuvent modifier le champ RF $B_{1,Surf}$ ou la conductivité de la feuille de métal.

2. 5. 4. L'effet de la température : la loi de Korringa

Dans les années 1950, Korringa[14] s'était intéressé à la caractérisation des métaux et à l'effet de la température lors de la caractérisation par RMN. Ces travaux ont été notamment complétés en 1980 par van der Marel *et al.*[15].

La loi de Korringa[14] corrèle la température, le déplacement chimique et le temps de relaxation longitudinale via l'équation 9. Il est également possible de corréler la largeur à mi-hauteur du pic de lithium métallique avec le changement de température. Cette loi implique donc que le produit de la température, du *Knight shift* et de la température est constant et dépend des propriétés intrinsèques du métal observé.

$$K[ppm]^2 \cdot T[K] \cdot T_1[s] = \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right)^2 \cdot \frac{h}{4\pi \cdot k_B} \qquad (9)$$

Avec K le déplacement chimique en parties par million, T la température exprimée en Kelvin, T_1 le temps de relaxation longitudinale en seconde, γ_e le rapport gyromagnétique électronique exprimé en coulomb par kilogramme, γ_n le rapport gyromagnétique nucléaire en coulomb par kilogramme, $\hbar$ la constante de Planck et k_B celle de Boltzmann. Le Tableau 1 réunit les valeurs nécessaires au calcul pour le lithium, donnant le facteur de proportionnalité entre K et $\sqrt{\frac{1}{TT_1}}$: 1650.

Tableau 1 : Données pour appliquer la loi de Korringa pour le lithium.

	Rapport gyromagnétique électronique (C/kg)	Rapport gyromagnétique nucléaire (C/kg)	Constante de Planck (J s)	Constante de Boltzmann (J/K)	$K^2T\,T_1$ (K s)
Li	$8{,}7815587267 \cdot 10^{10}$	$103{,}977 \cdot 10^{6}$	$6{,}62607004 \cdot 10^{-34}$	$1{,}380649 \cdot 10^{-23}$	$\mathbf{2{,}724 \cdot 10^{6}}$

3. La Résonance Magnétique Nucléaire des solides en pratique

Nous présentons ici rapidement les différences entre les expériences en statique et en rotation pour la RMN du solide. Puis nous présentons les manières d'optimiser la résolution spectrale et d'augmenter la sensibilité, avant de terminer sur les paramètres importants de l'acquisition.

3. 1. L'appareillage

Un spectromètre RMN est constitué de différentes parties schématisées sur la Figure 13. Tout d'abord l'aimant supraconducteur produit le champ magnétique intense, la console permet de piloter l'électronique et d'acquérir les mesures. L'échantillon que nous souhaitons caractériser est inséré dans une bobine, elle-même connectée au corps de sonde en vert.

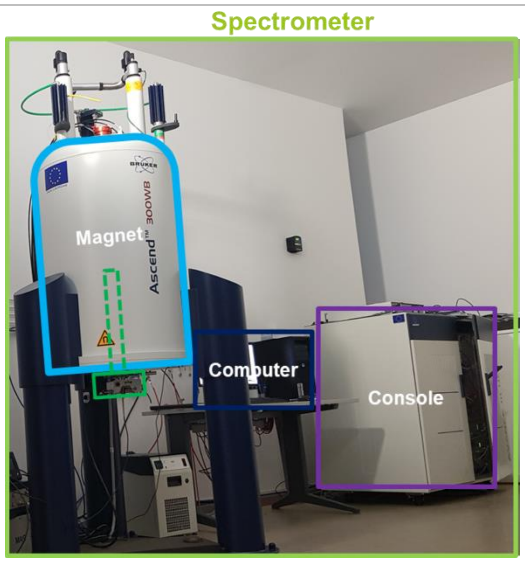


Figure 13 : Photo d'un spectromètre RMN avec la console, l'ordinateur pilote (« computer »), l'aimant (« Magnet ») et la sonde (en vert).

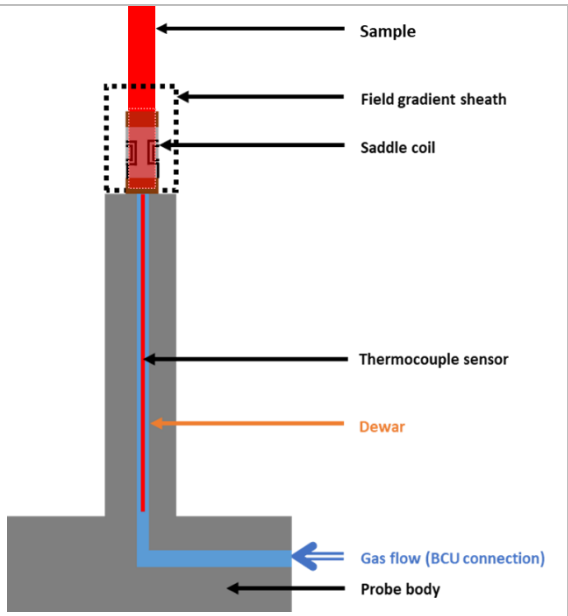


Figure 14 : Exemple d'un échantillon dans une bobine selle de cheval sur une sonde de diffusion commerciale.

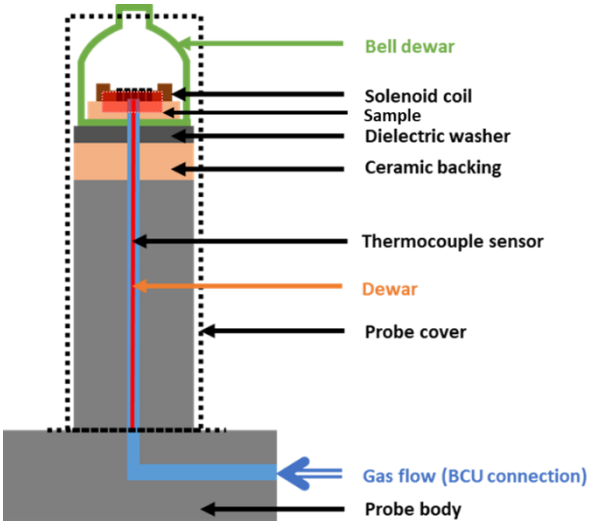


Figure 15 : Exemple d'un échantillon dans une bobine solénoïde sur une sonde SOL5 commerciale.

Il existe différents types de sondes et de bobines, nous présentons ici les deux exemples que nous verrons ultérieurement (Figure 14 et Figure 15) pour la RMN *in situ* statique.

La structure de base est néanmoins identique avec la présence d'un corps de sonde et d'une bobine. Le choix d'insert de bobine dépend de la sonde utilisée et peut se présenter sous plusieurs formes (solénoïde, selle de cheval) amovibles (sondes statiques) ou non (sondes MAS). En statique, le choix de la bobine permet de choisir une certaine inductance que l'on connecte au circuit interne du corps de sonde (RC) afin d'avoir le circuit RLC nécessaire à la production de la fréquence de résonance.

Le corps de sonde comporte des composants pour des applications en température : un *dewar* qui le traverse pour la circulation d'un gaz, une résistance de chauffe et un thermocouple. Il est possible de connecter aux sondes des systèmes de régulation permettant des mesures en températures, en chauffant ou en refroidissant. Un thermocouple permet la mesure de la température à un endroit proche de l'échantillon. Les limites de température dépendent des sondes et des unités utilisées, et sont généralement spécifiées par le constructeur.

Les disparités entre les sondes permettent des applications plus pointues. Ainsi la présence d'un *dewar* en cloche en tête de sonde permet une meilleure isolation thermique, et donc de plus grandes variations en température (Figure 15). De la même façon, les sondes avec un insert de gradient de champ, permettent de faire de l'imagerie spectroscopique (Figure 14).

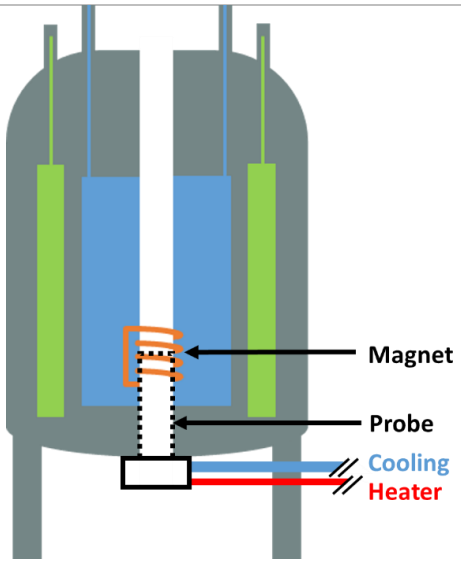


Figure 16 : Schéma d'une sonde positionnée dans l'aimant avec les connectiques de refroidissement et de chauffage.

3. 1. 1. Les expériences en rotation

Pour les expériences en rotation, l'échantillon se présente généralement sous forme de poudre et est inséré dans un rotor (Figure 17) de diamètre variable (0.7 mm à 7 mm). Ce rotor est inséré dans le stator de la sonde et possède des ailettes qui permettent, par application d'un flux de gaz, de le faire tourner sur lui-même. La bobine est imbriquée à ce stator afin de permettre l'acquisition des données RMN. Il est possible de régler l'angle de l'axe du stator pour se mettre à l'angle magique de 54,74° (« *Magic Angle Spinning* » ou MAS, Figure 18).

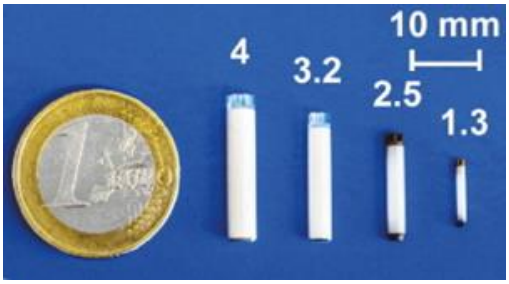


Figure 17 : Photo de différentes tailles de rotors.

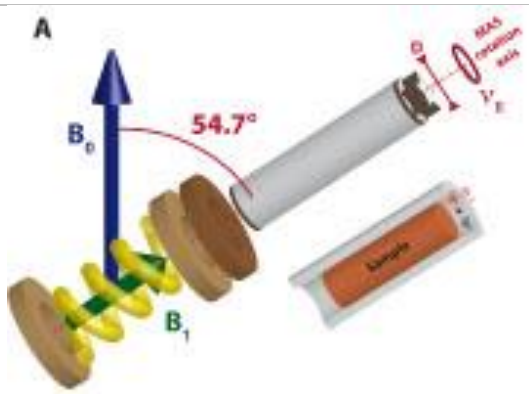


Figure 18 : Illustration de l'angle magique avec la rotation d'un rotor à 54.7°.

3. 1. 2. Les expériences en conditions statiques

Pour des expériences sans rotation de l'échantillon, les échantillons peuvent être liquide ou solide, et sont généralement insérés dans un tube en verre. Ce tube est positionné dans une bobine généralement solénoïde ou en selle de cheval. Une expérience statique est tout à fait possible sur une sonde permettant la rotation, il suffit de ne pas faire tourner le rotor.

L'avantage d'une mesure en statique est de pouvoir utiliser des échantillons plus imposants (généralement dans des tubes de diamètre 5 ou 10 mm). Malheureusement, cela se fait au détriment de la résolution spectrale pour les solides, puisque les effets d'anisotropie des interactions ne sont plus moyennés.

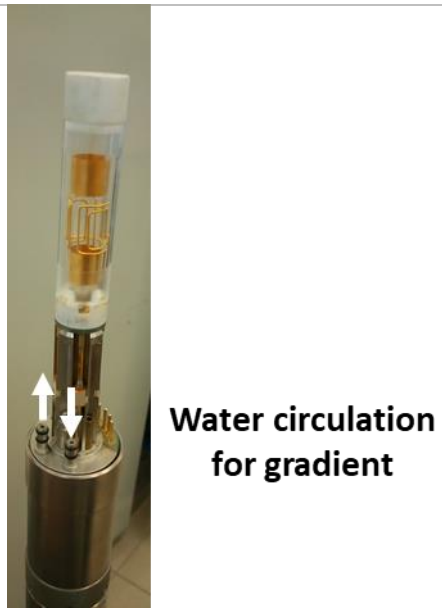


Figure 19 : Photo de la bobine sur la sonde de diffusion sans le gradient de champ avec les connectiques du circuit d'eau.

Figure 20 : Sonde de diffusion avec fourreau de gradient.

Il est également possible de faire de l'imagerie spectroscopique par résonance magnétique ou des mesures de diffusion en utilisant des gradients de champ magnétique pulsé (bases de l'imagerie par résonance magnétique (IRM)).

Ces gradients de champ sont créés par des inserts que nous plaçons autour de la bobine RF (Figure 19 et Figure 20). En jouant sur le courant envoyé dans la bobine contenue dans cet insert de gradient, il est alors possible d'appliquer des champs magnétiques non uniformes à l'échantillon, permettant une localisation du signal par une dépendance des fréquences de précession (ou de la phase) selon la position.

Les sondes ayant ces gradients sont dites « sondes de diffusion », car la localisation par encodage de la position permet de mesurer l'effet de l'auto-diffusion directement sur l'intensité du signal final. Pour assurer le bon fonctionnement du dispositif, de l'eau circule dans l'insert de gradient afin de le refroidir et d'éviter une dégradation de la bobine du gradient par échauffement.

3. 1. 3. RMN *ex situ*, RMN *in situ* et RMN *operando*

Nous appelons RMN *ex situ*, l'extraction du matériau de son environnement initial. Dans le cas des batteries, il s'agit de retirer une électrode (par exemple) à un état donné, et de mettre le matériau en poudre. Cette poudre est alors insérée dans un rotor pour la caractérisation par RMN MAS bien résolue, permettant de désigner les composés formés.

L'intérêt majeur de la RMN statique pour les batteries est d'effectuer des mesures par RMN *in situ*, c'est-à-dire en positionnant directement la batterie complète dans la bobine. Bien entendu, pour cela, il faut dimensionner l'échantillon en se basant sur les dimensions internes des bobines à disposition. Mais nous avons en échange une caractérisation sur un même échantillon à des états différents.

La RMN *operando* est encore plus intéressante, puisqu'elle permet l'acquisition RMN simultanément au cyclage. Cela permet la caractérisation quasi en temps réel de l'échantillon, et donc une analyse presque immédiate des phénomènes métastables potentiellement présents. Nous parlons de « quasi temps réel » puisque la limitation est alors la résolution temporelle de nos spectres. Pour les matériaux de batteries, il faut généralement quelques minutes pour obtenir un spectre exploitable.

Un des rêves ultimes est la mesure par RMN MAS *operando* sur une batterie qui allierait caractérisation électrochimique en temps réel et résolution spectrale. Cependant, de par la présence de métaux au sein des batteries, la rotation est forcément impactée par les courants de Foucault. De plus, la rotation du rotor tout en étant branché électriquement à l'extérieur de l'aimant, présente un verrou technologique, non levé aujourd'hui.

Nous récapitulons dans le Tableau 2 les avantages et inconvénients de la RMN *ex situ* (MAS) et la RMN *in situ* (statique).

Tableau 2 : Comparaison de la RMN ex situ MAS et de la RMN in situ statique.

	RMN MAS *ex situ*	**RMN statique *in situ***
Avantages	Sensibilité Résolution spectrale Composé isolé	Même échantillon Observation en temps réel
Limitations	Technique destructive (échantillons nombreux, variabilité) Relaxation de l'échantillon	Résolution spectrale Sensibilité

3. 2. L'optimisation du montage

Lors de la préparation du montage, certains facteurs sont importants pour une détection optimale du signal.

3. 2. 1. Le centre magnétique

Tout aimant possède ce que l'on appelle un centre magnétique (ou « *sweet spot* » en anglais). Il s'agit de la zone du champ magnétique où l'intensité est maximale et l'homogénéité optimale (Figure 21 et Figure 22). Sur les sondes RMN, ce centre magnétique correspond au centre de la bobine. La sonde est développée par le constructeur afin que la bobine soit positionnée dans le centre magnétique de l'aimant pour lequel elle est prédestinée.

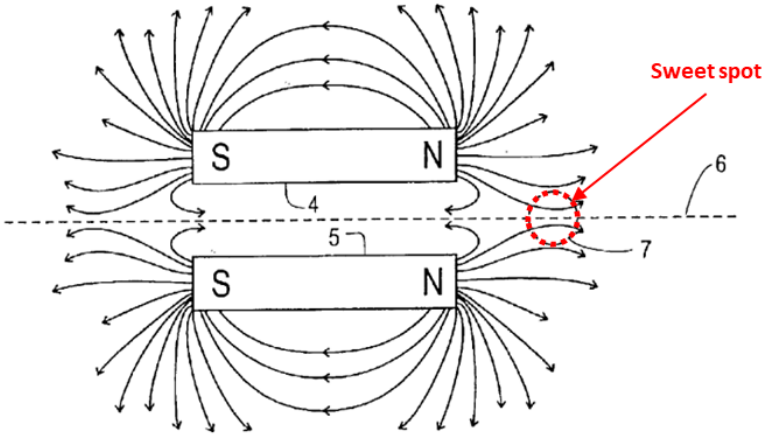


Figure 21 : Exemple du centre magnétique (« sweet spot ») sur deux aimants identiques en barre parallèles.[16]

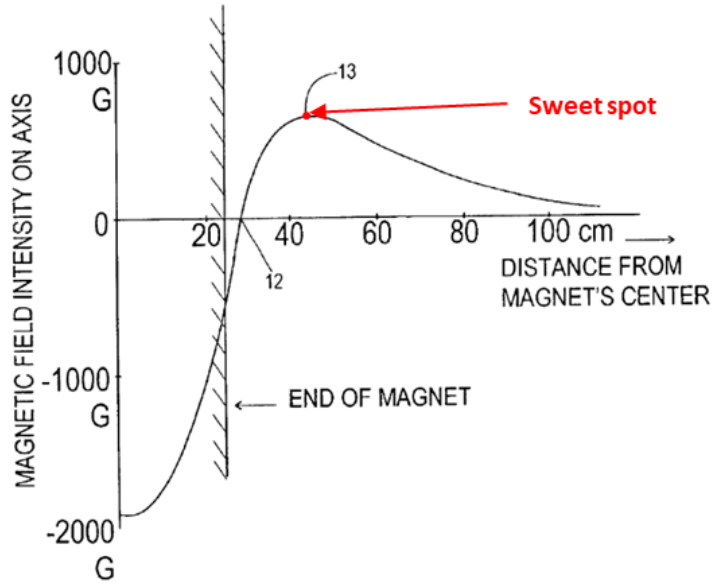


Figure 22 : Intensité du champ magnétique en fonction de la distance au centre de l'aimant.[16]

3. 2. 2. Le facteur de remplissage de la bobine RF

La bobine RF de la sonde RMN a un double rôle. Elle émet l'impulsion électromagnétique permettant l'excitation des noyaux, mais elle sert également d'antenne de détection pour le signal.

Par ce fait, la place occupée par l'échantillon dans la bobine impacte la sensibilité. On cherche à optimiser le facteur de remplissage, fraction du volume de la bobine occupé par l'échantillon. Si l'échantillon est trop petit par rapport à la taille de la bobine, la sensibilité sera moindre.[17]

3. 2. 3. L'optimisation du montage

Pour une détection du signal optimale, il faut donc se positionner dans la zone homogène de l'aimant (centre magnétique). La question de l'homogénéité de l'échantillon est importante également, il faut réduire au maximum les effets parasites et adapter le choix de l'aimant, de la sonde et de la bobine à l'échantillon et la forme sous laquelle il est étudié.

Dans le cas de la RMN *in situ* d'une batterie, l'effet de peau est à prendre en compte du fait de la présence des collecteurs de métalliques. Il faut donc orienter les collecteurs métalliques parallèles à la direction du champ RF fourni par la bobine.

Dans le cas des expériences *in situ* ou d'imagerie, la résolution temporelle peut être un facteur limitant. L'optimisation des paramètres d'acquisition est importante afin d'avoir la sensibilité nécessaire à l'application choisie.

4. La caractérisation du dépôt de lithium métallique par Résonance Magnétique Nucléaire *ex situ*

Compte tenu de notre intérêt pour la RMN, nous allons faire le point ici sur l'état de l'art de la RMN in situ des batteries. La RMN étant originellement un outil pour observer les matériaux en *ex situ*, il a fallu adapter le montage pour l'étude *in situ*, faisant face aux différents challenges. Mais intéressons-nous tout d'abord à la technique en elle-même.

4. 1. La Résonance Magnétique Nucléaire, pourquoi un bon outil ?

La problématique est d'observer un phénomène métastable *in situ* à l'interface électrode/électrolyte lors de la charge de la batterie. Il s'agit de lithium métallique, donc d'une espèce conductrice.

La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique de spectroscopie non destructive, volumique, permettant l'observation des environnements locaux d'un noyau donné, tant soit peu qu'il est un spin non nul. Ce qui est le cas du lithium, dont l'isotope 7 (S=3/2) est le plus abondant naturellement (environ 93%). Il est également possible de faire de la RMN du lithium-6, (S=1), mais la sensibilité est très faible (abondance naturelle 7%) malgré une meilleure résolution spectrale (faible interaction quadripolaire). Il est également possible de faire de l'imagerie, afin d'obtenir une information spatiale en plus de spectrale.

Les principaux challenges sont alors :

- La nécessité d'un montage permettant l'acquisition des spectres simultanément au cyclage de la cellule pour observer en temps réel le phénomène métastable du dépôt de lithium métallique par RMN *operando.* Il est à noter que faire passer un courant électrique au sein d'un champ magnétique peut entrainer des perturbations locales et des distorsions sur les spectres.
- L'observation d'une espèce conductrice via l'émission d'un champ radiofréquence entraine la limitation de la profondeur d'observation à l'épaisseur de peau du conducteur observé. Il est en effet question de l'effet de peau, phénomène d'origine électromagnétique. À haute fréquence, le courant tend à circuler en surface de l'espèce conductrice plutôt que de pénétrer le matériau.

4. 2. La Résonance Magnétique Nucléaire du lithium métallique

Par sa nature métallique, le lithium métal (et le dépôt) est soumis aux effets présentés précédemment pour le cas des métaux (cf. paragraphe 2.5) tels que l'effet de peau, le déplacement de Knight et présente un effet dû à la susceptibilité magnétique.

4. 2. 1. La RMN *in situ / operando* du dépôt de lithium métallique

Par une étude RMN *in situ* du lithium-6 et du lithium-7 croisée avec la microscopie à balayage électronique, Chang *et al*.[18] ont observé la relation entre la microstructure du dépôt et le déplacement chimique observé (Figure 23) sur des cellules type *pouch cell* en plastique. Ils observent le lithium métal de l'électrode (*bulk*) à environ 245 ppm. Ils attribuent aux dendrites le déplacement à environ 270 ppm et le dépôt en couche dense (mousse) vers 261 ppm. Cette différence serait directement liée à l'orientation du métal au sein de la cellule, soit un dépôt mousseux parallèle à l'électrode contrairement aux dendrites, à la croissance perpendiculaire.

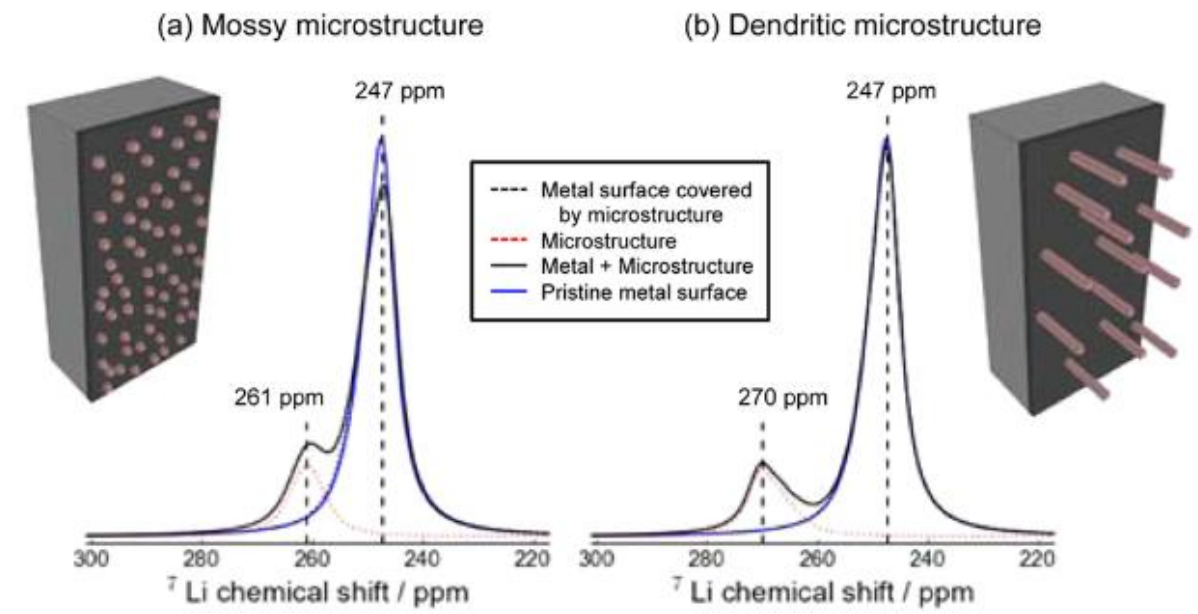


Figure 23 : Illustration des déplacements chimiques pour le lithium métal issu de la littérature (Chang et al.)[18].

La caractérisation d'une cellule symétrique Li//Li par RMN *in situ* permet de mettre en évidence la différence de déplacement chimique entre le lithium métal de l'électrode et le dépôt de lithium métallique en surface de l'électrode[19] (Figure 24).

Il est à noter que la nature de l'électrolyte influe sur ce dépôt[19]. Dans le cas des cellules commerciales, l'électrolyte couramment utilisé est composé de $LiPF_6$ dans un mélange d'éthylène carbonate (EC) et de diméthyle carbonate (DMC), nous avons donc un dépôt apparaissant vers 262 ppm pour une cellule symétrique (déplacement chimique dépendant de l'orientation par rapport aux champs B_0 et B_1). Notez également qu'aucune information n'est obtenue sur la localisation du lithium déposé.

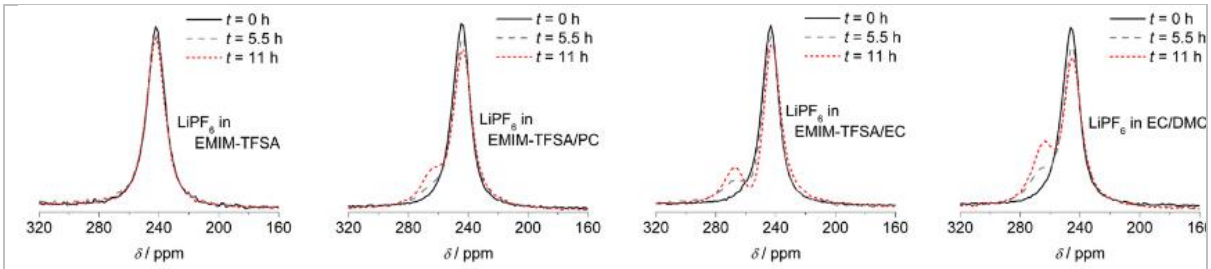


Figure 24 : RMN in situ du lithium sur des cellules symétriques Li//Li type pouch cell avec des électrolytes différents.[19]

4. 2. 2. L'imagerie des dendrites

Des études se sont intéressées à l'imagerie par résonance magnétique nucléaire des dendrites par RMN mais également par IRM. Ces deux techniques se basent sur les mêmes principes physiques.

Ilott *et al.*[20] se sont intéressés à l'imagerie des dendrites sur des cellules symétriques Li//Li avec électrolyte liquide. Ils ont choisi de reconstruire l'image des dendrites en observant la concentration d'électrolyte. Ils ont alors interprété les faibles zones de concentration en électrolyte par la présence de dendrites (Figure 25).

En retournant la problématique, Ilott *et al.* contournent les limitations imposées par l'observation du noyau quadripolaire de lithium. L'inconvénient est qu'il faut s'assurer que les modifications de

l'électrolyte sont directement liées par la croissance de dendrites et non d'éventuelles autres réactions parasites. Pour cela ils prennent en compte trois effets : le volume déplacé de l'électrolyte, son changement de susceptibilité magnétique et l'effet du champ RF sur l'électrolyte.

Cette approche est intéressante et bien pensée puisqu'elle s'affranchit des limitations majeures de l'imagerie du lithium métallique : le manque de sensibilité, la résolution temporelle et le traitement spécifique des données.

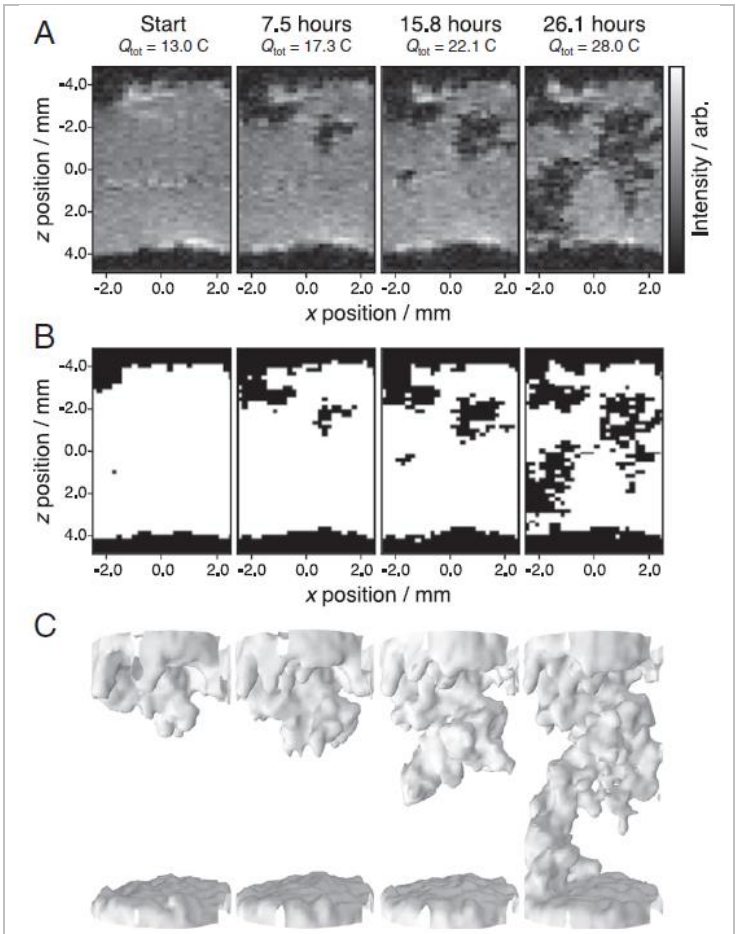


Figure 25 : Image in situ ^{1}H 3D FLASH d'une cellule symétrique Li//Li. Chaque image 3D a été acquise en 16min40s. La cellule a été chargée à 50µA pendant 72h avant les mesures, puis chargée à 160µA aux temps spécifiés. (A) Tranches 2D. (B) Images segmentés de (A) avec $I_{threshold} = 0,2\ I_{max}$. (C) Images 3D segmentées aux mêmes points avec un filtre gaussien appliqué pour lisser l'image.[20]

4. 2. 3. L'imagerie spectroscopique des dendrites

Marbella *et al.*[21] se sont intéressés aux électrolytes pour batteries tout solide, notamment le LLZTO. Un des intérêts de l'électrolyte solide est de diminuer le risque de court-circuit posé par la croissance de dendrites dans les électrolytes liquides. Lors de leur étude, ils ont observé en cellule symétrique Li//Li l'apparition d'un dépôt (Figure 26). Après avoir observé le court-circuit de la cellule à la 501ème minute, ils ont effectué une image à t=720 minutes, montrant la présence de lithium métallique reliant les deux électrodes. Cela est alors interprété par la croissance d'une dendrite.

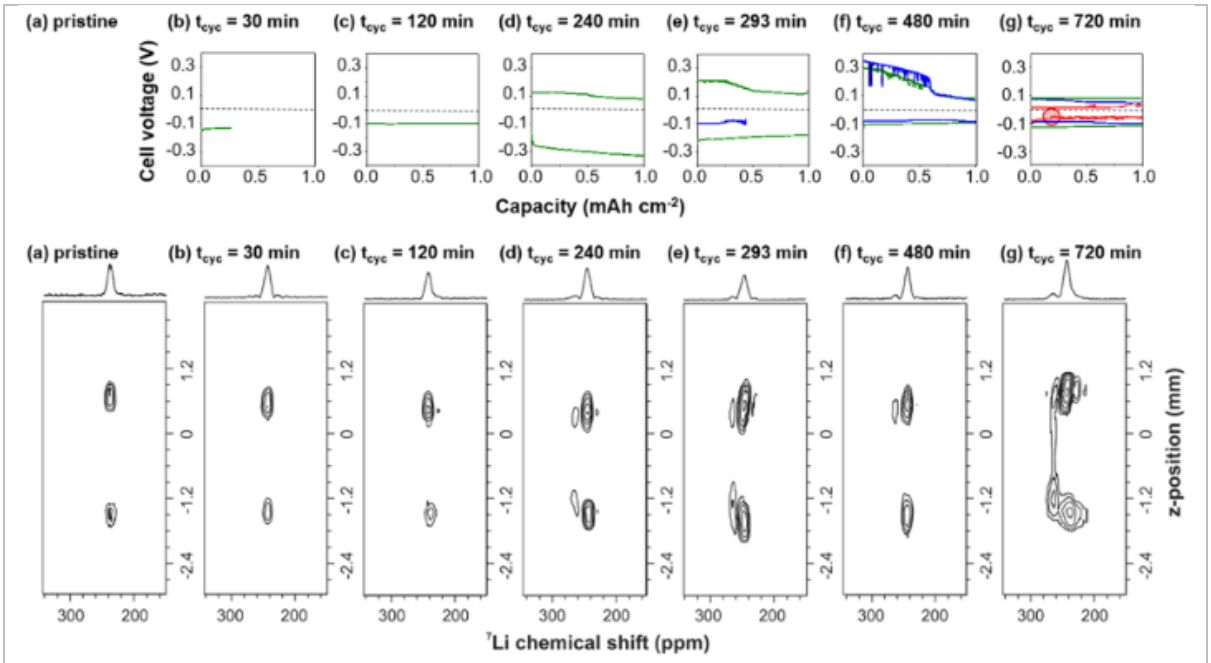


Figure 26 : Cyclage galvanostatique à 0,5 mA/cm² pour un maximum de 2h par décharge/charge (plating/stripping) (en haut) pour une cellule symétrique Li/LLZTO/Li stoppée pour les analyses ex situ *avec CSI ^{7}Li (en bas) : (a) à l'état pristine, (b) après 30min de cyclage, (c) après 120min de cyclage, (d) après 240min de cyclage, (e) après 293min de cyclage, (f) après 480min de cyclage, (g) après 720min de cyclage. En vert, le premier cycle ; en bleu le second cycle ; en rouge le troisième cycle. Le court-circuit ayant eu lieu à la minute 501 est marqué d'un cercle rouge.*[21]

4. 3. La Résonance Magnétique Nucléaire du graphite lithié

Outre le dépôt de lithium métallique, l'observation *in situ* de la lithiation du graphite face à du lithium métal a été étudiée, en premier lieu par Gerald II *et al.*[22] en 2001 (Figure 28), mais également son observation *operando* initiée par Letellier *et al.*[23,24] en 2006 (Figure 27). D'autres publications s'intéressent aux stades de lithiation du graphite par RMN *ex situ* croisée à la Diffraction par Rayons X[25] (Figure 29) mais également associée à de la modélisation[26] (Figure 30).

Il est alors possible de différencier les différents stades de lithiation du graphite selon les déplacements chimiques du lithium observés dans la région 0-120 ppm. Ainsi, pour une demi-cellule Li/graphite avec électrolyte, à l'état initial, aucun pic n'est visible en dehors du pic d'électrolyte vers 0 ppm et du pic du lithium métal vers 260-270 ppm. Lors de la (dé)lithiation du graphite, malgré des légères différences (dues à la variabilité de valeurs recensées dans la littérature) concernant les valeurs de déplacement chimiques (Tableau 3), les mêmes tendances sont observées.

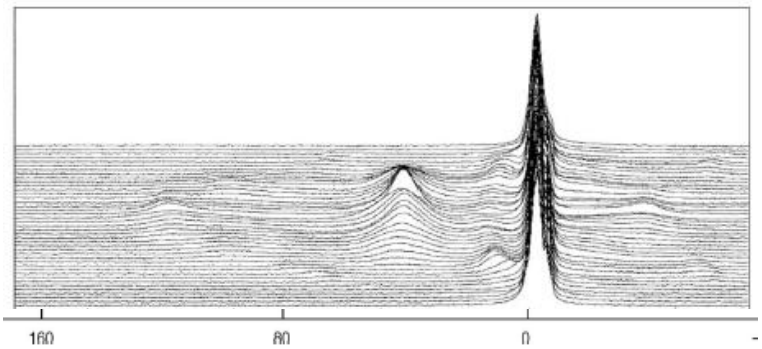


Figure 27 : RMN in situ du ^{7}Li pendant le premier cycle galvanostatique d'une demi cellule Li/Graphite. Déplacements chimiques en ppm.[27]

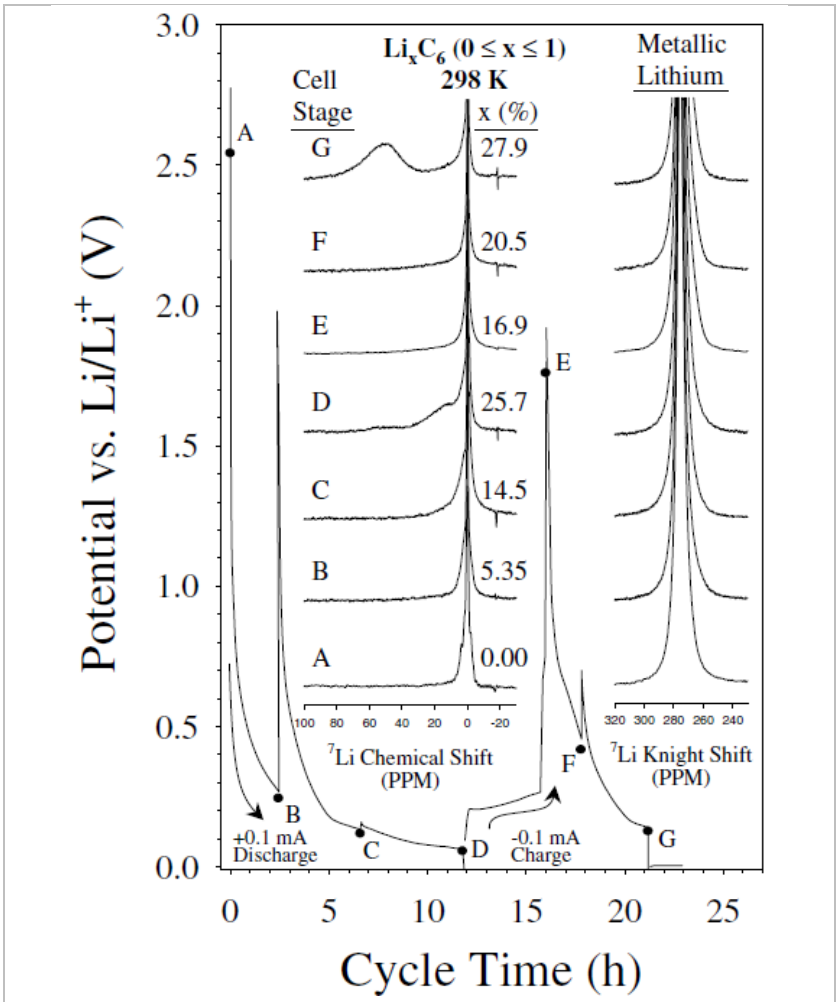


Figure 28 : Graphique illustrant l'acquisition simultanée des données électrochimiques et RMN du ^{7}Li. Les spectres RMN ont été acquis aux points labellisés A-G sur la courbe de tension. Le graphique inséré à gauche représente le spectre dans la région du graphite lithié et des liaisons covalentes du lithium (0-50ppm). Le graphique inséré à droite représente la région du lithium métallique. Le lithium inséré x dans Li_xC_6 est représenté selon le pourcentage de graphite entièrement lithié (LiC_6).[22]

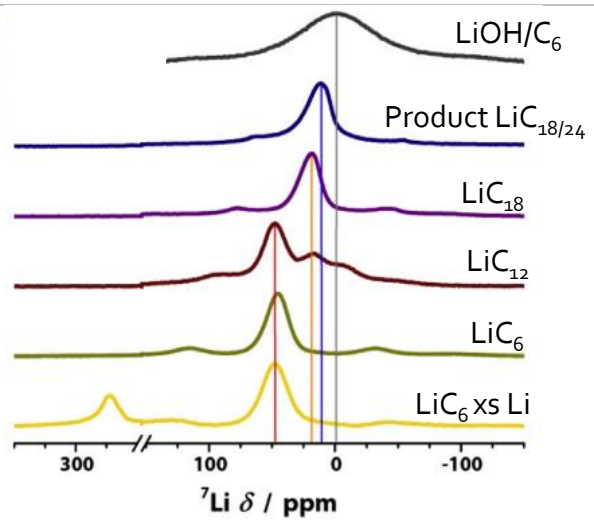


Figure 29 : RMN ex situ du lithium de graphites lithiés.[25]

Tableau 3 : Déplacements chimiques de composés lithiés issus de la littérature.

Com-posé	Sacci *et al.*[28]	Kayser *et al.*[29]	Lopez *et al.*[26]
LiC_6	47,9 ppm	37 ppm	45,2 ppm
LiC_{12}	50,8 ppm	42 ppm	48,3 ppm
LiC_{18}	19,7 ppm	13 ppm	12,5 ppm
Li^0	270 ppm	244 ppm	274 ppm

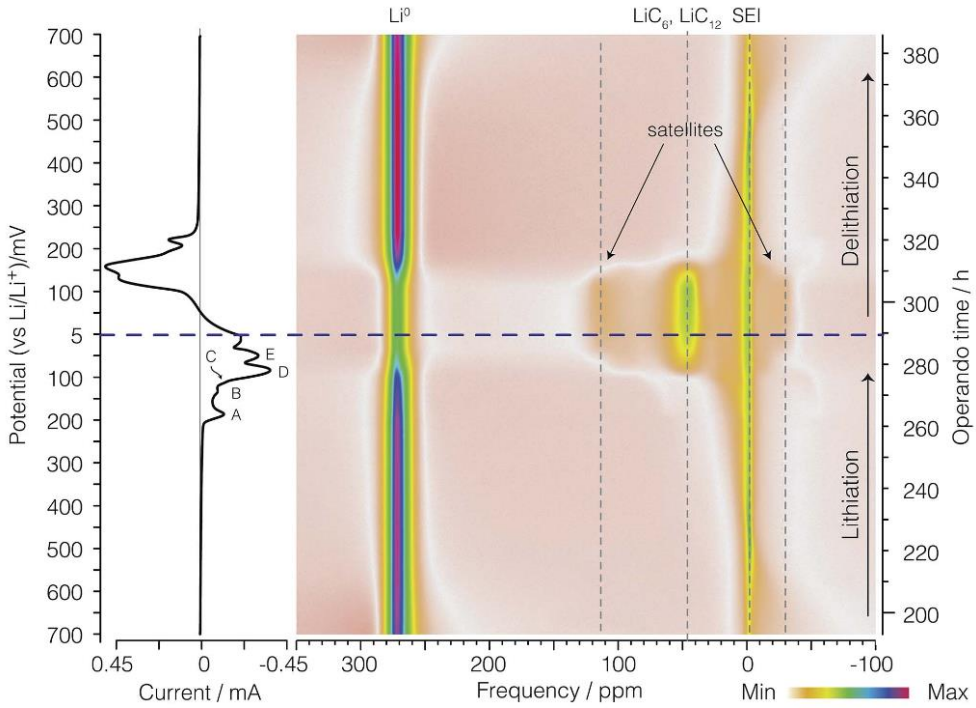


Figure 30 : RMN operando du lithium lors du second cycle d'une demi-cellule Li/Graphite. Les pics labellisés A-E correspondent à la formation de LiC_{36}, LiC_{27}, LiC_{18}, LiC_{12} et LiC_6 respectivement.[26]

4. 3. 1. La détection du lithium déposé par RMN *ex situ*

En 2000, Guérin *et al.*[30] ont publié un article s'intéressant à une électrode de graphite, lithiée face à une électrode de lithium métal, dans un tube RMN en faisant baisser la température (Figure 31). Ils ont alors observé par RMN *ex situ*, pour une même électrode, une légère évolution des déplacements chimiques et de leur intensité.

Contrairement à température ambiante où il observent trois pics, une forme commune et plus large apparait à basses températures. Ils proposent une désignation des pics comme étant le lithium covalent, le lithium inséré et le lithium métallique pour l'ambiant. En réduisant la température, les échanges semblent stoppés. A basses températures, les raies du graphite s'élargissent, comme observé pour le lithium métallique avec la loi de Korringa (cf. paragraphe 2.5.4).

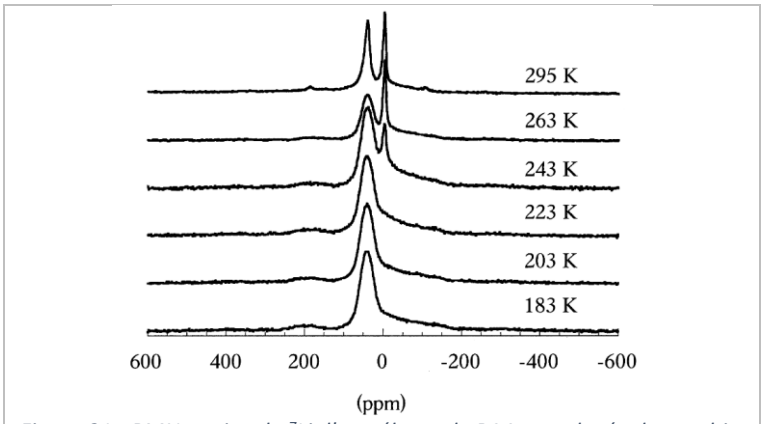


Figure 31 : RMN ex situ *du ^{7}Li d'une électrode PAAc non lavée de graphite complètement lithié à différentes températures.*[30]

5. Le dépôt de lithium métallique et la RMN *in situ* de cellules électrochimiques

La première caractérisation par RMN *in situ* a été publiée par Gerald II *et al.*[22] sur une demi-cellule lithium/graphite, type pile bouton, en se déconnectant du potentiostat pour faire l'acquisition RMN. Les premières caractérisations « *in situ* en continu » ont été publiées par Letellier *et al.*, également sur des demi-cellules, type *pouch cell* cette fois-ci, composées d'électrodes en lithium et d'un matériau carboné (carbone dur[31], carbone désorganisé[32], graphite[27]). La première caractérisation par RMN *in situ* sur une cellule complète Li-ion a été publiée par Gotoh *et al.*[33] sur des cellules complètes LCO/graphite, NCA/graphite et LCO/carbone dur.

Bhattacharyya *et al*.[34] ont réussi à quantifier sur une cellule symétrique Li//Li et une demi-cellule LCO/Li la masse de lithium sous forme de microstructures dendritiques pendant le cyclage. Chandrashekar *et al.*[12] ont été les premiers à réaliser de l'imagerie par résonance magnétique sur une cellule symétrique Li//Li, localisant les microstructures dans la cellule.

La caractérisation par RMN des matériaux de batteries est aujourd'hui particulièrement répandue, notamment pour l'étude des structures des nouveaux matériaux d'insertion, par RMN *ex situ.* Les principaux résultats provenant de la littérature à propos de la caractérisation par RMN *in situ* du dépôt de lithium métallique sont présentés ci-dessous selon le type de cellule utilisée :

- Les demi-cellules Li/Graphite,
- Les cellules complètes à base de graphite.

5. 1. Les demi-cellules Li/Graphite

Le dépôt de lithium en demi-cellule, soit une électrode de lithium face à une électrode négative, a également été étudié, notamment avec des électrodes carbonées. Ce qui nous intéresse ici, sont les résultats sur une électrode de graphite. Il est à noter que Grey *et al.*[35] ont apporté beaucoup au domaine de la RMN *in situ* et *operando*, notamment via le développement de méthodes expérimentales. Cependant, ils ne se sont pas nécessairement intéressés aux demi-cellules à base de graphite.

5. 1. 1. La RMN *operando* du lithium plating

Sur la Figure 32, le dépôt de lithium à 258 ppm est observé par Kayser *et al.*[29] lors de la délithiation du graphite et donc de la réduction des ions Li^+ en surface de l'électrode de lithium métal. Lors de la lithiation du graphite, l'électrodissolution de ce dépôt est total. Ce phénomène est totalement reproductible sur les cycles présentés. Cependant, il ne s'agit pas ici du phénomène qui nous intéresse, c'est-à-dire le dépôt de lithium métallique en surface de l'électrode de graphite.

5. 2. Les cellules complètes à base de graphite

La caractérisation par RMN *in situ* de cellules complètes à base de graphite n'est, à ce jour, pas très fournie. Cependant, plusieurs groupes s'y sont intéressés et les résultats publiés sont particulièrement intéressants et prometteurs.

5. 2. 1. Les déplacements chimiques du lithium métal (*bulk*) et du lithium déposé

Arai *et al.*[36] se sont intéressés à des cellules complètes composées d'une électrode de LCO face à une électrode de graphite ou de carbone dur. En saturant le graphite et continuant la lithiation, ils ont observé le dépôt de lithium métallique par surlithiation. Ils ont comparé les déplacements chimiques avec ceux d'un dépôt effectué dans une demi-cellule Li/Graphite. Le déplacement chimique observé pour le lithium déposé est de 268 ppm alors que le lithium métal (*bulk*) est à 245 ppm (Figure 33). Il

est donc facilement repérable en demi-cellule, mais d'autant plus en cellule complète, puisqu'à l'origine il n'y a pas de lithium métallique.

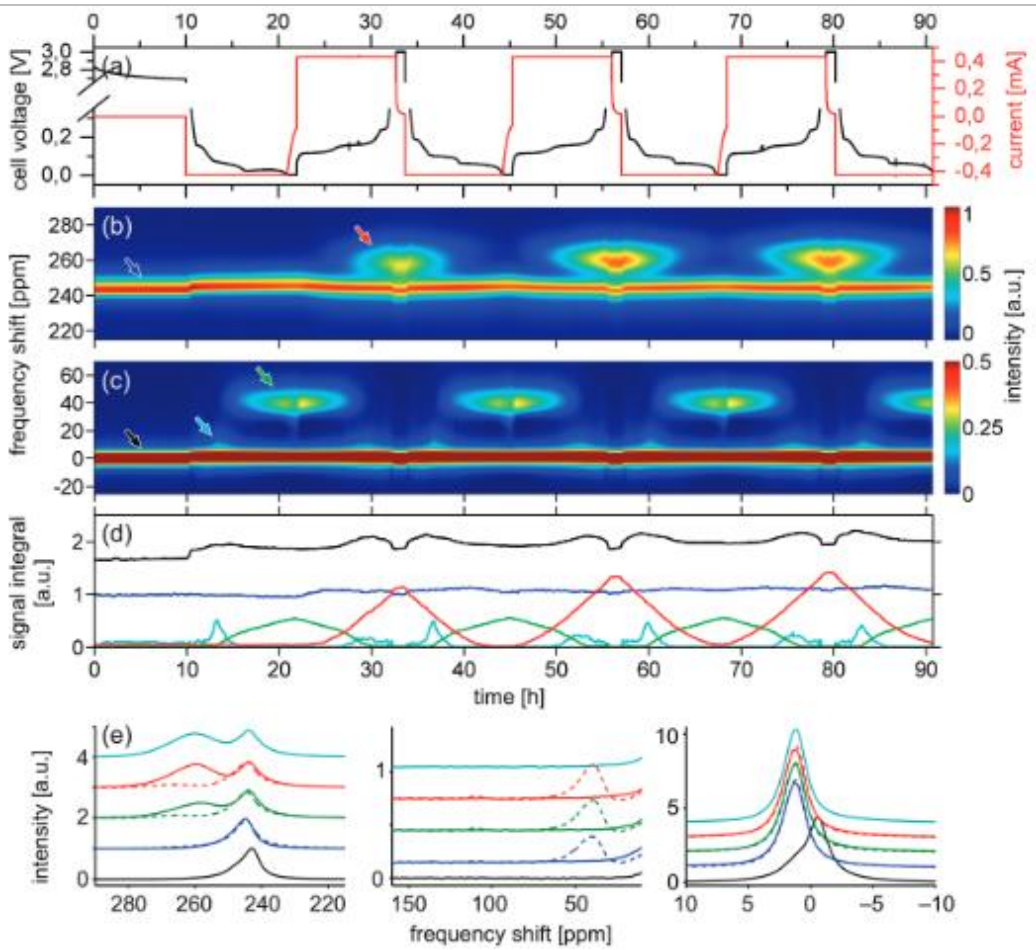


Figure 32 : RMN operando du lithium d'une demi-cellule Li/Graphite lors des 3,5 premiers cycles.[29] (a) Profils de tension et de courant. (b) Spectre RMN de la région du lithium métallique (Li métal à 244 ppm, Li déposé à 258 ppm). (c) Spectre RMN de la région de l'électrolyte et du graphite lithié (électrolyte à - 0,5 ppm, LiC_{18} à 13 ppm, LiC_{12} à 43 ppm, LiC_6 à 38 ppm). (d) Évolution de l'aire des pics du Li métal (bleu), du Li déposé(rouge), des ions Li^+ dans l'électrolyte (noir), du LiC_{18} (cyan, échelle x5), du LiC_{12} avec LiC_6 (vert). Aire normalisée avec l'aire initiale du Li métal. (e) Spectres à l'état pristine (noir), à SOC 85% lors de la décharge (trait plein) et à SOC 25% lors de la charge (pointillés), pour les 4 premiers cycles (bleu à cyan).

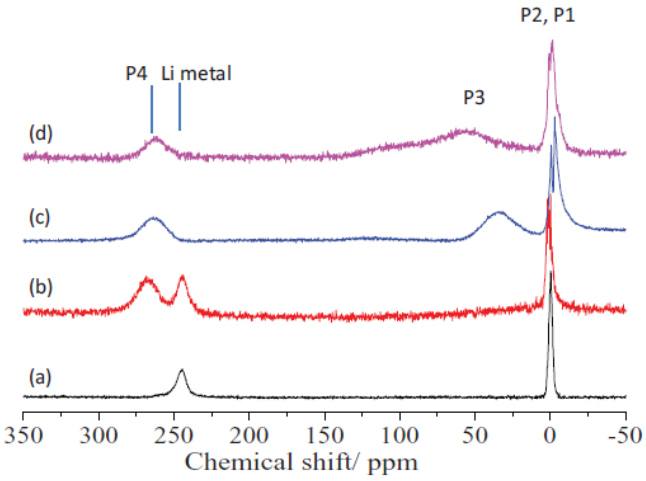


Figure 33 : Spectres des pics (a) du Li métal avec électrolyte, (b) d'une cellule LCO/Li métal chargée à 4,2V, (c) d'une cellule LCO/graphite surchargée à SOC 160% et (d) d'une cellule LCO/électrolyte/carbone dur surchargée à SOC 170%.[36]

5. 2. 2. L'effet de la surcharge

Arai *et al.*[36] se sont également intéressés au cas de la surcharge sur une cellule complète LCO/graphite, sans limite de tension de coupure. Sur la Figure 34, il est possible d'observer l'intensification du pic P4, correspondant au lithium métallique, sur le graphique (i), traduisant la réduction des ions Li^+ sous forme métallique tout au long de la surcharge. Le pic P3 correspond à certains stades du graphite lithié et le pic P1 est associé au lithium dans l'électrolyte. Le graphique (ii) associé au (i) montre que l'intensification du pic P4 est corrélé à la surcharge du graphite.

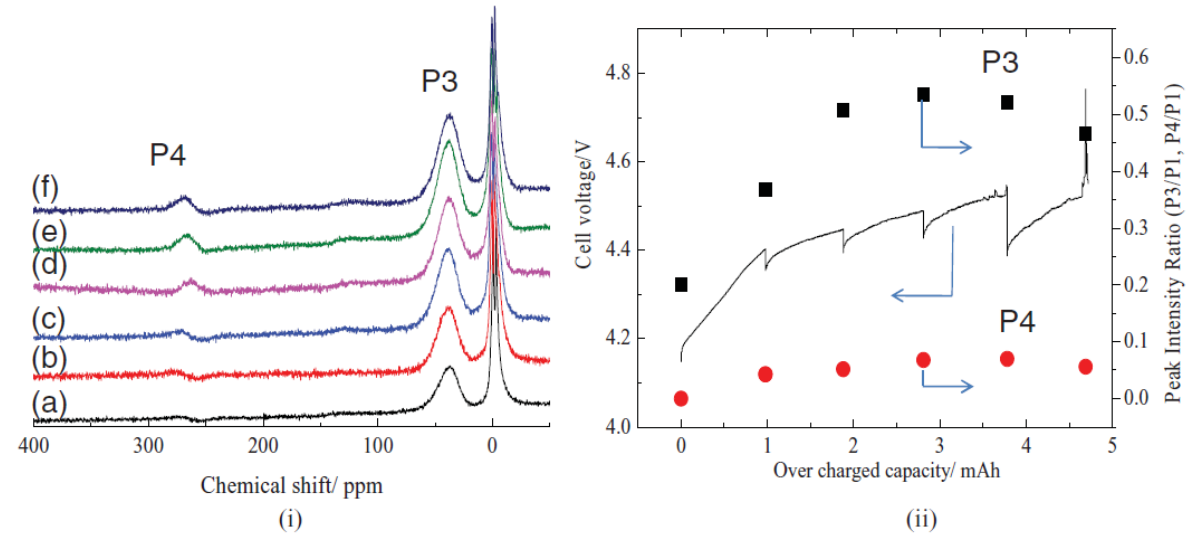


Figure 34 : Effet de la surcharge sur une cellule complète LCO/Graphite. (i) Spectres RMN, (ii) Suivi de la tension et de l'intensité des pics P3 (carrés) et P4 (disques) pour différents états de charge : (a) SOC 100% (chargé), (b) +1 mAh en surcharge, (c) +2 mAh en surcharge, (d) +3 mAh en surcharge, (e) +4 mAh en surcharge, et (f) +5 mAh en surcharge à un courant de 1mA.[36]

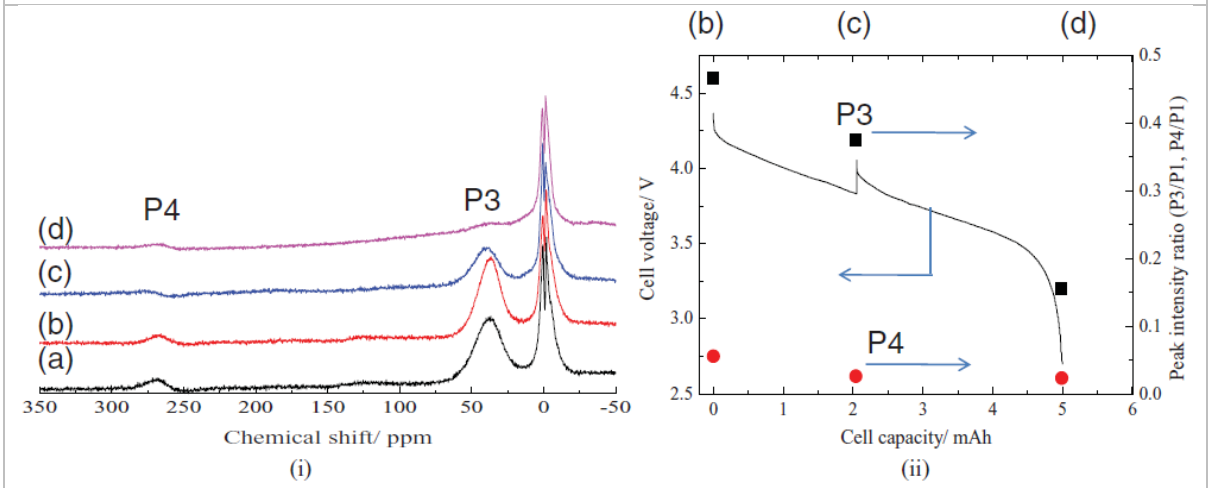


Figure 35 : Dissolution du dépôt après surcharge dans une cellule complète LCO/Graphite. (i) Changement spectral lors de la décharge. (ii) Courbe de décharge associé à l'intensité des pics P3 (carrés) et P4 (disques), (a) SOC 100% + 5 mAh en surcharge, (b) une nuit après la surcharge, (c) 2 mAh en décharge, (d) 5mAh en décharge (2,5 V en condition de tension de coupure).

5. 2. 3. L'effet de la relaxation chimique sur le dépôt de lithium métallique

Dans certains cas, il est possible d'observer une évolution du dépôt de lithium métallique liée à sa métastabilité. Il est question de relaxation, mais nous l'appellerons relaxation chimique par la suite pour ne pas confondre avec la relaxation des spins en RMN.

Gotoh *et al.*[33] ont montré sur des cellules complètes l'effet d'un temps de repos sur le lithium déposé. La diminution du pic du lithium métallique est nettement observable en 8h et 14h pour les cellules présentées sur les Figure 36 et Figure 37. En s'intéressant de plus près à l'évolution des intensités des pics (Figure 38), ils ont pu montrer la diminution du pic de lithium métallique corrélée à l'augmentation de l'intensité du pic du graphite lithié, traduisant l'insertion du lithium dans le graphite par une réaction chimique spontanée.

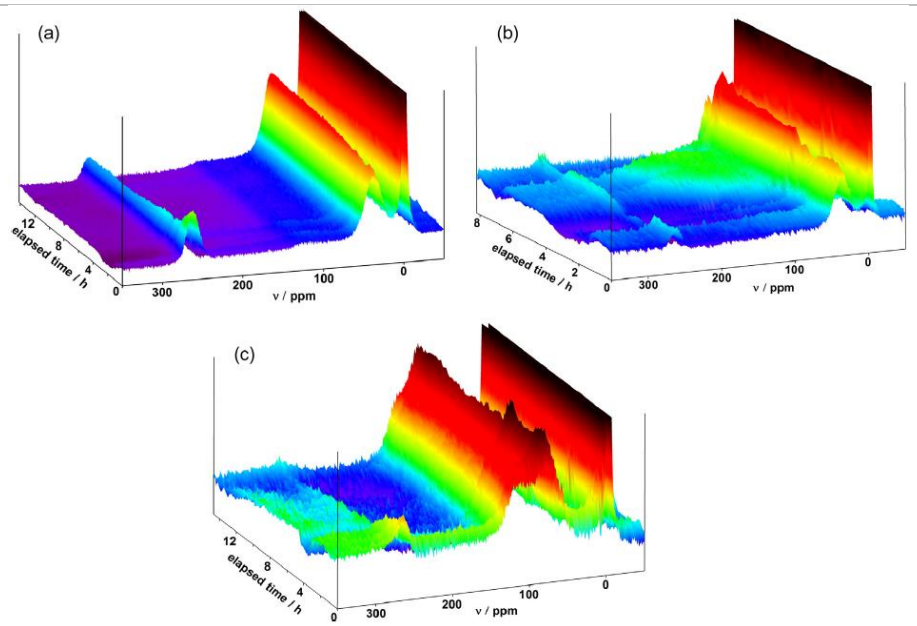


Figure 36 : Effet du temps de repos après surcharge observé par RMN operando[33] *: (a) sur une cellule LCO/Graphite, (b) sur une cellule NCA/Graphite, (c) sur une cellule LCO/Carbone dur.*

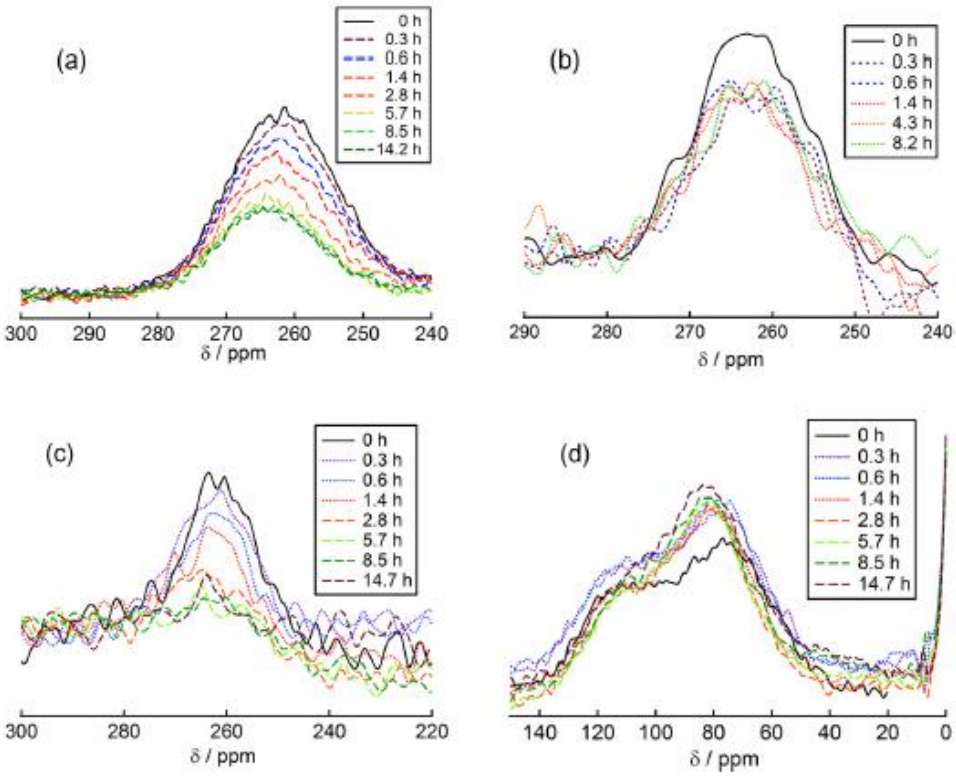


Figure 37 : Effet de la relaxation chimique après dépôt de lithium métallique par surcharge à SOC 170% : (a) sur une cellule LCO/Graphite, (b) sur une cellule NCA/Graphite, (c) sur une cellule LCO/Carbone dur. Le graphique (d) s'intéresse aux spectres du graphite lithié sur une cellule LCO/Carbone dur.[33]

Arai *et al.*[36] ont continué les travaux et se sont intéressés à ce qu'il se passe après la surcharge, en mettant la cellule en circuit ouvert. La Figure 39 ne montre pas de changement notable du déplacement chimique du dépôt, signifiant que la nature du dépôt ne semble pas évoluer au cours du temps (sur une nuit). Cependant, il est possible d'observer l'évolution du ratio P4/P3, traduisant la diminution du pic de lithium métallique ainsi que l'augmentation du pic de graphite lithié. Il y a alors réaction chimique du dépôt et insertion du lithium dans le graphite à proximité. Ce résultat est particulièrement intéressant puisqu'il met en avant l'intérêt du temps de repos après une charge pour une amélioration de la sécurité de la batterie, confirmant les travaux précédents du groupe.

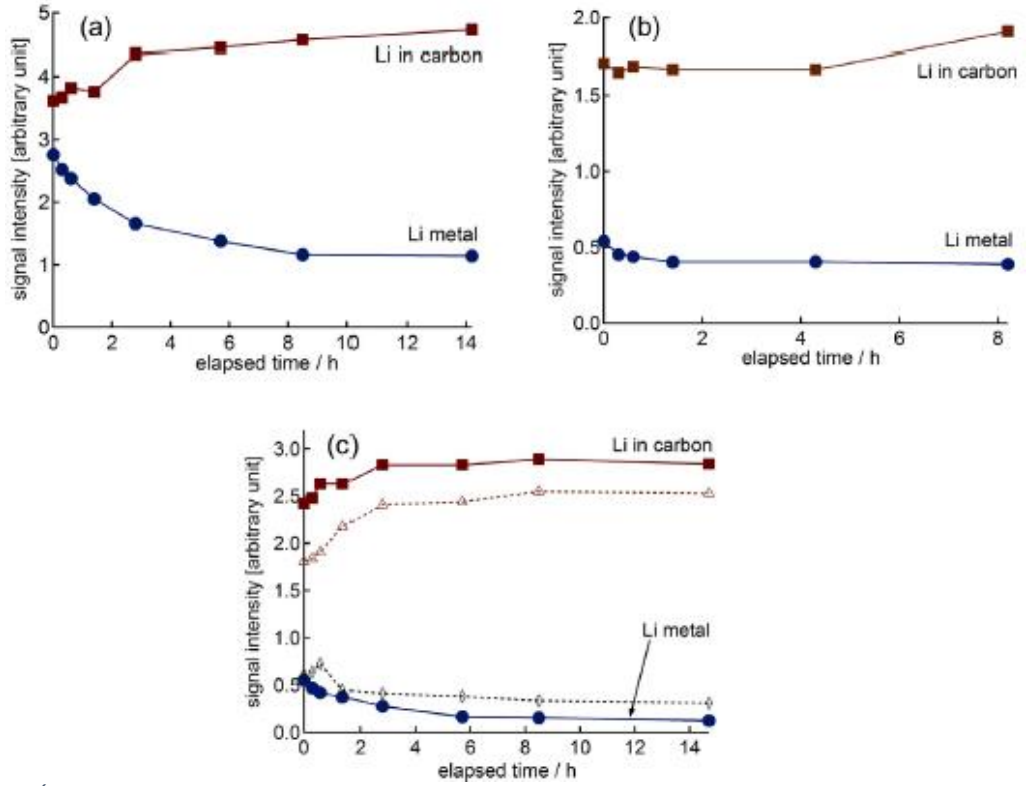


Figure 38 : Évolution des variations des intensités des pics RMN du graphite lithié (carrés) et du lithium métallique (disques) après surcharge : (a) pour une cellule LCO/Graphite (liés aux Figure 36 et Figure 37), (b) pour une cellule NCA/Graphite (liés aux Figure 36 et Figure 37), (c) pour une cellule LCO/Carbone dur (liés aux Figure 36 et Figure 37).

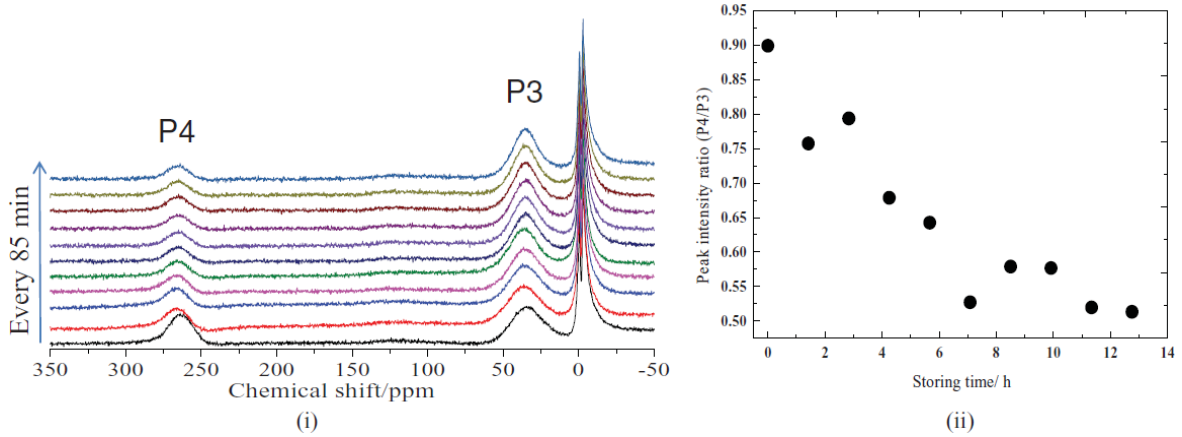


Figure 39 : Effet d'une pause après une surcharge sur une cellule LCO/Graphite. (i) Spectres par RMN in situ *effectués à 85 min d'intervalle, (ii) Intensité du ratio des pics P4/P3.*

5. 2. 4. L'effet du régime de charge

À ce jour, aucune étude ne semble s'intéresser à la caractérisation de cellules complètes par RMN *in situ* à différents régimes de charge. Certaines se penchent sur la caractérisation *ex* situ et l'impact du régime de charge/décharge sur la (dé)lithiation mais ne semblent pas porter attention au dépôt de lithium métallique (Figure 40).

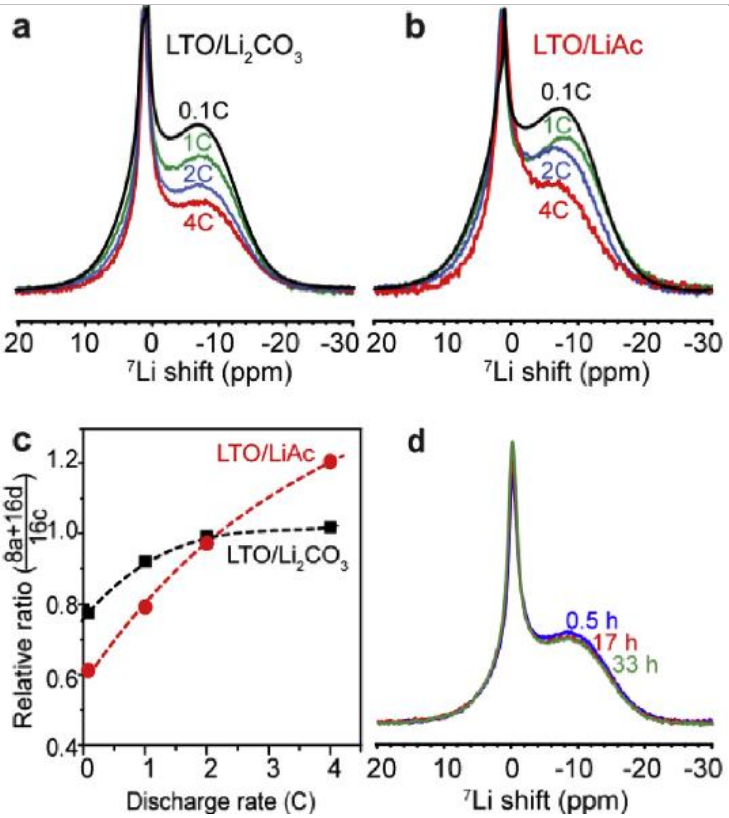


Figure 40 : RMN ex situ *du lithium d'électrodes de (a) LTO/LCO et (b) LTO/LiAc déchargées à 1 V à un régime de C/10, 1C, 2C et 4C. (c) Rapport des Li insérés dans les sites 8a et 16d sur 16c pour les électrodes déchargées à 1 V contre du Li métal à différents régimes de charge. (d) Spectres acquis à 0.5h, 1h et 17h après désassemblage des électrodes LTO/LCO complètement déchargées contre du Li métal à un régime de 4C.*[37]

5. 2. 5. L'effet des basses températures

Arai *et al.*[38] ont étudié l'impact des basses températures (5°C, 0°C et -5°C) sur cellule LCO/Graphite. Ils ont comparé les spectres à état complètement chargé pour différents cycles. Pour chaque température, ils ont observé l'augmentation de la quantité de lithium déposée avec le nombre de cycles, simultanément à la perte de capacité. La RMN montre également la diminution du pic de graphite lithié, corrélant la perte de capacité au profit du dépôt. De plus, étant dans des conditions quantitatives pour le lithium métallique, ils ont estimé les masses de lithium déposé (1,16 mg à -5°C pour le 10^{e} cycle, soit 60% du lithium consommé).

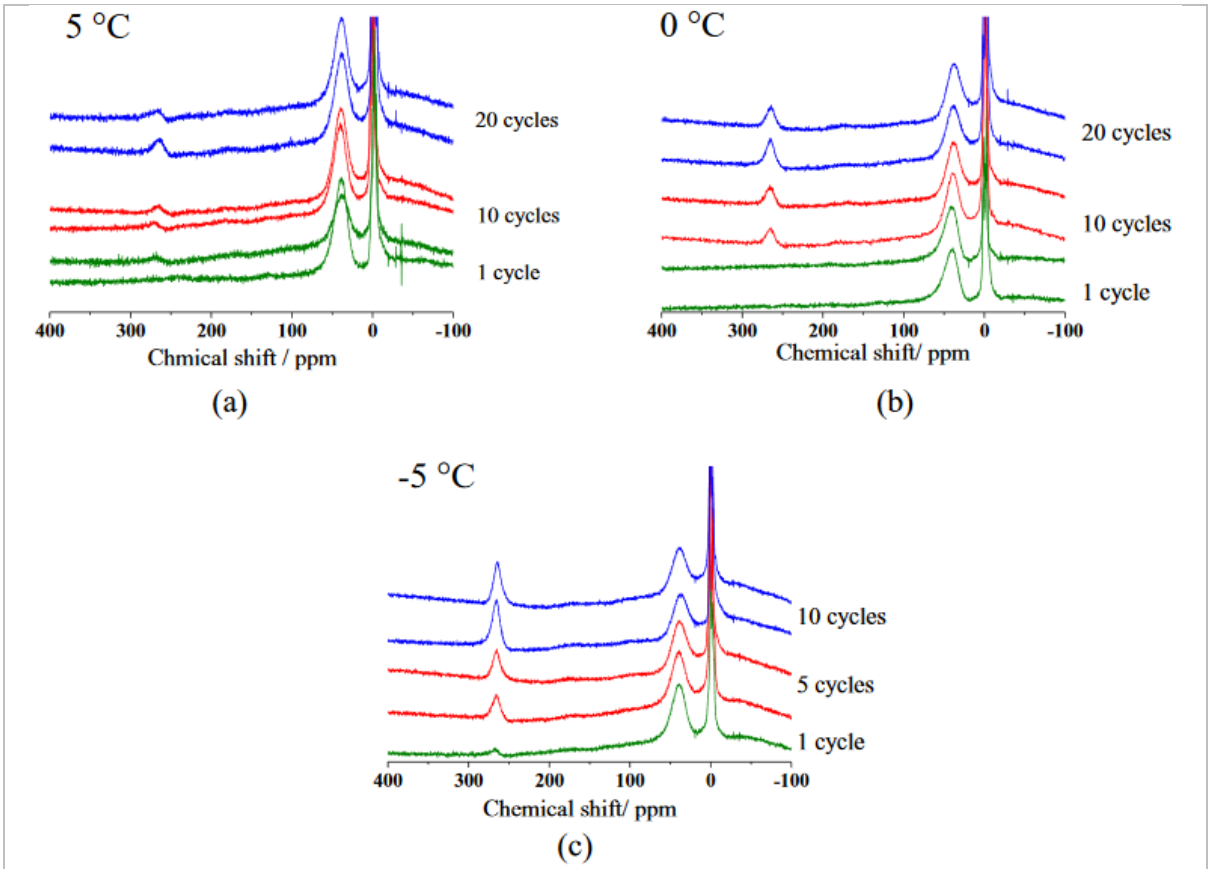


Figure 41 : Spectres RMN in situ du ^{7}Li d'une cellule à l'état complètement lithié de différents cycles pour des températures de cyclage de : a) 5°C, b) 0°C et c) -5°C.

5. 2. 6. L'IRM de batteries commerciales

Ilott *et al.*[39] ont caractérisé des batteries commerciales par IRM *in situ*. La Figure 42a présente schématiquement le montage utilisé, accompagné sur la partie droite, d'images montrant les distorsions causées par la présence de composés métalliques et/ou de poches d'air dans un champ magnétique intense. La Figure 42c montre qu'avec cette technique, il est possible d'avoir un diagnostic de l'état de charge (SOC) de la cellule. La Figure 42b s'intéresse aux changements de susceptibilité magnétique du matériau pour deux types de cellules : la cellule RIT contient une électrode de NMC dont la susceptibilité est connue pour augmenter lors de sa lithiation ; et une cellule commerciale avec du LCO dont la susceptibilité est connue pour décroître lors de sa lithiation.

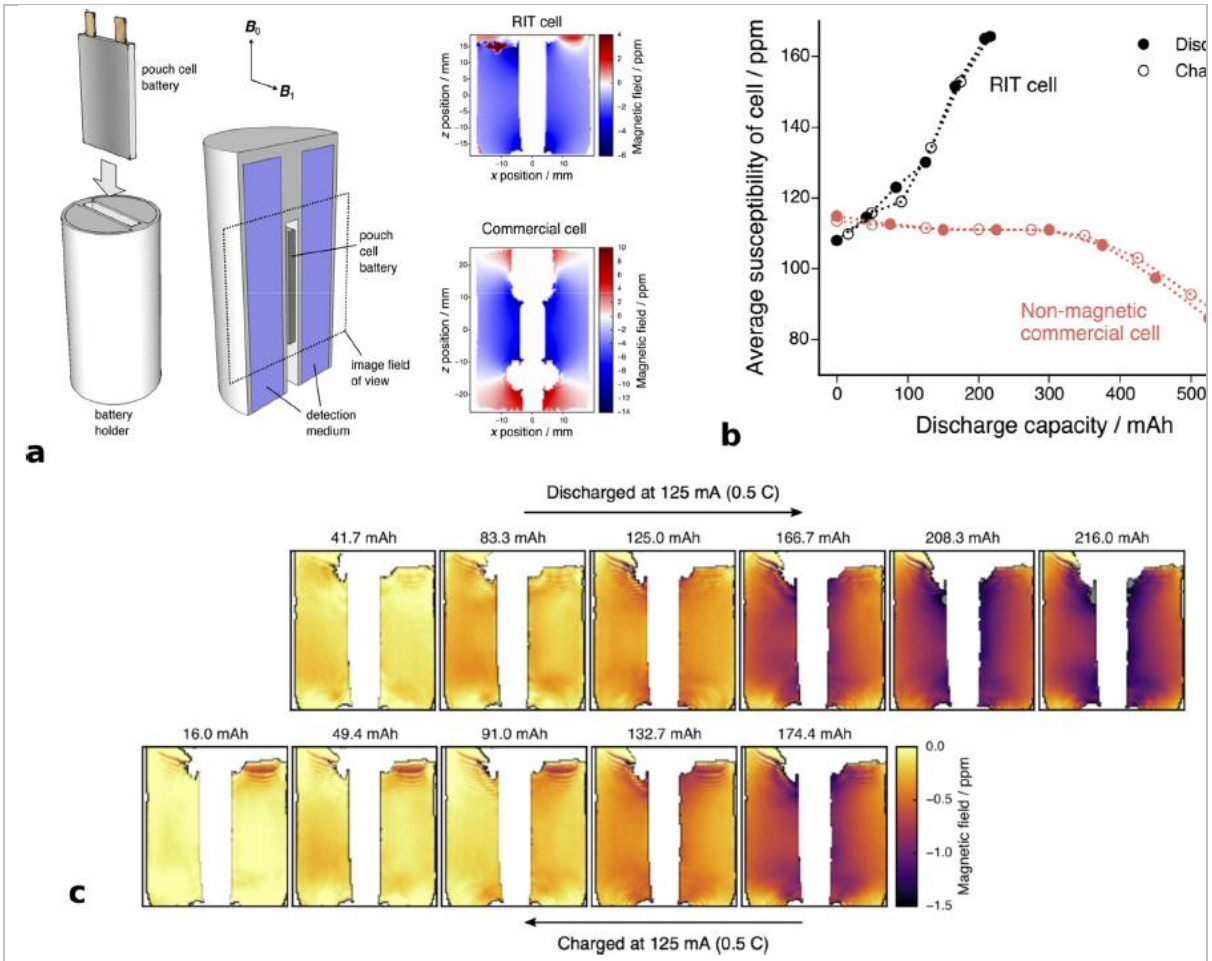


Figure 42 : IRM de batteries commerciales.[39] (a) Montage expérimental. (b) Susceptibilités magnétiques de la cellule pendant la charge et la décharge. (c) Séries de cartes du champ magnétique de la cellule lors de la décharge et de la charge, prises à intervalle régulier.

5. 2. 7. La RMN MAS *in situ* d'une cellule complète

Freytag *et al.*[40] sont les pionniers en RMN *in situ* d'une cellule en rotation. La cellule est de type *jelly-roll* assemblée dans un rotor de 4 mm (Figure 43). Pour charger la cellule, la rotation de l'échantillon est arrêtée.

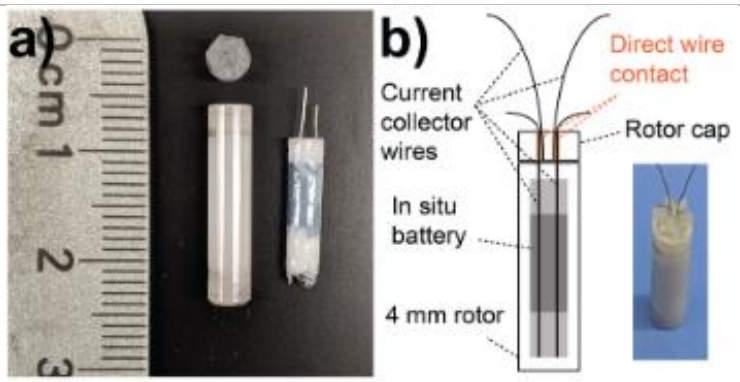


Figure 43 : (a) Rotor commercial de 4 mm à gauche, cellule assemblée à droite. (b) Montage pour le cyclage.[40]

Dus aux challenges conséquents pour faire tourner une batterie dans un champ magnétique intense, le développement de la méthode a engendré des choix de matériaux s'éloignant de batteries commerciales. Ainsi, les électrodes LCO et graphite sont enduites sur de la cellulose au lieu de collecteurs de courant métalliques, réduisant de manière drastique la conductivité électrique et donc induisant une limitation du régime de charge pour pouvoir cycler la cellule. Dues à ces conditions non optimisées de charge, un dépôt de lithium métallique a été observé lors de leurs expériences, avec un régime de charge de C/100 (Figure 44).

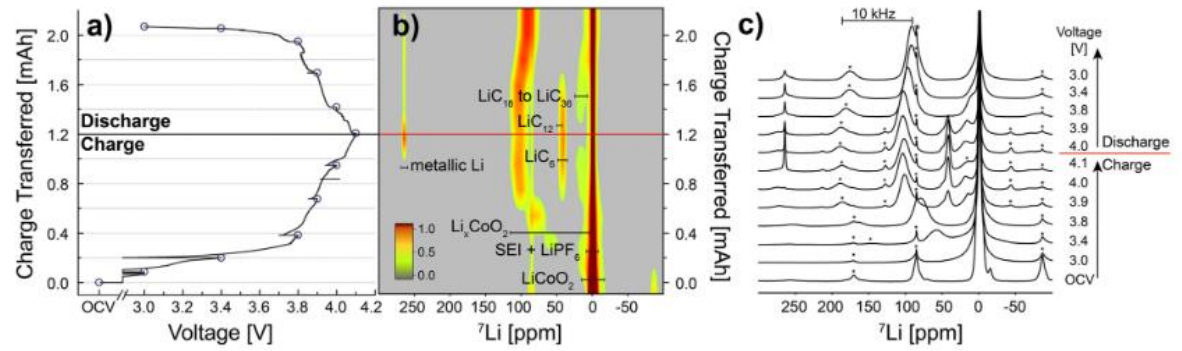


Figure 44 : (a) Profil de charge de la cellule. Les cercles correspondent aux pauses pour faire les expériences RMN. (b) Contour et (c) tranches extraites des spectres RMN MAS acquis lors du premier cycle de la cellule LCO/Graphite à une vitesse de rotation de 10 kHz.[40]

5. 3. Nos conclusions sur la caractérisation du dépôt de lithium métallique par Résonance Magnétique Nucléaire *in situ*

Tous les travaux sur les cellules symétriques Li//Li nous apportent diverses informations, notamment sur les déplacements chimiques différents pour une électrode de lithium (vers 240 ppm) et pour un dépôt de lithium (vers 260 ppm). De même, l'orientation des électrodes dans la bobine impacte la valeur des déplacements chimiques observés. Il est donc possible d'observer des variations allant jusqu'à 30 ppm sur la lecture d'un déplacement de Knight. La distribution de déplacements chimiques pourrait donner une information sur la nature du dépôt (dépôt ou dendrite).

Les études s'intéressant aux demi-cellules à base de matériaux carbonés sont la suite logique avant de passer à des cellules complètes. Cela permet notamment d'étudier la lithiation et délithiation du graphite sans être parasité par les déplacements chimiques de l'électrode positive. De plus, il est alors possible de s'intéresser au dépôt dans des conditions favorables à l'électrodéposition, puisque face à une source illimitée d'ions lithium.

Les travaux de Gotoh, Arai *et al.*[33,36] sur des cellules complètes ont mis en avant le caractère métastable du dépôt de lithium métallique par RMN *operando* en surcharge. En période de repos, le dépôt peut réagir chimiquement avec le graphite à proximité, ce qui a été prouvé en s'intéressant à l'évolution des intensités des pics. Pour pouvoir se réinsérer dans le graphite, ce dernier ne devait pas être complément saturé de lithium. Leurs travaux sont particulièrement riches en information mais ne se positionnent pas dans les conditions industrielles d'utilisation d'une batterie, puisqu'en condition de surcharge et les cellules ne semblent pas avoir suivi de formation.

L'étude par Arai *et al.* sur les basses températures a démontré la corrélation entre basses températures et dépôt plus important de lithium métallique en cellule complète.

Les travaux de Freytag *et al.*[40] sont novateurs mais loin d'une application industrielle. Afin de pouvoir faire de la RMN *in situ* en rotation d'une cellule électrochimique, ils ont dû s'écarter des conditions

commerciales d'une batterie, en substituant notamment les collecteurs métalliques par de la cellulose. Malgré qu'ils soient les premiers à présenter une caractérisation RMN *in situ* MAS des batteries, ils ont démontré les limites de la technique puisque la rotation de conducteurs, influencées par les courants de Foucault, est verrouillée technologiquement aujourd'hui.

Des études d'imagerie *in situ* sur des batteries commerciales ont été menées également, permettant une analyse volumique et donnant une information sur l'état de charge des composés. Cependant, l'IRM *in situ* est limitée par le compromis entre la résolution de l'image et le temps d'acquisition de ladite image. Pour une meilleure résolution, il faudra un plus long temps d'acquisition, ce qui peut conduire à des pertes d'informations sur les phénomènes métastables notamment.

Une étude par polarisation dynamique nucléaire (DNP) statique sur du lithium métallique a permis de montrer l'intérêt de cette technique. En effet, l'hyperpolarisation du lithium permet de sélectionner la SEI et d'améliorer la sensibilité du signal de manière importante. Le lithium métallique ayant une grande surface en contact avec l'électrolyte, le signal correspondant se retrouve majoritairement augmenté. A voir ce que nous pourrions tirer de cette technique en cellule complète, considérant la nature de la SEI sur le graphite.

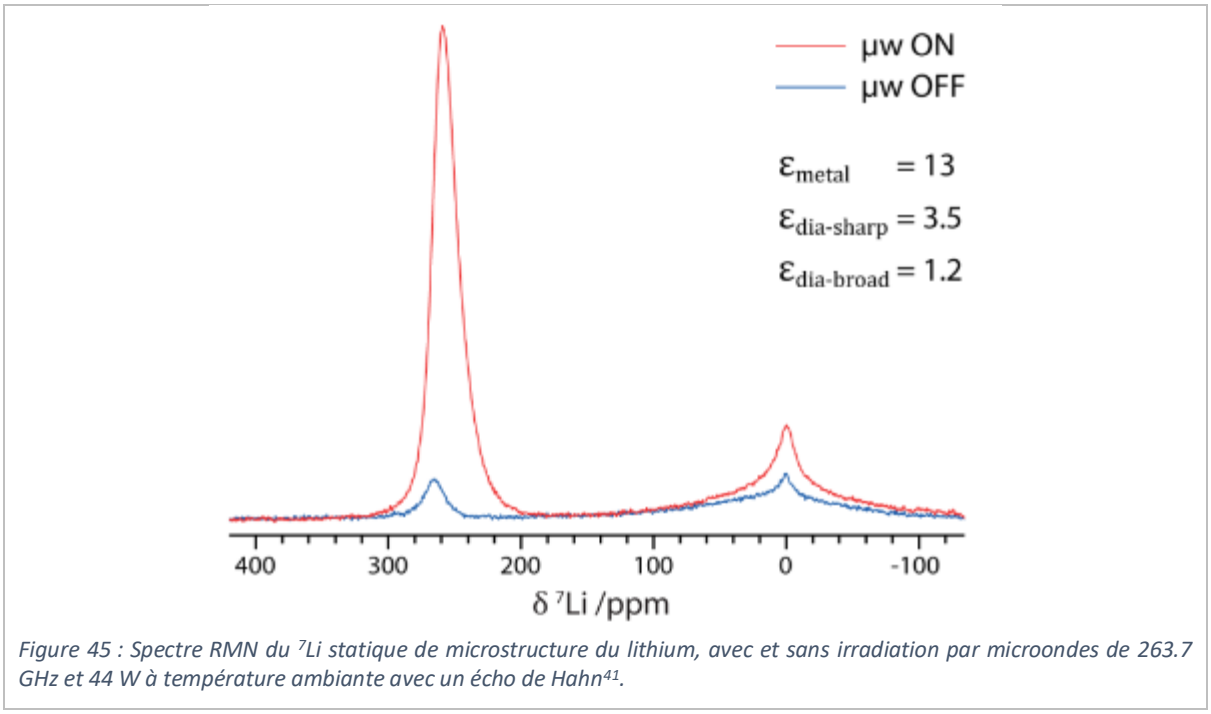


Figure 45 : Spectre RMN du ^{7}Li statique de microstructure du lithium, avec et sans irradiation par microondes de 263.7 GHz et 44 W à température ambiante avec un écho de Hahn[41].

6. Les objectifs de la thèse

Le mécanisme de dépôt de lithium métallique est connu depuis de nombreuses années. Nombreuses études et publications s'intéressent à ce mécanisme. Dans le milieu industriel, notamment des batteries lithium-ion, ce phénomène est considéré comme un mécanisme dégradant, mettant à risque la sécurité de l'usager en cas d'emballement thermique. Pour parer à cela et assurer aux usagers une utilisation des produits de manière fiable et sans danger, des précautions ont été mises en place via des protocoles de charge, laissant de la marge pour une optimisation.

Dans l'industrie, la technique utilisée pour déterminer la présence de lithium métallique ou non est basée sur une méthode à trois électrodes. En ajoutant une électrode dite de référence à la batterie, il est possible de mesurer les différences de potentiel entre chaque électrode et la référence. Ce qui permet alors d'assurer un suivi plus précis de l'évolution du potentiel de chaque électrode. Concernant le dépôt de lithium métallique, l'intérêt est porté sur le potentiel de l'électrode négative. Il est alors considéré qu'il y a un dépôt de lithium métallique si le potentiel de l'électrode négative devient négatif par rapport à une électrode de référence en lithium métal. En se basant sur cette méthode expérimentale indirecte, les industriels mettent alors en place les protocoles de charge des batteries.

Malheureusement, cette technique a ses limites. L'ajout d'une troisième électrode au sein d'un accumulateur semble altérer les réactions électrochimiques et modifier les performances de la cellule. La marge d'erreur sur les mesures peut être conséquente et les protocoles déduits ne sont alors pas optimisés au mieux, mais garantissent le bon fonctionnement des batteries.

La société de consommation actuelle, habituée aux véhicules thermiques, demande, a minima, les mêmes performances aux véhicules électriques. La demande du marché nécessite alors des batteries lithium-ion plus performantes et/ou à charge plus rapide. La technologie Li-ion à électrolyte liquide arrive à ses limites en termes de densité énergétique, la question se porte alors sur la vitesse de charge des batteries.

Pour étudier les conditions du phénomène métastable qu'est le dépôt de lithium métallique, une technique de surface n'est pas suffisante, il est nécessaire de bien prendre en compte la cellule dans son volume entier pour n'omettre aucun paramètre. Parmi les techniques de caractérisation du *bulk*, sa praticité et l'abondance de l'isotope du lithium-7 rend la RMN particulièrement attractive. De plus, en s'intéressant à un système complet pour une observation *operando*, aucune contrainte liée à un contact avec l'air n'est applicable comme pour une étude DRX. Cependant, une contrainte de dimensionnement de cellule et de développement d'un montage expérimental s'applique, mais aussi, l'effet de peau lié à la présence d'un matériau conducteur soumis à un champ radiofréquence.

Les objectifs de la thèse sont donc de mieux comprendre les conditions de dépôt du lithium métallique lors de charge rapide et à basse température afin d'optimiser à terme les protocoles de charge des véhicules électriques. Pour cela, les matériaux des batteries lithium-ion utilisés ici seront des matériaux commerciaux, afin de s'approcher au mieux des conditions réelles d'utilisation.

7. Références

1. Boesch, C. Nobel prizes for nuclear magnetic resonance: 2003 and Historical perspectives. *Journal of Magnetic Resonance Imaging* **20**, 177–179 (2004).

2. Nobel Prize website.

3. Ramsey, N. F. Early History of Magnetic Resonance. *Phys. perspect.* 13.

4. Keeler, J. *Understanding NMR Spectroscopy*. (2002).

5. Levitt, M. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance, 2nd Edition | Wiley*. (2008).

6. CNRTL. Lexicographite de 'spin'. (2012).

7. Noble, B. &. Electricity and Magnetism / Edition 3|Hardcover. *Barnes & Noble* https://www.barnesandnoble.com/w/electricity-and-magnetism-edward-purcell/1104637995.

8. Ashbrook, S. Introduction To Quadrupolar NMR.

9. Trease, N. M., Zhou, L., Chang, H. J., Zhu, B. Y. & Grey, C. P. In situ NMR of lithium ion batteries: Bulk susceptibility effects and practical considerations. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **42**, 62–70 (2012).

10. Pell, A. P., Pintacuda, G. & Grey, C. P. Paramagnetic NMR in solution and the solid state. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **111**, 1–271 (2019).

11. Trease, N. M., Zhou, L., Chang, H. J., Zhu, B. Y. & Grey, C. P. In situ NMR of lithium ion batteries: Bulk susceptibility effects and practical considerations. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **42**, 62–70 (2012).

12. Chandrashekar, S. *et al.* 7Li MRI of Li batteries reveals location of microstructural lithium. *Nature Materials* **11**, 311–315 (2012).

13. Ilott, A. J. & Jerschow, A. Super-resolution Surface Microscopy of Conductors using Magnetic Resonance. *Scientific Reports* **7**, (2017).

14. Korringa, J. Nuclear magnetic relaxation and resonnance line shift in metals. *Physica* **16**, 601–610 (1950).

15. Marel, C. van der, Geertsma, W. & Lugt, W. van der. 7Li Knight shift of liquid Li-Pb and Li-Sn alloys. *J. Phys. F: Met. Phys.* **10**, 2305–2312 (1980).

16. Fukushima, E. & Jackson, J. A. UNILATERAL MAGNET HAVING A REMOTE UNIFORM FIELD REGION FOR NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE.

17. Hoult, D. I. & Richards, R. E. The signal-to-noise ratio of the nuclear magnetic resonance experiment. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **24**, 71–85 (1976).

18. Chang, H. J. *et al.* Investigating Li Microstructure Formation on Li Anodes for Lithium Batteries by in Situ 6Li/7Li NMR and SEM. *J. Phys. Chem. C* **119**, 16443–16451 (2015).

19. Schweikert, N. *et al.* Suppressed lithium dendrite growth in lithium batteries using ionic liquid electrolytes: Investigation by electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy, and in situ 7Li nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Power Sources* **228**, 237–243 (2013).

20. Ilott, A. J., Mohammadi, M., Chang, H. J., Grey, C. P. & Jerschow, A. Real-time 3D imaging of microstructure growth in battery cells using indirect MRI. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 10779–10784 (2016).

21. Marbella, L. E. *et al.* 7Li NMR Chemical Shift Imaging To Detect Microstructural Growth of Lithium in All-Solid-State Batteries. *Chem. Mater.* (2019) doi:10.1021/acs.chemmater.8b04875.

22. Gerald II, R. E., Sanchez, J., Johnson, C. S., Klingler, R. J. & Rathke, J. W. In situ nuclear magnetic resonance investigations of lithium ions in carbon electrode materials using a novel detector. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8269 (2001).

23. Letellier, M., Chevallier, F. & Morcrette, M. In situ 7Li nuclear magnetic resonance observation of the electrochemical intercalation of lithium in graphite; 1st cycle. *Carbon* **45**, 1025–1034 (2007).

24. Chevallier, F., Poli, F., Montigny, B. & Letellier, M. In situ7Li nuclear magnetic resonance observation of the electrochemical intercalation of lithium in graphite: second cycle analysis. *Carbon* **61**, 140–153 (2013).

25. Sacci, R. L., Gill, L. W., Hagaman, E. W. & Dudney, N. J. Operando NMR and XRD study of chemically synthesized LiC x oxidation in a dry room environment. *Journal of Power Sources* **287**, 253–260 (2015).

26. Lopez, J. L. L., J. Grandinetti, P. & C. Co, A. Enhancing the real-time detection of phase changes in lithium–graphite intercalated compounds through derivative operando (dOp) NMR cyclic voltammetry. *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 231–243 (2018).

27. Letellier, M., Chevallier, F. & Béguin, F. In situ 7Li NMR during lithium electrochemical insertion into graphite and a carbon/carbon composite. *J.Phys. Chem. Solids* 1228–1232 (2006) doi:10.1016/j.jpcs.2006.01.088.

28. Sacci, R. L., Gill, L. W., Hagaman, E. W. & Dudney, N. J. Operando NMR and XRD study of chemically synthesized LiC x oxidation in a dry room environment. *Journal of Power Sources* **287**, 253–260 (2015).

29. Kayser, S. A. *et al.* Long-run *in operando* NMR to investigate the evolution and degradation of battery cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 13765–13776 (2018).

30. Guérin, K. A 7Li NMR study of a hard carbon for lithium–ion rechargeable batteries. *Solid State Ionics* **127**, 187–198 (2000).

31. Letellier, M. *et al.* The first *in situ* 7Li nuclear magnetic resonance study of lithium insertion in hard-carbon anode materials for Li-ion batteries. *The Journal of Chemical Physics* **118**, 6038–6045 (2003).

32. Letellier, M., Chevallier, F., Béguin, F., Frackowiak, E. & Rouzaud, J.-N. The first in situ 7Li NMR study of the reversible lithium insertion mechanism in disorganised carbons. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **65**, 245–251 (2004).

33. Gotoh, K. *et al.* In situ 7 Li nuclear magnetic resonance study of the relaxation effect in practical lithium ion batteries. *Carbon* **79**, 380–387 (2014).

34. Bhattacharyya, R. *et al.* In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries. *Nature Materials* **9**, 504–510 (2010).

35. Pecher, O., Carretero-González, J., Griffith, K. J. & Grey, C. P. Materials' Methods: NMR in Battery Research. *Chemistry of Materials* **29**, 213–242 (2017).

36. Arai, J. *et al.* In situ solid state 7Li NMR observations of lithium metal deposition during overcharge in lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **162**, A952–A958 (2015).

37. Feng, X.-Y., Li, X., Tang, M., Gan, A. & Hu, Y.-Y. Enhanced rate performance of Li4Ti5O12 anodes with bridged grain boundaries. *Journal of Power Sources* **354**, 172–178 (2017).

38. Arai, J. & Nakahigashi, R. Study of Li Metal Deposition in Lithium Ion Battery during Low-Temperature Cycle Using In Situ Solid-State 7Li Nuclear Magnetic Resonance. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A3403 (2017).

39. Ilott, A. J., Mohammadi, M., Schauerman, C. M., Ganter, M. J. & Jerschow, A. Rechargeable lithium-ion cell state of charge and defect detection by in-situ inside-out magnetic resonance imaging. *Nature Communications* **9**, (2018).

40. Freytag, A. I., Pauric, A. D., Krachkovskiy, S. A. & Goward, G. R. In Situ Magic-Angle Spinning ^{7} Li NMR Analysis of a Full Electrochemical Lithium-Ion Battery Using a Jelly Roll Cell Design. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 13758–13761 (2019).

41. Hope, M. *et al.* DNP-enhanced NMR of Lithium Dendrites: Selective Observation of the Solid–Electrolyte Interphase. (2019) doi:10.26434/chemrxiv.10298438.v2.

Chapitre 3. Le cadre de l'étude et l'état-de-l'art expérimental

Chapitre 3. Le cadre de l'étude et l'état-de-l'art expérimental

1. Introduction 125
2. La présentation des matériaux 126
   2. 1. Les matériaux d'électrode négative 126
      2. 1. 1. Le lithium métal 126
      2. 1. 2. Les électrodes de graphite commerciales des lots A1 et A2 126
      2. 1. 3. Les électrodes de graphite commerciales du lot B 127
   2. 2. Les matériaux d'électrode positive 128
      2. 2. 1. Les électrodes de NMC622 commerciales des lots A1 et A2 128
      2. 2. 2. Les électrodes de NMC532 commerciales du lot B 129
   2. 3. Le séparateur et l'électrolyte 129
   2. 4. Le protocole de préparation et d'assemblage des cellules 130
3. L'électrochimie : les protocoles de charge 131
   3. 1. La détermination des paramètres de charge 131
   3. 2. La caractérisation du graphite en demi-cellule Li/Graphite 132
   3. 3. Les cellules complètes NMC/Graphite 134
   3. 4. La formation et la capacité expérimentale 135
4. Les challenges des expériences RMN *operando* sur une batterie 136
   4. 1. Les contraintes électrochimiques 136
   4. 2. Les contraintes RMN 136
   4. 3. L'établissement d'un cahier des charges pour la RMN *operando* au laboratoire 137
      4. 3. 1. Les contraintes sur la cellule électrochimique 137
      4. 3. 2. Les contraintes sur la RMN 138

4. 3. 3. Les possibilités expérimentales au laboratoire 138

5. Le montage *in situ* développé antérieurement à cette étude au laboratoire 140

5. 1. La cellule RMN et la bobine RF 141

5. 2. La sonde de diffusion et le câble *in situ* 142

5. 3. La connexion au galvanostat 143

5. 3. 1. Les configurations de connexion du VSP....143

- La configuration dite « standard » à 3 électrodes 143
- La configuration dite « standard » à 2 électrodes 144
- La configuration dite « CE to ground » à 3 électrodes....145
- La configuration dite « CE to ground » à 2 électrodes....145

5. 3. 2. Le choix de la configuration « CE to ground » et de la création d'un câble à connecteur DB25 146

5. 4. L'atténuation du bruit sur les spectres 147

5. 5. La synchronisation des données 147

6. Conclusions....148

1. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons répertorié les notions nécessaires à la compréhension de cette étude, ainsi qu'établi l'état-de-l'art sur le dépôt de lithium métallique d'une part, et la caractérisation par RMN *in situ* et *operando* des batteries Li-ion et du dépôt de lithium d'autre part.

Nous constatons que malgré la multitude de travaux sur les batteries Li-ion et leurs mécanismes dégradants, le dépôt de lithium métallique reste une problématique actuelle. Le peu d'études par RMN *operando* s'intéressant au dépôt de lithium révèle des résultats prometteurs, mettant en avant la sensibilité de la technique en détectant d'infimes quantités de métal et le potentiel non négligeable pour une observation quasi-instantanée des phénomènes métastables.

Dans ce troisième chapitre, nous commençons par présenter les matériaux utilisés dans cette étude. Puis, des travaux[1] ayant déjà été amorcés au CEMHTI sur la caractérisation de dispositifs électrochimiques par RMN *in situ* et *operando*[1–3], nous présentons le montage existant et détaillons les choix effectués pour les différents composants, résultant de contraintes croisées électrochimie/RMN.

La compréhension scientifique du montage initial nous permettra par la suite de pouvoir l'optimiser pour l'adapter à notre application.

2. La présentation des matériaux

Nous nous intéressons au phénomène de dépôt de lithium métallique et à ses conditions d'apparition. Nous utilisons des matériaux commerciaux pour des raisons de reproductibilité, pour être au plus près des conditions réelles et s'assurer de la fiabilité de nos conclusions. Les mêmes matériaux seront utilisés pour la majorité des tests de notre étude.

2. 1. Les matériaux d'électrode négative

Au cours de cette thèse nous avons utilisé comme électrode négative soit du lithium métallique, soit des électrodes commerciales contenant le graphite comme matériau actif.

Les capacités théoriques C_{th} du graphite (stœchiométrie complètement lithiée : LiC_6) et du lithium métallique peuvent être calculées grâce à la loi de Faraday (cf. Chapitre 1. Paragraphe 3.1.2).

Soit, une capacité spécifique massique théorique de $372\ mAh \cdot g^{-1}$ pour le graphite (C_6) et $3\ 860\ mAh \cdot g^{-1}$ pour le lithium métallique.

2. 1. 1. Le lithium métal

Nous avons utilisé du lithium métallique en ruban, provenant de Aldrich, d'épaisseur $380\ \mu m$ pour les tests préliminaires.

2. 1. 2. Les électrodes de graphite commerciales des lots A1 et A2

Nous utilisons des électrodes commerciales, dont le nom du fournisseur restera confidentiel. Ce sont des électrodes constituées à 96% de graphite (C_6), enduites sur une feuille de cuivre.

Nous avons utilisé deux lots différents mais avec des caractéristiques très similaires. Nous les appellerons « A1 » et « A2 ». Les caractéristiques des deux lots sont détaillées dans le Tableau 1.

- Le lot A1 est originellement enduit sur les deux faces du collecteur, permettant de superposer les électrodes en multicouches. Pour notre étude, nous n'avions besoin que d'une seule face. Nous avons donc délicatement ôté le graphite d'une face avec de l'eau.
- Le lot A2 est enduit sur une seule face et peut être utilisé directement.

Tableau 1 : Les valeurs constructeur du graphite des lots A1 et A2.

	Lot A1	Lot A2
Capacité surfacique ($mAh \cdot cm^{-2}$) $C_{Cons,S}$	3,80	3,92
Matière active (%) MA_{Cons}	96	96
Porosité (%)	37	37
Densité surfacique ($mg \cdot cm^{-2}$) $\rho_{Cons,S}$	11,67	11,67
Épaisseur de l'électrode avec porosité (μm) e_{el}	85	83
Densité ($g \cdot cm^{-3}$) d_{Cons}	1,40	1,41
Capacité spécifique constructeur ($mAh \cdot g^{-1}$) $C_{Cons,m}$	326	336

Le Tableau 1 réunit les valeurs données par le constructeur pour le graphite des lots A1 et A2.

Ces deux lots sont optimisés par le constructeur pour des applications à haute densité d'énergie, soit pour les applications nécessitant des batteries à grande autonomie. A contrario, certaines électrodes, avec une densité surfacique plus faible[4], sont optimisées pour des applications à forte puissance.

La majeure différence entre les lots A1 et A2 est la capacité surfacique, mais elle reste légère.

Nous avons à disposition la capacité surfacique $C_{Cons,S}$ (en $mAh \cdot cm^{-2}$), le pourcentage de matière active MA_{cons} (en %), la densité surfacique $\rho_{cons,S}$ (en $mg \cdot cm^{-2}$) et la densité relative d_{cons} (en $g \cdot cm^{-3}$). Avec ces valeurs nous pouvons alors calculer (cf. Chapitre 1. Paragraphe 3.1.2) la capacité spécifique $C_{Cons,m}$ (en $mAh \cdot g^{-1}$).

$$C_{Cons,m} = \frac{C_{Cons,S}}{\rho_{Cons,S}} \quad (1)$$

En partant des valeurs de capacités théoriques ($C_{th,m}$) et en considérant les pourcentages de matière active dans l'électrode du constructeur (96% pour le graphite), nous obtenons une capacité théorique spécifique de $357\ mAh \cdot g^{-1}$ (0.96*$C_{th,m}$) pour l'électrode de graphite.

La valeur fournie par le constructeur ($C_{cons,m}$), $326\ mAh \cdot g^{-1}$ pour le graphite du lot A1 et $et\ 336\ mAh \cdot g^{-1}$ pour le graphite du lot A2, rend compte de la capacité pratique estimée par le constructeur. Cette capacité est celle recommandée pour fabriquer des batteries équilibrées au niveau N/P et pour éviter le dépôt de lithium métallique sur l'électrode négative en fin de charge.

2. 1. 3. Les électrodes de graphite commerciales du lot B

Pour des raisons de délais dans la livraison des électrodes, nous avons effectué des mesures préliminaires sur d'autres matériaux commerciaux, dont le fournisseur est également confidentiel. Nous les appellerons électrodes du lot B, leurs caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 2 de la même manière que précédemment. Nous préciserons systématiquement et clairement l'utilisation du lot B.

Tableau 2 : Les valeurs constructeur du graphite du lot B.

	Lot B
Capacité surfacique ($mAh \cdot cm^{-2}$) $C_{Cons,S}$	4,61
Matière active (%) MA_{Cons}	96
Porosité (%)	31
Densité surfacique ($mg \cdot cm^{-2}$) $\rho_{Cons,S}$	13,3
Épaisseur avec porosité (μm) e_{el}	88,9
Densité ($g \cdot cm^{-3}$) d_{Cons}	1,50
Capacité spécifique constructeur ($mAh \cdot g^{-1}$) $C_{Cons,m}$	347

Le lot B est également conçu pour des applications à forte densité d'énergie. Ces électrodes sont un peu plus épaisses que celles des lots A1 et A2 et avec une porosité légèrement plus faible, elles sont donc plus denses.

2. 2. Les matériaux d'électrode positive

Nous avons utilisé comme électrode positive des électrodes commerciales contenant 90% ou plus d'un oxyde lithié de métaux de transition (nickel, manganèse et cobalt : NMC). Nous avons eu deux types de NMC à notre disposition : $Li(Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2})O_2$ notée NMC622 et $Li(Ni_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2})O_2$ notée NMC532.

La capacité théorique C_{th} des matériaux actifs peut être calculée en passant par la loi de Faraday (cf. Chapitre 1. Paragraphe 3.1.2). Les électrodes NMC, enrichies en nickel, sont connues pour permettre un meilleur accès aux ions lithium sans déstructuration du matériau (contrairement aux électrodes LCO, limitées à un échange de 0,5 Li). Pour accéder à de meilleures capacités pour les NMC, il faudrait descendre la tension ($< 2\ V$), ce qui pourrait être limitant, des études s'intéressent à ce sujet.[5]

Ainsi les NMC622 échangent entre 0,55 et 0,7 Li. Soit, une capacité spécifique théorique de 152 à $193\ mAh \cdot g^{-1}$ pour la NMC622 et de 153 à $195\ mAh \cdot g^{-1}$ pour la NMC532. Il est généralement estimé une capacité de $170\ mAh \cdot g^{-1}$ pour les NMC (environ 0,6 Li échangés).

2. 2. 1. Les électrodes de NMC622 commerciales des lots A1 et A2

Les électrodes de NMC622 sont enduites sur une feuille d'aluminium. De la même manière que pour le graphite commercial, nous avons utilisés deux lots différents mais avec des caractéristiques très similaires, appelés « A1 » et « A2 ». Les caractéristiques des lots sont détaillées dans le Tableau 3.

- Le lot A1 est originellement enduit sur les deux faces du collecteur. Pour notre étude, nous avons délicatement ôté la NMC d'une face avec de la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).
- Le lot A2 est enduit sur une seule face et peut être utilisé directement.

Tableau 3 : Les valeurs constructeur de la NMC622 des lots A1 et A2.

	Lot A1	Lot A2
Capacité surfacique ($mAh \cdot cm^{-2}$) $C_{Cons,S}$	3,50	3,52
Matière active (%) MA_{Cons}	90	90
Porosité (%)	35	35
Densité surfacique ($mg \cdot cm^{-2}$) $\rho_{Cons,S}$	24,10	24,45
Épaisseur avec porosité (μm) e_{el}	85	81
Densité ($g \cdot cm^{-3}$) d_{Cons}	3,00	3,01
Capacité spécifique constructeur ($mAh \cdot g^{-1}$) $C_{Cons,m}$	145	144

Le Tableau 3 réunit les valeurs données par le constructeur pour la NMC622 des lots A1 et A2. Nous calculons la capacité spécifique $C_{Cons,m}$ (en $mAh \cdot g^{-1}$) (cf. Chapitre 1. Paragraphe 3.1.2).

En partant des valeurs de capacités théoriques ($C_{th,m}$), en considérant les pourcentages de matière active dans l'électrode du constructeur (90%) et un pourcentage d'ions Li mobiles moyen (0,6), nous obtenons une capacité théorique spécifique de $149\ mAh \cdot g^{-1}$ pour l'électrode de NMC622.

La valeur fournie par le constructeur ($C_{cons,m}$), $145\ mAh \cdot g^{-1}$ pour la NMC622 du lot A1 et $et\ 144\ mAh \cdot g^{-1}$ pour la NMC622 du lot A2 rend compte de la capacité pratique estimée par le constructeur, après formation de la cellule.

2. 2. 2. Les électrodes de NMC532 commerciales du lot B

Pour les mêmes raisons de délais dans la livraison des électrodes, nous avons effectué des mesures préliminaires sur le lot B, constitué d'un oxyde lithié de nickel, manganèse et cobalt de ratio 5:3:2 ($Li(Ni_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2})O_2$), noté NMC532. Nous préciserons systématiquement et clairement l'utilisation du lot B.

Tableau 4 : Les valeurs constructeur de la NMC532 du lot B.

	Lot B
Capacité surfacique ($mAh \cdot cm^{-2}$) $C_{Cons,S}$	4,20
Matière active (%) MA_{Cons}	96
Porosité (%)	26
Densité surfacique ($mg \cdot cm^{-2}$) $\rho_{Cons,S}$	26,0
Épaisseur avec porosité (μm) e_{el}	81,4
Densité ($g \cdot cm^{-3}$) d_{Cons}	3,19
Capacité spécifique constructeur ($mAh \cdot g^{-1}$) $C_{Cons,m}$	162

Tout comme pour le graphite, la NMC du lot B est également conçue pour des applications à forte densité d'énergie. Ces électrodes sont un peu plus épaisses que celles des lots A1 et A2 et avec une porosité légèrement plus faible, elles sont donc plus denses.

2. 3. Le séparateur et l'électrolyte

Le séparateur utilisé est un filtre Whatman® de grade GF/D en microfibres de verre d'épaisseur $670\ \mu m$ sec.

L'électrolyte utilisé est fourni par Solvionic® (pureté à 99.9%) et est composé d'un sel d'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$) de concentration $1\ mol \cdot L^{-1}$, dissout dans un solvant organique constitué de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) au ratio volumique 1:1.

2. 4. Le protocole de préparation et d'assemblage des cellules

Nous avons à notre disposition des feuilles enduites d'électrodes, soit la matière active mélangée avec le liant et les additifs enduite sur un collecteur de courant.

N'ayant pas de salle sèche à disposition, nous découpons les électrodes avec un emporte-pièce de 5 mm de diamètre à l'air libre, puis un traitement thermique est effectué afin de les sécher : une nuit (au minimum 8 h) dans un four à boules BUCHI® à 145°C avec mise sous vide. Le tout est ensuite entré en boite à gants (BAG) sans casser le vide, pour un assemblage et une activation de nos cellules sous atmosphère contrôlée (argon).

La cellule en Kel-F® et les collecteurs métalliques sont séchés dans une étuve à 60°C sur une nuit minimum. Le temps entre la sortie de l'étuve et la rentrée dans le SAS est minimisé au maximum. Il faut être vigilant aux collecteurs métalliques qui, sortant de l'étuve, présentent une couche d'oxyde qu'il faut retirer par ponçage et bien procéder au nettoyage de la surface par un bain sonique dans l'éthanol.

Un pré-assemblage de la cellule RMN est effectué avant la rentrée en boite à gants pour plus de praticité, nous laissant avec la cellule en deux parties : le corps avec un collecteur d'un côté, et le bouchon avec le second collecteur de l'autre.

Une fois en boîte à gants, la cellule est assemblée selon le même protocole : la première électrode, le séparateur (diamètre $6\ mm$), la seconde électrode (Figure 1). Puis une dizaine de gouttes d'électrolyte sont déposées avec une pipette Pasteur en verre. Enfin, la cellule est fermée, en vissant le bouchon.

Il est à noter que certaines cellules ont des quantités d'électrolyte beaucoup plus importantes, cela sera clairement précisé le cas échéant.

Figure 1 : Illustration des électrodes et du séparateur avec leurs dimensions.

3. L'électrochimie : les protocoles de charge

Nous utilisons des protocoles de charge faisant sens pour des applications industrielles. Pour cela, nous appliquons systématiquement les mêmes critères lors du cyclage pour les cellules complètes.

3. 1. La détermination des paramètres de charge

Il est traditionnel, pour des batteries NMC/graphite, de raisonner en termes de capacité surfacique.

Le graphite étant assez friable, nous avons remarqué des pertes de matière allant jusqu'à 0,6 mg sur les électrodes (sur les bords) lors de la découpe par emporte-pièce. Ainsi, la surface de l'électrode est variable, et nous ne pouvons pas l'utiliser pour calculer les capacités attendues en milliampère-heure, nécessaires pour déterminer les courants correspondant au plus près aux régimes de charge désirés.

Afin d'estimer au mieux la matière à disposition, nous pesons l'électrode enduite sur son collecteur. Nous retranchons à cette masse pesée la masse du collecteur. Nous avons estimé la masse du collecteur en faisant une moyenne sur 10 à 15 disques du collecteur seul.

Enfin, nous multiplions la masse obtenue par la capacité constructeur pour estimer la capacité effective de notre échantillon. Soit en termes d'équation :

$$m_{pesée} = m_{électrode} + m_{collecteur} \quad (2)$$

$$C_{cons,abs} = m_{électrode} \cdot C_{cons,m} \quad (3)$$

Avec $m_{pesée}$: la masse pesée en boîte à gants en grammes (g), pour l'électrode négative généralement entre 4,4 et 4,9 mg, pour l'électrode positive entre 5,9 et 6,1 mg.

$m_{électrode}$: la masse de l'électrode seule (matière active, liant et additifs) en grammes (g) soit $m_{el,gph}$ pour la négative et $m_{el,NMC}$ pour la positive, typiquement entre 1,86 et 2,36 mg pour l'électrode à base de graphite, et entre 4,91 et 5,11 mg pour celle à base de NMC622.

$m_{collecteur}$: la masse du collecteur en grammes (g), soit m_{Cu} pour le collecteur de cuivre et m_{Al} pour le collecteur d'aluminium, typiquement pour des disques de 5 mm de diamètre, 2,54 mg pour le cuivre et 0,99 mg pour l'aluminium.

$C_{cons,abs}$: la capacité attendue à partir des données constructeur en milliampère-heure (mAh).

A partir des capacités attendues et des régimes de charge désirés nous calculons l'intensité du courant à appliquer, nous nous basons systématiquement sur la capacité constructeur du graphite.

$$i_{charge} = \frac{C_{cons,abs}}{t_{charge}} \quad (4)$$

Avec i_{charge} : l'intensité du courant à appliquer pour un régime de charge C/n en ampères [A], typiquement pour un régime de charge de C/10 pour les électrodes de 5 mm de diamètre, nous avons des intensités de courant de l'ordre de 60 à 80 µA ; t_{charge} : le temps de charge nécessaire pour atteindre la pleine charge en heures [h], soit le n pour un régime de C/n.

Enfin, pour comparer les cellules entre elles, nous revenons à une expression de la capacité en capacité surfacique. Pour cela nous calculons la surface de l'électrode à partir de la densité surfacique.

$$S_{electrode} = m_{electrode} \cdot \rho_{cons,S} \quad (5)$$

Avec $S_{electrode}$: la surface expérimentale calculée de l'électrode en centimètres-carré (cm^2).

Soit alors : $$C_{cons,S,electrode} = \frac{C_{cons,abs}}{S_{electrode}} \quad (6)$$

Avec $C_{cons,S,electrode}$: la capacité surfacique constructeur estimée pour l'électrode, exprimée en milliampère-heure par centimètres-carré ($mAh \cdot cm^{-2}$).

Nous déterminons alors le ratio N/P constructeur en établissant le rapport des capacités constructeur de la négative et la positive.

$$N/P_{Cons} = \frac{C_{Cons,Gph}}{C_{Cons,NMC}} \quad (7)$$

Le Tableau 5 résume les noms donnés aux capacités dans cette thèse et ce qu'elles représentent.

Tableau 5 : Récapitulatif des désignations des capacités pour ces travaux.

Nom donné	Acronyme	Notre définition
Capacité spécifique théorique	$C_{theo,m}$	Calculée à partir des masses molaires et de la mobilité des ions Li.
Capacité spécifique constructeur	$C_{Cons,m}$	Estimée par le constructeur.
Capacité constructeur de nos électrodes	$C_{Cons,el}$	Calculée à partir des valeurs données par le constructeur.
Capacité expérimentale	C_{exp}	Relevée lors de la dernière charge lors de la formation de la cellule (4ème charge).

3. 2. La caractérisation du graphite en demi-cellule Li/Graphite

Nous avons assemblé quelques demi-cellules graphite vs lithium métal (Figure 2) pour des caractérisations préliminaires, avec un séparateur, le tout imbibé d'électrolyte. Elles sont généralement cyclées entre 2 et 0 V (Figure 3). Les stades de lithiation du graphite sont repérés sur la Figure 4a grâce au profil de la courbe de tension observée lors de la lithiation du graphite. En effet, il est possible de repérer des (pseudo-)plateaux de potentiel, traduisant les réactions de réduction ayant lieu et déterminant les différents stades, en corrélation avec la littérature (Figure 4b).[6]

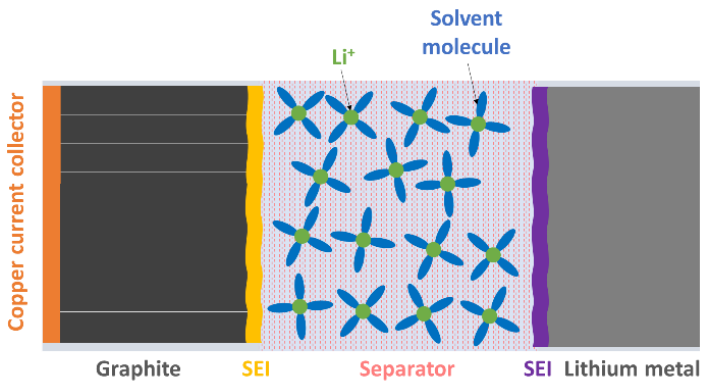


Figure 2 : Schéma d'une demi-cellule Li/Graphite.

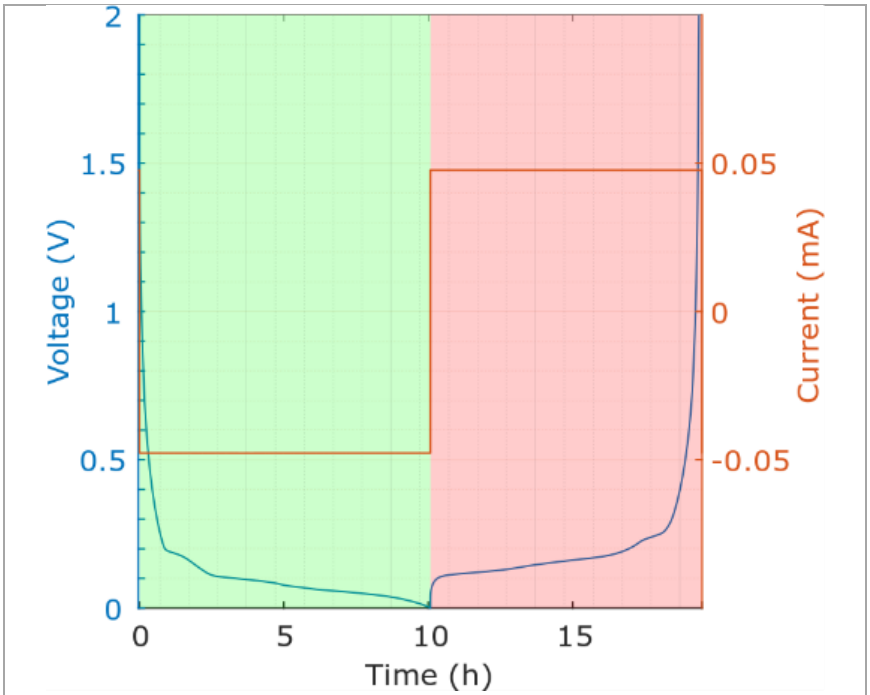


Figure 3 : Exemple d'un cycle sur une demi-cellule Li/Graphite (LA_032), sur fond vert la décharge, sur fond rose la charge.

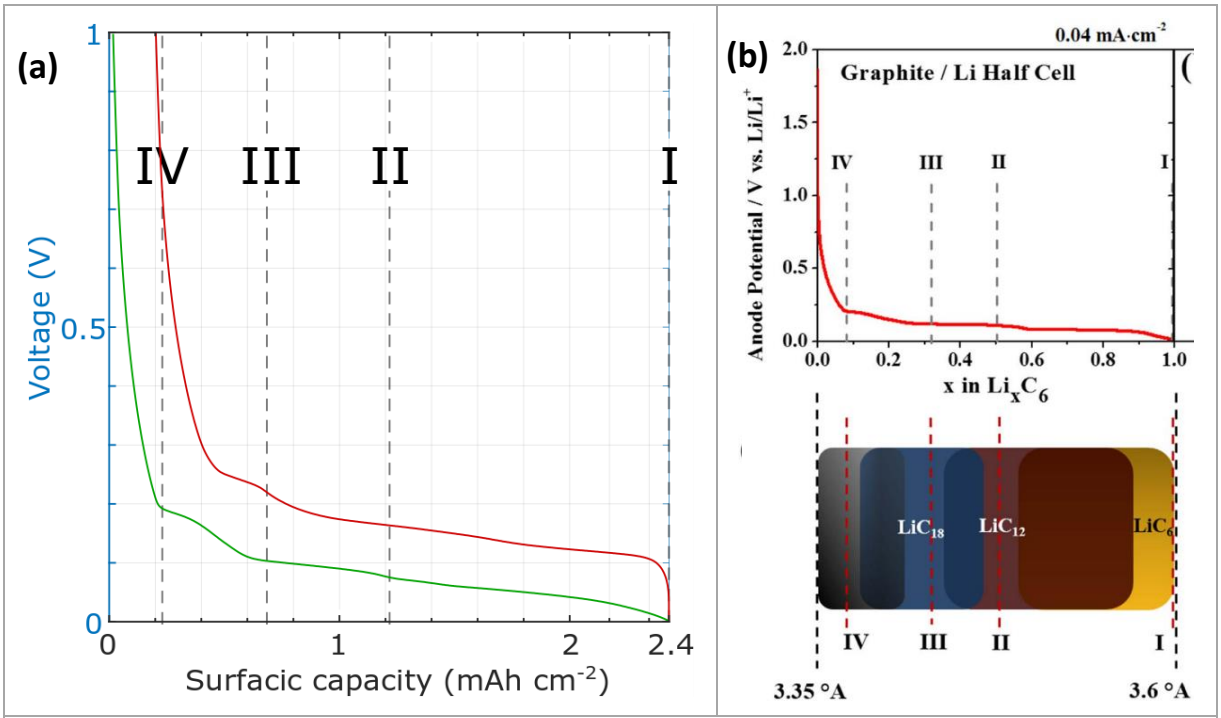


Figure 4 : Les stades de lithiation (a) du graphite utilisé dans cette thèse face à du lithium métallique (LA_032) lors de la charge (en rouge) et la décharge (en vert) ; (b) ceux issus de la littérature lors de la charge[6].

Nous pouvons remarquer une hystérésis assez importante (Figure 4), que nous pouvons imputer à une polarisation due à une pression plus faible qu'une cellule commerciale (car designs différents) ou à la présence d'un séparateur plus épais que pour les cellules commerciales.

3. 3. Les cellules complètes NMC/Graphite

La majeure partie de l'étude repose sur des cellules complètes avec pour électrode positive la NMC622 et en électrode négative le graphite, avec un séparateur imbibé d'électrolyte.

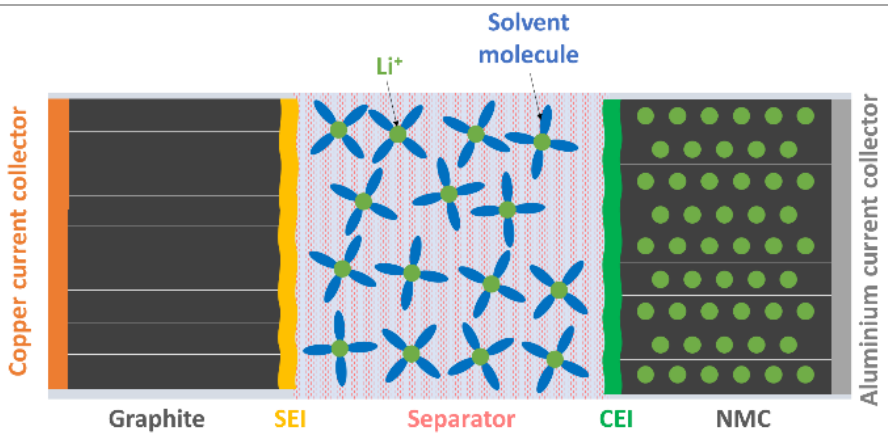


Figure 5 : Schéma d'une cellule complète NMC/Graphite.

Pour éviter des phénomènes de surcharge ou surdécharge[7], et pour se rapprocher des conditions réelles, nous cyclons les cellules complètes entre 2,7 V et 4,2 V (Figure 6). Nous préciserons clairement si le cas contraire se présente. Sur la Figure 7, sont identifiés les stades de lithiation du graphite selon la tension de cellule.

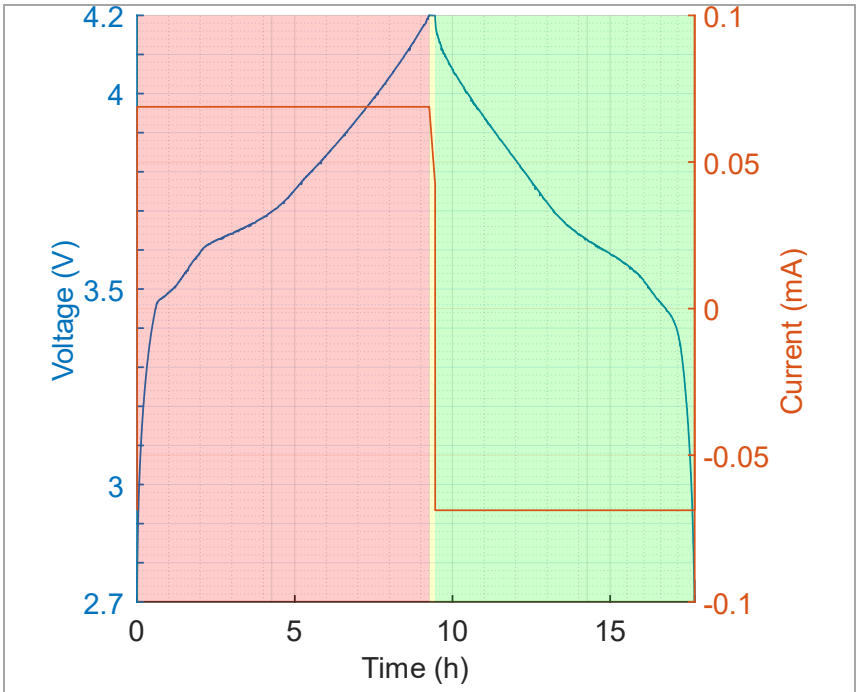


Figure 6 : Exemple d'un cycle sur une cellule complète NMC/Graphite, la charge sur fond rose, la décharge sur fond vert.

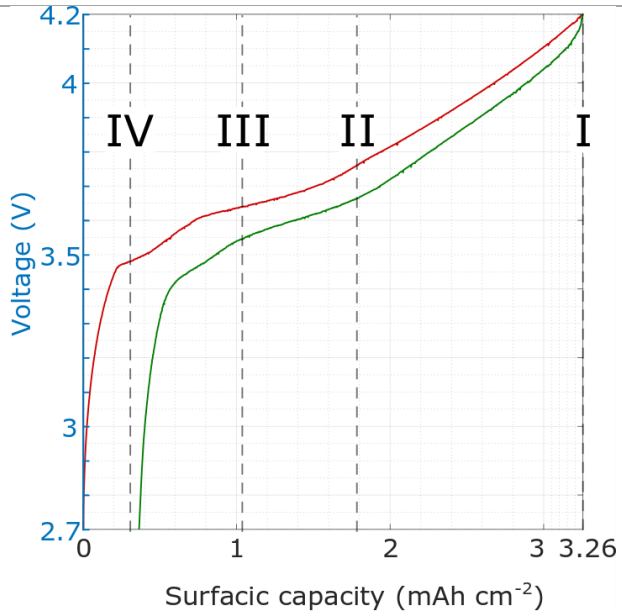


Figure 7 : Les stades de lithiation du graphite face à la NMC lors de la charge (en rouge) et la décharge (en vert).

3. 4. La formation et la capacité expérimentale

Dans le commerce, avant d'être mises sur le marché, les batteries sont cyclées afin d'obtenir la capacité stable et annoncée. Lors de cette étape, dite de formation, les cycles effectués permettent la stabilisation de la couche passivante en surface des électrodes (SEI : Surface Electrolyte Interface et CEI : Cathode Electrolyte Interface) (cf. Chapitre 1. Paragraphe 3.1.3).

De même, certains critères d'arrêt de la charge sont appliqués pour notamment réduire les risques de dépôt de lithium métallique via la surcharge (liée à des surtensions). Ainsi, des limites en tension sont appliquées lors de phase de charge à courant constant (CC), et des phases de charge à tension continue (CV pour « *constant voltage* ») permettent de surmonter les problèmes de surtension. Il est important de noter ici que selon l'équilibre N/P de la batterie les phases de CV peuvent conduire à une surlithiation.

Pour les calculs de courant, nous prenons la valeur de la capacité constructeur calculée à partir de la masse du graphite ($C_{cons,abs}$).

Le critère d'usage pour arrêter les phases de CV (courant de coupure) est que le courant devient inférieur au courant correspondant à une charge en 50h (I<C/50). L'intérêt de la CV lors des cycles de formation est de continuer la lithiation de l'électrode de graphite malgré les phénomènes de surtension, pour une utilisation optimale de la capacité.

En fonction de la technologie, des utilisations, les cycles de formation et les tensions limites sont adaptés. Dans notre cas, nous cyclons les batteries NMC/Graphite entre 2,7 V et 4,2 V, et nous effectuons quatre cycles : deux cycles C/10 suivis de deux cycles C/5, avec pour chaque charge un maintien de la tension à 4,2 V en CV avec un courant de coupure de C/50.

Nous appliquons donc systématiquement à nos cellules 4 cycles de formation (toute exception sera clairement énoncée) à température ambiante.

Nous retenons comme capacité expérimentale $C_{exp,abs}$ la valeur de la quatrième charge en formation exprimée en milliampères-heure (mAh).

4. Les challenges des expériences RMN *operando* sur une batterie

Faire cycler une cellule électrochimique dans un aimant RMN n'est pas trivial. Comme évoqué dans l'état-de-l'art de la RMN des batteries (cf. Chapitre 2), de nombreuses contraintes sont à prendre en compte et des compromis sont à faire pour optimiser l'analyse spectroscopique. Nous allons présenter les contraintes de l'électrochimie et de la RMN des batteries séparément, puis nous établirons le cahier des charges général pour une technique optimisée, avant de présenter les expériences possibles selon nos besoins, au laboratoire.

4. 1. Les contraintes électrochimiques

Afin de faire des conclusions cohérentes, il faut une cellule fonctionnelle et réaliste par rapport aux cellules commerciales. Pour être comparable à un design commercial, il faut garder des matériaux commerciaux, une géométrie cohérente et une pression suffisante, bien que nous ne puissions pas simuler la forte pression industrielle (il faudrait utiliser une presse externe, limitée par la résistance des composants plastiques). Pour un maximum d'applications, l'idéal est d'avoir une cellule compatible avec 2 ou 3 électrodes.

Nous avons donc besoin au minimum de deux électrodes, un séparateur, deux collecteurs de courant et un électrolyte. Le tout se doit d'être dans un « *casing* » inerte face à l'électrolyte comportant un système pour compresser le cœur électrochimique de la batterie. Ce « *casing* » est à base d'aluminium ou d'acier inoxydable dans le commerce. Pour ce qui est de la cellule à 3 électrodes, pour les cellules Li-ion le couple ion lithium/lithium métallique est généralement utilisé comme électrode de référence.

Afin d'effectuer une caractérisation réaliste, il faut donc que la cellule soit apte à cycler correctement dans son environnement (ici le spectromètre) avec un circuit électrique adaptable à 2 ou 3 électrodes idéalement. Les conditions de charge et de décharge doivent être similaires à celles obtenues sur des batteries de référence en Swagelok® ou pouch cell.

De plus, un contrôle de la température est nécessaire pour notre application, et plus spécifiquement à basse température pour simuler le cyclage de la batterie en conditions extrêmes.

4. 2. Les contraintes RMN

Deux critères sont importants en RMN : la sensibilité et la résolution.

La sensibilité en RMN est dépendante du facteur de remplissage de la bobine (cf. Chapitre 2. 3.2.2). Elle dépend aussi de l'intensité du champ magnétique du spectromètre, d'où l'émergence, au cours des années, de spectromètres à champ permanent de plus en plus intense (25,8 T installé en mai 2020 à Florence par Bruker[8], le MIT ainsi qu'une équipe japonaise développent des aimants RMN de 30,5 T pour 2024[9]).

La résolution spectrale dépend notamment de l'homogénéité du champ B_0. L'échantillon doit être positionné au centre magnétique, zone du champ à intensité maximale et homogénéité optimale après homogénéisation du champ magnétique (applications des « *shims* » appropriés) (cf. Chapitre 2. 3.2.1).

Pour les composés sous forme de poudre, la rotation de l'échantillon à l'angle magique de l'échantillon augmente drastiquement la résolution des spectres (cf. Chapitre 2. 2.4.4). La résolution dépend également de l'homogénéité de l'échantillon. La présence de matériaux ayant des susceptibilités magnétiques différentes induit des distorsions du champ magnétique aux interfaces avec des gradients

internes de champ magnétique et des élargissements des raies observées. Minimiser ces interfaces revient alors à minimiser les distorsions du champ B_0.

Enfin, la nature des interactions magnétiques au sein de l'échantillon joue également un rôle. Par exemple, si l'échantillon contient des électrons non appariés (élément paramagnétique et/ou électrons de conduction), l'interaction du spin électronique avec le spin nucléaire élargit les spectres, d'autant plus que le champ est intense. Inversement, si l'atome étudié par RMN est quadripolaire et subit une interaction quadripolaire élevée, pour les spins demi-entiers, les raies correspondant à la transition centrale (entre les niveaux +1/2 et -1/2), qui ne sont pas élargies par l'effet quadripolaire de premier ordre, sont déformées et décalées par l'interaction quadripolaire de second ordre, et ce d'autant moins que le champ est élevé.

Les conditions de mesure RMN sont ainsi habituellement adaptées pour permettre le meilleur compromis sensibilité/résolution.

4. 3. L'établissement d'un cahier des charges pour la RMN *operando* au laboratoire

En fusionnant les contraintes de chaque technique, nous arrivons au cahier des charges pour le développement d'un montage de caractérisation par RMN *operando* de cellules électrochimiques.

4. 3. 1. Les contraintes sur la cellule électrochimique

Une cellule électrochimique commerciale typique est constituée de beaucoup de matériaux métalliques et conducteurs. Évidemment, les matériaux magnétiques (contenant du nickel par exemple) vont modifier le champ local et sont à proscrire au maximum. Les matériaux conducteurs sont problématiques en RMN car ils provoquent des distorsions du champ RF excitateur, qu'ils peuvent même bloquer (phénomène de blindage électromagnétique). Ce phénomène est à éviter car il empêche la détection de l'intégralité des composants de la batterie. Autant il est indispensable de composer avec les matériaux utilisés dans le cœur électrochimique et avec les collecteurs de courant nécessaires au bon déroulement du cyclage de la cellule, autant l'emballage en aluminium doit être substitué.

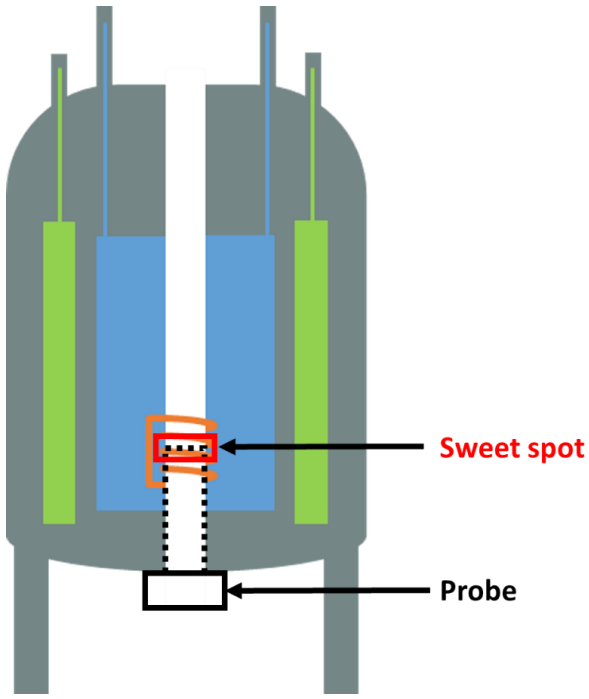


Figure 8 : Illustration du centre magnétique d'un spectromètre avec la sonde insérée dans le spectromètre, en orange la bobine supraconductrice, en bleu la cuve d'hélium liquide. en vert la cuve d'azote liquide.

Les électrodes sont enduites sur des collecteurs métalliques, impossibles à substituer sans modifier substantiellement les performances de cyclage pour cause de mauvaise conduction électronique.[10] L'orientation des collecteurs de courant au sein de la bobine RF a une extrême importance. En effet, ils doivent être orientés parallèlement au champ magnétique RF émis par la sonde, pour permettre une détection optimale (cf. Chapitre 2. 2.5.2).

Des contraintes géométriques s'appliquent également sur la cellule. La zone de détection pour la RMN (centre magnétique, cf. Chapitre 2. 3.2.1) est un cylindre de diamètre $89\ mm$. Il doit contenir la tête de sonde et notamment la bobine RF de détection du signal RMN (Figure

8). En considérant cet espace assez restreint, il faut dimensionner l'échantillon, tout en prenant en compte la nécessité de pression et de géométrie des électrodes.

Enfin, la présence d'une électrode de référence classique au sein de la zone de détection peut être problématique pour les applications visées dans cette thèse. En effet, le couple habituel Li^+/Li introduit du lithium métallique, élément que nous souhaitons quantifier en très petites quantités à l'électrode négative.

4. 3. 2. Les contraintes sur la RMN

Un premier jeu de contraintes est lié à l'étude d'un dispositif entier, c'est-à-dire *in situ*.

L'idéal serait de pouvoir faire de la RMN MAS *operando* pour avoir la meilleure résolution possible sur les spectres de la batterie, c'est-à-dire faire tourner la batterie au sein de l'aimant RMN. Cela revient à mettre une masse conductrice en mouvement dans un champ magnétique, et donc implique des courants de Foucault. Ce challenge n'est pas encore résolu de façon satisfaisante à l'heure actuelle, même si des progrès ont été récemment publiés[10].

Certaines contraintes sont inévitables, notamment l'hétérogénéité de la batterie, avec la présence d'interfaces, de matériaux paramagnétiques, métalliques et/ou conducteurs. Autant de paramètres qui détériorent la sensibilité et/ou la résolution spectrale. Il faut donc minimiser ces effets.

Le second jeu de contraintes naît du suivi par RMN *operando* de la batterie, c'est-à-dire pendant les cycles de charge et de décharge.

Une expérience RMN *operando* implique deux sets de données pour une même expérience : les données RMN et les données électrochimiques. Il faut veiller à bien synchroniser les deux sets de données.

Par rapport à une analyse classique RMN, il faut donc ajouter un circuit électrique connecté à l'échantillon. Cela implique deux choses : le passage d'un câble électrique dans le champ magnétique de l'aimant et des connectiques à l'échantillon au cœur de l'aimant.

Le passage du câble électrique est à étudier puisqu'il s'agit de faire passer un courant en présence d'un fort champ magnétique. Le circuit électrique est alors sujet à de fortes perturbations, notamment électromagnétiques, ce qui induit un haut risque d'interférences. L'inverse est également vrai pour le montage RMN. Cela implique la nécessité de prendre en compte l'existence de bruit électrique sur les spectres et l'électrochimie, et d'anticiper des solutions d'atténuation ou de filtrage.

Pour une analyse *operando*, la résolution temporelle est très importante. Le temps d'acquisition est à optimiser. Plus la résolution temporelle sera bonne, plus nous aurons accès à des informations sur les phases métastables des électrodes. En effet, faire un cyclage à 2C (charge complète en 30 minutes) avec une acquisition de spectre toutes les 30 minutes n'aurait aucun sens, car nous n'aurions que deux points pour la charge (début et fin). Les batteries étant cyclées pendant l'acquisition des spectres de RMN, les matériaux d'électrode évoluent et voient leurs paramètres intrinsèques changer. En particulier, leur temps de relaxation change, ce qui influe sur la durée d'acquisition d'un spectre. Il faut donc être vigilant et le prendre en compte dans la résolution temporelle des spectres acquis.

4. 3. 3. Les possibilités expérimentales au laboratoire

Le laboratoire CEMHTI est équipé de six spectromètres allant de 200 MHz à 850 MHz. Pour une application de RMN *operando* sur des batteries et afin de limiter notamment les effets de susceptibilité magnétique, le choix a été de se placer à bas champ en développant un montage sur le spectromètre

200 MHz (4,7 T). La zone de champ magnétique supérieur à 5 gauss (limite d'incidence du champ magnétique) ne dépasse pas les pieds de l'appareil et permet une proximité presque immédiate du potentiostat.

Pour les raisons de faisabilité de la RMN MAS *operando*, le montage est réalisé en laissant la batterie statique, soit avec moins de contraintes physiques que pour un montage RMN MAS, mais une moins bonne résolution spectrale.

Nous observons des batteries Li-ion, avec une attention toute particulière sur le dépôt de lithium métallique. Nous faisons alors exclusivement de la RMN du lithium-7, isotope naturellement abondant (92,4%), nous permettant de suivre les évolutions de l'environnement des atomes de lithium. Sur le 200 MHz, la fréquence de Larmor du lithium est de 77,7 MHz.

L'aimant RMN et le spectromètre (l'électronique) ne peuvent pas vraiment être modifiés. Pour le montage, c'est donc essentiellement la sonde et la géométrie de la bobine RF associée qui peuvent être adaptées.

Pour le 200 MHz, parmi les sondes statiques disponibles, le choix de modification peut se porter sur :

- Une sonde de micro-imagerie ou diffusion avec bobine RF en forme de selle de cheval, entourée par un insert contenant une bobine pouvant générer des impulsions de gradient de champ magnétique pour l'imagerie ou les mesures de diffusion (cf. Chapitre 2. 3.1). Cet insert sert également à protéger la bobine RF des bruits électriques parasites de l'extérieur. La présence d'un circuit d'eau pour refroidissement limite la gamme de température, la limite basse étant de ne pas geler l'eau dans le circuit.
- Une sonde (SOL5) avec des bobines solénoïdes pour un échantillon de diamètre 5 mm. La gamme de température accessible est de -40°C à 80°C.

Deux configurations sont possibles pour le passage du câble, soit en passant par le haut de l'aimant, soit en substituant le *dewar* nécessaire au contrôle de la température dans le corps de la sonde pour faire traverser le câble de bas en haut à travers la sonde. Il est ainsi mieux blindé mais empêche le contrôle de la température.

Par conséquent, les possibilités expérimentales possibles sont présentées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Les possibilités d'expériences selon la sonde et le passage du câble in situ.

	Câble par le haut de l'aimant	**Câble par le bas de l'aimant (au travers de la sonde)**
Sonde diffusion (bobine selle de cheval)	Spectroscopie/Imagerie RMN *operando* Expériences en température limitée	Spectroscopie/Imagerie RMN *operando*
Sonde SOL5 (bobine solénoïde)	Spectroscopie RMN *operando* Expériences à basse température	Spectroscopie RMN *operando*

5. Le montage *in situ* développé antérieurement à cette étude au laboratoire

L'objectif, lors du développement du montage initial au laboratoire, était un montage RMN *operando* compatible avec l'imagerie, sans contrainte particulière pour les expériences en température contrôlée. C'est pourquoi le montage avait été développé sur la sonde de diffusion pour ses capacités d'imagerie monodimensionnelle. Cette dernière est équipée de bobines en selle de cheval.[1] Nous allons présenter le montage (Figure 9) et ses différents composants dans cette partie, en détaillant les choix effectués. Ce montage a été le point de départ de la majorité des optimisations présentées en chapitre 4.

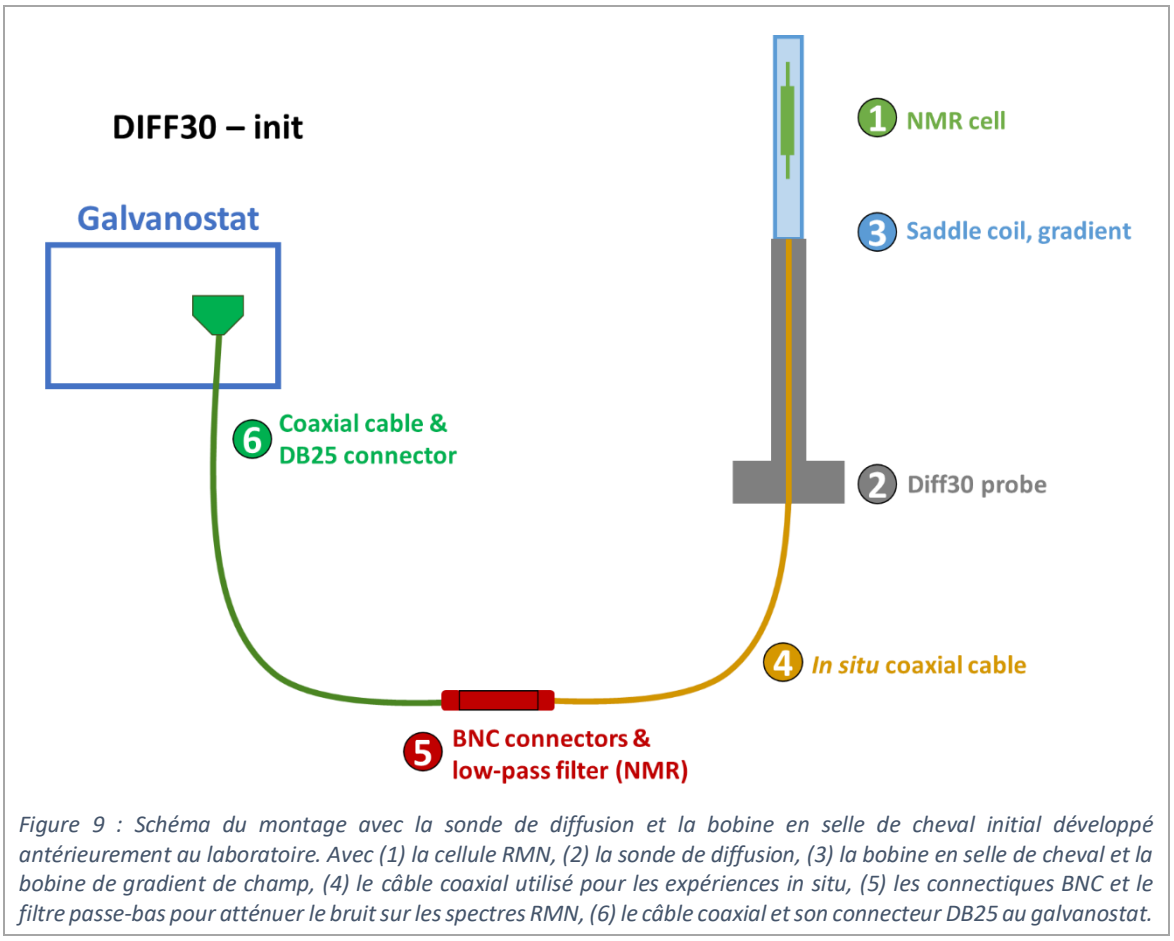


Figure 9 : Schéma du montage avec la sonde de diffusion et la bobine en selle de cheval initial développé antérieurement au laboratoire. Avec (1) la cellule RMN, (2) la sonde de diffusion, (3) la bobine en selle de cheval et la bobine de gradient de champ, (4) le câble coaxial utilisé pour les expériences in situ, (5) les connectiques BNC et le filtre passe-bas pour atténuer le bruit sur les spectres RMN, (6) le câble coaxial et son connecteur DB25 au galvanostat.

5. 1. La cellule RMN et la bobine RF

La cellule électrochimique avait été optimisée pour une utilisation avec une bobine en selle de cheval. Cette bobine permet d'avoir la batterie orientée verticalement dans l'aimant, le champ RF émis par la bobine étant perpendiculaire au champ du spectromètre (Figure 10).

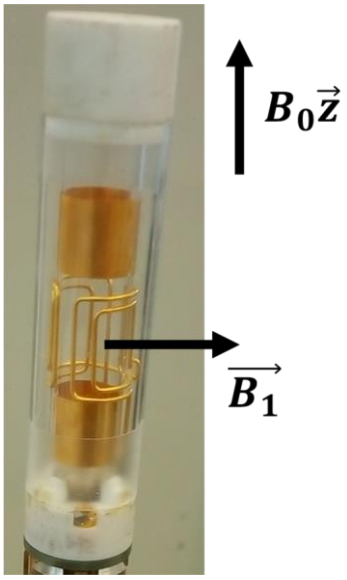


Figure 10 : Photo d'une bobine en selle de cheval.

Dans l'objectif de maximiser la pénétration du champ RF dans les électrodes sans risque de perturbation par les collecteurs métalliques, il fallait les orienter horizontalement, c'est-à-dire parallèlement au champ B_1 émis par la bobine. La surface d'électrode est donc limitée, mais la dimension selon z est « infinie » pour le design du corps de la cellule (le cœur doit faire moins de 1 cm de haut). Le diamètre interne de la bobine est de $10\ mm$.

En ce qui concerne le matériau du corps de la cellule, le Kel-F® (polychlorotrifluoroéthylène, PCTFE) est utilisé, notamment pour ses propriétés hydrophobes, mécaniques et sa transparence. De plus, ce matériau est inerte face à l'électrolyte et ne donne pas de signal en RMN du lithium.

Le corps de la cellule est usiné sur-mesure selon une forme cylindrique de diamètre externe $10\ mm$ et de diamètre interne $6\ mm$, permettant d'y insérer des électrodes de $5\ mm$ de diamètre.

En ce qui concerne la cellule en elle-même, elle se base sur le design type Swagelok®, avec des électrodes empilées horizontalement et imbibées d'électrolyte. Pour les connectiques, deux collecteurs de courant (l'un en cuivre, l'autre en aluminium) se glissent dans la cellule et ressortent de part et d'autre selon l'axe vertical z, avec des joints pour assurer l'étanchéité et un pas de vis sur le bouchon pour assurer une pression sur les électrodes (Figure 11). Le design est étudié pour que le cœur électrochimique puisse être positionné au centre de la bobine.

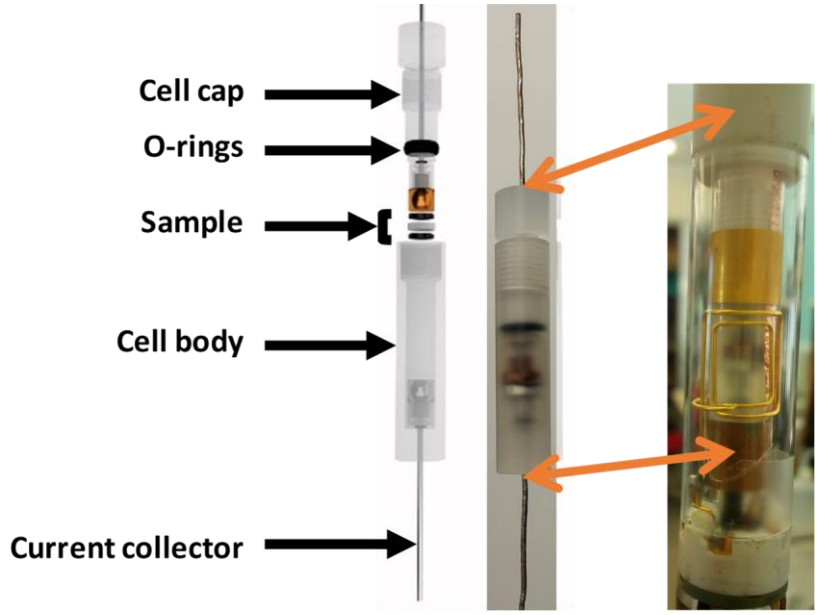


Figure 11 : Schéma et photos de la cellule RMN développée au laboratoire et insérée dans la bobine RF (à droite).

5. 2. La sonde de diffusion et le câble *in situ*

La sonde diffusion (en mode diff30 ou diff50 selon l'insert utilisé) avait été sélectionnée pour ses capacités à faire de l'imagerie grâce à son insert de gradient de champ magnétique pulsé (Figure 12).

Deux configurations étaient possibles pour le passage du câble *in situ*. Le choix a été d'ôter le *dewar* pour faire passer le câble au travers de la sonde, et de le remplacer par un tube en laiton. Ce choix a été privilégié par rapport à un passage par le haut de l'aimant pour s'assurer d'un blindage idéal, et notamment parce que le *dewar* avait déjà été enlevé pour amener un faisceau LASER au niveau de l'échantillon pour des mesures à haute température.

L'application étant pour une cellule à 2 électrodes, le choix du câble s'était porté sur un câble coaxial simple à connecteurs BNC, composé d'une âme et d'une tresse, originellement utilisé pour des connectiques d'appareils RMN. Une extrémité BNC était conservée, l'autre sectionnée pour faire les connexions à la cellule électrochimique RMN (Figure 13). L'âme du câble est soudée à un connecteur pour venir y insérer le collecteur de l'électrode positive. La tresse, quant à elle, est connectée à un tube en laiton venant assurer la mise à la terre commune avec la sonde pour limiter le bruit parasite capté par le câble. La connexion est faite avec le collecteur de l'électrode négative par une bande de cuivre brasée à l'étain sur un tube en laiton.

Le tube peut être déplacé selon l'axe *z*, permettant d'ajuster la position du cœur électrochimique de la cellule au sein de la bobine RF (Figure 11).

Figure 12 : Photo de l'insert du gradient de champ diff30.

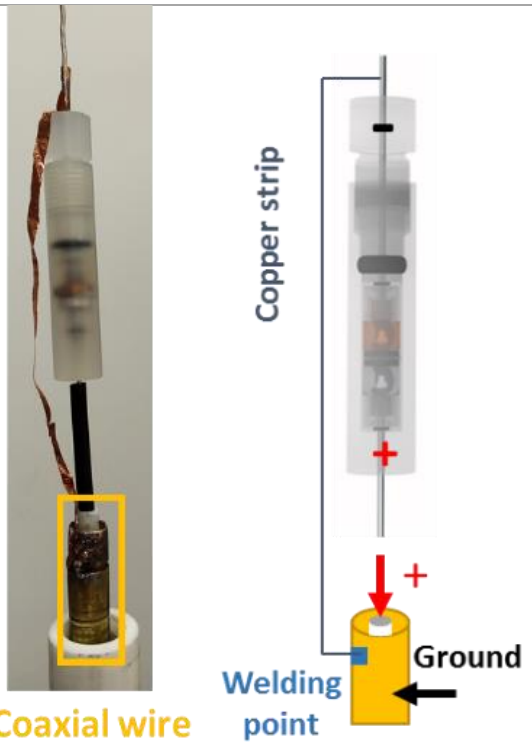


Figure 13 : Photo et schéma de la connexion de la cellule au câble in situ avec le tube en laiton.

5. 3. La connexion au galvanostat

Nous utilisons un galvanostat (VSP de Biologic®), comportant 5 canaux dont un dédié aux mesures de RMN *in situ*.

5. 3. 1. Les configurations de connexion du VSP

Un câble de galvanostat, notamment le VSP, se termine par 6 connectiques définies par le constructeur[11], à agencer selon la configuration choisie dans le logiciel EC-LAB® (Figure 14). Quatre de ces connectiques permettent de contrôler la cellule (2 pour le courant, 2 pour la tension), une autre permet la mesure d'un potentiel supplémentaire et la dernière permet la mise à la masse.

- CA1 : L'amplificateur pour le contrôle et la mesure du courant passant dans la contre-électrode ;
- CA2 : L'amplificateur pour le contrôle et la mesure du courant passant dans l'électrode de travail ;
- Ref1 : Référence pour le contrôle et la mesure du potentiel de l'électrode de travail (CA2) ;
- Ref2 : Référence pour le contrôle et la mesure du potentiel de l'électrode de référence ;
- Ref3 : Référence pour le contrôle et la mesure du potentiel de la contre-électrode ;
- GND : La masse (« *Ground* »).

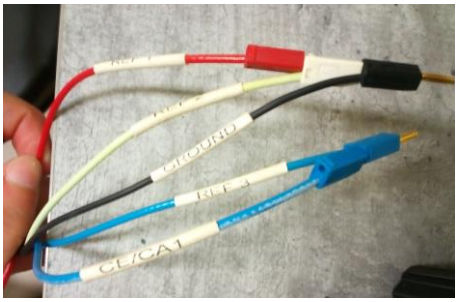


Figure 14 : Connectiques fiches bananes d'un câble du galvanostat Biologic®.

- *La configuration dite « standard » à 3 électrodes*

L'électrode de travail est connectée à CA2 et REF1, la contre-électrode à CA1 et REF3, et l'électrode de référence à REF2. La masse (GND) n'est pas utilisée. Il est à noter que l'utilisation de la tresse du câble BNC met de facto l'électrode négative à la masse de la sonde. Soit pour une batterie, nous avons la configuration de la Figure 15.

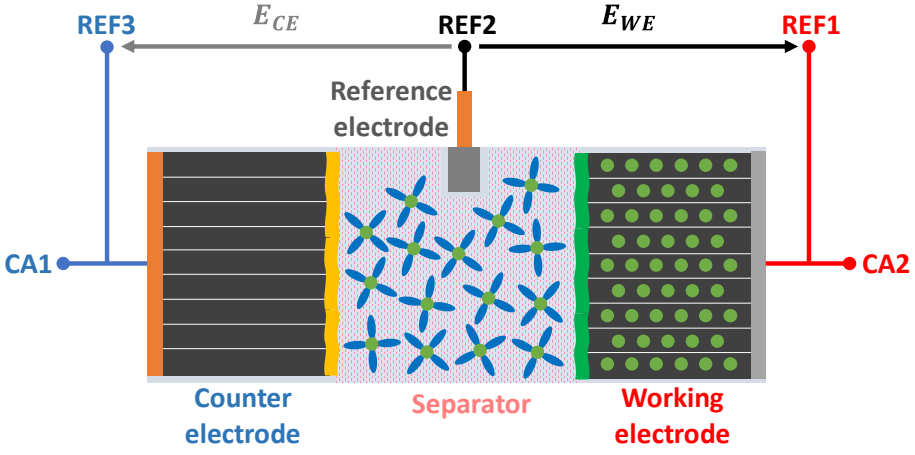


Figure 15 : Illustration de la configuration "standard" à 3 électrodes.

Les potentiels des électrodes sont mesurés par rapport à la référence (REF2). Pour une batterie, les différences de potentiels des électrodes positive (WE) et négative (CE) sont donc mesurées, soit systématiquement pour le mode « standard » :

$$\boldsymbol{E_{WE} = Ref1 - Ref2 = E_+} \quad (8)$$

$$E_{CE} = Ref3 - Ref2 = E_- \quad (9)$$

$$E_{WE} - E_{CE} = E_+ - E_- = E_{cell} \quad (10)$$

Le contrôle de tension se fait par E_{WE}, soient les connectiques REF1 et REF2. Pour l'application batterie, nous pouvons réguler la tension de cellule en intervertissant les connectiques de mesure des potentiels REF2 et REF3 (Figure 16).

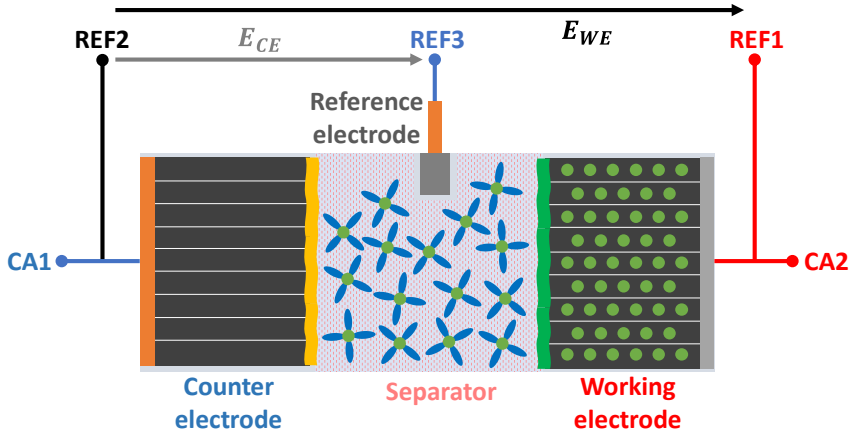


Figure 16 : Illustration de la configuration "standard" à 3 électrodes pour une batterie.

Cette configuration est particulièrement intéressante pour cette application, car cela permet également d'avoir rapidement accès aux différences de potentiels de chacune des électrodes par rapport à la référence.

$$\boldsymbol{E_{WE} = Ref1 - Ref2 = E_{cell}} \quad (11)$$

$$E_{CE} = Ref3 - Ref2 = -E_- \quad (12)$$

$$E_{WE} - E_{CE} = E_{cell} + E_- = E_+ \quad (13)$$

- *La configuration dite « standard » à 2 électrodes*

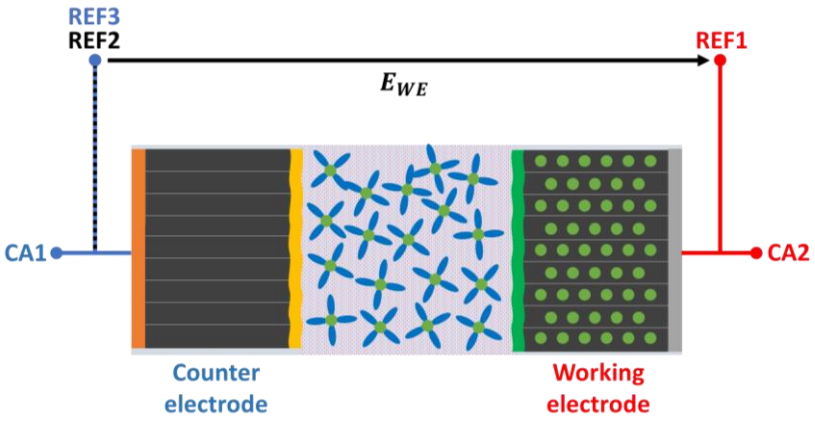


Figure 17 : Illustration de la configuration "standard" à 2 électrodes pour une batterie.

Lorsqu'il n'y a que deux électrodes, la connectique normalement associée à la référence (REF2) est connectée avec CA1 et REF3 (Figure 17).

$$\boldsymbol{E_{WE} = Ref1 - Ref2 = E_{cell}} \quad (14)$$

- *La configuration dite « CE to ground » à 3 électrodes*

Cette configuration a été développée pour des mesures à multi-électrodes, soient une contre-électrode, une référence et N électrodes de travail, toutes mises à la même masse. La contre-électrode est connectée aux connectiques REF1 et GND des N voies et la référence aux N connectiques REF2. Puis, les N électrodes de travail sont réparties sur les N voies, chacune connectée aux connectiques CA1 et REF3.

Dans le cas d'une batterie à 3 électrodes, cela donne la configuration de la Figure 18, avec mise à la masse de l'électrode négative. Les mesures par le potentiostat sont toujours effectuées de la même façon pour un mode, soit pour le « *CE to ground* » :

$$\boldsymbol{E_{WE} = Ref3 - Ref2 = E_{+}} \quad (15)$$

$$E_{CE} = Ref1 - Ref2 = E_{-} \quad (16)$$

$$E_{WE} - E_{CE} = E_{+} - E_{-} = E_{cell} \quad (17)$$

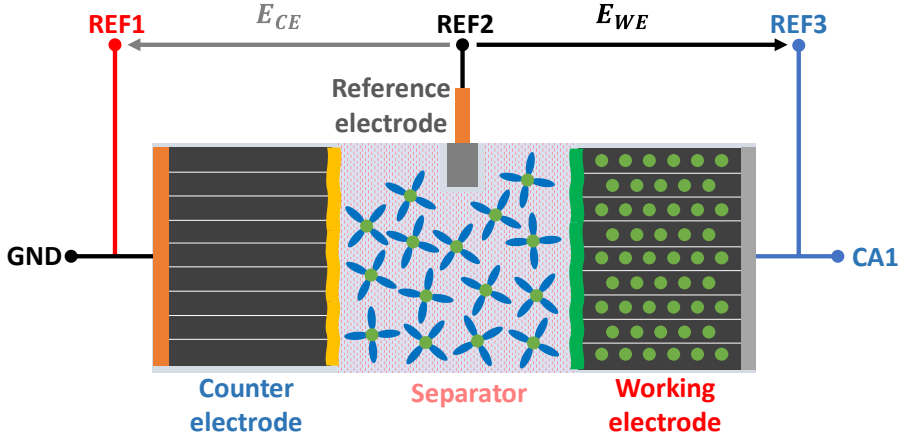


Figure 18 : Illustration de la configuration "CE to ground" à 3 électrodes.

- *La configuration dite « CE to ground » à 2 électrodes*

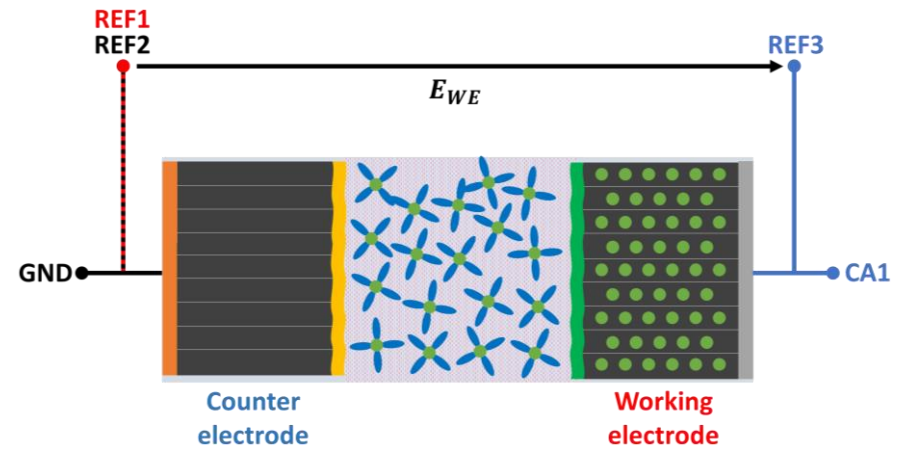


Figure 19 : Illustration de la configuration "CE to ground" à 2 électrodes.

Lorsqu'il n'y a que deux électrodes, la connectique normalement associée à la référence (REF2) est connectée avec CA1 et REF3 (Figure 19).

$$\boldsymbol{E_{WE} = Ref3 - Ref2 = E_{cell}} \quad (18)$$

5. 3. 2. Le choix de la configuration « CE to ground » et de la création d'un câble à connecteur DB25

La sortie du canal est sous la forme DB25 (connecteur 25 broches, Figure 20). Le câble originel du galvanostat, fourni par Biologic® est connecté au galvanostat par un connecteur DB25 et se termine de l'autre côté par des câbles fins et peu blindés terminés par des fiches bananes $2\ mm$. Le choix avait été fait de connecter directement le câble *in situ* au galvanostat (VSP de Biologic®). Il se termine par un connecteur type BNC femelle, et un câble maison a été fabriqué pour connecter ce BNC femelle à la sortie DB25 du galvanostat.

Du fait de la connexion de la cellule au tube en laiton et donc à la masse du spectromètre, la configuration choisie pour la configuration du VSP (Figure 20) est le mode « *CE to ground* » à 2 électrodes. Par praticité, il a été décidé de faire un câble maison avec les connectiques « *CE to ground* » et en sortie une prise BNC femelle.

Figure 20 : Photo[12] d'un VSP de Biologic® à 5 voies.

Le connecteur au galvanostat est un connecteur électrique appelé « *Sub-D* » (en anglais « *D-subminiature* » ou « *D-sub* »), appelé ainsi pour sa forme en D permettant une orientation unique, soit un détrompeur. Il existe différents modèles, avec un nombre de broches différents. Le modèle « B » contient 25 broches, d'où son nom « DB25 » (Figure 21 et Figure 22). Les connectiques[11] du mode « *CE to ground* » à 2 électrodes du DB25 sont détaillées sur la Figure 23.

Figure 21 : Exemple d'un connecteur DB25 mâle.

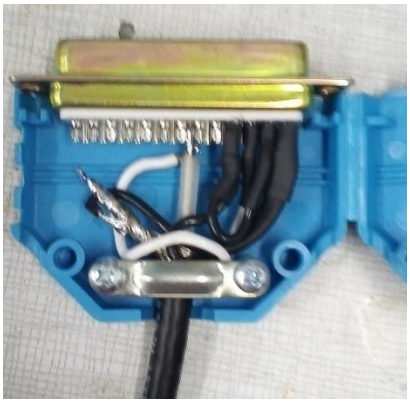


Figure 22 : Photo de l'intérieur d'un DB25.

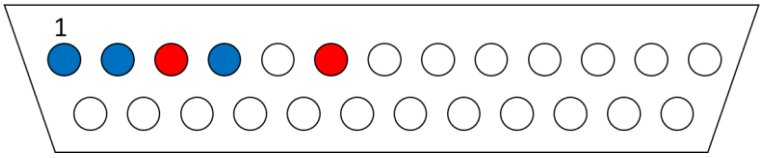


Figure 23 : Schéma des connectiques du DB25 à relier pour un mode « CE to ground », pour l'électrode négative en bleu et pour l'électrode positive en rouge.

5. 4. L'atténuation du bruit sur les spectres

Le montage était complet et fonctionnel. Il fallait cependant limiter le bruit sur les spectres RMN, capté par couplage de la bobine avec le câble de charge de la batterie. Un filtre passe-haut avec une fréquence de coupure à 3dB sous 28 MHz a été ajouté sur le câble de charge pour filtrer le bruit à fréquence plus élevée (fréquence Larmor du ^{7}Li : 77,7 MHz) et avoir un meilleur rapport signal-sur-bruit sur les spectres RMN.

5. 5. La synchronisation des données

Pour la synchronisation des données, le lancement du cyclage sur le galvanostat et l'acquisition des spectres sur la console sont déclenchés simultanément. L'heure exacte du départ de l'expérience est enregistrée dans le fichier électrochimique par défaut. En ce qui concerne la RMN, l'heure de fin est enregistrée, et avec les paramètres d'acquisition également sauvés, il est possible de déduire l'heure de lancement.

Le spectromètre accepte des pulses de synchronisation 5 V en émission et réception, de même pour le VSP. En rajoutant un câble (connecteur DB9) supplémentaire entre les deux appareils, une possibilité est donc d'utiliser des triggers électroniques, permettant alors au potentiostat et au spectromètre de communiquer pour synchroniser les expériences (Figure 24).

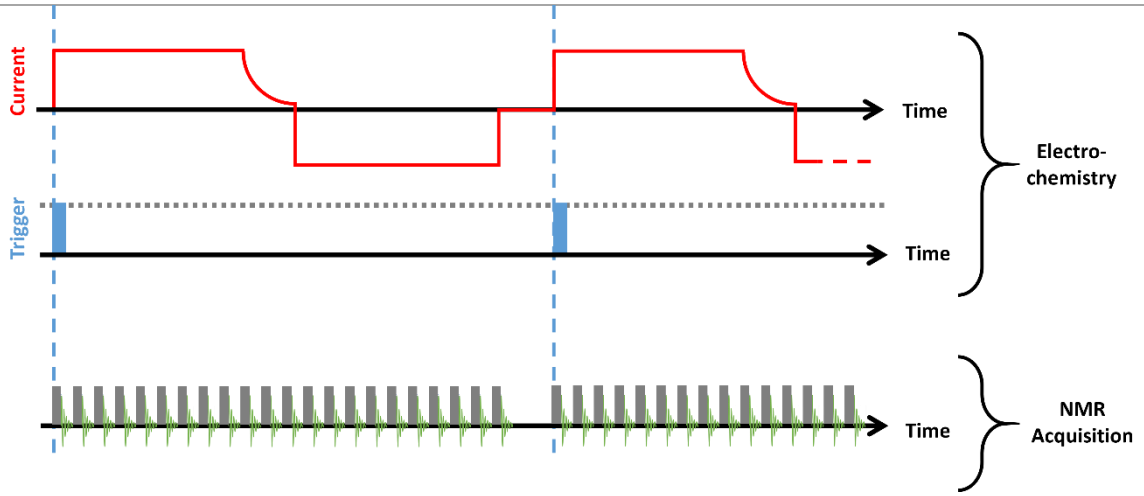


Figure 24 : Illustration de la communication entre la console RMN et le galvanostat grâce aux triggers.

6. Conclusions

Le montage développé antérieurement à cette étude au laboratoire CEMHTI[1,2,13,14] est fonctionnel et permet la caractérisation par RMN *operando* pour des cellules RMN à 2 électrodes avec la sonde diffusion en l'état, permettant en supplément des expériences d'imagerie.

Nous souhaitons développer un montage compatible aux basses températures et versatile pour une cellule à 2 ou 3 électrodes. Le montage actuel ne le permet pas, le gradient étant limitant pour la descente de température, la cellule n'ayant que deux électrodes, le câble coaxial manquant d'un conducteur pour 3 électrodes et le DB25 n'étant fabriqué que pour une connectique « *CE to ground* » à deux électrodes.

Pour un montage à trois électrodes, il nous faut donc :

- Rajouter une électrode à la cellule RMN ou changer de design de cellule ;
- Changer le câblage pour rajouter un conducteur ;
- Changer la connectique DB25 du câble connecté au galvanostat pour un montage 3 électrodes en « *CE to Ground* » ;
- Adapter les filtres pour diminuer le bruit sur les spectres RMN au nouveau câblage.

Pour un montage à basse température, nous avons au laboratoire des unités de refroidissement (*Bruker Cooling Unit* ou BCU), il nous faut également :

- Utiliser une nouvelle sonde ou adapter celle existante par substitution du gradient.

Dans toute cette étude, nous utilisons des matériaux commerciaux. Nous travaillons majoritairement sur des cellules complètes NMC622/graphite avec un électrolyte standard LP30.

Sauf mention contraire, les cellules cyclent entre 2,7 et 4,2 V et suivent obligatoirement une formation. Ces cycles de formation sont constitués pour les matériaux des lots A1 et A2 de deux cycles C/10 suivis de deux cycles C/5 avec maintien de la tension à 4,2 V pour toutes les charges jusqu'à la limite d'arrêt en courant lorsque ce dernier chute sous C/50.

7. Références

1. Salager, E. *et al.* Solid-State NMR of the Family of Positive Electrode Materials $Li_2 Ru_{1-y} Sn_y O_3$ for Lithium-Ion Batteries. *Chem Mater* **26**, 7009–7019 (2014).

2. Oukali, G. & Salager, E. In Situ Magnetic Resonance Imaging of a Complete Supercapacitor Giving Additional Insight on the Role of Nanopores. 6.

3. Tang, M. *et al.* Following lithiation fronts in paramagnetic electrodes with in situ magnetic resonance spectroscopic imaging. *Nat. Commun.* **7**, 13284 (2016).

4. Mei, W. The effect of electrode design parameters on battery performance and optimization of electrode thickness based on the electrochemical–thermal coupling model. *Sustain. Energy* 18 (2019).

5. Usubelli, C. *et al.* Understanding the Overlithiation Properties of $LiNi_{0.6} Mn_{0.2} Co_{0.2} O_2$ Using Electrochemistry and Depth-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 080514 (2020).

6. Shellikeri, A. *et al.* Investigation of Pre-lithiation in Graphite and Hard-Carbon Anodes Using Different Lithium Source Structures. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A3914–A3924 (2017).

7. Kabir, M. M. & Demirocak, D. E. Degradation mechanisms in Li-ion batteries: a state-of-the-art review: Degradation Mechanisms in Li-ion Batteries: A State-of-the-Art Review. *Int. J. Energy Res.* **41**, 1963–1986 (2017).

8. Bettenhausen, C. A. Bruker installs world's first 1.2 GHz NMR. (2020).

9. Future prospects for NMR magnets: A perspective | Elsevier Enhanced Reader. https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1090780719301387?token=996BEC629D7B3CB23F7828F4DAAF2CBFD6C39218E45316EB8384F5B432C3931EC0673CE5F83263F135A80F36E0B7B6C2 doi:10.1016/j.jmr.2019.07.011.

10. Freytag, A. I., Pauric, A. D., Krachkovskiy, S. A. & Goward, G. R. In Situ Magic-Angle Spinning ^{7}Li NMR Analysis of a Full Electrochemical Lithium-Ion Battery Using a Jelly Roll Cell Design. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 13758–13761 (2019).

11. BioLogic. VMP3 based installation and configuration manual.

12. Photographie potentiostat VSP Biologic.

13. Tang, M. Following lithiation fronts in paramagnetic electrodes with in situ magnetic resonance spectroscopic imaging. *Nat. Commun.* 8.

14. Loaiza, L. C. *et al.* Understanding the lithiation/delithiation mechanism of $Si_{1-x} Ge_x$ alloys. *J. Mater. Chem. A* **5**, 12462–12473 (2017).

Chapitre 4. Le développement du montage expérimental

Chapitre 4. Le développement du montage expérimental

1. Introduction 157
2. Le couplage électrochimie/RMN en caractérisation *operando* 158
   2. 1. La problématique 158
      2. 1. 1. La perturbation des mesures RMN par le circuit électrique 159
      2. 1. 2. La perturbation des mesures électrochimiques par le montage RMN 159
   2. 2. Le bruit électrique 160
      2. 2. 1. Les sources du bruit électrique 160
      2. 2. 2. Comment réduire le bruit électrique ? 162
   2. 3. L'induction de bruit dans le montage RMN *operando* de batteries Li-ion 162
3. Le circuit électrique : de la cellule électrochimique au galvanostat 164
   3. 1. Le montage initial 164
   3. 2. Le choix d'un nouveau câble blindé *in situ* 164
   3. 3. Le blindage des câbles 165
      3. 3. 1. Notre choix : le câble HDMI® 168
   3. 4. La connexion de la cellule électrochimique au câble *in situ* HDMI dans la sonde 168
   3. 5. Les problématiques de la chaine électrique : câble *in situ* – filtre – galvanostat 169
      3. 5. 1. La sortie du câble HDMI® en direction du galvanostat 169
      3. 5. 2. La connexion au galvanostat 169
      3. 5. 3. Le filtre passe-bas 170
      3. 5. 4. Le passage des câbles par le haut de l'aimant et l'influence sur le bruit 170
   3. 6. Le boîtier : une connexion câble *in situ* – filtre – galvanostat efficace et pratique 171
      3. 6. 1. La cage de Faraday : présentation et explications 171

3. 6. 2. Notre boîtier de connexion, aka cage de Faraday 172
4. Le développement d'un montage *in situ* à 3 électrodes 175
4. 1. Le principe des cellules à 3 électrodes 175
4. 2. La différence de potentiels par rapport à l'électrode de référence 176
4. 3. Les couples redox de référence dans la littérature 177
4. 3. 1. Le lithium métal : le couple Li^+/Li 177
4. 3. 2. Les alliages métalliques au lithium 177
4. 3. 3. Les matériaux d'intercalation partiellement lithiés 178
4. 4. L'emplacement de l'électrode de référence selon la géométrie dans la littérature 178
4. 4. 1. La cellule cylindrique 178
4. 4. 2. Le *pouch cell* 179
4. 4. 3. La pile bouton 179
4. 4. 4. La cellule Swagelok® en forme de T 180
4. 5. La modification de la cellule Kel-F RMN 181
4. 5. 1. Les contraintes géométriques 182
4. 5. 2. Les contraintes pour l'emplacement de l'électrode de référence 182
4. 5. 3. Le design final : la cellule Kel-F RMN à 3 électrodes 182
4. 6. Le montage RMN *operando* à 3 électrodes 183
4. 6. 1. La connexion de la cellule Kel-F au câble *in situ* : adaptation aux 3 électrodes 184
4. 6. 2. La sortie du câble *in situ* vers le galvanostat : adaptation au montage à 3 électrodes 185
4. 6. 3. La connexion au galvanostat 186
5. Le développement d'un montage *in situ* pour les basses températures 187
5. 1. Le choix de la sonde 187
5. 1. 1. La sonde diffusion commerciale : pour l'imagerie et la température 187
5. 1. 2. La sonde SOL5 : pour la basse température 189
5. 2. Les *pouch cells* RMN : modifications pour expériences *operando* (sonde SOL5) 190
5. 2. 1. Une nouvelle cellule : le *pouch cell* RMN 190
5. 2. 2. La bobine plate fait-maison 191
- L'inductance de la bobine RF solénoïde 191
- Les dimensions de la bobine RF plate et son inductance 192

5. 2. 3. Les connectiques *pouch cell* RMN – câble *in situ* 192

5. 2. 4. L'usinage d'un « chapeau » pour le capot de sonde sur-mesure 193

5. 2. 5. Le montage RMN bobine plate (*flat coil*) pour *pouch cells* RMN 194

5. 2. 6. La limitation du montage : le couplage bobine RF/circuit électrique 194

5. 3. Les modifications pour expériences *operando* sur cellules Kel-F RMN (sonde SOL5) 195

5. 3. 1. La bobine selle de cheval (*saddle coil*) et son support adapté 195

5. 3. 2. La connexion de la cellule au câble *in situ* 196

5. 3. 3. L'importance du centre magnétique 198

5. 3. 4. Le montage RMN SOL5 bobine selle de cheval pour cellule Kel-F RMN 198

6. Conclusion sur les montages développés 199

6. 1. 1. Le montage diffusion modifié, la caractérisation par RMN compatible à l'imagerie ..200

6. 2. Le montage diffusion commercial, la caractérisation par RMN compatible à l'imagerie et la température 200

6. 3. Le montage SOL5, la caractérisation par RMN compatible à la basse température 201

6. 3. 1. Le montage SOL5 - bobine plate, la caractérisation par RMN des *pouch cells* RMN...201

6. 3. 2. Le montage SOL5 – bobine selle de cheval, la caractérisation par RMN des cellules Kel-F RMN 202

7. Conclusions 203

8. Références 204

1. Introduction

Pour faire une caractérisation par RMN *operando* sur une cellule électrochimique, il est indispensable d'avoir un circuit électrique entre le galvanostat situé en dehors de l'aimant et la cellule située dans la bobine RF au centre magnétique de l'aimant RMN.

Cette thèse s'intéresse à la détection par RMN ^{7}Li *operando* des premiers stades de dépôt de lithium métallique. Nous allons étudier l'influence des facteurs principaux de dépôt de lithium métallique tels que l'impact du régime de charge et des basses températures, mais nous voulions également comparer avec le critère actuel de dépôt : le potentiel de l'électrode négative chutant sous celui du couple Li^{+}/Li.

Dans ce chapitre nous détaillons les modifications apportées au montage au cours de cette thèse afin d'évoluer vers un montage compatible à trois électrodes et aux basses températures. Dans ces modifications, les différents composants du circuit électrochimique et du circuit de mesure RMN sont intimement liés.

Nous commençons par introduire le concept de couplage électrochimie/RMN induisant la problématique du bruit électrique. Nous présentons ensuite les modifications du circuit électrochimique pour l'atténuation du couplage électrochimie/mesure RMN visible sur les spectres RMN. Dans la troisième partie, nous présentons diverses options de montage pour rajouter une versatilité de mesure à 2 ou 3 électrodes. Enfin, nous terminons avec les montages pour la mesure à basse température, avec des modifications de deux corps de sonde, de bobines et de cellules.

2. Le couplage électrochimie/RMN en caractérisation *operando*

Le montage RMN *operando* comporte 7 composants principaux (Figure 1). La première partie constitue la sonde, essentielle pour la caractérisation RMN : la bobine RF 2 et le corps de sonde 3. La seconde partie constitue le circuit électrique pour le cyclage de la cellule électrochimique dans l'aimant :

- La **cellule électrochimique** 1 ;
- Le **câble *in situ*** 4 ;
- Le **système d'atténuation du bruit électrique** 5 ;
- Le **câble connecté au galvanostat** 6 ;
- Le **galvanostat** 7.

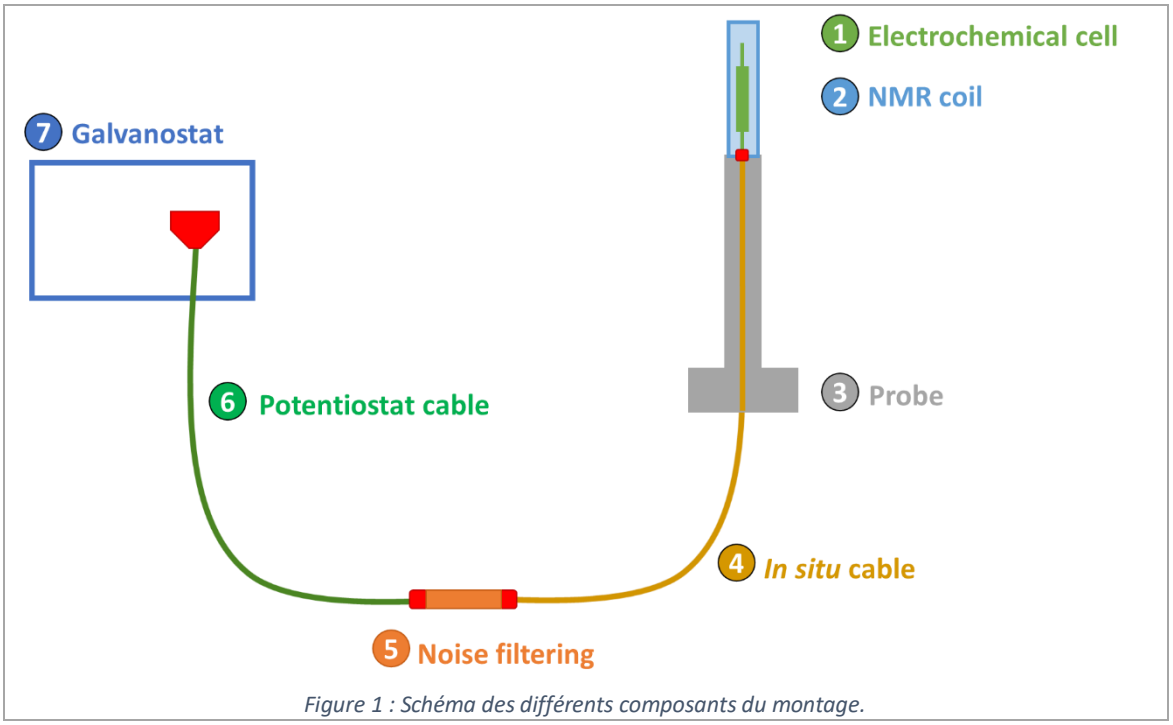


Figure 1 : Schéma des différents composants du montage.

2. 1. La problématique

L'électromagnétisme se définit par la partie de la physique qui étudie les interactions entre courants électriques et champs magnétiques.

Une caractérisation par RMN *operando* sur des batteries revient à faire circuler un courant électrique en présence de champs magnétiques. Nous avons alors de forts risques de perturbations électromagnétiques induites autant sur les mesures RMN que sur les mesures du galvanostat.

Nous avons pu observer l'effet de ce couplage électrochimie/RMN, dans un sens comme dans l'autre. Le bruit induit sur les mesures apparaît par l'intermédiaire d'un couplage entre le courant circulant dans la bobine RF du montage RMN et le circuit électrique connectant la cellule électrochimique au galvanostat.

2. 1. 1. La perturbation des mesures RMN par le circuit électrique

La Figure 2 compare un spectre RMN ^{7}Li pour une cellule *in situ*, non connectée au galvanostat (rouge) et un spectre *operando* sans optimisation de montage (en bleu). Le spectre RMN est parasité par du bruit haute fréquence qui rend les données inutilisables : le **circuit électrique de charge de la batterie perturbe les mesures RMN.**

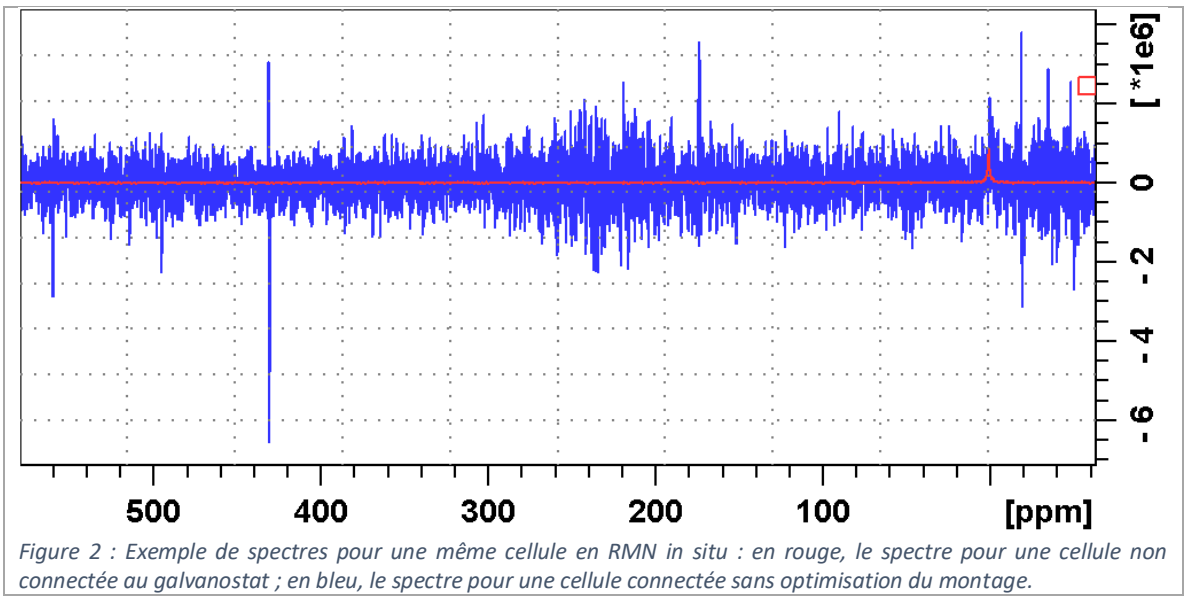


Figure 2 : Exemple de spectres pour une même cellule en RMN in situ : en rouge, le spectre pour une cellule non connectée au galvanostat ; en bleu, le spectre pour une cellule connectée sans optimisation du montage.

2. 1. 2. La perturbation des mesures électrochimiques par le montage RMN

La Figure 3 montre les données électrochimiques pour une cellule *in situ* connectée au galvanostat lors de l'acquisition de spectres *operando*. Nous pouvons observer des accrocs sur le profil de tension corrélés à l'acquisition RMN (cf. paragraphe 5. 2. 6). Le profil de tension est parasité : la **mesure RMN perturbe les mesures électrochimiques**.

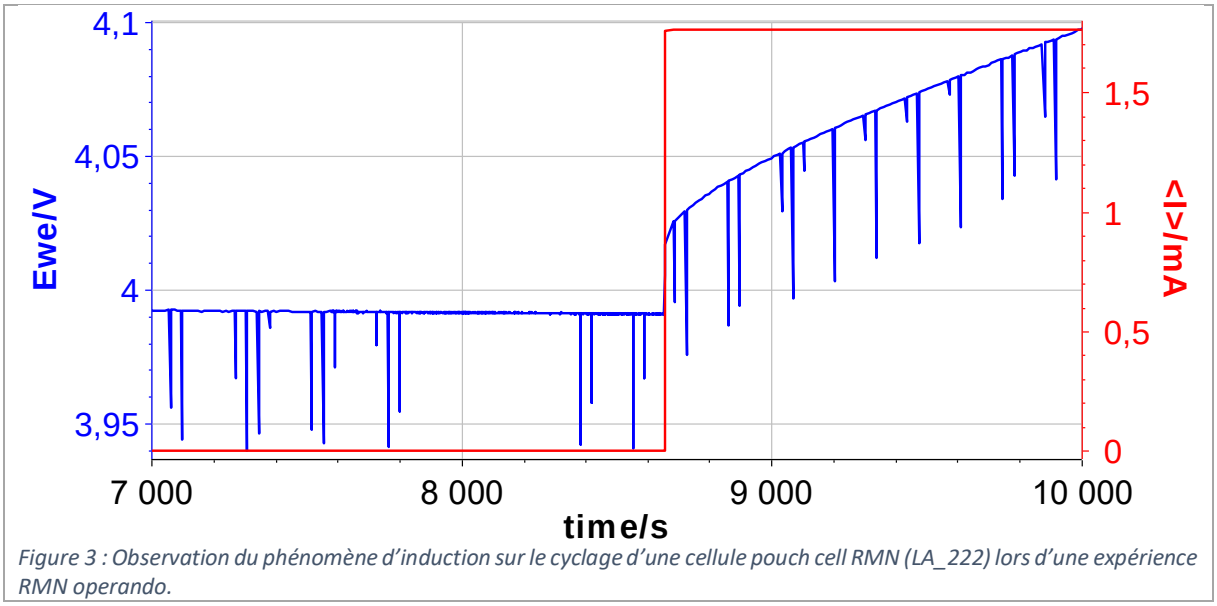


Figure 3 : Observation du phénomène d'induction sur le cyclage d'une cellule pouch cell RMN (LA_222) lors d'une expérience RMN operando.

2. 2. Le bruit électrique

Avant de développer les modifications apportées au montage, introduisons la notion de bruit électrique. Le bruit est une fluctuation indésirable, généralement aléatoire, qui s'ajoute au « vrai » signal et peut l'altérer de façon plus ou moins conséquente (Figure 4)[1–5].

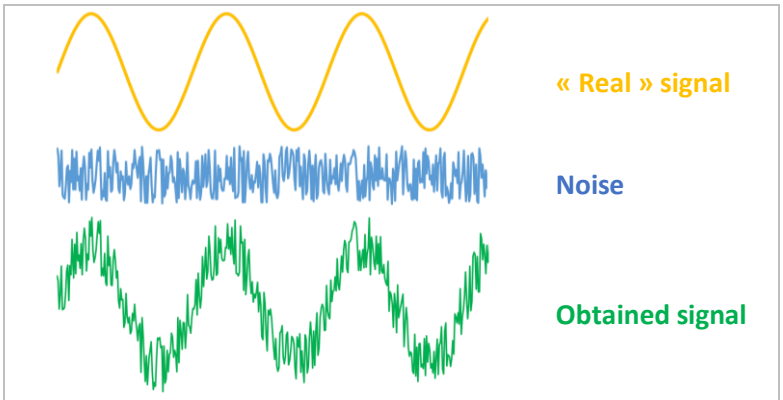


Figure 4 : Illustration simple du bruit aléatoire sur un signal.

Le bruit électrique est causé par des perturbations électriques, d'origines diverses (électrique, thermique ou électromagnétique), qui sont converties en signal électrique (tension et courant), pouvant être amplifié et rendu visible sur le signal de l'appareil.

Certaines perturbations ne sont pas problématiques, notamment dans le cadre domestique, telle que l'utilisation d'un téléphone portable à proximité d'une télévision. Cependant dans d'autres cadres, cela peut être très dérangeant, les interférences des équipements sans fils médicaux par exemple.

2. 2. 1. Les sources du bruit électrique

Deux types de facteurs se distinguent : les bruits inhérents, produits par le système, et les interférences, bruits parasites produits par les appareils à proximité. Il existe des interférences pouvant agir sur de très longues distances tels que les éclairs des orages se déchargeant sur les lignes à haute tension ou encore les fréquences radio ou 4G pouvant être captées par les spectromètres RMN à haut champ. Mais la plupart des perturbations sont causées par les appareils dans un environnement proche.

En ce qui concerne les bruits inhérents du système, nous pouvons distinguer trois types majeurs :

- Le **bruit thermique**[1–3,6] ou bruit Johnson-Nyquist (« *Johnson noise* » ou « *white noise* »)

Le bruit thermique est universel car présent dans chaque appareil présentant une résistance et est complètement indépendant de la tension appliquée. Il traduit le bruit généré par le déplacement des électrons au sein du conducteur sous l'effet d'une agitation thermique. Ces déplacements sont aléatoires et provoquent des collisions entre les électrons et le réseau d'atomes, traduit par le déplacement de charges et donc un courant. Ce bruit se rapproche analogiquement du mouvement brownien des particules.

- Le **bruit de grenaille**[1–3] ou bruit Schottky (« *Transistor noise* » ou « *Shot noise* »)

Le bruit Schottky est présent dans les dispositifs avec des transistors, ce qui est assez commun. Il traduit la nature non continue du courant électrique, due à la somme de charges élémentaires produites aléatoirement selon les énergies potentielles du matériau. C'est le bruit généré par les

fluctuations irrégulières du courant, soit l'arrivée d'électrons ou de trous, dans le conducteur. Il est dépendant du courant et donc plus le courant sera élevé, plus ce bruit sera important.

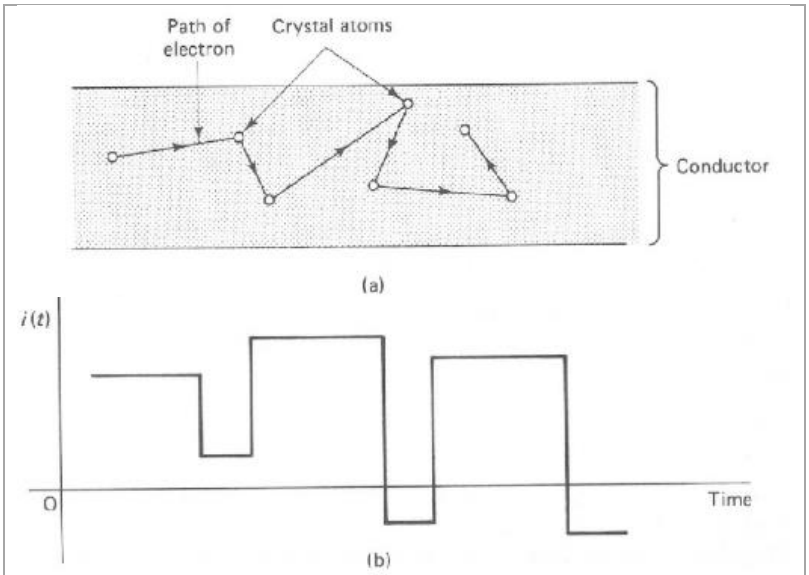


Figure 5 : Illustration du bruit thermique : (a) Mouvement d'un électron dans le réseau cristallin, (b) impulsions de courant correspondant à (a).[3]

- Le **bruit d'avalanche**[1–3] (« *Flicker noise* » ou « *1/f noise* »)

Il a été observé que les semiconducteurs produisent plus de bruit, et plus particulièrement à basses fréquences. Ce phénomène ne survient pas dans les métaux purs. De nombreuses mesures semblent corréler l'intensité de ce bruit à l'inverse de la fréquence (« *1/f noise* ») mais aucune théorie n'a pu être établie. Le bruit d'avalanche serait attribué aux fluctuations du nombre d'électrons dans la bande de conduction, créant une « file d'attente ».

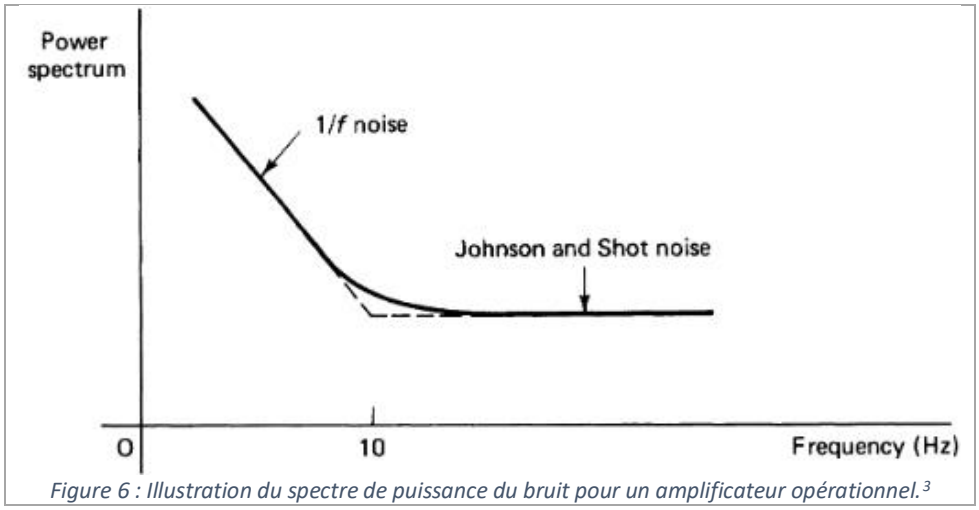


Figure 6 : Illustration du spectre de puissance du bruit pour un amplificateur opérationnel.[3]

En ce qui concerne les interférences, nous pouvons distinguer :

- Le bruit généré **naturellement**

Ce bruit est d'origine naturel, environnemental, tels que les orages ou les charges électrostatiques, est incontrôlable et peut être autant périodique qu'aléatoire, mais reste généralement ponctuel.

- Le bruit généré par les **machines**

Tout appareil électrique génère des interférences pouvant altérer un signal électrique. Un couplage, d'origine électrique et/ou magnétique, crée alors un bruit qui peut être capté par les dispositifs à proximité.

Ces perturbations peuvent être générées par n'importe quelle source, dans notre cas pouvant aller de courant circulant dans de simples câbles à proximité de l'installation *in situ* jusqu'à l'armoire électrique située à proximité, en passant par les bancs d'essai électrochimique installés à l'étage au-dessus ou l'utilisation d'un laser (et ses générateurs) sur le spectromètre voisin.

Dans un circuit électrique, une **boucle de masse**[7] se forme lorsque deux (ou plus) des équipements sont indépendamment mis à la terre. Cela crée des différences de potentiel au sein du circuit et induit la production de bruit électrique via le passage d'un courant parasite, le bruit induit étant proportionnel à la surface de la boucle. Mettre à la terre un circuit composé de différents équipements n'est donc pas simple, d'autant plus qu'il n'est pas question d'ôter les mises à la terre de protection électrique. Quand il n'est pas possible de réunir en un seul point la mise à la terre du circuit, il faut réduire ces boucles de masse en diminuant leur surface.

2. 2. 2. Comment réduire le bruit électrique ?

Certains bruits sont inévitables et il faut alors composer avec le bruit existant. Deux approches sont possibles, et nous les avons toutes mises à profit dans cette thèse. La première consiste à atténuer le bruit existant à sa source et/ou à limiter sa propagation en protégeant la sonde réceptrice. La seconde consiste à filtrer ou moyenner le signal, afin d'amortir le niveau de bruit face au signal d'intérêt.

Les critères pour réduire le bruit sur un montage :

- L'agencement des câbles de l'**installation électrique** selon l'environnement est déterminant sur le bruit qu'ils recevront ;
- Le **blindage** des câbles est essentiel à la protection contre les interférences externes. Sa **mise à la terre** de manière appropriée permet de transporter, puis d'évacuer, le bruit électrique via un câble dédié plutôt que celui porteur du signal. Cela permet aussi de protéger de la destruction le système en cas de surtension ;
- Des **filtres électriques ou électroniques** permettent de discriminer certaines plages de fréquences et de les éliminer du signal.

2. 3. L'induction de bruit dans le montage RMN *operando* de batteries Li-ion

En ce qui nous concerne, le bruit apparaît par l'intermédiaire d'un couplage entre la bobine RF et le circuit électrique connectant la cellule électrochimique au galvanostat. Ce circuit est constitué de câbles et d'interfaces critiques dans la captation du bruit environnant (Figure 7) :

- Les câbles eux-mêmes (4, 6)
- La **jonction A** : connectique entre la cellule 1 et le câble in situ 4 ;
- Les **jonctions B** et **C** : connectique du câble *in situ* 4 au câble du galvanostat 6 (via un système de filtrage du bruit 5, doublant les interfaces) ;
- La **jonction D** : connectique du câble du galvanostat 6 au galvanostat 7.

Par la suite, nous nous intéressons au blindage des câbles, à la connexion et au maintien de la continuité de mise à la terre lors de la connexion au galvanostat, au découplage du câble *in situ* et de la bobine lors de la connexion à la cellule.

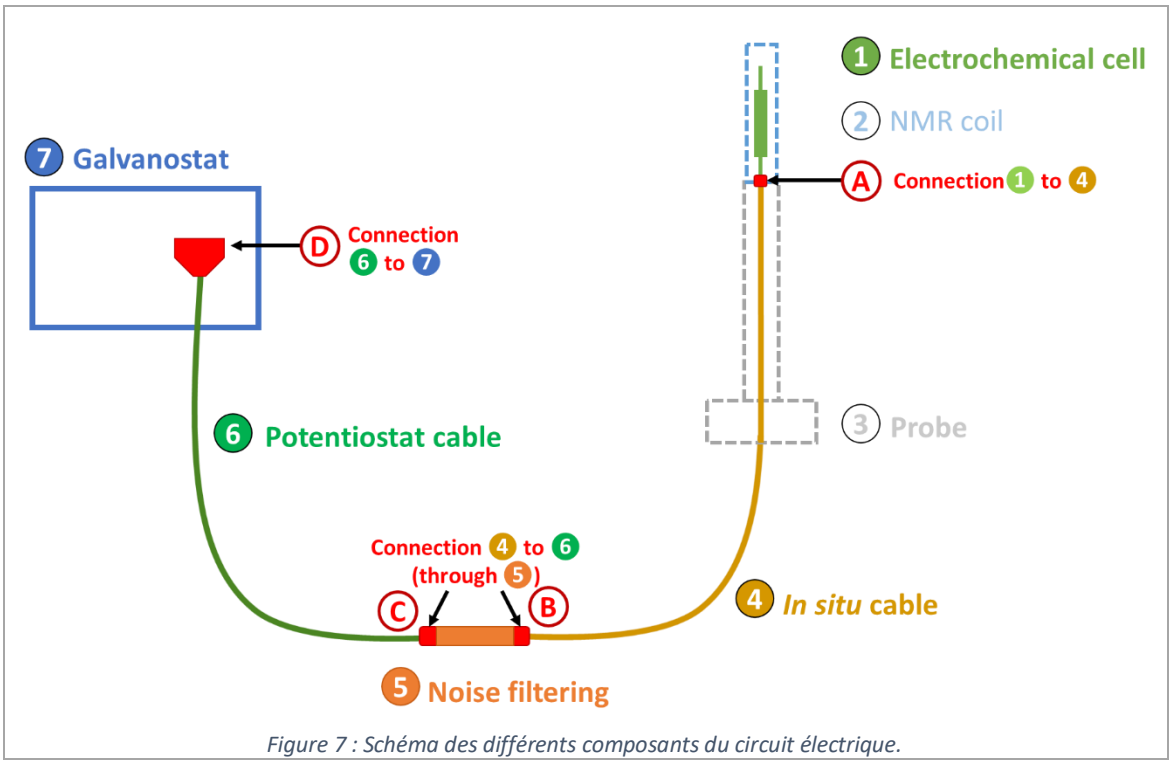


Figure 7 : Schéma des différents composants du circuit électrique.

3. Le circuit électrique : de la cellule électrochimique au galvanostat

Il faut un montage fonctionnel permettant un cyclage normal de la cellule électrochimique, sans engendrer de perturbations majeures sur les mesures RMN. Le choix de la composition du circuit électrique et de son agencement est donc déterminant pour l'application RMN *operando*.

3. 1. Le montage initial

Pour rappel, le montage initial (Figure 8) développé au laboratoire avant cette thèse utilise un corps de sonde RMN Bruker de diffusion 3, commercialisée avec un fourreau de gradient et munie d'une bobine RF en selle de cheval 2. Il permet la caractérisation de cellules Kel-F RMN, conçues sur-mesure pour ce montage.

La cellule Kel-F RMN 1 est connectée au câble coaxial *in situ* 4 traversant la sonde par un tube en laiton. L'âme du câble *in situ* est connectée au collecteur de courant de l'électrode positive, le collecteur de l'électrode négative est mis à la masse par l'intermédiaire du tube en laiton et de la tresse de blindage du câble coaxial, constituant la jonction **A**.

Le câble coaxial *in situ* 4 est connecté à un câble coaxial commercial 6. Les terminaisons BNC (jonctions **B** et **C**) des câbles coaxiaux permettent de mettre un filtre passe-bas 5 entre les deux câbles.

Pour la connexion au galvanostat 7, un connecteur DB25 (jonction **D**) est fait maison à l'extrémité du câble coaxial 6.

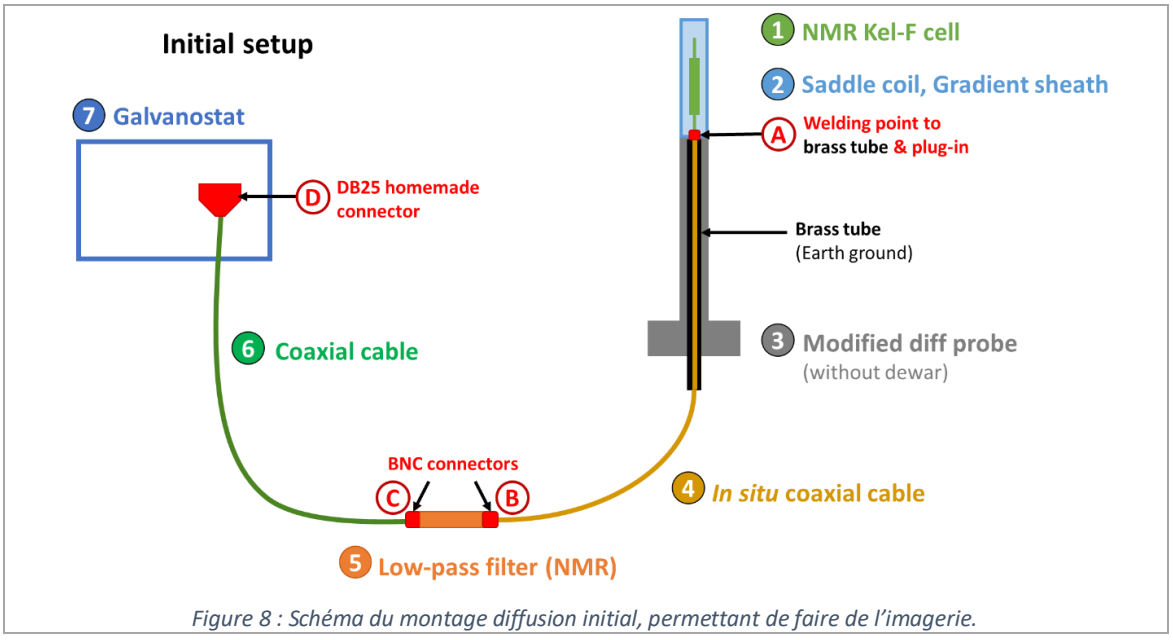


Figure 8 : Schéma du montage diffusion initial, permettant de faire de l'imagerie.

3. 2. Le choix d'un nouveau câble blindé *in situ*

Le câble coaxial du montage initial n'ayant que deux conducteurs, pour une caractérisation sur des cellules à 3 électrodes il nous faut changer les câbles (4 et 6) du circuit électrique (Figure 7).

Dans un contexte classique, le choix de câble[9] se base sur quatre critères majeurs :

- Le **débit**, soit les performances attendues en termes de vitesse de transmission de l'information ;
- L'**évolutivité,** soit les besoins d'adaptation du système ;
- L'**efficacité dans un environnement perturbé**, soit les performances attendues en présence de contraintes électromagnétiques externes (interférences) ;
- L'**usage**, soit les besoins technologiques et leur complexité par rapport à l'application visée.

Nous souhaitons avoir un dispositif versatile pour des applications à 2 ou 3 électrodes, donc une nécessité d'avoir trois conducteurs dans le câble, ce que nous n'avons pas avec les câbles coaxiaux du montage initial.

Le critère déterminant pour notre application est l'absence d'interférence entre l'électrochimie et la mesure des spectres RMN, ce paramètre étant intimement lié au blindage du câble. En effet, le câble est connecté à proximité immédiate (jonction **A**) de la bobine de détection du signal RMN. Cela engendre un risque de parasitage du signal RMN par des hautes fréquences ainsi qu'un risque de parasitage du courant ou de la tension de la cellule électrochimique par les impulsions RF dans la bobine de la sonde RMN. De plus, au vu de notre usage, nous avons besoin d'une certaine souplesse du câble, afin de pouvoir le faire passer dans l'aimant RMN.

Nous avons pu observer que les interfaces (jonctions **A**, **B**, **C** et **D**, Figure 7) agissent comme des antennes et captent les perturbations électromagnétiques haute-fréquence provenant des appareils et installations à proximité, ce qui est problématique pour les mesures de spectres RMN. Le galvanostat 7, le câble le reliant au circuit 6 et le câble *in situ* 4 pourraient aussi agir comme des antennes et transmettre les perturbations une fois reliés au reste du montage, si la mise à la terre n'est pas correctement effectuée.

De plus, nous avons deux équipements indépendamment mis à la terre (le spectromètre RMN et le galvanostat). En effet, l'électrode négative de la cellule est connectée à la masse du galvanostat par la configuration « CE-to-Ground » du VSP. Elle est également à la terre du spectromètre via sa connexion au tube en laiton du montage, qui est lui-même en contact avec le corps de sonde. Il faut donc être vigilant aux boucles de masse dans notre circuit électrique, pouvant implémenter du bruit supplémentaire sur notre signal.

Nous avons donc été particulièrement précautionneux lors de la réalisation du nouveau câble *in situ*, et de ses connexions au galvanostat et à la cellule *in situ*.

3. 3. Le blindage des câbles

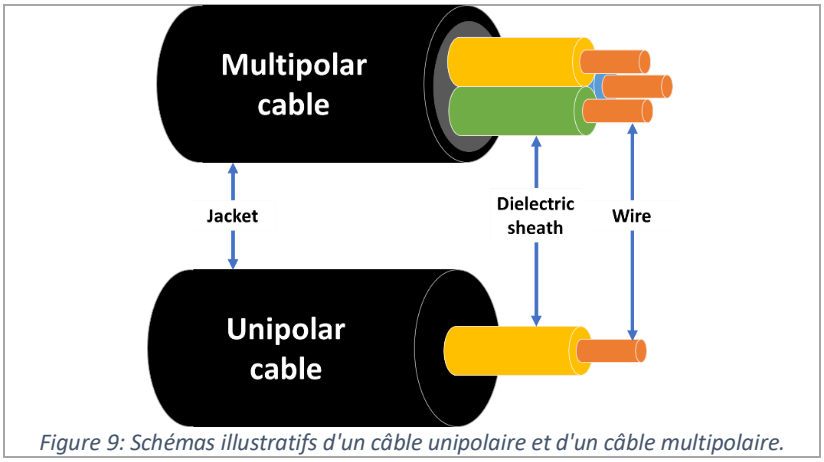


Figure 9: Schémas illustratifs d'un câble unipolaire et d'un câble multipolaire.

Il existe plusieurs types de câble. Les câbles les plus simples (unipolaires, Figure 9) contiennent une âme conductrice de courant et une ou plusieurs gaines de protection, généralement en plastique, pour protéger mécaniquement et isoler électriquement les conducteurs. Les câbles multipolaires (Figure 9) contiennent plusieurs âmes conductrices, isolées les unes des autres et regroupées dans une gaine de protection commune.

Il est courant de blinder le câble avec un feuillard aluminium ou une tresse mise à la terre, servant d'écran et permettant de réduire le rayonnement des signaux de transmission de données qui pourraient interagir avec l'environnement à proximité (dans un contexte domestique les câbles avoisinants). Un cordon blindé voit des perturbations électromagnétiques réduites en torsadant les fils par paire, et elles sont divisées par 10 avec un feuillard (ou « *Al foil* ») englobant les fils et par 100 avec une tresse (ou « *braiding* »).[9]

Dans le cas des câbles multipolaires, la présence de feuilles en aluminium individuellement enroulées autour des âmes conductrices permet de les protéger d'interférences entre eux. La mise à la terre est cruciale pour l'efficacité du blindage, et doit être conservée tout au long des connexions.

Le montage de RMN *in situ* préexistant au laboratoire permet des expériences sur cellule à deux électrodes. En effet, il utilise un câble coaxial (1 âme pour l'électrode positive et 3 niveaux de blindage, dont une tresse de mise à la terre utilisée pour l'électrode négative). Afin d'ajouter une troisième électrode, il faut au moins 1 âme supplémentaire, donc un câble multipolaire. Trois âmes seraient idéales car cela laisse la liberté de mettre celui de notre choix à la terre.

Pour des raisons de praticité et notamment de souplesse, nous nous sommes tournés vers les câbles multipolaires à paires torsadées. Le signal est transmis sur les conducteurs d'une paire torsadée, ce qui permet de limiter les interférences d'une paire à une autre.

Les câbles multipolaires peuvent être classés selon leur niveau de blindage (Figure 10, Tableau 1, Figure 11).

Tableau 1 : Description des types de câbles.

Acronyme	Nom	Paires de fils torsadées	Feuillard par paire de fils	Feuillard global	Tresse globale
U/UTP	*Unshielded / Unshielded Twisted Pair*	OUI	NON	NON	NON
U/FTP	*Unshielded / Foiled Twisted Pair*	OUI	OUI	NON	NON
F/UTP	*Foiled / Unshielded Twisted Pair*	OUI	NON	OUI	NON
S/FTP	*Shielded / Foiled Twisted Pair*	OUI	OUI	NON	OUI
F/FTP	*Foiled / Foiled Twisted Pair*	OUI	OUI	OUI	NON
SF/UTP	*Shielded Foiled / Unshielded Twisted Pair*	OUI	NON	OUI	OUI
SF/FTP	*Shielded Foiled / Foiled Twisted Pair*	OUI	OUI	OUI	OUI

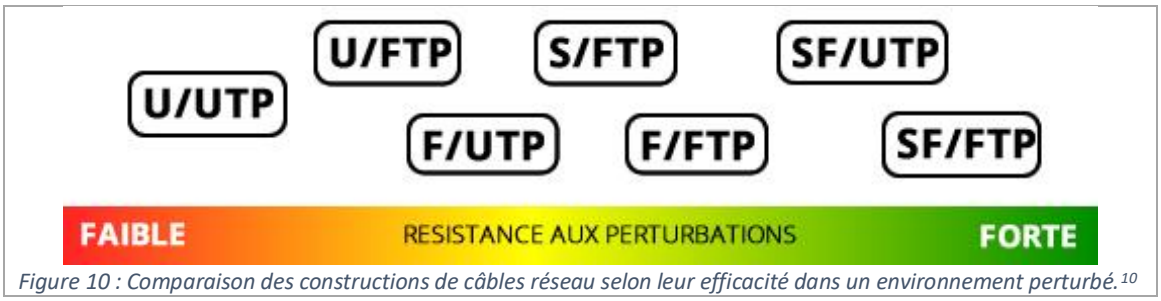


Figure 10 : Comparaison des constructions de câbles réseau selon leur efficacité dans un environnement perturbé.[10]

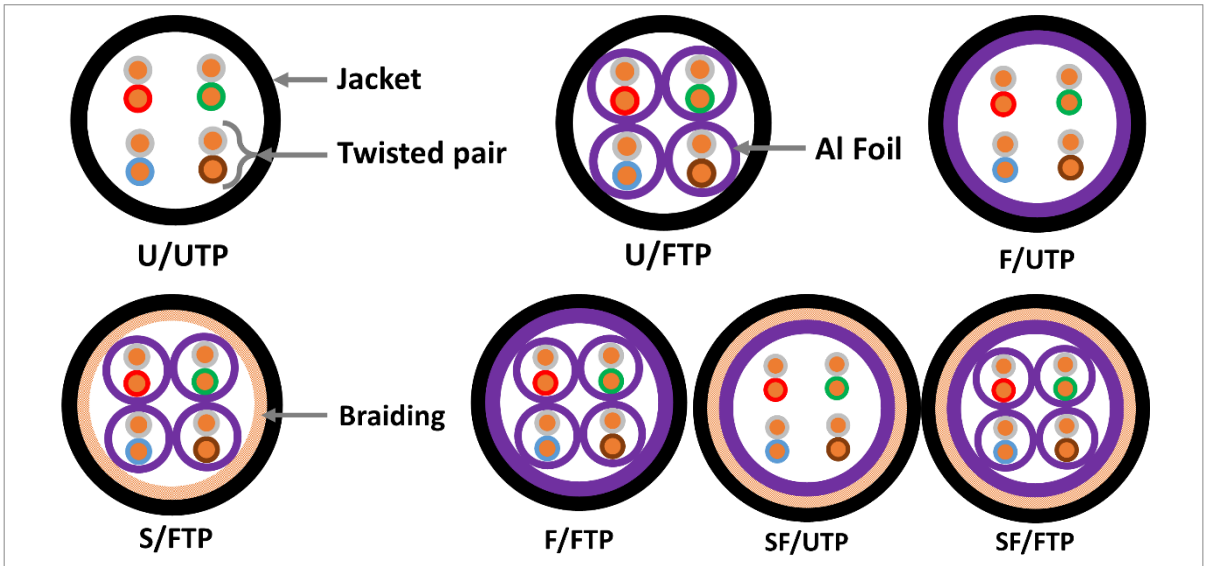


Figure 11 : Schémas de coupe des types de câbles réseau existants : en noir la gaine PVC extérieure, en rose la tresse, en violet les feuillards en aluminium, les points oranges représentent les fils en cuivre, ceux cerclés de couleur sont gainés.

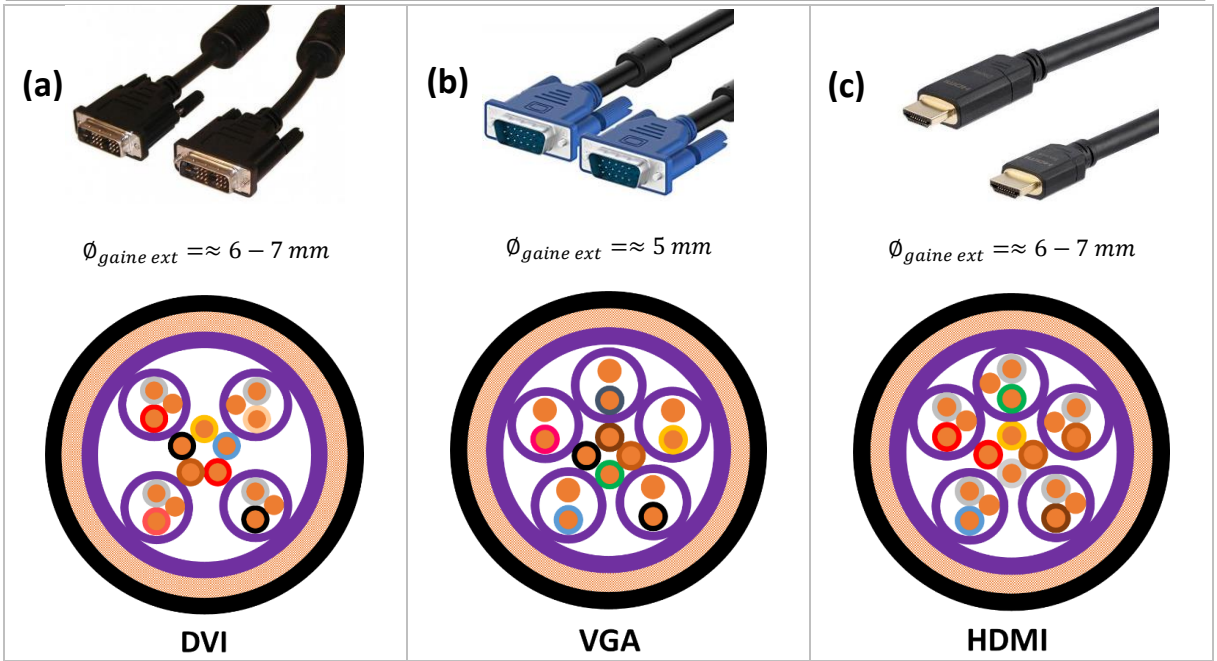


Figure 12 : Schémas des constructions d'un câble (a) DVI ou « Digital visual interface », (b) VGA ou « Video Graphics Array » et (c) HDMI ou « High-Definition Multimedia Interface ». Légende : en noir la gaine PVC extérieure, en rose la tresse, en violet les feuillards en aluminium, les points oranges représentent les fils en cuivre, ceux cerclés de couleur sont gainés.

La prolifération de perturbations électromagnétiques est due à la présence de nombreux appareils électriques et électroniques. Plus le nombre d'appareils est important, plus des perturbations électromagnétiques sont susceptibles d'être engendrées et donc risquent d'altérer l'intégrité du signal véhiculé.

C'est pourquoi, les câbles utilisés pour alimenter ou relier les installations électriques sont généralement blindés. En fonction de leur utilisation et la proximité avec les perturbations, le blindage existant peut être optimisé. Les câbles pour transporter l'information audiovisuelle notamment sont particulièrement bien blindés tels que les câbles DVI, VGA ou HDMI (Figure 12). Cependant pour être vraiment efficace, il faut absolument qu'une des extrémités du câble soit connectée à la terre pour évacuer le bruit électrique transporté par la tresse.

3. 3. 1. Notre choix : le câble HDMI®

Dans notre cas, nous sommes en présence de très fortes perturbations électromagnétiques. Il est donc conseillé d'utiliser des câbles suivant la configuration SF/FTP (« Shielded Foiled / Foiled Twisted Pair »), c'est-à-dire présentant une feuille d'aluminium et une tresse comme écrantage global, ainsi qu'un blindage individuel des fils à l'intérieur (Figure 10), pour une protection optimale de la transmission du courant au sein du câble.

En ce qu'il nous concerne, nous avions comme contraintes :

- Le diamètre du tube en laiton pour le passage du câble au cœur de la sonde : $\emptyset \leq 10\ mm$;
- Un blindage optimal face aux perturbations électromagnétiques : équivalent SF/FTP ;
- Une longueur de câble suffisante pour relier la cellule au galvanostat : $\ell \geq 3\ m$;
- Une absence de matériaux magnétiques, tel que le nickel très utilisé dans l'électronique, au sein de l'aimant RMN ;
- Le nombre de fils pour nos connectiques du montage à 2 ou 3 électrodes, avec une mise à la terre : $N_{fils} \geq 2$ ou 3.

Nous avons alors opté pour l'utilisation d'un câble domestique long : le **câble HDMI**.

3. 4. La connexion de la cellule électrochimique au câble *in situ* HDMI dans la sonde

Nous nous intéressons ici à la connexion de la cellule électrochimique 1 au câble *in situ* 4 (jonction **A**, Figure 7). Nous coupons une extrémité du câble HDMI pour le connecter au dispositif électrochimique dans la sonde RMN (jonction **A**). Nous utilisons alors jusqu'à deux paires de fils torsadés (Figure 13).

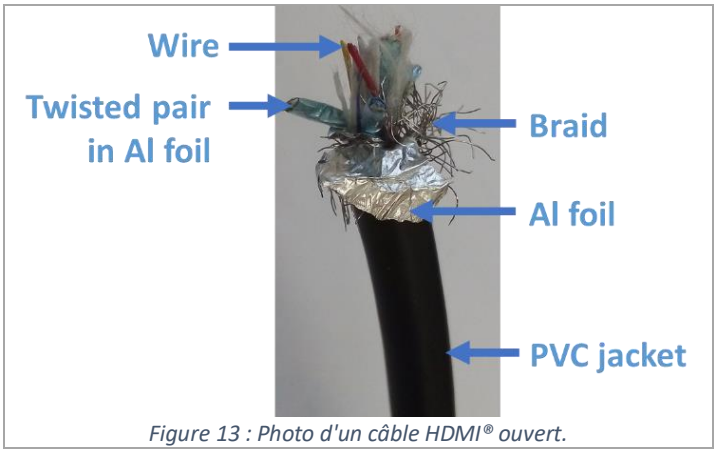


Figure 13 : Photo d'un câble HDMI® ouvert.

Le montage à 2 électrodes utilise 3 conducteurs : 2 fils doublement blindés, un pour l'électrode positive et un second pour l'électrode négative et la mise à la terre.

3. 5. Les problématiques de la chaine électrique : câble *in situ* – filtre – galvanostat

Dans le montage préexistant au laboratoire, la connexion est effectuée entre le câble provenant du galvanostat 6 et le câble coaxial *in situ* 4 par l'intermédiaire de connecteurs BNC. Un filtre passe-bas 5 est installé pour limiter le bruit transmis par le galvanostat 7. Ici nous devons connecter la sortie du filtre HDMI à la connexion DB25 du galvanostat, tout en installant le filtre passe-bas dans le circuit (jonctions **B** et **C**, Figure 7).

3. 5. 1. La sortie du câble HDMI® en direction du galvanostat

Les fils choisis correspondent à des broches définies sur le connecteur femelle du câble. Ainsi, pour le montage à 2 électrodes (Figure 14), l'électrode positive correspondant au fil rouge a pour sortie la broche n°1 et la négative correspondant au fil bleu la broche n°14. Dans ce montage, la négative est également physiquement reliée à la terre et donc à la tresse du câble qui est connectée à l'extérieur du connecteur HDMI.

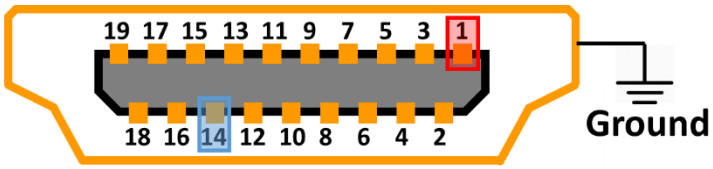


Figure 14 : Schéma d'un connecteur femelle d'un câble HDMI, avec les broches utilisées pour le montage à 2 électrodes : en rouge l'électrode positive, en bleu l'électrode négative reliée également à la terre par la tresse.

3. 5. 2. La connexion au galvanostat

Cette connectique, reliant le câble 6 au galvanostat 7, est faite par un connecteur DB25 (jonction **D**, Figure 7).

La mise à la terre étant primordiale dans le traitement du bruit électrique, nous utilisons la configuration « *CE to Ground* » du galvanostat afin de relier la terre du spectromètre à la masse du galvanostat, tous deux connectés à l'électrode négative de la cellule à deux électrodes (Figure 15).

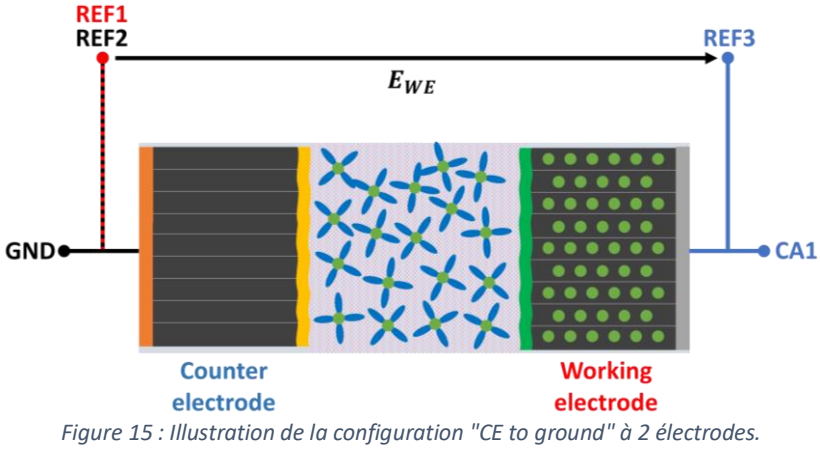


Figure 15 : Illustration de la configuration "CE to ground" à 2 électrodes.

3. 5. 3. Le filtre passe-bas

Les filtres passe-bas sont très utilisés pour le traitement du signal, notamment pour filtrer le bruit. Un filtre passe-bas laisse passer les signaux dont la fréquence est plus basse que la fréquence de coupure du filtre et atténue les signaux dont la fréquence est plus haute. Il existe différents types de filtres passe-bas, notamment de premier ordre (constitué d'un circuit RC ou RL) ou de second ordre (circuit RLC). Le filtre 5 possède des connecteurs BNC (« Bayonet Neill–Concelman ») (jonctions **B** et **C**, Figure 7), qui maintiennent le blindage du câble par connexion à la tresse de l'extérieur du BNC et la transmission du signal par une seule âme.

3. 5. 4. Le passage des câbles par le haut de l'aimant et l'influence sur le bruit

Les mesures à basse températures imposent que nous fassions passer le câble par le haut de l'aimant. Nous avons expérimentalement observé que le positionnement des câbles dans les lignes de champ de l'aimant impacte le niveau de bruit sur le signal RMN.

Nous avons observé expérimentalement que les spectres sont moins bruités quand le câble *in situ* est plaqué le long de l'aimant en suivant un des pieds (Figure 16). Pour une même cellule LA_259 avec la SOL5 et la bobine en selle de cheval, placée dans le centre magnétique, nous avons acquis deux spectres *in situ* dans les mêmes conditions. En plaquant le câble HDMI® le long de la paroi du spectromètre, nous observons alors clairement l'atténuation du bruit sur les spectres (Figure 17) (avec une apodisation exponentielle de seulement 10 Hz).

En passant le câble par le haut de l'aimant sans précaution, il semblerait que nous augmentons la surface de la boucle de masse, implémentant alors un bruit plus important sur les spectres. En plaquant le câble contre la paroi de l'aimant, nous réduisons la surface de la boucle inductive captant les perturbations RF, et donc nous réduisons le bruit parasite sur notre signal.

Figure 16 : Photos du spectromètre avec le câble in situ positionné pour optimiser le niveau de bruit des spectres.

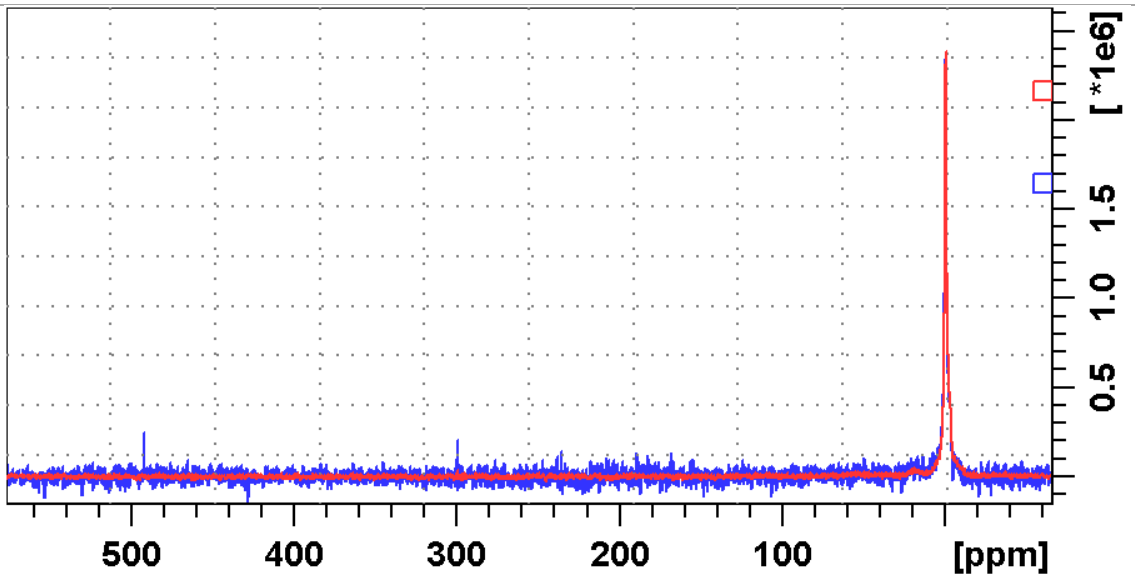


Figure 17 : Exemple du niveau de bruit pour un montage (a) non optimisé, (b) optimisé pour la cellule LA_259 avec le montage SOL5 – selle de cheval.

3. 6. Le boîtier : une connexion câble *in situ* – filtre – galvanostat efficace et pratique

Pour limiter les problèmes à la jonction câble in situ-filtre-galvanostat et avec l'éclairage de l'équipe d'électroniciens du laboratoire, nous avons développé un boîtier faisant office de cage de Faraday, dans lequel la connexion est faite entre le câble *in situ* 4, le filtre 5 et le câble du galvanostat 6 (jonctions **B** et **C**, Figure 7). En plus de cet objectif, cela nous permet d'avoir un boîtier de connexion unique, facile d'accès et versatile (nous pouvons changer de configuration électrochimique presque instantanément et adapter facilement à un montage 2 ou 3 électrodes).

3. 6. 1. La cage de Faraday : présentation et explications

La cage de Faraday est très commune dans la vie courante, quelques exemples plus ou moins efficace : la voiture, le micro-ondes, les montres antimagnétiques.

La cage de Faraday (de Michael Faraday, célèbre physicien) est une enceinte en aluminium reliée à la terre pour garder son potentiel fixe, la rendant étanche aux perturbations électriques. Elle permet également le blindage des perturbations électromagnétiques, dont l'efficacité est dépendante de la fréquence de la perturbation, de la conductivité et de la perméabilité magnétique du matériau (aluminium ici).

Physiquement parlant, elle répond à la loi de Coulomb, donnant en électrostatique :

$$E(r) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} * e_r \qquad (1)$$

Avec E : le champ électrique ; Q la charge ; r le rayon ; ϵ_0 la permittivité du vide ; e_r le rayon unitaire.

Les perçages de la cage se doivent de répondre à une relation pour ne pas perdre l'efficacité totale de la cage : généralement, les trous sont inférieurs à 1/10 de la longueur d'onde, c'est-à-dire à 4 m pour la fréquence du ^{7}Li ici utilisée (77 MHz).

$$f = \frac{c}{\lambda} \qquad (2)$$

Avec f la fréquence ; c la célérité ; λ la longueur d'onde du signal.

La cage de Faraday est donc une enceinte blindée permettant à son contenu de ressentir un champ électrique nul. L'intérieur ne subit pas les changements de champ électrique ou électromagnétique externe, les charges du matériau de la cage se répartissant pour compenser les différences de potentiel.

Si les charges sont à l'intérieur de la cage, une mise à la terre de ce boîtier permet alors de ne pas perturber le champ extérieur.

3. 6. 2. Notre boîtier de connexion, aka cage de Faraday

Le boîtier utilisé (Figure 18) est un boîtier blindé en fonte d'aluminium de dimensions 201.7x121.2x55.3 mm, qui a été usiné pour notre application.

Un connecteur passe-paroi HDMI® femelle (Figure 19) permet de connecter le câble *in situ* 4 par l'extérieur. La mise à la terre est maintenue grâce à la tresse du câble, directement liée par l'extérieur de la prise HDMI®, par l'intermédiaire du connecteur passe-paroi au boîtier. Nous déposons un matériau isolant (papier cartonné) sur le fond de la boîte pour limiter le risque de court-circuit par inadvertance.

Figure 18 : Photo du boîtier utilisé comme base pour notre système de cage de Faraday.

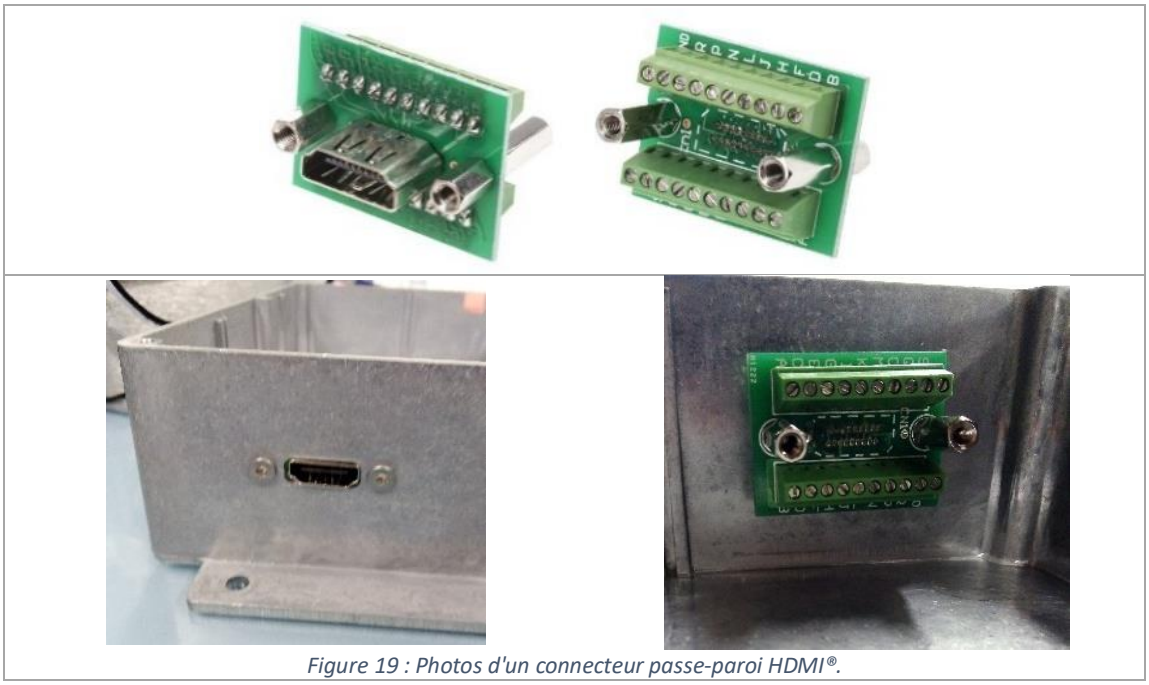


Figure 19 : Photos d'un connecteur passe-paroi HDMI®.

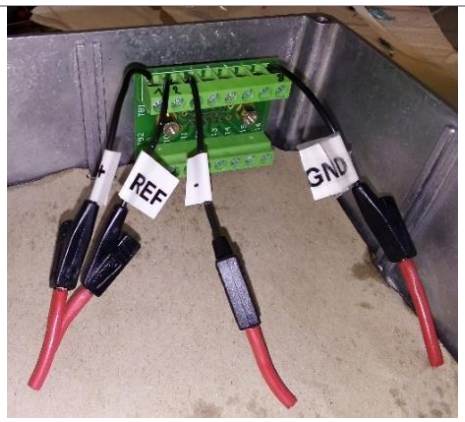


Figure 20 : Photo des fils connectés au connecteur passe-paroi HDMI®.

En connaissant les broches utilisées, nous connectons au passe-paroi des fils (Figure 20) avec embouts à fiches bananes 2 mm pour les quatre connectiques possibles : l'électrode négative (« - »), la positive (« + »), la référence (« REF ») et la tresse blindée (« GND »).

Avec un adaptateur banane-BNC, nous connectons ensuite les filtres passe-bas 5 selon la configuration qui nous intéresse (jonction **B**, Figure 7). Dans le cas d'un montage à 2 électrodes, nous choisissons délibérément de faire passer la positive dans l'âme et la connectique de la tresse et la négative (connectées ensemble) par l'extérieur du filtre.

Nous avons observé expérimentalement que le filtre ne transmet pas correctement le bruit à la terre. Mettre en contact l'extérieur du connecteur BNC du filtre avec la boîte (qui est connectée à la tresse, et donc à la terre) nous permet alors d'évacuer ce bruit, que nous avons détecté sur les spectres RMN (Figure 22).

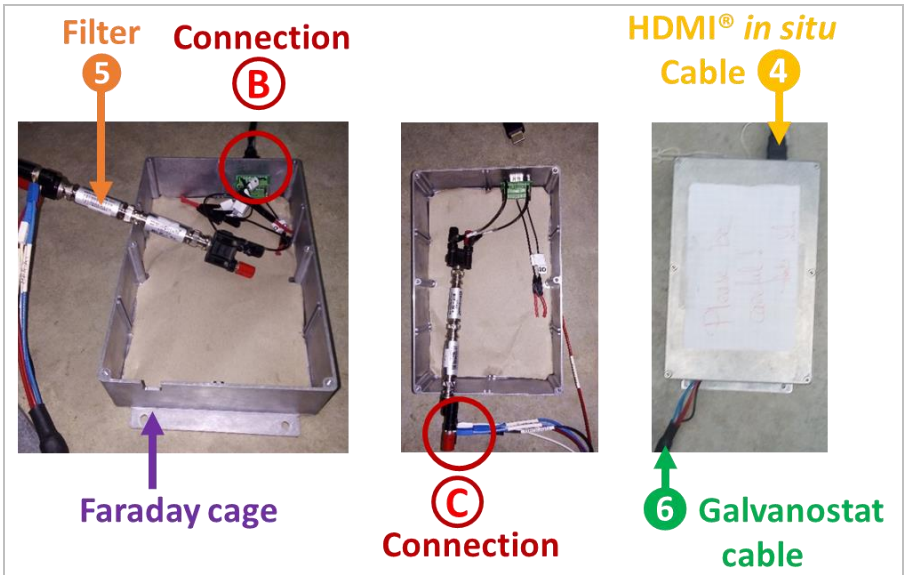


Figure 21 : Photos des connectiques dans le boîtier avec mise à la terre des filtres. (a) et (b) deux exemples lors des essais avec boîtier ouvert ; (c) configuration finale (boîtier fermé) avec connectique externe BNC du filtre en contact de la paroi.

Expérimentalement, nous n'avons observé qu'une légère différence dans les niveaux de bruit entre le boîtier ouvert et fermé. Le paramètre le plus important étant le contact entre la connectique externe BNC du filtre et le boîtier, soit la mise à la terre (Figure 21).

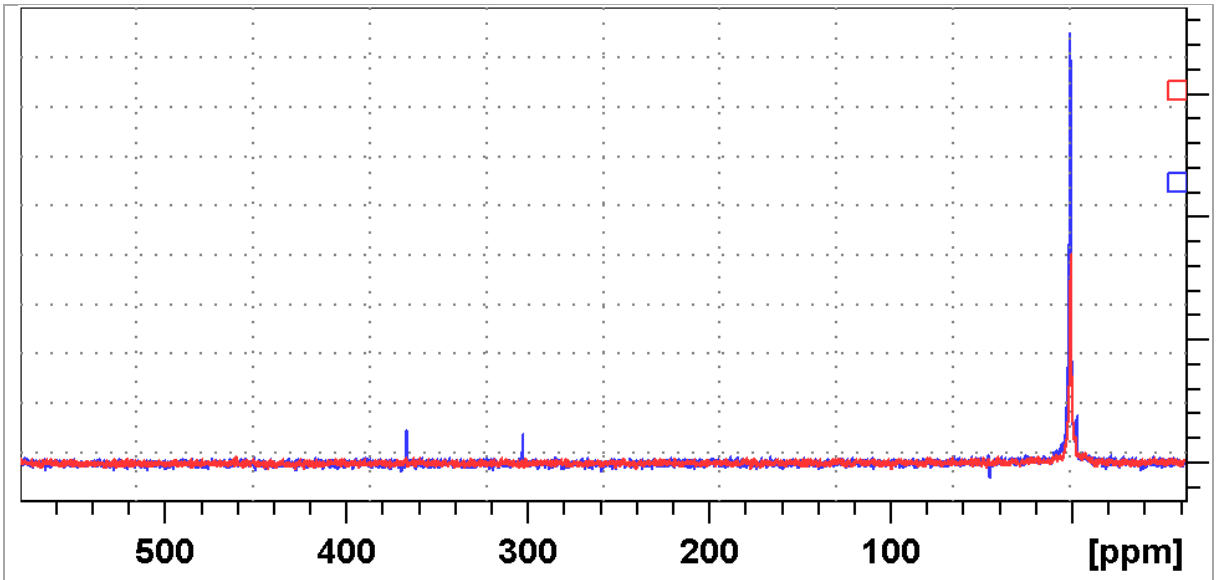


Figure 22 : Exemple de spectres pour une même cellule en RMN in situ : en rouge, le spectre pour une cellule non connectée au galvanostat ; en bleu, le spectre pour une cellule connectée avec mise à la terre de la négative, cage de Faraday et filtres passe-bas.

4. Le développement d'un montage *in situ* à 3 électrodes

Le critère électrochimique habituellement utilisé pour détecter le phénomène de dépôt de lithium métallique est le passage du potentiel de l'électrode négative en dessous de 0 V (potentiel redox Li^+/Li), grâce à un montage à 3 électrodes. Cependant des études précédentes à Renault indiquent que leur réalisation est un vrai challenge pour obtenir des résultats reproductibles. Dans cette partie, nous présentons les progrès réalisés pour permettre, à terme, des mesures RMN ^7Li *operando* à 3 électrodes. Le but ultime est de combiner les critères de détection du dépôt de lithium par RMN avec celui, plus classique, provenant du potentiel de l'électrode négative. Les modifications sont effectuées en prenant garde de bien garantir un passage facile entre le montage à 2 ou à 3 électrodes.

4. 1. Le principe des cellules à 3 électrodes

Le montage à 3 électrodes ajoute une troisième électrode, dite de référence, à la cellule complète et permet de mesurer précisément le potentiel de chaque électrode (Figure 23) plutôt que de suivre l'évolution de la tension de cellule (Figure 24)[11]. En effet, dans ce type de montage le courant circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Aucun courant ne circule dans l'électrode de référence, son potentiel restant donc stable.

Pour les cellules électrochimiques Li-ion, le lithium métal est généralement utilisé comme troisième électrode. Ce n'est pas une électrode de référence à proprement parler car son potentiel varie au cours des charges et décharges (paragraphe 4. 3), mais cela permet de suivre indépendamment le potentiel de chaque électrode, et de le rapporter directement à celui du couple Li^+/Li.

Ce dispositif est particulièrement intéressant dans le cadre d'une étude du dépôt de lithium puisque cela permet alors d'observer le comportement du potentiel de l'électrode négative au cours de la charge, et d'observer s'il chute sous 0 V vs Li^+/Li, seuil thermodynamique pour le dépôt de lithium métallique sur le graphite.[12]

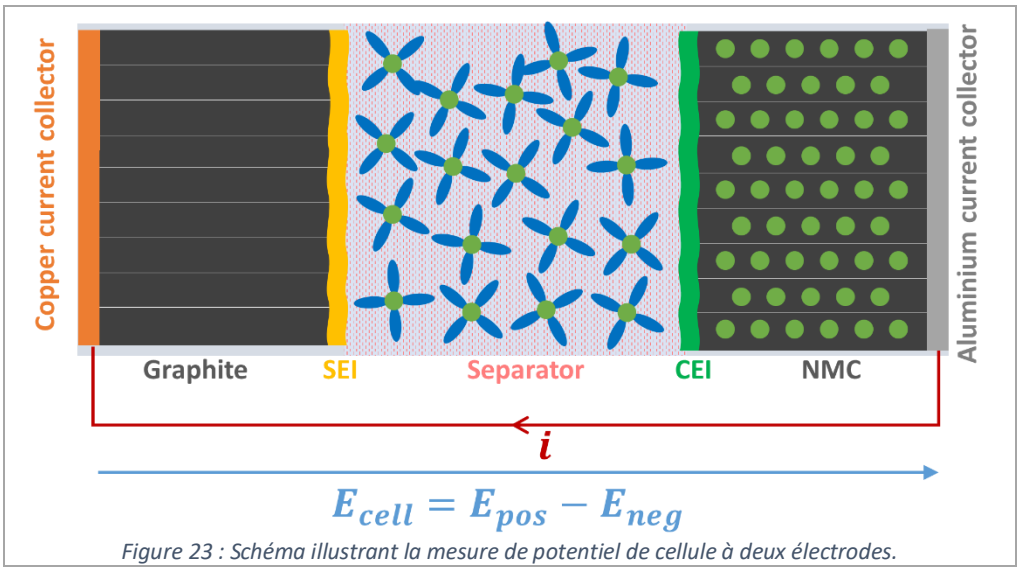


Figure 23 : Schéma illustrant la mesure de potentiel de cellule à deux électrodes.

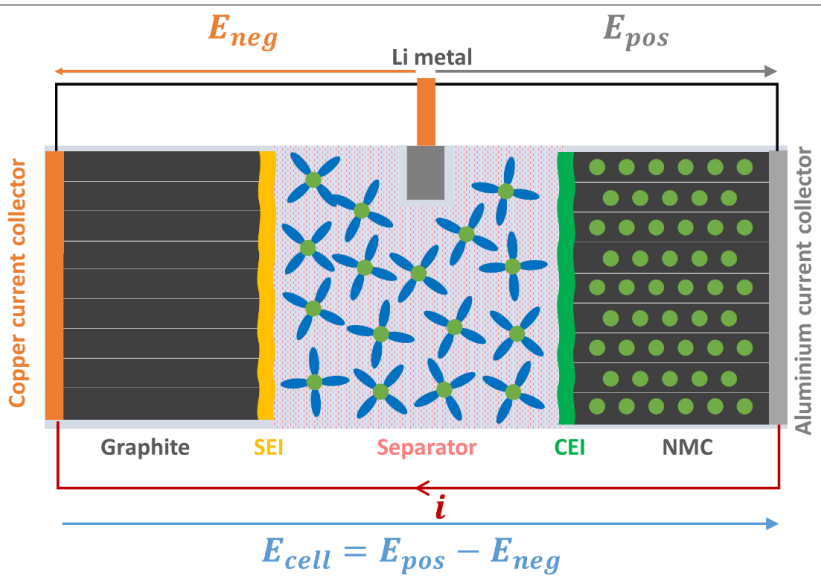


Figure 24 : Schéma illustrant la mesure des potentiels dans une cellule à trois électrodes.

Avec E_{ref} : le potentiel de l'électrode de référence ;

E_+ : le potentiel de l'électrode positive ;

E_- : le potentiel de l'électrode négative ;

E_{Pos} : la différence de potentiel entre l'électrode positive et la référence, soit $E_{pos} = E_+ - E_{ref}$;

E_{Neg} : la différence de potentiel entre l'électrode négative et la référence, soit $E_{Neg} = E_- - E_{ref}$;

E_{Cell} : la tension de cellule, soit $E_{cell} = E_{Pos} - E_{Neg} = E_+ - E_-$;

i : courant circulant dans le circuit externe.

4. 2. La différence de potentiels par rapport à l'électrode de référence

En électrochimie, l'utilisation d'une électrode de référence se base sur la stabilité du maintien du potentiel d'équilibre du couple redox de référence. Cela se fait en gardant constantes les concentrations des espèces chimiques à l'interface électrode/électrolyte, répondant à la loi de Nernst :

Pour le demi-couple redox : $Ox + n \cdot e^- \rightarrow Red$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (3)$$

Avec E : le potentiel de l'électrode de référence, exprimé en volt (V) ;

E^0 : le potentiel standard du couple redox, exprimé en volt (V) ;

R : la constante des gaz parfaits, exprimée en joule par mole par kelvin ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) ;

T : la température absolue, exprimée en kelvin (K) ;

n : le nombre d'électrons échangés lors de la demi-réaction ;

F : la constante de Faraday, exprimée en coulomb par mole ($C \cdot mol^{-1}$) ;

a_{ox},a_{red} : les activités chimiques de l'oxydant et du réducteur du couple redox.

4. 3. Les couples redox de référence dans la littérature

Bien qu'elle soit utilisée en laboratoire, l'électrode de référence n'est pas implantée dans les cellules commerciales, notamment pour des raisons de sécurité et de performance des cellules.

Les cellules commerciales (notamment destinées aux véhicules électriques) sont beaucoup plus imposantes que les cellules de laboratoire. Se posent alors de multiples questions à propos de l'électrode de référence :

- Où doit-on placer l'électrode de référence ?
- Comment la placer dans une cellule multicouche (prismatique) ?
- Faut-il mettre plusieurs références à des emplacements différents ?
- Réagit-elle avec les matériaux à proximité ?
- La mesure est-elle fiable ?

Ajouter une référence à une cellule complète peut être source de perturbation au sein du dispositif électrochimique, notamment si l'électrode interagit (ou pire, réagit) avec le milieu.

Une électrode de référence classique est généralement isolée dans un contenant et reliée au système par un capillaire ou un fritté en tant que pont salin, permettant l'échange d'anions ou de cations communs. Cela permet de minimiser les potentiels de jonction liquide, dus à la différence de composition ou de concentration entre deux solutions, mais également les contaminations de l'électrolyte de la cellule.[13]

Idéalement, il faut utiliser un couple rédox qui contient des ions extérieurs aux réactions d'oxydoréduction de la batterie. Cela permet de ne pas avoir d'ions communs avec ceux échangés dans la réaction à étudier, évitant tout risque d'interaction ou de réaction chimique parasites, pouvant modifier les concentrations ioniques.

Le rôle d'une électrode de référence est de mesurer le potentiel de l'électrode de travail. Il faut donc que le potentiel de l'électrode de référence soit stable pour avoir des mesures fiables.

Le couple Li^+/Li n'est pas une référence idéale, notamment parce que la concentration en ions lithium varie. Cependant, le pouvoir réducteur du lithium métal comparé aux autres matériaux en fait l'électrode de référence la plus communément utilisée avec le LFP, qui a un plateau de potentiel particulièrement stable. De nombreux matériaux ont été utilisés pour l'application batterie Li-ion, dont des exemples sont cités ci-dessous.

4. 3. 1. Le lithium métal : le couple Li^+/Li

Le lithium métal est la référence la plus largement utilisée[11], bien qu'il ne soit pas la référence idéale. En effet, des réactions de l'électrode de référence en lithium métallique ont été observées faisant varier son potentiel[14]. La nature de la couche passivante du métal est dépendante de l'électrolyte utilisé[15,16], rendant les comparaisons d'un système à l'autre questionnables.

4. 3. 2. Les alliages métalliques au lithium

En alternative au lithium métallique, des couples Li^+/alliages ont été testés en tant qu'électrode de référence, tels que Li-Al, Li-Au, Li-Sn et Li-Bi. Ces couples redox ont des potentiels relativement stables (0,1 - 0,8 V vs Li^+/Li) pendant plusieurs semaines. Pour une utilisation de plusieurs mois, ils ont besoin d'être re-lithiés pour stabiliser leur composition chimique, et donc leur potentiel, ce qui est un inconvénient majeur pour les applications commerciales. De plus, la formation de l'alliage est

dépendante des paramètres utilisés lors de leur formation (température, amplitude du courant, temps de charge).[11]

Par exemple, Abraham et al[17] ont fait des cellules NCA/Graphite avec une électrode de référence Li-Sn pour mesurer l'impédance. Bien que la référence soit stable à température ambiante, ils ont observé une dérive du potentiel à partir de 55°C.

4. 3. 3. Les matériaux d'intercalation partiellement lithiés

Une autre alternative est l'utilisation d'électrodes formées de matériaux d'insertion partiellement lithiés. Les matériaux choisis possèdent un large plateau dans leur courbe de potentiel. Ainsi, face à de petits changements de la composition chimique du matériau lors du cyclage, le potentiel de l'électrode reste stable, même face à de fortes perturbations de courant, puisque le matériau partiellement lithié se comporte comme une électrode non polarisable.

L'inconvénient de ces matériaux est la nécessité, avant utilisation, de les dé-lithier entièrement puis de les re-lithier partiellement pour les placer sur le plateau.[14] De plus, le matériau de référence peut être altéré par une oxydation ou réduction parasite issue de l'électrode de travail lors du fonctionnement.

Il est possible d'utiliser le couple redox du phosphate de fer lithié ($FePO_4/LiFePO_4$) qui a la particularité d'avoir un large plateau stable pour un potentiel de ≈ 3,4 V vs Li^+/Li (Figure 25)[11,18]. Le couple redox titanate de lithium ($Li_4Ti_5O_{12}/Li_7Ti_5O_{12}$)[19] est également utilisé, avec un large plateau à un potentiel de ≈ 1,5 V vs Li^+/Li.

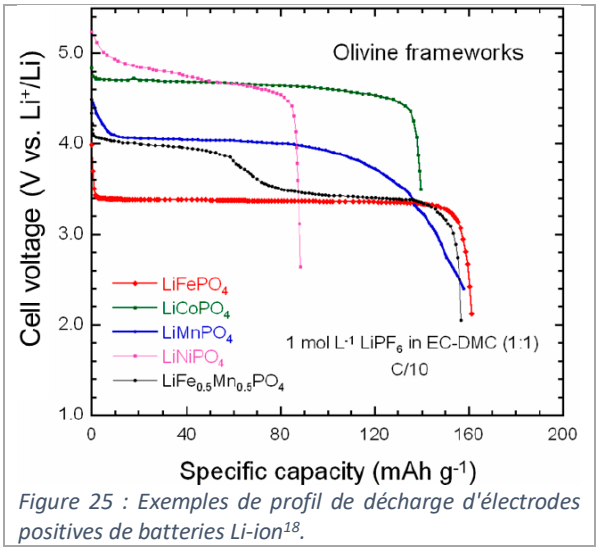


Figure 25 : Exemples de profil de décharge d'électrodes positives de batteries Li-ion[18].

4. 4. L'emplacement de l'électrode de référence selon la géométrie dans la littérature

Le choix de l'emplacement de l'électrode de référence n'est pas anodin, car il peut y avoir des phénomènes d'écrantage. Une densité de courant non uniforme peut entrainer des gradients de potentiel au sein de l'électrolyte ce qui conduit à une mesure biaisée de l'électrode de référence.[11]

Ci-dessous, quelques exemples de cellules Li-ion à trois électrodes, issus de la littérature.

4. 4. 1. La cellule cylindrique

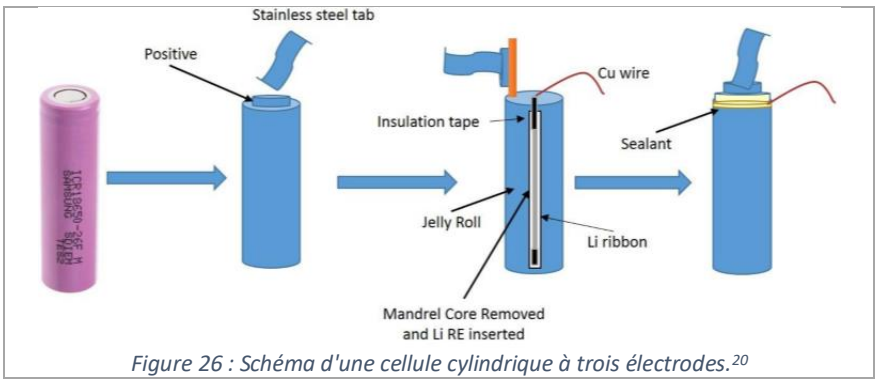


Figure 26 : Schéma d'une cellule cylindrique à trois électrodes.[20]

Somerville et al[20] ont rajouté une électrode de référence (lithium métal enroulé sur un fil de cuivre) à une cellule commerciale de type 18650, NMC/Graphite. L'insertion de la référence cause une légère dégradation de la cellule, impactant l'évolution de la capacité lors du cyclage, comparé à la cellule à 2 électrodes.

4. 4. 2. Le *pouch cell*

An et al[21] ont rajouté une feuille de lithium en tant qu'électrode de référence à une cellule NMC532/Graphite à un séparateur (Figure 27). Ils ont observé une augmentation de la résistance de cellule comparé aux cellules à 2 électrodes. Ils ont lié cette augmentation à la résistance de l'électrolyte, due au gradient de concentration, montrant l'importance de la position de la référence.

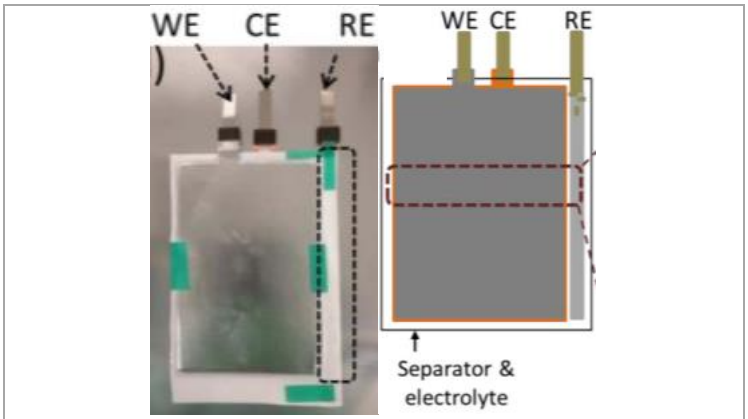


Figure 27 : Photo (à gauche) et schéma d'un pouch cell à trois électrodes.[21]

McTurk et al[22] ont utilisé des *pouch cells* commerciaux NMC/Graphite qu'ils ont modifiés (Figure 28). Ils ont proposé, quant à eux, deux alternatives pour l'introduction de la référence de lithium. La première consiste en une feuille de lithium en U, ils scellent le tout dans un nouveau *pouch cell* en aluminium. La seconde est composée d'un fil de cuivre recouvert d'un dépôt de lithium, l'étanchéité est assurée par de la résine époxy.

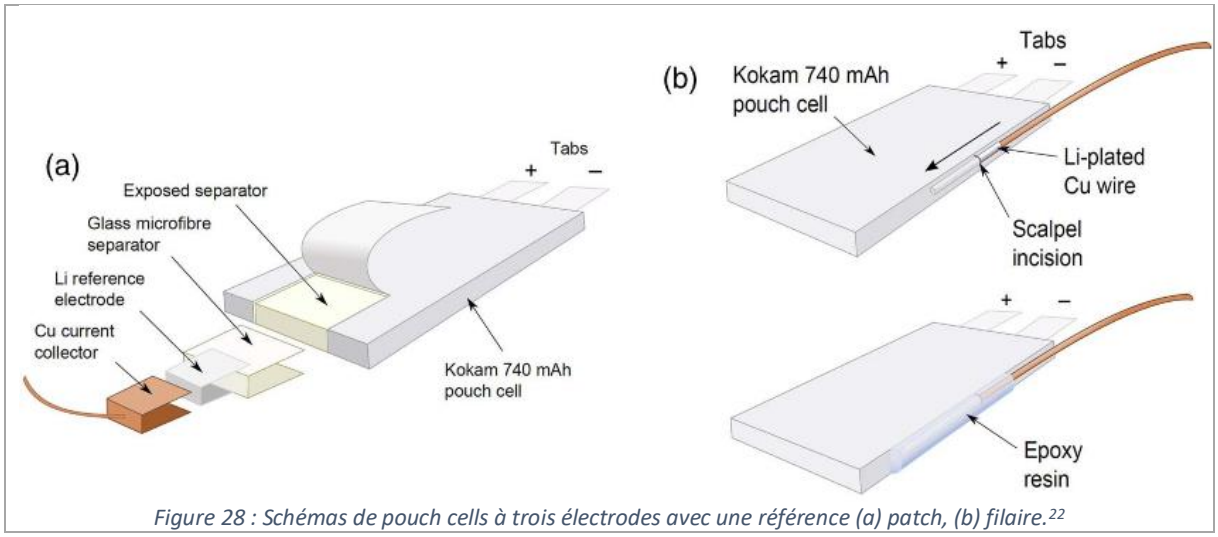


Figure 28 : Schémas de pouch cells à trois électrodes avec une référence (a) patch, (b) filaire.[22]

4. 4. 3. La pile bouton

Juarez-Robles et al[23] ont développé une pile bouton à trois électrodes pour des mesures d'impédance. Ils ont utilisé une cellule LCO/graphite à laquelle ils ont rajouté du LTO prélithié au préalable face à du

lithium métal. Ils viennent positionner l'électrode de référence au milieu de la cellule, entre deux séparateurs. Le fil en cuivre sert de collecteur de courant à l'électrode de référence et il est coincé lors de la fermeture du contenant, l'étanchéité étant assuré par de la résine époxy et le court-circuit est évité avec un petit morceau de séparateur.

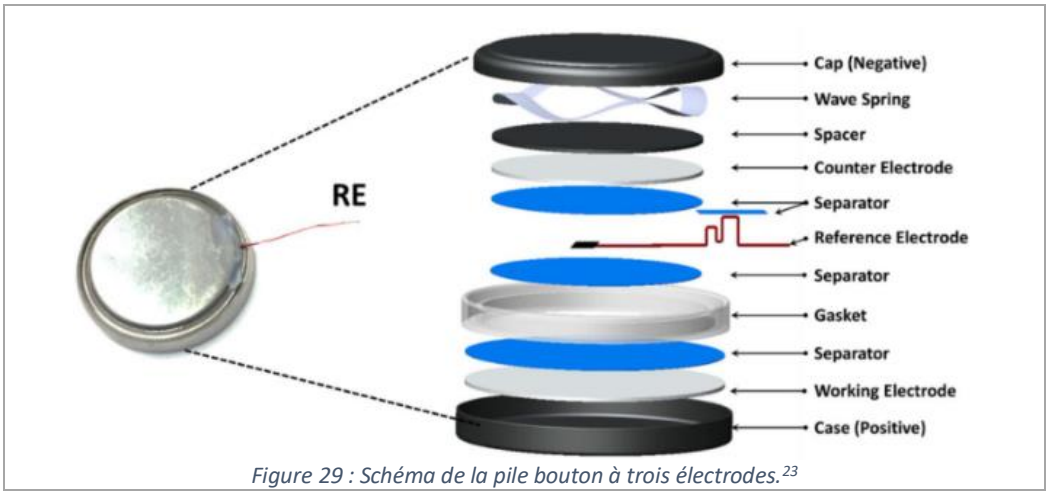


Figure 29 : Schéma de la pile bouton à trois électrodes.[23]

4. 4. 4. La cellule Swagelok® en forme de T

Ce design utilise une cellule Swagelok® en acier inoxydable en forme de T à trois électrodes[24]. La troisième électrode en lithium métallique vient se glisser entre les deux électrodes, il faut alors deux séparateurs pour éviter tout court-circuit (Figure 30).

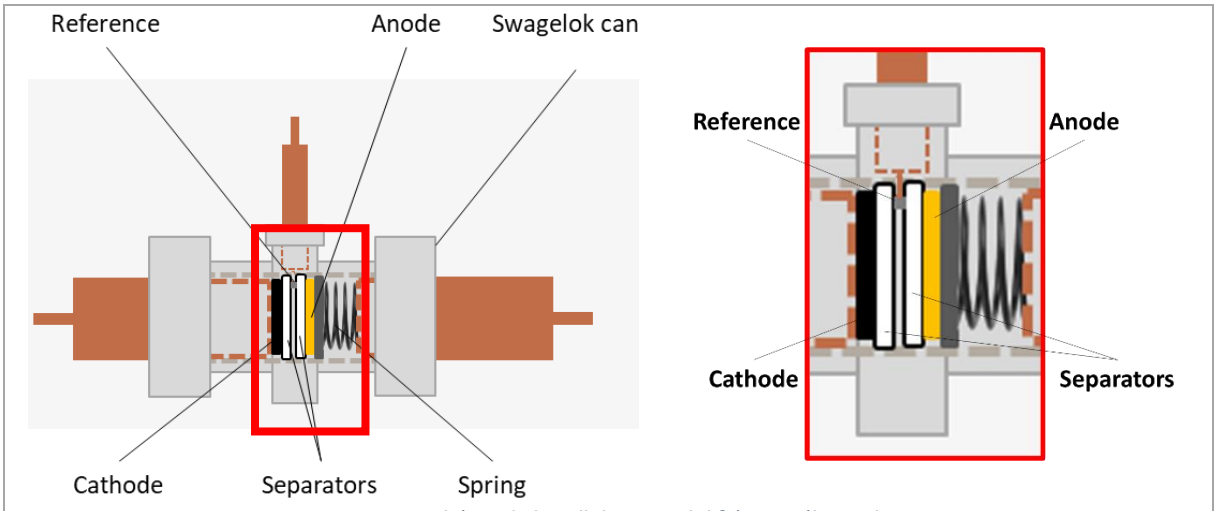


Figure 30 : Schéma de la cellule Swagelok® à trois électrodes.

La Figure 31a,b présente des cycles effectués avec cette cellule sur le lot B, NMC/Graphite, avec une électrode de référence en lithium métal. Les mêmes essais sur le lot A2 n'ont pas été très concluants, mettant en lumière les difficultés à positionner de façon reproductible l'électrode de référence (Figure 31c,d).

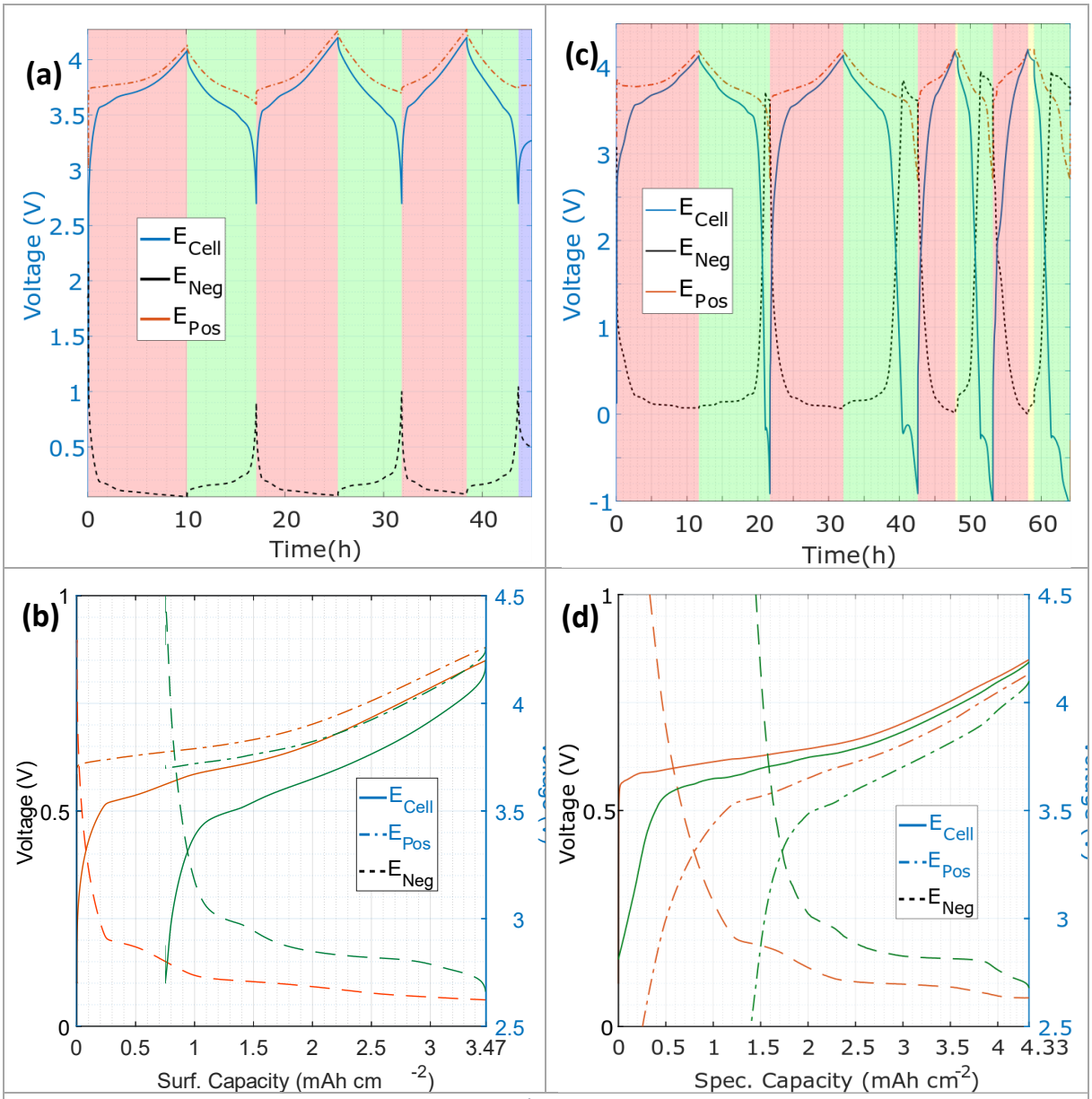


Figure 31 : Exemples de cycles électrochimiques sur NMC/Graphitepour la Swagelok® 3 électrodes. (a) les trois premiers cycles à C/10 avec les électrodes du lot B (cellule LA_009), (b) focus sur le cycle 2 de (a) ; (c) les quatre cycles de formation avec les électrodes du lot A1 (cellule LA_062), (d) focus sur le cycle 2 de (c), avec la charge en rouge et la décharge en vert.

4. 5. La modification de la cellule Kel-F RMN

Nous avons modifié la cellule Kel-F RMN initiale pour faire un montage fonctionnel pour une mesure à 3 électrodes par RMN *operando*.

L'ajout d'une troisième électrode nécessite d'ajouter un fil supplémentaire pour la mesure de son potentiel par le galvanostat. Dans l'état actuel du montage, le câble coaxial *in situ* n'est constitué que d'une âme et d'une tresse, et ne peut donc contrôler que deux électrodes. Nous avons résolu ce point avec un changement des câbles de connexion entre le galvanostat et la cellule Kel-F RMN (cf. paragraphe 3).

L'objectif est maintenant d'ajouter une électrode de référence à la cellule Kel-F RMN.

4. 5. 1. Les contraintes géométriques

Cette cellule a de petites dimensions : diamètre intérieur de la cellule de 6 mm, diamètre extérieur de 1 cm. Ajouter une troisième électrode est donc un challenge (Figure 32).

Nous ne pouvions pas mettre la troisième électrode dans la même configuration que la Swagelok® présentée plus tôt[24]. En effet, les parois de la cellule sont trop fines pour y faire passer un fil, et les dimensions ne laissent aucun espace libre entre la cellule et la paroi de la bobine RF (Figure 33).

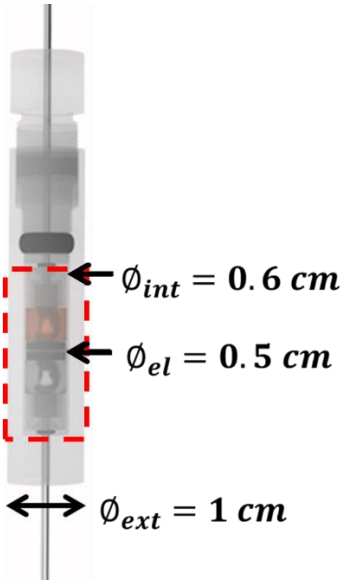


Figure 32 : Schéma des dimensions de la cellule Kel-F RMN, avec zone de détection RMN (en rouge).

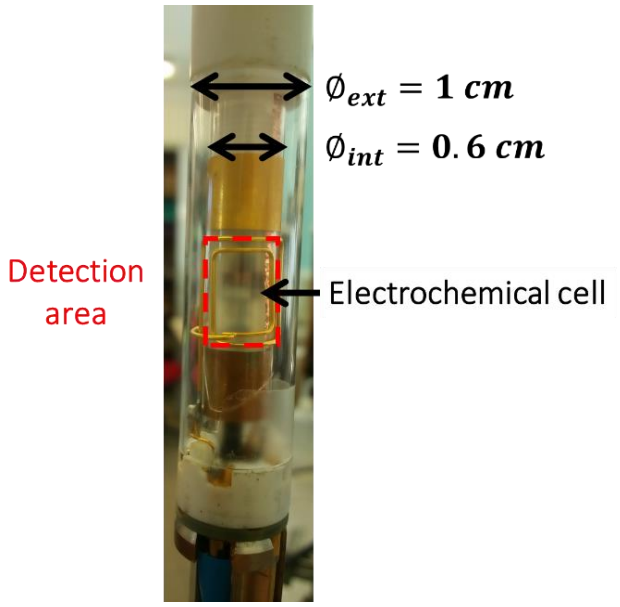


Figure 33 : Photo de la cellule Kel-F RMN dans la bobine en selle de cheval avec les dimensions et la zone de détection (en rouge).

4. 5. 2. Les contraintes pour l'emplacement de l'électrode de référence

Viennent s'ajouter à cela les contraintes liées à la caractérisation RMN pour l'emplacement de l'électrode de référence. Nous nous intéressons à la RMN du lithium-7, et plus précisément au signal du lithium métallique. Si l'électrode de référence en lithium métal était dans la zone de détection, le pic correspondant sur le spectre masquerait le signal très faible du lithium déposé sur le graphite, malgré un léger décalage d'environ 30 ppm (cf. Chapitre 2. Paragraphe 4.2.1), ce qui résulterait en une dégradation de la limite de détection.

4. 5. 3. Le design final : la cellule Kel-F RMN à 3 électrodes

Nous sommes arrivés à un compromis où la troisième électrode est placée juste en-dessous d'une électrode de travail. Nous avons percé une nouvelle ouverture dans le fond de la cellule pour insérer un fil de cuivre de diamètre 0,7 mm (Figure 34). Ce perçage de diamètre 0,8 mm, a été réalisé de façon à déboucher le long de la paroi intérieure de la cellule.

Pour une bonne conductivité, nous avons choisi d'utiliser un collecteur en cuivre comme support du lithium métal. Malheureusement, l'adhésion du lithium métal sur le cuivre n'est pas triviale. Nous avons donc trouvé une alternative d'ordre mécanique : nous venons encastrer par pression le lithium métallique dans un creux du fil en cuivre formé par pliage (Figure 35).

Une fois ce fil inséré dans la cellule, pour garder l'étanchéité[22,23], nous appliquons une résine époxy bi-composants SADER® afin de couvrir le trou dans le corps de cellule (Figure 36). Pour un séchage

optimal, nous laissons reposer une nuit avant assemblage de la cellule (puisque la boîte à gants est sous atmosphère d'argon, nous avons observé un séchage plus long que les trois minutes annoncées à l'air). Nous avons testé le cyclage de la cellule en boîte à gants, puis hors atmosphère contrôlée (Figure 37), validant le design au vu des bonnes performances hors BAG.

Nous retrouvons les mêmes tendances que pour la cellule à deux électrodes, même si l'on peut observer une tension de cellule légèrement différente. La cellule a cyclé sur les 2 premiers cycles et présente une capacité expérimentale de 2,51 mAh·cm^{-2}. Elle se rapproche des performances des cellules ayant le moins bien cyclées.

Figure 34 : Schéma de la cellule à 3 électrodes.

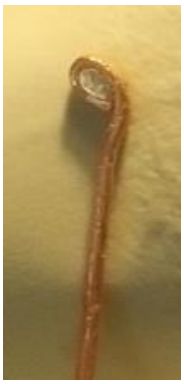


Figure 35 : Li métal encastré sur un fil de cuivre.

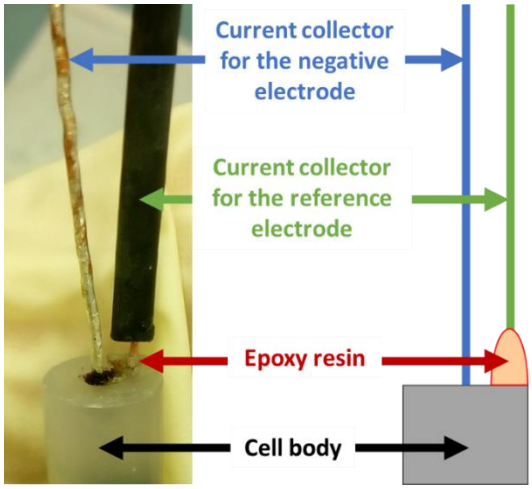


Figure 36 : Photo et schéma de la résine époxy permettant l'étanchéité au niveau du collecteur de l'électrode de référence.

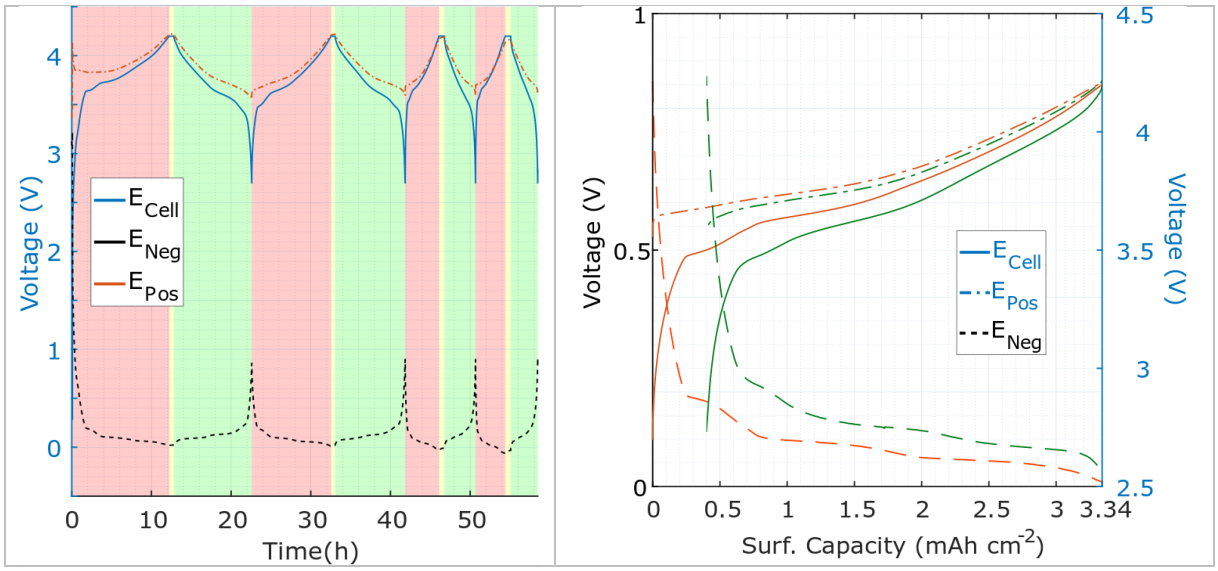


Figure 37 : Exemple de cycles électrochimiques NMC/Graphite pour la cellule Kel-F RMN à 3 électrodes hors BAG. (a) les quatre cycles de formation avec les électrodes du lot A2 (cellule LA_146), (b) focus sur le cycle 2 de (a).

4. 6. Le montage RMN *operando* à 3 électrodes

Maintenant que nous avons la cellule à trois électrodes est réalisée. Il nous faut adapter le circuit électrique pour avoir trois chemins électriques parallèles, un pour chaque électrode. Il nous faut alors modifier la connectique de la cellule électrochimique 1 au câble *in situ* 4 (jonction **A**, Figure 7),

ainsi que la sortie du câble HDMI® *in situ* 4 en direction du galvanostat (jonction **B**, Figure 7). Il faudra adapter également le système de filtres 5.

Par contre la bobine et la sonde ne sont pas modifiées, puisque la géométrie de la cellule n'est pas impactée.

4. 6. 1. La connexion de la cellule Kel-F au câble *in situ* : adaptation aux 3 électrodes

Nous modifions la connectique (jonction **A**, Figure 7) de la cellule électrochimique 1 au câble *in situ* 4 dans la sonde RMN pour l'adapter à la cellule trois électrodes. Nous utilisons alors trois paires de fils torsadés du câble.

Le montage à 3 électrodes utilise 4 conducteurs : 3 fils doublement blindés pour chacune des électrodes et la tresse globale pour la mise à la terre du dispositif. Quant au montage à 2 électrodes, il utilise 3 conducteurs : 2 fils doublement blindés, un pour l'électrode positive et un second pour l'électrode négative connecté à la tresse globale au plus près de la cellule.

Nous avons usiné une pièce en Kel-F® afin de servir de support à la cellule en bout du tube de laiton et permettre la connexion aux trois fils (Figure 39). Le support Kel-F® contient un connecteur SMA (« *Subminiature version A* ») femelle permettant d'insérer le collecteur négatif de la cellule Kel-F RMN directement, et d'assurer un bon contact sans soudure ou sertissage. Les deux autres fils sont blindés par leur tresse en aluminium et protégés par une gaine plastique, ainsi que par le tube en laiton.

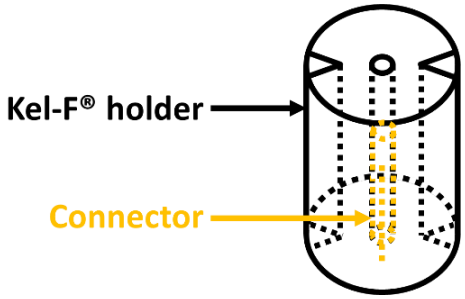


Figure 38 : Schéma du support en Kel-F® (en noir) avec le connecteur SMA femelle (en jaune).

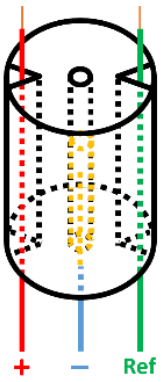


Figure 39 : Schéma du passage des fils dans le support pour une cellule à trois électrodes.

Nous faisons les connectiques nécessaires par brasure à l'étain. L'isolation entre les fils ainsi qu'avec les fils non utilisés est assurée par la pose de gaines thermo-rétractables diélectriques (Figure 42). La tresse globale est en contact avec le tube en laiton. Ce tube étant lui-même en contact avec les parties métalliques de la sonde, il se retrouvera à la terre du spectromètre.

Pour conclure, la Figure 42 présente les configurations pour un montage à 3 électrodes, en Figure 43 pour un montage à 2 électrodes.

Figure 40 : Photo de la connectique pour le montage à 2 électrodes avec les gaines thermo-rétractables pour l'isolation.

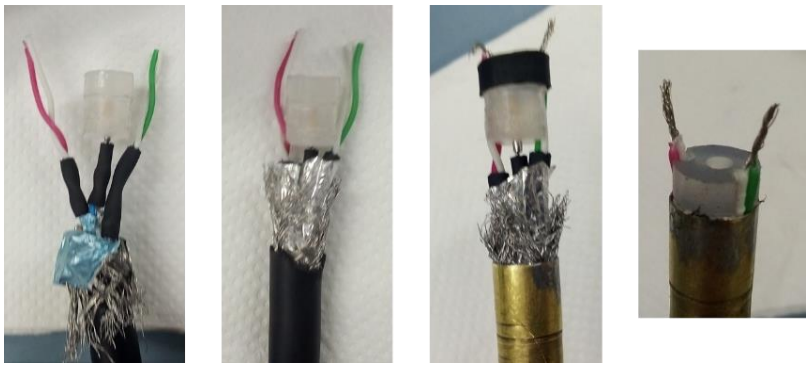


Figure 41 : Photos d'une connectique pour montage à 3 électrodes avec la tresse globale en contact direct avec le tube en laiton traversant la sonde RMN.

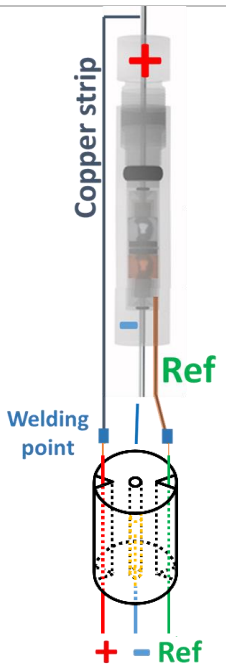


Figure 42 : Schéma et photo du support et de la connexion de la cellule 3 électrodes, avec mise à la terre de la tresse en contact par l'intérieur du tube en laiton.

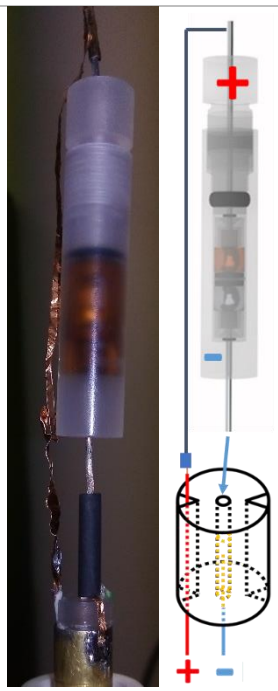


Figure 43 : Schéma et photo du support et de la connexion de la cellule 2 électrodes, avec mise à la terre de la négative en la connectant au tube en laiton.

4. 6. 2. La sortie du câble *in situ* vers le galvanostat : adaptation au montage à 3 électrodes

Nous modifions la connectique type HDMI (jonction **B**, Figure 7) du câble *in situ* 4 (cf. paragraphe 3. 5. 1), pour l'adapter au montage à trois électrodes.

Pour un montage à 3 électrodes (Figure 44), l'électrode positive correspondant au fil rouge a pour sortie la broche n°1, l'électrode négative correspondant au fil bleu la broche n°14, l'électrode de référence correspondant au fil vert la broche n°10.

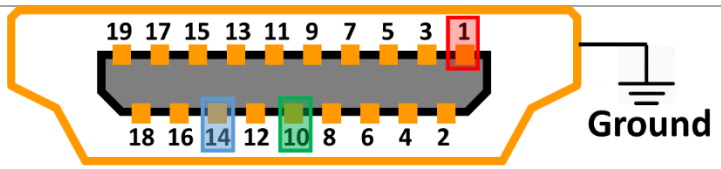


Figure 44 : Schéma d'un connecteur femelle d'un câble HDMI, avec les broches utilisées pour le montage à 3 électrodes : en rouge l'électrode positive, en bleu l'électrode négative, en vert l'électrode de référence et mise à la terre par la tresse.

4. 6. 3. La connexion au galvanostat

Ici deux problématiques apparaissent : comment connecter la sortie du câble HDMI à 3 conducteurs du DB25 en maintenant la mise à la terre pour le blindage et comment utiliser le filtre qui ne permet de transmettre qu'un seul signal en maintenant la continuité de la mise à la terre. Cela est rendu possible grâce au boîtier permettant d'effectuer la connexion au DB25 et de maintenir une mise à la terre pour les 3 conducteurs – positive, négative et référence.

En ce qui concerne le reste de la connexion au câble du galvanostat 6, puisque nous gardons le câble originel de la machine, il suffit de brancher les fiches bananes du câble 6 aux sorties correspondantes sur les filtres 5 (jonction **C**, Figure 7).

5. Le développement d'un montage *in situ* pour les basses températures

Pour pouvoir descendre à basses températures, il faut un système de refroidissement pour le montage *in situ*. Un système de contrôle de température existe déjà sur les sondes RMN : un *dewar* traverse la sonde et permet d'apporter un flux de gaz froid au plus près de l'échantillon (l'azote dans notre cas), avec une petite résistance de chauffe et un thermocouple pour la mesure et la régulation. Nous utilisons une unité de refroidissement, ou BCU (« *Bruker Cooling Unit I* »), permettant une sortie de gaz à -40 °C. Ainsi, la gamme de température accessible est de -40°C (azote gazeux réfrigéré) à +80°C (azote gazeux à l'ambiante ; réchauffé par résistance de chauffe).

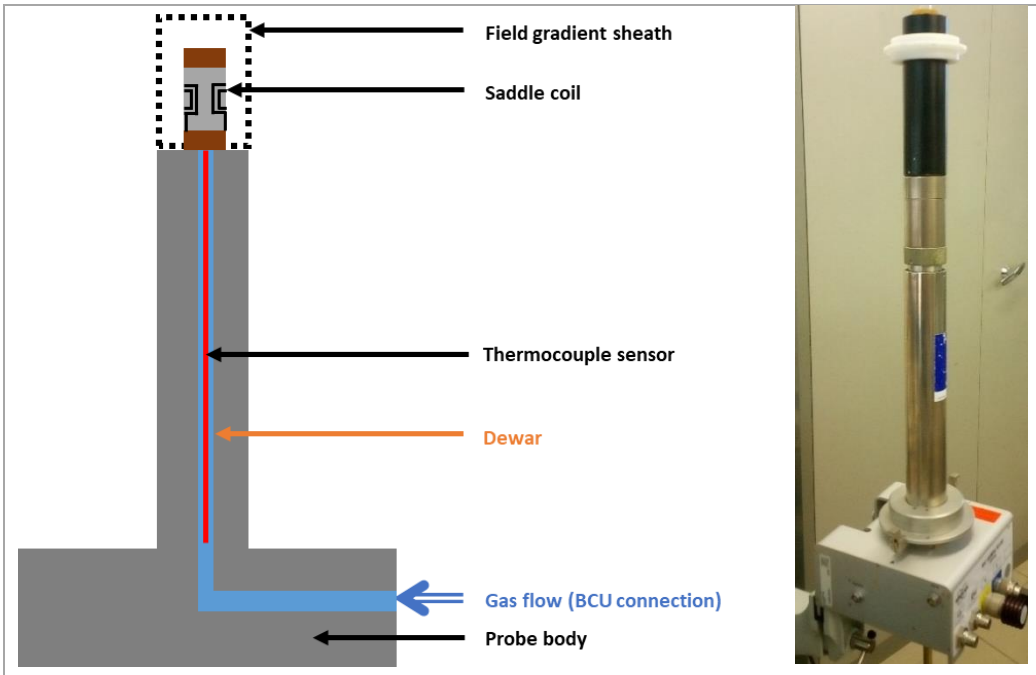


Figure 45 : Schéma et photo de la sonde de diffusion et sa bobine en selle de cheval.

5. 1. Le choix de la sonde

Nous avons deux sondes « diffusion » au laboratoire. Sur la première sonde diffusion (dite modifiée) utilisée pour l'*in situ*, le *dewar* (en orange sur la Figure 45) a été ôté afin de laisser place au câble pour l'électrochimie. La deuxième sonde diffusion (dite commerciale), possède un *dewar*, permettant les expériences à température contrôlée.

Si nous gardons le *dewar*, nous devons passer le câble électrique reliant la cellule au galvanostat par le haut de l'aimant RMN (manque de place).

5. 1. 1. La sonde diffusion commerciale : pour l'imagerie et la température

Comme mentionné en Chapitre 2. Paragraphe 3.1, ces sondes sont commercialisées avec un fourreau de gradient, permettant de faire des mesures de diffusion ou d'imagerie. Ainsi, le blindage de la zone de l'échantillon est effectué par ce fourreau, qui est installé même s'il n'est pas utilisé. Ce fourreau contient une bobine pour la création de PFG (gradients de champ pulsés) et est refroidie par un circuit d'eau réfrigérée. Refroidir en parallèle l'échantillon pour des basses températures peut être problématique et engendrer la cristallisation de l'eau dans le gradient, ce qui endommagerait le dispositif.

Une alternative a été d'ôter le gradient de champ de la sonde diffusion modifiée afin de le substituer ultérieurement par une pièce dimensionnée sur mesure permettant la basse température. Pour cela nous avons effectué des spectres RMN *in situ* avec et sans le fourreau de gradient de champ.

Nous avons fait le test sur une pastille de lithium métallique de diamètre 8 mm et d'épaisseur 440 µm dans un tube (Figure 46) ainsi que sur une cellule complète RMN *in situ* (LA_066, Figure 47). L'accord est fortement influencé par l'absence du gradient, mais reste possible. Nous ne voyons pas de différence majeure sur le spectre, au contraire le signal augmente, par la modification de l'accord de sonde.

L'inconvénient majeur induit par l'absence du fourreau est que le quartz protégeant la bobine de la déformation, très fragile, n'est plus protégé ni guidé. Malgré les précautions prises, nous déplorons une casse du quartz lors de la désinstallation du montage, le fourreau de gradient n'étant plus là pour guider la tête de sonde.

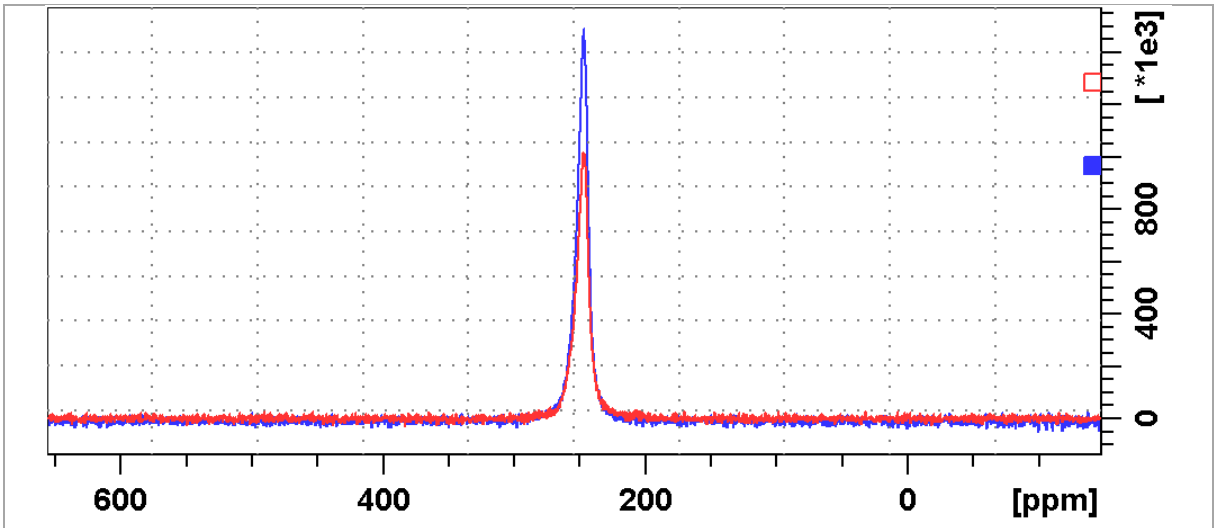


Figure 46 : Exemple de spectres pour une pastille de lithium métallique dans un tube RMN avec la sonde diffusion modifiée et sa bobine en selle de cheval : en rouge, avec le fourreau de gradient de champ ; en bleu, sans le fourreau de gradient de champ.

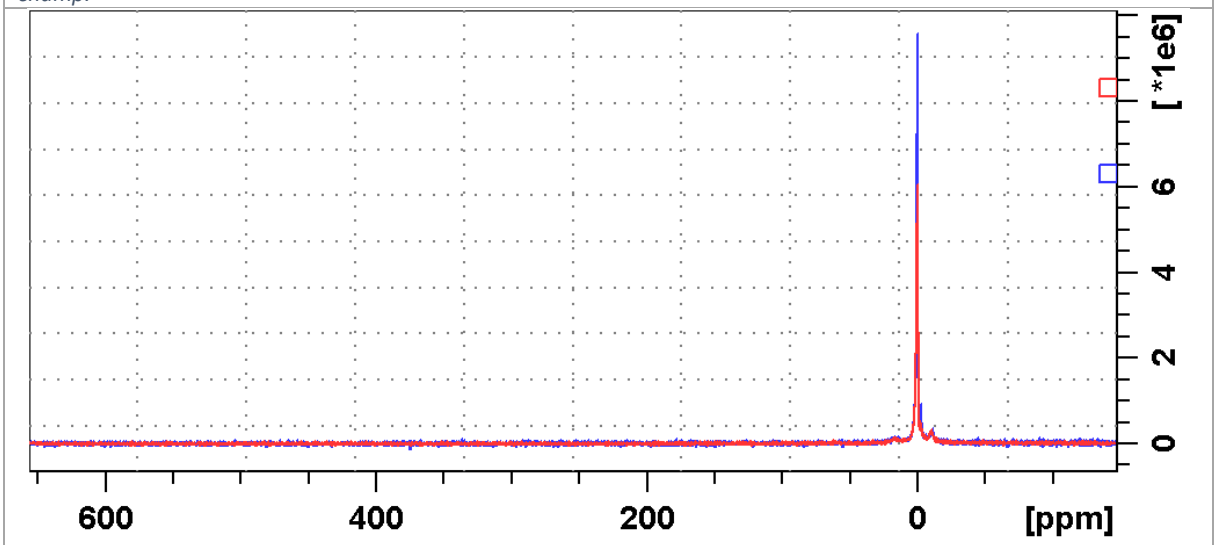


Figure 47 : Exemple de spectres pour une même cellule en RMN in situ non connectée au galvanostat avec la sonde diffusion modifiée et sa bobine en selle de cheval : en rouge, avec le fourreau de gradient de champ ; en bleu, sans le fourreau.

5. 1. 2. La sonde SOL5 : pour la basse température

En alternative plus viable, il existe des sondes robustes pouvant descendre à très basses (ou hautes) températures, mais sans possibilité de faire de l'imagerie, ce qui pour nous n'est pas le but premier. Nous utilisons dans notre cas (Figure 48 et Figure 49) une sonde Bruker statique monocanal SOL5, ancêtre de l'actuelle Bruker Wideline SB, conçue pour un aimant 9 T avec plusieurs bobines solénoïdes de diamètre 5 mm, d'où l'appellation SOL5 (la Figure 49 montre la bobine 9,5 tours) et plusieurs condensateurs permettant de couvrir toute la gamme de fréquence des noyaux RMN (6 MHz - 200 MHz).

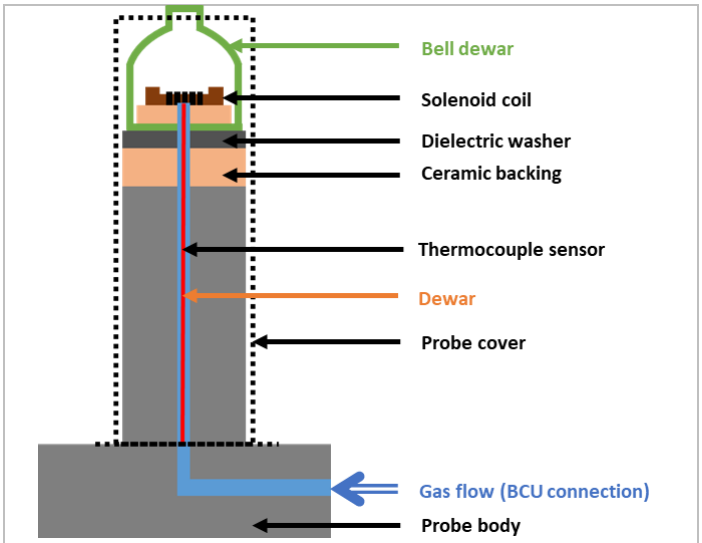


Figure 48 : Schéma de la sonde SOL5 et sa bobine solénoïde.

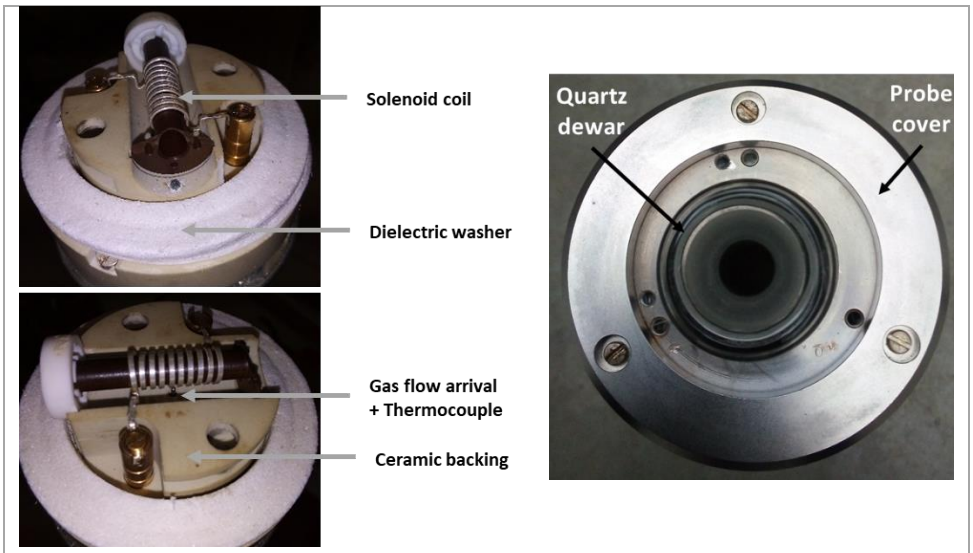


Figure 49 : (à gauche) Photos de la bobine solénoïde de la sonde SOL5 ; (à droite) vue du dessus de la sonde SOL5 avec le capot.

Ces sondes sont dotées d'un petit *dewar* en forme de cloche (en vert sur la Figure 48) au-dessus de l'échantillon, qui crée une chambre à basse (ou haute) température bien isolée du reste de la sonde pour éviter de refroidir/chauffer trop les shims de l'aimant RMN.

Nous allons présenter les modifications du montage dans le paragraphe suivant pour le rendre compatible aux expériences *operando,* en s'inspirant du design de Grey et al[25].

5. 2. Les *pouch cells* RMN : modifications pour expériences *operando* (sonde SOL5)

Afin d'améliorer la résolution temporelle de nos spectres, nous devons gagner en sensibilité pour la RMN. Nous avons donc exploré les possibilités avec une cellule de type *pouch cell* avec un design similaire à celui du commerce. Cela permet d'avoir une surface d'échantillon beaucoup plus importante que les cellules Kel-F RMN (type swagelok), même si drastiquement réduit par rapport au commerce.

5. 2. 1. Une nouvelle cellule : le *pouch cell* RMN

Les dimensions du *pouch cell* RMN (1) ont été optimisées selon l'espace disponible dans la tête de sonde (3) et la bobine utilisée (2). Nos *pouch cells* réalisés au laboratoire ont des électrodes rectangulaires de dimensions 15 mm x 30 mm (Figure 50 et Figure 51), dimensions très réduites vis-à-vis des *pouch cells* commerciaux. Ils sont assemblés à l'air libre, puis séchés une nuit sous vide à 90°C, pour ensuite être introduits en boîte à gants pour l'activation et le scellage sous vide. Les *pouch cells* n'ont pas de système de pression inclus. Il faut alors utiliser des plaquettes associées à des pinces pour y remédier.

Nous avons dû nous affranchir de l'usuel emballage en aluminium puisque ce métal engendre l'atténuation, voire le blindage, du champ RF excitateur à l'intérieur. Cela réduit alors fortement le signal obtenu pour les matériaux situés à l'intérieur de la batterie, ce qui complique grandement la caractérisation.

Notre choix s'est alors tourné vers les plastiques à barrière[26,27] ayant une bonne imperméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène. Ces plastiques sont notamment présents dans le commerce sous forme de plastiques alimentaires, conçus pour retarder au maximum l'entrée de l'air afin de conserver les aliments sur de plus longues durées. Le produit ESCAL® de Mitsubishi Chemical Gas est particulièrement adapté à l'application souhaitée.

Un stage antérieur[28] à ces travaux, fruit d'une collaboration entre le Groupe Renault et le CEA de Grenoble, a été réalisé démontrant notamment l'efficacité du plastique alimentaire ESCAL® pour cette application. Du nom de Escal Neo Foil®, il s'agit d'un composé tri-couches pour une épaisseur totale de 115 µm : un film de polyéthylène en face intérieure, une couche de céramique et un film en polyéthylène téréphtalate (PET) en face extérieure. Lors de l'étude de ce matériau, un échantillon de lithium métallique a été thermoscellé dans un pochon d'ESCAL® avec thermoscellage de 1 cm sur chaque côté. Une observation par microscope optique pendant 90 h n'a montré qu'une très faible contamination de l'échantillon (faibles traces noirâtres). L'utilisation de sachets souples ESCAL® pour réaliser les batteries est donc appropriée à cette application, permet de limiter les réactions parasites dues à l'environnement (humidité, air), et est inerte face à l'électrolyte utilisé.

Figure 50 : Photo d'un pouch cell RMN.

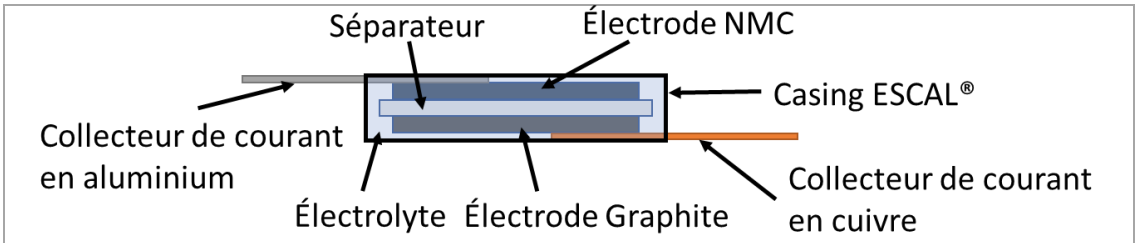


Figure 51 : Schéma de coupe d'un pouch cell RMN.

5. 2. 2. La bobine plate fait-maison

Développée simultanément au design du *pouch cell* RMN, la bobine plate (2) vient épouser la forme du *pouch cell* et permet d'optimiser les performances d'acquisition en RMN (meilleur facteur de remplissage). Les caractéristiques électriques de cette bobine doivent être à peu près égales à celle de la bobine initiale pour permettre un bon accord de la sonde. Dans la suite, nous détaillons comment la géométrie de la bobine a été choisie pour respecter ce critère.

Le canal d'une sonde RMN se comporte comme un circuit LC oscillant (avec une bobine et un condensateur en parallèle). Sa fréquence de résonance est notamment liée à l'inductance de la bobine :

$$\nu = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{LC}} \quad (4)$$

Avec ν la fréquence de résonnance, L l'inductance de la bobine RF, C la capacitance du circuit.

- *L'inductance de la bobine RF solénoïde*

Il est possible d'estimer l'inductance de la bobine, de façon simplifiée comme une série de boucles identiques conduisant le courant (Figure 52), ainsi[29] :

$$L \approx \frac{\mu_0 N^2 A}{l} \quad (5)$$

Avec μ_0 la permittivité du vide, N le nombre de spires, A l'aire de la section, l la longueur de la bobine.

Les paramètres de la bobine (spires, section, longueur) influent donc sur la fréquence délivrée.

Soit dans le cas de la bobine solénoïde originelle de diamètre 5 mm, longueur 1 cm et 9,5 tours (Figure 49) dimensionnée par le constructeur, nous avons une inductance estimée : $L \approx 222{,}68\ nH$.

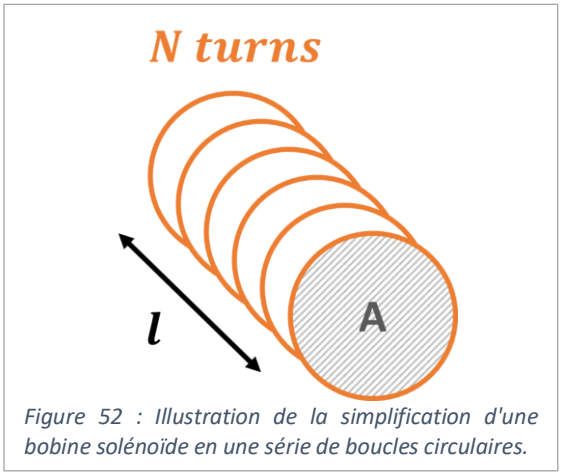


Figure 52 : Illustration de la simplification d'une bobine solénoïde en une série de boucles circulaires.

- *Les dimensions de la bobine RF plate et son inductance*

Pour délivrer la même fréquence de résonance mais avec une bobine différente, il faut conserver la même inductance pour la bobine. De la même façon que pour la bobine solénoïde, mais avec une section rectangulaire (Figure 53), il est alors possible de lier l'inductance de la bobine rectangulaire à ses paramètres géométriques[29] et d'en déduire le nombre de tours estimé.

$$N \approx \sqrt{\frac{Ll}{\mu_0 hw}} \qquad (6)$$

Avec μ_0 la permittivité du vide, N le nombre de tours, h et w la hauteur et la largeur respectivement de la section, l la longueur de la bobine.

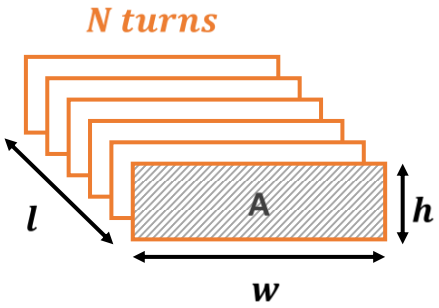


Figure 53 : Illustration de la simplification d'une bobine solénoïde en une série de boucles rectangulaires.

Nous avons dimensionné la largeur selon l'espace disponible dans la sonde en prenant en compte la présence du *dewar* en cloche et la hauteur selon les besoins pour la cellule. Nous avons donc une valeur fixée pour la section. Selon l'espace disponible, nous pouvons estimer la longueur de la bobine. Soit pour avoir la même inductance avec une bobine rectangulaire idéale de longueur 40 mm, largeur 30 mm et hauteur 5 mm, il faudrait environ 6,9 tours.

Après plusieurs essais, nous avons utilisé une bobine rectangulaire de 8,5 spires (Figure 54), en utilisant un fil de cuivre argenté de diamètre 0,8 mm, aux dimensions approximatives car faite manuellement et ajustée pour accorder la sonde : longueur 35 mm, largeur 29 mm et hauteur 6 mm.

Figure 54 : Photo de la bobine solénoïde plate avec un pouch cell RMN entre deux lamelles de verre et enrubanné de Téflon®.

5. 2. 3. Les connectiques *pouch cell* RMN – câble *in situ*

Avec ce nouveau design de cellule 1 et de bobine 2, la configuration n'est pas idéale pour les connexions électriques (jonction **A**) avec le câble *in situ* 4. La bobine étant solénoïde plate orientée horizontalement pour que le champ RF soit perpendiculaire à B_0 (Figure 55), nous avons un espace très restreint pour dimensionner les collecteurs.

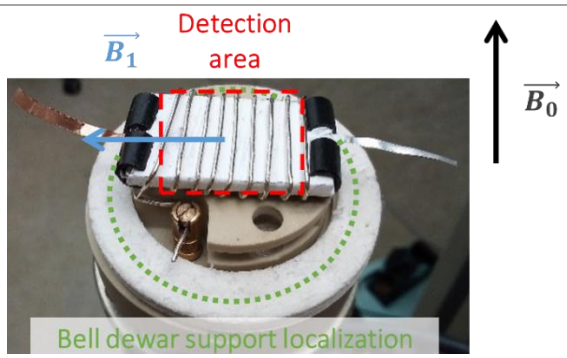


Figure 55 : Photo de la bobine solénoïde plate, illustration de sa zone de détection (tirets rouges), de l'orientation du champ RF émis B_1 (en bleu) et de l'emplacement où repose le bas du dewar en cloche (pointillés verts).

La présence du *dewar* en cloche permet d'isoler la cellule des parois métalliques du capot de la sonde. Malheureusement, en plus de nous contraindre géométriquement, le *pouch cell* RMN étant horizontalement positionné, nous sommes obligés de replier les collecteurs de courant vers le haut pour faire les connexions au câble *in situ*.

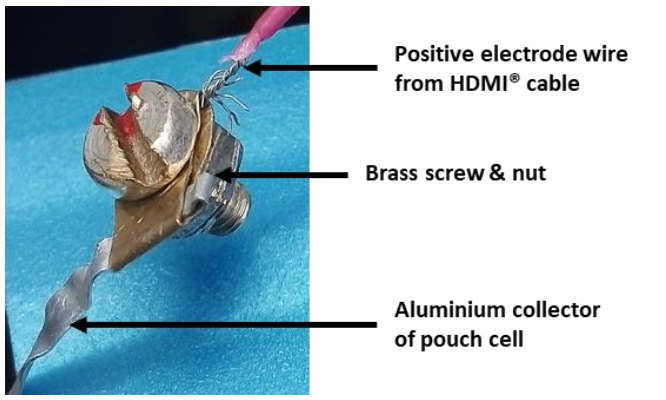


Figure 56 : Photo du système de connexion pour le collecteur en aluminium.

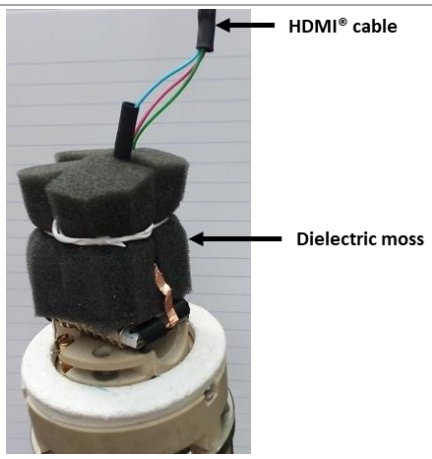


Figure 57 : Photo du montage avant fermeture du capot de la sonde.

Cela implique une proximité des collecteurs de courant avec la bobine, ce qui engendre un fort risque de court-circuit s'ils rentrent en contact. Nous avons utilisé des matériaux diélectriques pour isoler de la bobine (Figure 57). Puis nous avons utilisé un point de brasure pour connecter le fil correspondant à l'électrode négative et la tresse du câble *in situ* au collecteur en cuivre. Pour l'électrode positive, le collecteur étant en aluminium et comme nous n'avons pas de système de soudure par ultrason au laboratoire, nous avons utilisé une vis en laiton et un écrou (Figure 56), afin de faire un contact par pression mécanique.

5. 2. 4. L'usinage d'un « chapeau » pour le capot de sonde sur-mesure

La manipulation du câble pour l'électrochimie 4 lors de l'insertion de la sonde dans l'aimant RMN crée des efforts sur les connexions avec la cellule (jonction **A**), qui se déconnectent facilement, notamment au niveau de la brasure. Nous avons fait usiner une pièce venant se positionner sur le capot de la sonde pour immobiliser ce câble et permettre la manipulation de la sonde sans crainte. Nous appelons cette pièce « chapeau » (Figure 58), elle inclut notamment un presse-étoupe pour maintenir le câble. La base du support est percée de petites ouvertures afin d'assurer la sortie des gaz (flèches vertes dans la Figure 58).

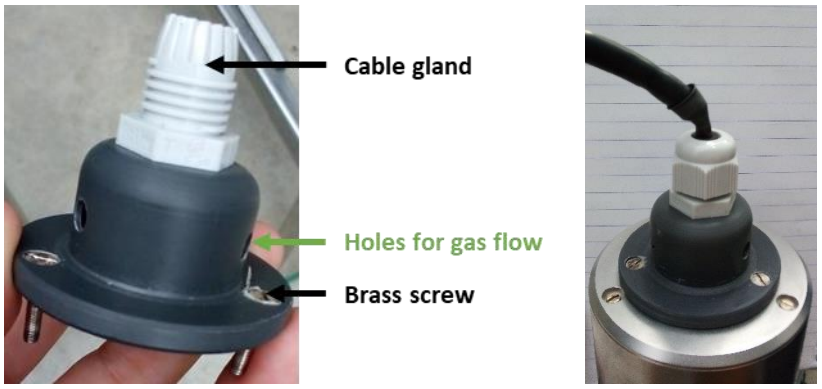


Figure 58 : (à gauche) Photo du "chapeau" seul, avec le presse-étoupe et les ouvertures pour le flux de gaz ; (à droite) Photo du "chapeau" en place sur le montage.

5. 2. 5. Le montage RMN bobine plate (*flat coil*) pour *pouch cells* RMN

Nous avons optimisé la cellule et le montage RMN pour une caractérisation RMN *operando* sur des *pouch cells*, avec création d'une cellule 1 et sa bobine 2 sur-mesure ainsi qu'une optimisation du système de connectiques au câble *in situ* 4 (jonction **A**). Cette première optimisation du montage est schématisée sur la Figure 59.

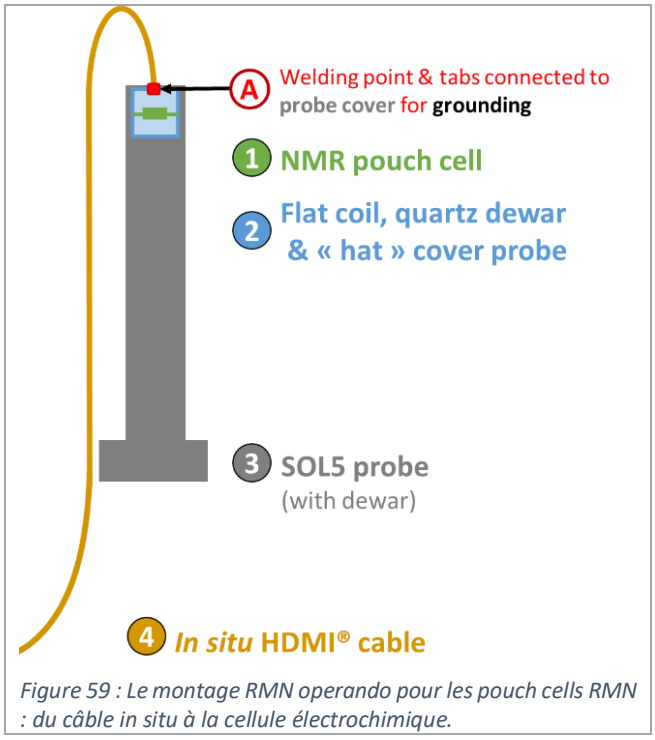


Figure 59 : Le montage RMN operando pour les pouch cells RMN : du câble in situ à la cellule électrochimique.

5. 2. 6. La limitation du montage : le couplage bobine RF/circuit électrique

Dans notre cas, l'impulsion électromagnétique de la bobine provoque l'induction d'un courant dans le circuit électrique, alors détectée par le galvanostat. Nous n'observons ce phénomène parasite que pour le montage avec les *pouch cells* RMN et la bobine plate. En effet le champ B_1 est fort dans la zone à l'extérieur des spires de la bobine solénoïde ou plate, ce qui implique que le couplage inductif est plus fort qu'avec une bobine selle de cheval[30].

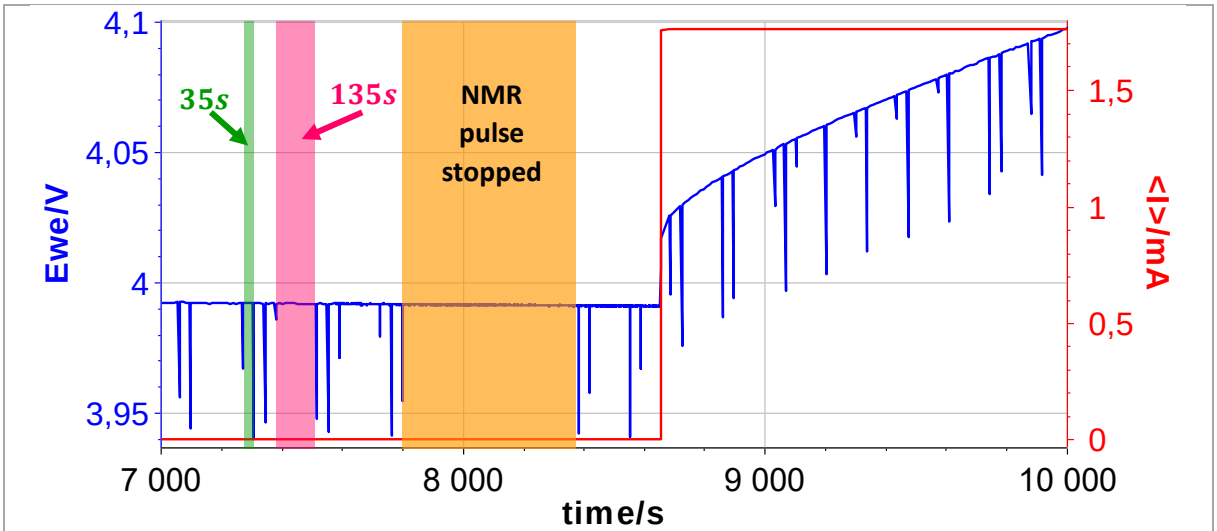


Figure 60 : Observation du phénomène d'induction sur le cyclage d'un pouch cell RMN (LA_222) lors d'une expérience RMN operando avec la sonde SOL5 et la bobine solénoïde plate.

La Figure 60 représente un test que nous avons effectué pour parvenir à cette conclusion. La durée sans fluctuations induites correspond à l'arrêt de l'acquisition RMN, et donc des impulsions.

La durée entre deux chutes de tension consécutives est d'environ 35 s, correspondant à la durée de deux scans (un scan dure environ 12,3 s). La résolution temporelle du galvanostat n'est peut-être pas suffisante pour enregistrer un point plus rapidement, et donc à chaque impulsion (chaque scan). La durée entre deux lots de fluctuations est d'environ 135 s (environ 2,5 min), ce qui est la durée entre deux spectres.

Pour s'affranchir de ce couplage, il faudrait mieux blinder les connectiques à proximité de la bobine.

5. 3. Les modifications pour expériences *operando* sur cellules Kel-F RMN (sonde SOL5)

La bobine solénoïde (diamètre intérieur : 5 mm) n'est pas compatible avec les cellules Kel-F RMN qui font 10 mm de diamètre extérieur. Comme expliqué précédemment, il serait très difficile de réduire le diamètre de la cellule Kel-F RMN. Pour pouvoir comparer avec nos expériences à température ambiante, nous avons donc décidé d'utiliser une bobine en selle de cheval similaire à celle utilisée pour la sonde diffusion, et avons réalisé un support adapté au corps de la sonde SOL5.

5. 3. 1. La bobine selle de cheval (*saddle coil*) et son support adapté

Nous utilisons la bobine selle de cheval (2) utilisée précédemment pour le montage *in situ* sur la sonde de diffusion. Le support a été usiné dans une pièce en plastique et dimensionné sur-mesure au laboratoire pour notre application pour venir se fixer sur le support préexistant en céramique.

La Figure 62 présente le support et les connectiques. Le support est fixé sur le réceptacle de bobine solénoïde, et il accueille la bobine selle de cheval qui se connecte à la RF par les câbles prévus pour la bobine solénoïde (flèches oranges sur la Figure 61). La bobine selle de cheval est une bobine en or prélevée sur une sonde développée pour les mesures à très haute température. La cellule se glisse dans la bobine de manière à ce que le cœur électrochimique soit situé au mieux au milieu de la bobine en selle de cheval.

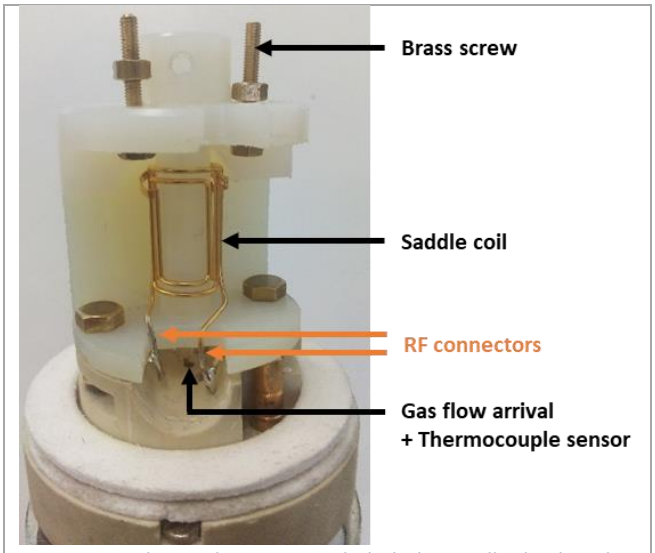


Figure 61 : Photos du montage de la bobine selle de cheval et son support, dans la sonde SOL5.

5. 3. 2. La connexion de la cellule au câble *in situ*

Nous avons alors adapté les connectiques de la cellule Kel-F RMN 1 au câble *in situ* 4 (jonction **A**).

Les électrodes sont connectées à des pièces conductrices amagnétiques (laiton) pour un bon contact avec le câble arrivant du galvanostat. Une coupe a été effectuée à la base du support pour laisser l'espace au flux de gaz permettant le refroidissement.

Les dimensions du *dewar* en cloche n'étant pas compatibles avec la hauteur de ce design modifié, nous avons utilisé un cylindre creux en Téflon pour limiter au maximum les transferts de chaleur/froid. Il faut cependant assurer un flux de gaz refroidisseur suffisant, d'où le perçage d'un trou sur le bord du support (flèches vertes sur la Figure 62).

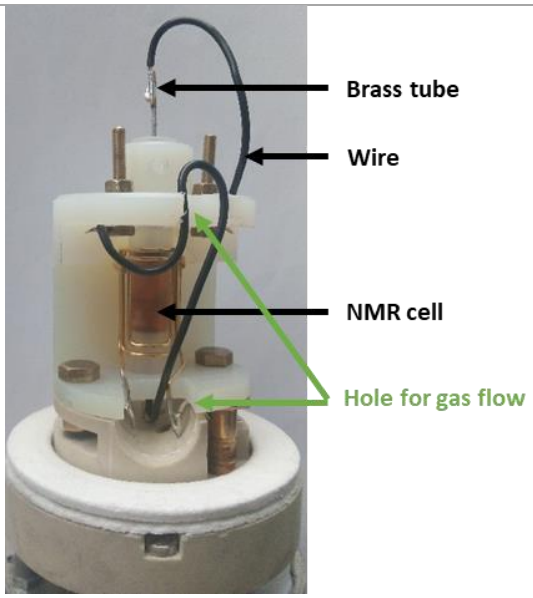


Figure 62 : Photos du montage pour une cellule Kel-F RMN avec la sonde SOL5 et la bobine selle de cheval. (à gauche) Bobine et son support ; (à droite) Positionnement d'une cellule et connectiques électriques.

Le capot de la sonde ❸ est ensuite positionné au-dessus du montage. La connectique de l'électrode négative est en contact avec le capot (à la masse) grâce à une languette en laiton avec les connectiques du câble *in situ* (Figure 64). A contrario, nous prévenons tout contact de la connectique de l'électrode positive avec le corps de sonde par un isolement électrique effectué au ruban de Teflon (Figure 63).

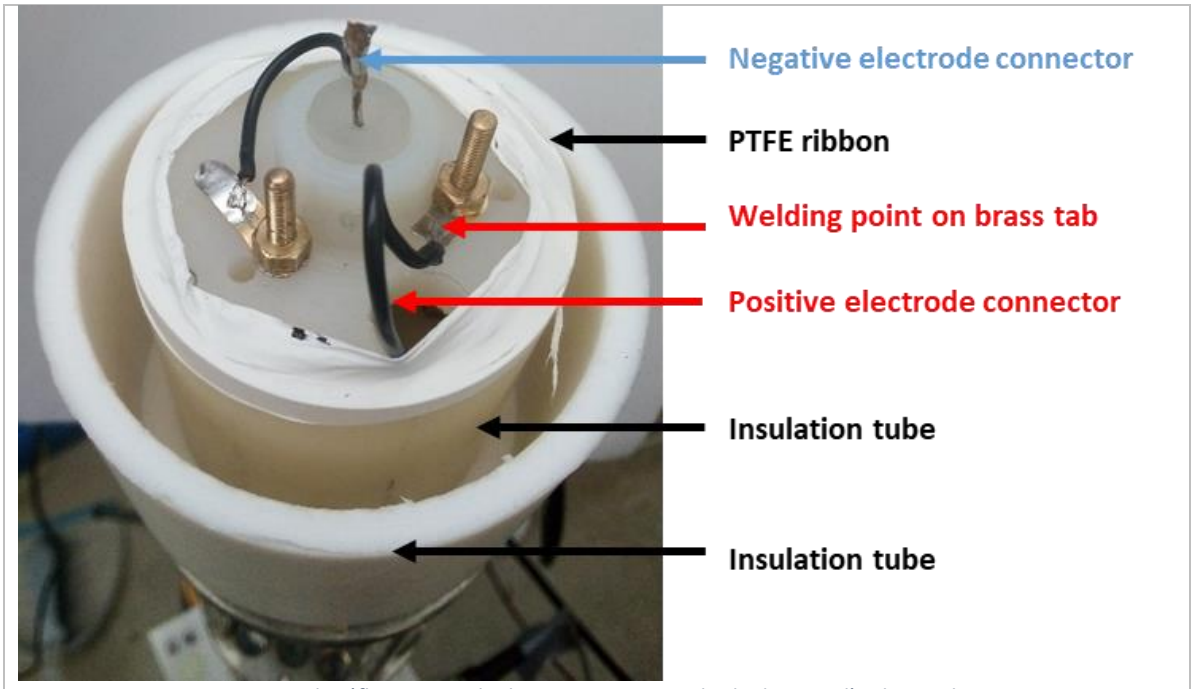


Figure 63 : Pose de téflon pour isoler la jointure et second cylindre pour l'isolation thermique.

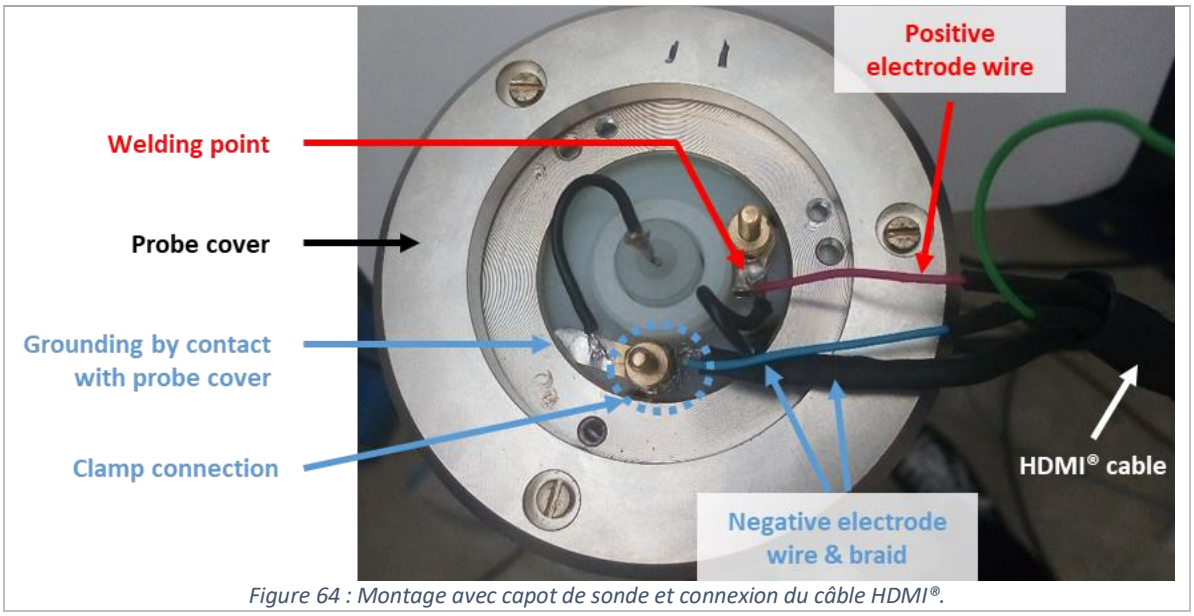


Figure 64 : Montage avec capot de sonde et connexion du câble HDMI®.

Nous venons souder le fil correspondant à l'électrode positive du câble *in situ* à la languette correspondante du nouveau support (en rouge sur la Figure 64). En ce qui concerne la tresse et le fil correspondant à la négative en provenance du câble *in situ*, ne pouvant souder, nous coinçons les fils entre deux écrous en laiton (en pointillé bleu sur la Figure 64).

5. 3. 3. L'importance du centre magnétique

Dans notre cas, nous utilisons une sonde dimensionnée pour un aimant 7 T. Cela pourrait être un premier souci mais les centres magnétiques des spectromètres 400 MHz et 200 MHz du laboratoire sont situées à la même distance, donc la distance entre le point d'ancrage de la sonde et le cœur de la bobine est la même.

En changeant la bobine solénoïde par la bobine plate, nous avons délibérément choisi de plaquer la bobine plate contre le support en céramique pour réduire au minimum le changement du centre de la bobine. Ce centre est légèrement surélevé (≈ 3 – 5 mm) mais rien de drastique sur l'homogénéité du champ magnétique au niveau de l'échantillon.

Par contre, en changeant la bobine solénoïde horizontale pour notre bobine en selle de cheval verticale, nous éloignons l'échantillon du centre magnétique de plusieurs centimètres. Nous avons utilisé un collier pour accrocher la sonde plus bas, et ainsi placer la bobine et l'échantillon au niveau du centre magnétique. Pour ce faire, il suffit d'observer en temps réel un signal et de bouger simultanément la sonde dans l'aimant pour repérer la position qui donne le signal le plus intense.

5. 3. 4. Le montage RMN SOL5 bobine selle de cheval pour cellule Kel-F RMN

Nous avons développé un montage RMN pour une caractérisation RMN *operando* sur les cellules Kel-F RMN 1, avec création d'un support pour la bobine 2 et la cellule sur-mesure ainsi qu'une optimisation du système de connectiques au câble *in situ* 4 (jonction **A**). Cette première optimisation du montage est schématisée sur la Figure 65.

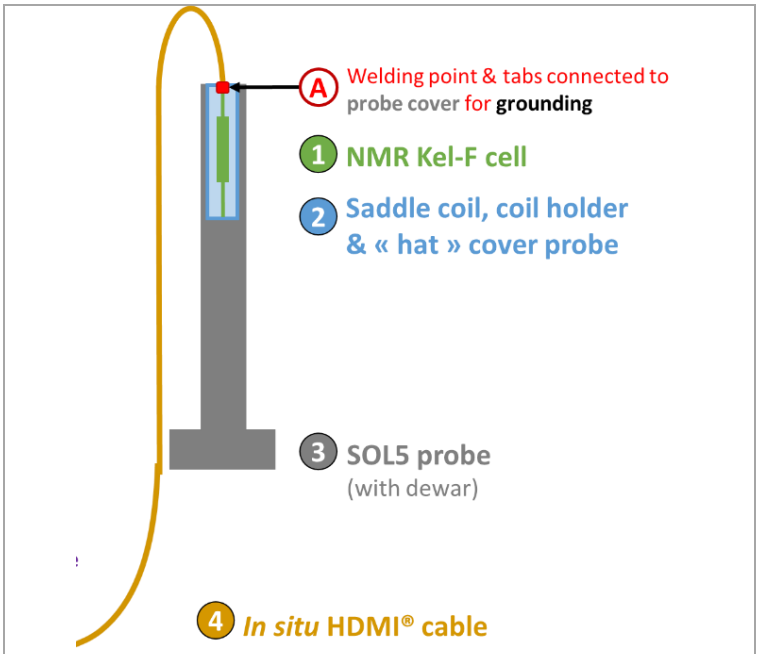


Figure 65 : Le montage RMN operando pour les cellules Kel-F RMN : du câble in situ à la cellule électrochimique.

6. Conclusion sur les montages développés

Nous avons donc à notre disposition trois sondes modifiées pour l'*in situ* :

- La sonde diffusion modifiée permettant de faire de l'imagerie ;
- La sonde diffusion commerciale permettant de faire de l'imagerie et un peu de température (limitée à l'ambiant) ;
- La sonde SOL5 permettant de faire de la basse température.

Pour les deux premières sondes, nous utilisons une bobine en selle de cheval commerciale. Pour la sonde SOL5, nous avons 3 types de bobines à disposition :

- La bobine solénoïde ;
- La bobine solénoïde plate (*flat coil*) dimensionnée pour nos *pouch cells* RMN ;
- La bobine en selle de cheval (*saddle coil*) (même dimension que celle des autres sondes).

Nous présentons ci-dessous les différents montages utilisés, avec leurs avantages et inconvénients. Le montage se subdivise systématiquement selon les points suivants (Figure 66) :

- La **cellule électrochimique** 1 (2 ou 3 électrodes, cellule Kel-F RMN ou *pouch cell* RMN) ;
- La **bobine RF** 2 (son support) et le support permettant les connectiques à la cellule ;
- La **sonde** 3 (sonde diffusion modifiée ou commerciale ou sonde SOL5, avec ou sans fourreau de gradient de champ, avec ou sans système de refroidissement) ;
- Le **câble *in situ*** 4 (coaxial ou HDMI, au travers la sonde ou par-dessus l'aimant) ;
- Le **câble connecté au galvanostat** 6 (originel ou modifié avec son connecteur DB25) ;
- La connectique entre les deux câbles (BNC ou HDMI, fiches bananes) et le **système d'atténuation du bruit** 5 (filtres passe-bas, boîtier cage de Faraday, mise à la terre) ;
- Le **galvanostat** 7.

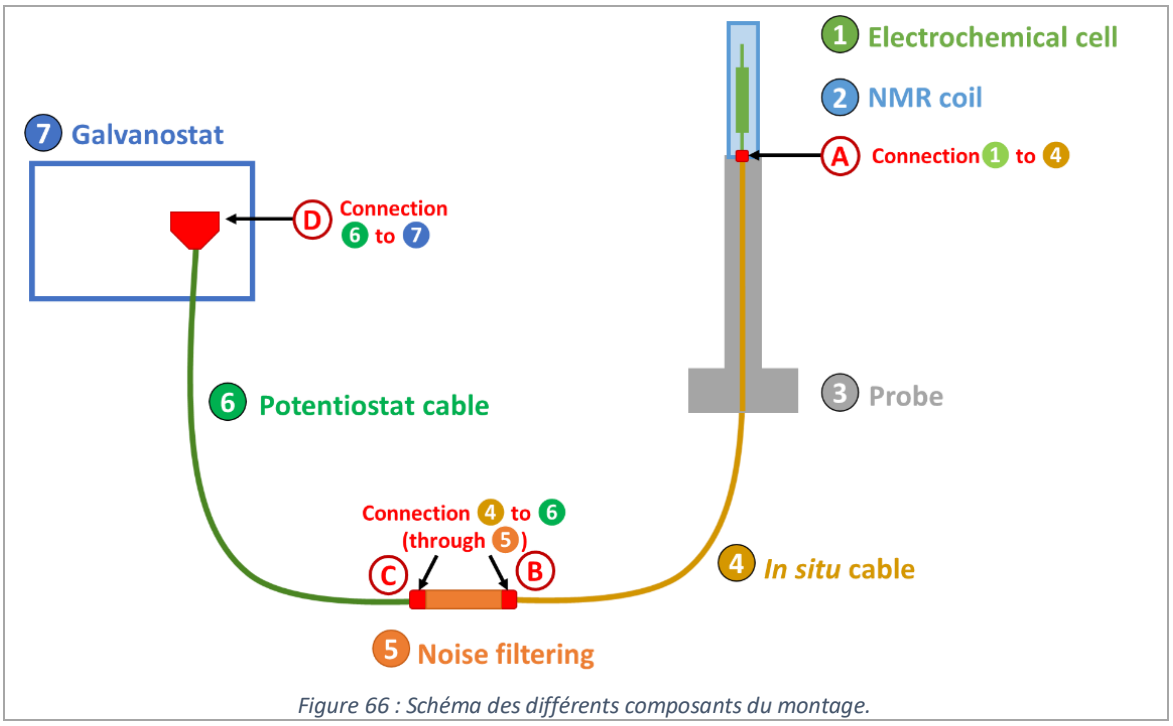


Figure 66 : Schéma des différents composants du montage.

6. 1. 1. Le montage diffusion modifié, la caractérisation par RMN compatible à l'imagerie

Le montage avec la sonde diffusion modifiée 3 est munie d'une bobine en selle de cheval 2, permettant la caractérisation de nos cellules Kel-F RMN 1, designées sur-mesure pour ce système. En effet, ce montage est le montage initial développé au laboratoire par des études antérieures.

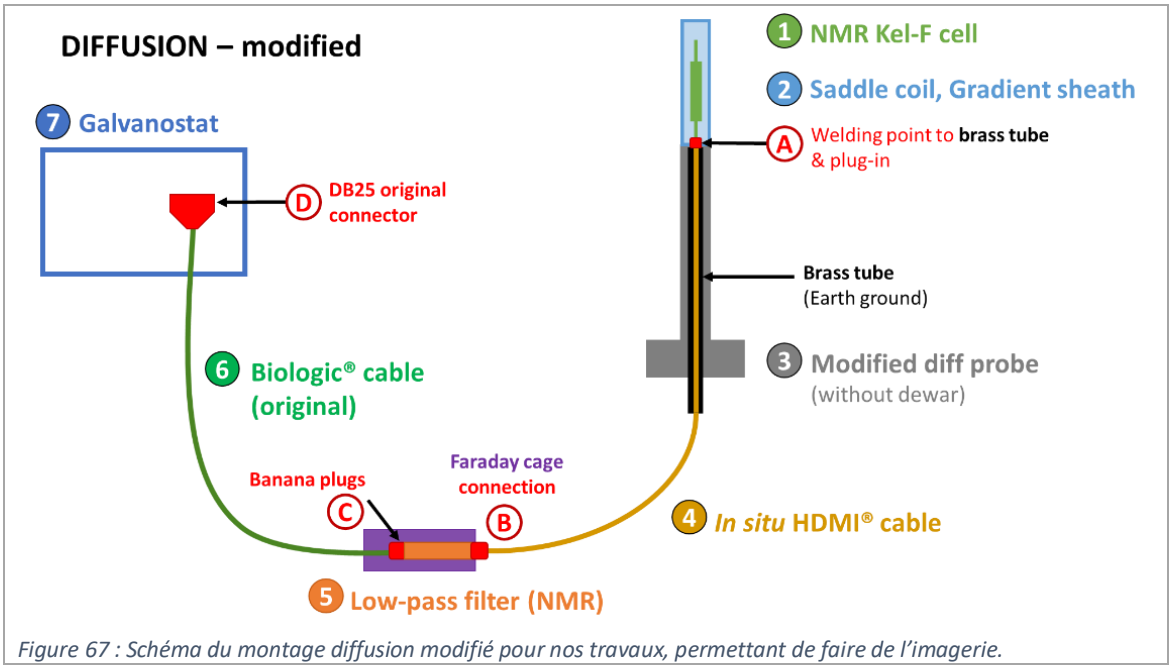


Figure 67 : Schéma du montage diffusion modifié pour nos travaux, permettant de faire de l'imagerie.

Le montage diffusion modifié (Figure 67) utilise le système optimisé pour l'atténuation du bruit en utilisant le boîtier de connexion (jonction **B**). Ce boîtier fait la connexion entre le câble originel du galvanostat 6 et le câble *in situ* optimisé 4 (HDMI), nous permettant une versatilité pour nos cellules (2 ou 3 électrodes). Nous utilisons les filtres passe-bas 5 au sein du boîtier, en les mettant à la terre par contact de la boîte.

Le câble *in situ* 4 passe au travers de la sonde et se termine par le connecteur à 3 connectiques, maintenu par le tube en laiton (jonction **A**).

La bobine RF 2 est donc la bobine en selle de cheval et nous avons la présence du gradient de champ pour blinder, et éventuellement faire de l'imagerie si nécessaire.

Ce montage permet donc de faire nos expériences RMN *operando* avec une réduction du bruit sur nos spectres. Nous pouvons également faire de l'imagerie mais pas d'expériences en température.

6. 2. Le montage diffusion commercial, la caractérisation par RMN compatible à l'imagerie et la température

Le montage diffusion commercial (Figure 68) est très similaire au montage diffusion modifié (Figure 67). La seule différence est la présence du *dewar* de la sonde, obligeant à faire passer les câbles par le haut de l'aimant.

L'attrait de ce système est sa versatilité, permettant de faire nos expériences RMN *operando* avec possibilité de faire de l'imagerie et de la température. Cependant, la présence du gradient de champ

contraint la gamme de température, et limite la possibilité de manipulation à froid, ce qui nous intéresse principalement. C'est pourquoi nous n'avons pas cherché à développer ce montage.

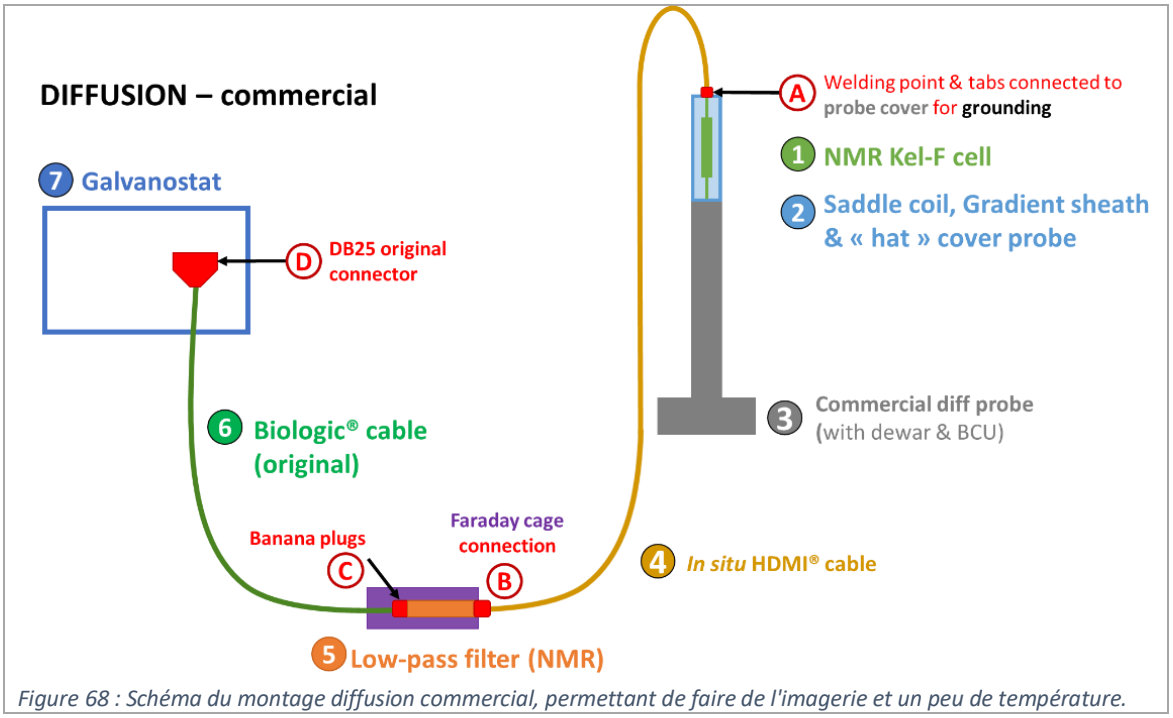


Figure 68 : Schéma du montage diffusion commercial, permettant de faire de l'imagerie et un peu de température.

6. 3. Le montage SOL5, la caractérisation par RMN compatible à la basse température

Pour descendre en température, nous avons choisi de changer de sonde pour une beaucoup plus robuste. Nous utilisons la sonde SOL5 avec le système de refroidissement à l'azote gazeux. Nous utilisons toujours le même système pour filtrer le bruit, avec un câble HDMI®.

6. 3. 1. Le montage SOL5 - bobine plate, la caractérisation par RMN des *pouch cells* RMN

Nous avons développé de nouvelles cellules 1, avec plus de matière active (plus grande surface) et une géométrie rectangulaire : les *pouch cells*.
Le montage SOL5 – bobine plate (*flat coil*) (Figure 69) est alors composé de la sonde SOL5 3 très robuste, de la bobine solénoïde plate 2 développée au laboratoire ainsi que du chapeau du capot de sonde pour immobiliser le câble HDMI® 4 et permettre l'insertion dans l'aimant sans endommager accidentellement les connectiques de la cellule (jonction **A**).

Ce montage permet donc une caractérisation RMN *operando* à basses températures avec une plus grande surface d'échantillon. Cela permet d'augmenter la sensibilité de la technique, et permettrait de réduire la durée d'un spectre et donc de gagner en résolution temporelle.

Cependant, nous ne pouvons plus faire de l'imagerie. Nous n'avons pas de résultats concrets avec ce montage, car nous nous sommes confrontés à deux contraintes :

- L'apparition d'un phénomène d'induction visible sur l'électrochimie.
- L'insuffisante pression mécanique sur nos cellules, rendant le cyclage dans la sonde défectueux.

Ces deux points sont à investiguer plus profondément pour pouvoir utiliser les *pouch cells* en RMN *operando* et profiter de l'apport avantageux que présente ce montage.

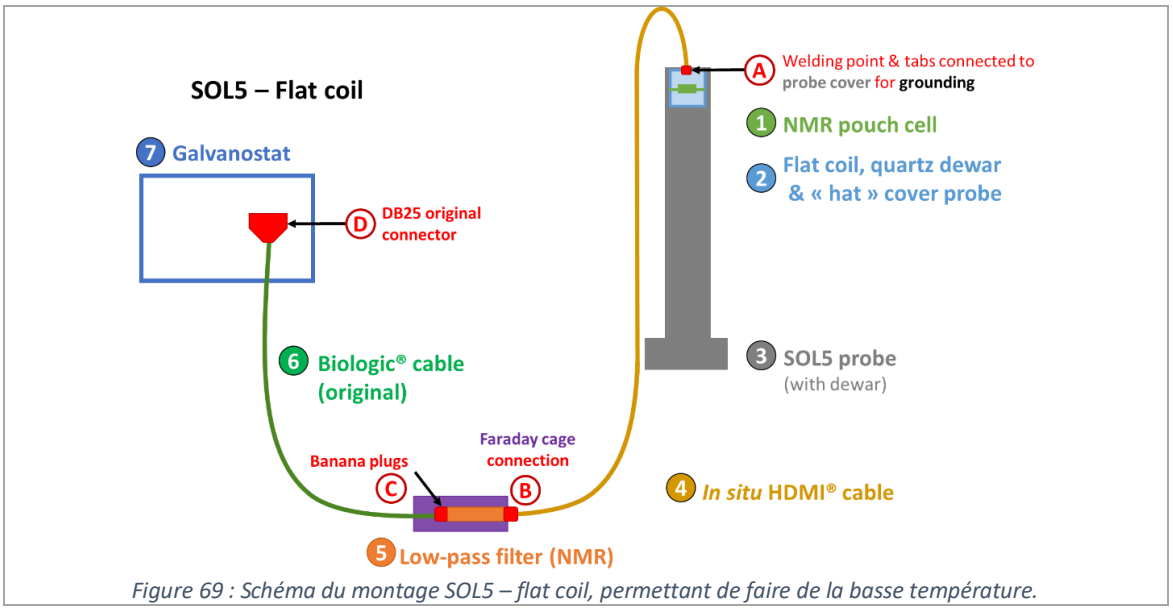


Figure 69 : Schéma du montage SOL5 – flat coil, permettant de faire de la basse température.

6. 3. 2. Le montage SOL5 – bobine selle de cheval, la caractérisation par RMN des cellules Kel-F RMN

Le montage SOL5 – bobine selle de cheval (*saddle coil*) (Figure 70) est basé sur le montage SOL5 – *Flat coil* (Figure 69), utilisant le même système électrique et la même sonde avec son chapeau.

Ce qui change cependant sont la cellule, Kel-F RMN 1 au lieu du *pouch cell* RMN, et la bobine RF 2, en selle de cheval au lieu de solénoïde plate. Un support a été développé pour supporter la bobine et effectuer les connectiques au câble *in situ* 4.

Ce montage permet donc une caractérisation RMN *operando* des cellules Kel-F RMN à basses températures. L'utilisation des mêmes cellules que les montages précédents permet une comparaison sans ajout de paramètres supplémentaires. Nous ne pouvons pas non plus effectuer d'imagerie avec ce montage.

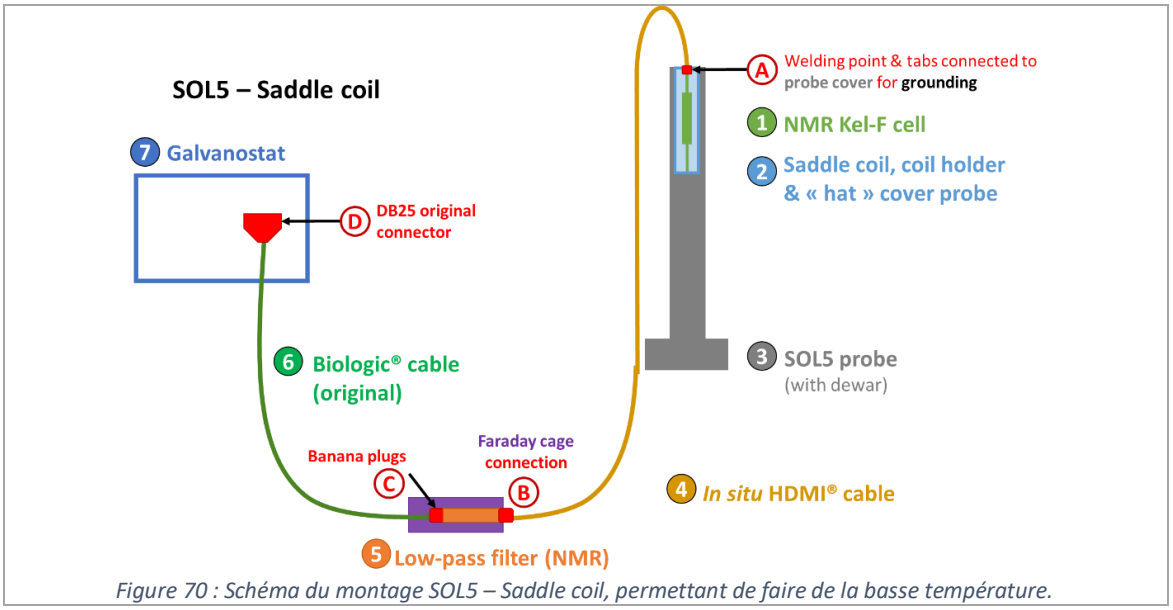


Figure 70 : Schéma du montage SOL5 – Saddle coil, permettant de faire de la basse température.

7. Conclusions

Le montage initial à disposition permettait une caractérisation de cellules à 2 électrodes par RMN *operando* avec possibilité de faire de l'imagerie par RMN. À partir de là, nous avons cherché à développer les applications possibles pour l'étude du dépôt de lithium métallique dans les batteries Li-ion.

Nous avons donc ajouté une troisième électrode à la cellule Kel-F RMN et modifié le circuit électrique afin d'avoir la possibilité d'ajouter une troisième électrode, tout en atténuant le bruit électrique sur les spectres. Nous n'avons cependant pas obtenu de résultats concluants pour notre étude, mais le dispositif électrique est optimisé et prêt pour les essais *operando*. Il est alors possible d'utiliser n'importe quel montage RMN. Batterie ou même supercondensateur, le circuit électrique est versatile et compatible aux technologies électrochimiques à deux ou trois électrodes.

En ce qui nous concerne, les premiers tests ont été effectués sur le montage diffusion initial, puis nous avons utilisé le montage diffusion modifié (avec fourreau de gradient) avec des cellules Kel-F RMN à deux électrodes à température ambiante.

Parallèlement, nous avons développé des montages pour basses températures. Nous avons donc adapté une sonde (SOL5) pour deux types de cellules (*pouch cells* RMN et Kel-F RMN). L'intérêt du montage SOL5 – *saddle coil* est de pouvoir utiliser les mêmes cellules Kel-F RMN que nos essais à température ambiante, ce qui est indispensable pour une comparaison viable. L'intérêt du montage SOL5 – *Flat coil* est de pouvoir utiliser un design de cellule pouch, qui se rapproche des cellules commerciales, mais surtout qui a une meilleure sensibilité et permettrait d'avoir une meilleure résolution temporelle. Malheureusement nous avons été limités par un manque de pression cruciale, bloquant le cyclage de nos cellules. Ce montage est toujours en développement pour ajouter la pression externe nécessaire. L'idée est de fabriquer une pièce sur-mesure pour venir épouser la bobine plate et surtout ne pas perdre en sensibilité (facteur de remplissage doit rester identique).

En ce qui concerne le montage diffusion commercial, également compatible aux basses températures, des solutions alternatives existent, notamment en remplaçant l'eau du circuit de refroidissement par un liquide avec une solidification à plus basse température, comme le glycérol. Cependant, le système de refroidissement de l'échantillon étant ce circuit dans le gradient, la température au cœur de l'échantillon n'est pas nécessairement la température mesurée. Ne souhaitant pas risquer d'endommager ce dispositif (coûteux) et ayant d'autres solutions alternatives, nous ne l'avons pas développé.

Les travaux présentés dans la suite de cette étude ont été réalisés avec le montage diffusion initial, le montage diffusion modifié et le montage SOL5 – bobine selle de cheval. Les autres montages ne sont pas développés suffisamment (montage diffusion commercial) ou sont toujours en cours d'amélioration (montage SOL5 – bobine plate).

8. Références

1. PROINEX S.R.L. Electrical Noise: Know the Possible Causes and Solutions.

2. Keim, R. What Is Electrical Noise and Where Does It Come From? (2018).

3. Usher, M. J. *Information theory for information technologists*. (Macmillan, 1984).

4. Fluke Corporation. Electric noise and transients.

5. Measurement computing. Noise Reduction and Isolation.

6. Perepelitsa, D. V. Johnson Noise and Shot Noise. 4.

7. Whitlock, B. UNDERSTANDING, FINDING,& ELIMINATING GROUND LOOPSIN AUDIO & VIDEO SYSTEMS. (2005).

8. Nexans Cabling Solutions. Pourquoi le blindage ? Câble écranté ou non écranté. (2013).

9. Euromedia. Guide des câbles et connectiques.

10. Bien choisir son câble RJ45. *L'Atelier du câble* http://www.latelierducable.com/cable/cable-rj45/bien-choisir-son-cable-rj45/.

11. Raccichini, R., Amores, M. & Hinds, G. Critical Review of the Use of Reference Electrodes inLi-Ion Batteries: A Diagnostic Perspective. *Batteries* **5**, (2019).

12. Waldmann, T., Hogg, B.-I. & Wohlfahrt-Mehrens, M. Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review. *J. Power Sources* **384**, 107–124 (2018).

13. *Handbook of batteries*. (McGraw-Hill, 2002).

14. La Mantia, F., Wessells, C. D., Deshazer, H. D. & Cui, Y. Reliable reference electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.* **31**, 141–144 (2013).

15. Dollé, M., Orsini, F., Gozdz, A. S. & Tarascon, J.-M. Development of Reliable Three-Electrode Impedance Measurements in Plastic Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A851 (2001).

16. Mozhzhukhina, N. & Calvo, E. J. Perspective—The Correct Assessment of Standard Potentials of Reference Electrodes in Non-Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A2295–A2297 (2017).

17. Abraham, D. P., Poppen, S. D., Jansen, A. N., Liu, J. & Dees, D. W. Application of a lithium–tin reference electrode to determine electrode contributions to impedance rise in high-power lithium-ion cells. *Electrochimica Acta* **49**, 4763–4775 (2004).

18. Mauger, A. & Julien, C. Olivine Positive Electrodes for Li-Ion Batteries: Status and Perspectives. *Batteries* **4**, 39 (2018).

19. Costard, J., Ender, M., Weiss, M. & Ivers-Tiffée, E. Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries: II. Experimental Study of Different Reference Electrode Designs and Their Implications for Half-Cell Impedance Spectra. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A80–A87 (2017).

20. Somerville, L. *et al.* The effect of charging rate on the graphite electrode of commercial lithium-ion cells: A post-mortem study. *J. Power Sources* **335**, 189–196 (2016).

21. An, S. J., Li, J., Daniel, C., Kalnaus, S. & Wood, D. L. Design and Demonstration of Three-Electrode Pouch Cells for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A1755–A1764 (2017).

22. McTurk, E., Birkl, C. R., Roberts, M. R., Howey, D. A. & Bruce, P. G. Minimally Invasive Insertion of Reference Electrodes into Commercial Lithium-Ion Pouch Cells. *ECS Electrochem. Lett.* **4**, A145–A147 (2015).

23. Juarez-Robles, D., Chen, C.-F., Barsukov, Y. & P. Mukherjee, P. Impedance Evolution Characteristics in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A837–A847 (2017).

24. Klink, S. *et al.* The importance of cell geometry for electrochemical impedance spectroscopy in three-electrode lithium ion battery test cells. *Electrochem. Commun.* **22**, 120–123 (2012).

25. Key, B. *et al.* Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9239–9249 (2009).

26. CROS Stéphane. Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage. *Tech. Ing. Appl. Plast.* **base documentaire : TIB141DUO**, (2007).

27. CHOMON Pierre. Emballages plastiques souples et semi-rigides. (2005).

28. Afonso de Araujo, L., Géniès, S., Bardet, M. & Sicsic, D. *Caractérisation du phénomène de dépôt de lithium métal dans les batteries Li-ion par Résonance Magnétique Nucléaire*. (2017).

29. Rainey, J. K., DeVries, J. S. & Sykes, B. D. Estimation and measurement of flat or solenoidal coil inductance for radiofrequency NMR coil design. *J. Magn. Reson.* **187**, 27–37 (2007).

30. Krachkovskiy, S. A. *et al.* Real-Time Quantitative Detection of Lithium Plating by In Situ NMR Using a Parallel-Plate Resonator. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 130514 (2020).

Chapitre 5. Les caractérisations *ex situ* et la mise en place du protocole

Chapitre 5. Les caractérisations *ex situ* et la mise en place du protocole

1. Introduction 211
2. La caractérisation électrochimique 212
   2. 1. L'effet de la géométrie lors du cyclage 212
   2. 2. L'effet de la pression lors du cyclage 213
   2. 3. Nos conclusions 215
3. La caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire ^{7}Li *ex situ* 216
   3. 1. L'acquisition des données RMN ^{7}Li *ex situ* 216
      3. 1. 1. Les séquences RMN utilisées 216
   3. 2. La détection des composés de l'électrode positive 218
   3. 3. Le graphite lithié 218
      3. 3. 1. Les spectres RMN du ^{7}Li statiques 218
      3. 3. 2. Les spectres RMN du ^{7}Li en MAS 220
   3. 4. Le lithium métal 221
      3. 4. 1. L'attribution du spectre et l'effet de susceptibilité magnétique 221
      3. 4. 2. L'effet de peau 222
      3. 4. 3. La quantitativité 224
      3. 4. 4. L'effet de la température 225
      3. 4. 5. Conclusions 226
4. L'optimisation de l'acquisition et du traitement du signal pour une caractérisation du dépôt de lithium métallique par RMN *operando* 227
   4. 1. L'optimisation des paramètres d'acquisition 227
      4. 1. 1. Le choix du temps de répétition (d1) 227
      4. 1. 2. Le temps mort 228
      4. 1. 3. L'accumulation du signal 228
      4. 1. 4. L'effet de la durée d'acquisition (aq) sur le bruit 228
      4. 1. 5. La fréquence de la porteuse (SFO1) 229

4. 1. 6. Le champ radiofréquence 229
4. 1. 7. La valeur du gain du récepteur (RG) 230
4. 2. Le traitement de données 230
4. 2. 1. La durée effective d'acquisition pour réduire le bruit (TDeff)....230
4. 2. 2. L'augmentation de la sensibilité : la fonction de pondération (LB)....230
4. 2. 3. La correction de phases (phc1, phc0) 231
4. 2. 4. Le signal de référence (SR) 232
5. La corrélation des données électrochimiques et spectroscopiques : l'exemple de l'analyse d'une cellule fonctionnelle....233
5. 1. L'électrochimie : acquisition et exportation des données 233
5. 1. 1. La matrice des données électrochimiques....233
5. 2. La RMN : acquisition, traitement de données et exportation 233
5. 2. 1. L'acquisition du signal....234
5. 2. 2. Le traitement des données RMN sur Topspin® 235
5. 3. La corrélation des données électrochimiques et RMN via MATLAB® 236
5. 3. 1. L'interpolation des deux matrices 237
5. 3. 2. La correction de la ligne de base des spectres RMN 238
5. 3. 3. La représentation des données 240
5. 3. 4. L'intégration numérique sur nos spectres : les aires absolues....242
5. 3. 5. Le seuil de détection du lithium métallique....243
5. 3. 6. Le calcul des aires relatives 245
5. 3. 7. Le cas des données à plusieurs fichiers....245
5. 4. L'analyse de la cellule LA_047 246
6. Conclusions....247
7. Références....249

1. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons décrit les matériaux, la cellule et les montages optimisés pour effectuer des mesures RMN *operando* sur le lithium métallique.

Afin d'être pertinent dans l'analyse, il faut commencer par des mesures préliminaires électrochimiques et de caractérisation RMN.

Avec trois géométries de cellules à disposition, dont deux vraiment différentes (électrodes sous forme de disque et rectangle), nous pouvons observer l'influence de la géométrie sur le cyclage. L'assemblage de *pouch cells* nous permet également d'observer l'impact du manque de pression sur les cellules, bien que nous restions très loin des conditions industrielles.

En parallèle, nous avons effectué des mesures par RMN *ex situ* en rotation (MAS) et en conditions statiques, afin d'observer les comportements des matériaux, et d'avoir des repères quant aux observations que nous ferons en cellule complète. En effet, les signaux pouvant se superposer en RMN, il est important d'avoir une idée des signatures des phénomènes afin de pouvoir écarter ou favoriser certaines pistes d'interprétation.

L'approche *operando* implique de faire cycler une cellule simultanément à l'acquisition des spectres RMN et génère deux séries de mesures simultanées : l'une électrochimique et l'autre RMN. Le protocole pour la série de mesures électrochimiques est déjà optimisé pour un cyclage classique et reste inchangé pour *l'operando*, si ce n'est effectuer un échantillonnage suffisant et préparer soigneusement le protocole de cyclage. Néanmoins, pour la série de mesures RMN, les mesures préliminaires nous permettent d'optimiser les paramètres d'acquisition pour obtenir le meilleur compromis entre résolution temporelle et sensibilité.

La présence de deux séries de données ne permet pas une analyse fine des résultats au premier regard. Il faut tout d'abord faire la corrélation temporelle des données afin de faire correspondre à chaque spectre un temps et/ou une capacité. Cette étape est d'autant plus cruciale qu'une erreur peut changer l'interprétation drastiquement.

La quantité de données récoltées (1 spectre toutes les 2.5 minutes, pour des mesures qui peuvent durer une semaine) nécessite également une automatisation du traitement des données, notamment RMN, pour s'assurer d'une bonne reproductibilité.

Enfin, une analyse poussée des spectres RMN est appliquée pour extraire des informations significatives sur le dépôt de lithium métallique et son évolution dans le temps et qui, par corrélation avec les données électrochimiques, donnera des informations sur les phénomènes mis en jeu.

Nous présentons dans ce chapitre une analyse succincte des paramètres influençant l'électrochimie des batteries ainsi que les mesures préliminaires en RMN *ex situ*. Puis, nous présentons la méthode de traitement numérique des données effectuée sous MATLAB, et qui permettra ensuite d'interpréter les résultats observés dans le chapitre 6.

2. La caractérisation électrochimique

262 cellules ont été assemblées au cours de ces travaux : 39 *pouch cells* RMN, 53 swageloks et 170 cellules Kel-F RMN. Parmi ces cellules, 3 sont des cellules symétriques Li//Li, 16 des demi-cellules Lithium/Graphite et 249 des cellules complètes NMC/Graphite (dont 218 avec les électrodes du lot A). En excluant les cellules défectueuses pour les cellules complètes des lots A, il reste 133 cellules à 2 électrodes et 12 à 3 électrodes que nous pouvons exploiter dans la suite.

Pour rappel, nous faisons cycler nos cellules complètes NMC622/Graphite entre 2,7 et 4,2 V. Elles sont systématiquement formées sur quatre cycles (cf. Chapitre 3. 2.1) : 2 cycles à un régime C_{Cons}/10 et 2 cycles à un régime C_{Cons}/5, lors des quatre charges la condition de coupure est lorsque le courant passe sous C_{Cons} /50.

2. 1. L'effet de la géométrie lors du cyclage

Nous avons observé l'effet de la géométrie lors de la charge en utilisant des types de cellules différents.

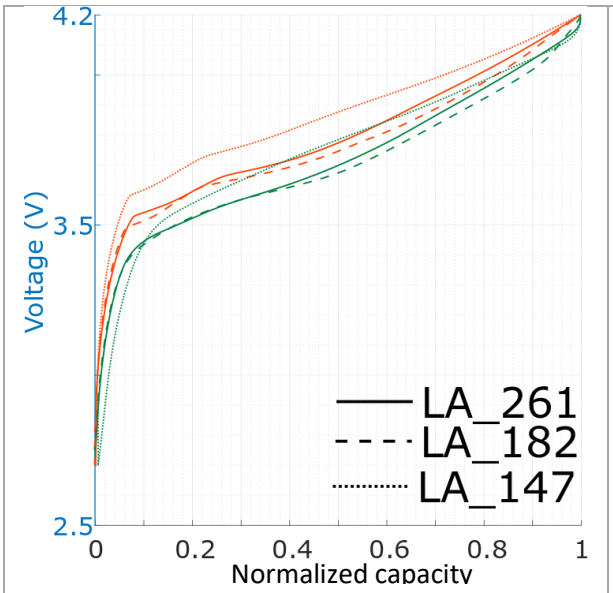


Figure 1 : Comparaison du cycle n°4 de formation selon la capacité normalisée par le maximum sur le cycle 4, pour trois cellules Kel-F NMR : LA_261 (N/P=1.01), LA_182 (N/P=0.88), LA_147 (N/P=0.96). En rouge la charge ; en vert la décharge)

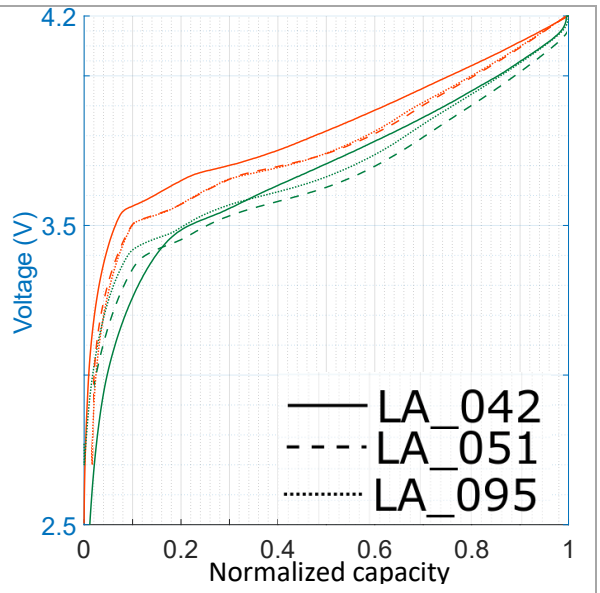


Figure 2 : Comparaison du cycle n°4 de formation selon la capacité normalisée par le maximum sur le cycle 4, pour trois cellules swagelok : LA_042 (N/P=0.93), LA_051 (N/P=1.47), LA_095 (N/P=1.21). En rouge la charge ; en vert la décharge)

Pour un même design, nous superposons le dernier cycle de formation pour trois cellules. Nous choisissons le dernier cycle de formation pour deux raisons : avoir systématiquement le même protocole de charge en amont et pour le cycle de comparaison, mais également pour éviter au maximum d'observer la capacité irréversible due à la formation de SEI sur les cycles précédents.

Nous avons superposé sur la Figure 1 ces cycles pour des cellules Kel-F RMN. Nous n'observons pas de capacité irréversible notable, ce qui atteste de l'efficacité des cycles de formation. Sur les cellules comparées, nous observons une légère variabilité de la polarisation qui engendre une légère dispersion dans la tension mesurée (~0,1 V).

Pour ce qui est des cellules swagelok, nous observons une très légère perte de capacité au cycle 4 (1-2%) pour certaines cellules. Il est à noter que les rapports N/P pour les swageloks sont généralement

plus élevés (>1). Les cellules sélectionnées présentent des variations de polarisation plus importantes. Néanmoins comme le montre la Figure 3, ces variations sont du même ordre de grandeur.

La Figure 3 présente le cycle 4 de formation réalisé pour les trois designs différents : (a) la swagelok (LA_095), (b) la cellule Kel-F RMN (LA_047) et (c) le *pouch cell* RMN (LA_236). Elle compare selon la lithiation les différents formats de cellule. Nous observons de légères différences de polarisation.

Nous en concluons que la variabilité entre les designs et entre les cellules est du même ordre de grandeur, et que les observations seront comparables quel que soit le design.

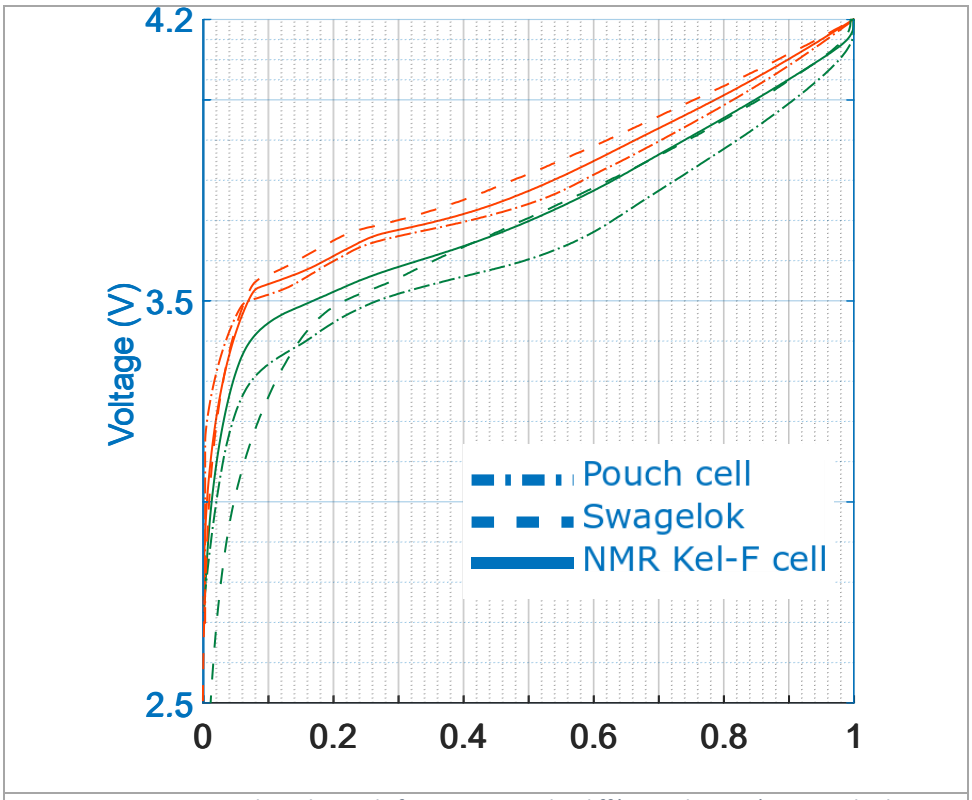


Figure 3 : Comparaison du cycle n°4 de formation pour les différents designs (en rouge la charge ; en vert la décharge) selon la capacité normalisée par le maximum sur le cycle 4 : Pouch cell (LA_261, N/P=1.01), Swagelok (LA_095, N/P=1.21), Kel-F RMN (LA_047, N/P=0.96).

2. 2. L'effet de la pression lors du cyclage

Une trop faible pression impacte irrémédiablement le cyclage de la cellule. La pression exercée sur les *pouch cells* RMN est externe, par l'intermédiaire de plaquettes de verre pressées de part et d'autre du *pouch cell*. Nous avons testé deux façons d'appliquer la pression. La première est plus efficace, en utilisant des pinces comme en Figure 4c. Elle est cependant incompatible avec la mesure *in situ* dans l'aimant. La deuxième exerce une pression plus faible : en serrant un ruban Téflon® autour des plaquettes de verre (Figure 4d). Cette deuxième approche a notamment été utilisée sur la sonde SOL5 modifiée avec une bobine solénoïde plate dimensionnée sur-mesure (cf. Chapitre 4 Paragraphe 5.2).

La Figure 4 correspond aux cycles de formation effectués sur des *pouch cells* RMN : (a) avec pression externe, c'est-à-dire avec l'utilisation de pinces et de plaquettes (photo en c) ; (b) avec pression externe trop faible, c'est-à-dire avec l'utilisation de lamelles de verre, le tout enrobé dans du ruban Téflon® dans la sonde SOL5 (photo en d). Les deux cellules présentées ont subi le même protocole de formation.

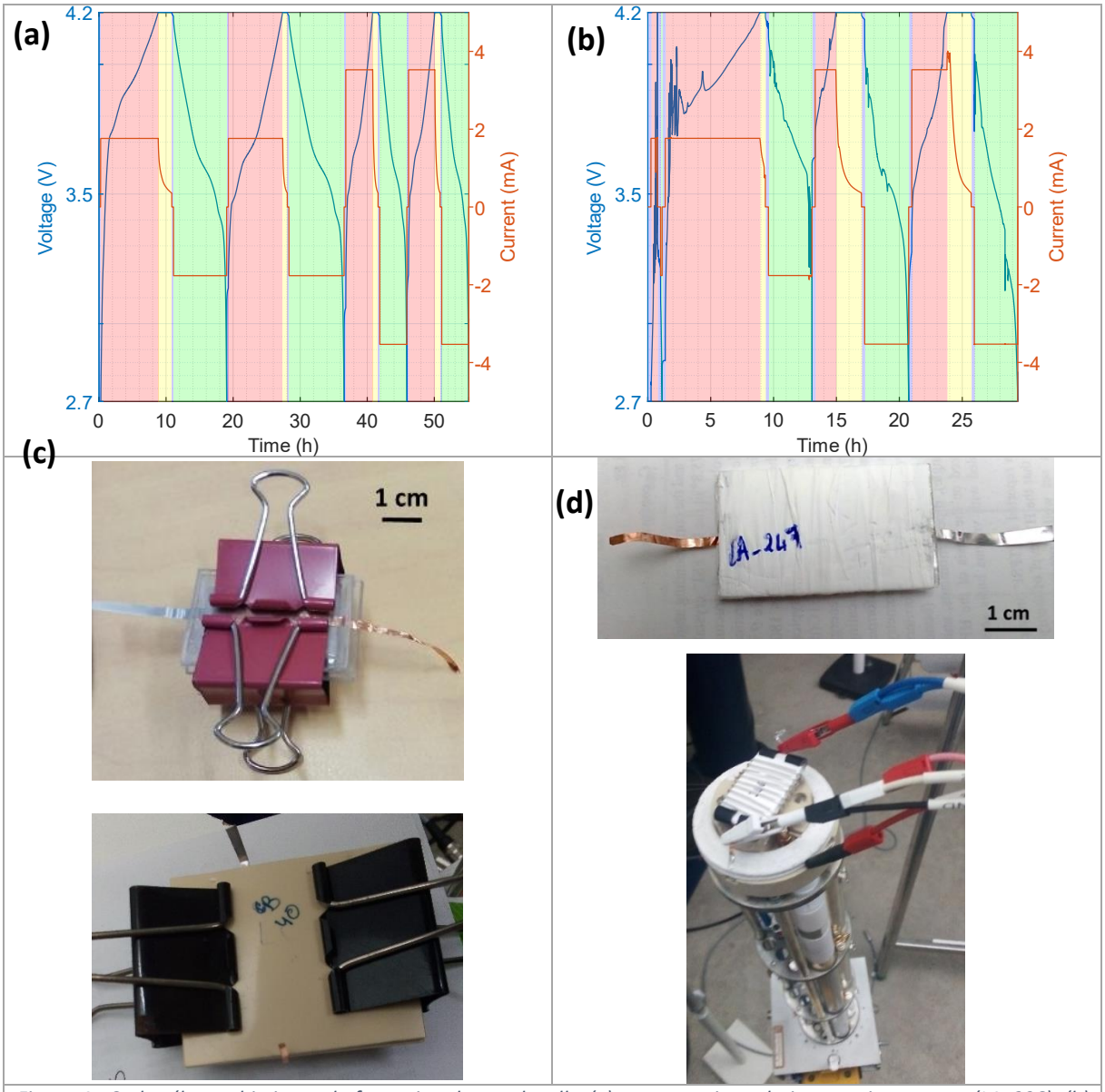


Figure 4 : Cycles électrochimiques de formation de pouch cells, (a) avec pression relativement importante (LA_236), (b) avec pression insuffisante (LA_237) ; (c) photos du dispositif pour appliquer une forte pression avec plaquettes et pinces, (d) photos du dispositif appliquant une faible pression dans la sonde SOL5 avec la bobine solénoïde plate, avec des lamelles de verres enrubannées dans du Téflon.

Nous pouvons observer le dysfonctionnement sur le profil de tension (Figure 4b) comparé à un profil de tension considéré comme normal (Figure 4a). En effet, en présence d'une pression insuffisante, la proximité entre les électrodes et le séparateur n'est pas suffisante. Le manque de pression induit une résistance plus élevée, se traduisant par des polarisations et provoquant des dysfonctionnements lors du cyclage. Il est donc nécessaire d'appliquer une pression suffisante, notamment dans le cas des *pouch cells* RMN, pour un fonctionnement optimal.

Le montage pour caractérisation RMN *operando* sur les *pouch cells* RMN avec la sonde SOL5 et sa bobine solénoïde plate est donc à développer, pour rajouter un système de pression plus efficace. Des idées ont été émises, notamment la réalisation d'un système venant épouser les spires de la bobine.

2. 3. Nos conclusions

De légères différences sur les performances électrochimiques apparaissent entre les formats de cellules, notamment une légère irréversibilité pour les swageloks (à l'équilibrage bien supérieur à 1).

Pour un même format de cellule, nous observons également une légère disparité dans les profils, révélant la présence de polarisations légèrement variables, que nous attribuons à d'éventuelles différences de résistance interne ou de pression.

La pression appliquée sur les électrodes est un paramètre influent, surtout dans le cas des *pouch cells* RMN. Le montage RMN pour les expériences *operando* en sonde SOL5 (cf. Chapitre 4. Paragraphe 5.2) avec *pouch cells* RMN n'ayant pas de dispositif de pression mécanique fonctionnel, nous n'avons pas pu effectuer d'essai concluant.

Les *designs* étant fonctionnels et plutôt reproductibles, nous nous sommes concentrés sur le développement des autres parties du montage expérimental et l'analyse des résultats.

3. La caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire ^{7}Li *ex situ*

Après la caractérisation électrochimique, nous présentons ici les études RMN ^{7}Li *ex situ*. Dans les mesures en RMN du lithium-7 *operando*, nous n'avons pas le temps d'optimiser les paramètres avant chaque spectre. Il est donc essentiel de connaître les paramètres intrinsèques de déplacement chimique et de relaxation des électrodes composant la batterie à divers stades de charge et de décharge, ainsi que ceux du lithium métallique.

La connaissance de ces derniers permet de choisir des paramètres de mesure RMN pertinents tout au long d'un cycle de charge-décharge. En effet, le déplacement chimique est utile pour interpréter des signaux recouvrants, tandis que le temps de relaxation longitudinale permet de savoir quelle durée attendre entre chaque acquisition de signal (« *scan* ») pour obtenir un signal quasi-quantitatif.

Nous avons commencé par des études RMN ^{7}Li *ex situ* sur du lithium métallique et des échantillons de graphite lithié.

3. 1. L'acquisition des données RMN ^{7}Li *ex situ*

Nous présentons ici les séquences utilisées pour la RMN *ex situ* (en MAS et statique). Pour ces mesures, nous avons utilisé une sonde 1.3 mm dans un spectromètre 200 MHz.

3. 1. 1. Les séquences RMN utilisées

Tout d'abord nous acquérons un spectre pour connaître le déplacement chimique. Il est obtenu à l'aide d'une séquence comprenant une acquisition directe après l'impulsion d'excitation. Nous mesurons également les temps de relaxation longitudinale des différentes phases/morphologies.

- La séquence pour spectre 1D

Nous utilisons une séquence d'impulsion basique de RMN à une seule impulsion, le signal étant détecté assez facilement.

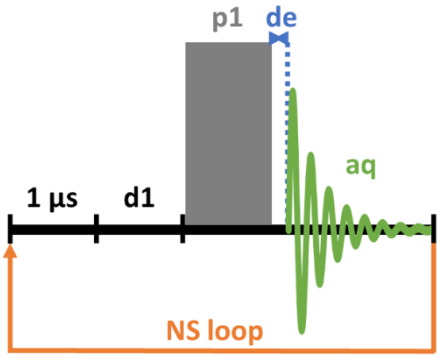


Figure 5 : Séquence simple à une impulsion pour acquisition d'un spectre RMN. Nomenclature : impulsion RF de durée « p1 » à une puissance « plw1 » ; délai entre l'impulsion et l'acquisition « de » ; durée de l'acquisition « aq » ; temps de recyclage « d1 » entre deux scans ; nombre de scans « NS ».

La séquence est présentée en Figure 5. Un temps de répétition (d1), permet à la sonde de dissiper l'énergie et à l'aimantation de revenir à un état stationnaire ou d'équilibre. Ce temps est suivi d'une impulsion de durée (p1) à une puissance donnée (plw1) qui place l'aimantation dans le plan transverse (cf. Chapitre 2. Paragraphe 2.3) et d'un temps d'acquisition de la FID de durée aq. Nous effectuons NS scans pour augmenter le rapport signal sur bruit et obtenir le spectre final.

- La séquence inversion-récupération pour la mesure des temps de relaxation longitudinale

Cette séquence (Figure 10) permet la détermination des temps de relaxation longitudinale des composés. Expérimentalement, le signal M_z est inversé, puis il évolue (retour à l'équilibre) pendant un temps de récupération variable (vd) et son intensité est lue avec une impulsion $\frac{\pi}{2}$ (cf. Chapitre 2. Paragraphe 2.3). Nous obtenons une série de spectres d'intensité M_z et nous en déduisons le temps caractéristique de relaxation longitudinale (T_1), en modélisant le comportement de l'aimantation $M_z(vd)$ numériquement via le logiciel Topspin® selon l'équation :

$$M_z(vd) = M_0\left(1 - 2 \cdot e^{-\frac{vd}{T_1}}\right) \quad (1)$$

Avec M_z l'aire du signal ; M_0 l'aire du signal pour un temps infini ; vd le temps de récupération ; T_1 la constante caractéristique de relaxation longitudinale.

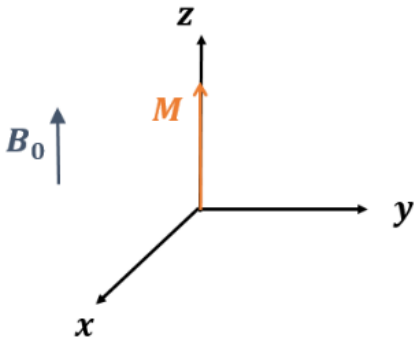


Figure 6 : Aimantation M à l'équilibre (seulement sous l'influence du champ B_0).

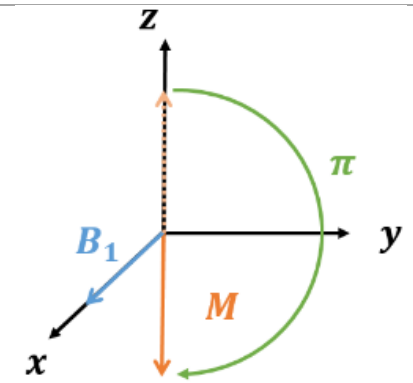


Figure 7 : Basculement de l'aimantation M sous l'influence de l'impulsion de champ B_1 provoquant sous inversion.

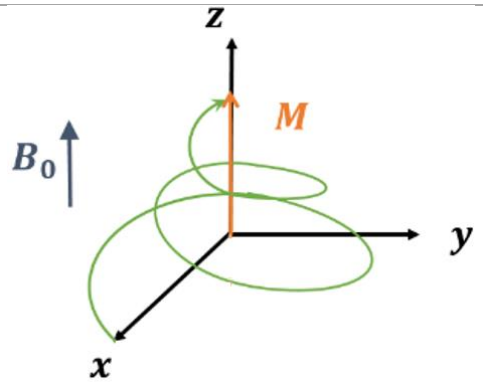


Figure 8 : Retour à l'équilibre de l'aimantation M pendant le temps de récupération variable.

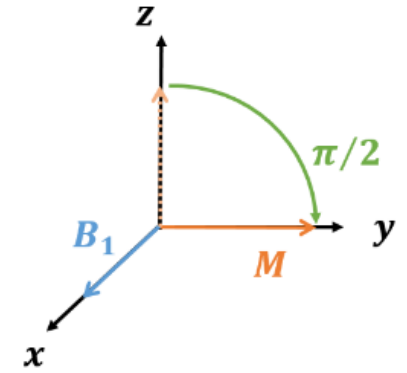


Figure 9 : Impulsion de champ B1 permettant le basculement de l'aimantion M.

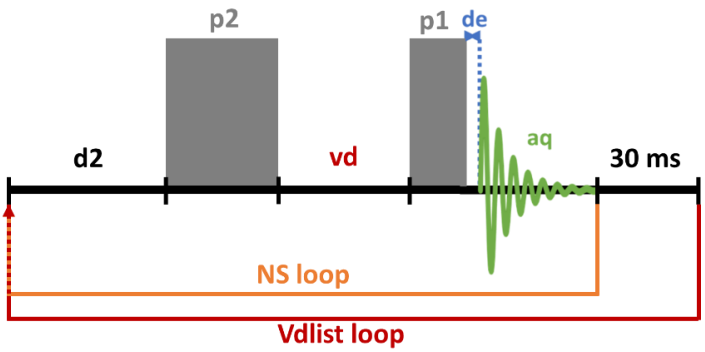


Figure 10: Séquence d'inversion reconversion pour détermination du temps de relaxation longitudinale T_1. Nomenclature : temps de recyclage entre deux scans d2 ; impulsion RF de durée $p2 = 2 \cdot p1$; délai vd avant impulsion p1 ; délai entre l'impulsion $p1$ et l'acquisition de ; durée de l'acquisition aq ; temps de recyclage d1 entre deux scans ; nombre de scans NS.

3. 2. La détection des composés de l'électrode positive

La NMC622 ($Li(Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2})O_2$) contient du nickel, manganèse et cobalt. Ces éléments sont paramagnétiques dans au moins un degré d'oxydation intervenant pendant l'oxydation et la réduction. L'interaction des spins électroniques avec les spins des atomes ^{7}Li provoque un shift, un élargissement et une anisotropie d'origine paramagnétique (cf. Chapitre 2. Paragraphe 2.4.3). Les NMC ont été beaucoup caractérisées par RMN ^{7}Li *ex situ*[1].

Lors de la caractérisation *in situ*, ce paramagnétisme élargit le signal du lithium-7, qui s'étale jusqu'à 300 ppm de large, même en utilisant le plus bas champ à notre disposition (4,7 T). En conséquence, le signal de l'électrode positive est très faible et détectable uniquement comme une modification de la ligne de base du spectre ^{7}Li *in situ*, si nous utilisons des paramètres d'acquisition optimisés pour la détection du graphite lithié ou du lithium métallique, qui sont au cœur de notre étude. Nous n'avons donc pas poussé la caractérisation *ex situ*.

3. 3. Le graphite lithié

Pour les tests préliminaires, nous avons utilisé les composés à notre disposition en début de thèse. Il s'agit des matériaux NMC532 et graphite du lot B dont les « données constructeur » sont rassemblées dans le chapitre 3. Paragraphe 2.2 (Tableaux 3 et 4). Nous avons effectué des mesures *ex situ* sur de la poudre de graphite lithié, extraite après cyclage de cellule complète arrêté à divers stades de charge.

3. 3. 1. Les spectres RMN du ^{7}Li statiques

Nous commençons par les spectres lithium-7 en conditions statiques. La Figure 11 présente des exemples de spectres de graphites lithiés du lot B (les paramètres d'acquisition des spectres sont visibles dans le Tableau 1).

Nous pouvons observer des raies très larges (jusqu'à 100 ppm), avec présence de transitions satellites de chaque côté de la raie centrale, élargissant encore plus le spectre. Ces transitions satellites sont dues aux interactions quadripolaires du lithium-7 (cf. Chapitre 2. Paragraphe 2.4.2).

Le comportement des raies pour le graphite lithié est également lié au *Knight shift*, puisque nous sommes en présence d'un matériau conducteur, dont les électrons de la bande de conduction interagissent et modifient le champ local perçu par les atomes de lithium selon les stades de lithiation (cf. Chapitre 2. Paragraphe 4.3).

Les déplacements chimiques observés par RMN lors de la lithiation du graphite suivent toujours la même tendance, malgré une certaine dispersion sur les valeurs dudit déplacement. Ainsi, les stades se

trouvent ordonnés dans l'ordre croissant du déplacement chimique (Figure 11) du moins lithié au plus lithié (LiC_6), à l'exception du stade II (LiC_{12} ou $Li_{0.5}C_6$). En effet, celui-ci présente un déplacement chimique plus important que le stade I (LiC_6). Ce comportement exceptionnel du stade le plus élevé (Figure 11) est dû au *Knight shift* (cf. Chapitre 2. Paragraphe 2.4.3). Ces observations sont cohérentes avec la littérature[2–4] (cf. Chapitre 2. Paragraphe 4.3).

Ainsi, au cours de la lithiation (Figure 11), les premiers pics apparaissent autour de 0 – 5 ppm, puis l'apparition de nouveaux pics décalés vers les 10 – 20 ppm (selon la résolution). A des stades plus avancés, un nouveau pic se distingue aux alentours de 48 ppm alors que les premiers décroissent voire disparaissent. Enfin, ce nouveau pic se décale vers 45 ppm pour correspondre à la lithiation complète du graphite, avec la disparition des autres pics. Nous retrouvons les mêmes comportements observés dans la littérature[4,5].

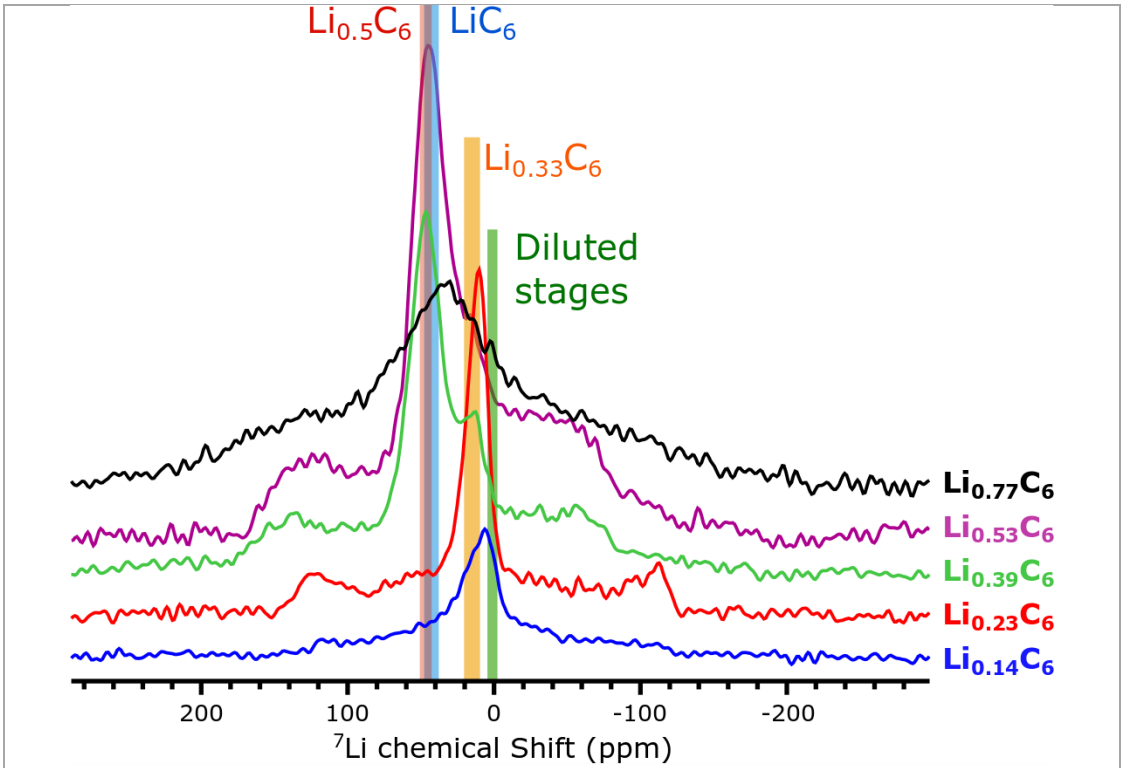


Figure 11 : Spectres par RMN ex situ *statique pour différents stades de graphite lithié (apodisation de 50 Hz).*

Tableau 1 : Conditions d'acquisition des spectres (Figure 11) de graphite lithié par RMN ex situ *statique.*

Couleur	Stade de lithiation	Nom de la cellule	Nombre de scans	Mise à l'échelle	Impulsion (p1) @ 28W	Temps de recyclage (d1)	Dwell time (dw)	Temps mort (de)
Bleu	$Li_{0.14}C_6$	LA_025	64	1	1,438 µs	6 s	5 µs	6,5 µs
Rouge	$Li_{0,23}C_6$	LA_023	32	2	1,5 µs	20 s	5 µs	6,5 µs
Vert	$Li_{0,39}C_6$	LA_021	32	2	1,5 µs	5 s	5 µs	6,5 µs
Violet	$Li_{0,53}C_6$	LA_011	16	4	1,438 µs	10 s	5 µs	7,05 µs
Noir	$Li_{0,77}C_6$	LA_018	16	4	1,5 µs	10 s	5 µs	6,5 µs

Nous avons effectué des mesures de temps de relaxation longitudinale, et par modélisation via Topspin, nous obtenons différentes composantes (Tableau 2).

Tableau 2 : Valeurs de la relaxation longitudinale pour les composés du graphite lithié du lot B, mesurées en conditions statiques, et leur poids correspondant entre parenthèse.

Cellule	x dans Li_xC_6 calculé	Zone d'intégration	Composante 1 (s)	Composante 2 (s)
LA_025	0,14	-45 à 80 ppm	1,86 (71%)	0,28 (29%)
LA_023	0,23	0 à 35 ppm	6,22 (75%)	0,67 (25%)
LA_021	0,39	0 à 80 ppm	0,68 (85%)	2,58 (15%)
LA_011	0,53	15 à 80 ppm	1,87 (100%)	-
LA_018	0,77	-40 à 110 ppm	2,19 (60%)	0,26 (40%)

Pour rappel, la relaxation correspond au retour à l'équilibre des spins de l'échantillon. Pour être quantitatif, il faudra utiliser un temps de recyclage au minimum cinq fois plus grand que la valeur maximale obtenue. En corrélant ces mesures avec la littérature[6], nous pouvons en déduire que les temps de relaxation du graphite lithié peuvent s'étendre jusqu'à plus de 6 s.

Pour être totalement quantitatif, il nous faudrait un temps de répétition supérieur à 30 s.

3. 3. 2. Les spectres RMN du ^{7}Li en MAS

Pour augmenter la précision des déplacements chimiques et mieux interpréter les spectres ^{7}Li obtenus dans des conditions statiques en *in situ*, nous avons effectué quelques mesures à haute résolution en RMN MAS à 60 kHz. Nous obtenons une meilleure résolution qu'en mode statique (Figure 11 et Figure 12) puisque l'interaction quadripolaire de premier ordre est modulée par la rotation à l'angle magique.

Tableau 3 : Conditions d'acquisition des spectres (Figure 12) de graphite lithié par RMN ex situ *MAS à 60 kHz.*

Couleur	Stade de lithiation	Nom de la cellule	Nombre de scans	Mise à l'échelle	Impulsion (p1) @ 28W	Temps de recyclage (d1)	Dwell time (dw)	Temps mort (de)
Bleu	$Li_{0.14}C_6$	LA_025	128	1	1,5 µs	5 s	5 µs	6,5 µs
Rouge	$Li_{0,23}C_6$	LA_023	4	32	1,5 µs	5 s	5 µs	6,5 µs
Vert	$Li_{0,39}C_6$	LA_021	16	8	1,5 µs	5 s	5 µs	6,5 µs
Violet	$Li_{0,53}C_6$	LA_011	16	8	1,438 µs	10 s	5 µs	7,05 µs
Noir	$Li_{0,77}C_6$	LA_018	64	2	1,5 µs	5 s	5 µs	6,5 µs

Les expériences RMN *ex situ* du lithium-7 sur le graphite lithié nous permettent alors de conclure sur les déplacements chimiques du graphite lithié. Même si nous avons effectué ces tests préliminaires sur le graphite du lot B, nous pouvons extrapoler que le graphite lithié des lots A se comporteront de manière similaire. Effectivement, dans la littérature, les observations convergent vers les mêmes tendances, une nuance sur les valeurs numériques des déplacements chimiques est seulement à apporter (Tableau 4).

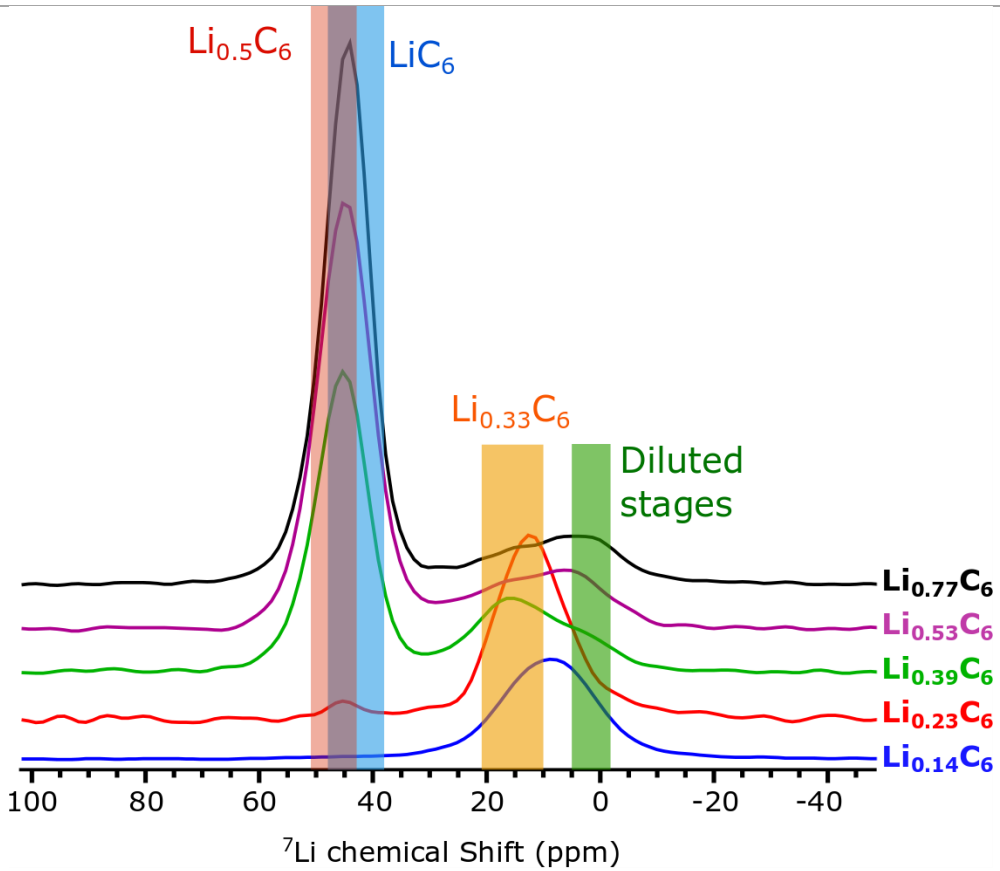


Figure 12 : Spectres par RMN ex situ *MAS à 60 kHz pour différents stades de graphite lithié (apodisation de 50 Hz).*

Tableau 4 : Stades du graphite lithié et déplacements chimiques correspondant des pics en RMN issus de la littérature.[4,6–9]

Site Li	x dans Li_xC_6	Pics RMN (ppm)
LiiC	1	38 to 48
LiC_{12}	0,5	43 to 51
LiC_{18}	0,333	10 to 20
LiC_{27}	0,222	6 to 7
LiC_{36}	0,166	≈2
LiC_{72}	0,083	-2,5 to-1

3. 4. Le lithium métal

Nous nous intéressons au lithium métallique déposé en surface du graphite. Afin de connaître ses caractéristiques dans les conditions de mesure *in situ*, nous avons effectué des mesures de RMN ^{7}Li sur des pastilles en lithium métal. Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur des pastilles pour comprendre le phénomène d'effet de peau dans notre système, puis caractériser l'effet de la température pour pouvoir prédire le *Knight shift* du lithium métallique lors des mesures à froid.

3. 4. 1. L'attribution du spectre et l'effet de susceptibilité magnétique

L'orientation d'un disque d'un conducteur métallique positionné dans la bobine influe sur le déplacement chimique observé, comme présenté dans le Chapitre 2. Paragraphe 2.5.2.

Cette variation de susceptibilité magnétique permet de différencier le lithium *bulk* et le lithium déposé (résultant de l'électrodéposition), résultant de leurs morphologies distinctes. Dans notre cas, le lithium métal est positionné horizontalement dans la cellule Kel-F RMN, soit horizontalement dans la bobine en selle de cheval, ce qui la place perpendiculaire au champ B_0. Cette feuille de lithium a un déplacement chimique moins important que le lithium déposé, qui a une géométrie plus verticale ou isotrope.

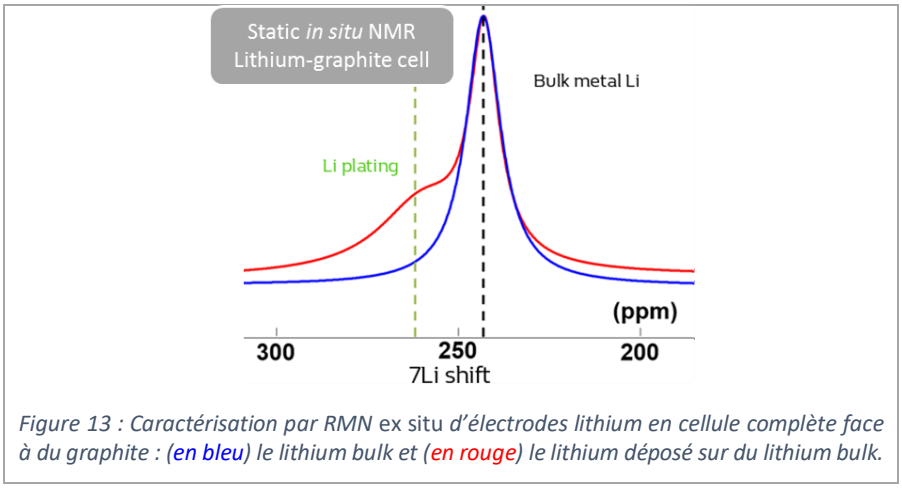


Figure 13 : Caractérisation par RMN ex situ *d'électrodes lithium en cellule complète face à du graphite : (en bleu) le lithium bulk et (en rouge) le lithium déposé sur du lithium bulk.*

Nous avons effectué des mesures par RMN *in situ* sur une demi-cellule Lithium/graphite, à l'état initial post-assemblage (Figure 13, en bleu), puis après dépôt du lithium sur l'électrode de lithium (Figure 13, en rouge). Dans notre cas, le lithium *bulk* a un déplacement chimique autour de 240 ppm, alors que le dépôt de lithium métallique apparait autour de 270 ppm.

3. 4. 2. L'effet de peau

Pour le lithium, en utilisant les données correspondantes (Tableau 5), nous trouvons une valeur d'épaisseur de peau de $17\ \mu m$. Ce qui est légèrement différent de ce qui a été rapporté dans la littérature, dû à une différence dans la lecture de la perméabilité relative du lithium $(1{,}4)$[10], mais cela reste du même ordre de grandeur $(14{,}7\ \mu m)$[10].

Tableau 5 : Données pour calculer l'épaisseur de peau du lithium sur un spectromètre 200 MHz.

	Fréquence de travail (Hz)	Perméabilité du vide (H/m)	Perméabilité relative du Li	Conductivité électronique (S/m)	Epaisseur de peau (m)
Li	$77{,}8 \cdot 10^{6}$	$4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$	$1 + 1{,}09 \cdot 10^{-6}$	$10{,}8 \cdot 10^{6}$	$\mathbf{1{,}7 \cdot 10^{-5}}$

Prenons deux exemples : le cas d'une dendrite d'épaisseur de 35 µm (≈ 2 δ_{peau}) et le cas d'une feuille de lithium métallique d'épaisseur 380 µm.

Prenons le cas simplifié, où nous considérons une dendrite de lithium métallique idéalement lisse de diamètre 2r et d'épaisseur H (= 35 µm). Pour un point au centre du métal situé à une distance de la surface égale à l'épaisseur de peau, le champ magnétique RF est réduit par un facteur 1/e ≈ 37 % (Figure 14).

Prenons le cas du second exemple, où nous considérons une feuille de lithium métallique idéalement lisse de diamètre 2r' et d'épaisseur H (= 380 µm). Pour un point au centre du métal situé à une distance de la surface égale 190 µm, le champ magnétique RF perçu est d'environ 0,0027 % de sa valeur (Figure 14).

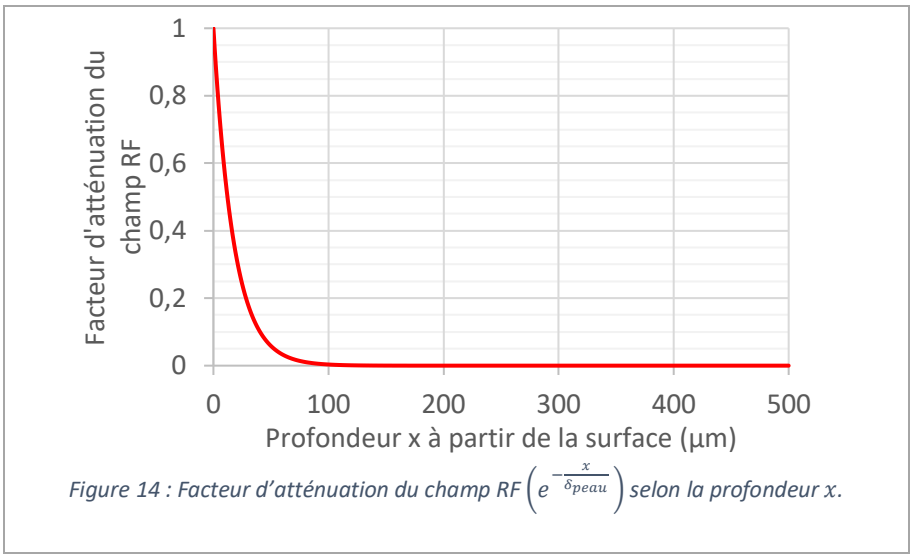


Figure 14 : Facteur d'atténuation du champ RF $\left(e^{-\frac{x}{\delta_{peau}}}\right)$ *selon la profondeur* x.

Nous avons pu également observer la distribution du champ RF en effectuant une expérience de nutation sur un même échantillon de lithium métallique dans la cellule *in situ*.

Nous avons utilisé une pastille de lithium métal de 5 mm et d'épaisseur ≈ 75 µm. Nous avons simulé une expérience *in situ* en mettant cette pastille entre deux séparateurs dans la cellule Kel-F RMN, utilisant donc les collecteurs de courant en aluminium et en cuivre (Figure 15). Nous mettons ensuite le dispositif dans la sonde diffusion avec son fourreau de gradient.

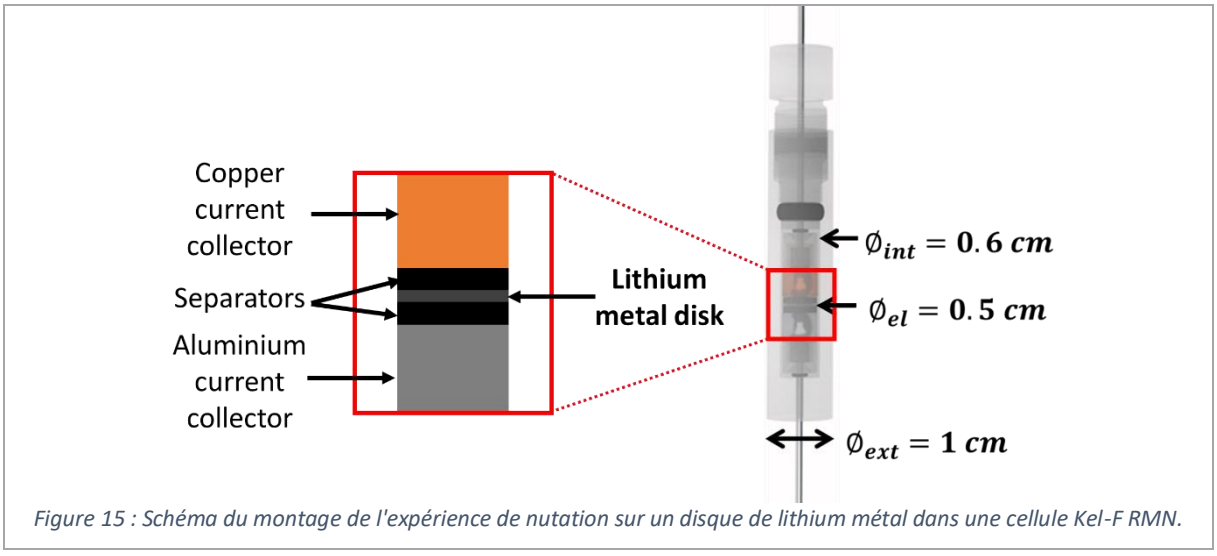


Figure 15 : Schéma du montage de l'expérience de nutation sur un disque de lithium métal dans une cellule Kel-F RMN.

Nous effectuons alors sur ce même échantillon une série d'acquisition de spectres en faisant varier uniquement la durée d'impulsion (p1), ce qui revient à mesurer la fréquence de nutation du champ RF appliqué. Nous observons ensuite, selon la durée d'impulsion appliquée, l'évolution de l'aire totale du spectre (en jaune), l'évolution de la zone attribuée au lithium métal d'origine (250 à 255 ppm, en bleu) et celle de la zone attribuée au lithium métallique déposé (260 à 300 ppm, en rouge).

Nous pouvons observer sur la Figure 16 qu'il y a une différence dans les évolutions d'aire selon les zones intégrées, démontrant la distribution du champ RF ressenti selon le déplacement chimique. Cette distribution de champ RF se corrèle plutôt bien avec la distribution de déplacement chimique.

Pour une séquence d'impulsion à 90°, il faut choisir une valeur d'impulsion pour que le signal soit à un maximum (90°). Cela permet d'exciter correctement les espèces et d'avoir un meilleur rapport signal-sur-bruit. Nous voyons ici (Figure 16) que les différences relatives de signal sont faibles pour des impulsions courtes, et deviennent de plus en plus importantes sinon. Nous avons donc tout intérêt à utiliser de courtes impulsions (≈ 10 µs), malgré l'absence de 90°, pour détecter au mieux le métal.

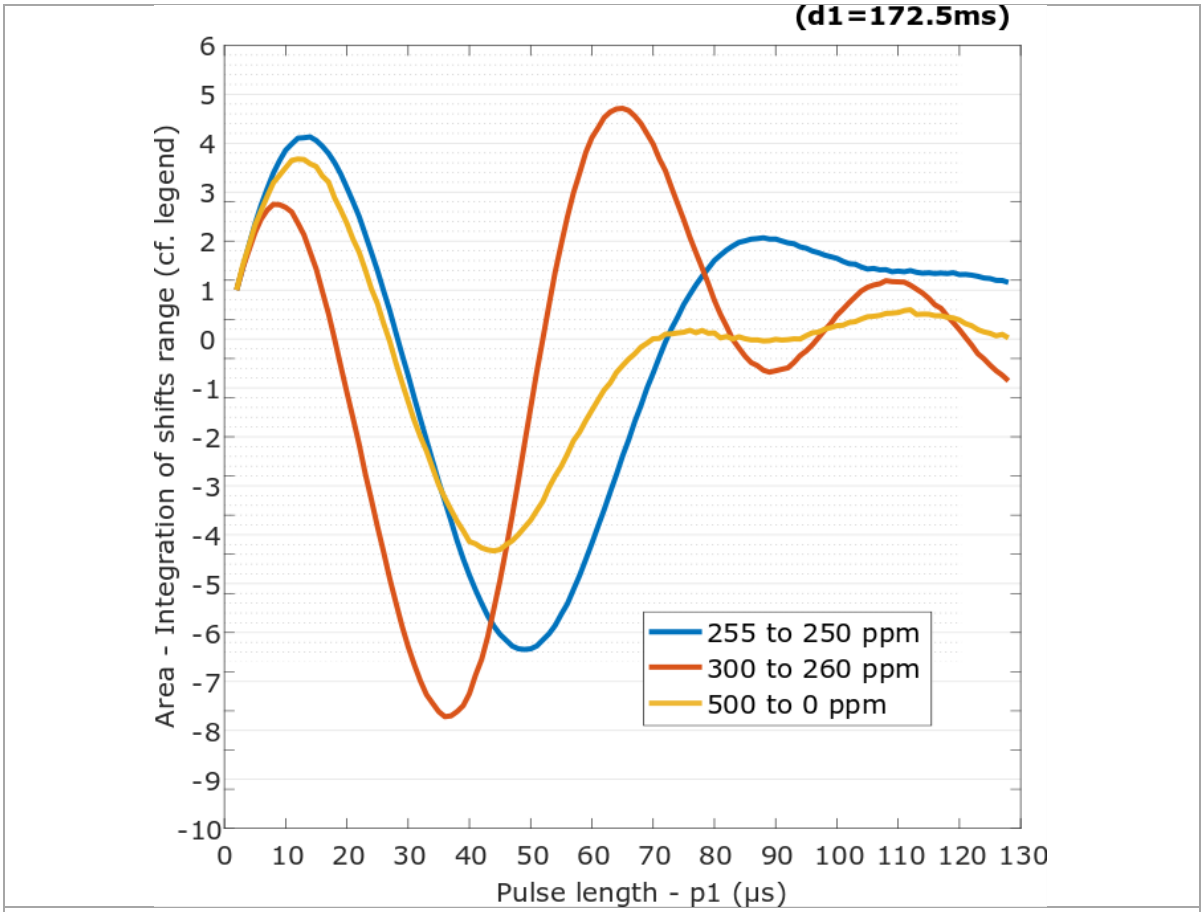


Figure 16 : Evolution des aires pour un échantillon lithium métallique (rectangle de 1 cm par 5 mm d'épaisseur 339 µm) selon l'impulsion p1 : (à gauche) pour un temps de recyclage d1 = 1 s ; (à droite) pour un temps de recyclage d1 = 172,5 ms.

3. 4. 3. La quantitativité

Malgré cette difficulté majeure, nous avons tout de même essayé de mesurer les temps caractéristiques de relaxation longitudinale. Ces mesures ont été effectuées avec une séquence d'inversion-récupération, et une dispersion devient visible (Figure 17), probablement liée au fait que les inversions ne peuvent pas être effectuées correctement.

Le temps de relaxation longitudinale le plus grand observé pour le lithium métal bulk est de 149,4 ms. Nous pourrons donc choisir un temps de recyclage $d1$ de 750 ms au minimum pour les expériences quantitatives, ou 1,15 fois soit 172,5 ms, pour les expériences non quantitatives en lithium métal.

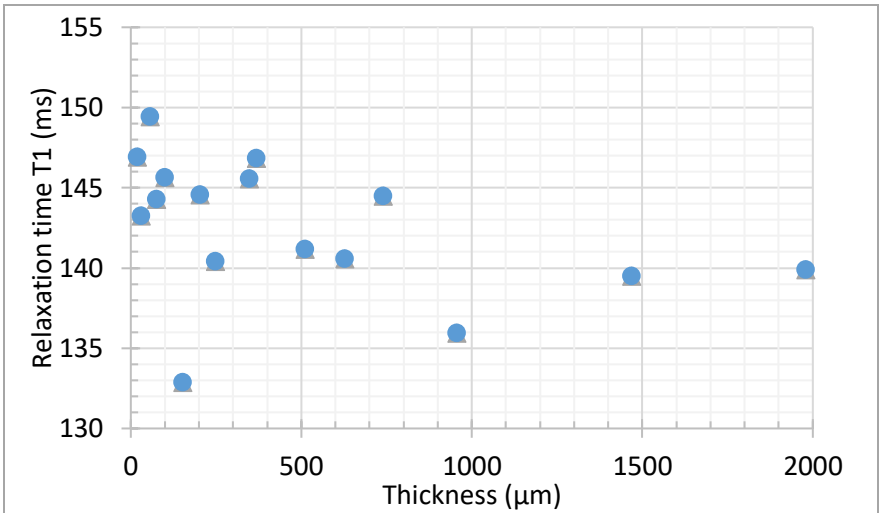


Figure 17 : Mesures des temps de relaxation longitudinale selon l'épaisseur de l'échantillon de lithium métal de diamètre 3 mm.

La Figure 18 corrèle les aires de spectres avec l'épaisseur de la pastille. Malgré les difficultés énoncées plus haut, il semble que l'aire dépende linéairement de l'épaisseur jusqu'à 380 µm.

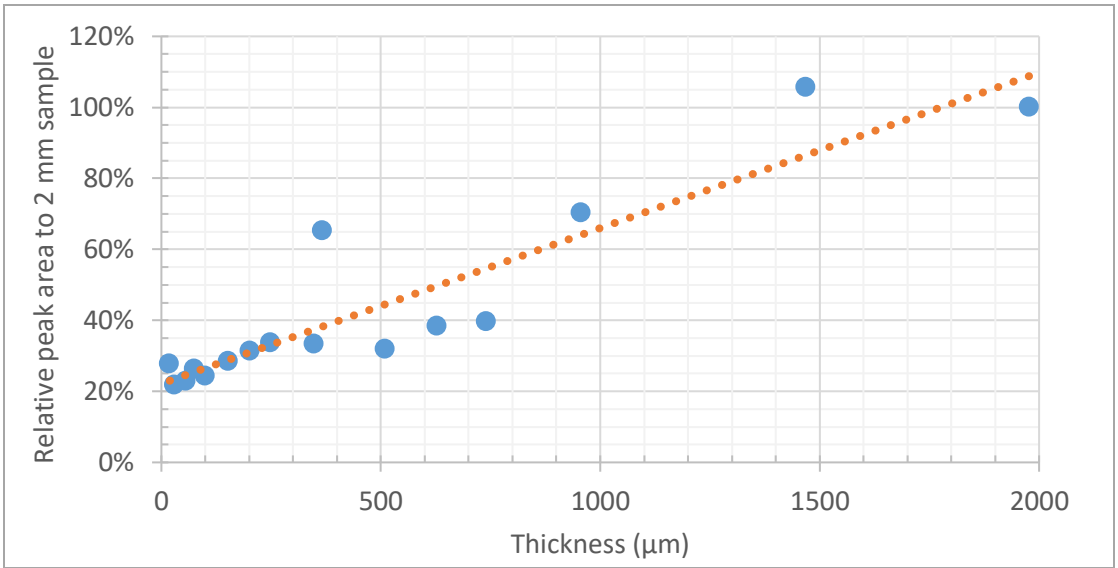


Figure 18 : Exploitation des mesures et données des disques en lithium métallique : Aire du pic rapportée à l'aire de l'échantillon d'épaisseur 2 mm, intégration entre 200 et 300 ppm.

3. 4. 4. L'effet de la température

La charge à basse température est un facteur aggravant du dépôt de lithium métallique. Nous nous intéressons alors à l'effet des basses températures sur le déplacement du lithium métallique initial (avant dépôt).

Nous avons effectué des mesures de -10°C à 20°C, grâce à une unité de refroidissement Bruker (« *Bruker Cooler Unit 20* »). L'échantillon de lithium métal est un rectangle d'environ 1 cm par 0,5 cm. Nous utilisons la sonde SOL5 avec sa bobine solénoïde 5 mm. Nos mesures sont globalement en accord avec la littérature, avec une légère déviation par rapport à la tendance générale (Figure 19), peut-être due à une imprécision de la mesure de la température par le thermocouple.

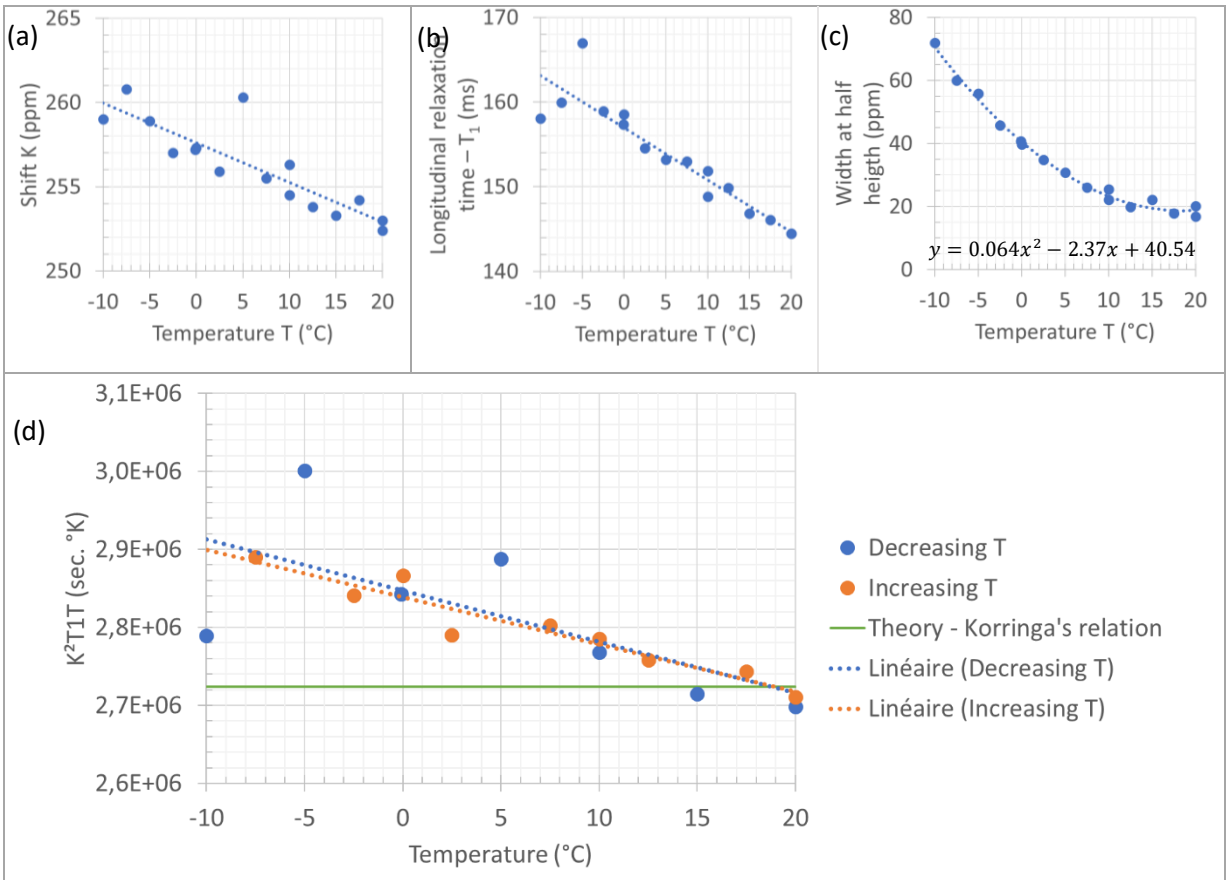


Figure 19 : Exploitation des mesures et données d'un même disque en lithium métallique à différentes températures : (a) corrélation du déplacement chimique selon la température ; (b) corrélation du temps de relaxation longitudinale selon la température ; (c) corrélation de la largeur à mi-hauteur du pic en fonction de la température ; (d) représentation de la loi de Korringa.

3. 4. 5. Conclusions

Le champ RF appliqué n'excite pas homogènement l'échantillon de lithium métallique. En effet, nous observons une atténuation du champ selon la profondeur de pénétration. Cependant, la corrélation de l'aire du pic avec l'épaisseur de l'échantillon reste correcte et linéaire.

L'évaluation des temps de relaxation longitudinale n'est pas parfaite (cf. paragraphe 3.3.1). Cependant, il nous faut utiliser un temps de recyclage supérieur à 750 ms pour être sûr d'être bien quantitatif. Pour avoir le meilleur compromis entre la résolution temporelle et le signal-sur-bruit, nous pouvons utiliser 172.5 ms comme temps de recyclage, bien que nous ne soyons pas quantitatifs, cela permet de détecter au plus tôt l'apparition du pic.

La loi de Korringa prédit une modification du déplacement de Knight (*Knight shift*) pour le lithium métal de moins de 8 ppm entre 20°C et -10 °C.

Nous ne pouvons pas directement extrapoler ces observations pour notre application. En effet, ces observations sont valides pour une feuille de lithium métal en l'absence de dépôt électrochimique, mais nous ne savons pas si elles s'appliqueront parfaitement pour les structures générées par la déposition de lithium métallique (mécanismes de *plating*/*stripping*).

4. L'optimisation de l'acquisition et du traitement du signal pour une caractérisation du dépôt de lithium métallique par RMN *operando*

Nous caractérisation par RMN du lithium-7 des cellules Kel-F RMN complètes NMC/Graphite. Les éléments comportant du lithium sont la NMC, le graphite, l'électrolyte, l'interface électrode-électrolyte et le lithium métallique qui peut se déposer dans les conditions abusives. L'objectif est de trouver le meilleur compromis pour la détection efficace de ce dépôt.

Nous présentons ici les paramètres d'acquisition et de traitement en RMN que nous avons optimisés et/ou auxquels nous portons une attention particulière.

4. 1. L'optimisation des paramètres d'acquisition

L'acquisition en RMN ^{7}Li *operando* est effectuée sous forme de série d'expériences « *one pulse* » (cf. Chapitre 2. Paragraphe 2.3) acquises continuellement (Figure 26). Nous souhaitons avoir la meilleure résolution temporelle, puisque nous cherchons à avoir une caractérisation en temps réel (le plus proche possible du moins).

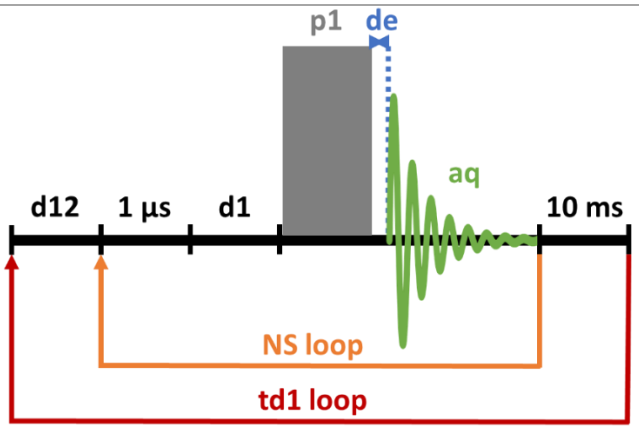


Figure 20 : Séquence simple à une impulsion pour acquisition des données RMN. Nomenclature : impulsion RF de durée p1 ; délai entre l'impulsion et l'acquisition de ; durée de l'acquisition aq ; temps de recyclage d1 entre deux scans ; nombre de scans NS ; délai supplémentaire entre deux spectres d12 ; nombre de spectres (ou tranches) td1.

La résolution temporelle de la mesure est définie par la durée qui s'écoule entre chaque spectre. Un temps d'acquisition trop long réduit la fréquence d'échantillonnage et fait perdre de l'information temporelle sur le dépôt de lithium. Un temps d'acquisition trop court ne permet pas de détecter la présence du pic de lithium métal (limite de détection).

Ainsi, les paramètres contrôlant la résolution temporelle sont le délai de répétition (d1), le temps mort (de), le nombre de scans nécessaires à chaque spectre (NS) ainsi que la durée d'échantillonnage de la FID (aq).

Pour optimiser la sensibilité, il faudra choisir également la fréquence de la porteuse (SFO1) et la largeur spectrale associée (SWH), le champ radiofréquence (RF) et le gain du pré-amplificateur (RG).

4. 1. 1. Le choix du temps de répétition (d1)

D1 est normalement équivalent à cinq fois le temps de relaxation longitudinale le plus long pour être quasi-quantitatif (aimantation revenue à 98,7% de sa valeur d'équilibre).

Pour le lithium métallique, il nous faut un temps de recyclage d_1 équivalent à cinq fois $150\ ms$, soit $750\ ms$, au minimum pour les expériences quantitatives, ou 1,15 fois soit $172{,}5\ ms$, pour les

expériences non quantitatives mais avec un rapport signal sur bruit optimisé par rapport à la durée d'expérience totale.

Pour le graphite lithié, il faudrait un temps de recyclage d'environ 30 s pour être quantitatif.

Pour gagner en résolution temporelle, nous choisissons d'utiliser des temps cohérents pour le sujet de notre étude : le lithium métallique, et ce, au détriment de la détection des pics du graphite lithié. Pour être quantitatif pour le lithium métallique, nous choisissons un délai de recyclage de 1 s, pour celles où ne nous recherchons pas la quantitativité, nous utilisons 172,5 ms.

4. 1. 2. Le temps mort

La bobine RF est utilisée pour perturber l'échantillon avec une impulsion RF, puis pour acquérir le signal de retour à l'équilibre (FID). Nous ne pouvons pas commencer l'acquisition du signal aussitôt l'impulsion faite à cause des vibrations résiduelles de la bobine. Ce délai entre l'impulsion et le début de l'acquisition est appelé temps mort. Pendant ce temps mort, l'aimantation commence son retour à l'équilibre.

4. 1. 3. L'accumulation du signal

L'accumulation du signal en répétant l'expérience NS fois permet d'améliorer le rapport signal sur bruit d'un facteur $(NS)^{1/2}$. Pour l'*operando*, il faut alors trouver le bon compromis entre le temps d'accumulation des scans et la résolution temporelle lors du cyclage de la cellule.

4. 1. 4. L'effet de la durée d'acquisition (aq) sur le bruit

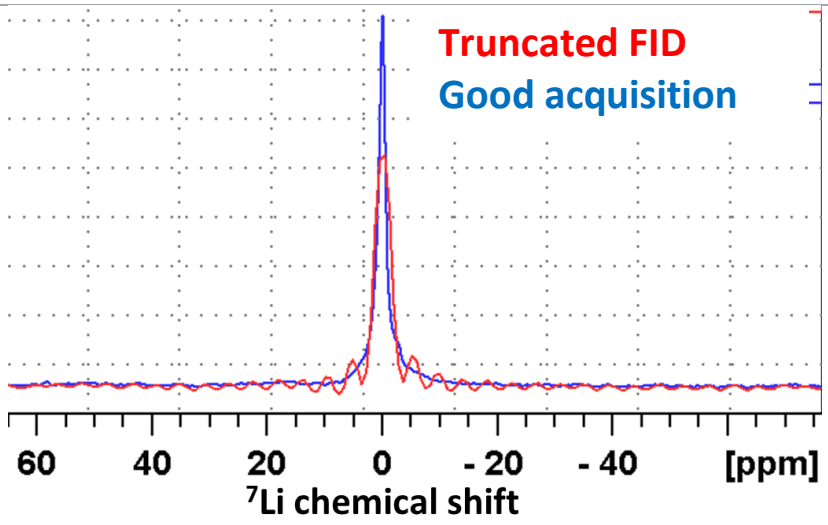


Figure 21 : Comparaison entre un spectre optimisé (bleu) et un spectre dont le signal de précession libre (FID) est tronqué (rouge).

Lors d'une acquisition de FID, sans même parler de RMN *operando*, le bruit est inévitable, provenant majoritairement de la bobine de détection, le reste issu des amplificateurs ou autres modules RF. Le signal du bruit oscille autour de zéro de manière aléatoire, l'intégration totale du bruit étant nulle.[11]

Il est important de bien optimiser la durée d'acquisition pour améliorer la sensibilité. Un signal tronqué provoque une perte de résolution et est à éviter (Figure 21).

4. 1. 5. La fréquence de la porteuse (SFO1)

La fréquence d'émission de base (**BF1**) dépend du noyau observé et du spectromètre, dans notre cas, la fréquence de Larmor du ^{7}Li sur un 200 MHz est de 77,77 MHz, soit BF1=77,77 MHz.

La fréquence de la porteuse (**SFO1**) est la fréquence utilisée pour générer les impulsions RF. L'impulsion ayant une durée finie, elle touche une fenêtre fréquentielle limitée.

Pour la sonde diffusion, les durées d'impulsion sont relativement longues (p1 ≈ 19 µs) mais suffisantes pour toucher l'ensemble des signaux ^{7}Li venant des composants de la batterie. En effet, l'écart entre les pics de l'électrolyte et du lithium métallique est de 270 ppm en RMN du ^{7}Li, soit un peu moins de 21 kHz.

La porteuse peut donc être située au centre de la fenêtre, sur le pic de l'électrolyte ou encore sur le pic attendu du lithium déposé sur le graphite.

Cependant, le signal du métal est déphasé lorsque la porteuse est située à 0 ppm, signe que les effets d'offset sont importants par rapport au champ RF (max 4,75 kHz à 50W). Nous avons donc choisi de placer la porteuse sur le lithium métallique (sauf cas particulier mentionné dans la suite).

Quand nous voulions des informations exploitables sur l'électrode de graphite et le lithium métallique, nous avons alterné les mesures avec fréquence de porteuse variable.

La largeur spectrale obtenue pour le spectre (**SWH**) après transformée de Fourier dépend de la fréquence d'échantillonnage de la FID. Le rapport signal sur bruit est amélioré pour de petites largeurs spectrales (SWH) (Figure 22).

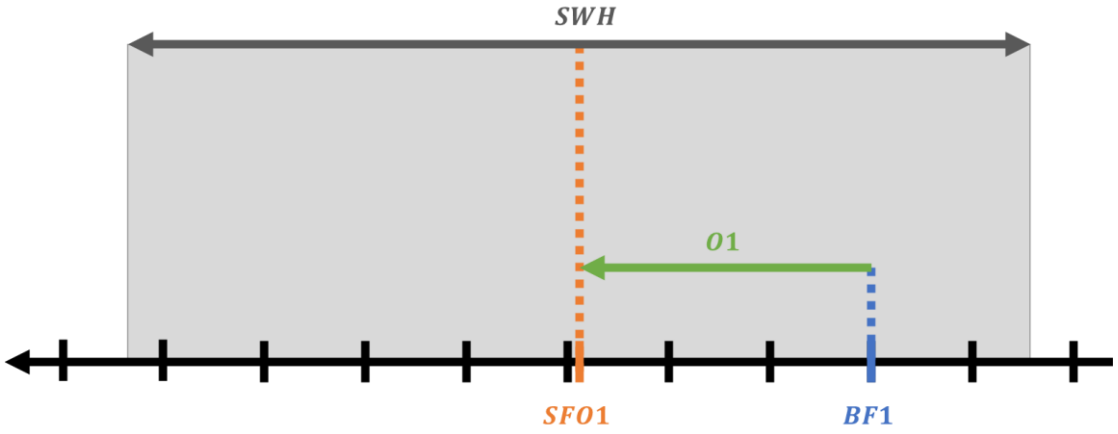


Figure 22 : Illustration du choix de la fréquence d'excitation (SFO1), déplacée d'un offset (O1) par rapport à la fréquence de Larmor du noyau (BF1), et de la fenêtre d'excitation (SWH).

Pour le graphite lithié, nous positionnons la porteuse à SFO1 = 77,77 MHz. L'écart entre l'électrolyte et le lithium métallique est de 250 ppm en RMN du ^{7}Li, soit un peu moins de 20 kHz.

4. 1. 6. Le champ radiofréquence

Nous utilisons les valeurs d'impulsion p1 mesurées sur le liquide de référence pour le lithium-7 : soit une solution de chlorure de lithium de concentration 1 M.

Sur l'ensemble de nos expériences *in situ* sur les cellules Kel-F RMN, les valeurs de l'impulsion p1 varient très peu : entre 18,25 et 19,5 µs. En se référant à ce que nous avons vu pour le lithium métal (*bulk*, cf paragraphe 3. 4. 2), vu la très faible variation, l'influence sera très peu visible.

4. 1. 7. La valeur du gain du récepteur (RG)

Le gain du récepteur (« *Receiver gain* » ou **RG**) est un paramètre très important. En effet, il fait correspondre l'amplitude de la FID à la gamme du digitaliseur (« *digitizer* »). Si la valeur du gain est trop élevée, l'amplitude de la FID sera saturée et de l'information sera perdue.

4. 2. Le traitement de données

La base du traitement du signal en RMN est la transformée de Fourier, convertissant les données du domaine temporel dans le domaine fréquentiel (cf. Chapitre 2. Paragraphe 2.3.5). Cependant, ce traitement mathématique n'est pas le seul effectué, d'autres traitements mathématiques permettent d'optimiser la résolution spectrale ou la sensibilité. Les paramètres ci-dessous en font partie, mais ces exemples ne sont pas exhaustifs.

4. 2. 1. La durée effective d'acquisition pour réduire le bruit (TDeff)

Comme expliqué précédemment, il faut être vigilant lors de la détermination de la durée d'acquisition. Plus la durée d'acquisition est longue, plus le bruit devient prédominant. En effet, l'intensité de la FID décroit avec le temps, alors que celle du bruit reste constante. Ainsi, si la durée d'acquisition est plus longue que la durée de la FID, ce sera du bruit qui sera essentiellement acquis, et non du signal, dégradant le rapport signal-sur-bruit.

Si elle s'avère très longue, il est possible de la modifier lors du traitement. Il existe un paramètre **TDeff** permettant de prendre un nombre de points effectif inférieur à ceux acquis, le nombre de points étant relié au temps d'acquisition par la relation ci-dessous.

$$aq = dw \cdot TD \tag{2}$$

4. 2. 2. L'augmentation de la sensibilité : la fonction de pondération (LB)

La description du signal[11] dans le domaine temporel est la suivante :

$$S(t) = S_0 e^{i\omega t} e^{-\frac{t}{T_2}} \tag{3}$$

Le signal temporel est typiquement plus intense au début et décroît avec le temps. Après transformée de Fourier, nous obtenons une raie lorentzienne de largeur $1/(\pi \cdot T_2)$.

La pondération la plus classique pour améliorer le rapport signal sur bruit est la multiplication du signal temporel par une exponentielle.[11] En effet, elle met un poids plus important sur les premiers points de le signal de précession libre, le bruit étant constant au cours du temps.

$$W_{LB} = e^{-R_{LB} t} \tag{4}$$

Avec W_{LB} la fonction de pondération et R_{LB} la constante de décroissance.

Nous modifions donc le signal de la façon suivante :

$$W_{LB} \times S(t) = S_0 e^{i\omega t} e^{-\left(\frac{1}{T_2} + R_{LB}\right) t} \tag{5}$$

On voit ici que la pondération élargit les raies, avec une largeur effective $1/(\pi \cdot (T_2 + R_{LB}))$. Elle permet donc d'améliorer la sensibilité au détriment de la résolution spatiale. Il faut donc être très vigilant lors l'utilisation de cette fonction et trouver le bon compromis entre sensibilité et résolution spectrale.

Sur Topspin®, cette fonction est implantée en jouant sur le paramètre **LB** (« *line broadening* »). Il provoque un élargissement de la raie de **width$_{add}$** en Hz. Il est relié à la constante de décroissance[11] de la fonction de pondération dans le domaine temporel ainsi :

$$width_{add} = \frac{\pi * LB}{2} \tag{6}$$

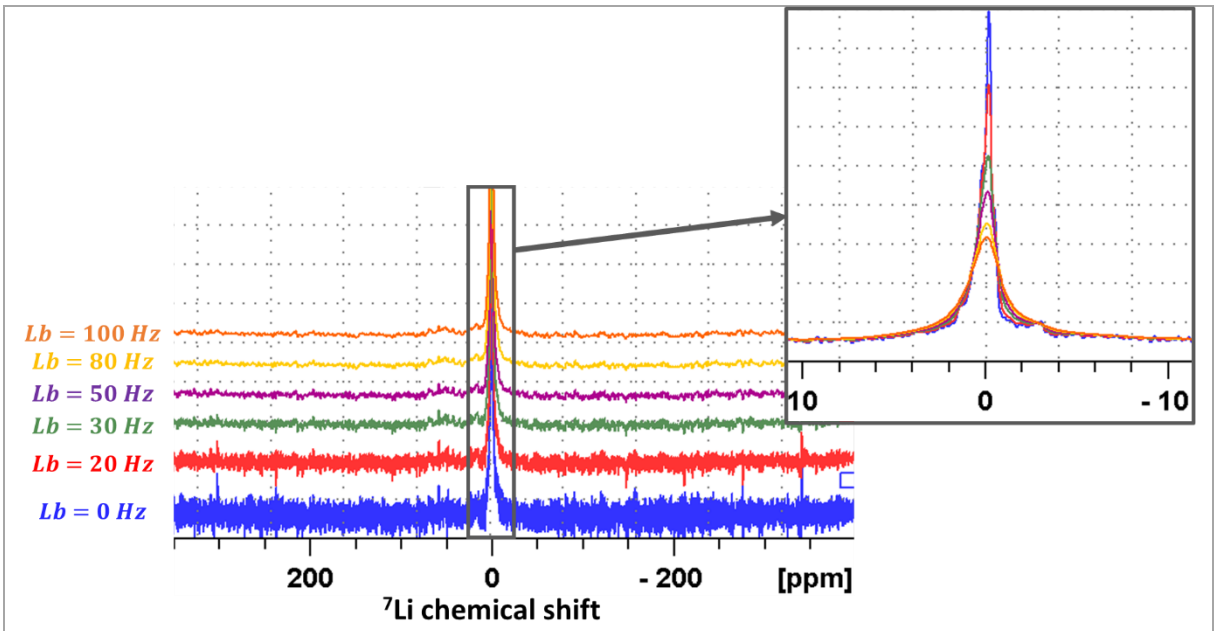


Figure 23 : Comparaison de l'effet de la fonction de pondération, pour différentes valeurs d'élargissement de raie (lb).

En ce qui nous concerne, nous avons choisi d'appliquer systématiquement une apodisation provoquant un élargissement de 78,5 Hz (Figure 23, LB = 50 Hz) pour un meilleur compromis entre détection, atténuation du bruit et élargissement spectral.

4. 2. 3. La correction de phases (phc1, phc0)

Il existe deux niveaux de correction de la phase du spectre : celle dite d'ordre zéro indépendante de la fréquence, et celle dite de premier ordre qui en dépend linéairement.

- La correction de phase à l'ordre 1 ($phc1$)

Du fait du temps mort (cf. paragraphe 4. 1. 2) entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition, la FID commence à un temps négatif, ce qui induit un déphasage proportionnel à la fréquence après transformée de Fourier.

Ce déphasage est bien défini théoriquement :

$$\phi = -\frac{\tau}{dw} \qquad (7)$$

Avec dw le temps d'échantillonnage, τ le temps mort et ϕ le déphasage.

Cependant, il n'est pas facile à déterminer expérimentalement dans notre cas. En effet, bien qu'il soit défini par l'utilisateur avec le paramètre de dans Topspin, la phase d'ordre 1 optimale est rarement égale à cette valeur théorique. Nous pouvons suspecter des délais liés aux processus électroniques du spectromètre RMN, mais aussi un effet du traitement des données par le logiciel Topspin, notamment avec l'application d'un filtre digital, qui n'est pas fourni explicitement par Bruker. Ainsi le premier point échantillonné ne correspond pas à l'intensité maximale dans l'échantillonnage lors de l'acquisition du signal.

Dans certains cas, le spectre est suffisamment fin pour qu'une optimisation « à la main » de ce paramètre puisse être effectué par l'utilisateur. Dans notre cas, les pics sont tellement larges qu'il est impossible d'appliquer cette approche. Nous choisissons donc de calculer une valeur optimale de la phase d'ordre 1.

Cette question intéresse toute l'équipe RMN du laboratoire et n'a pas encore de réponse ferme. Nous avons déterminé que l'expression suivante pour τ fonctionne bien en général :

$$\tau = \left(1 - \frac{2}{\pi}\right) \cdot p1 + de \quad (8)$$

Le temps de étant le temps défini par l'utilisateur entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition.

En pratique, la correction de la phase d'ordre 1 est calculée par l'équation suivante dans le domaine fréquentiel :

$$Phc1 = -360 \cdot \frac{\tau}{dw} \quad (9)$$

- La correction de phase à l'ordre 0 ($phc0$)

La correction de la phase à l'ordre zéro correspond à une combinaison du signal réel et imaginaire pour obtenir une ligne d'absorption pure. Une fois la correction d'ordre 1 déterminée par ce calcul, nous ajustons la phase d'ordre 0 (Figure 24). En pratique, on recherche l'aire maximale.

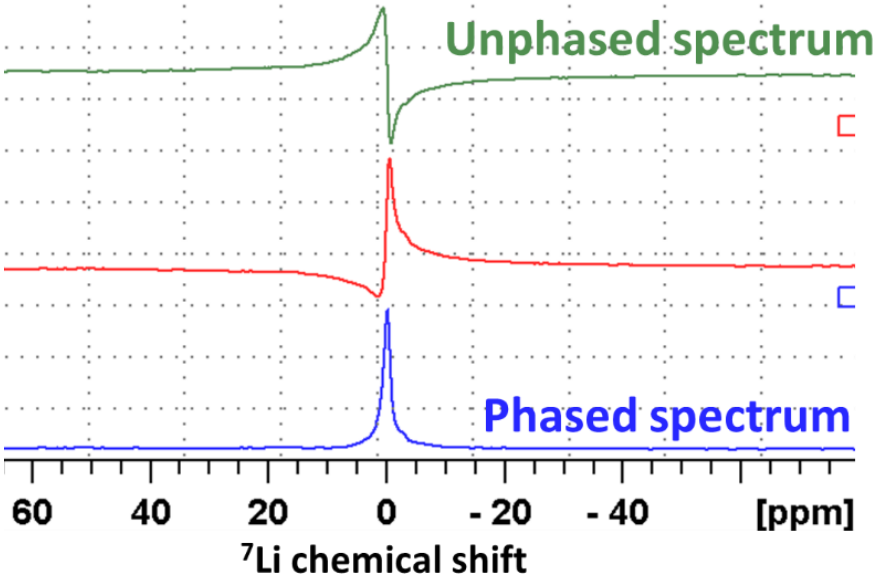


Figure 24 : Comparaison de spectres non phasé (vert), phasé à l'ordre 1 (rouge) et phasé à l'ordre 1 et 0 (bleu).

4. 2. 4. Le signal de référence (SR)

La référence du signal est habituellement faite de façon externe, avec un tube RMN de solution de LiCl $1\ mol \cdot L^{-1}$. Il est à noter que la dérive de l'aimant RMN étant faible ($< 5\ Hz/h$), nous ne faisons pas de référence avant chaque expérience. Cela n'est pas problématique dans notre cas, car nous avons toujours les mêmes matériaux, et que nous nous intéressons plus aux aires et formes de raie qu'aux valeurs exactes de déplacements chimiques.

En pratique, le pic principal de l'électrolyte est placé à $0\ ppm$ sur le premier spectre de la série de mesures, et les spectres suivants subissent le même protocole.

5. La corrélation des données électrochimiques et spectroscopiques : l'exemple de l'analyse d'une cellule fonctionnelle

Nous allons présenter une cellule fonctionnelle (LA_047), sans dépôt de lithium, afin de passer en revue les différentes étapes du traitement de données, autant électrochimiques que RMN. L'expérience RMN *operando*, fournit deux séries de données : les données électrochimiques acquises par le galvanostat et les spectres RMN acquis par le spectromètre RMN. Nous les corrélons à l'aide du logiciel MATLAB®, en utilisant des fonctions et programmes développés par d'autres (principalement MATNMR[12]) et par des membres du laboratoire nous-mêmes.

5. 1. L'électrochimie : acquisition et exportation des données

Commençons par nous intéresser au set de données électrochimiques. Nous utilisons un potentiostat-galvanostat VSP de Biologic® avec le logiciel EC-LAB® pour le cyclage des cellules électrochimiques. Nous exportons en fichier texte, toujours de la même façon, par EC-LAB® les informations suivantes :

- L'étape du cycle (circuit ouvert, charge, décharge, maintien de la tension) ;
- Le temps écoulé ;
- La tension ;
- Le courant ;
- La capacité relative à chaque instant ;
- Le nombre de cycle.

En plus de ces informations, le fichier texte contient la date et l'horaire de lancement de l'acquisition, données importantes pour la corrélation avec les données RMN.

5. 1. 1. La matrice des données électrochimiques

Les données électrochimiques constituent une matrice à N colonnes (Figure 25), N étant le nombre de paramètres choisis lors de l'exportation des données via EC-LAB®. Le nombre de lignes dépend de l'échantillonnage temporel d'acquisition des données et de la durée de l'acquisition.

A partir des variations de capacités (dq) extraites par le logiciel, nous calculons un vecteur des capacités absolues en ampères-heures, que nous rapportons à la surface effective de l'échantillon pour comparer avec les valeurs constructeur. Afin d'obtenir un axe croissant, nous effectuons une somme cumulative des capacités surfaciques expérimentales. Le détail des calculs est disponible en Annexe 1 Paragraphe 1.

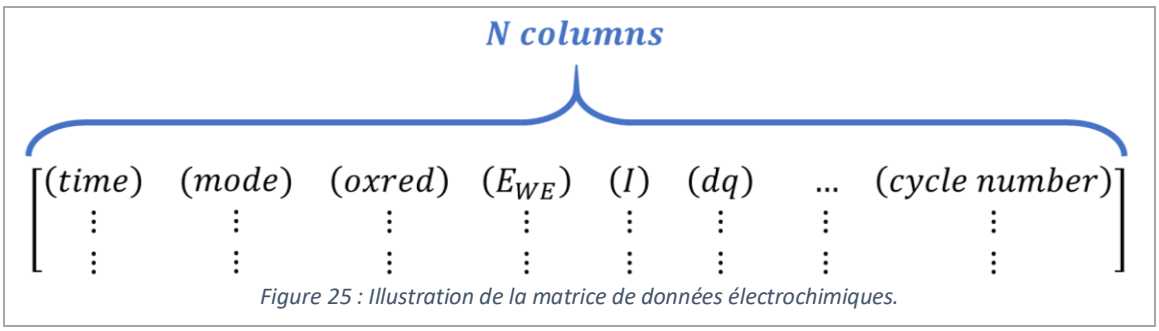


Figure 25 : Illustration de la matrice de données électrochimiques.

5. 2. La RMN : acquisition, traitement de données et exportation

En ce qui concerne les données RMN, en plus de l'acquisition, nous effectuons un premier traitement des données sur le logiciel servant à l'acquisition, Topspin®.

5. 2. 1. L'acquisition du signal

Nous utilisons une séquence qui permet d'acquérir en continu des spectres 1D et de les stocker les uns à la suite des autres, dans le même fichier. Nous répétons la même expérience à une impulsion NS fois (paragraphe 3. 1. 1), pour obtenir un spectre (Figure 26), puis nous recommençons pour le spectre suivant TD1 fois. Ainsi nous obtenons une série de TD1 spectres.

- La séquence pour l'acquisition de la série de spectres

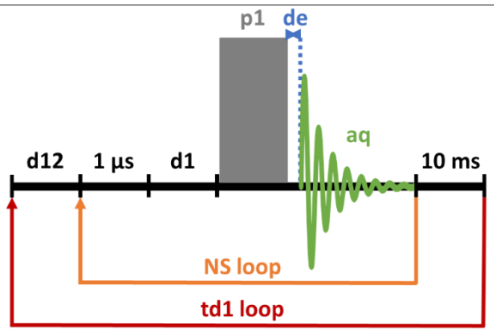


Figure 26 : Séquence simple à une impulsion pour acquisition des données RMN. Nomenclature : impulsion RF de durée p1 ; délai entre l'impulsion et l'acquisition de ; durée de l'acquisition aq ; temps de recyclage d1 entre deux scans ; nombre de scans NS ; délai supplémentaire entre deux spectres d12 ; nombre de spectres (aka tranches) TD1.

La durée d'acquisition du signal de précession libre est donc de :

$$d12 + 1\mu s + d1 + p1 + de + aq + 10\ ms \qquad (10)$$

En multipliant par le nombre de scans, on obtient la durée d'acquisition d'un spectre, qui est pour nous de l'ordre de 2,5 min.

Ces données sont présentées dans Topspin sous forme bidimensionnelle sous forme de lignes de contour d'isointensité : spectre horizontalement (première dimension), numéro du spectre selon la verticale (deuxième dimension). Ainsi la première dimension est fréquentielle, tandis que la deuxième dimension est temporelle. Cette représentation est appelée « pseudo-2D » pour la différencier des 2D classiques. En effet, en RMN les 2D sont classiquement utilisées pour représenter des corrélations homonucléaire ou hétéronucléaire, avec deux dimensions fréquentielles.

- L'exemple de la cellule LA_047

Dans cet exemple de la cellule LA_047, nous avons utilisé les paramètres d'acquisition dans le Tableau 6. Nous avons choisi de positionner la fréquence d'excitation sur le graphite lithié.

Tableau 6 : Paramètres d'acquisition de la pseudo-2D pour la cellule LA_047.

Sigle	Dénomination	Valeur pour LA_047
d12	Délai entre deux spectres	0 s
d1	Temps de recyclage	1 s
p1	Durée d'impulsion	19 µs @ 50 W
de	Temps mort	6 µs
aq	Temps d'acquisition du signal	0,0983040 s
NS	Nombre de scans	128
TD	Nombre de points acquis	12 288
td1	Nombre de spectres	1805
SFO1	Fréquence de la porteuse	77,77 MHz
RG	Gain	322
dw	Temps d'échantillonnage	16 µs

5. 2. 2. Le traitement des données RMN sur Topspin®

Comme expliqué dans le paragraphe 4. 2, nous calculons la correction de phase du premier ordre et ajustons à la main celle à l'ordre zéro sur la somme des spectres de la série. Puis, nous appliquons la fonction de pondération permettant de gagner en rapport signal-sur-bruit, pour pouvoir éventuellement détecter le dépôt de lithium métallique.

Après application à la série de spectres, nous pouvons vérifier finement la correction de phase et la corriger au besoin sur la représentation en contours d'isointensité.

- Les paramètres du traitement de la cellule LA_047

Les paramètres de traitement de données pour la cellule LA_047 sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres de traitement de la pseudo-2D pour la cellule LA_047.

Sigle	Dénomination	Valeur pour LA_047
$\boldsymbol{Tdeff}$	Nombre de points de la FID effectifs	6 144
$\boldsymbol{SI}$	Taille du spectre	16 384
$\boldsymbol{Phc0}$	Phase d'ordre 0	$232{,}406°$
$\boldsymbol{Phc1}$	Phase d'ordre 1	$-290{,}345°$
$\boldsymbol{LB}$	Facteur Bruker d'élargissement de raie	$50\ Hz$
$\boldsymbol{SR}$	Fréquence du spectre de référence	$-6{,}64\ Hz$

La Figure 27 présente les spectres RMN ^{7}Li, présentés en pseudo-2D, de la cellule LA_047. C'est un exemple de spectres sans dépôt de lithium métallique centrés sur la fréquence du graphite lithié. Il s'agit d'une présentation en contours d'isointensité de la série de spectre, le signe du contour étant donné par les couleurs (bleu pour le positif, vert pour le négatif). Pour aider à la compréhension, nous avons ajouté la représentation 3D donnée par MATLAB des spectres (Figure 28). Nous pouvons bien observer les lithiations et délithiations successives du graphite au cours des cycles par l'évolution des intensités des pics et de leur déplacement chimique.

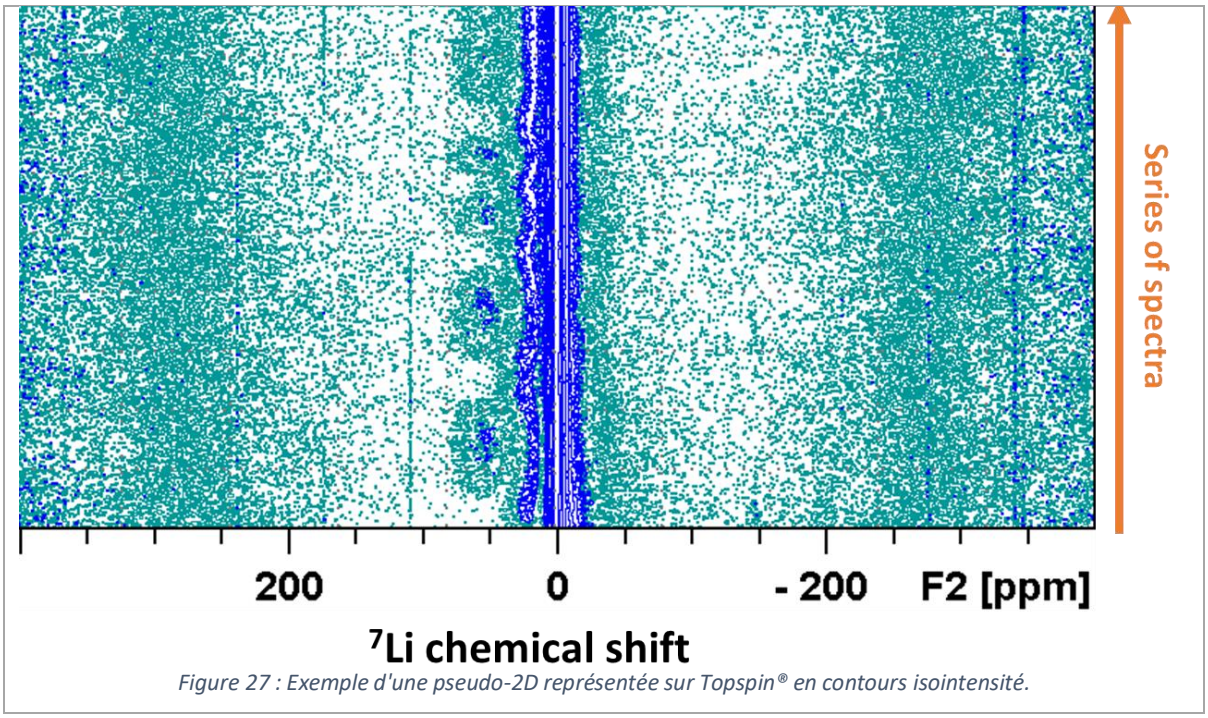


Figure 27 : Exemple d'une pseudo-2D représentée sur Topspin® en contours isointensité.

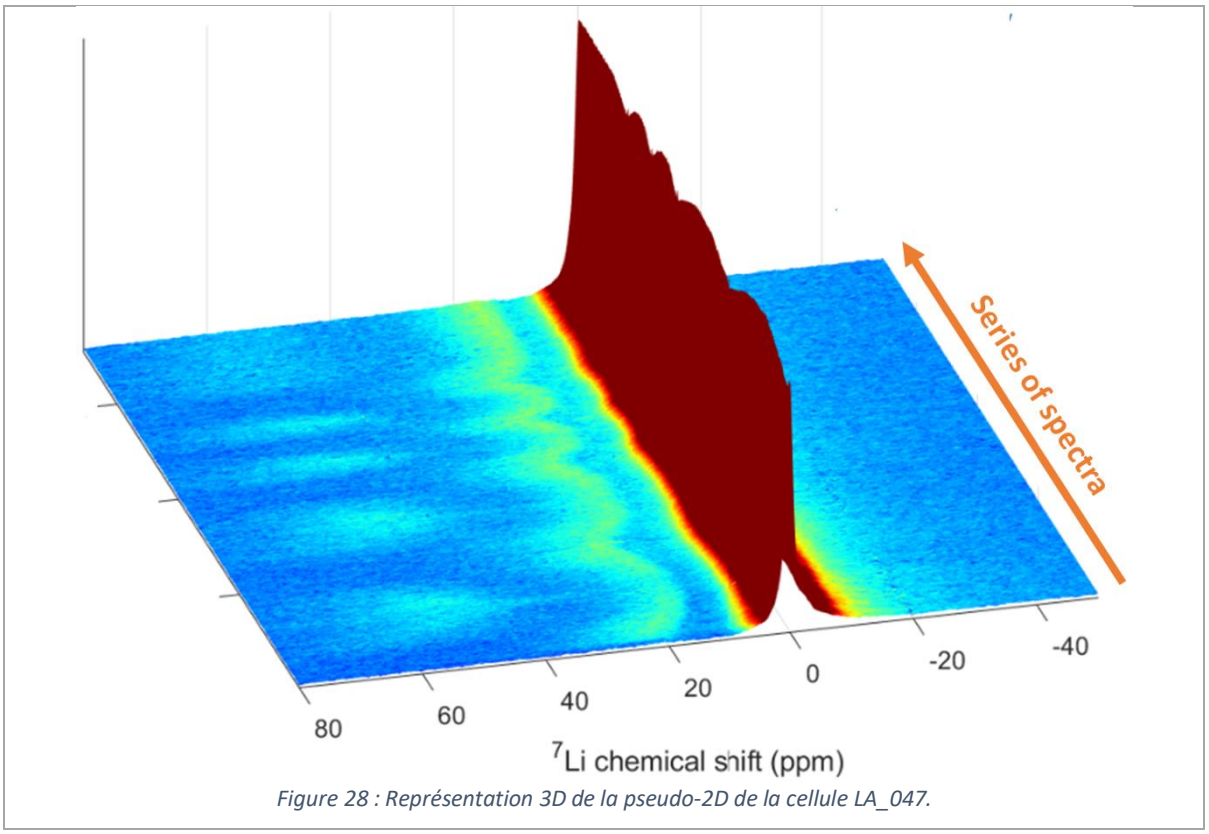


Figure 28 : Représentation 3D de la pseudo-2D de la cellule LA_047.

- La matrice des données RMN

La série de spectres RMN est stockée dans une matrice **$spect_{raw}$**, avec td1 lignes (nombre de spectres).

Chaque ligne contient un spectre (SI colonnes, avec SI taille du spectre), avec les colonnes correspondant à l'intensité du spectre échantillonné dans la dimension spectrale. À partir de l'échantillonnage (SWH/SI) de cet axe fréquentiel (**pax** dans la suite, en ppm), l'index de la colonne permet de remonter à la valeur de pax (Figure 29).

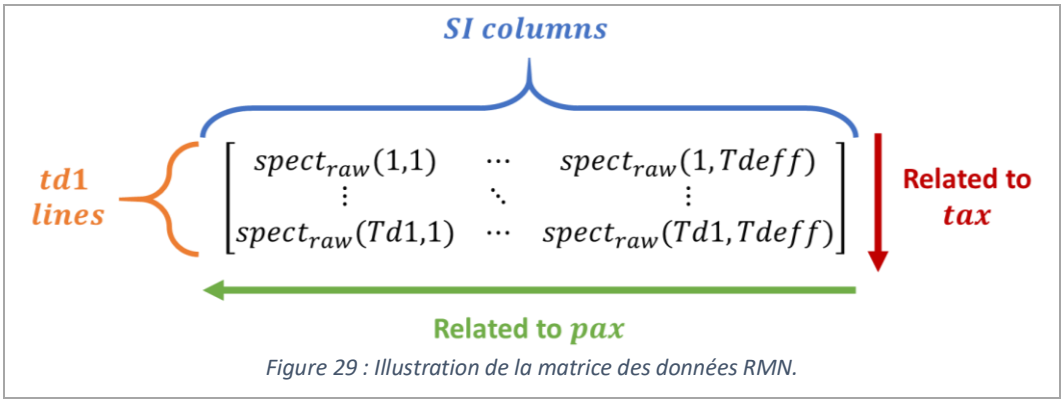


Figure 29 : Illustration de la matrice des données RMN.

5. 3. La corrélation des données électrochimiques et RMN via MATLAB®

Après la description des premiers traitements des données électrochimiques et RMN dans leurs logiciels respectifs, nous allons les exploiter plus finement et les corréler.

Nous utilisons un script MATLAB®, avec des fonctions fournies par MATNMR[12] et des fonctions écrites par les utilisateurs au fil du temps. Ainsi, des fonctions existaient déjà, notamment pour la lecture des

données brutes RMN, pour la synchronisation et l'interpolation des données. Nous avons modifié ce script largement et nous avons implémenté de nouvelles fonctionnalités pour nos besoins.

La durée d'un spectre étant toujours la même mais dépendant des paramètres d'acquisition, nous lisons les paramètres RMN pour calculer automatiquement la durée et ainsi obtenir un vecteur temporel constitué d'autant de lignes que de spectres acquis. Nous synchronisons ces temps avec ceux des données électrochimiques, commencées en amont de l'acquisition RMN. Nous appelons le vecteur de temps correspondant aux spectres $t_{RMNcorr}$.

Le détail concernant le calcul du vecteur temporel des données RMN et la synchronisation avec l'électrochimie est détaillée en Annexe 1 Paragraphe 2.

5. 3. 1. L'interpolation des deux matrices

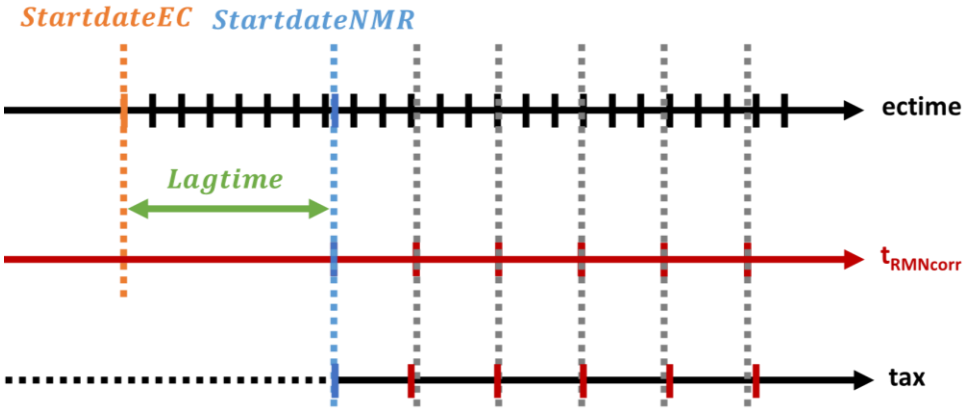


Figure 30 : Illustration de la synchronisation des axes de temps.

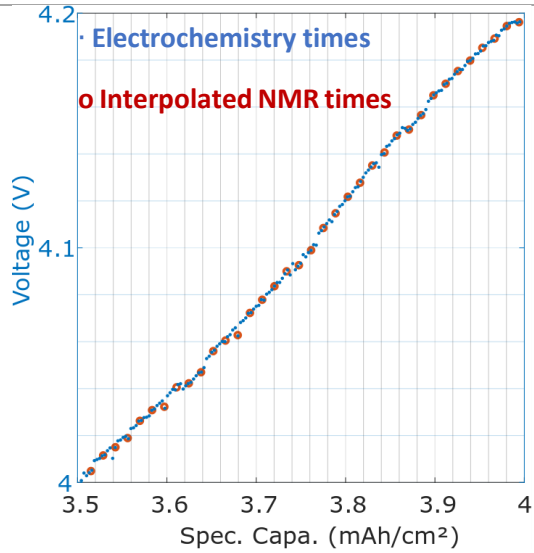


Figure 31 : Exemple extrait des données de la cellule LA_047 en cours de charge. Les ronds bleus correspondent à l'échantillonnage des données électrochimiques, les ronds rouges correspondent aux temps interpolés des données RMN.

Pour un spectre RMN (soit une ligne de la matrice des données RMN), nous avons donc plusieurs lignes correspondantes dans la matrice de données électrochimiques. En effet, pendant la durée d'acquisition d'un spectre d'environ 2,5 min, nous acquérons plusieurs points de tension et d'intensité du courant. Or, pour corréler les données, il nous faut des matrices de longueur identique selon le temps, soit un point de tension et de courant par spectre.

L'axe temporel électrochimique est plus résolu que l'axe temporel RMN. Nous utilisons la fonction d'interpolation de MATLAB® (*interpl*) (Annexe 1 Paragraphe 3).

5. 3. 2. La correction de la ligne de base des spectres RMN

Comme le montre la Figure 32, la ligne de base est distordue. Cet effet est plus ou moins important selon les expériences. Nous n'avons pas éclairci ce point, mais il est possible que le signal très large de la NMC contribue, tout comme la présence de lithium métallique. Il s'agit sans doute de variations des propriétés des composants de la batterie, en lien avec leur évolution lors de la charge/décharge : propriétés de conduction, de susceptibilité magnétique.

La quantité d'atomes résonants étant liée à l'aire des pics, nous intégrons le spectre RMN ^{7}Li par zones. Le pic du lithium métallique est à fréquence plus élevée que le reste des raies, il est donc relativement facile de séparer sa contribution. Notre but étant de détecter des quantités très faibles, il faut une précision maximale.

La distorsion de la ligne de base pose souci pour les intégrations et le suivi des aires. Nous avons donc fait une correction de la ligne de base par une modélisation via MATLAB®. Pour se faire, nous avons utilisé le spectre d'une cellule avec dépôt de lithium (LA_038), dont la ligne de base présente un creux beaucoup plus important. Cela nous permet d'être plus fiable dans la modélisation.

Puisque nous observons systématiquement les mêmes composés, les zones du spectre avec du signal restent bien définies. Nous prenons des zones larges couvrant les éventuelles variations de fréquence. Soit, à température ambiante :

- Pour l'électrolyte, la SEI et le graphite lithié : de -30 à 100 ppm,
- Pour le lithium métallique : de 250 à 300 ppm.

Nous excluons alors ces zones de la modélisation de la ligne de base, ainsi que les extrémités du spectre, distordues par un artefact de la transformée de Fourier (Figure 32).

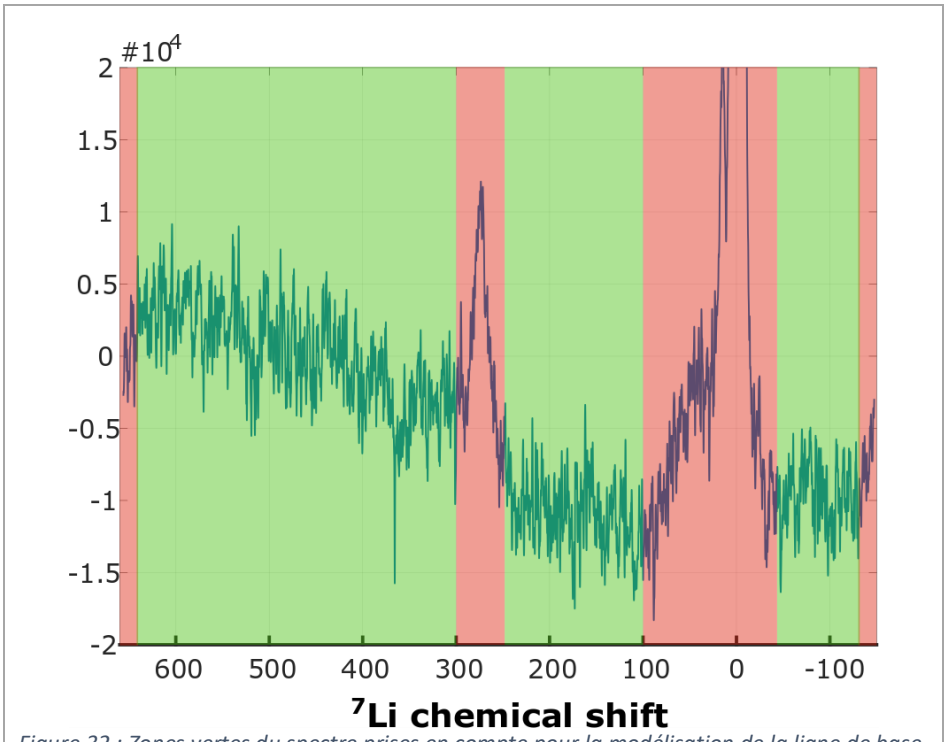


Figure 32 : Zones vertes du spectre prises en compte pour la modélisation de la ligne de base, zones rouges exclues.

Grâce aux fonctions *polyfit* et *polyval* de MATLAB®, nous avons déterminé qu'un polynôme de degré 3 est nécessaire (Figure 33), le polynôme de degré 2 ne permettant pas de modéliser la ligne de base correctement.

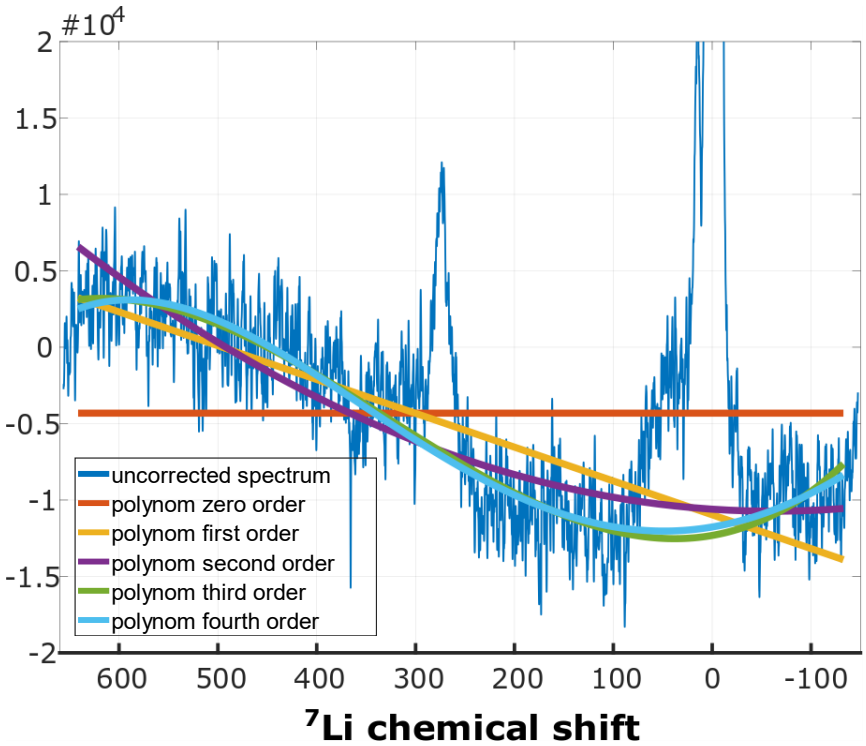


Figure 33 : Modélisation d'un spectre (cellule LA_038, spectre n°512) par des polynômes de degré 0, 1, 2, 3 et 4.

Nous ajustons automatiquement ce polynôme pour chaque spectre de la série, et effectuons la différence entre le spectre brut et la fonction ajustée dans MATLAB®, pour obtenir le spectre corrigé (Figure 34).

Ce processus est automatisé pour traiter le grand nombre de spectres RMN (TD1). Nous traçons régulièrement un spectre, la fonction modélisant la ligne de base et la différence, pour contrôler la fiabilité de l'ajustement.

Nous appellerons **spect** dans la suite la matrice des spectres corrigés obtenue à la fin de ce traitement. Afin de vérifier visuellement la réussite globale de ce processus, nous sauvons les données dans un fichier lisible directement par Topspin. Il est à noter qu'il faut être très vigilant lors de cette écriture, le logiciel de Bruker, Topspin®, écrivant les données par blocs.

Si nous appliquons cette correction de ligne de base établie sur une cellule avec dépôt de lithium métallique à notre cellule sans dépôt LA_047, nous obtenons la Figure 35. Nous pouvons voir que la modélisation de la ligne de base est cohérente, ce qui nous permet de valider notre modélisation.

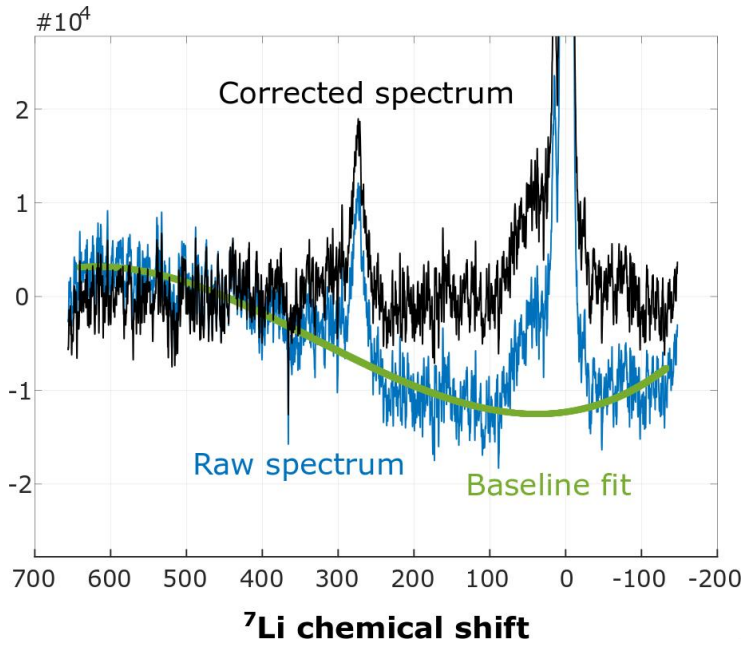


Figure 34 : Exemple d'un spectre brut (en bleu), de la modélisation de la ligne de base par un polynôme de degré 3 (en vert) et du spectre corrigé (en noir). Issu du traitement de la cellule LA_038, tranche 512.

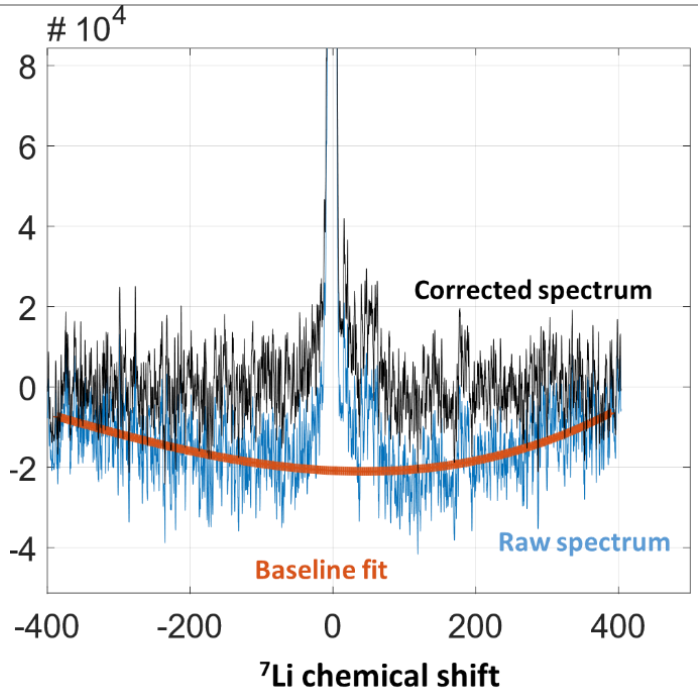


Figure 35 : Exemple d'un spectre brut (en bleu), de la modélisation de la ligne de base par un polynôme de degré 3 (en rouge) et du spectre corrigé (en noir). Issu du traitement de la cellule LA_047, tranche 305.

5. 3. 3. La représentation des données

Nous pouvons alors tracer sur une figure 3D, les spectres corrélés à l'électrochimie (Figure 36), avec carte de couleurs pour l'intensité des spectres (fonctions MATLAB® : $surf$ et $plot3$). Il est à noter que pour une meilleure compréhension, bien que nous utilisions les données interpolées pour tracer le graphique, nous utilisons les données non interpolées pour le tracé de la tension et/ou du courant, afin d'éviter la perte d'information.

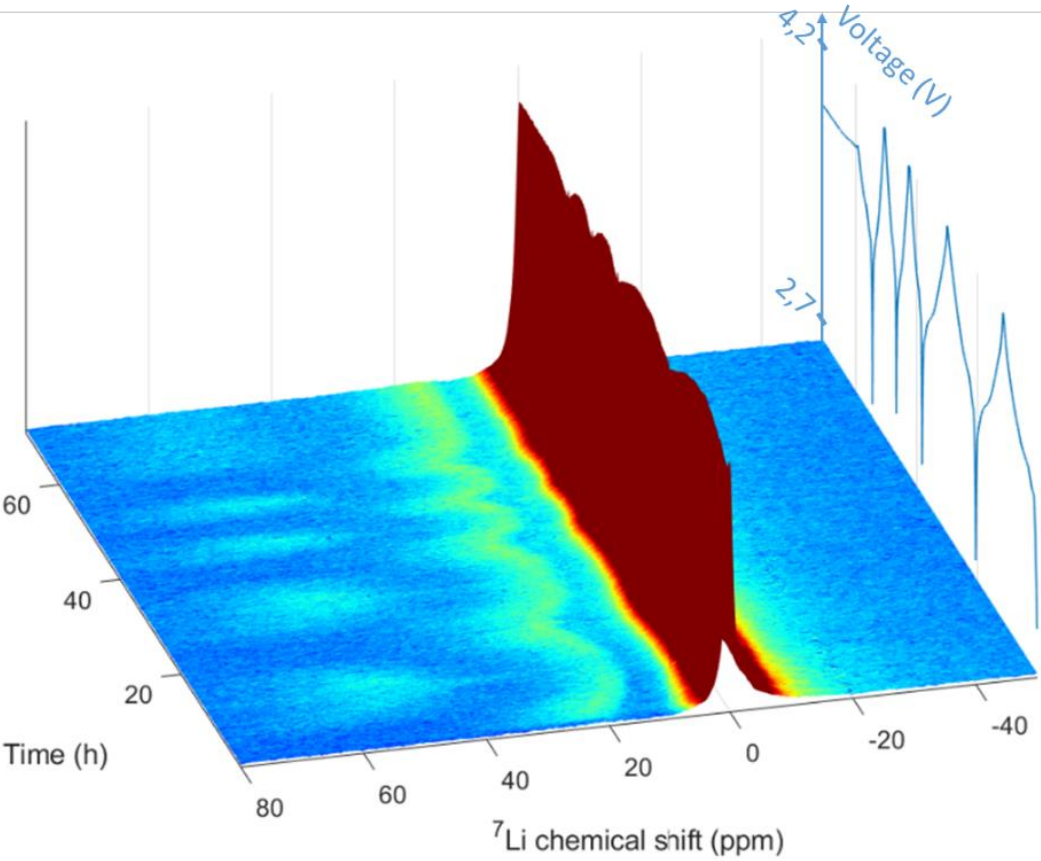


Figure 36 : Graphique 3D représentant les spectres RMN en fonction du temps et la tension en fonction du temps pour la cellule LA_047.

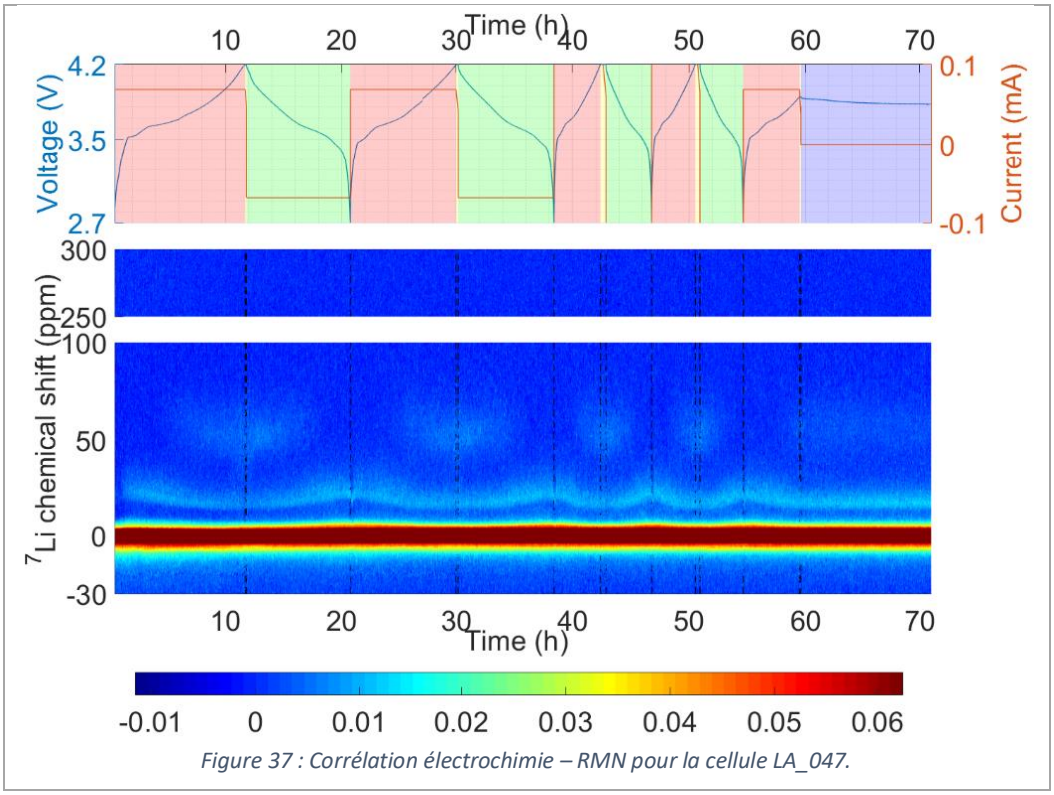


Figure 37 : Corrélation électrochimie – RMN pour la cellule LA_047.

Sur la Figure 36 la lithiation et la délithiation du graphite sont visibles selon les cycles électrochimiques. Malgré l'esthétisme de cette représentation et l'intérêt pour la visualisation de l'intensité des spectres, la corrélation avec l'électrochimie n'est pas évidente. Nous utiliserons donc une vue de dessus de ce graphique (lignes de contour isointensité) avec tracé de la tension et du courant (Figure 37).

Sur la Figure 37 pour certains pics du graphite lithié, les intensités sont faibles (bleu clair). Pour détecter au plus tôt le signal ^{7}Li du lithium métallique et son évolution, nous avons besoin d'intégrer les zones du spectre.

5. 3. 4. L'intégration numérique sur nos spectres : les aires absolues

Nous avons choisi d'utiliser la méthode des trapèzes (Figure 38), permettant une division de l'aire sous la courbe en petits trapèzes. Cette approche à l'ordre 1 est suffisamment précise avec un bon échantillonnage pour notre application. La fonction correspondante est déjà implantée dans le logiciel MATLAB® sous l'appellation $trapz$. Une présentation succincte de méthodes numériques alternatives plus ou moins intéressantes est présentée en Annexe 1 Paragraphe 4 (méthode des rectangles, méthodes du point milieu, méthode de Simpson).

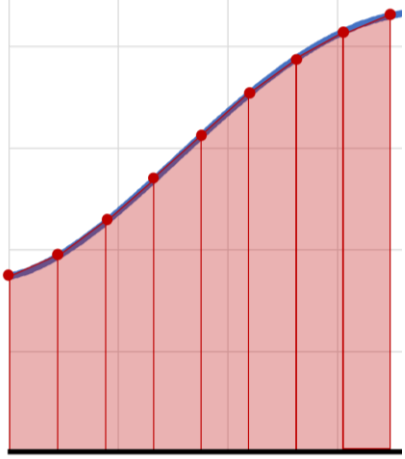


Figure 38 : Méthode des trapèzes.

Par cohérence, nous utilisons les zones exclues lors de la modélisation de la ligne de base pour le suivi des aires des signaux. Pour rappel, il s'agit, à température ambiante de la zone située entre de -30 à 100 ppm pour l'électrolyte, la SEI et le graphite lithié ; pour le lithium métallique, de la zone allant de 250 à 300 ppm. Nous intégrons également le spectre sur la fenêtre spectrale entière, pour suivre l'aire globale.

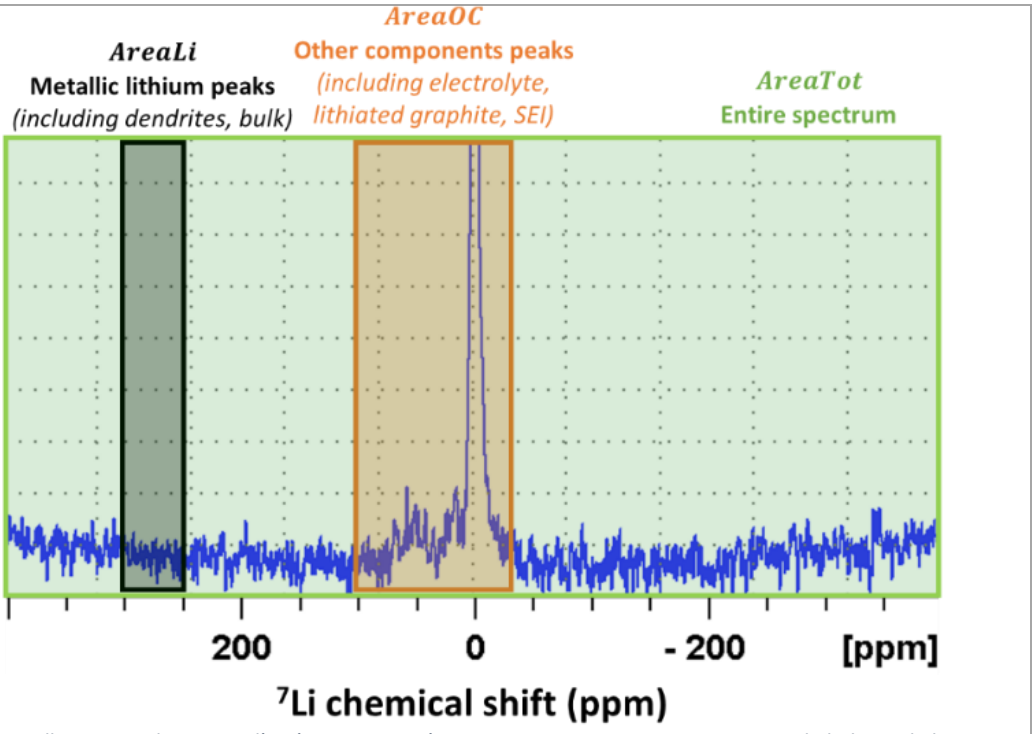


Figure 39 : illustration des zones d'intégration numérique sur un spectre avant correction de la ligne de base.

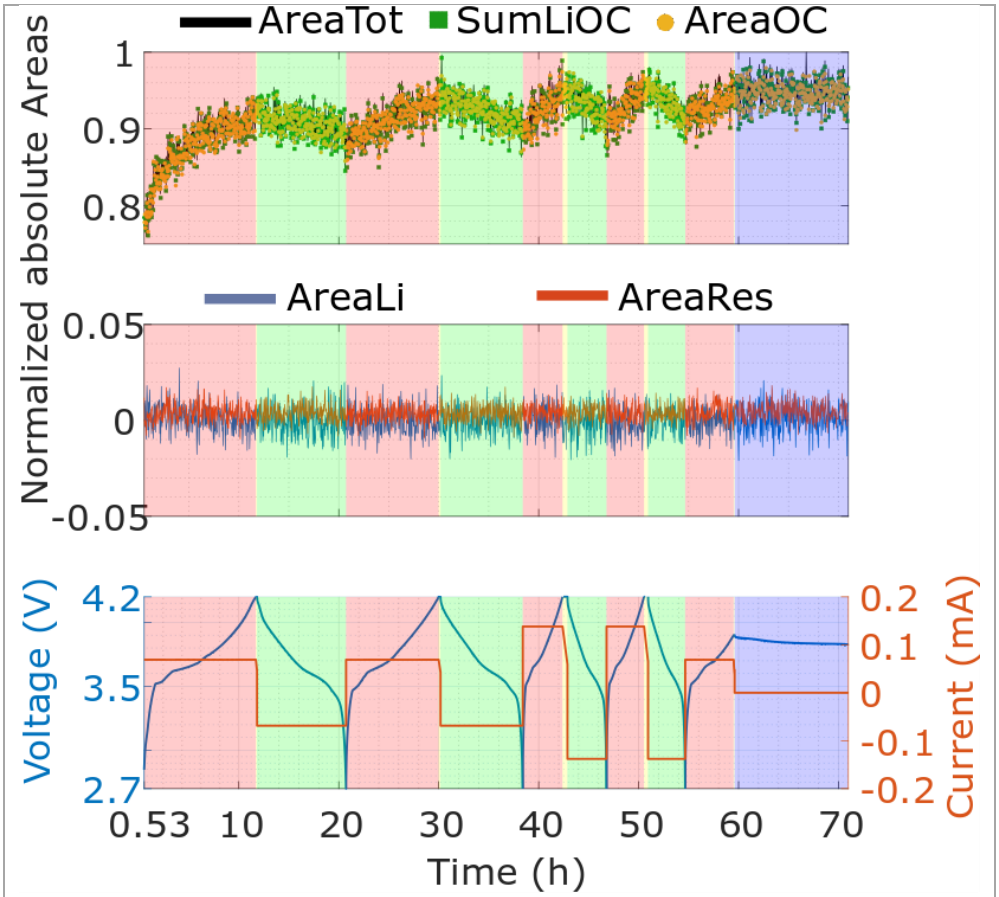


Figure 40 : Aires absolues normalisées par maxspect (max(AreaTot)) pour la cellule LA_047.

Nous avons donc les intégrations suivantes (Figure 39) pour chaque spectre $i \in [1{:}Td1]$, que nous appelons aires absolues.

$$AreaLi(i) = \int_{250}^{300} spect_{norm}(i, 250{:}300)dx \quad (11)$$

$$AreaOC(i) = \int_{-30}^{100} spect_{norm}(i, -30{:}100)dx \quad (12)$$

$$AreaTot(i) = \int_{pax(1)}^{pax(end)} spect_{norm}(i, pax(1{:}end))dx \quad (13)$$

L'écriture plus détaillée des équations est disponible en Annexe 1 Paragraphe 5, ainsi que la normalisation (Annexe 1 Paragraphe 6).

5. 3. 5. Le seuil de détection du lithium métallique

Dans notre cas où nous observons l'apparition d'un nouveau composé en faible quantité, il est primordial de définir une limite de détection. Cela permet de définir une limite à partir de laquelle ce que nous observons ne peut pas être confondu avec le bruit, mais qu'il s'agit bel et bien d'un signal significatif.

À partir des intégrations précédentes, nous pouvons calculer ce que nous appelons le résidu ($AreaRes$), et qui consiste en la différence entre l'aire totale du spectre ($AreaTot$) et les aires des zones du lithium métallique et des autres constituants ($SumLiOC$).

Soit pour chaque spectre $i \in [1{:}\,Td1]$:

$$SumLiOC(i) = AreaLi(i) + AreaOC(i) \quad (14)$$

$$AreaRes(i) = AreaTot(i) - SumLiOC(i) \quad (15)$$

Vu que nous avons corrigé la ligne de base, l'aire du résidu devrait être idéalement nulle. Nous l'utilisons pour définir le niveau de bruit et l'erreur sur les aires. Nous définissons la limite de détection du dépôt de lithium métallique à partir de la valeur d'amplitude maximale de ce signal résiduel (*noise*).

Nous pouvons donc considérer que nous aurons un dépôt de lithium métallique si le critère suivant est atteint : lorsque l'aire de la zone du lithium métallique dépasse le niveau de bruit. Soit, pour un signal parfaitement centré sur zéro :

$$\boldsymbol{AreaLi(i) > \frac{noise}{2}} \quad (16)$$

En réalité, nous observons des légers décalages, et la valeur moyenne des aires $\overline{\boldsymbol{AreaLi(i)}}$ n'est pas parfaitement égale à zéro dans la zone du lithium métallique, sans dépôt. En pratique, nous ajoutons donc noise/2 à cette valeur moyenne.

$$\boldsymbol{AreaLi(i) > \overline{AreaLi(i)} + \frac{noise}{2}} \quad (17)$$

L'exemple de la cellule LA_047 (Figure 41) est très intéressant cas nous n'avons pas de lithium métallique, ce qui montre le bruit et/ou l'erreur sur l'intégration numérique.

On notera que le bruit apparent sur l'aire de $AreaLi$ est légèrement plus important, ce qui n'est pas surprenant étant donné que l'intervalle d'intégration est plus faible. L'erreur est supérieure pour $AreaLi$. Il faudrait idéalement rapporter l'aire à l'intervalle d'intégration, ce que nous n'avons pas fait ici.

L'amplitude maximale du bruit donne une borne supérieure de l'incertitude ; nous nous autoriserons donc dans certains cas d'extrapoler, tout en le mentionnant explicitement.

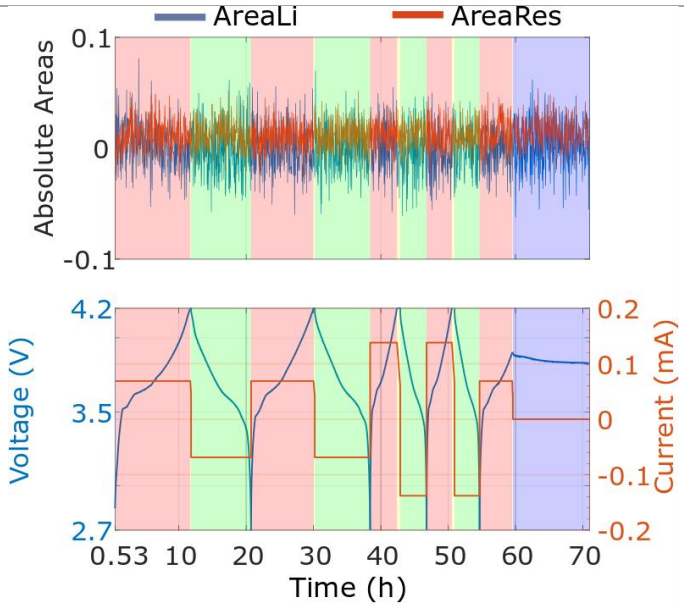


Figure 41 : Corrélation des aires des spectres avec l'électrochimie pour la cellule LA_047. (En haut) Tracé des aires absolues du lithium métallique (bleu) et du résidu (rouge) en fonction du temps ; (en bas) tracé de la tension (bleu) et de l'intensité du courant (rouge) selon le temps.

5. 3. 6. Le calcul des aires relatives

Nous appelons aires relatives le rapport à chaque instant de l'aire d'une zone d'un spectre par rapport à l'aire totale de ce même spectre (donc au même instant). Nous calculons ainsi l'aire relative du lithium métallique ($AreaLi_{rel}$) ainsi que l'aire relative du résidu afin d'avoir le seuil de détection correspondant ($AreaRes_{rel}$) et l'aire relative des autres constituants ($AreaOC_{rel}$).

Soit pour chaque spectre $i \in [1: Td1]$:

$$AreaLi_{rel}(i) = \frac{AreaLi(i)}{AreaTot(i)} \quad (18)$$

$$AreaRes_{rel}(i) = \frac{AreaRes(i)}{AreaTot(i)} \quad (19)$$

$$AreaOC_{rel}(i) = \frac{AreaOC(i)}{AreaTot(i)} \quad (20)$$

Pour la cellule LA_047, les aires relatives (Figure 42) n'ont pas grand intérêt seule l'aire de la zone « autres constituants » (-30 à 100 ppm) évolue. Nous observons alors majoritairement le bruit et/ou l'erreur numérique, et de nouveau l'impact de l'intervalle d'intégration sur le niveau de bruit.

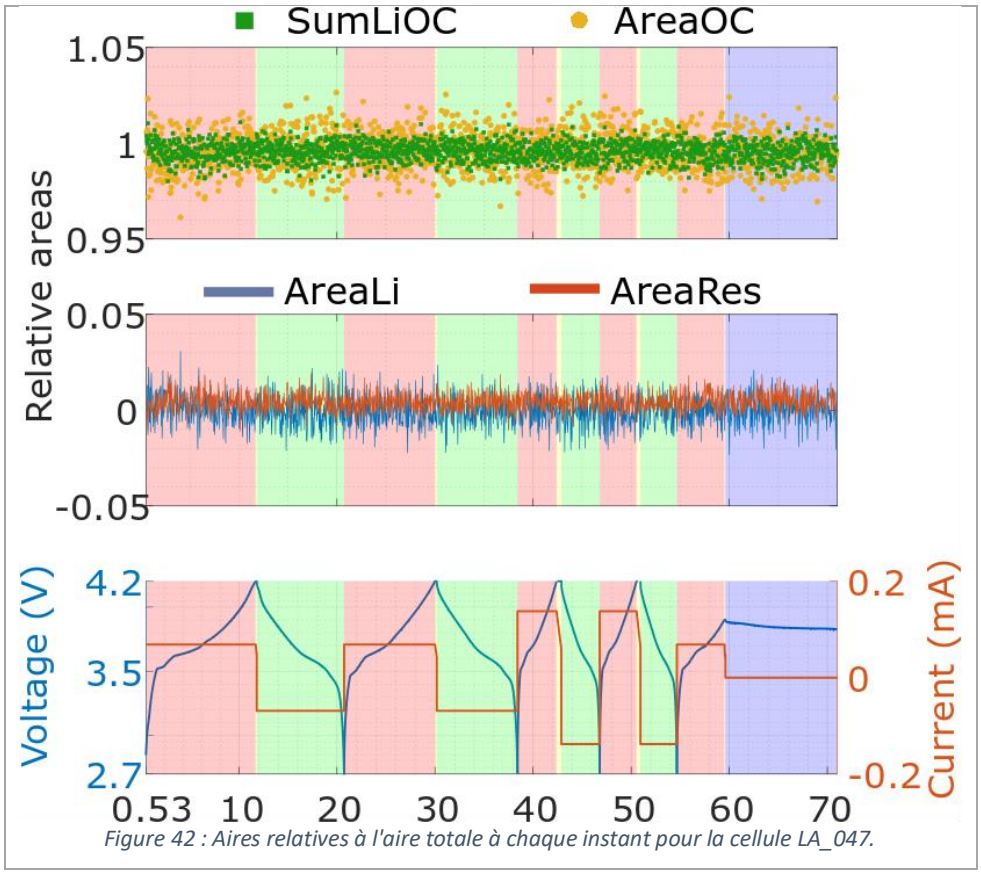


Figure 42 : Aires relatives à l'aire totale à chaque instant pour la cellule LA_047.

5. 3. 7. Le cas des données à plusieurs fichiers

Il arrive que pour une même cellule, nous ayons plusieurs fichiers de données électrochimiques ou RMN. Autant que possible, nous concaténons les fichiers pour avoir toutes les informations d'une même cellule lors du traitement. Le détail sur la concaténation de fichiers électrochimiques et celle des fichiers RMN est détaillée en Annexe 1 Paragraphe 7.

5. 4. L'analyse de la cellule LA_047

L'exemple de la cellule LA_047 est montré en Figure 43.

Pour la cellule LA_047, nous n'avons pas détecté de dépôt de lithium métallique. Nous pouvons cependant suivre la lithiation et la délithiation du graphite au cours du temps (et/ou de la capacité), et observer les tendances liées aux stades de lithiation. À noter que les conditions d'acquisition n'ont pas été optimisées pour un suivi quantitatif du lithium dans le graphite.

Sur cette Figure 43, nous pouvons observer que l'évolution des aires est due à la zone des « autres constituants », soit l'électrolyte, la SEI et le graphite lithié. L'augmentation de l'aire est corrélée avec la charge, et la diminution corrèle avec la décharge. Ceci s'explique par l'apparition des pics du graphite correspondant aux stades dilués à haut SOC en RMN lors de la charge, puis leur disparition lors de la décharge.

Additionnellement, nous observons une augmentation de l'aire globale entre le début de la mesure *operando* et sa fin. Au début de l'expérience, la cellule est à l'état initial, elle n'a donc jamais cyclé. Cette augmentation d'aire peut alors être attribuée à la formation de couches passivantes (SEI) mobilisant du lithium qui n'était pas détecté auparavant (liquide non quantitatif, en dehors de la zone de détection ou dans la NMC). Nous observons d'ailleurs qu'à la fin de la formation (après 4 cycles), cette variation semble se stabiliser, ou du moins être fortement atténuée, ce qui est recherché lors des cycles de formation de la SEI.

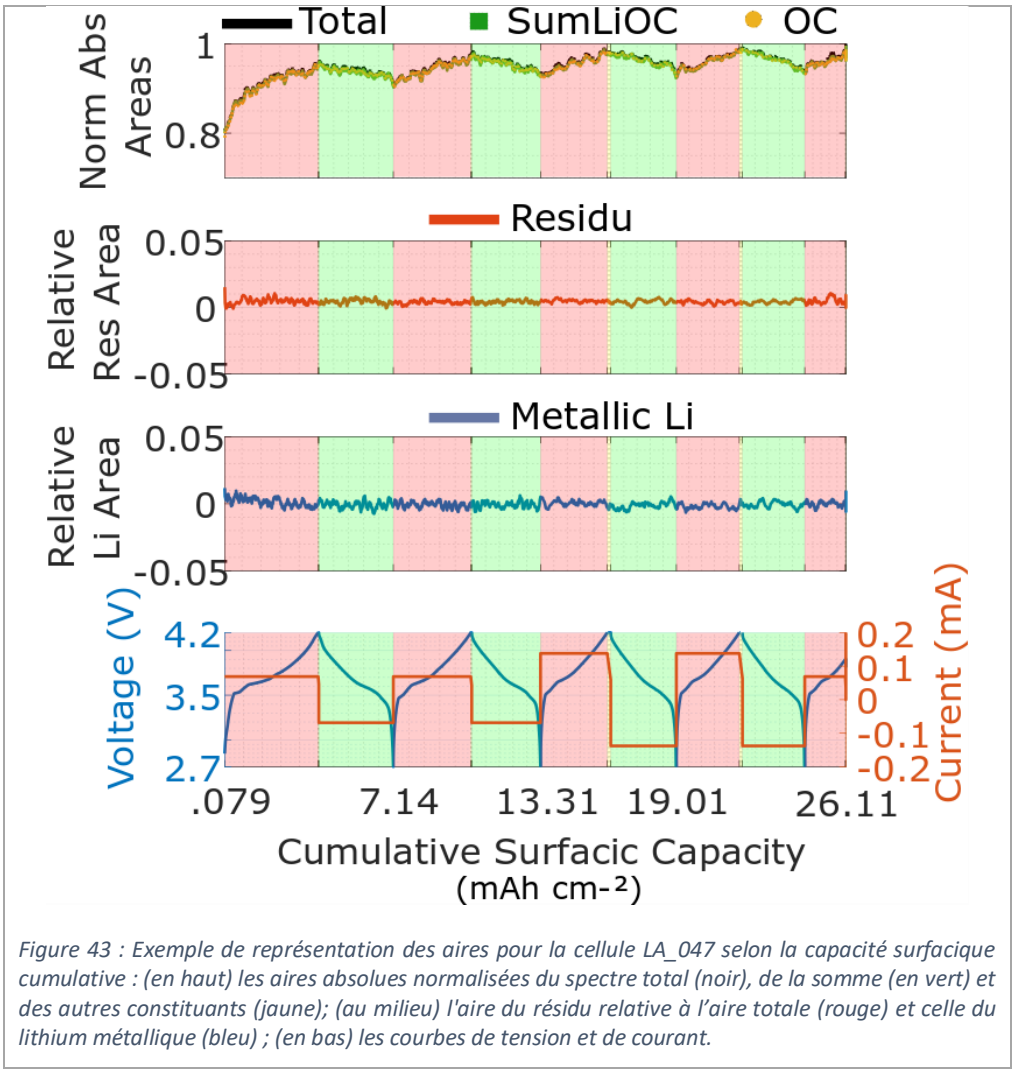


Figure 43 : Exemple de représentation des aires pour la cellule LA_047 selon la capacité surfacique cumulative : (en haut) les aires absolues normalisées du spectre total (noir), de la somme (en vert) et des autres constituants (jaune); (au milieu) l'aire du résidu relative à l'aire totale (rouge) et celle du lithium métallique (bleu) ; (en bas) les courbes de tension et de courant.

6. Conclusions

Nous avons utilisé trois *designs* de cellules : swagelok, Kel-F RMN et *pouch cell*, dont deux à destination d'un usage en RMN. La cellule Kel-F RMN, préalablement développée, est fonctionnelle. De même pour le *pouch cell*. La swagelok est la base de comparaison, puisque c'est un *design* usuel en laboratoire, contrairement aux deux autres faits sur-mesure. Malgré quelques dispersions, les essais sont suffisamment reproductibles pour notre étude. C'est pourquoi nous avons concentré les efforts sur le développement expérimental des autres parties du montage.

Les mesures préliminaires de RMN *ex situ* ont permis de mettre en évidence plusieurs résultats :

- Le pic du dépôt de lithium métallique sur graphite est décalé vers 270 ppm, contre 250 ppm pour une électrode de lithium à température ambiante ;
- A 0°C, pour une électrode de lithium métal, nous observons une variation du déplacement chimique de 5 ppm vers les hautes fréquences, ainsi qu'un élargissement de raies à mi-hauteur de 20 ppm (le double) et un allongement du temps caractéristique de relaxation longitudinale de 10 ms ;
- La détection du graphite lithié nécessite un temps de recyclage (5 T_1) d'au moins 25 s, ce qui est plus de 30 fois le temps nécessaire à la relaxation du lithium métallique, impliquant une perte de résolution temporelle pour les mesures RMN d'un facteur 30, inacceptable pour la caractérisation en charge rapide ;
- Les temps caractéristiques de relaxation longitudinale du graphite varient selon les stades de lithiation : nous observons des temps plus courts pour les stades dilués ;
- La caractérisation par RMN en conditions statiques nous a permis d'observer les transitions satellites induites par le caractère quadripolaire du lithium-7 ;
- L'effet de peau lié à la conductivité du lithium métallique implique une variation d'excitation des atomes selon leur distance à la surface du lithium. Pour des structures de lithium métallique suffisamment minces ou fines, cet effet de peau n'affecte pas significativement la quantitativité.

En conséquence, nous avons choisis d'utiliser un temps de recyclage de 1 s (quantitativité en lithium métallique) ou 172,5 ms (optimisation du rapport signal sur bruit), afin de privilégier la résolution temporelle pour la détection du lithium métallique.

Bien que les spins du graphite soient partiellement saturés avec ces paramètres d'acquisition, la variation des temps caractéristiques au cours de la lithiation implique une variation d'intensité du pic correspondant, même si la quantité d'ions lithium ne changeait pas. Ainsi, les stades dilués sont plus intenses que les autres stades et nous serons en mesure de suivre qualitativement la lithiation et délithiation du graphite, comme nous avons pu le voir pour la cellule LA_047 (Figure 44).

Pour ce qui est de l'exploitation des données, nous nous intéressons à la détection d'un nouveau pic, bien distinct des autres. Nous avons jugé plus pertinent d'analyser les aires, car ce pic est relativement large et l'intégration diminue par essence l'impact du bruit.

Notre critère de détection est basé sur le bruit obtenu dans l'intégration numérique d'une zone sans signal et dépend des expériences menées (paramètres d'acquisition).

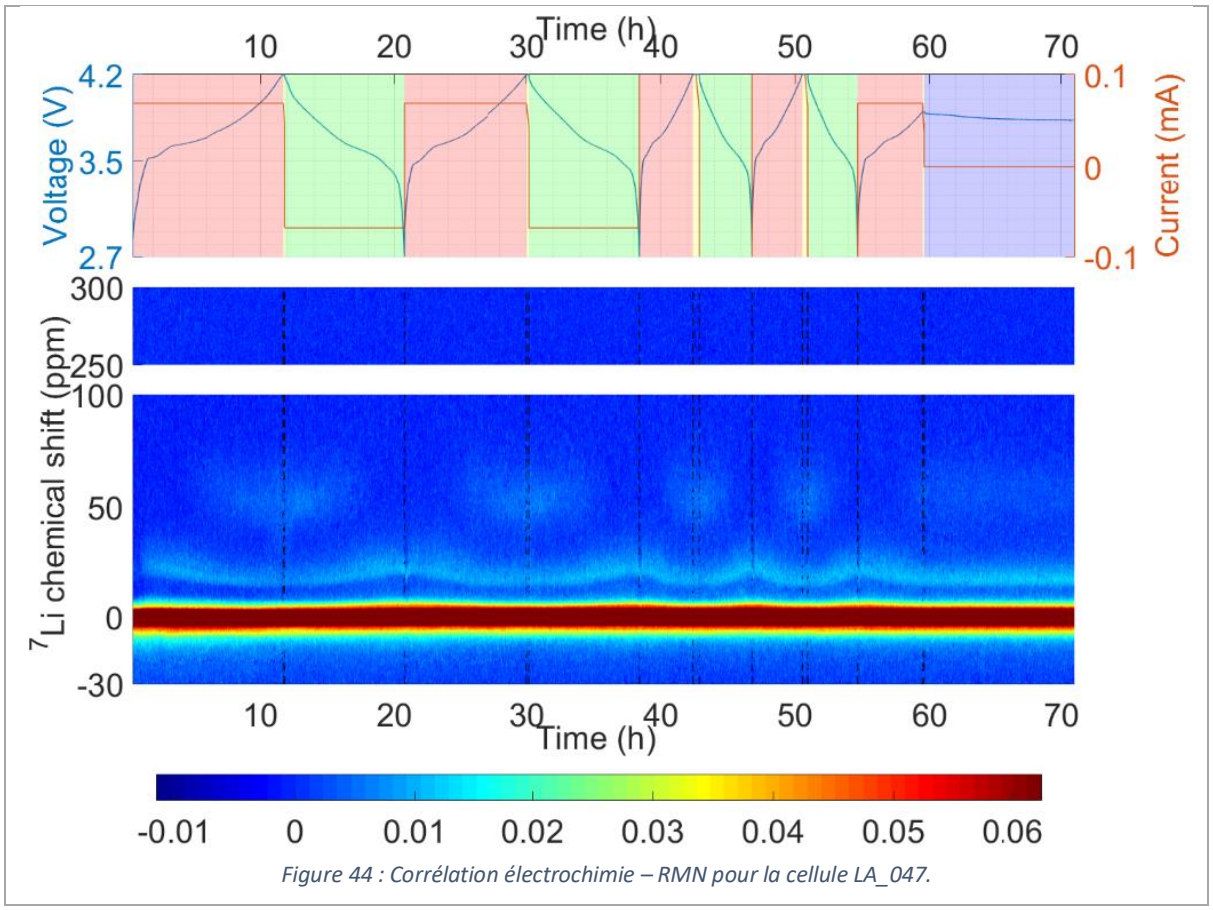


Figure 44 : Corrélation électrochimie – RMN pour la cellule LA_047.

7. Références

1. Leifer, N. *et al.* Linking structure to performance of Li 1.2 Mn 0.54 Ni 0.13 Co 0.13 O 2 (Li and Mn rich NMC) cathode materials synthesized by different methods. *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 9098–9109 (2020).

2. Letellier, M., Chevallier, F. & Béguin, F. In situ 7Li NMR during lithium electrochemical insertion into graphite and a carbon/carbon composite. *J.Phys. Chem. Solids* 1228–1232 (2006) doi:10.1016/j.jpcs.2006.01.088.

3. Chevallier, F., Poli, F., Montigny, B. & Letellier, M. In situ7Li nuclear magnetic resonance observation of the electrochemical intercalation of lithium in graphite: second cycle analysis. *Carbon* **61**, 140–153 (2013).

4. Letellier, M., Chevallier, F. & Morcrette, M. In situ 7Li nuclear magnetic resonance observation of the electrochemical intercalation of lithium in graphite; 1st cycle. *Carbon* **45**, 1025–1034 (2007).

5. Grey, C. P. & Tarascon, J. M. Sustainability and in situ monitoring in battery development. *Nature Materials* **16**, 45–56 (2016).

6. Lopez, J. L. L., J. Grandinetti, P. & C. Co, A. Enhancing the real-time detection of phase changes in lithium–graphite intercalated compounds through derivative operando (dOp) NMR cyclic voltammetry. *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 231–243 (2018).

7. Sacci, R. L., Gill, L. W., Hagaman, E. W. & Dudney, N. J. Operando NMR and XRD study of chemically synthesized LiC x oxidation in a dry room environment. *Journal of Power Sources* **287**, 253–260 (2015).

8. Kayser, S. A. *et al.* Long-run *in operando* NMR to investigate the evolution and degradation of battery cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 13765–13776 (2018).

9. Freytag, A. I., Pauric, A. D., Krachkovskiy, S. A. & Goward, G. R. In Situ Magic-Angle Spinning ^{7} Li NMR Analysis of a Full Electrochemical Lithium-Ion Battery Using a Jelly Roll Cell Design. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 13758–13761 (2019).

10. Bhattacharyya, R. *et al.* In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries. *Nature Materials* **9**, 504–510 (2010).

11. Keeler, J. *Understanding NMR Spectroscopy*. (2002).

12. van Beek, J. D. matNMR: A flexible toolbox for processing, analyzing and visualizing magnetic resonance data in Matlab®. *Journal of Magnetic Resonance* **187**, 19–26 (2007).

Chapitre 6. La caractérisation du lithium métallique par RMN *operando*

Chapitre 6. La caractérisation du lithium métallique par Résonance Magnétique Nucléaire *operando*

1. Introduction : la limite de détection 255
   1. 1. Le choix de la limite de détection 255
      1. 1. 1. L'effet de la surcharge 255
   1. 2. Les rappels sur les pertes de capacité : réversibles et irréversibles 258
2. L'effet du régime de charge et le lithium mort 260
   2. 1. L'analyse des données électrochimiques 260
      2. 1. 1. L'effet du régime de charge (cycles 5 à 8) 263
      2. 1. 2. La perte irréversible de capacité (cycles 9 à 10) 263
   2. 2. La corrélation de l'électrochimie avec les données RMN 264
      2. 2. 1. L'effet du régime de charge (cycles 5 à 8) : le dépôt de lithium métallique 266
      2. 2. 2. La perte irréversible de capacité (cycles 8 à 10) : le lithium mort 272
   2. 3. Conclusions et hypothèses de mécanismes 273
3. La formation de dendrites et les réactions chimiques du dépôt 276
   3. 1. Les données électrochimiques 276
      3. 1. 1. L'effet du régime de charge (cycles 5 à 8) 279
      3. 1. 2. La signature électrochimique des dendrites (cycles 9 à 18) 280
      3. 1. 3. La perte irréversible de capacité (cycles 19 à 25) 283
   3. 2. La corrélation de l'électrochimie avec les données RMN 283
      3. 2. 1. L'effet du régime de charge (cycles 5 à 8) : le dépôt de lithium métallique 287
      3. 2. 2. La formation de dendrites (cycles 9 à 18) : la détection de lithium métallique 290
      3. 2. 3. La perte irréversible de capacité (cycles 19 à 25) : l'absence de lithium mort 297
   3. 3. Conclusions et hypothèses de mécanismes 298
4. L'effet de la basse température 300
   4. 1. Les données électrochimiques 300
      4. 1. 1. L'effet de la basse température (cycles 6 à 10) 303

4. 1. 2. La perte de capacité irréversible (cycles 10 à 20) 304
4. 2. Les spectres RMN à 0°C 305
4. 3. La corrélation de l'électrochimie avec les données RMN 305
4. 3. 1. L'effet de la basse température (cycles 6 à 10) : le dépôt de lithium métallique 306
4. 3. 2. La perte de capacité irréversible (cycles 10 à 20) : le lithium mort 309
4. 4. Conclusions et hypothèses de mécanismes 309
5. Corrélations et conclusions 311
6. Références 312

1. Introduction : la limite de détection

La notion de détection d'un composé est importante puisqu'elle implique de définir un critère sur l'intensité du signal mesuré. Pour la RMN nous raisonnons sur l'aire du spectre, qui est généralement proportionnelle à la quantité d'atomes émettant ce signal. Dans le cas des métaux, tel que le lithium métallique, seule la surface est pleinement détectée, du fait des phénomènes d'effet de peau (cf. Chapitre 2. Paragraphe 2.5.3, Chapitre 5. Paragraphe 3.4.2). Cependant, dans le cas d'un cyclage parfait, nous n'avons pas de présence de lithium métallique puisque nous sommes dans une cellule complète NMC/Graphite. Au début du dépôt, à l'apparition du microstructures de lithium dont la taille est supposée être inférieure à l'épaisseur de peau, on peut faire l'approximation de la proportionnalité entre l'aire du signal détecté et la quantité de lithium déposée[1].

Dans les cas comme le nôtre où nous observons l'apparition d'un nouveau composé, il est primordial de définir un critère de détection, c'est-à-dire une aire limite à partir de laquelle ce que nous observons ne peut pas être confondu avec le bruit, et qu'il s'agit bel et bien d'un signal significatif. Il faut être d'autant plus être vigilant sur cette notion en RMN *operando*, puisque le passage de câbles électriques portant un courant et présents au cœur de l'aimant, peut induire des perturbations sur le signal acquis. Ces perturbations sont traduites par une augmentation du bruit sur les spectres.

Nous définissons ainsi un critère défini à partir de la variation résiduelle de l'aire dans une zone sans signal. Il est lié au traitement des données pour réduire le bruit, qui dans notre cas est déterminant (cf. Chapitre 5. Paragraphe 5.3.5).

1. 1. Le choix de la limite de détection

Augmenter le signal ou réduire le bruit permet d'augmenter le rapport signal sur bruit et donc de détecter plus tôt l'apparition d'un pic en RMN *operando*. Dans notre cas, nous avons fait un compromis entre le bruit sur les spectres et la résolution temporelle.

Dans le chapitre 5. Paragraphe 5.3 décrivant le traitement des données, nous avons présenté le critère choisi pour quantifier le bruit. Nous sélectionnons une zone du spectre sans signal (appelé résidu dans la suite) ; les variations d'aire du résidu au cours du temps sont liées au bruit.

Le critère retenu pour la détection est le suivant : l'aire du signal correspondant au lithium métallique doit être supérieure ou égale à l'aire maximale du résidu. Ce critère de détection est assez conservateur et pourrait être optimisé, notamment en le normalisant avec les largeurs des zones d'intégration du bruit et du signal. Ainsi, nous nous permettrons dans la suite de commenter précautionneusement les évolutions d'aire en-dessous du critère de détection, à condition que le dépôt soit confirmé par la suite.

1. 1. 1. L'effet de la surcharge

La surcharge (cf. Chapitre 1. Paragraphe 4.7) est un facteur connu pour favoriser le dépôt de lithium métallique. En effet, si la tension appliquée est trop haute, le potentiel de l'électrode négative va descendre jusqu'à 0 V vs Li^+/Li et la réduction des ions lithium en lithium métallique devient possible thermodynamiquement. Pour une cellule complète NMC/Graphite, l'usage est de cycler entre 2,7 V et 4,2 V. Cela permet également de limiter les phénomènes parasites comme la dégradation de l'électrolyte notamment.

Sur la cellule (LA_182), nous avons observé l'effet du régime de charge à 6C. La tension de coupure de 4,2 V est obtenue très rapidement. Nous avons autorisé une tension seuil de 4,3 V pour le cycle 6, puis 4,4 V pour le cycle 7 et pour finir 4,5 V pour le cycle 8 pour observer l'effet de la surcharge, c'est-à-dire engendrée par les tensions supérieures à 4,2 V.

Pour gagner du temps et pour repartir toujours d'un état de charge similaire, nous avons choisi de décharger la cellule partiellement en arrêtant la décharge lorsque la cellule atteignait 3,8 V et de laisser une période de circuit ouvert pour stabiliser la cellule.

Tableau 1 : Caractéristiques de la cellule LA_182. Nomenclature : Gph : électrode négative de graphite ; NMC : électrode positive de NMC ; $C_{Cons,S}$: capacité surfacique constructeur ; S : surface d'échantillon estimée ; $C_{cons,abs}$: capacité constructeur, N/P_{cons} : rapport des capacités constructeur des électrodes négative et positive, $C_{exp}(Gph)$: capacité surfacique expérimentale rapportée à la surface de l'électrode négative et déterminée à partir de la dernière charge C/10 de formation (Charge 4).

Informations sur la cellule LA_182	
$\boldsymbol{C_{Cons,S}(Gph)}$	$3{,}92\ mAh \cdot cm^{-2}$
$\boldsymbol{C_{Cons,S}(NMC)}$	$3{,}52\ mAh \cdot cm^{-2}$
$\boldsymbol{S_{Gph}}$	$0{,}159\ cm^2$
$\boldsymbol{S_{NMC}}$	$0{,}201\ cm^2$
$\boldsymbol{N/P_{cons}}$	$\mathbf{0{,}88}$
$\boldsymbol{C_{exp}(Gph)}$	$3{,}92\ mAh \cdot cm^{-2}$

Tableau 2 : Régimes de charge et conditions d'arrêt de cyclage de la cellule LA_038 (C : charge, D : décharge, CC : courant constant ; CV : tension constante). L'étoile (*) indique les étapes pour lesquelles des mesures RMN operando ont été acquises.

Détail des régimes de charge	
C1 à D4	Formation
C5a	C/10 CCCV à 3,9 V
C5b*	6C CCCV à 4,2 V
D5*	D/5 jusqu'à 3,8 V
C6*	6C CCCV à 4,3 V
D6*	D/5 jusqu'à 3,8 V
C7*	6C CCCV à 4,4 V
D7*	D/5 jusqu'à 3,8 V
C8*	6C CCCV à 4,5 V
D8*	D/5 jusqu'à 3,8 V

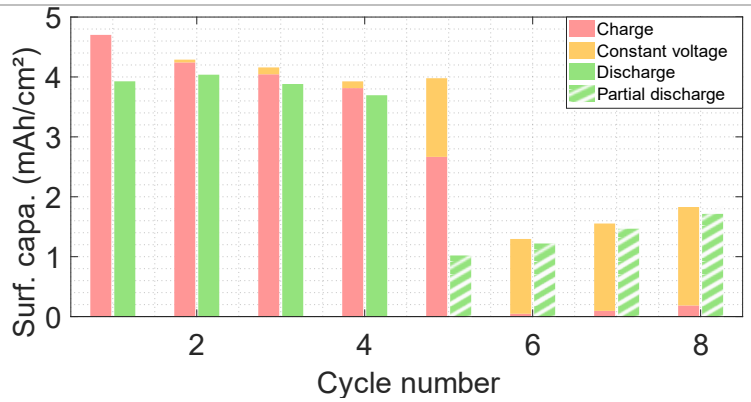


Figure 1 : Histogrammes de l'évolution de la capacité sur les 8 premiers cycles pour la cellule LA_182. En rose la charge, en jaune le maintien de la tension (CV), en vert la décharge, les parties hachurées correspondent à des charges ou décharges incomplètes n'atteignant pas 4,2 V ou 2,7 V respectivement.

La capacité obtenue en fin de charge 6C (à la tension seuil) est faible. Le maintien de tension (CV) permet la récupération de plus de 100% de capacité attendue. Le surplus de capacité de la charge par rapport à la décharge partielle précédente (décharges 5 à 7, Figure 1) indique la possibilité d'un excès de lithium pour le graphite (surlithiation) ou d'autres réactions parasites comme la dégradation de l'électrolyte.

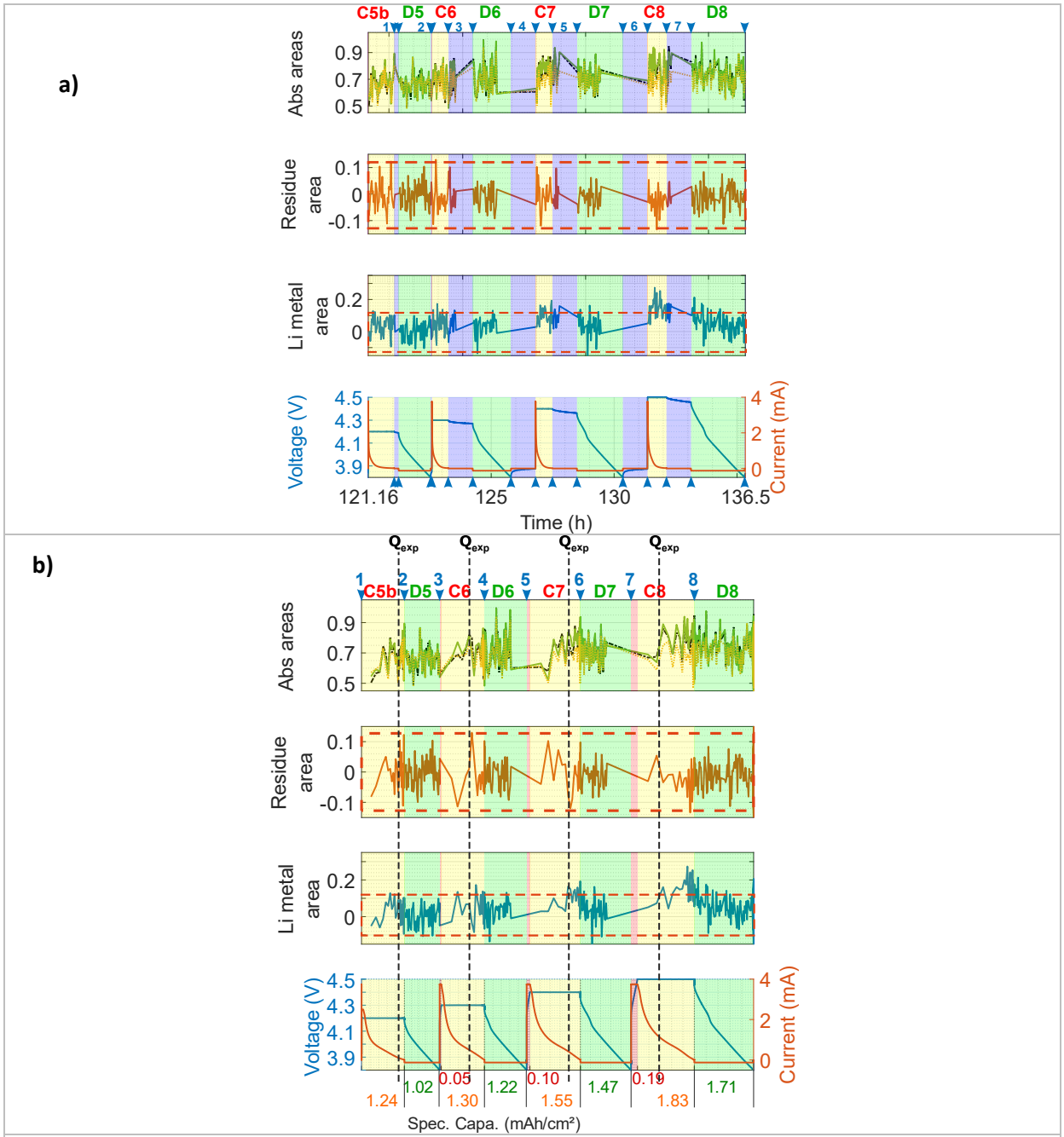


Figure 2 : Vues d'ensemble de la caractérisation par RMN operando de la cellule LA_182 de la charge 5b à la décharge 8 selon a) le temps, b) la capacité accumulée.

De haut en bas sur chaque figure, les quatre graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation.

Nous pouvons observer sur la Figure 2a et la Figure 2b que le signal est très bruité. Nous l'attribuons à une forte perturbation de la détection RMN par les courants élevés utilisés pour la charge rapide.

Pour les aires relatives de la cellule LA_038, l'amplitude pic-à-pic du bruit (aire relative du résidu) est de 0,22. Nous centrons le niveau de bruit du résidu sur le niveau de bruit de l'aire du lithium métallique en se référant aux zones supposées sans dépôt (fin décharge 6). Nous relevons alors la valeur du critère de détection du lithium métallique, soit 0,12.

Ainsi, le critère de détection est atteint pendant la charge 7, pendant le maintien de la tension à 4.4 V. Le même phénomène a lieu pendant la charge 8, avec un dépôt de lithium métallique encore plus significatif pendant le maintien de la tension à 4.5 V.

Le lithium métallique apparaît en quantité importante pour des tensions de coupure élevées (4,4 V et 4,5 V). Nous ne pouvons pas conclure facilement sur l'origine de ce dépôt du fait de la combinaison haut régime de charge et surcharge. De plus, le lithium métallique apparaît alors que la capacité a dépassé la capacité expérimentale (Q_{C4}). Cependant, les observations confirment que plus la tension de coupure est élevée, plus le dépôt de lithium métallique est important. L'effet du régime de charge sera présenté en paragraphe 2.

Additionnellement, cela montre l'importance du critère de détection et surtout du niveau de bruit sur les spectres. En effet, le bruit sur la mesure RMN ne permet pas d'être certain que du lithium métallique s'est déposé dès le cycle 5.

1. 2. Les rappels sur les pertes de capacité : réversibles et irréversibles

Nous rappelons ici les principaux mécanismes liés à l'électrode négative, incluant ceux de dégradation pouvant entrainer une perte de capacité (cf. Chapitre 1. Paragraphe 2.3). La perte de capacité d'une batterie Li-ion est directement liée à la perte d'électrons circulant dans le système. Cela signifie donc, pour l'électrode négative, qu'ils ont été consommés par des réactions irréversibles, autres que la réduction du graphite, ou qu'ils sont rendus inaccessibles par une rupture de leur connexion électrique avec le reste du circuit.

Les réactions possibles pouvant entrer en compétition lors de la charge de l'électrode négative de graphite sont les suivantes :

- L'insertion du lithium dans le graphite (réduction de Li_xC_6), qui est donc la réaction souhaitée lors de la charge ;
- La réduction d'ions lithium sous forme métallique en surface du graphite, mécanisme parasite qui peut être réversible.

Les sources de perte irréversible de capacité sont les suivantes :

- La décomposition de l'électrolyte, réaction électrochimique irréversible qui forme des composés de SEI en surface du graphite et/ou du lithium métallique.
- La formation de lithium mort : du lithium métallique se déconnecte physiquement de son emplacement lié au graphite, rendant impossible l'oxydation en charge, ou il y a passivation du dépôt par décomposition d'électrolyte en surface, qui l'isole et empêche son oxydation en charge.
- L'isolation de graphite lithié, l'inaccessibilité d'une partie du graphite par exfoliation.

Dans ce chapitre, nous allons nous concentrer sur l'étude détaillée de trois cellules en particulier nous permettant d'analyser les différents facteurs menant à un dépôt de lithium métallique, ainsi que ses

évolutions possibles. Nous discutons ici notamment de l'effet du régime de charge et de la température sur le dépôt.

Pour rappel, toutes les cellules complètes présentées dans ce chapitre sont des cellules Kel-F RMN assemblées avec des électrodes des lots A1 ou A2 (cf. Chapitre 3. Paragraphes 2.1.2 et 2.2.1.) de diamètre 5 mm, un séparateur en fibres de verre de diamètre 6 mm imbibé d'électrolyte 1M $LiPF_6$ dissout dans un mélange de solvant EC:DMC (1 :1 %v).

2. L'effet du régime de charge et le lithium mort

La limitation de capacité par un régime de charge élevé est communément observée en électrochimie et est un phénomène évidemment limitant pour la charge rapide des batteries. Si le régime est trop élevé, nous atteignons soit une limitation par la diffusion trop lente des ions lithium dans l'électrolyte (déplétion en ions lithiums à proximité de l'électrode négative), soit la limite cinétique du graphite (les électrons se déplaçant plus rapidement par le circuit externe par rapport à la vitesse d'insertion des ions dans le graphite). Cela engendre des surtensions qui peuvent générer un dépôt de lithium métallique en surface du graphite.

2. 1. L'analyse des données électrochimiques

Dans cette partie nous décrivons et exploitons les données électrochimiques. La cellule LA_038 a été assemblée avec un rapport N/P déséquilibré d'approximativement 0,85 (estimation faite avec les capacités constructeurs) dont les données sont rassemblées dans le Tableau 3. En effet, du fait de la friabilité du graphite (cf. Chapitre 3. Paragraphe 2.1), sur un diamètre initial de 0,5 mm et de surface de 0,196 cm², nous estimons la surface effective à 0,164 cm².

Tableau 3 : Caractéristiques de la cellule LA_038. Nomenclature : Gph : électrode négative de graphite ; NMC : électrode positive de NMC ; $C_{Cons,S}$: capacité surfacique constructeur ; S : surface d'échantillon estimée ; $C_{cons,abs}$: capacité constructeur, N/P_{cons} : rapport des capacités constructeur des électrodes négative et positive, $C_{exp}(Gph)$: capacité surfacique expérimentale rapportée à la surface de l'électrode négative et déterminée à partir de la dernière charge C/10 de formation (Charge 4).

Informations sur la cellule LA_038	
$\boldsymbol{C_{Cons,S}(Gph)}$	$3{,}8\ mAh \cdot cm^{-2}$
$\boldsymbol{C_{Cons,S}(NMC)}$	$3{,}5\ mAh \cdot cm^{-2}$
$\boldsymbol{S_{Gph}}$	$0{,}164\ cm^2$
$\boldsymbol{S_{NMC}}$	$0{,}209\ cm^2$
$\boldsymbol{C_{Cons,abs}(Gph)}$	$0{,}622\ mAh$
$\boldsymbol{C_{Cons,abs}(NMC)}$	$0{,}731\ mAh$
$\boldsymbol{N/P_{cons}}$	$\mathbf{0{,}85}$
$\boldsymbol{C_{exp}(Gph)}$	$4{,}22\ mAh \cdot cm^{-2}$

Pour rappel, la formation suivie par les cellules est constituée de quatre cycles : deux à un régime C/10 et deux à régime C/5, avec maintien de la tension au top de la charge (4,2 V) jusqu'au critère d'arrêt correspondant à l'intensité du courant chutant sous $C_{Cons,abs}$(Gph)/50.

Pour la cellule LA_038, une erreur dans le calcul de la capacité initiale a conduit à une modification des régimes de charge : la formation a en réalité été effectuée à C/8,5 puis C/4,3, ce qui est légèrement plus rapide.

Nous présentons les 10 premiers cycles avec leurs régimes de charge et les critères d'arrêt spécifiques (hors 2,7 V en décharge et 4,2 V en charge) dans le Tableau 4.

Les valeurs de charge pour chacun des 10 cycles sont illustrées sur la Figure 3 et répertoriées dans le Tableau 5. Nous pouvons observer sur les cycles de formation une perte de capacité, traduisant la formation de la SEI, capacité irréversible de la cellule. Au terme des cycles de formation, la capacité expérimentale de l'électrode négative de la cellule LA_038 est de 4,22 mAh·cm^{-2}, ce qui est relativement élevé par rapport aux prédictions du constructeur (3,80 mAh·cm^{-2}) et qui pourrait s'expliquer par les effets de bords, due aux petites dimensions de nos électrodes (diamètre 5 mm).

Dans le Tableau 5, nous appelons efficacité coulombique classique (cf. Chapitre 1. Paragraphe 3.2.2), l'efficacité coulombique usuelle rendant compte de la perte de capacité en décharge par le rapport de la capacité en décharge par la capacité en charge du même cycle. Pour rendre compte de l'efficacité en charge, nous calculons le rapport des capacités de la charge par la décharge précédente, et nous l'appelons efficacité coulombique non classique (cf. Chapitre 1. Paragraphe 3.2.2).

En colonne 6, nous rapportons également la capacité à chaque fin d'étape (charge et maintien de tension cumulés, ainsi que la décharge) à la capacité expérimentale de formation, pour donner une information indicative de la perte de capacité par rapport à la fin de la formation.

Tableau 4 : Régimes de charge et conditions d'arrêt de cyclage de la cellule LA_038 (C : charge, D : décharge, CC : courant constant ; CV : tension constante). L'étoile (*) indique les étapes pour lesquelles des mesures RMN operando ont été acquises.

Détail des régimes de charge	
C1 à D4	Formation *(2 cycles C/8,5 CCCV + 2 cycles C/4,3 CCCV)*
C5a	C/8,5 jusqu'à 3,9 V + CV
C5b	C/1,2 jusqu'à 4,2 V + CV
D5*	D/8,5
C6a*	C/8,5 jusqu'à 4 V
C6b*	C/1,7 jusqu'à 4,2 V + CV
D6*	D/1,7
C7*	1,2C + CV
D7*	1,2D + CV
C8a*	2,3C + CV
C8b*	4,7C + CV
D8*	4,7D + CV
C9*	C/8,5 + CV
D9*	D/8,5
C10*	C/8,5
D10 (incomplète)*	D/8,5

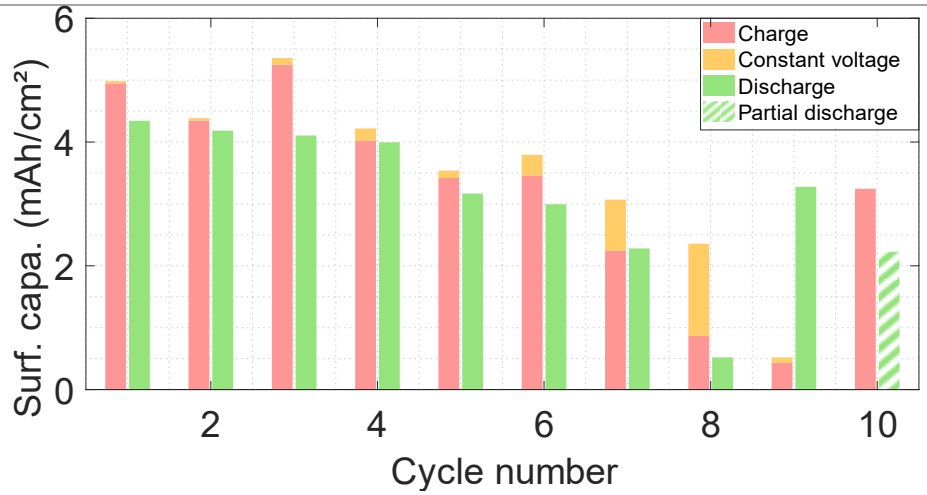


Figure 3 : Histogrammes de l'évolution de la capacité sur les 10 premiers cycles pour la cellule LA_038. En rose la charge, en jaune le maintien de la tension (CV), en vert la décharge, les parties hachurées correspondent à des charges ou décharges incomplètes n'atteignant pas 4,2 V ou 2,7 V respectivement.

Tableau 5 : Valeurs de la capacité échangée pour les charges et décharges des 10 cycles de la cellule LA_038. L'étoile (*) indique les étapes pour lesquelles des mesures RMN operando ont été acquises.

Étape du cycle	Régime de charge	Capacités ($mAh \cdot cm^{-2}$)	Efficacité coulombique classique ($Q_{D(n)}/Q_{C(n-1)}$)	Efficacité coulombique non classique ($Q_{C(n)}/Q_{D(n-1)}$)	Rapport des capacités $Q_{(n)}/C_{exp}$
C1 + CV	C/8,5	4,98			
D1	D/8,5	4,34	87%		
C2 + CV	C/8,5	4,39		101%	
D2	D/8,5	4,18	95%		
C3 + CV	C/4,3	5,36		128%	
D3	D/4,3	4,11	77%		
C4 + CV	C/4,3	4,22		103%	100%
D4	D/4,3	4,00	95%		95%
C5+ CV *	C/8,5 + C/1,7	3,54		89%	84%
D5 *	D/8,5	3,17	90%		75%
C6 + CV *	C/8,5 + C/1,7	3,79		120%	90%
D6 *	D/1,7	3,00	79%		71%
C7 + CV *	1,2C	3,07		102%	73%
D7 *	1,2D	2,28	74%		54%
C8 + CV *	2,3C + 4,7C	2,36		103%	56%
D8 *	4,7D	0,52	22%		12%
C9 + CV *	C/8,5	0,52		100%	12%
D9 *	D/8,5	3,28	630%		78%
C10 *	C/8,5	3,25		99%	77%
D10 *	D/8,5	2,23	69%		53%

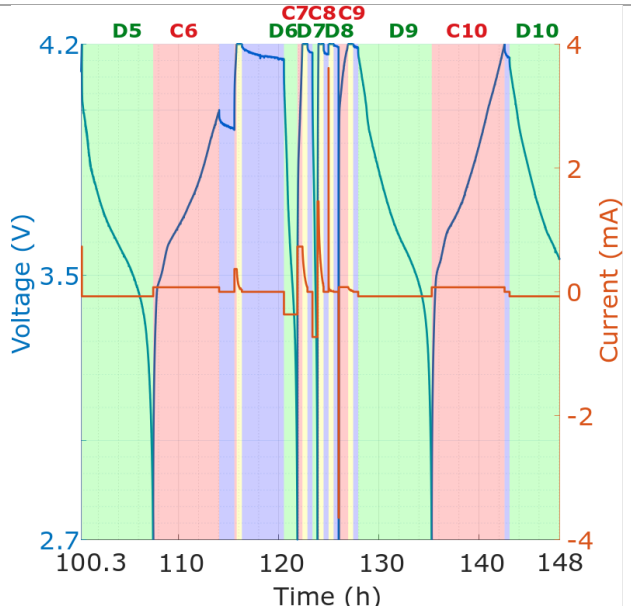


Figure 4 : Vue d'ensemble de l'électrochimie (profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge)) de la cellule LA_038 de la charge 5 à la décharge 10 (correspondant à la caractérisation par RMN oeprando) selon le temps.

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation.

2. 1. 1. L'effet du régime de charge (cycles 5 à 8)

La stratégie de cyclage mise en place pour les cycles 5 et 6 est de pré-lithier à régime lent (C/8,5) le graphite, puis d'observer ce qu'il se passe en terminant la charge à un régime plus élevé (C/1,7), suivis de périodes à circuit ouvert. Nous nous plaçons avec le régime lent à des états de charge avancés (supérieurs à 50%), tout d'abord à 3,9 V pour le cycle 5, puis à 4,0 V pour le cycle 6. La première décharge (cycle 5) est faite lentement (D/8,5) et la seconde est plus rapide (D/1,7). Puis nous effectuons le cycle 7 à un régime plus élevé de 1,2C (pour la charge et la décharge). Ensuite, le cycle 8 est accéléré, composé d'un hybride de régime de charge (et décharge) de 2,3C et 4,2C.

Sur les cycles 5 à 8, le régime de charge étant de plus en plus rapide et le maintien de tension n'étant effectué qu'en charge (et pas en décharge), nous observons une chute des efficacités coulombiques dites classiques. Cette perte de capacité est liée à l'accélération des régimes de charges, d'autant plus qu'elle est couplée à une augmentation du régime de décharge.

Le cycle 4, dernier cycle de formation à C/4,3, présente une faible perte de capacité (5%), potentiellement par formation de SEI. Au cycle 5 cependant, nous observons une perte de 9% de capacité entre la charge et la décharge. Le régime utilisé pour la décharge étant lent (C/8,5), nous supposons fortement des réactions parasites en charge, avec pour possibilités la formation de SEI, le dépôt irréversible de lithium métallique, l'isolement électrique d'une partie du graphite et/ou du lithium mort.

Nous avons effectué la charge du cycle 6 en deux temps : jusqu'à 3,9 V à un régime lent (C/8,5), avec une pause en circuit ouvert de 1,5 h, puis jusqu'à 4,2 V à un régime légèrement plus rapide (C/1,7) suivi par un maintien de la tension. La charge 6 présente une efficacité coulombique non classique de 120% par rapport à la décharge 5. Le cycle 6 se comporte globalement comme le cycle 5, avec une perte en capacité plus élevée, 19%, entre la charge et la décharge. Cependant, cette fois-ci la décharge est plus rapide (C/1,7), ce qui implique en supplément une potentielle limitation cinétique en charge due à l'accélération du régime, et donc une délithiation possiblement incomplète du graphite.

Pour les cycles 7 et 8, nous n'avons pas effectué de pré-lithiation à régime lent. Nous avons directement appliqué un régime respectivement de 1,2C pour le cycle 7 et un hybride 2,3C et 4,7C pour le cycle 8. Pour ces cycles, les décharges sont également faites à régimes élevés.

Dans les conditions présentées, la perte de capacité et les maigres efficacités coulombiques classiques sont observées en charge rapide. Les pertes de capacité s'expliquent en partie par le dépôt de lithium métallique, ce que nous étudions en détail dans le paragraphe 2. 2.

2. 1. 2. La perte irréversible de capacité (cycles 9 à 10)

Les cycles 9 et 10 sont effectués à régime lent (C/8,5).

La charge 9 fait suite à une décharge à haut régime (4,7C) qui influe sur ses performances, même s'il est effectué à régime lent. Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 5, la capacité récupérée en charge est très faible, 12% seulement de la capacité expérimentale, mais lors de la décharge 9, l'efficacité coulombique est de 630% !

La charge 10, effectuée à un régime lent de C/8,5, permet de mieux évaluer les pertes irréversibles de capacité. La batterie ne récupère en fin de charge 10 que 77% de la capacité expérimentale avec une efficacité coulombique non classique de 99%. Cela laisse penser qu'une partie au moins des 23% ne sera pas récupérée, même après des cycles lents supplémentaires. Ces pertes peuvent être attribuées aux réactions parasites évoquées plus tôt, avec additionnellement en cas de dépôt de lithium métallique, des réactions parasites formant une SEI en surface du métal.

2. 2. La corrélation de l'électrochimie avec les données RMN

Les expériences RMN nous permettent de révéler la présence ou non de lithium métallique dans la cellule, ce qui est essentiel pour identifier les sources d'irréversibilité. Elles peuvent additionnellement nous donner de plus amples informations sur son évolution au cours du temps. La caractérisation RMN *operando* a été faite de la décharge 5 à la décharge 10 (incomplète).

Les paramètres d'acquisition et de traitement pour la RMN sont rassemblés dans les Tableau 6 et Tableau 7 pour information. Nous obtenons un spectre en 2,5 minutes. Nous nous plaçons dans les conditions optimisées pour la détection quantitative du lithium métallique, au détriment des informations sur le graphite.

Tableau 6 : Paramètres d'acquisition des 2 expériences pseudo-2D pour la cellule LA_038.

Sigle	Dénomination	Valeur pour LA_038
d12	Délai entre deux spectres	0 s
d1	Temps de recyclage	1 s
p1	Durée d'impulsion	19 µs @ 50 W
de	Temps mort	6 µs
aq	Temps d'acquisition du signal	0,098304 s
NS	Nombre de scans	128
TD	Nombre de points acquis	12 288
td1	Nombre de spectres	1215
SFO1	Fréquence de la porteuse	77,79 MHz
RG	Gain	128
dw	Temps d'échantillonnage	16 µs

Tableau 7 : Paramètres de traitement des 2 expériences pseudo-2D pour la cellule LA_038.

Sigle	Dénomination	Valeur pour LA_038
$\boldsymbol{Tdeff}$	Nombre de points de la FID effectifs	6 144
$\boldsymbol{SI}$	Taille du spectre	16 384
$\boldsymbol{Phc0}$	Phase d'ordre 0	98,188°
$\boldsymbol{Phc1}$	Phase d'ordre 1	-348,750°
$\boldsymbol{LB}$	Facteur Bruker d'élargissement de raie	50 Hz
$\boldsymbol{SR}$	Fréquence du spectre de référence	-6,64 Hz

La Figure 5 présente les vues d'ensemble des expériences par RMN *operando* sur la cellule LA_038, soit de la décharge 5 à la décharge 10 incomplète.

Pour rappel, le premier graphique en a) et en b) indique les aires absolues, normalisées par la valeur maximale de l'aire totale (aires comprises entre 0 et 1). L'aire totale (en noir) est l'intégration sur la fenêtre entière du spectre. De la même manière, l'aire correspondant aux autres constituants (en jaune, soit de -30 ppm à 100 ppm) inclut les aires des pics de l'électrolyte, des composés de la SEI et des différents stades de graphite lithié.

En ce qui concerne les deux graphiques inférieurs, les données sont présentées sous forme d'aire relative, c'est-à-dire rapportée à l'aire totale du spectre au même instant. L'aire relative du pic du lithium métallique (en bleu), correspond à l'intégration entre 250 ppm et 300 ppm. L'aire relative résiduelle (en rouge) correspond à l'intégration des zones sans signal, c'est-à-dire entre -30 et 250 ppm, exprimée en aire relative.

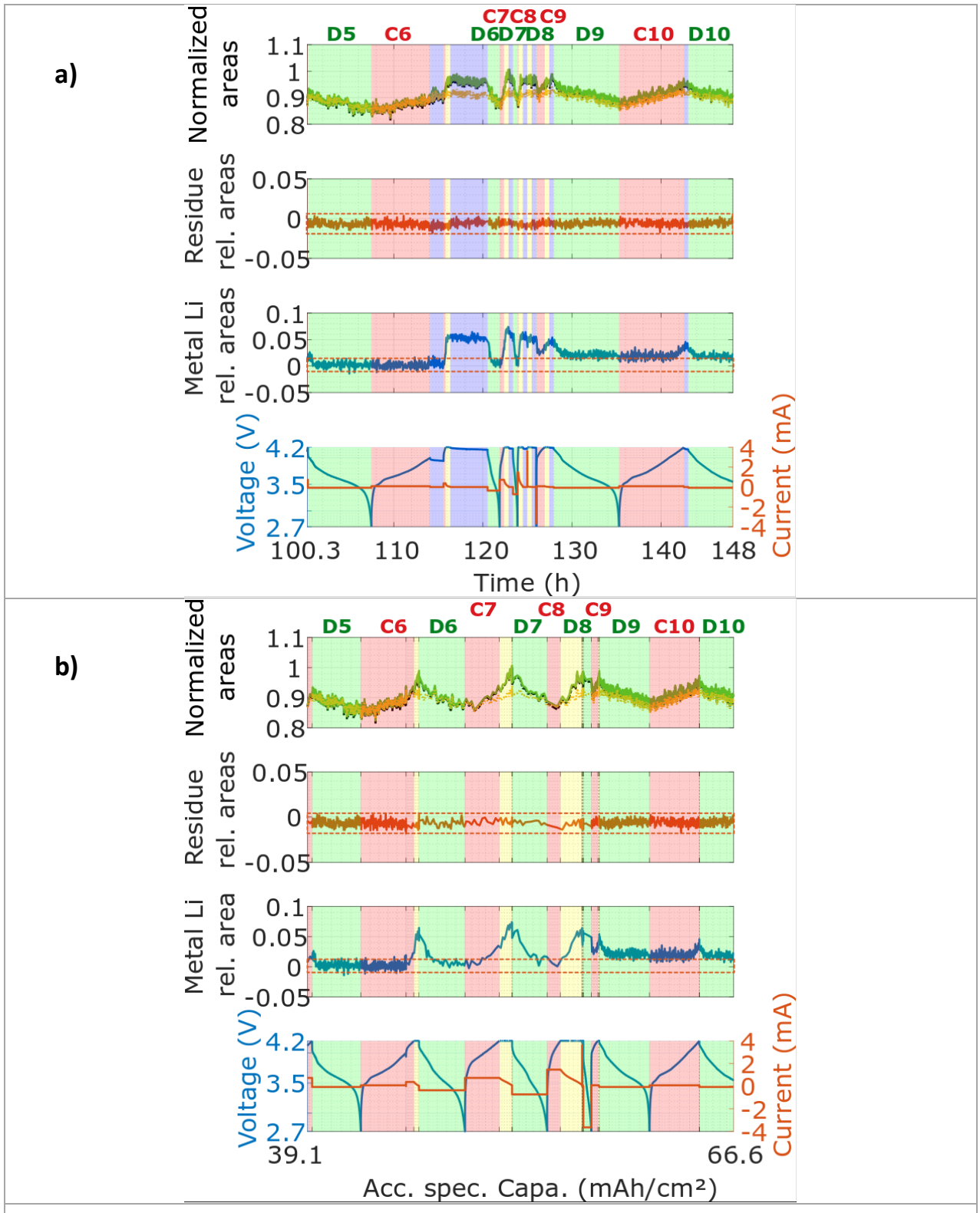


Figure 5 : Vues d'ensemble de la caractérisation par RMN operando de la cellule LA_038 de la charge 5 à la décharge 10 selon a) le temps, b) la capacité accumulée.

De haut en bas sur chaque figure, les quatre graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation.

Cette aire résiduelle devrait être idéalement nulle. Les variations observées représentent le bruit sur nos mesures. Le critère de détection sur les aires relatives est fixé comme étant l'amplitude maximale de l'aire résiduelle.

Nous pouvons observer que l'aire normalisée des autres constituants (en jaune) évolue au cours du temps, et peut se corréler avec l'électrochimie. En effet, lors de la lithiation du graphite (fond rose) en charge, l'aire augmente, et lors de la délithiation (décharge, fond vert) elle diminue. Nous ne sommes pas en conditions idéales pour détecter quantitativement le lithium dans le graphite car le temps de recyclage est bien trop court (1 s au lieu des 25 s nécessaires), de même pour certains composants de la SEI. Cependant, nous avons observé lors des mesures *ex situ* (cf. Chapitre 5. Paragraphe 3.3) que les temps de relaxation longitudinale T_1 du graphite lithié ont tendance à se raccourcir pour les stades lithiés avancés. Ainsi, lorsque les stades de lithiation du graphite avancent, les temps de relaxation longitudinale se raccourcissent et plus de signaux peuvent être détectés par RMN, faisant augmenter l'aire observée.

Pour les aires relatives de la cellule LA_038, l'amplitude pic-à-pic du bruit (aire relative du résidu) est de 0,025. Nous centrons le niveau de bruit du résidu sur le niveau de bruit de l'aire du lithium métallique en se référant aux zones sans dépôt (fin décharge 5 et début charge 6). Nous relevons alors la valeur du critère de détection du lithium métallique, soit 0,015.

En ce qui concerne la représentation en fonction de la capacité accumulée (Figure 5b), il est à noter que la variation apparente du bruit n'est pas réelle. En effet, l'échantillonnage des données RMN étant d'un point par spectre, l'acquisition est faite selon le temps. Lorsque ces données sont converties selon la capacité, elles sont redistribuées différemment selon les régimes de charge appliqués. Ainsi, des données acquises pour les hauts régimes de charge paraissent moins bruitées, car pour une même variation de capacité, il y aura moins de points acquis.

Le Tableau 8 reprend une partie des données électrochimiques du Tableau 5, en corrélant au premier dépassement du critère de détection RMN les valeurs correspondantes de tension, courant, capacité. Nous présentons également, selon la pertinence, les valeurs d'aires maximales obtenues au cours de la période (charge + CV, OCV et décharge) et les valeurs en fin de période, à nuancer selon le niveau de bruit. Il s'agit des données quantitatives complémentaires aux données qualitatives de la Figure 5. Nous interprétons les données dans les paragraphes suivants.

2. 2. 1. L'effet du régime de charge (cycles 5 à 8) : le dépôt de lithium métallique

Les expériences RMN *operando* débutent à pleine charge du cycle 5. Le premier spectre obtenu révèle la présence indiscutable (aire supérieure au critère de détection) de lithium métallique (Figure 6).

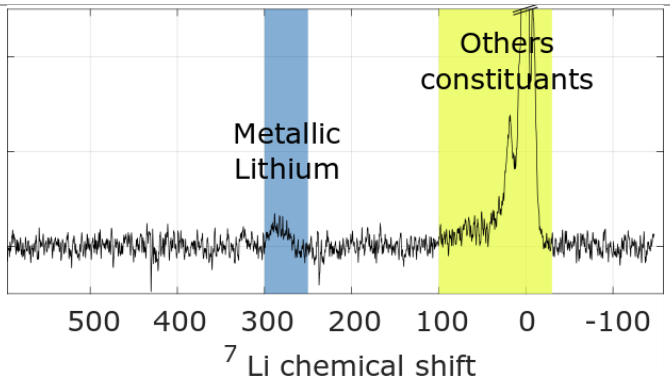


Figure 6 : Premier spectre (après traitement sous MATLAB) de caractérisation RMN operando sur la cellule LA_038, correspondant à la fin de charge 5. En bleu, la zone du lithium métallique (250 à 300 ppm), en jaune la zone des autres constituants réunissant le graphite lithié, la SEI, l'électrolyte (-30 à 100 ppm).

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des étapes du cyclage et des informations sur l'apparition et l'évolution des aires relatives du lithium métallique. Critère de détection de l'aire relative du lithium : 0,015.

Étape du cycles	Régime de charge	Rapport des capacités $Q_{(n)}/C_{exp}$	Aire d'apparition du dépôt selon le critère de détection	Tension à l'apparition du dépôt (V)	Courant à l'apparition du dépôt (mA)	Capacité à l'apparition du dépôt $Q_{plating}$ (mAh.cm^{-2})	$Q_{plating}/C_{exp}$	Aire maximale atteinte pendant l'étape	Aire résiduelle à la fin de l'étape
C1 + CV	C/8,5								
D1	D/8,5								
C2 + CV	C/8,5								
D2	D/8,5								
C3 + CV	C/4,3								
D3	D/4,3								
C4 + CV	C/4,3	100%							
D4	D/4,3	95%							
C5 + CV *	C/8,5 + C/1,7	84%						0,023	
D5 *	D/8,5	75%						0,023	0,0
C6 + CV *	C/8,5 + C/1,7	90%	0,015	4,16	0,3675	3,31	78%	0,058	0,055
OCV2 *	-	-						0,060	0,054
D6 *	D/1,7	71%						0,044	0,0
C7 + CV *	1,2C	73%	0,014	4,04	0,7303	1,47	35%	0,035 ; 0,07,4	0,073
OCV3 *	-	-						0,067	0,047
D7 *	1,2D	54%						0,058	0,001
C8 + CV *	2,3C + 4,7C	56%	0,025	4,2	1,259	1	24%	0,064	0,064
OCV5 *	-	-						0,056	0,054
D8 *	4,7D	12%						0,054	0,054
C9 + CV *	C/8,5	12%	-	-	-	-	-	0,049	0,044
OCV6 *	-	-						0,053	0,046
D9 *	D/8,5	78%						0,049	0,020
C10 *	C/8,5	77%	0,038					0,039	0,039
OCV7 *	-	-						0,045	0,032
D10 *	D/8,5	53%						0,034	0,023

La charge 5 n'a pourtant pas été réalisée dans des conditions particulièrement abusives. Elle s'est effectuée en deux parties : une première partie de charge à C/8,5 jusqu'à 3,9 V avec maintien de la tension, puis une seconde à C/1,7 jusqu'à 4,2 V avec maintien de la tension. La charge accumulée (3,54 mAh·cm^{-2}) ne dépasse pas la capacité expérimentale (4,22 mAh·cm^{-2}) ni la capacité constructeur (3,80 mAh·cm^{-2}). Nous concluons que nous observons l'effet du changement de régime de charge pour un régime plus rapide (C/1,7) à un état de charge avancé (>50%), et que pour les électrodes de notre système étudié ici, ce régime est déjà élevé.

Lors de la décharge 5 à régime lent (C/8,5), nous avons observé une efficacité coulombique (classique, Tableau 5) de 90%, avec une perte de capacité de 9% par rapport à la charge 5. La RMN nous révèle

que la décharge permet la dissolution du lithium métallique déposé lors de la charge 5 (dans la limite de détection par la RMN). Supposons que notre critère de détection nous permette de dire qu'il n'y a plus de lithium métallique. Parmi les hypothèses supposées lors de l'analyse des données électrochimiques seules, nous pouvons alors éliminer la présence de lithium métallique (lithium mort et/ou dépôt passivé). Cela nous laisse alors trois possibilités : une formation de SEI et/ou du graphite « mort » et/ou non délithié.

Intéressons-nous maintenant de plus près à la charge 6 (Figure 7). Comme pour la charge 5, elle s'est effectuée en deux temps. Et tout comme pour la charge 5, la RMN révèle la présence d'un dépôt de lithium métallique. En effet, l'aire relative dans la zone du lithium métallique (250 – 300 ppm) passe le critère de détection à 115,7 heures (Figure 7a), soit 3,31 mAh/cm^2 (Figure 7b). Ce phénomène de dépôt de lithium métallique a lieu en fin de charge, après l'accélération du régime de charge (C/1,7). L'aire correspondant au lithium métallique continue ensuite de s'accroître pendant le maintien de la tension (CV) pour atteindre 5,8% de l'aire totale.

La capacité expérimentale (4,22 mAh.cm^{-2}, Figure 7b) n'est pas dépassée (charge 6 : 3,79 mAh·cm^{-2}). Cependant la charge récupérée lors du cycle 5 précédent (3,54 mAh·cm^{-2}) l'est, suggérant que le graphite n'a pas été complètement délithié lors du cycle 5. Ajoutant à cela l'accélération du régime de charge, cela se corrèle avec l'hypothèse d'une limitation cinétique par un régime de charge trop élevé pour les charges 5 et 6. Néanmoins, à l'issue de la charge 6, le graphite peut être soit complètement lithié, soit que partiellement dû à l'effet du régime de charge.

La quantité de métal formé détectée en charge 6 est stable lors du passage en circuit ouvert par la suite (OCV2, Figure 7a). Cette stabilité du dépôt de 4h implique un manque de réactions chimiques spontanées du dépôt métallique. De plus, la décharge 6 permet de dissoudre électrochimiquement le dépôt (Figure 8), impliquant la réversibilité du dépôt et la disponibilité chimique du lithium déposé. Or, la littérature nous informe qu'une relaxation chimique est possible après un dépôt de lithium métallique sur un graphique non saturé pendant une période à circuit ouvert[2,3]. Gotoh et al[2], notamment, voient une évolution en quelques heures seulement sur leurs spectres (cf. Chapitre 2. Paragraphe 5.2.3). 4 heures devraient être suffisantes pour observer ce phénomène sur l'aire du lithium métallique.

Or nous ne voyons pas de diminution significative de l'aire pendant la période à circuit ouvert. Cela suggère que le graphite serait saturé et donc indisponible à la lithiation, nous serions donc possiblement en présence du phénomène de surlithiation. Ainsi très peu de réactions seraient visibles lors de la période en circuit ouvert suivant le dépôt, seules les interactions avec l'électrolyte ou la SEI se produiraient, consommant une quantité raisonnablement faible de lithium métallique en 4 h. Le dépôt formé serait alors relativement stable pendant ce temps.

L'hypothèse privilégiée est donc un état de lithiation du graphite complet ou très avancé en fin de charge 6, expliquant l'absence ostensible de réaction chimique du dépôt de lithium métallique. Le critère d'arrêt en charge à C/8,5 est plus tardif (4 V) pour la charge 6, que pour la charge 5 (3,9 V). Cela implique donc un état de « pré »-charge plus avancé pour la charge 6, et donc une fin de lithiation plus rapide pour un même régime. L'effet du régime de charge est donc probablement moins marqué.

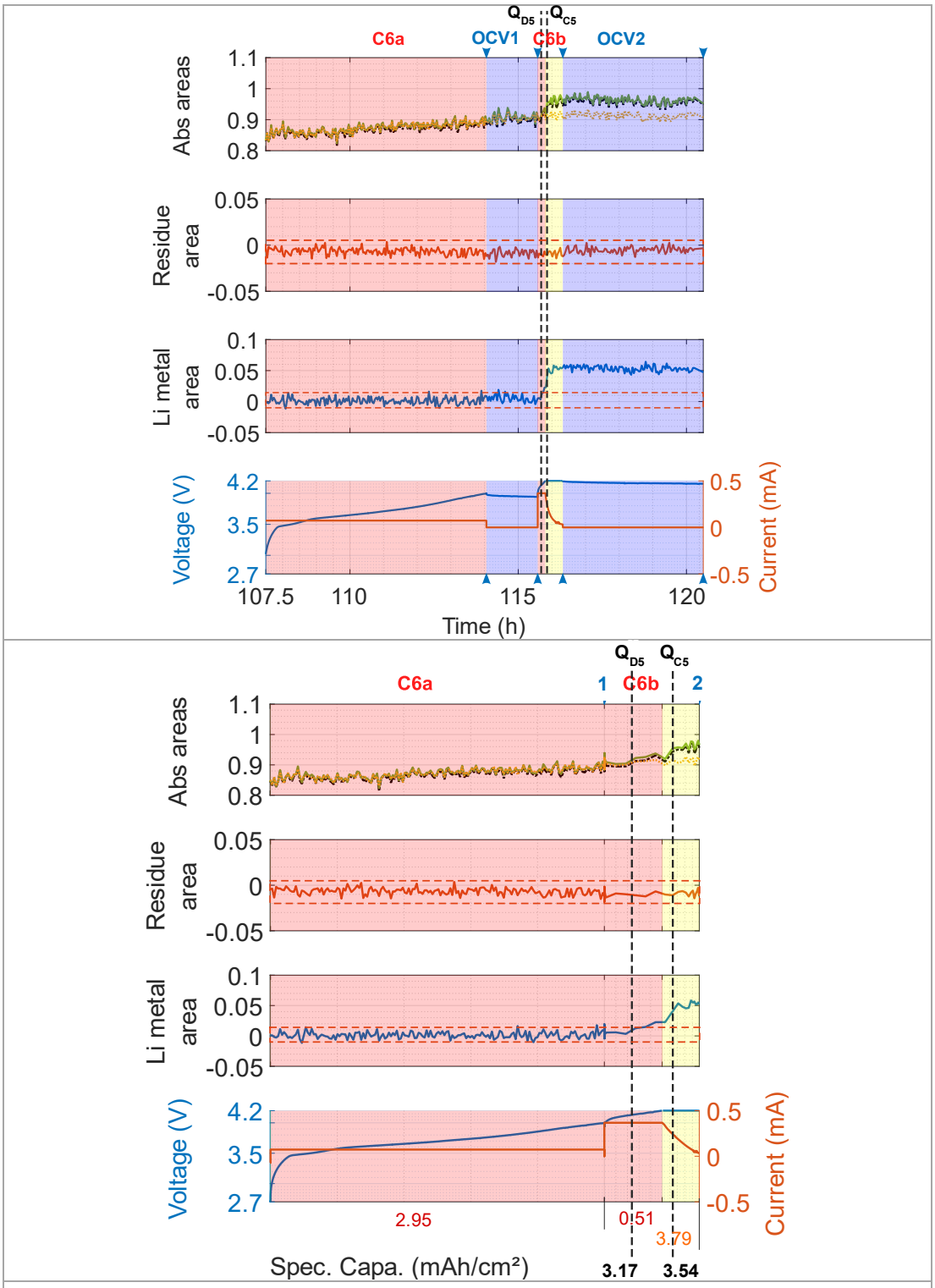


Figure 7 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_038 pour la charge 6 selon a) le temps, b) la capacité accumulée.

De haut en bas sur chaque figure, les quatre graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds roses correspondent aux charges, les fonds jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation. Les traits verticaux noirs pointillés indiquent les temps correspondant aux valeurs de capacité du cycle 5 (charge : 3,17 mAh·cm^{-2}, décharge : 3,54 mAh·cm^{-2}).

Lors de la décharge 6, nous observons une résorption totale du dépôt (dans la limite de notre critère de détection). Cela implique qu'il n'y a pas de formation de lithium mort au cours de ce cycle.

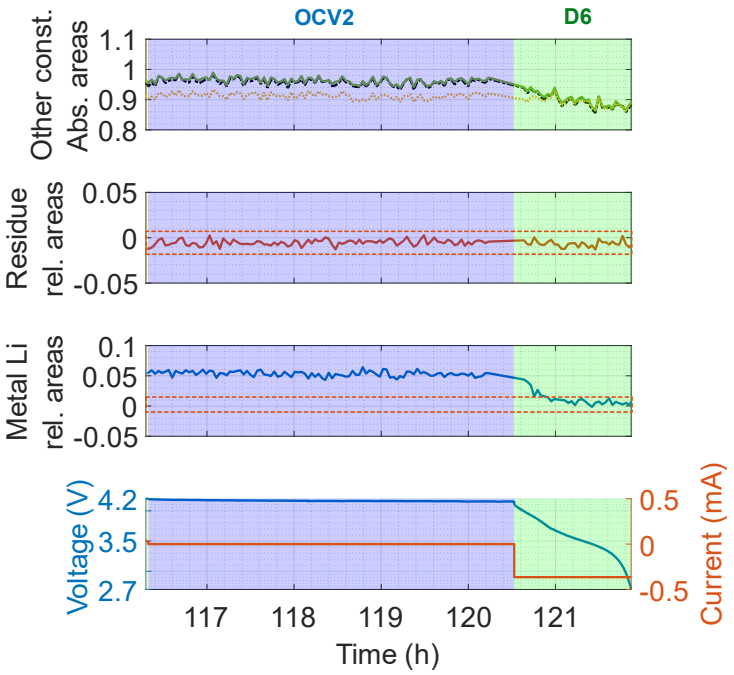


Figure 8 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_038 pour la décharge 6 selon le temps.

De haut en bas sur chaque figure, les quatre graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation.

Pour le cycle 7 (Figure 9), nous observons les mêmes comportements que le cycle 6 pour un régime de charge plus élevé (1,2C). Il y a un dépôt en fin de charge avec augmentation importante de l'aire pendant le maintien de la tension (CV), puis un temps de repos à circuit ouvert suivi d'une décharge. Une différence dans la valeur d'aire est à noter, pour le cycle 7, l'aire atteint les 7,3 % de l'aire totale, contre 5,8 % de l'aire totale pour le cycle 6. Un dépôt en plus grande quantité de lithium métallique peut être dû à l'accélération du régime de charge, sans passer par une période de pré-lithiation à régime lent.

Cependant, cette fois-ci, lors de la période à circuit ouvert (30 min) après la charge 7, nous observons une diminution de 0,026 de l'aire du lithium métallique (0,073 à 0,047). L'aire des autres constituants ne fluctue pas ostensiblement. En considérant que nous ne sommes pas dans les conditions idéales pour le graphite, nous avons deux hypothèses plausibles : le dépôt réagit avec l'électrolyte pour former des composés parasites ou il réagit avec le graphite pour s'intercaler, comme expliqué précédemment avec la relaxation observée par Gotoh et al[2].

La décharge 7 est effectuée à un régime assez rapide pour la cellule (1,2C) et nous déplorons perte de capacité et chute d'efficacité coulombique. Cependant (Figure 9), elle est suffisante pour dissoudre le dépôt métallique formé, et ce, de façon totale (toujours selon notre critère de détection). Ces maigres performances impliquent une limitation cinétique en décharge. Elle n'est pas compensée par un maintien de tension (CV) comme en charge, et donc, résulte probablement en un graphite encore partiellement lithié en fin de cycle.

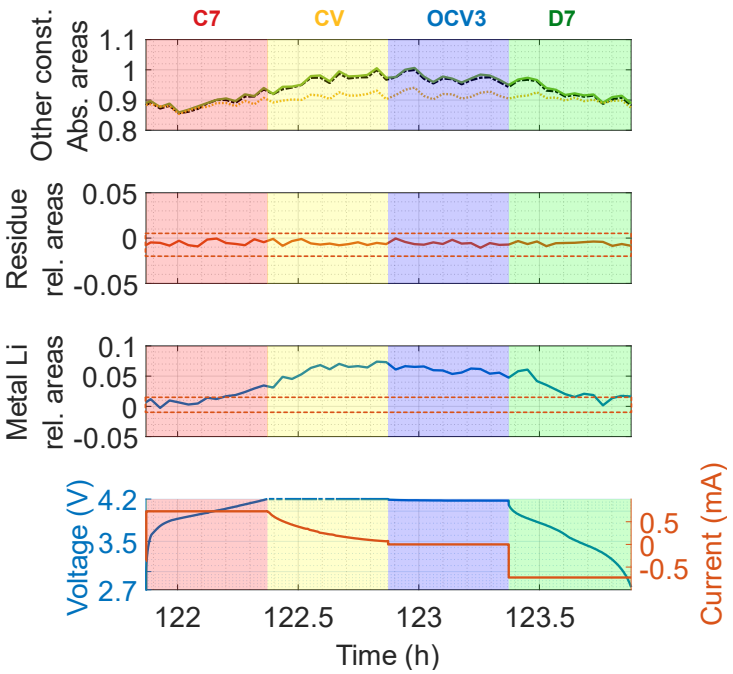


Figure 9 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_038 pour le cycle7 selon le temps.

De haut en bas sur chaque figure, les quatre graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation. Les traits verticaux noirs pointillés indiquent les temps correspondant aux valeurs de capacité du cycle 5 (charge : 3,17 mAh·cm^{-2}, décharge : 3,54 mAh·cm^{-2}).

En ce qui concerne le cycle 8 (Figure 10), le régime de charge a été accéléré, avec deux charges enchainées (2,3C puis 4,7C). Nous pouvons observer l'apparition du dépôt pendant le maintien de la tension après la première partie de charge (C8a) jusqu'à atteindre une aire de 5,9% du spectre total à 124,2 h, le régime semblant trop élevé et entrainant des surtensions cinétiques. De la même façon que pour les cycles précédents, par l'application de régimes de charge élevés, il y a compétition entre l'insertion du lithium dans le graphite et sa réduction sous forme métallique en surface de l'électrode.

L'aire du dépôt semble légèrement diminuer pendant les 30 min à circuit ouvert (3,6% à 125h, premier point de la CV après OCV4). Puis elle se stabilise autour de 5% lors de la seconde partie de charge et de la période à circuit ouvert suivante (OCV5). Nous pouvons d'ailleurs observer la diminution très rapide de l'intensité du courant pour C8b, se stabilisant très rapidement sur de faibles valeurs de courant (de l'ordre de 10-20 µA).

La décharge de ce huitième cycle est réalisée à un fort régime (4,7C), et ne dure que très peu de temps, ne délithiant probablement que très peu efficacement le graphite et ne dissolvant visiblement pas le dépôt métallique en surface.

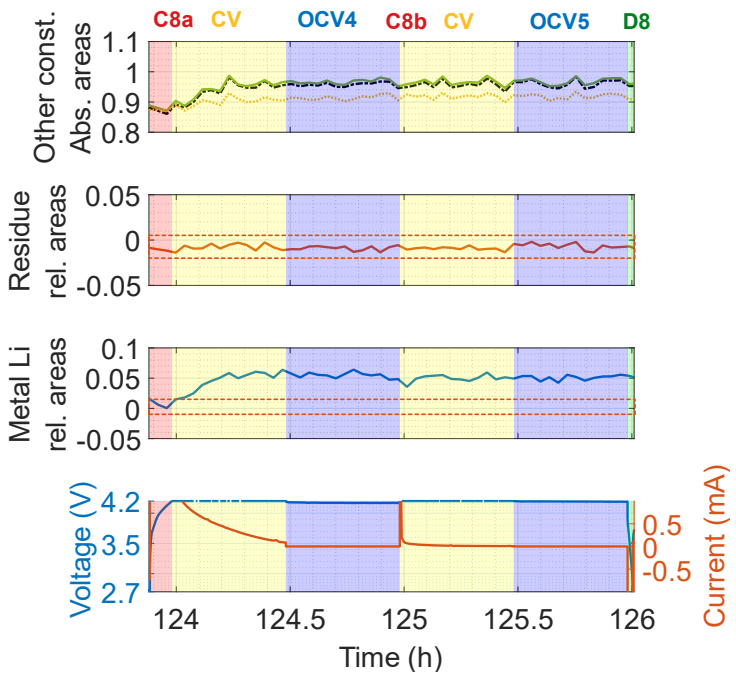


Figure 10 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_038 pour le cycle 8 selon le temps.

De haut en bas sur chaque figure, les quatre graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation.

2. 2. 2. La perte irréversible de capacité (cycles 8 à 10) : le lithium mort

Au tout début de la charge 9 (Figure 11), nous observons une « chute » de l'aire du lithium métallique. Cette charge fait immédiatement suite à la décharge 8 à un régime 4,7C. Nous observons probablement des réactions chimiques et/ou électrochimiques du dépôt de lithium métallique avec les composants l'environnant (graphite, électrolyte) parallèlement à la lithiation du graphite due à la charge 9.

Après le traitement abusif appliqué lors du cycle précédent, il n'est pas surprenant d'observer une importante chute de capacité en charge 9 avec dépôt de lithium métallique (jusqu'à 4,6 % de l'aire totale du spectre), et cela même pour un régime lent (C/8,5). C'est la conséquence des pertes de capacité et des délithiations incomplètes successives dues à des régimes de charge trop rapides.

Ce nouveau dépôt est partiellement dissout pendant la décharge 9 à D/8,5. Cependant cette fois-ci, un résidu de lithium métallique reste apparent avec l'aire (autour de 0,02).

Le cycle 10 à C/8,5 (décharge incomplète) renouvelle cette observation, avec un dépôt en fin de charge et son électrodissolution partielle en décharge, laissant la même aire résiduelle de 2 % du spectre total (pointillés oranges sur la Figure 11).

Néanmoins, comme nous l'indique l'efficacité coulombique démesurée de 630% de la décharge 9, les cycles effectués à régime plus lent après des charges et décharges rapides nous permettent de récupérer en capacité. En effet, en plus d'observer l'électrodissolution (partielle) du dépôt, la délithiation du graphite est plus profonde, puisque non limitée cinétiquement.

L'absence d'électrodissolution complète du lithium métallique, malgré l'utilisation d'un faible régime de charge, implique qu'une partie du lithium déposé serait devenue inaccessible électrochimiquement et chimiquement. Deux hypothèses possibles : une succession en sandwich de dépôts de lithium métallique recouverts de SEI (cf. Chapitre 1. Paragraphe 4.3.3) l'isolant électroniquement et/ou la formation de lithium mort physiquement détaché de l'électrode en graphite. Ces hypothèses traduisent un vieillissement prématuré de la cellule, avec des performances réduites.

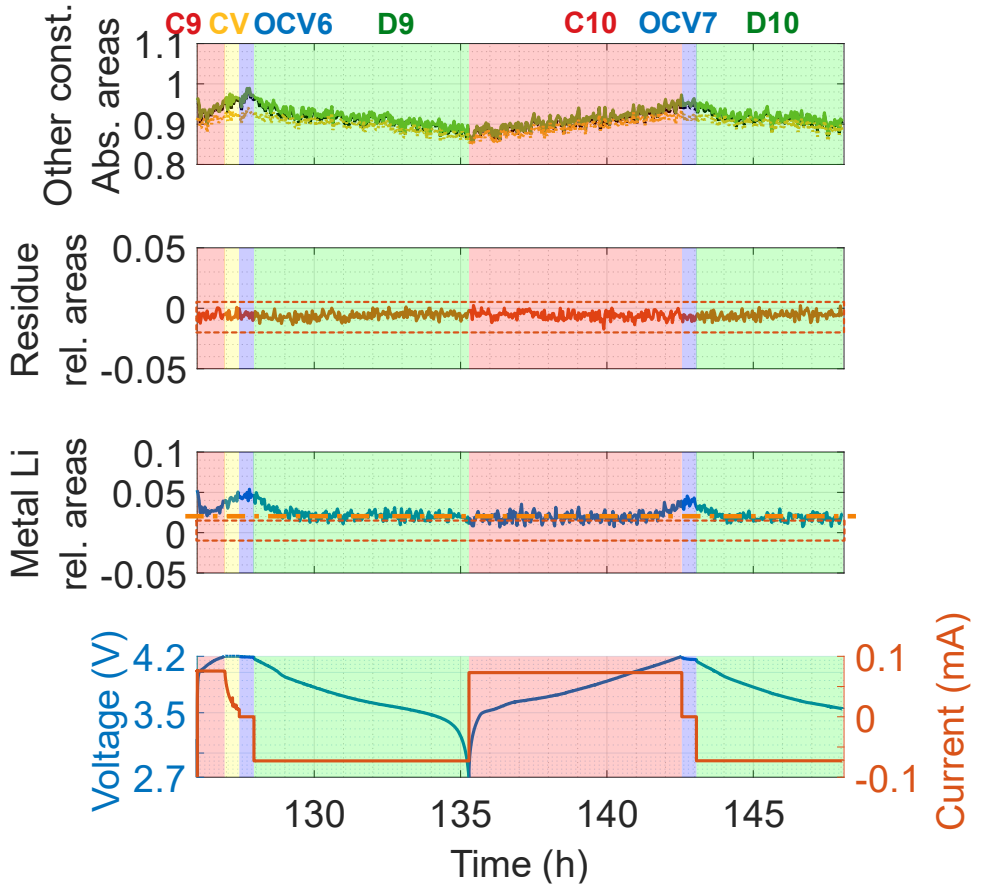


Figure 11 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_038 pour les cycles 9 et 10 selon le temps. De haut en bas sur chaque figure, les quatre graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation.

2. 3. Conclusions et hypothèses de mécanismes

Pour cette cellule LA_038, les données électrochimiques nous ont permis d'observer l'effet d'un régime de charge élevé au travers de maigres efficacités coulombiques.

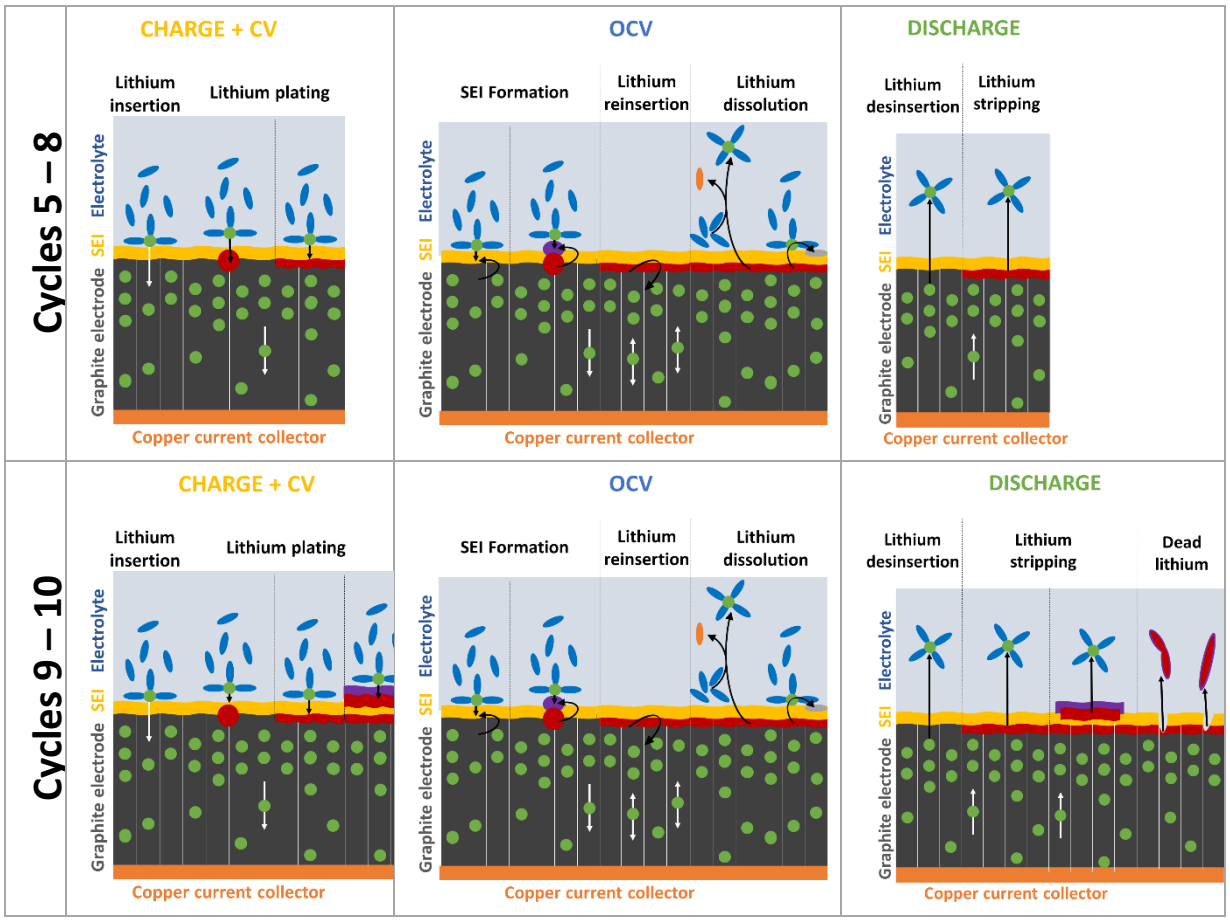
La caractérisation par RMN *operando* nous a permis d'apporter la preuve irréfutable de la présence de lithium métallique lors des charges rapides, mais également de la présence très probable de lithium métallique formé de façon irréversible.

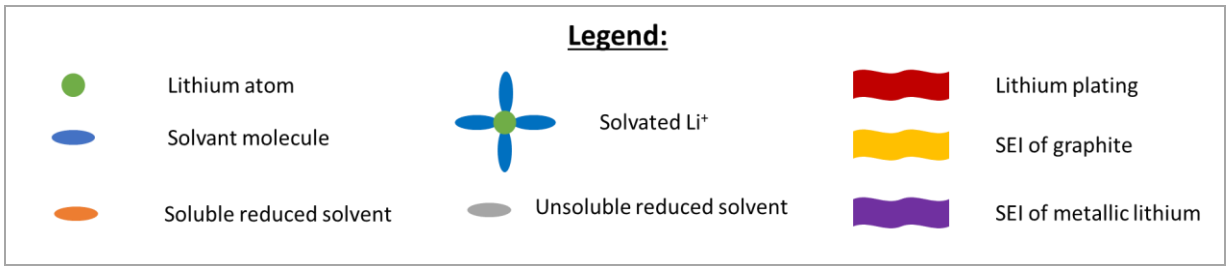
Nous avons donc corrélé le régime de charge au dépôt de lithium métallique, ainsi qu'observé la disponibilité chimique de ce dépôt lors d'une période à circuit ouvert consécutive au dépôt. La limitation cinétique de l'insertion des ions dans le graphite entraine la compétition des deux réductions du lithium lors de l'application du courant, à laquelle s'ajoute éventuellement une limitation de diffusion des cations dans l'électrolyte. En effet, les petites dimensions ainsi que la forme ronde des électrodes induisent des effets de bords accrus, couplées à une pression plus faible qu'en industrie, cela peut provoquer une perte de conductivité globale dans l'électrolyte, et donc une limitation par diffusion du Li^+ en charge rapide. Ces conditions entrainent la chute du potentiel local et la formation d'un dépôt de lithium métallique à l'interface graphite/séparateur.

Lors de l'arrêt du courant, le dépôt est chimiquement disponible pour réagir, soit en se réinsérant dans le graphite (« *lithium insertion* »), soit en dégradant l'électrolyte (« *lithium dissolution* ») pour former des composés irréversibles (SEI). Ce que nous appelons dissolution du lithium est une réaction chimique qui se différencie de l'électrodissolution. La dissolution du lithium est un phénomène se produisant à circuit ouvert contrairement à l'électrodissolution. Contrairement à cette dernière qui est électrochimique, la dissoution du lithium est une réaction redox chimique par contact, sans apport d'électron par le circuit externe, qui oxyde le dépôt en réagissant avec le solvant ou la couche passivante (SEI) pour former de nouveaux composés par des réactions secondaires. Le dépôt de lithium métallique peut donc réagir avec le solvant pour former des ions Li^+ et PF_6^-, ou pour former des composés carbonatés solides.

Les mécanismes au cours des cycles caractérisés par RMN *operando* sont répertoriés dans leTableau 9. La structure du dépôt n'étant pas connue, nous la représentons comme une couche de lithium métallique.

Tableau 9 : Possibilités de mécanismes lors des cycles 5 à 10 selon les étapes de charge, à circuit ouvert (OCV) ou de décharge.




Legend:
Lithium atom
Solvant molecule
Soluble reduced solvent
Solvated Li+
Unsoluble reduced solvent
Lithium plating
SEI of graphite
SEI of metallic lithium

3. La formation de dendrites et les réactions chimiques du dépôt

La formation de dendrites de lithium métallique au sein d'un dispositif électrochimique Li-ion est signe de dysfonctionnements et augure généralement de pertes de performances, ainsi que d'une potentielle mort prématurée par court-circuit interne. Afin de s'assurer de la sécurité des dispositifs commerciaux en cas de court-circuit interne, des tests abusifs avec pénétration de clous[4,5] (« *nail penetration* ») sont effectués afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de départ de feu ou d'explosion. Pour cela, un clou est enfoncé dans la batterie commerciale et le comportement du dispositif est contrôlé. Ce test permet de s'assurer de la sécurité de l'usager par l'absence d'emballement thermique et d'explosion.

En ce qui nous concerne, nous n'avons pas effectué de test à pénétration de clou, mais nous pensons avoir observé l'effet de la formation de dendrites au cœur d'une cellule Kel-F RMN NMC/Graphite en se basant sur la similarité avec le comportement électrochimique observé.

3. 1. Les données électrochimiques

La cellule LA_066 a été assemblée avec un rapport N/P déséquilibré d'approximativement 0,78 (estimation faite avec les capacités constructeurs) dont les données sont rassemblées dans le Tableau 10. En effet, du fait de la friabilité du graphite (cf. Chapitre 3. Paragraphe 2.1), sur un diamètre initial de 0,5 mm et de surface de 0,196 cm², nous estimons la surface effective à 0,147 cm².

Nous présentons les 20 premiers cycles avec leurs régimes de charge et les critères d'arrêt spécifiques (hors 2,7 V en décharge et 4,2 V en charge) dans le Tableau 11.

Les valeurs de charge pour chacun des 25 cycles sont illustrées sur la Figure 12 et répertoriées dans le Tableau 12. Nous observons une importante capacité irréversible lors des cycles de formation, et plus particulièrement lors du premier cycle. Du fait d'un rapport N/P déséquilibré, et d'une capacité de l'électrode positive plus élevée.

Au terme des cycles de formation, la capacité expérimentale de l'électrode négative de la cellule LA_066 est de 3,03 mAh·cm^{-2}, soit 79,7% de la prédiction du constructeur. C'est faible par rapport aux prédictions du constructeur (3,8 mAh·cm^{-2}) mais nous pouvons quand même observer des phénomènes intéressants.

Tableau 10 : Caractéristiques de la cellule LA_066. Nomenclature : Gph : électrode négative de graphite ; NMC : électrode positive de NMC ; $C_{Cons,S}$: capacité surfacique constructeur ; S : surface d'échantillon estimée ; $C_{cons,abs}$: capacité constructeur, N/P_{cons} : rapport des capacités constructeur des électrodes négative et positive, $C_{exp}(Gph)$: capacité surfacique expérimentale rapportée à la surface de l'électrode négative et déterminée à partir de la dernière charge C/10 de formation (Charge 4).

Informations sur la cellule LA_066	
$\boldsymbol{C_{Cons,S}(Gph)}$	$3{,}8\ mAh \cdot cm^{-2}$
$\boldsymbol{C_{Cons,S}(NMC)}$	$3{,}5\ mAh \cdot cm^{-2}$
$\boldsymbol{S_{Gph}}$	$0{,}147\ cm^2$
$\boldsymbol{S_{NMC}}$	$0{,}205\ cm^2$
$\boldsymbol{C_{Cons,abs}(Gph)}$	$0{,}559\ mAh$
$\boldsymbol{C_{Cons,abs}(NMC)}$	$0{,}718\ mAh$
$\boldsymbol{N/P_{cons}}$	$\mathbf{0{,}78}$
$\boldsymbol{C_{exp}(Gph)}$	$3{,}03\ mAh \cdot cm^{-2}$

Tableau 11 : Régimes de charge et conditions d'arrêt de cyclage de la cellule LA_066 (C : charge, D : décharge, CC : courant constant ; CV : tension constante). L'étoile (*) indique les étapes pour lesquelles des mesures RMN operando ont été acquises.

Détail des régimes de charge	
C1 à D4*	Formation *(2 cycles C/10 CCCV + 2 cycles C/10 CCCV)*
C5*	C/2,3
D5*	1D
C6*	1C CCCV
D6*	D/2
C7*	2C CCCV
à D11*	D/2
C12*	2C CCCV
à D16*	1D
C17*	2C CCCV
à D18*	D/2
C19*	C/10
à D24*	D/10
C25*	C/10 CCCV
D25*	D/2

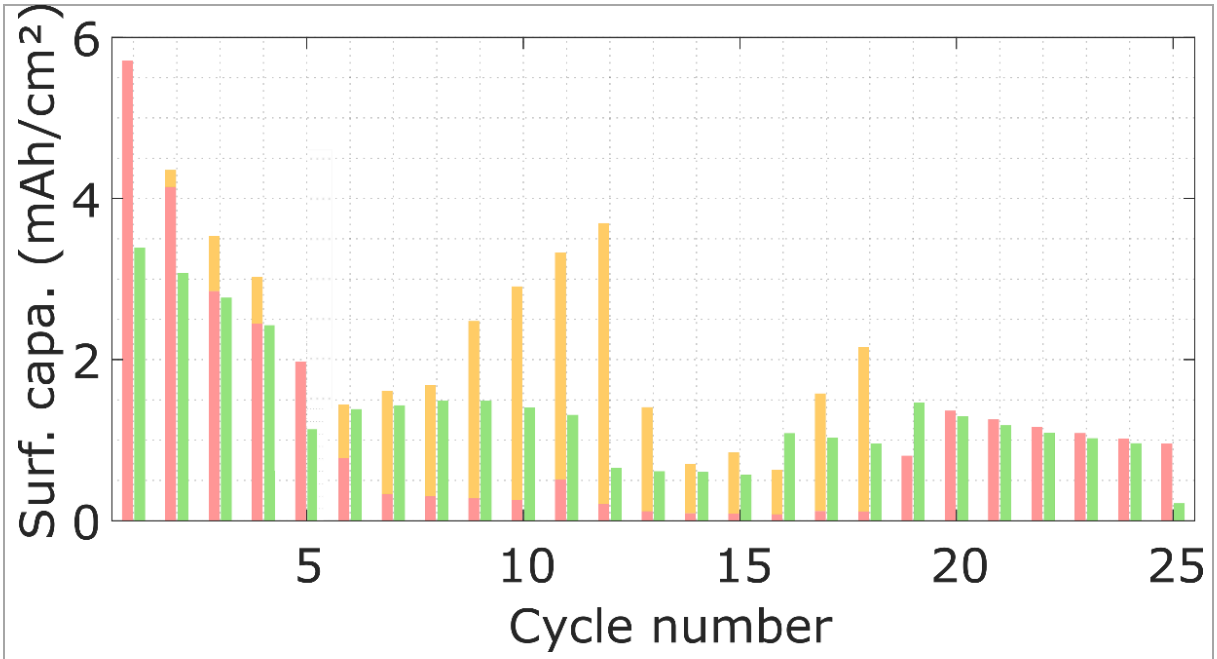


Figure 12 : Histogrammes de l'évolution de la capacité sur les 25 premiers cycles pour la cellule LA_066. En rose la charge, en jaune le maintien de la tension (CV), en vert la décharge.

De la même façon que la cellule LA_038 (Tableau 5), nous présentons pour la cellule LA_066 dans le Tableau 12 les efficacités coulombiques dites classiques et non classiques, ainsi que le rapport des capacités à chaque fin d'étape (charge et maintien de tension cumulés, ainsi que la décharge) sur la capacité expérimentale de formation.

Tableau 12 : Valeurs de la capacité échangée pour les charges et décharges des 24 cycles de la cellule la_066. l'étoile (*) indique les étapes pour lesquelles des mesures RMN operando ont été acquises.

Étape du cycle	Régime de charge	Capacités ($mAh \cdot cm^{-2}$)	Efficacité coulombique classique ($Q_{D(n)}/Q_{C(n-1)}$)	Efficacité coulombique non classique ($Q_{C(n)}/Q_{D(n-1)}$)	Rapport des capacités $Q_{(n)}/C_{exp}$
C1 + CV	C/10	5,71			
D1	D/10	9,10	159%		
C2 + CV	C/10	4,15		46%	
D2	D/10	3,28	79%		
C3 + CV	C/5	3,53		108%	
D3	D/5	2,77	78%		
C4 + CV	C/5	3,03		109%	100%
D4	D/5	2,47	82%		82%
C5 + CV *	C/2,3	1,98		80%	65%
D5 *	1D	1,15	58%		38%
C6 + CV *	1C	1,44		125%	48%
D6 *	D/2	1,39	97%		46%
C7 + CV *	2C	1,61		116%	53%
D7 *	D/2	1,44	89%		48%
C8 + CV *	2C	1,68		117%	55%
D8 *	D/2	1,50	89%		50%
C9 + CV *	2C	2,47		165%	82%
D9 *	D/2	1,49	60%		49%
C10 + CV *	2C	2,91		195%	96%
D10 *	D/2	1,40	48%		46%
C11 + CV *	2C	3,34		239%	110%
D11	D/2	1,31	39%		43%
C12 + CV *	2C	3,69		282%	122%
D12	1D	0,66	18%		22%
C13 + CV *	2C	1,41		214%	47%
D13	1D	0,62	44%		20%
C14 + CV *	2C	0,70		113%	23%
D14	1D	0,60	86%		20%
C15 + CV *	2C	0,85		142%	28%
D15	1D	0,57	67%		19%
C16 + CV *	2C	0,63		111%	21%
D16	1D	1,09	173%		36%
C17 + CV *	2C	1,58		145%	52%
D17*	D/2	1,03	65%		34%
C18*	2C	2,16		210%	71%
D18*	D/2	0,96	44%		32%
C19*	C/10	0,81		84%	27%
D19*	D/10	1,46	180%		48%
C20*	C/10	1,37		94%	45%
D20*	D/10	1,30	95%		43%
C21*	C/10	1,25		96%	41%
D21*	D/10	1,19	95%		39%
C22*	C/10	1,16		97%	38%
D22*	D/10	1,09	94%		36%
C23*	C/10	1,09		100%	36%
D23*	D/10	1,03	94%		34%
C24*	C/10	1,01		98%	33%
D24*	D/10	0,97	96%		32%
C25*	C/10	0.95		98%	31%
D25*	D/2	0.25	26%		8%

3. 1. 1. L'effet du régime de charge (cycles 5 à 8)

Après les cycles de formation à régime lent (C/10 et C/5), nous appliquons des régimes de charge (et de décharges) différents avec des périodes à circuit ouvert à état chargé (Figure 13) pour suivre par RMN l'évolution du dépôt de lithium. Comme pour la cellule précédente (LA_038), les réactions redox sont limitées cinétiquement, d'où les faibles capacités observées lors de l'accélération du régime et la chute des efficacités coulombiques classiques.

La charge 5 est effectuée à un régime C/2,3 avec maintien de la tension à 4,2 V. La décharge correspondante est à régime 1D. En accélérant le régime pour la décharge, nous ne récupérons pas toute la capacité insérée : une efficacité coulombique classique de seulement 58% (Tableau 12) pour le cycle 5. De ce fait, nous attribuons la majeure partie des 27% de la capacité non récupérée du cycle 5 à une délithiation partielle du graphite. Des réactions parasites mineures telle que la formation de SEI en charge sont également possibles.

La charge 6 est légèrement plus rapide (1C), pour une décharge plus lente (D/2). Les charges 7 et 8 sont encore plus rapides (2C), pour un même régime de décharge (D/2). Nous observons pour les charges 6 à 8 des rapports de capacités sur la capacité expérimentale similaires (entre 46% et 55%). Malgré un maintien de la tension seulement en fin de charge, les efficacités coulombiques classiques sont correctes (≈ 97% pour le cycle 6 à charge 1C, et ≈ 90% pour les cycles 7 et 8 à charge 2C).

Nous observons une faible perte de capacité par rapport à la capacité expérimentale pour le cycle 6 (2%). En ce qui concerne les charges 7 et 8, nous observons une perte de 5% de capacité par rapport à l'expérimentale entre la charge et la décharge. Ces pertes peuvent être attribuées à des réactions parasites telles que dépôt de lithium métallique et/ou formation de SEI, probablement favorisées par le maintien de tension à 4,2 V prolongé (1h pour le cycle 7, 2h pour le 8) à cause de la limitation cinétique.

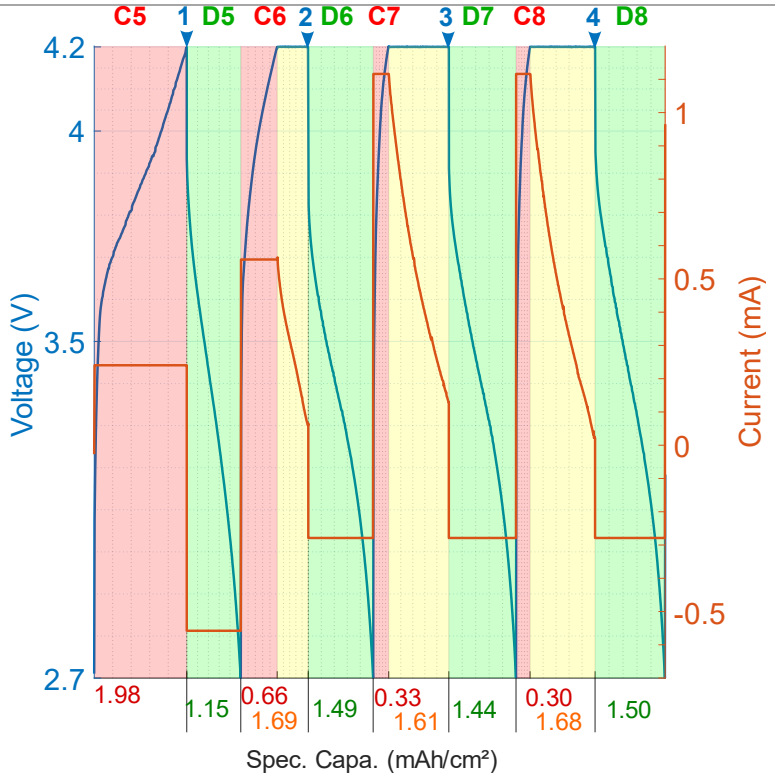


Figure 13 : Profil de la tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge) des cycles 5 à 8 selon la capacité accumulée. Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert.

3. 1. 2. La signature électrochimique des dendrites (cycles 9 à 18)

Pour les cycles 9 à 18, nous appliquons le même régime en charge (2C), et un régime différent pour la décharge mais plus faible (D/2 jusqu'au cycle 11 inclus, puis 1D), et ce toujours avec des périodes à circuit ouvert entre chaque maintien de tension et la décharge suivante.

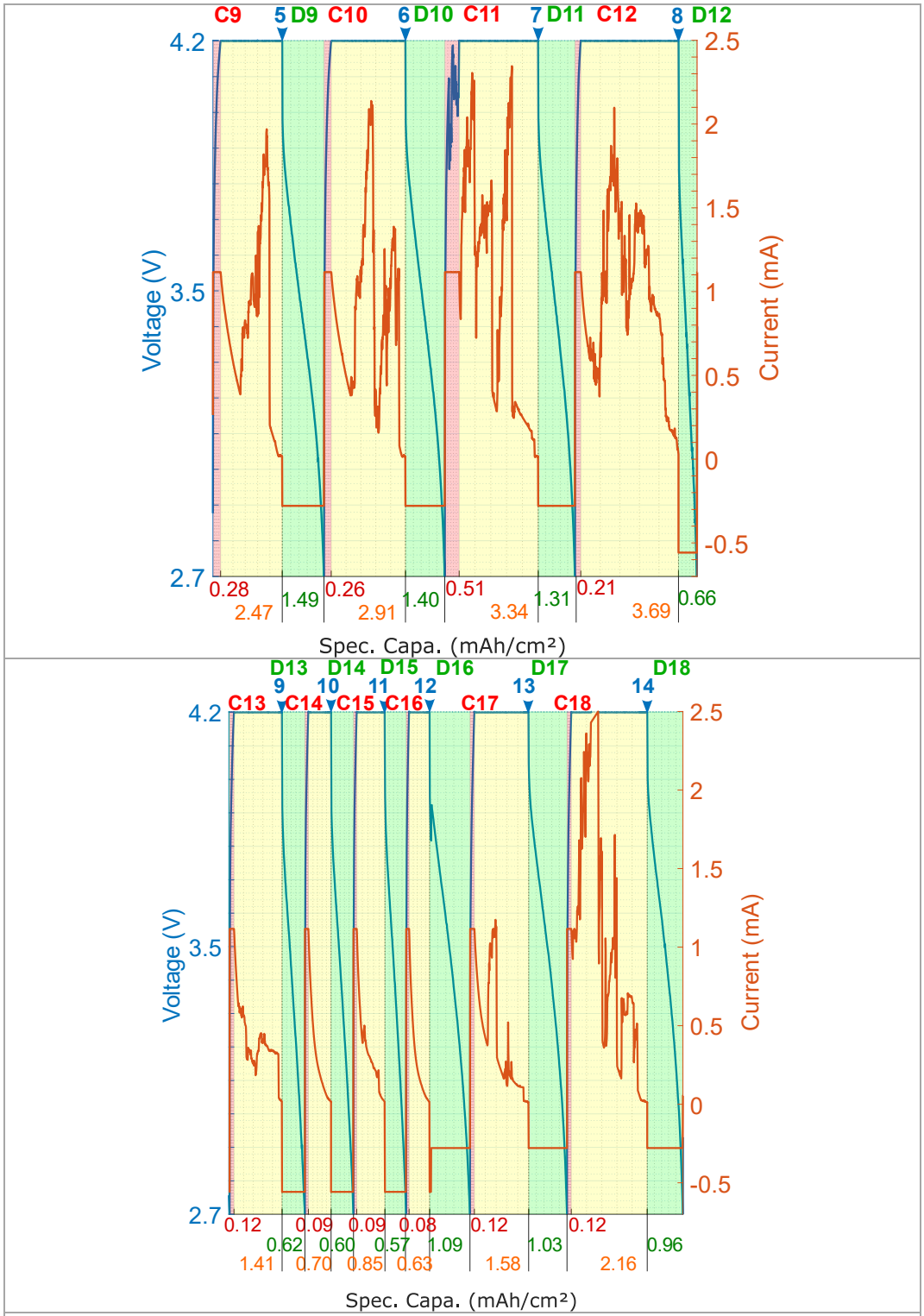


Figure 14 : Profil de la tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge) : a) des cycles 9 à 12, b) des cycles 13 à 18 selon la capacité accumulée. Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert.

Les cycles 7 et 8 ont suivi le même protocole (charge 2C, décharge D/2). Cependant, nous pouvons clairement observer une différence de comportement du profil de l'intensité du courant pour les cycles 9 à 18. Alors que la décroissance du courant en période de maintien de la tension à 4,2V devrait être continue (cf. cycle 7 et 8, Figure 13), nous observons des variations abruptes et erratiques du courant pour les cycles 9 à 18, avec une exception pour les cycles 14 et 16.

Nous les attribuons à des micro-courts-circuits pendant la période de maintien de tension, et nous l'avons également observé leur signature sur le profil de tension lors de la charge 11. Deux hypothèses se présentent à nous pour expliquer ces micro court-circuits : la présence de dendrites au sein de notre dispositif, ou un défaut de la cellule. Comme le montrent les cycles 19 à 25 effectués ultérieurement à un régime lent (C/10, Figure 15), les micro-court-circuits n'ont lieu que pour les cycles à haut régime de charge pour la cellule (2C, Figure 14).

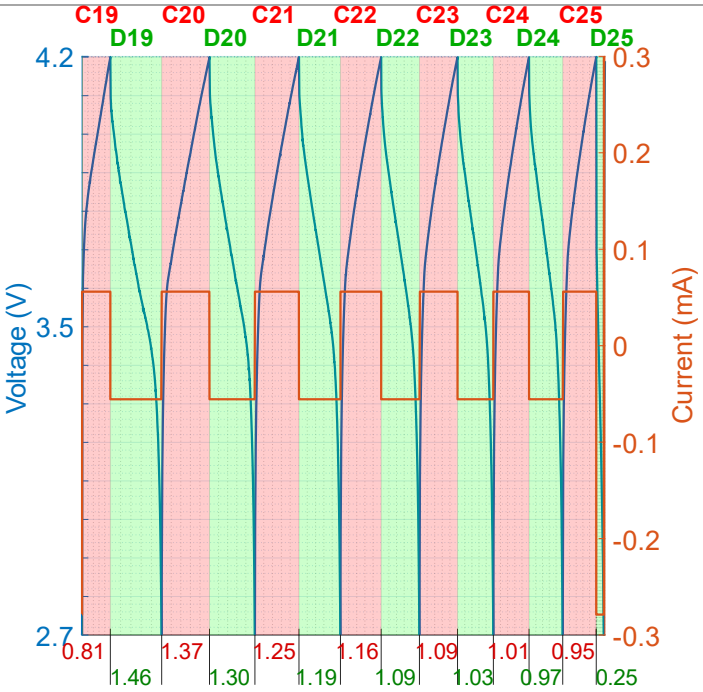


Figure 15 : Profil de la tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge) des cycles 19 à 25 selon la capacité accumulée. Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges.

Cette dernière observation permet d'exclure un défaut de la cellule et une anomalie d'assemblage. En effet, si cela était le cas, on devrait voir ce phénomène sur au moins un des 7 cycles consécutifs après le changement de régime.

Nous pouvons comparer ce comportement à un test abusif par pénétration d'un clou dans une batterie. En reproduisant un court-circuit interne (simulation de dendrite), il a été observé que la chute de tension et l'impact sur le profil du courant n'est pas immédiat mais s'effectue sur plusieurs cycles[4,5], jusqu'à la mort du dispositif. De par ces observations, nous en déduisons la présence de dendrites de lithium métallique.

Nous concluons donc qu'il s'agirait de micro-court-circuits engendrés par la croissance de filaments de lithium. Ces dendrites seraient assez fines pour ne pas engendrer un court-circuit total du système, car elles fondraient dès la création du microcontact. Ceci expliquerait la courbe de courant erratique, la faible influence sur la courbe de tension et la non-observation du dysfonctionnement total du système.

Du fait des micro-courts-circuits, les valeurs de capacité en charge sont biaisées et ne représentent pas correctement le suivi des électrons échangés entre les électrodes (capacité). Les valeurs démesurées

d'efficacité coulombique non classique et les rapports sur la capacité expérimentale supérieurs à 100% en charge confortent cette hypothèse.

Tableau 13 : Rappel des valeurs du Tableau 12 pour les décharges des cycles 7 à 18 de la cellule LA_066. L'étoile (*) indique les étapes pour lesquelles des mesures RMN operando ont été acquises.

Étape du cycle	Régime de charge	Capacités ($mAh \cdot cm^{-2}$)	Efficacité coulombique classique ($Q_{D(n)}/Q_{C(n-1)}$)	Rapport des capacités $Q_{(n)}/C_{exp}$	Micro-courts-circuits observés ?
D7 *	D/2	1,44	89%	48%	Non
D8 *	D/2	1,50	89%	50%	Non
D9 *	D/2	1,49	60%	49%	Oui
D10 *	D/2	1,40	48%	46%	Oui
D11 *	D/2	1,31	39%	43%	Oui
D12 *	1D	0,66	18%	22%	Oui
D13 *	1D	0,62	44%	20%	Oui
D14 *	1D	0,60	86%	20%	Non
D15 *	1D	0,57	67%	19%	Oui
D16 *	1D	1,09	173%	36%	Non
D17 *	D/2	1,03	65%	34%	Oui
D18 *	D/2	0,96	44%	32%	Oui

Nous analysons maintenant les capacités récupérées en fin de décharges (réunies dans le Tableau 13, rapportées à la capacité de référence en colonne 5). Pour les premières décharges à D/2 (cycles 9 à 11), nous observons une chute progressive de 7% entre la capacité récupérée en décharge 8 (50%) et celle en décharge 11 (43%). Puis, pour les décharges à régime 1D, la capacité récupérée est, sans surprise, drastiquement réduite : perte de 21% entre la décharge 11 (43%, régime D/2) et la décharge 12 (22%, régime 1D). Puis, une légère perte supplémentaire de 3% jusqu'à la décharge 15 (19%, régime 1D) est observée.

Remarquablement, la décharge 16 récupère 36% de capacité, soit 15% supplémentaire à la décharge 15 – ce qui est concomitant à une efficacité coulombique de 173%. Pourtant, elles ont suivi le même régime de décharge (1D), les charge et décharge précédentes sont effectuées aux mêmes régimes. Seul le profil de l'intensité du courant les différencie, la décharge 16 ne présente pas de micro-courts-circuits, contrairement à la décharge 15.

Lors du retour à des décharges plus lentes (D/2, cycles 17 et 18) nous récupérons des capacités du même ordre de grandeur que la décharge 16 (respectivement 34%, puis 32%).

Pour conclure, la succession de charges à 2C et de décharges à D/2 a conduit à la formation d'un dépôt de lithium métallique sous forme de dendrites dans la cellule. De façon très intéressante, nous notons ici que le régime de décharge a également un fort impact sur la formation de dendrites en charge.

En effet, lors de l'accélération de régime de décharge (passage de D/2 à 1D), la chute brusque de capacité récupérée conduit à la délithiation probablement seulement partielle du graphite en décharge. Nous continuons d'observer la formation de dendrites en charge, mais le profil de courant est moins impacté (moins d'accrocs, valeurs de courant plus faibles). La capacité échangée étant moindre, les potentiels des électrodes sont différents, conduisant à un dépôt de lithium plus limité.

Cette observation semble confirmée par les cycles 17 et 18, avec toujours des charges à 2C et un retour des décharges à D/2. Bien que nous observions une légère récupération de capacité, le profil de

courant est de nouveau fortement altéré par des micro-courts-circuits assimilés à la présence de dendrites et de leur fusion.

3. 1. 3. La perte irréversible de capacité (cycles 19 à 25)

La Figure 15 présentée précédemment représente donc les cycles 19 à 25 effectués à un régime lent de C/10. Malgré un régime de charge bien ralenti, nous ne récupérons que partiellement la capacité perdue lors des cycles précédents (48% en cycle 19). Il est à noter que nous n'avons pas appliqué ici de maintien de tension, ce qui aurait potentiellement permis d'augmenter la capacité.

Malgré une amélioration notable de capacité en cycle 19, nous observons une chute progressive de la capacité jusqu'à ne récupérer que 31% en cycle 25. Nous observons visiblement les conséquences des micro-courts-circuits observés lors des cycles 9 à 18, entraînant l'affaiblissement progressif du dispositif. Nous pouvons alors supposer la présence de réactions parasites possiblement multiples et/ou cumulées parmi les suivantes : la formation de SEI (sur le graphite et/ou lithium métallique) ; la perte de contact par isolement d'une partie du graphite lithié ; la formation de lithium mort par déconnexion physique avec le graphite et/ou par couches superposées de SEI et lithium métallique.

3. 2. La corrélation de l'électrochimie avec les données RMN

La caractérisation RMN *operando* a été faite de la décharge 4 à la décharge 25. Les paramètres d'acquisition et de traitement pour la RMN sont rassemblés dans les Tableau 14 et Tableau 15 pour information. Nous obtenons un spectre en 2,5 min. Nous nous plaçons dans les conditions optimisées pour la détection quantitative du lithium métallique, au détriment des informations sur le graphite. La Figure 16 présente les vues d'ensemble des expériences par RMN *operando* sur la cellule LA_066, soit de la décharge 4 à la décharge 25.

Tableau 14 : Paramètres d'acquisition de l'expérience pseudo-2D pour la cellule LA_066.

Sigle	Dénomination	Valeur pour LA_066
d12	Délai entre deux spectres	0 s
d1	Temps de recyclage	1 s
p1	Durée d'impulsion	19 µs @ 50 W
de	Temps mort	6 µs
aq	Temps d'acquisition du signal	0,1310720 s
NS	Nombre de scans	128
TD	Nombre de points acquis	12 288
td1	Nombre de spectres	4219
SFO1	Fréquence de la porteuse	77,79 MHz
RG	Gain	322
dw	Temps d'échantillonnage	16 µs

Tableau 15 : Paramètres de traitement de l'expérience pseudo-2D pour la cellule LA_066.

Sigle	Dénomination	Valeur pour LA_066
$\boldsymbol{Tdeff}$	Nombre de points de la FID effectifs	8 192
$\boldsymbol{SI}$	Taille du spectre	16 384
$\boldsymbol{Phc0}$	Phase d'ordre 0	255,857°
$\boldsymbol{Phc1}$	Phase d'ordre 1	-348,750°
$\boldsymbol{LB}$	Facteur Bruker d'élargissement de raie	50 Hz
$\boldsymbol{SR}$	Fréquence du spectre de référence	-6,64 Hz

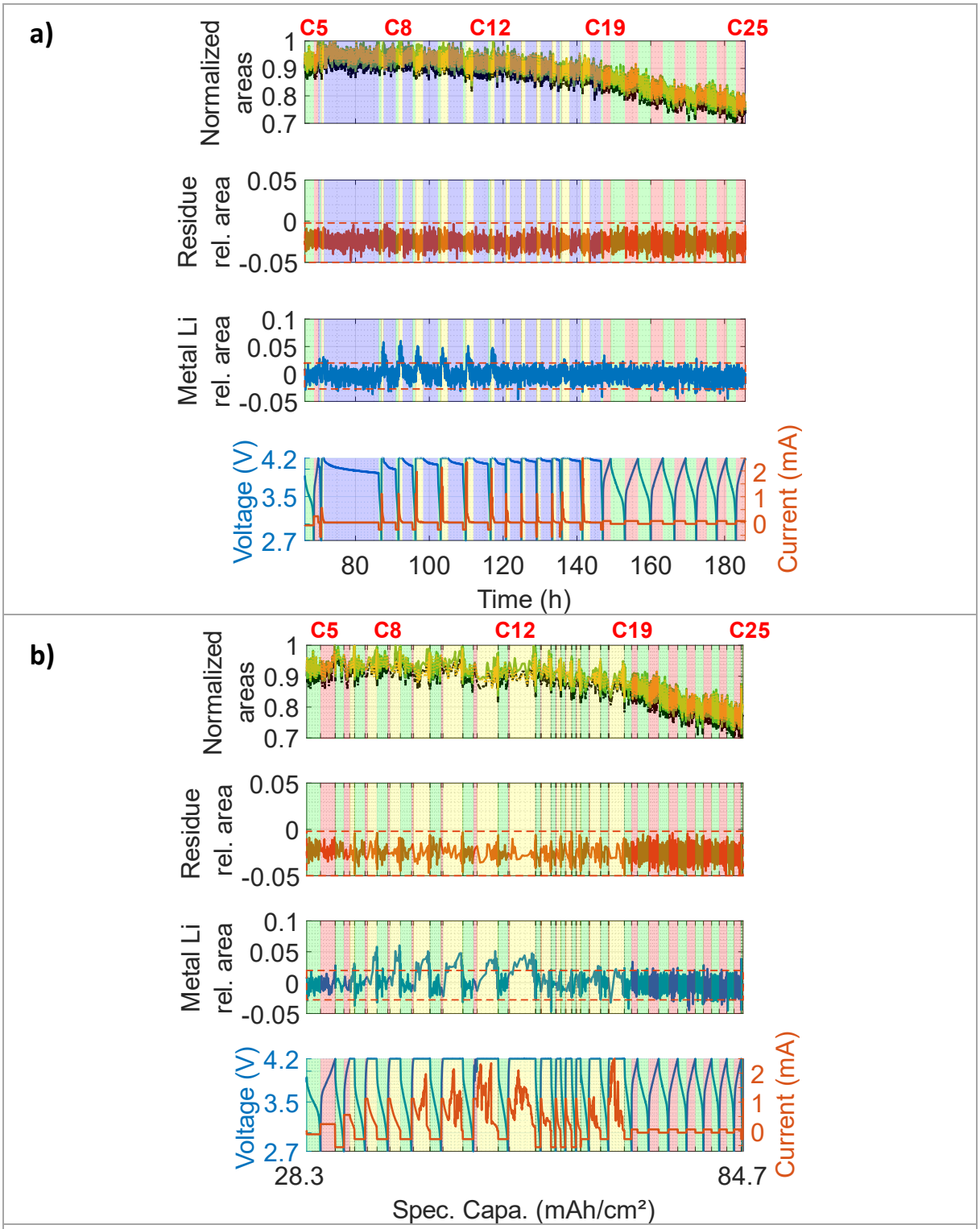


Figure 16 : Vues d'ensemble de la caractérisation par RMN operando de la cellule LA_066 de la décharge 4 à la décharge 25 selon a) le temps, b) la capacité accumulée.

De haut en bas sur chaque figure, les quatre graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation.

Le Tableau 16 reprend une partie des données du Tableau 12, en corrélant au premier dépassement du critère de détection RMN les valeurs correspondantes de tension, courant, capacité. Nous présentons également, selon la pertinence, les valeurs d'aires maximales obtenues au cours de la période (charge + CV, OCV et décharge) et les valeurs en fin de période, à nuancer selon le niveau de bruit. Il s'agit des données quantitatives complémentaires aux données qualitatives de la Figure 16.

Tableau 16 : Tableau récapitulatif des étapes du cyclage et des informations sur l'apparition et l'évolution des aires relatives du lithium métallique de la cellule LA_066 jusqu'à la décharge 13. Critère de détection de l'aire résiduelle relative : 0,020. Critère de détection extrapolé présenté sur fond jaune avec aire précédée d'un point d'exclamation « ! ».

Étape du cycles	Régime de charge	Rapport des capacités $Q_{(n)}/C_{exp}$	Aire d'apparition du dépôt selon le critère de détection	Tension à l'apparition du dépôt (V)	Courant à l'apparition du dépôt (mA)	Capacité à l'apparition du dépôt $Q_{plating}$ (mAh.cm^{-2})	$Q_{plating}/C_{exp}$	Aire maximale atteinte pendant l'étape	Aire résiduelle à la fin de l'étape
C1 + CV	C/10								
D1	D/10								
C2 + CV	C/10								
D2	D/10								
C3 + CV	C/5								
D3	D/5								
C4 + CV	C/5	100%							
D4	D/5	82%							
C5+CV *	C/2,3	65%	! 0,017	4.149	0.2404	1.84	61%		0,016
OCV2 *	-	-						0,021	0,011
D5 *	1D	38%						0,009	-0,005
C6+CV *	1C	48%	0,023	4.2	0.1961	1.22	40%	0,031	0,025
OCV3 *	-	-						0,025	0
D6 *	D/2	46%							
C7+CV *	2C	53%	! 0,011 0,042	4.2	0.5538 0.3709	0.90 1.14	30% 38%	0,058	0,058
OCV4 *	-	-						0,041	0
D7 *	D/2	48%							
C8+CV *	2C	55%	! 0,019 0,051	4.2	0.5977 0.3913	0.77 1.03	25% 34%	0,060	0,021
OCV5 *	-	-						0,031	0
D8 *	D/2	50%							
C9+CV *	2C	82%	0,033	4.2	0.6645	0.63	21%	0,051	0
OCV6 *	-	-							
D9 *	D/2	49%							
C10+CV*	2C	96%	! 0,005 0,032	4.2	0.9697 0.5254	0.54 0.72	18% 24%	0,048	0
OCV7 *	-	-							
D10 *	D/2	46%							
C11+CV*	2C	110%	! 0,003 0,031	4.2	1.149 0.746	0.92 1.80	30% 59%	0,051	0
OCV8 *	-	-							
D11*	D/2	43%							
C12+CV*	2C	122%	! 0,015% 0,025	4.2	1.116 0.5884	0.19 0.76	6% 25%	0,048	0
OCV9 *	-	-							
D12*	1D	47%							

Nous observons une diminution globale de l'aire totale du spectre : de 91 % au premier spectre de la charge 5 à 74,3 % pour le premier spectre de la charge 25. Cette diminution d'aire indique une augmentation de la quantité des composés lithiés que nous ne détectons pas de façon quantitative (ceux ayant des temps de relaxation longitudinale longs), notamment les états de lithiation dilués et certains composés de la SEI.

Nous pouvons supposer que cette atténuation progressive de la quantité d'atomes de lithium détectés par RMN est due à la dégradation de l'électrolyte, la formation excessive de SEI (graphite ou lithium métallique) et/ou l'isolement électrique du graphite lithié à des stades peu avancés au cours de cyclage. De plus, la perte de signal global des atomes de lithium (aire totale) semble corrélée à la formation supposée de dendrites (micro-courts-circuits des cycles 9 à 18), et donc aux mécanismes dégradants associés (SEI, etc.).

Tout comme pour la cellule LA_038, nous pouvons exploiter avec précaution les évolutions de l'aire normalisée de la zone du spectre correspondant aux constituants autres que le lithium métallique (en jaune). Malgré le niveau de bruit, nous observons des tendances corrélées à l'électrochimie : légère augmentation de l'aire en charge, diminution de l'aire en décharge, ainsi que des phénomènes intéressants liés aux micro-courts-circuits que nous détaillons dans le paragraphe 3. 2. 2. La Figure 17 présente l'aire normalisée des autres constituants pour les cycles 19 à 25, à régime lent (C/10). Nous pouvons y observer, pour un même cycle, l'augmentation de l'aire en charge (fond rose) et la décroissance en décharge (fond vert), et ce malgré le fait que les composés avec des temps de relaxation longitudinale longs ne soient pas mesurés quantitativement. Cela confirme ce que nous pouvions observer pour la cellule LA_038, et nous permet malgré l'absence de quantitativité pour les premiers stades du graphite lithié, de nous donner des indications sur les réactions de lithiation ou délithiation du graphite.

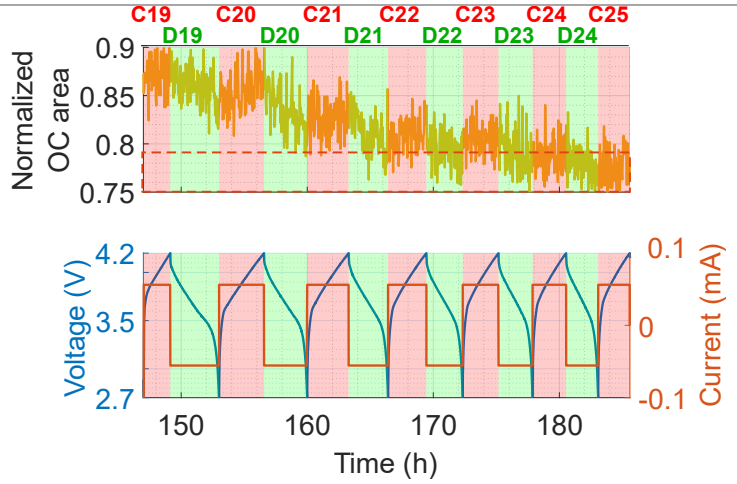


Figure 17 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_066 de la charge 19 à la décharge 25 selon le temps. De haut en bas, les graphiques représentent : 1) l'aire normalisée absolues des autres constituants (en jaune) ; 2) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire normalisée absolue). Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation.

Pour les aires relatives de la cellule LA_066, l'amplitude pic-à-pic du bruit (aire relative du résidu) est de presque 0,05. Nous centrons le niveau de bruit du résidu sur le niveau de bruit de l'aire du lithium métallique en se référant aux zones sans dépôt. Nous relevons alors la valeur du critère de détection du lithium métallique, soit 0,020.

3. 2. 1. L'effet du régime de charge (cycles 5 à 8) : le dépôt de lithium métallique

La dernière charge C4 de la formation est effectuée à un régime considéré comme lent, à C/5. Les charges 5 à 7 sont effectuées de plus en plus rapidement, avec un régime de charge respectif de C/2,3 (décharge 1D), puis 1C et 2C (décharges D/2). La caractérisation par RMN du cycle 5 ne révèle pas de dépôt métallique en considérant le critère de détection défini précédemment, même si elle passe ponctuellement au-dessus du critère de détection pendant la période d'OCV suivant la charge (Figure 18).

Contrairement à la cellule LA_038 où nous avions accéléré le régime pendant la même charge (de C/8,5 à C/1,7), ici, nous effectuons la charge à régime constant (C/2,3). Ce régime semble suffisamment lent pour ne pas engendrer de dépôt, même si nous observons l'effet de la rapidité de la charge sur la capacité échangée, plus faible (65% de la capacité expérimentale). En ce qui concerne la charge 6 à régime 1C, nous ne détectons pas de dépôt avéré de lithium métallique non plus par RMN (Figure 18), malgré l'utilisation d'un régime élevé pour la cellule (1C).

Notre critère de détection étant délibérément conservateur, nous nous sommes intéressés plus précisément aux tendances de l'aire du spectre pour la zone du dépôt de lithium métallique en fin de charge. A partir des variations de l'aire relative du lithium métallique lors de la charge 6, nous extrapolons une possible tendance de dépôt en toute fin de charge 6 (0,023) qui se résorberait par réaction chimique pendant la période à circuit ouvert (OCV3 : de 0,025 à 0). Les quantités étant faibles, à la limite de notre critère de détection, la question reste en suspens pour la charge 6.

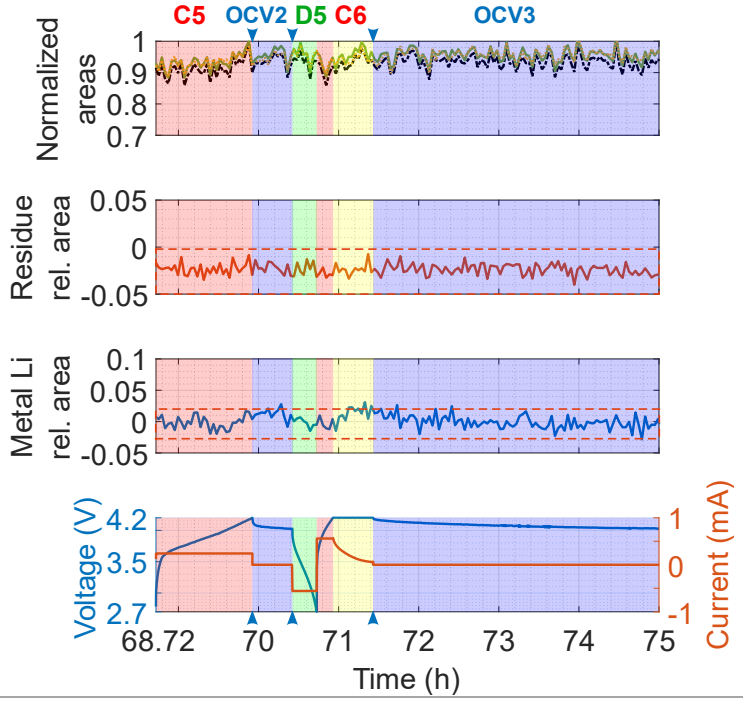
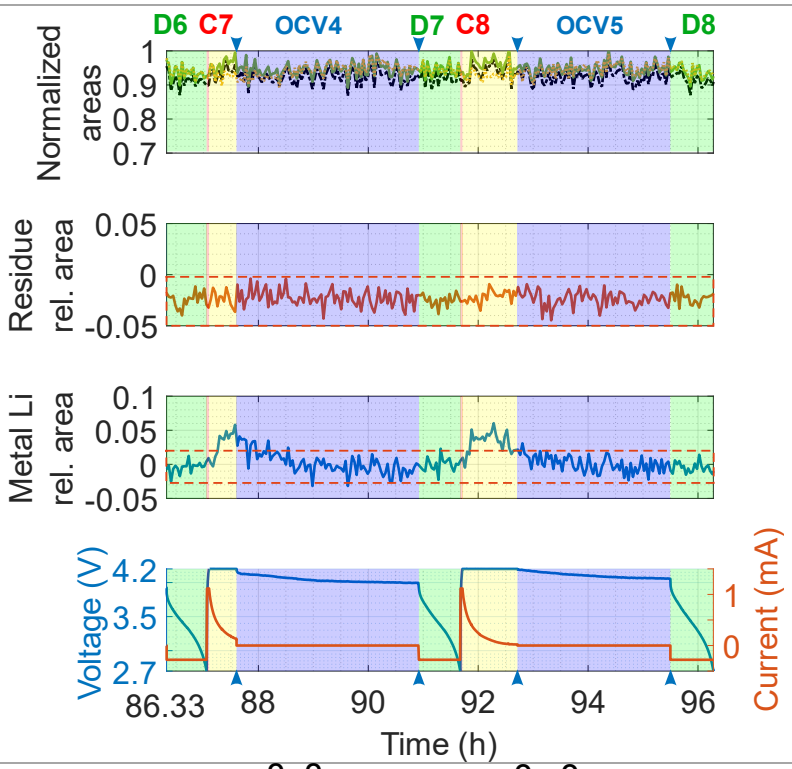


Figure 18 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_066 de la charge 5 à la décharge 6 selon le temps.

De haut en bas, les graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives.



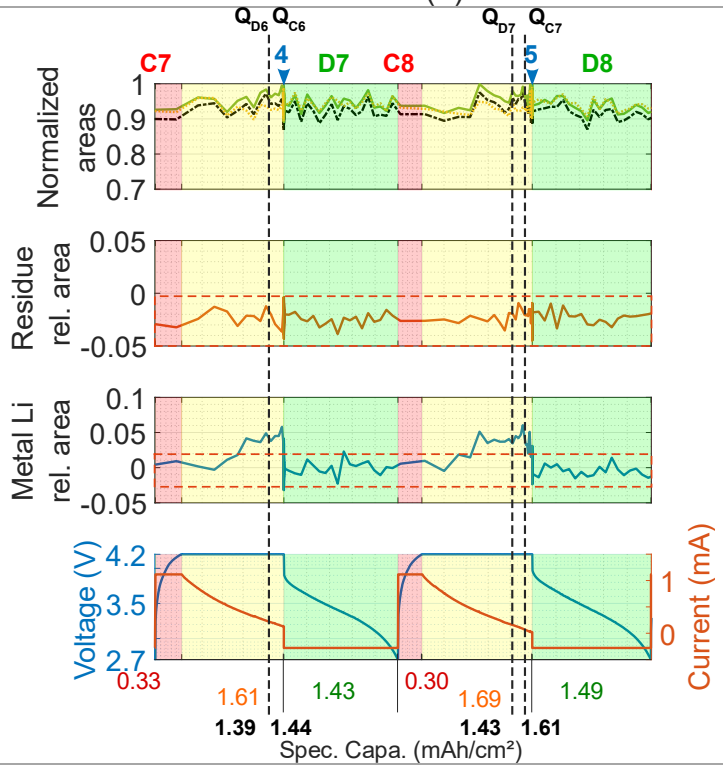


Figure 19 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_066 de la charge 7 à la décharge 8 selon a) le temps, b) la capacité accumulée.

De haut en bas sur chaque figure, les quatre graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation. Les traits verticaux noirs pointillés indiquent valeurs de capacité des cycles précédents.

Pour ce qui est des charges 7 et 8, la question ne se pose plus : nous détectons clairement la présence de lithium métallique (Figure 19) pendant le maintien de la tension à 4,2 V. Ces charges sont effectuées à un régime élevé pour la cellule (2C) et sont suivies d'un maintien de la tension, pour compenser les surtensions cinétiques qui amènent la tension de cellule trop rapidement à la tension de coupure (4,2 V).

Ainsi, lors de la charge 7, nous détectons un dépôt pendant la CV avec une aire de 4,2 % du spectre total. Cette valeur est le premier point dépassant le critère de détection pour une capacité calculée de 0,90 mAh.cm^{-2} (30% de C_{exp}), avec un courant à cet instant d'environ 0,370 mA (C/8,2). Cette aire augmente jusqu'à atteindre 0,058. De la même façon, la détection du dépôt lors de la charge 8 est effectuée pour une aire de 5,1 % du spectre total (courant à cet instant d'environ 0,391 mA, C/7,7) à une capacité calculée d'approximativement 0,77 mAh.cm^{-2} (25% de C_{exp}). L'aire augmente jusqu'à atteindre 0,060.

Dans le cas de ces deux cycles (7 et 8), de la même façon que pour la cellule LA_038, nous observons l'effet du régime de charge trop élevé pour ces électrodes et la limitation cinétique qu'il induit, entrainant la réduction du lithium sous forme métallique, réaction en compétition avec la réduction du graphite.

Ces dépôts, effectués sensiblement dans les mêmes conditions et avec des caractéristiques similaires, disparaissent en circuit ouvert. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 19, l'aire relative du lithium diminue jusqu'à devenir nulle lors de la période à circuit ouvert (OCV4 et OCV5 respectivement). Cette diminution d'aire implique alors que le dépôt de lithium métallique réagit chimiquement avec d'autres composés à proximité : soit avec l'électrolyte pour former de la SEI, soit avec le graphite pour former du graphite lithié.

Il est à noter que la diminution de l'aire relative du lithium métallique pour le cycle 8 commence pendant le maintien de la tension, lorsque le courant atteint des valeurs relativement faibles (de l'ordre de 50 µA et moins). Nous passons ainsi d'une aire maximale de 0,060 à 0,021 en fin de CV. Cela peut s'expliquer par la chute de l'intensité du courant et donc le ralentissement de la cinétique des réactions. Les réactions de réduction ont le « temps » de s'équilibrer sur le plan électrochimique. Ainsi, une partie du lithium métallique déposé pourrait réagir chimiquement avec le graphite pour le lithier en même temps que la lithiation directe du graphite par réduction.

Au cours de la période à circuit ouvert, nous observons la dissipation totale du reste du dépôt pour le cycle 8. Nous observons la dissipation complète du dépôt pour le cycle 7 également, passant d'une aire relative pour le lithium métallique de 0,041 à 0. N'ayant pas de circulation de courant, et donc pas d'électrons passant par le circuit externe, nous observons ici des réactions purement chimiques. Elles peuvent être irréversibles, avec l'électrolyte ou avec le graphite, permettant sa réduction et la réinsertion du lithium en son sein.

Nous avons tracé sur la Figure 20 les aires absolues des autres constituants (SEI, électrolyte, graphite lithié) et du lithium métallique, ainsi que le critère de détection pour les aires normalisées. Pour rappel, les aires absolues sont les aires des zones prédéfinies du spectre divisées par la valeur maximale de l'aire totale. Nous observons alors une corrélation entre la dissipation du dépôt de lithium métallique et l'augmentation de l'aire des autres constituants. Bien que cela ne prouve pas s'il s'agit d'une relithiation du graphite ou de la formation de SEI, les valeurs de capacités échangées dans les cycles suivants et la reproductibilité du phénomène laissent à penser qu'il s'agirait plutôt d'un phénomène de relithiation du graphite (les temps de relaxation longitudinale étant plus longs pour les états de lithiation faibles).

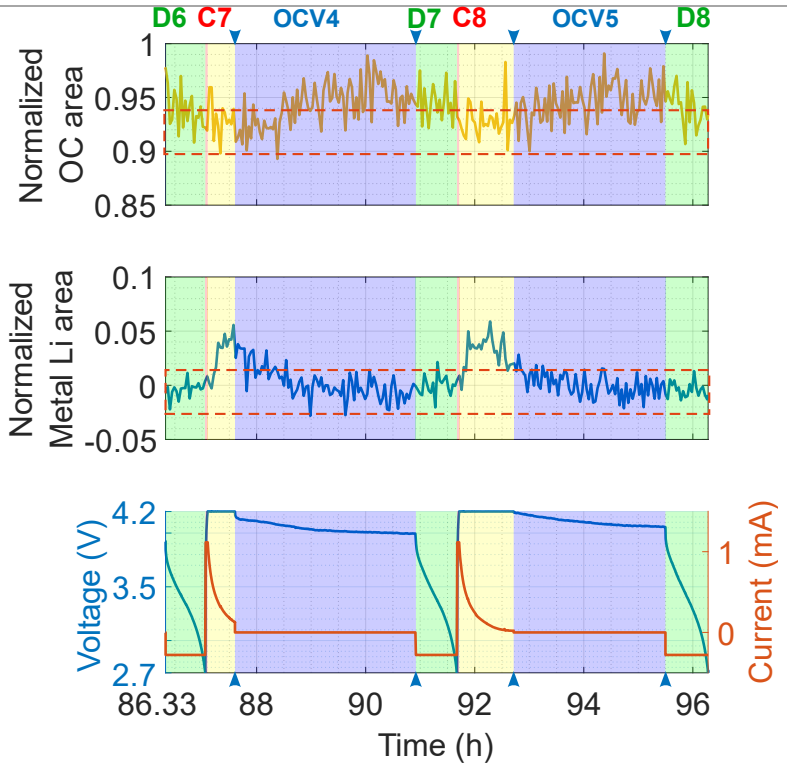


Figure 20 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_066 de la charge 7 à la décharge 8 selon le temps.

De haut en bas sur chaque figure, les trois graphiques représentent : 1) l'aire normalisée absolues des autres constituants (en jaune) ; 2) l'aire normalisée absolue du lithium métallique (en bleu) ; 3) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire normalisée absolue) sur les courbes d'aires absolues normalisées. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation.

3. 2. 2. La formation de dendrites (cycles 9 à 18) : la détection de lithium métallique

Les Figure 21 et Figure 22 présentent les cycles 9 à 12. Ces cycles sont effectués dans les mêmes conditions que les cycles 7 et 8 : charge à régime 2C, suivie d'un maintien de la tension à 4,2 V, puis d'une période à circuit ouvert, et clôturée par une décharge à régime D/2 (à l'exception du cycle 12 à régime 1D).

Comme présenté pendant l'analyse des données électrochimiques, nous observons des micro-courts circuits lors du maintien de la tension, qui pointent vers la formation de dendrites. La caractérisation par RMN nous permet de détecter, comme pour les cycles 7 et 8, la présence de lithium métallique.

Pour les cycles 9 et 10, le critère de détection est dépassé avant même l'apparition de micro-courts-circuits sur le profil de courant. Il est donc probable que nous détectons par RMN la croissance de dendrites, fins filaments de lithium, de taille micrométrique. Nous avons probablement observé lors des cycles 7 et 8 la croissance de ces dendrites, qui ne conduisaient pas encore à des micro-courts-circuits détectables sur les profils de courant et de tension.

De la même façon que pour les cycles 7 et 8, la quantité de lithium métallique détectée s'estompe au cours du temps, jusqu'à atteindre la valeur bruitée, laissant supposer la résorption totale du dépôt. Visiblement, lors du micro-courts-circuits, la dendrite fond et se disperse dans l'électrolyte, réagissant avec ce dernier de par la surface de contact élevée.

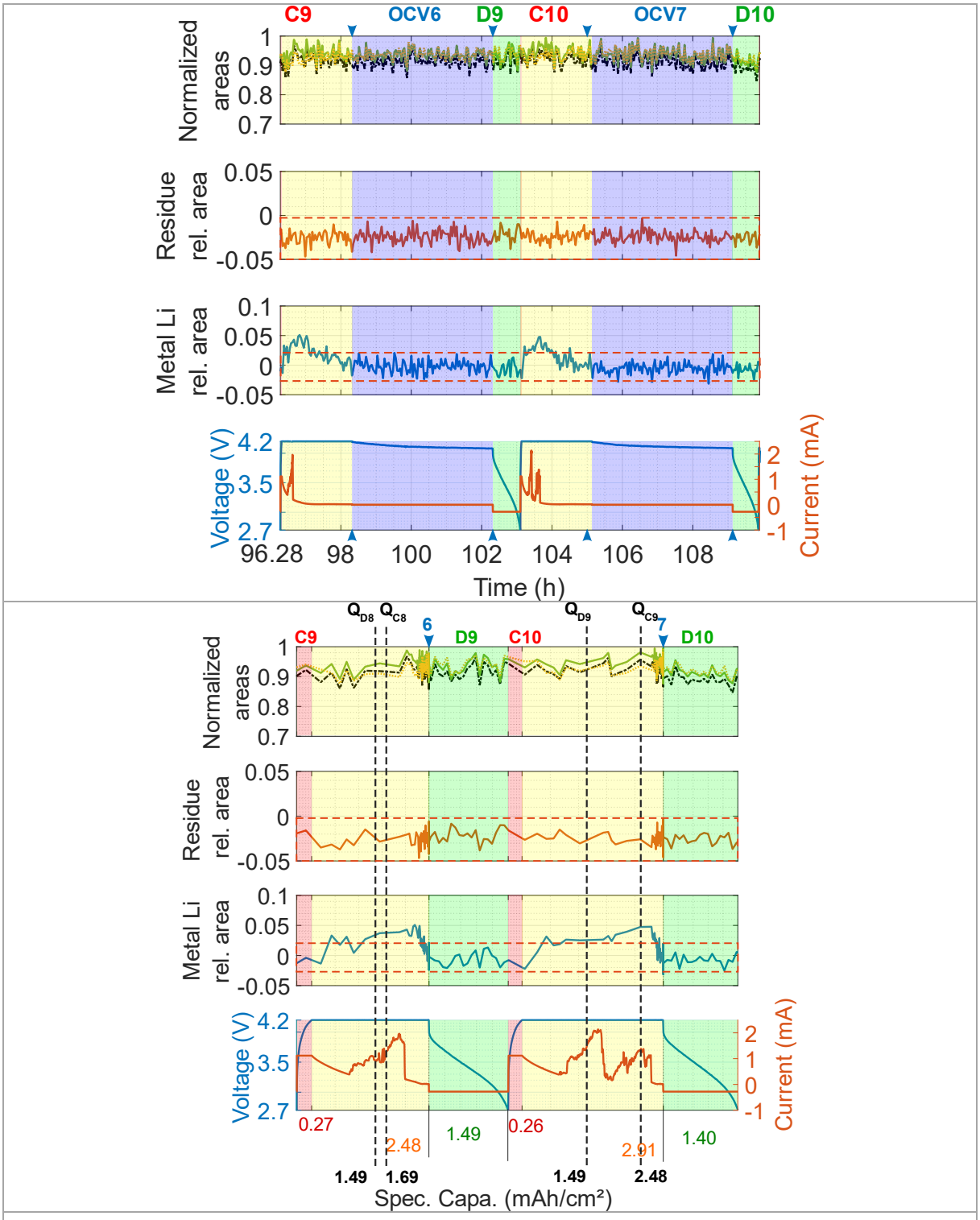


Figure 21 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_066 de la charge 9 à la décharge 10 selon a) le temps, b) la capacité accumulée.

De haut en bas sur chaque figure, les quatre graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation. Les traits verticaux noirs pointillés indiquent valeurs de capacité des cycles précédents.

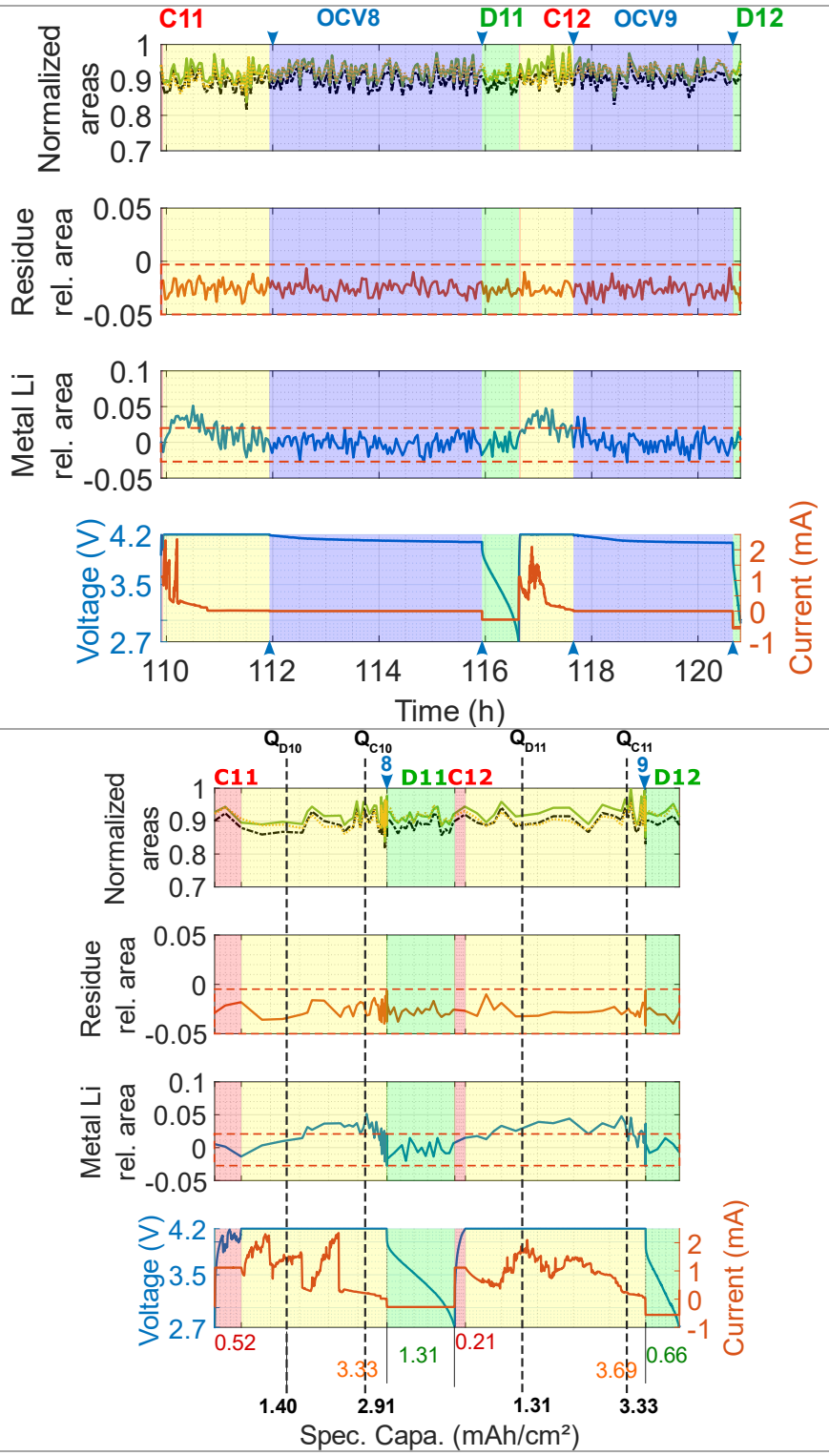


Figure 22 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_066 de la charge 11 à la décharge 12 selon a) le temps, b) la capacité accumulée.

De haut en bas sur chaque figure, les quatre graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation. Les traits verticaux noirs pointillés indiquent valeurs de capacité des cycles précédents.

Afin de comparer les comportements des aires du lithium métallique pour les cycles 7 à 12, nous avons superposé les courbes d'aires relatives en fonction du temps en prenant comme repère temporel le maximum d'aire (Figure 23). L'échelle temporelle est identique, aucune modification d'élargissement ou de réduction n'a été effectuée. Nous pouvons alors observer que la dynamique du dépôt est identique, à la valeur du bruit près. Nous observons le même phénomène, six fois de suite, que ce soit pour les charges avec micro-courts-circuits (charges 9 à 12) ou pour les charges sans micro-courts-circuits (charges 7 et 8).

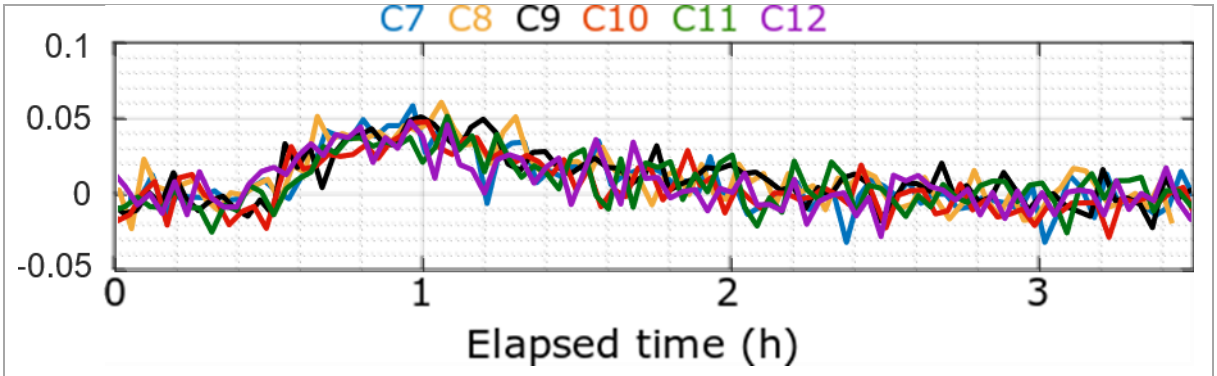


Figure 23 : Superposition des aires relatives de lithium métallique pour les cycles 7 à 12, centrés selon leur maximum et selon un même axe temporel de 3,5h.

De la même façon que les cycles 7 et 8, nous avons présenté sur la Figure 24 les aires absolues normalisées des autres constituants (SEI, électrolyte, graphite lithié) et du lithium métallique, ainsi que le critère de bruit des aires normalisées absolues.

Nous observons alors la même corrélation entre la diminution du dépôt de lithium métallique et l'augmentation de l'aire des autres constituants. Cela conforte notre hypothèse de réinsertion du lithium dans le graphite avec probablement formation de SEI.

Étonnamment, nous ne détectons plus de lithium métallique pour les cycles 13 à 18 (Figure 25), malgré la présence de micro-courts-circuits. Toutes les charges sont effectuées à un régime de 2C avec maintien de tension. Les décharges 12 à 16 sont à régime 1D et les décharges 17 et 18 à D/2. Si nous détaillons plus finement, les cycles 14 et 16 ne présentent pas de micro-courts-circuits et les cycles 13 et 15 présentent seulement de légers dysfonctionnements, très faibles devant les fortes variations des cycles précédents.

Les décharges rapides (à 1D), sans maintien de tension pour compenser les surtensions cinétiques, limitent les capacités échangées. Nous observons alors l'effet de décharge rapide, avec de faibles échanges de capacités. Cela implique que les dendrites ne se forment pas, ou que les quantités de lithium métallique sont trop faibles pour être clairement détectées.

Pour les cycles 17 et 18, nous retrouvons des régimes de décharge de D/2, avec des micro-courts-circuits plus importants. En sachant la probable présence de lithium métallique sous forme de dendrites, l'aire relative du lithium métallique peut alors suggérer par extrapolation des variations entre les deux limites extrêmes du critère de détection, sans pouvoir être affirmées catégoriquement.

Les aires absolues sur les cycles 13 à 18 montrent des variations plus faibles pour l'aire des autres constituants. Cependant nous observons une décroissance progressive (≈10%), laissant penser à une augmentation de la quantité de composés ayant un temps de relaxation longitudinale long. Du fait des hauts régimes de charge et de la répétabilité des phénomènes, nous observons probablement la formation progressive de SEI sur le graphite, mais également sur le lithium métallique formé (dendrites), en accord avec les observations précédentes sur la cellule LA_038.

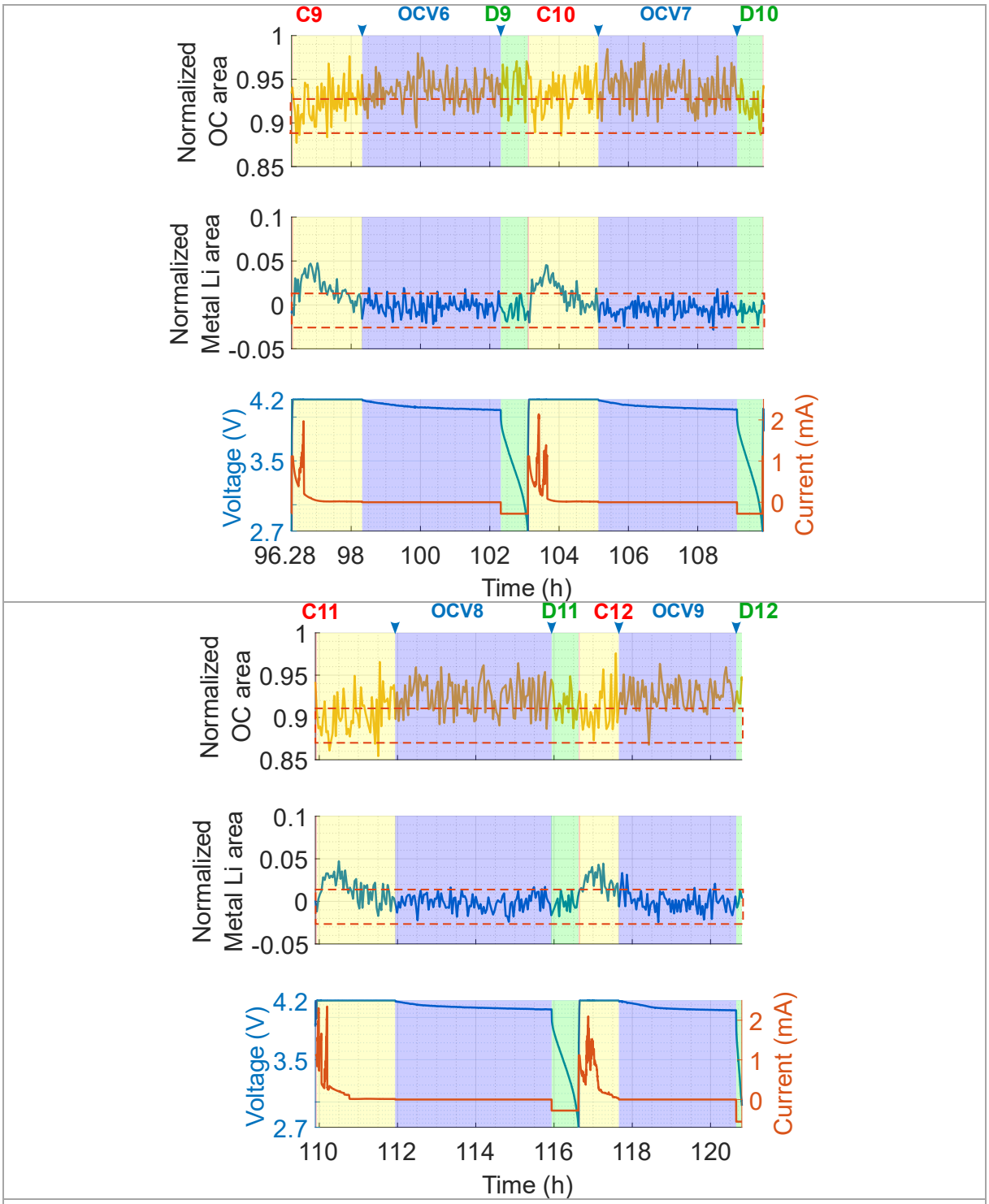


Figure 24 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_066 selon le temps de : a) la charge 9 à la décharge 10, b) la charge 11 à la décharge 12.

De haut en bas sur chaque figure, les trois graphiques représentent : 1) l'aire normalisée absolues des autres constituants (en jaune) ; 2) l'aire normalisée absolue du lithium métallique (en bleu) ; 3) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire normalisée absolue) sur les courbes d'aires absolues normalisées. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation.

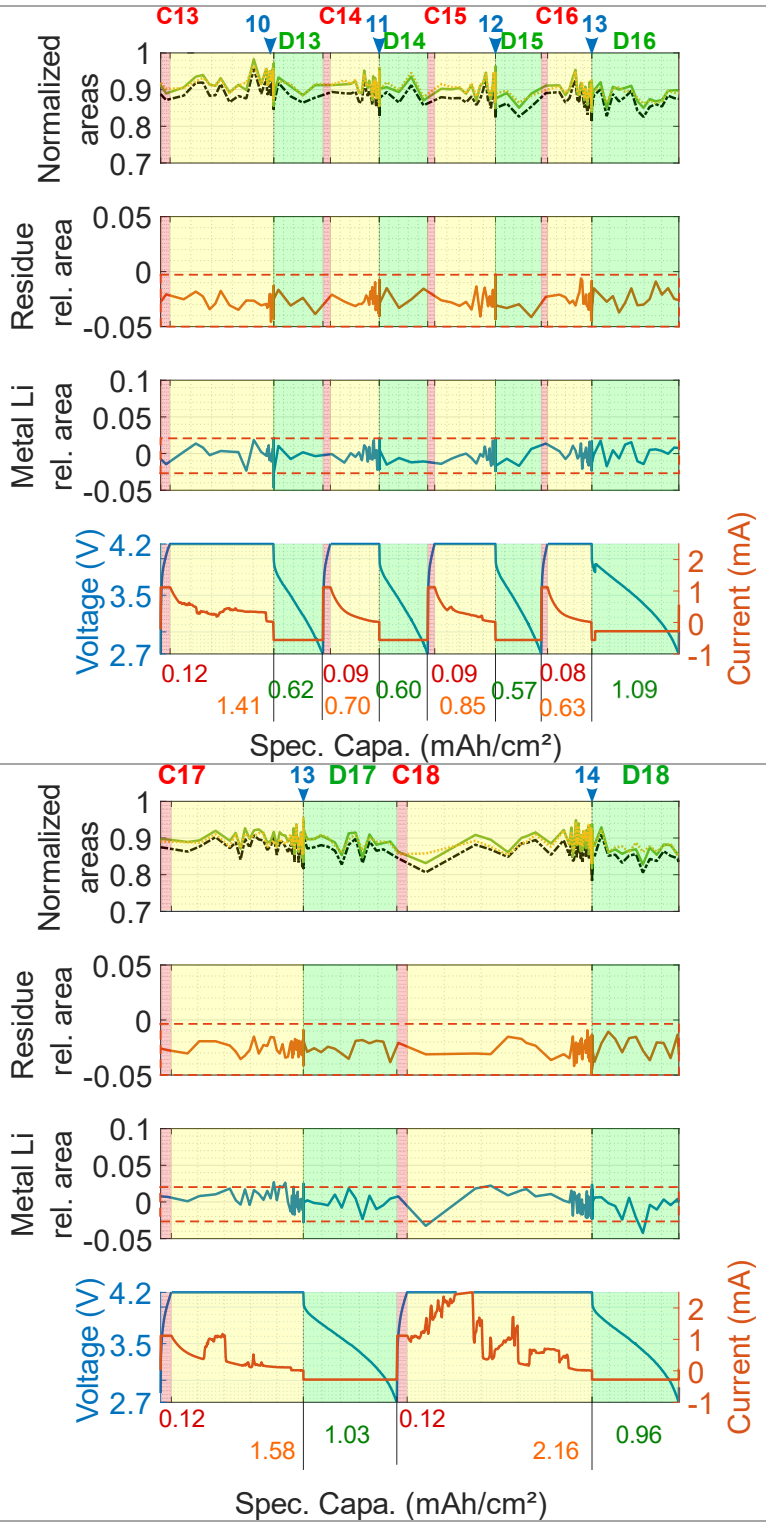


Figure 25 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_066 selon la capacité accumulée de : a) la charge 13 à la décharge 16, b) la charge 17 à la décharge 18.

De haut en bas, les graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives.

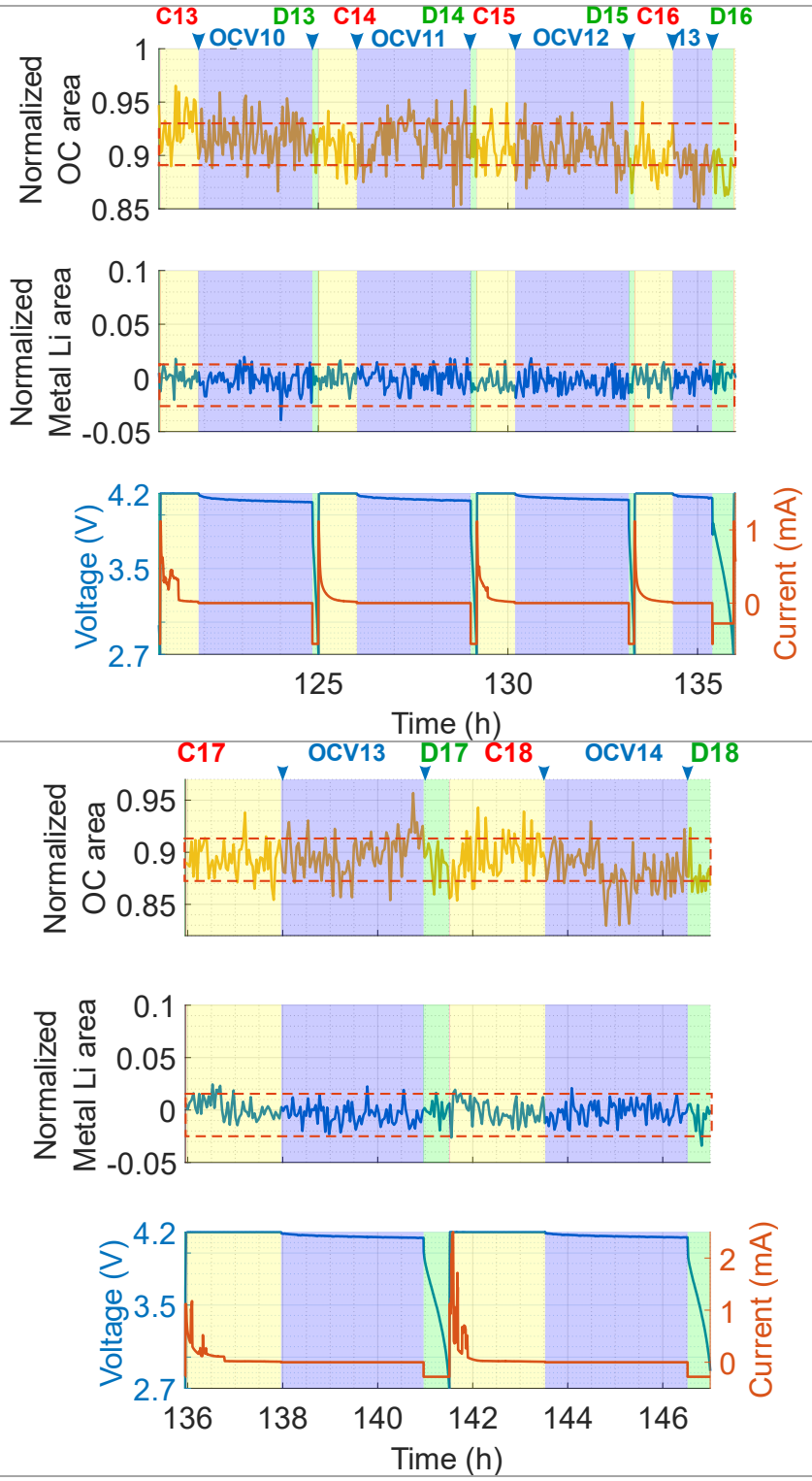


Figure 26 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_066 selon le temps de : a) la charge 13 à la décharge 16, b) la charge 17 à la décharge 18.

De haut en bas sur chaque figure, les trois graphiques représentent : 1) l'aire normalisée absolues des autres constituants (en jaune) ; 2) l'aire normalisée absolue du lithium métallique (en bleu) ; 3) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire normalisée absolue) sur les courbes d'aires absolues normalisées. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation.

3. 2. 3. La perte irréversible de capacité (cycles 19 à 25) : l'absence de lithium mort

Suite à la présence très probable des dendrites et aux conditions abusives subies par la batterie, le retour à régime lent (C/10) des cycles 19 à 25 ne permet pas de récupérer une capacité satisfaisante.

La caractérisation par RMN montre une décroissance importante de la quantité d'atomes de lithium détectés avec une chute du signal de 16,7 % entre la charge 5 et la charge 25, dont 13,7 % à partir du cycle 19. Cette chute de l'aire totale a pour majeure contribution (et potentiellement seule contribution) la chute de l'aire dans la zone des autres constituants. Cela suggère donc, comme expliqué précédemment, la formation massive de SEI (sur le graphite ou du lithium métallique) et/ou l'isolement électrique de graphite à état peu lithié.

La RMN nous informe également qu'il n'y a pas de signal notable de lithium métallique comme nous avions pu le détecter sur la cellule LA_038, écartant la théorie du lithium mort.

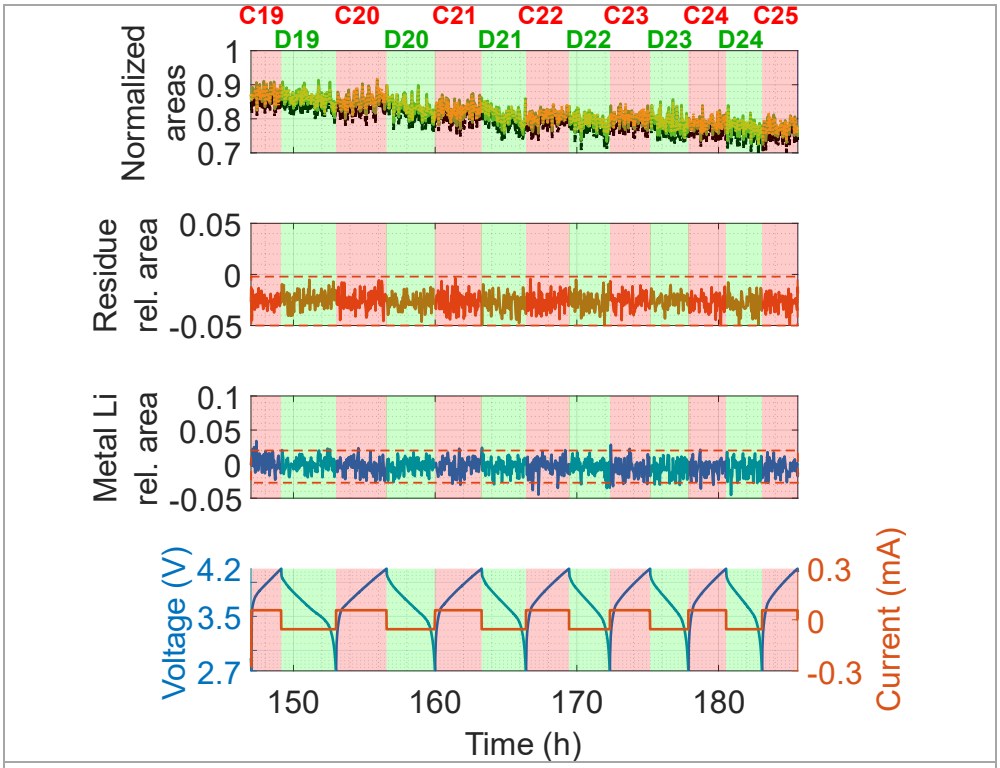


Figure 27 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_066 de la charge 19 à la charge 25 selon le temps.

De haut en bas, les quatre graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation.

Nous savons que la capacité du cycle 18 en charge (71% de la capacité expérimentale) n'a été que partiellement utilisée en décharge (décharge 19 à 48% de la capacité expérimentale). Etant donné que nous n'appliquons pas de maintien de la tension en charge ni en décharge, nous supposons que le graphite reste partiellement lithié à des stades dilués.

Par l'usage de forts régimes de charge et/ou décharge de façon répétitive (cycles 7 à 18), nous sommes probablement en présence d'un matériau dégradé, avec craquement de particules et exfoliation de feuillets du graphite. Ces particules se recouvrent alors de SEI, consommant le lithium de l'électrolyte et participant à la diminution du signal global.

3. 3. Conclusions et hypothèses de mécanismes

Pour cette cellule LA_066, les données électrochimiques nous ont permis d'observer l'effet du régime de charge rapide au travers de la diminution des efficacités coulombiques sur les premiers cycles après formation (cycles 5 à 7). En nous basant sur les valeurs de capacités et forts de l'expérience avec la cellule LA_038, nous avons soupçonné le phénomène de dépôt de lithium métallique. La caractérisation par RMN *operando* nous a permis d'apporter les preuves irréfutables d'un dépôt de lithium métallique pour les hauts régimes de charge pour cette cellule (2C, cycles 7 et 8). En extrapolant, nous soupçonnons la présence d'un dépôt à régime 1C (cycle 6), mais nous ne pouvons l'affirmer.

Les données électrochimiques des cycles suivants ont permis de mettre en évidence la présence de dendrites, à la vue des micro-courts-circuits plus ou moins importants des cycles 9 à 18. Cette hypothèse est soutenue par un cyclage « normal » des cycles suivants (19 à 25). La caractérisation par RMN confirme la présence de lithium métallique. Accompagné de la signature électrochimique, nous pouvons conclure sur la présence de dendrites au cœur de notre système.

Additionnellement, la RMN permet d'observer la réactivité de ces dendrites de lithium métallique avec leur environnement immédiat. Tout d'abord, nous avons pu observer leur dispersion en présence de courant faible (de l'ordre de 50 µA et moins) en fin de maintien de tension (CV). Mais également leur dissolution chimique pendant les périodes à circuit ouvert, avec une forte probabilité de réinsertion du lithium dans le graphite à proximité.

Nous avons détecté du lithium métallique lors des cycles 7 et 8, malgré l'absence de micro-courts-circuits. Ces cycles précédant la détection des courts-circuits, nous avons deux hypothèses possibles : le dépôt des cycles 7 et 8 se fait majoritairement sous forme d'une couche métallique et/ou d'agrégats ; ou il se fait sous formes de dendrites qui n'ont pas atteint l'électrode opposée, d'où l'absence d'accrocs sur le profil de courant.

Pour finir, nous n'observons pas clairement de signature de lithium mort, comme nous avons pu l'observer pour la cellule LA_038. Cela implique qu'il y en aurait très peu (voire pas du tout). La perte de capacité observée, corrélée à la perte de signal global de lithium détecté, nous permet de dire qu'il s'agit probablement d'une formation massive de SEI et/ou d'exfoliation du graphite, conséquences des régimes de charges élevés et des limitations cinétiques du graphite.

Les mécanismes au cours des cycles caractérisés par RMN *operando* sont illustrés dans le Tableau 17.

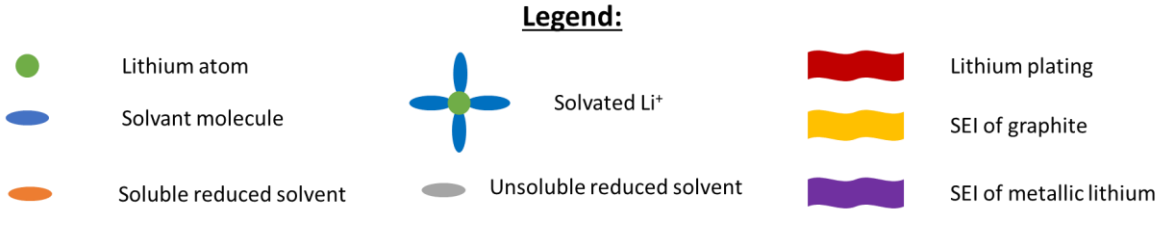
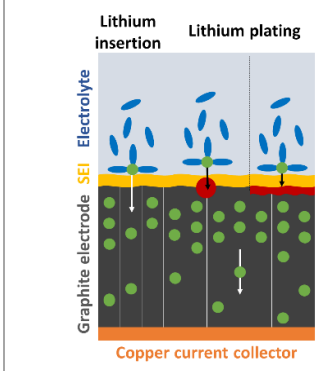
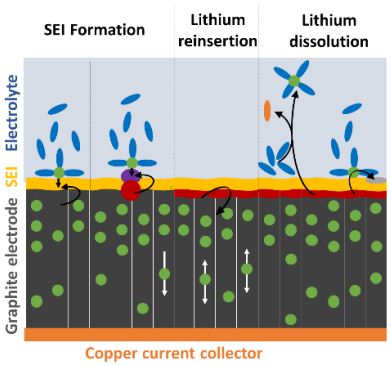
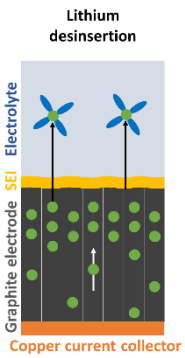
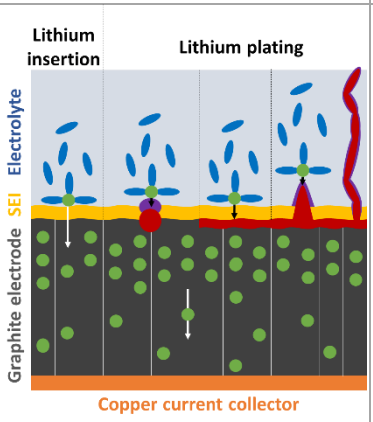
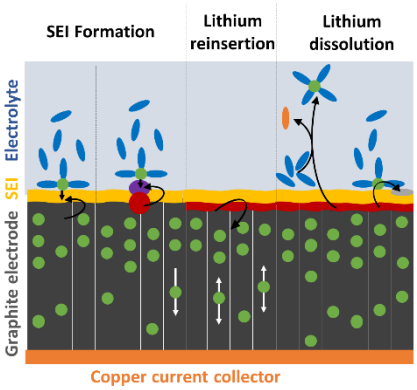
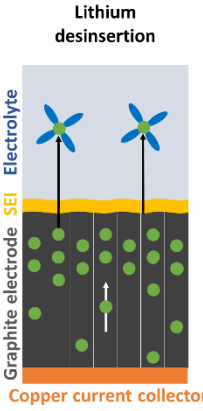
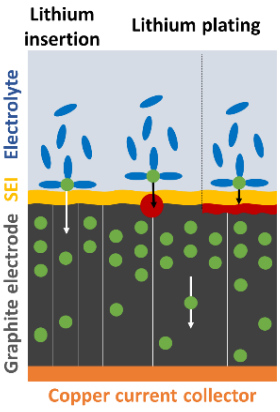
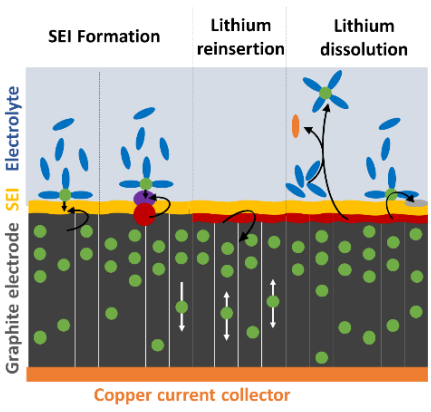
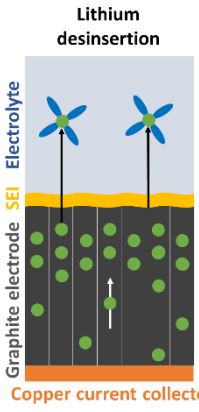
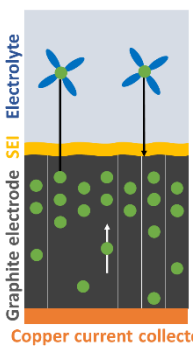
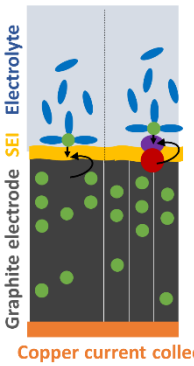
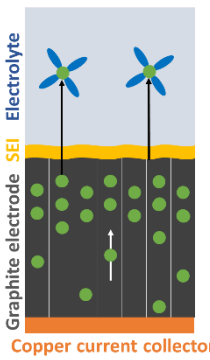


Figure 28 : Légende pour le Tableau 17.

Tableau 17 : Possibilités de mécanismes lors des cycles 5 à 10 selon les étapes de charge, à circuit ouvert (OCV) ou de décharge.

	CHARGE + CV	OCV	DISCHARGE
Cycles 5 – 6			
Cycle 7 – 12			
Cycles 13 – 18			
Cycles 19 – 25			

4. L'effet de la basse température

Le cyclage à basse température est également un facteur favorisant le dépôt de lithium métallique, d'autant plus lorsqu'il est couplé à de hauts régimes de charge (cf. Chapitre 1. Paragraphe 3.1.5). Les limitations cinétiques sont en effet accentuées à basse température.

Plus la température est basse, plus l'électrolyte devient visqueux et plus la vitesse de diffusion des ions dans l'électrolyte est ralentie. En parallèle, les électrons, passant par le circuit externe, ne subissent pas de ralentissement drastique de leur vitesse de déplacement. Ils chargent alors le graphite, ce qui induit un surpotentiel abaissant le potentiel de l'électrode de graphite, et donc polarisant la surface. La réduction des ions lithium métallique est alors possible en même temps que la réduction du graphite et l'intercalation des ions.

Après le développement du montage SOL5 – *saddle coil* (cf. Chapitre 4. Paragraphe 6.3.2), nous avons effectué quelques essais à 0°C, avec un régime de charge de 2C avec maintien de tension puis décharge à D/2 pour les premiers cycles et D/10 pour les suivants.

4. 1. Les données électrochimiques

La cellule LA_261 a été assemblée avec un rapport N/P d'approximativement 1,01 (estimation faite avec les capacités constructeurs) dont les données sont rassemblées dans le Tableau 18. En effet, du fait de la friabilité du graphite, sur un diamètre initial de 0,5 mm et de surface de 0,196 cm², nous estimons la surface effective à 0,194 cm². Selon nos critères, la cellule a moins de risque d'être en surlithiation puisqu'elle n'est pas déséquilibrée, sans respecter pour autant les critères commerciaux (N/P ∈ [1,08 1,12]).

Tableau 18 : Caractéristiques de la cellule LA_261 Nomenclature : Gph : électrode négative de graphite ; NMC : électrode positive de NMC ; $C_{Cons,S}$: capacité surfacique constructeur ; S : surface d'échantillon estimée ; $C_{cons,abs}$: capacité constructeur, N/P_{cons} : rapport des capacités constructeur des électrodes négative et positive, $C_{exp}(Gph)$: capacité surfacique expérimentale rapportée à la surface de l'électrode négative et déterminée à partir de la dernière charge C/10 de formation (Charge 4).

Informations sur la cellule LA_261	
$\boldsymbol{C_{Cons,S}(Gph)}$ $\boldsymbol{C_{Cons,S}(NMC)}$	$3{,}8\ mAh \cdot cm^{-2}$ $3{,}5\ mAh \cdot cm^{-2}$
$\boldsymbol{S_{Gph}}$ $\boldsymbol{S_{NMC}}$	$0{,}194\ cm^2$ $0{,}213\ cm^2$
$\boldsymbol{C_{Cons,abs}(Gph)}$ $\boldsymbol{C_{Cons,abs}(NMC)}$	$0{,}759\ mAh$ $0{,}751\ mAh$
$\boldsymbol{N/P_{cons}}$	$\mathbf{1{,}01}$
$\boldsymbol{C_{exp}(Gph)}$	$2{,}95\ mAh \cdot cm^{-2}$

Nous présentons les 20 premiers cycles avec leurs régimes de charge et les critères d'arrêt spécifiques (hors 2,7 V en décharge et 4,2 V en charge) dans le Tableau 19.

Les valeurs de charge pour chacun des 20 cycles sont illustrées sur la Figure 29 et répertoriées dans le Tableau 20. Nous observons sur les cycles de formation une perte de capacité, traduisant la formation de la SEI, source de capacité irréversible pour la cellule. Du fait d'un rapport N/P équilibré, il y a un effet sur la capacité échangée à régime lent (formation).

Au terme des cycles de formation, la capacité expérimentale de l'électrode négative de la cellule LA_261 est de 2,95 mAh·cm^{-2}. Ce qui est légèrement faible par rapport aux prédictions du constructeur (3,8 mAh·cm^{-2}), mais reste acceptable au même titre que la cellule LA_066 (3,03 mAh.cm^{-2}, cf. paragraphe 2. 1).

Tableau 19 : Régimes de charge et conditions d'arrêt de cyclage de la cellule LA_261 (C : charge, D : décharge, CC : courant constant ; CV : tension constante). L'étoile (*) indique les étapes pour lesquelles des mesures RMN operando ont été acquises. Le fond bleu indique les expériences à 0°C.

Détail des régimes de charge	
C1 à D4	Formation
C5 *D5*	*2C* *D/2*
C6* à D9*	2C CCCV D/2
C10*	2C CCCV
D10	D/10
C11 D20	C/10 CCCV D/10

La cellule LA_261 a été préalablement formée à température ambiante, en dehors du spectromètre RMN, pour se rapprocher des conditions réelles. A partir du cycle 5, la cellule est placée dans le montage RMN SOL5 – *saddle coil*, avec la température fixée à 0°C. Nous remarquons que le cycle 5 n'a pas fonctionné. Cela est dû à l'application d'un régime 2C sans suivi par un maintien de la tension. Nous sommes en présence de limitation cinétique, la cellule passant pratiquement instantanément de 2,7 V à 4,2 V et la charge échangée étant quasi-nulle (Figure 29).

Nous avons alors adapté la stratégie, comme pour les cellules précédentes, en imposant un maintien de la tension à 4,2 V jusqu'au critère d'arrêt i_{charge} < C/50.

De la même façon que pour la cellule LA_038 (Tableau 5) et la cellule LA_066 (Tableau 12), nous présentons pour les efficacités coulombiques dites classiques et non classiques, ainsi que le rapport des capacités à chaque fin d'étape (charge et maintien de tension cumulés, ainsi que la décharge) sur la capacité expérimentale de formation de la cellule LA_261 dans le Tableau 20.

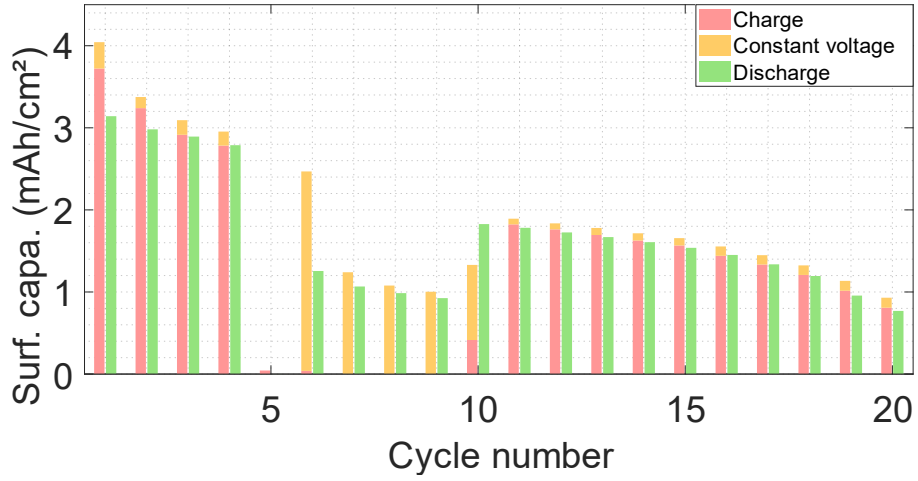


Figure 29 : Histogrammes de l'évolution de la capacité sur les 20 premiers cycles pour la cellule LA_261. En rose la charge, en jaune le maintien de la tension (CV), en vert la décharge.

Tableau 20 : Valeurs de la capacité échangée pour les charges et décharges des 20 cycles de la cellule LA_261. l'étoile (*) indique les étapes pour lesquelles des mesures RMN operando ont été acquises à 0°C.

Étape du cycle	Régime de charge	Capacités ($mAh \cdot cm^{-2}$)	Efficacité coulombique classique ($Q_{D(n)}/Q_{C(n-1)}$)	Efficacité coulombique non classique ($Q_{C(n)}/Q_{D(n-1)}$)	Rapport des capacités $Q_{(n)}/C_{exp}$
C1 + CV	C/10	4,04			
D1	D/10	3,14	78%		
C2 + CV	C/10	3,38		108%	
D2	D/10	2,98	88%		
C3 + CV	C/5	3,09		104%	
D3	D/5	2,89	94%		
C4 + CV	**C/5**	**2,95**		**102%**	**100%**
D4	D/5	2,79	95%		95%
C5 + CV	2C	0,04		1%	1%
D5	D/2	0,00	0%		0%
C6 + CV *	2C	2,47		-	84%
D6 *	D/2	1,26	51%		43%
C7 + CV *	2C	1,24		98%	42%
D7 *	D/2	1,07	86%		36%
C8 + CV *	2C	1,08		101%	37%
D8 *	D/2	0,99	92%		34%
C9 + CV *	2C	1,00		101%	34%
D9 *	D/2	0,93	93%		32%
C10 + CV *	2C	1,33		143%	45%
D10	D/10	1,83	138%		62%
C11 + CV	C/10	1,89		103%	64%
D11	D/10	1,78	94%		60%
C12 + CV	C/10	1,84		103%	62%
D12	D/10	1,73	94%		59%
C13 + CV	C/10	1,78		103%	60%
D13	D/10	1,67	94%		57%
C14 + CV	C/10	1,72		103%	58%
D14	D/10	1,61	94%		55%
C15 + CV	C/10	1,66		103%	56%
D15	D/10	1,54	93%		52%
C16 + CV	C/10	1,56		101%	53%
D16	D/10	1,45	93%		49%
C17 + CV	C/10	1,45		100%	49%
D17	D/10	1,34	92%		45%
C18 + CV	C/10	1,32		99%	45%
D18	D/10	1,20	91%		41%
C19 + CV	C/10	1,14		95%	39%
D19	D/10	0,96	84%		33%
C20 + CV	C/10	0,93		97%	32%
D20	D/10	0,77	83%		26%

4. 1. 1. L'effet de la basse température (cycles 6 à 10)

Après les cycles de formation à régime lent (C/10 et C/5), nous appliquons la même stratégie que la cellule LA_066. En effet, nous effectuons des charges à régime 2C et des décharges à régime D/2 entrecoupées de période à circuit ouvert pour observer par RMN ce qu'il se passe en cas de dépôt de lithium métallique.

Nous observons une chute de capacité échangée mais des efficacités coulombiques correctes. La perte de capacité en charge lors du cycle 6 est importante, la charge représentant seulement 84% de la capacité expérimentale. Puis cette chute de capacité devient progressivement plus importante : la charge du cycle 7 représentant 42% de la capacité expérimentale, celle de la charge 8 : 36% et celle du cycle 9 : 34%.

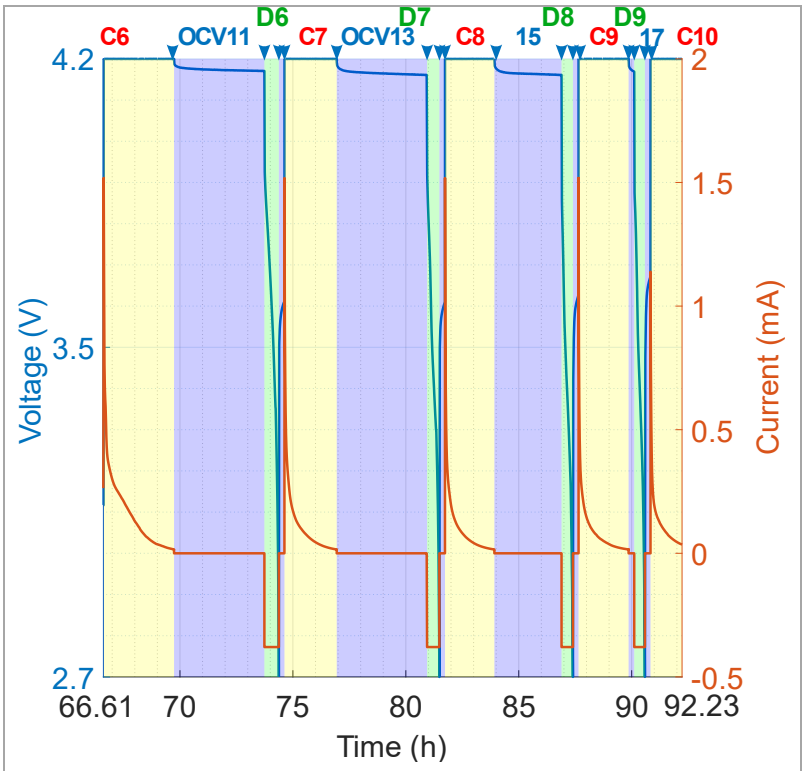


Figure 30 : Profil de la tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge) des cycles 6 à 10 selon le temps de la cellule LA_261. Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert.

Nous comparons à la cellule LA_066 de capacité expérimentale similaire et ayant suivi un protocole identique pour ses cycles 7 et 8, sans micro-courts-circuits (Tableau 21 et Tableau 22). L'efficacité coulombique était de 89% pour les cycles 7 et 8, avec des capacités en décharge d'environ 50% de la capacité expérimentale.

Sachant que la cellule LA_066 présente un dépôt de lithium métallique dans les conditions de régime 2C, nous pouvons supposer le même phénomène pour la cellule LA_261. En effet, les conditions étant plus dégradées (basse température), le dépôt de lithium métallique est d'autant plus favorisé.

La cellule LA_261 se comporte moins bien que la cellule LA_066 : nous devrions récupérer une capacité plus importante en décharge, mais nous observons une perte de capacité supplémentaire. Cela traduit probablement la prédominance de phénomènes parasites dégradants en charge : formation de SEI sur le graphite, dépôt de lithium métallique accompagné ou non d'une couche de SEI.

Tableau 21 : Rappel des valeurs de capacité échangée du Tableau 12 pour la cellule LA_066 à température ambiante lors des cycles 7 et 8 (sans micro-courts-circuits).

Étape du cycle	Régime de charge	Capacités ($mAh \cdot cm^{-2}$)	Efficacité coulombique classique ($Q_{D(n)}/Q_{C(n)}$)	Efficacité coulombique non classique ($Q_{C(n)}/Q_{D(n-1)}$)	Rapport des capacités $Q_{(n)}/C_{exp}$
C7 + CV *	2C	1,61		116%	53%
D7 *	D/2	1,44	89%		48%
C8 + CV *	2C	1,68		117%	55%
D8 *	D/2	1,50	89%		50%

Tableau 22 : Rappel des valeurs de capacité échangée du Tableau 20 pour la cellule LA_261 à basse température (0°C).

Étape du cycle	Régime de charge	Capacités ($mAh \cdot cm^{-2}$)	Efficacité coulombique classique ($Q_{D(n)}/Q_{C(n)}$)	Efficacité coulombique non classique ($Q_{C(n)}/Q_{D(n-1)}$)	Rapport des capacités $Q_{(n)}/C_{exp}$
C6 + CV *	2C	2,47		-	84%
D6 *	D/2	1,26	51%		43%
C7 + CV *	2C	1,24		98%	42%
D7 *	D/2	1,07	86%		36%
C8 + CV *	2C	1,08		101%	37%
D8 *	D/2	0,99	92%		34%
C9 + CV *	2C	1,00		101%	34%
D9 *	D/2	0,93	93%		32%
C10 + CV *	2C	1,33		143%	45%

4. 1. 2. La perte de capacité irréversible (cycles 10 à 20)

A partir de la décharge du cycle 10 jusqu'au cycle 20, la cellule est extraite du montage à basses températures, et est cyclée à température ambiante à régime C/10. Cela permet d'évaluer les pertes de capacité irréversible.

Lors de la décharge 10 à température ambiante, consécutive à la dernière charge à basse température, nous récupérons jusqu'à 1,83 $mAh.cm^{-2}$ (62% de C_{exp}). Puis, lors des cycles suivants, nous observons des efficacités coulombiques dégressives (de 94% à 83%), perdant progressivement en capacité, jusqu'à ne récupérer que 26% de la capacité expérimentale en décharge 20. Les hypothèses possibles quant à la perte irréversible de capacité sont la formation de SEI sur le graphite, le graphite isolé électriquement, le dépôt de lithium métallique non dissout et le lithium mort, ainsi que l'épuisement de la source de lithium fournie par la NMC (N/P>1).

Pour la cellule LA_066 à température ambiante pour des régimes de 2C, en présence de dendrites et sans maintien de tension, nous avions noté une récupération de capacité en cycle 24 (après 6 cycles à C/10) de 32%.

Au cycle 16 (après 6 cycles à C/10), nous récupérons 49% de capacité en charge (53% avec le maintien de la tension). Il est difficile de comparer avec la cellule LA_066, puisque pour cette dernière nous ne faisions pas de maintien de la tension en charge. Néanmoins, nous attribuons une partie au moins de la perte de capacité des charges 7 à 10 aux basses températures, l'autre partie étant due à l'effet de charge rapide.

Contrairement à la cellule LA_066, nous n'observons pas d'accrocs dans le profil de tension ou celui du courant qui aurait pu révéler la formation de dendrites. La mobilité des espèces étant fortement réduite pour la cellule LA_261 et les conditions n'étant pas favorables à la décomposition de l'électrolyte, nous attribuons la perte massive de capacité lors de la décharge 6 à la formation de lithium métallique, ce qui impliquerait la formation d'un dépôt lors de la charge 6.

Puis, jusqu'à la charge 10, ce dépôt n'est visiblement pas totalement arrêté (efficacité coulombique inférieure à 100%) et semble se reproduire. Nous avons probablement la formation d'une couche passivante sur le dépôt, consommant de façon irréversible le lithium et induisant potentiellement la présence de dépôts en couches superposées formant du lithium mort (comme possiblement pour la cellule LA_038).

De par la répétitivité des cycles à basses températures et l'absence de micro-courts-circuits, nous n'avons visiblement pas formé de dendrites. Ou du moins, nous n'avons pas formé de dendrites traversantes. Si nous avons formation de dendrites comme pour la cellule LA_066, elles se sont probablement détachées pour former du lithium mort lors des décharges.

4. 2. Les spectres RMN à 0°C

Dès les premiers cycles à 0°C, nous avons observé la formation d'un nouveau pic dans la région du lithium métallique pour la cellule LA_261. Pour une feuille de lithium métallique (cf. Chapitre 5 Paragraphe 3.4.4) nous avions observé un changement de déplacement chimique de 280 ppm à 285 ppm en effectuant un changement de température de 20°C à 0°C, ainsi qu'un élargissement de la largeur à mi-hauteur passant de 19 ppm (à température ambiante) à 41 ppm à 0°C.

Si nous prenons comme repère le maximum des pics, nous avons un changement du déplacement chimique de cet ordre de grandeur pour notre cellule (Figure 31). Cependant, nous observons une largeur de raie à mi-hauteur de 80 ppm, soit le double de ce que nous avions observé sur la feuille de lithium métallique.

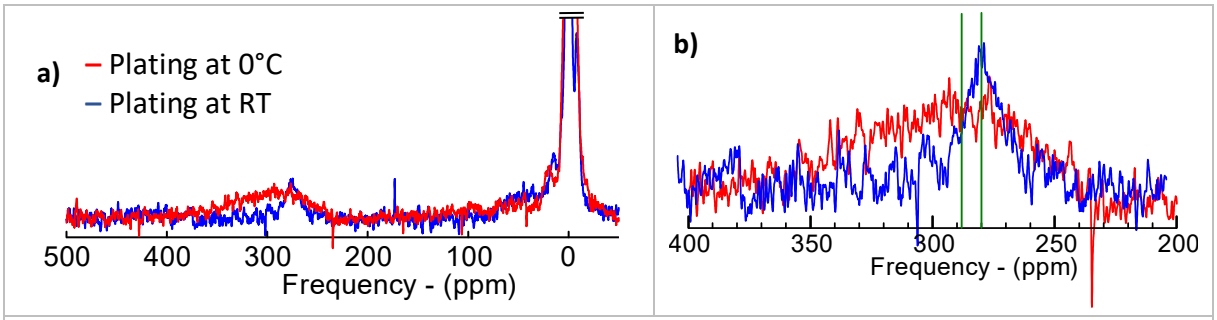


Figure 31 : Déplacement chimique du dépôt de lithium à 0°C (en rouge, extrait de cellule LA_261) et à température ambiante (en bleu, extrait de cellule LA_038), a) vue du spectre entier et b) agrandissement de la zone 200 à 400 ppm.

Du fait de cet élargissement du pic, l'intégration numérique du pic du lithium métallique entre 250 et 300 ppm n'est plus appropriée. Nous modifions les bornes d'intégration pour l'aire du lithium métal entre 260 et 330 ppm.

4. 3. La corrélation de l'électrochimie avec les données RMN

La caractérisation RMN *operando* a été faite de la charge 6 à la charge 10. Les paramètres d'acquisition et de traitement pour la RMN sont rassemblés dans les Tableau 23 et Tableau 24 pour information. Nous obtenons un spectre en 2,5 min. Nous nous plaçons dans les conditions optimisées pour la détection du lithium métallique, en étant quantitatif, au détriment des informations sur le graphite.

Tableau 23 : Paramètres d'acquisition de l'expérience pseudo-2D pour la cellule LA_261.

Sigle	Dénomination	Valeur pour LA_261
d12	Délai entre deux spectres	0 s
d1	Temps de recyclage	0,1725 s
p1	Durée d'impulsion	18,25 µs @ 50 W
de	Temps mort	12 µs
aq	Temps d'acquisition du signal	0,6585344 s
NS	Nombre de scans	256
TD	Nombre de points acquis	8192
td1	Nombre de spectres	1316
SFO1	Fréquence de la porteuse	77,79 MHz
RG	Gain	406
dw	Temps d'échantillonnage	20 µs

Tableau 24 : Paramètres de traitement de l'expérience pseudo-2D pour la cellule LA_261.

Sigle	Dénomination	Valeur pour LA_261
$Tdeff$	Nombre de points de la FID effectifs	8 192
SI	Taille du spectre	16 384
$Phc0$	Phase d'ordre 0	96,793°
$Phc1$	Phase d'ordre 1	-380,250°
LB	Facteur Bruker d'élargissement de raie	50 Hz
SR	Fréquence du spectre de référence	115,99 Hz

4. 3. 1. L'effet de la basse température (cycles 6 à 10) : le dépôt de lithium métallique

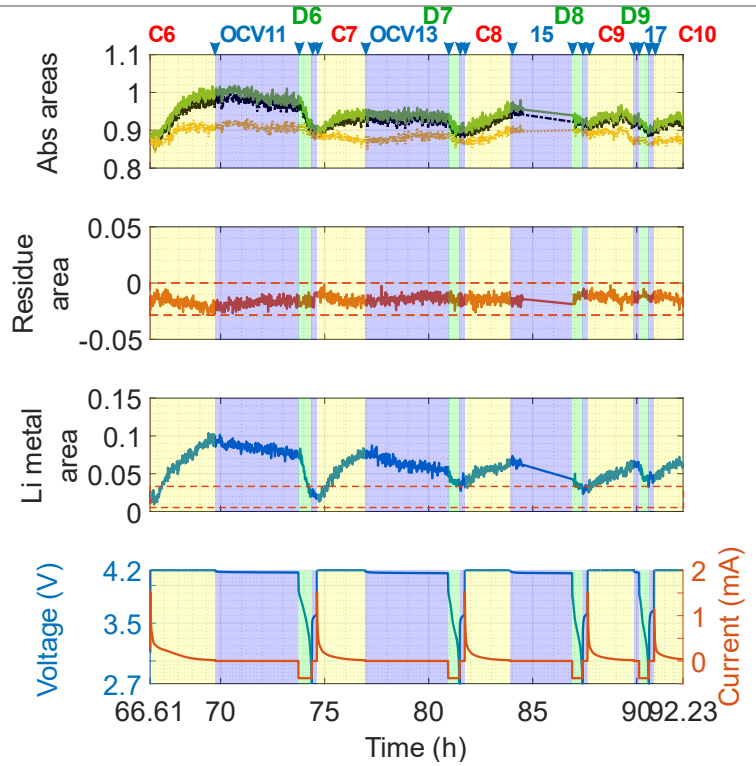


Figure 32 : Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_261 de la charge 6 à la charge 10 selon le temps.

De haut en bas, les graphiques représentent : 1) les aires normalisées absolues totale (en noir), des autres constituants (en jaune), de la somme des autres constituants et du lithium métal (en vert) ; 2) l'aire relative du résidu (en rouge) ; 3) l'aire relative du lithium métallique (en bleu) ; 4) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire résiduelle) sur les courbes d'aires relatives.

Pour les aires relatives de la cellule LA_261, l'amplitude pic-à-pic du bruit (aire relative du résidu) est de presque 0,030. Nous centrons le niveau de bruit du résidu sur le niveau de bruit de l'aire du lithium métallique en se référant aux zones sans dépôt. Nous relevons alors la valeur du critère de détection du lithium métallique, soit 0,032.

Le Tableau 25 reprend une partie des données du Tableau 20, en corrélant au premier dépassement du critère de détection RMN les valeurs correspondantes de tension, courant, capacité. Nous présentons également, selon la pertinence, les valeurs d'aires maximales obtenues au cours de la période (charge + CV, OCV et décharge) et les valeurs en fin de période, à nuancer selon le niveau de bruit. Il s'agit des données quantitatives complémentaires aux données qualitatives de la Figure 32.

Tableau 25 : Tableau récapitulatif des étapes du cyclage et des informations sur l'apparition et l'évolution des aires relatives du lithium métallique de la cellule LA_261 jusqu'à la charge 10. Critère de détection de l'aire résiduelle relative : 0,032. Critère de détection extrapolé présenté sur fond jaune avec aire précédée d'un point d'exclamation « ! ».

Étape du cycles	Régime de charge	Rapport des capacités $Q_{(n)}/C_{exp}$	Aire d'apparition du dépôt selon le critère de détection	Tension à l'apparition du dépôt (V)	Courant à l'apparition du dépôt (mA)	Capacité à l'apparition du dépôt $Q_{plating}$ (mAh.cm^{-2})	$Q_{plating}/C_{exp}$	Aire maximale atteinte pendant l'étape	Aire résiduelle à la fin de l'étape
C1 + CV	C/10								
D1	D/10								
C2 + CV	C/10								
D2	D/10								
C3 + CV	C/5								
D3	D/5								
C4 + CV	C/5	100%							
D4	D/5	95%							
C5+CV	C/2,3	1%							
D5	1D	0%							
C6+CV *	1C	84%	! 0,015 0,034	4,2	0.361 0.258			0;091	0,076
OCV11 *	-	-						0,086	0,064
D6 *	D/2	43%						0,073	0,022
OCV12*	-	-						0,022	0,018
C7+CV *	2C	42%	! 0,016 0,037	4,2	0.915 0,133			0,066	0,066
OCV13*	-	-						0,074	0,048
D7 *	D/2	36%						0,048	0,030
OCV14*	-	-							0,030
C8+CV *	2C	37%	0,034	4,2	1,512			0,059	0,059
OCV15 *	-	-						0,062	0,036
D8 *	D/2	34%						0,036	0,028
OCV16*	-	-						0,030	0,027
C9+CV *	2C	34%	! 0,026 0,035	4,2	0,600 0,339			0,059	0,057
OCV17*	-	-						0,058	0,053
D9 *	D/2	32%						0,054	0,034
OCV18*	-	-						0,041	0,034
C10+CV*	2C	45%	-	-	-	-	-	0,061	0,055

Nous observons pour chaque cycle à basse température (0°C) le dépôt de lithium sous forme métallique. Pendant la première charge à régime 2C à 0°C avec le maintien de la tension à 4,2V, le spectre de la zone attribuée au lithium métallique présente une aire atteignant jusqu'à 9,1% du spectre total et présente la plus grande quantité de lithium déposé.

En extrapolant dans le niveau de bruit, nous pouvons considérer que nous avons un dépôt presque instantanément lors du lancement de la charge. Ce n'est pas surprenant, puisque nous combinons régime de charge rapide et basse température, qui sont tous les deux des facteurs favorisant le dépôt de lithium métallique.

Lors de la période à circuit ouvert consécutive à la charge 6 (OCV11), nous observons une diminution de l'aire relative du lithium de 0,086 à 0,064. Des réactions chimiques spontanées ont donc lieu : la réinsertion de lithium dans le graphite, la dispersion du lithium dans l'électrolyte et/ou la formation de SEI. Nous observons les mêmes phénomènes en charge et à circuit ouvert pour les charges 7 à 10.

Quant aux décharges, nous constatons une électrodissolution totale du dépôt pour le cycle 6 (selon le critère de détection), accompagnée d'une forte perte de capacité. Or, si nous avions de l'électrodissolution, nous devrions constater une bonne efficacité coulombique, ce qui n'est pas le cas (51%). Nous supposons alors la présence de réactions chimiques en parallèle de la délithiation.

En ce qui concerne les cycles 7 à 9, nous sommes à la limite haute du critère, ce qui pourrait indiquer que nous ne dissolvons pas complètement tout le dépôt au terme de la décharge. En extrapolant les données, les aires en fin de décharge sont de 2,2% du spectre total pour le cycle 6, de 3,0% pour le cycle 7, de 2,8% pour le cycle 8 et de 3,4% pour le cycle 9. Nous considérons que nous avons présence de réactions de dépôt de lithium irréversibles pour tous les cycles (critère à 3,2% du spectre total).

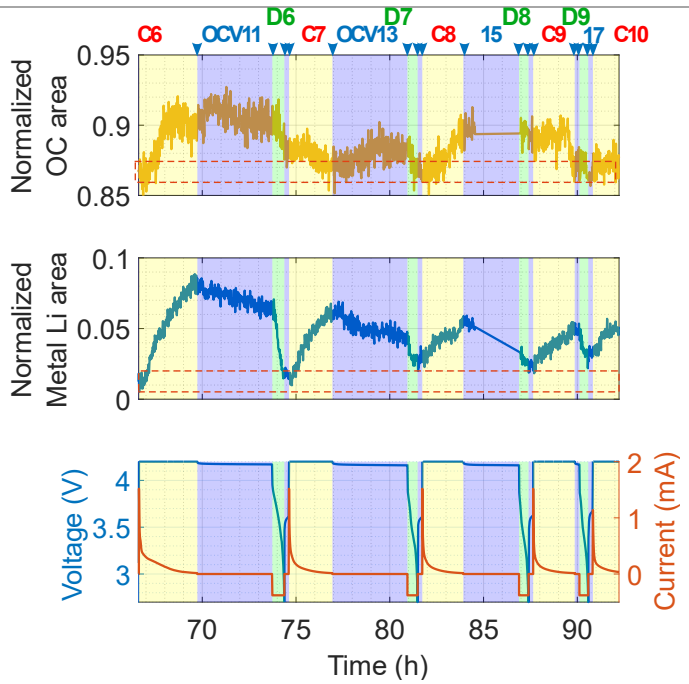


Figure 33: Caractérisation par RMN operando de la cellule LA_261 selon le temps de la charge 6 à la décharge 10.

De haut en bas sur chaque figure, les trois graphiques représentent : 1) l'aire normalisée absolues des autres constituants (en jaune) ; 2) l'aire normalisée absolue du lithium métallique (en bleu) ; 3) le profil de tension (en bleu) et de l'intensité du courant (en rouge).

Les fonds verts correspondent aux décharges, les fonds roses aux charges, les jaunes aux périodes de maintien de tension et les fonds bleus aux périodes à circuit ouvert. Le cadre en pointillés rouges représente le critère de détection (bruit de l'aire normalisée absolue) sur les courbes d'aires absolues normalisées. Le temps indiqué en abscisse est le temps de cyclage accumulé depuis le premier cycle de formation.

La Figure 33 présente les aires absolues des autres constituants et du lithium métallique, de la même façon que pour la cellule LA_066. Nous observons le même phénomène d'augmentation de l'aire des autres constituants pendant la période à circuit ouvert, se corrélant la dissolution du lithium métallique pour le cycle 7.

Pour le cycle 6, il semblerait que nous ayons un hybride de réactions. Au début de la période à circuit ouvert, la dissolution du dépôt se corrèle avec l'augmentation de l'aire des autres constituants, laissant supposer la réinsertion du lithium dans le graphite. Néanmoins, nous observons ensuite des variations dans l'aire des OC que nous n'avons pas dans celle du lithium métallique. Nous avons donc de réactions parasites supplémentaires, probablement la formation de SEI sur le lithium métallique, ce qui expliquerait la capacité perdue irréversiblement ensuite.

Pour le cycle 8, il y a eu une interruption de l'acquisition des données pendant la période à circuit ouvert (trait rectiligne). Nous ne pouvons pas conclure sur les phénomènes se produisant alors, même s'il semblerait qu'il n'y ait pas de variation de l'aire normalisée absolue des OC. En ce qui concerne le cycle 9, la période à circuit ouvert est trop courte pour observer d'éventuelles variations.

4. 3. 2. La perte de capacité irréversible (cycles 10 à 20) : le lithium mort

A la vue de la caractérisation par RMN lors du cyclage à basse température, nous pouvons attribuer la majeure partie de la capacité irréversible à la formation de lithium mort au cours du temps, accompagnée de la formation d'une couche de passivation sur ce dépôt.

Nous pouvons éventuellement soupçonner la présence de dépôts superposés les uns sur les autres, les isolant électriquement du graphite par formation de SEI (lithium mort). De plus, si des dendrites se sont formées, comme énoncé plus tôt, elles ont pu également former du lithium mort si déconnectées électriquement.

4. 4. Conclusions et hypothèses de mécanismes

Pour cette cellule LA_261, les données électrochimiques ont permis d'observer l'effet combiné du régime de charge rapide et de la baisse de température (0°C). En effet, nous l'observons au travers de la diminution des efficacités coulombiques, rapportées au comportement d'une cellule aux performances et au protocole similaires (LA_066).

Ainsi, en nous basant sur les valeurs de capacités et en s'appuyant sur l'étude de la cellule LA_066 dans la partie 3, nous avons soupçonné la présence du mécanisme de dépôt de lithium métallique, sans micro-courts-circuits. La caractérisation par RMN *operando* nous a permis d'apporter la confirmation pour tous les cycles effectués en *in situ* (cycles 6 à 10).

Bien qu'une partie du dépôt soit probablement à attribuer à l'utilisation du régime 2C, la basse température semble aggraver le phénomène, comme annoncé dans la littérature[6]. Nous observons des aires relatives plus importantes (jusqu'à 9,1% de l'aire totale à 0°C, contre seulement 6% à température ambiante), ainsi que la formation de lithium mort (quel que soit sa forme).

Malgré le manque de quantitativité sur le graphite lithié, la caractérisation par RMN montre des variations de l'aire de la zone -30 à 100 ppm, qui se corrèlent aux variations de l'aire du lithium métallique. Ainsi, pendant la période à circuit ouvert consécutive au dépôt de lithium, nous observons la décroissance de l'aire du lithium métallique simultanément à l'augmentation de l'aire des autres constituants. Nous affectons au moins une partie de ce phénomène à la réinsertion partielle du lithium métallique dans le graphite à proximité.

Nous avons donc corrélé la basse température et le régime de charge au dépôt de lithium métallique, ainsi qu'observé la disponibilité chimique de ce dépôt lors d'une période à circuit ouvert consécutive

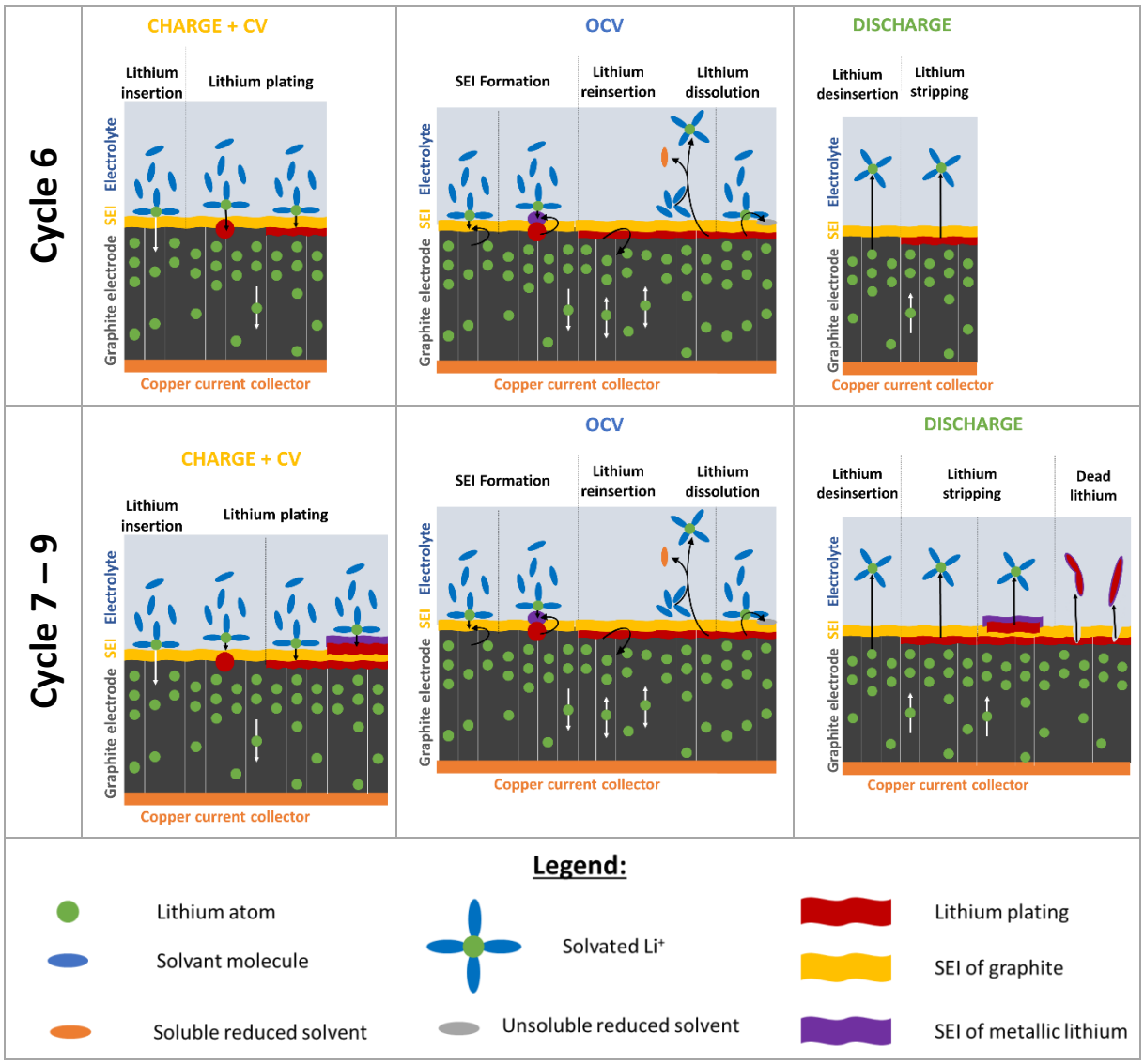
au dépôt. La limitation par diffusion en phase solide du lithium, combinée à la limitation cinétique de l'insertion des ions dans le graphite, entrainent la compétition des deux réductions du lithium lors de l'application du courant. Puis lors de l'arrêt du courant, le dépôt est chimiquement disponible pour réagir, soit en se réinsérant dans le graphite, soit en dégradant l'électrolyte pour former des composés irréversibles (SEI).

Cependant, au terme de la période à circuit ouvert, il reste du dépôt qui est *a minima* partiellement disponible pour réagir électrochimiquement. La succession des dépôts au cours des 4 cycles semblent néanmoins engendrer du lithium mort, probablement par superposition des dépôts plutôt que dendritiques déconnectées.

Les mécanismes au cours des cycles caractérisés par RMN *operando* sont répertoriés dans le Tableau 26. Notre hypothèse de structure du dépôt étant la couche métallique, nous représentons le dépôt ainsi.

Il est à noter que nous n'avons pas beaucoup de données pour la basse température. Afin d'établir une conclusion plus robuste, nous nous devons de reproduire ces expériences.

Tableau 26 : Possibilités de mécanismes lors des cycles 6 à 9 selon les étapes de charge, à circuit ouvert (OCV) ou de décharge.



5. Corrélations et conclusions

Nous avons choisi ici trois exemples de caractérisation par RMN *operando* du lithium métallique dans des cellules complètes NMC/Graphite.

Lors de la charge, nous avons observé l'électrodéposition de lithium métallique, ainsi que l'augmentation de ce dépôt par charge rapide et diminution de la température. Nous avons également détecté des dendrites.

Lors des périodes à circuit ouvert, nous avons observé un dépôt de lithium métallique stable lorsqu'il a été effectué par accélération du régime de charge à partir d'un état de lithiation avancé. Inversement, nous avons également observé l'instabilité du dépôt lors de l'OCV par sa dissolution, avec très probablement réinsertion dans le graphite non saturé lors de charge rapide ou de charge à basse température.

Lors de la décharge, nous avons pu observer l'électrodissolution systématique du dépôt, parfois incomplète. Nous attribuons la dissolution incomplète à la formation de lithium mort (notamment lors de charge à basse température), avec la succession de dépôts sans dissolution totale, engendrant très probablement un dépôt en multicouche avec des couches passivantes, rompant le contact électrique.

Nous avons observé des mécanismes similaires par caractérisation RMN *operando* sur d'autres cellules (évolutions temporelles des aires en Annexe 2). Ces cellules sont présentées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Rappel des mécanismes présentés et corrélation avec les cellules non présentées dans ce manuscrit. Les noms de cellules avec un « ° » indiquent que le traitement des données est en cours de finalisation.

Cellule présentée	Mécanisme(s) observé(s)	Aussi observé en cellules	Littérature RMN *operando*
LA_182	Dépôt par surcharge	Pas d'autres	[7]
LA_038	Dépôt par effet du régime de charge rapide	*LA_066*	[8]
	Réaction chimique du dépôt pour réinsertion dans le graphite	*LA_066* *LA_261* **LA_049**	[2,3,7]
	Electrodissolution du dépôt	**LA_107** **LA_049** **LA_088**	[7]
	Dépôt irréversible, lithium mort	**LA_088°**	[9]
LA_066	Dépôt par effet du régime de charge rapide	-	
	Formation de dendrites	Pas d'autres	
	Réaction chimique du dépôt pour réinsertion dans le graphite	-	
LA_261	Dépôt par effet de la température et/ou effet de régime de charge	**LA_262°** **LA_263°**	[10,11]
	Dépôt irréversible, lithium mort	-	

6. Références

1. Bhattacharyya, R. *et al.* In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries. *Nature Materials* **9**, 504–510 (2010).

2. Gotoh, K. *et al.* In situ 7 Li nuclear magnetic resonance study of the relaxation effect in practical lithium ion batteries. *Carbon* **79**, 380–387 (2014).

3. Waldmann, T. & Wohlfahrt-Mehrens, M. Effects of rest time after Li plating on safety behavior—ARC tests with commercial high-energy 18650 Li-ion cells. *Electrochimica Acta* **230**, 454–460 (2017).

4. Abaza, A. Safety of Automotive Lithium-ion Battery Cells under Abusive Conditions. 209.

5. Yokoshima, T. *et al.* Direct observation of internal state of thermal runaway in lithium ion battery during nail-penetration test. *Journal of Power Sources* **393**, 67–74 (2018).

6. Waldmann, T., Hogg, B.-I. & Wohlfahrt-Mehrens, M. Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review. *Journal of Power Sources* **384**, 107–124 (2018).

7. Arai, J. *et al.* In situ solid state 7Li NMR observations of lithium metal deposition during overcharge in lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **162**, A952–A958 (2015).

8. Feng, X.-Y., Li, X., Tang, M., Gan, A. & Hu, Y.-Y. Enhanced rate performance of Li4Ti5O12 anodes with bridged grain boundaries. *Journal of Power Sources* **354**, 172–178 (2017).

9. Freytag, A. I., Pauric, A. D., Krachkovskiy, S. A. & Goward, G. R. In Situ Magic-Angle Spinning ^{7} Li NMR Analysis of a Full Electrochemical Lithium-Ion Battery Using a Jelly Roll Cell Design. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 13758–13761 (2019).

10. Arai, J. & Nakahigashi, R. Study of Li Metal Deposition in Lithium Ion Battery during Low-Temperature Cycle Using In Situ Solid-State 7Li Nuclear Magnetic Resonance. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A3403 (2017).

11. Märker, K., Reeves, P. J., Xu, C., Griffith, K. J. & Grey, C. P. Evolution of Structure and Lithium Dynamics in $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ (NMC811) Cathodes during Electrochemical Cycling. *Chem. Mater.* **31**, 2545–2554 (2019).

Conclusion Générale & Perspectives

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux était d'améliorer la connaissance du mécanisme dégradant qu'est le dépôt de lithium métallique dans les batteries Li-ion (NMC/Graphite), en particulier dans des conditions de régime de charge rapide et de charge à basse température. Cette compréhension est clé pour optimiser les protocoles de charge des véhicules électriques. Ainsi, l'usager pourra charger son véhicule plus efficacement, sans mettre en péril sa sécurité.

Aujourd'hui, la détermination des protocoles de charge est basée sur des mesures à trois électrodes en laboratoire, avec pour référence une électrode de lithium métallique. Le critère de détection de l'électrodéposition de lithium à l'électrode négative est défini par la chute de son potentiel sous 0 V vs Li/Li^+. Cependant la pertinence de ce critère est questionnable : l'électrode de référence en lithium métallique est un risque de perturbation du système et elle ne mesure qu'un potentiel local, pas forcément représentatif de la cellule dans son ensemble. De plus, la méthode étant indirecte, il n'y a pas de preuve irréfutable que l'hypothèse considérée coïncide exactement avec un dépôt.

Notre démarche a été d'utiliser une technique de caractérisation qui permet la détection du lithium métallique avec une bonne résolution temporelle, *operando* afin de prendre en compte le caractère métastable du dépôt, et permettant des mesures à températures négatives : la Résonance Magnétique Nucléaire *operando*. Dans cette étude, nous avons exclusivement utilisé des cellules complètes avec des électrodes commerciales NMC622/graphite et un électrolyte standard de type LP30.

Une bonne partie de cette thèse a été consacrée au développement de la méthode expérimentale. Un montage déjà développé au laboratoire permettait la caractérisation par RMN *operando* de cellules à 2 électrodes à température ambiante. Pour une étude plus complète du phénomène d'électrodéposition du lithium, il était intéressant de développer les applications possibles par caractérisation RMN *operando*.

Nous avons donc adapté le montage pour le rendre plus versatile et permettre une caractérisation à 2 et 3 électrodes. Pour cela, nous avons ajouté une troisième électrode à la cellule pré-existante et modifié le circuit électrique du montage *operando*. Ces modifications ont requis des développements supplémentaires pour réduire le bruit généré sur la mesure RMN et améliorer la sensibilité.

Nous avons aussi travaillé sur une caractérisation avec des *pouch cells*, pour se rapprocher encore plus des conditions commerciales, avec la même géométrie d'électrode. Nous avons développé une cellule fonctionnelle, validée électrochimiquement. En ce qui concerne le montage RMN, nous avons fabriqué une bobine sur-mesure afin d'optimiser la sensibilité, et la problématique du couplage inductif entre la bobine du circuit RMN et la cellule électrochimique doit encore être résolue. Le fonctionnement des *pouch cells* dans la sonde RMN est insatisfaisant ; nous avons identifié le manque de pression comme le critère déterminant. Les modifications pour appliquer une pression externe sur la cellule sont en cours.

Enfin, nous avons élargi le champ des possibilités en déployant un dispositif de caractérisation *operando* à basse température. Ce dispositif, complètement opérationnel, permet des mesures à basses températures et est compatible avec les cellules RMN 3 électrodes et les *pouch cells.*

En parallèle de ces développements, nous avons optimisé le traitement des données pour une analyse efficace des mesures, notamment en incluant une correction de la ligne de base des spectres RMN et une analyse automatisée des aires, plus fine qu'une simple observation d'intensité des pics. Nous avons automatisé cette analyse pour une meilleure reproductibilité, grâce à un script MATLAB qui permet la corrélation des données électrochimiques et RMN.

Les mesures préliminaires ont permis de poser le cadre de l'étude et d'optimiser les paramètres d'acquisition. Ainsi, nous observons un dépôt de lithium métallique vers 270 ppm à température ambiante, qui se décale vers 285 ppm à 0°C accompagné d'un élargissement de raie, comme attendu par la loi de Korringa. Le lithium-7 étant quadripolaire, nous observons les transitions satellites lors des mesures en conditions statiques. En outre, nous avons observé lors des mesures préliminaires que les temps caractéristiques de relaxation longitudinale varient selon la nature du composé, ainsi le lithium métallique est de retour à l'équilibre en 750 ms alors que les stades de lithiation du graphite les plus avancés nécessitent plus de 25 s. Ces observations sont en accord avec la littérature.

La recherche de quantitativité pour tous les composés entrainerait une perte de résolution temporelle lors de la caractérisation par RMN *operando*. Nous avons choisi de favoriser la détection du dépôt de lithium et la résolution temporelle, au détriment de la mesure quantitative du graphite fortement lithié. Néanmoins, au cours de la lithiation, les temps de relaxation longitudinale varient et nous avons pu analyser qualitativement la variation de l'aire du signal correspondant avec le cyclage en termes de lithiation du graphite.

Les principaux résultats

Avant de faire le point sur les principaux résultats, rappelons les réactions pouvant entrer en compétition lors de la charge de l'électrode négative de graphite :

- L'insertion du lithium dans le graphite (réduction de Li_xC_6) ;
- La réduction d'ions lithium sous forme métallique en surface du graphite.

Rappelons également des sources de perte irréversible de capacité :

- La décomposition de l'électrolyte, réaction électrochimique irréversible qui forme des composés de SEI en surface du graphite et/ou du lithium métallique.
- La formation de lithium mort : par déconnexion physique de l'électrode ou par la passivation du dépôt métallique par formation d'une SEI isolante en surface ;
- L'isolation de graphite lithié par exfoliation.

La caractérisation par RMN *operando* sur les cellules complètes nous a permis d'établir les généralités suivantes sur le mécanisme de déposition et de dissolution du lithium métallique sur les cellules caractérisées :

- Nous détectons de manière précoce l'électrodéposition de lithium métallique dans la batterie : seule une perte en capacité nous aiguille vers une électrodéposition lors de l'analyse des données électrochimiques seules.
- Le phénomène d'électrodéposition est observé lors de charges rapides et à basse température.
- Le phénomène d'électrodissolution est systématiquement observé lors des décharges en présence d'un dépôt de lithium, parfois seulement partiellement.
- Le phénomène de croissance de dendrites a été observé lors de charges rapides à température ambiante (micro-courts-circuits observés, en corrélation avec la détection de métal par RMN).
- Une partie, au moins, du dépôt de lithium métallique semble être chimiquement disponible lors de longues périodes à circuit ouvert, mais sa réactivité semble dépendre des conditions

de dépôt (dendrites déposées par charge rapide à température ambiante et dépôt à basse température très réactives, contrairement à un dépôt par accélération du régime de charge à haut état de charge).

Nous pouvons faire des constatations plus spécifiques aux expériences menées. Il faudra améliorer les statistiques de ces résultats à l'avenir pour consolider les conclusions :

- Nous détectons par RMN un signal du lithium métallique avant l'apparition des micro-courts-circuits : le signal du lithium métallique a été détecté deux cycles en amont de la détection électrochimique des dendrites.
- Les micro-courts-circuits engendrent la dispersion des dendrites dans l'électrolyte, le lithium métallique étant très probablement consommé (perte totale du signal du métal en RMN).
- Le phénomène de dépôt de dendrites et de réaction chimique a été observées six fois consécutivement pour la même cellule, pour des conditions identiques (charge à 2C avec CV, OCV et décharge à D/2).
- Une accélération du régime de charge au cours d'une même étape de charge, à partir d'un état de charge avancé (SOC > 50%) établi à régime considéré lent, semble provoquer un dépôt majoritairement stable dans le temps, probablement sous forme de mousse poreuse en surface de l'électrode.
- Nous avons très probablement observé, après dépôt en période à circuit ouvert, la réinsertion de lithium dans le graphite à proximité. Ce phénomène a été observé après des expériences à basse température, mettant en lumière la limitation de la diffusion du lithium due aux basses températures.
- Le même phénomène a été observé pour les charges à haut régime de charge et démontre la limitation cinétique, semblant favoriser la croissance de dendrites lorsque combinée à des décharges trop rapides (bien que plus lentes que la charge).
- Nous avons observé du lithium mort lors de la combinaison d'expériences à basses températures et haut régime de charge. Le dépôt n'étant pas systématiquement dissout à l'issue de la décharge et un nouveau se formant lors de la charge suivante, nous supposons la présence de lithium mort sous forme de superposition de couches de lithium métallique, de SEI et de composés issus de réactions secondaires.

Les résultats se corrèlent avec les mécanismes décrits dans la littérature, avec l'avantage non négligeable d'être certain de la présence de lithium métallique, puisque directement détecté. En reproduisant ces expériences, la corrélation de la détection du dépôt avec les données électrochimiques nous permettra de définir les conditions plus précises d'apparition du dépôt.

Nous sommes néanmoins limités dans une certaine mesure pour la quantitativité des mesures et par la résolution temporelle, bien que nous puissions avoir un suivi qualitatif.

Perspectives : vers une étude statistique du dépôt de lithium métallique

En ce qui concerne les perspectives ouvertes par ces travaux, il serait bien entendu très intéressant, maintenant que le système est opérationnel, de modifier les différents paramètres composant la cellule afin d'observer l'impact sur le dépôt de lithium métallique. C'est-à-dire s'intéresser à tous les facteurs identifiés et recensés dans la littérature très fournie du mécanisme de dépôt de lithium métallique. De manière non exhaustive, il est possible de faire une étude sur les effets de la densité d'énergie des électrodes, sur l'effet de la nature des électrodes utilisées et de leur surface spécifique, sur l'effet de la nature de l'électrolyte et l'ajouts d'additifs, sur l'importance du type de séparateur et de sa nature.

Il serait également intéressant d'obtenir des informations quantitatives dans le système non seulement pour le lithium métallique, mais également pour le graphite et les SEI du graphite et du lithium métallique, notamment lors de la période à circuit ouvert après dépôt lors de la réinsertion chimique du lithium dans le graphite à proximité. Des essais ont été effectués pour être doublement quantitatifs pour le graphite et le lithium. Pour cela, l'idée est d'alterner un spectre quantitatif pour le graphite (délai de répétition long), et une série de spectres pour le lithium métallique (délai de répétition court). Les résultats sont prometteurs. Les informations sur l'électrode positive et son degré de lithiation, bien que beaucoup plus difficiles à obtenir, permettraient de mieux caractériser la source des pertes de capacités.

Il serait également pertinent d'utiliser la RMN *operando* afin d'arrêter la cellule dans un état bien déterminé (dépôt stable par exemple, plus ou moins important). La caractérisation par imagerie par résonance magnétique nucléaire *in situ* permettrait de localiser les effets de bord et d'observer éventuellement les microstructures. Également, nous pourrions utiliser la RMN *operando* pour déterminer un état de cellule intéressant, puis faire une étude *ex situ* sur les différents composés de la cellule, notamment par RMN en rotation à l'angle magique (*ex situ*), observation au microscope électronique à balayage ou encore caractérisation par diffraction aux rayons X. Tous les champs possibles restent ouverts.

Les travaux entrepris pour une caractérisation par RMN *operando* en température sont opérationnels pour la cellule Kel-F RMN, et mériteraient d'être poussés afin d'avoir une analyse robuste de l'effet de la limitation par diffusion sur le dépôt de lithium métallique. Couplée aux variations des paramètres de la cellule en elle-même, il sera possible d'avoir une étude complète de l'effet de la température sur les matériaux de batteries.

Le couplage de la caractérisation par RMN *operando* avec d'autres techniques pourrait également apporter une plus-value non négligeable. Les travaux amorcés pour la caractérisation RMN *operando* couplée à des mesures à 3 électrodes seraient un appui important dans la validation (ou non) de l'hypothèse initiale que le potentiel négatif de l'électrode négative correspond au début du dépôt de lithium métallique. Nous pourrions également multiplier les études de type électrochimique en variant les paramètres précédemment énoncés et éventuellement valider ou invalider certaines hypothèses de travail grâce aux observations RMN.

Pour finir, l'utilisation du montage expérimental n'est pas exclusivement réservée aux batteries et il sera possible d'élargir les études à tout dispositif électrique possédant 2 ou 3 connexions, dans la limite de la compatibilité avec la caractérisation RMN (champ magnétique intense, détection, sensibilité).

Annexe 1 : Les compléments d'information sur le traitement de données sous MATLAB

Annexe 1 : Les compléments d'information sur le traitement de données sous MATLAB

1. Les calculs de capacité sous MATLAB....323
2. La détermination de l'axe des temps RMN....324
3. La synchronisation des données et de l'échantillonnage....325
4. Les méthodes d'intégration numérique....326
5. Le calcul des aires absolues normalisées....327
6. La normalisation des spectres RMN....329
7. La concaténation de plusieurs fichiers....330
   7.1. Concaténation des fichiers électrochimiques....330
   7.2. Concaténation des expériences RMN....330

1. Les calculs de capacité sous MATLAB

Analyser ce qu'il se passe en fonction du temps est intéressant, cependant la notion de charge pour les batteries l'est également, notamment pour savoir s'il y a surlithiation ou le stade de la lithiation du graphite. C'est pourquoi, nous calculons également la capacité surfacique du graphite, pour effectuer à terme les corrélations.

Nous savons que la charge est le produit du temps par l'intensité du courant. Néanmoins, le galvanostat enregistre la différence de charge (dq) entre deux points de temps.

Afin d'avoir un axe croissant, nous faisons la somme cumulative des valeurs absolues des différences de charge entre deux points de temps ($sumabsdq$).

$$sumabsdq(i) = sumabsdq(i-1) + abs(dq(i))$$

Nous avons alors un vecteur des capacités absolues en ampères-heures.

Afin de pouvoir comparer avec les valeurs constructeur, il faut passer en charge par unité de surface ou massique. Pour convertir en capacité surfacique, nous divisons la charge (Q) par la surface du graphite de notre échantillon. Or nous avons vu antérieurement (cf. Chapitre 3. Paragraphe 2.1) que malgré une surface attendue de 5 mm, le graphite a tendance à s'effriter sur les bords. Ayant la masse (m_{gph}) comme présentée dans le Chapitre 1. Paragraphe 3.1.2, nous utilisons la donnée constructeur de la densité surfacique ($\rho_{Cons,S}$, cf. Chapitre 3. Paragraphe 2.1) pour avoir la surface d'échantillon (S_{Gph}).

Pour rappel, avec m_{Gph} en grammes et S_{Gph} en centimètre-carré :

$$S_{Gph} = \frac{m_{Gph}}{\rho_{(Cons,Gph,S)}} = \frac{m_{Gph}}{11{,}67 \cdot 10^{-3}}$$

Nous avons alors l'expression de la capacité expérimentale surfacique suivante :

$$C_{Cons,Gph,S} = \frac{Q_{exp}}{S_{Gph}}$$

Soit, dans le cas de la somme cumulative :

$$absQ_{exp,Gph,S}(i) = \frac{sumabsdq(i)}{S_{Gph}}$$

2. La détermination de l'axe des temps RMN

Topspin ne sauve pas la dimension temporelle, seulement le numéro du spectre. Il faut donc recalculer l'axe temporel $\mathbf{t_{RMN}}$ correspondant au numéro de spectre : déterminer la date de début (StartDateNMR) et l'échantillonnage temporel ($duration_{1spectrum}$).

$$t_{RMN}(i) = StardateNMR + i * duration_{1spectrum}$$

L'échantillonnage temporel est déterminé grâce aux paramètres d'acquisition, comme dans le paragraphe 5. 2. 1. Ces paramètres pourraient être notés et entrés à la main, mais par souci de limitation des erreurs et de précision, nous avons choisi d'automatiser leur détermination.

Ainsi, le script recherche les paramètres d12, d1, NS, aq, de et p1 dans les fichiers de paramètres de l'expérience et calcule l'échantillonnage ($duration_{1spectrum}$).

La date de début n'est pas sauvée non plus par Topspin. Nous avons choisi de lire automatiquement (fonction système) la date de création des fichiers de données brutes, qui correspondent à la date de fin de l'expérience ($EnddateNMR$). Connaissant la durée d'acquisition d'une tranche ($duration_{1spectrum}$) et le nombre de tranches ($Td1$), le script remonte à la date de début d'acquisition (StartdateNMR).

$$\boldsymbol{StartdateNMR = EnddateNMR - Td1 \times duration_{1spectrum}}$$

3. La synchronisation des données et de l'échantillonnage

Le fichier électrochimique en notre possession est un fichier texte comportant la date et l'heure exacte du lancement de l'acquisition des données électrochimiques. Nous extrayons cette information, appelée **StartdateEC**.

En ce qui concerne le fichier RMN, la date de fin y est enregistrée. Grâce aux paramètres d'acquisition et à la séquence utilisée, nous faisons recalculer la durée d'expérience pour remonter à la date et l'heure de début d'acquisition des données RMN, appelée **StartdateNMR**.

Dans la majorité des cas, il y a un écart entre le début des données d'électrochimie et celui des données RMN. En effet, l'acquisition des caractéristiques électrochimiques est généralement lancée, en circuit ouvert, le temps de faire des mesures RMN préliminaires. Puis, l'expérience de RMN *operando* à proprement parler est lancée : application d'un courant pour la charge et lancement de l'acquisition du premier spectre RMN.

Il faut donc calculer un temps de latence (**lagtime**) entre les dates de début de chaque fichier :

$$\boldsymbol{lagtime = StartdateNMR - StardateEC + TimeError}$$

La variable **TimeError** permet d'ajuster la différence due aux décalages des horloges des deux ordinateurs contrôlant l'un le cyclage, l'autre la RMN (Figure 1).

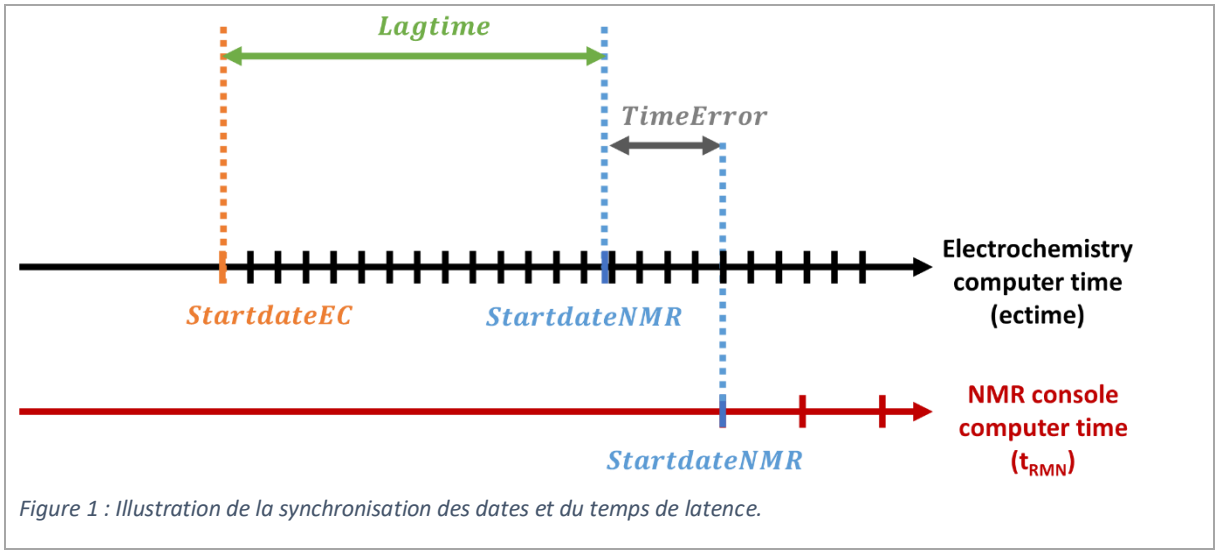


Figure 1 : Illustration de la synchronisation des dates et du temps de latence.

Le calcul de ce temps de latence (lagtime), permet de recaler l'axe temporel RMN par rapport à l'axe temporel électrochimique (ectime) (Figure 220).

$$\boldsymbol{t_{RMNcorr} = t_{RMN} + lagtime}$$

4. Les méthodes d'intégration numérique

En intégration numérique, il existe plusieurs méthodes, d'ordre et de précision différents pour déterminer l'aire F d'une fonction f entre deux points x_1 et x_2 :

- La **méthode des rectangles** (à gauche ou à droite) (Figure 2) : la méthode la plus simple permettant d'intégrer avec des rectangles (ordre 0). Soit au point d'interpolation x_1 :

$$F_{rect}(f) = (x_2 - x_1) \cdot f(x_1)$$

- La **méthode du point milieu** (Figure 3) : basée sur la méthode des rectangles, elle est plus précise que cette dernière, prenant le milieu d'un intervalle (ordre 1). Soit au point d'interpolation $\frac{x_1+x_2}{2}$:

$$F_{pm}(f) = (x_2 - x_1) \cdot f\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right)$$

- La **méthode des trapèzes** (Figure 4) : cette méthode permet d'intégrer avec des trapèzes entre deux points d'une courbe (ordre 1). Soit entre les points d'interpolation x_1 et x_2 :

$$F_{trap}(f) = \frac{x_2 - x_1}{2} \cdot [f(x_1) + f(x_2)]$$

- La **méthode de Simpson :** la méthode est encore plus précise que celle des trapèzes, remplaçant le segment entre deux points de la courbe par un polynôme de degré 2 (ordre 3). Soit sur l'intervalle $[x_1\ x_2]$:

$$F_{Sim}(f) = \frac{x_2 - x_1}{6} \cdot \left[f(x_1) + 4 \cdot f\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right) + f(x_2)\right]$$

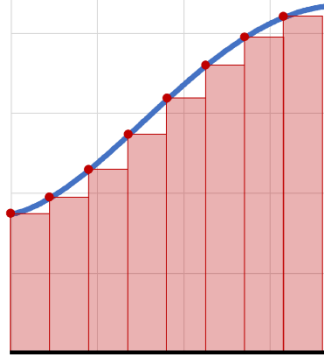


Figure 2 : Méthode des rectangles à gauche.

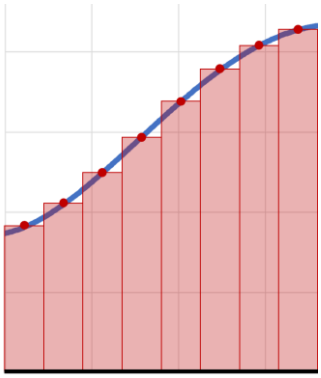


Figure 3 : Méthode du point milieu.

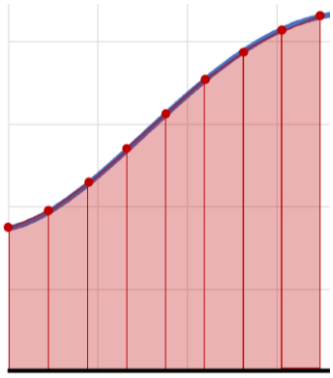


Figure 4 : Méthode des trapèzes.

5. Le calcul des aires absolues normalisées

Nous appelons aires absolues normalisées (Figure 6) les aires absolues (Figure 5) décrites plus tôt (cf. Chapitre 5. Paragraphe 5.3.4) normalisées par la plus grande valeur d'aire totale sur la série de spectres (maxspect), nous permettant de fixer l'aire maximale totale à 1 pour le spectre le plus intense. Nous calculons ainsi l'aire absolue normalisée totale (AreaTotnorm), l'aire absolue normalisée du lithium métallique (AreaLinorm) et l'aire absolue normalisée des autres constituants (AreaOCnorm). Nous pouvons alors en déduire l'aire de la somme des deux zones d'intégration (SumLiOCnorm) et l'aire absolue résiduelle normalisée (AreaResnorm).

Soit pour chaque spectre $i \in [1: Td1]$:

$$maxspect = \max(AreaTot(t))$$
pour $t \in [tax(début)\ \ tax(fin)]$

$$AreaOC_{norm}(i) = \frac{AreaOC(i)}{maxspect}$$

$$AreaTot_{norm}(i) = \frac{AreaTot(i)}{maxpect}$$

$$SumLiOC_{norm}(i) = \frac{SumLiOC(i)}{maxspect}$$

$$AreaLi_{norm}(i) = \frac{AreaLi(i)}{maxpect}$$

$$AreaRes_{norm}(i) = \frac{AreaRes(i)}{maxspect}$$

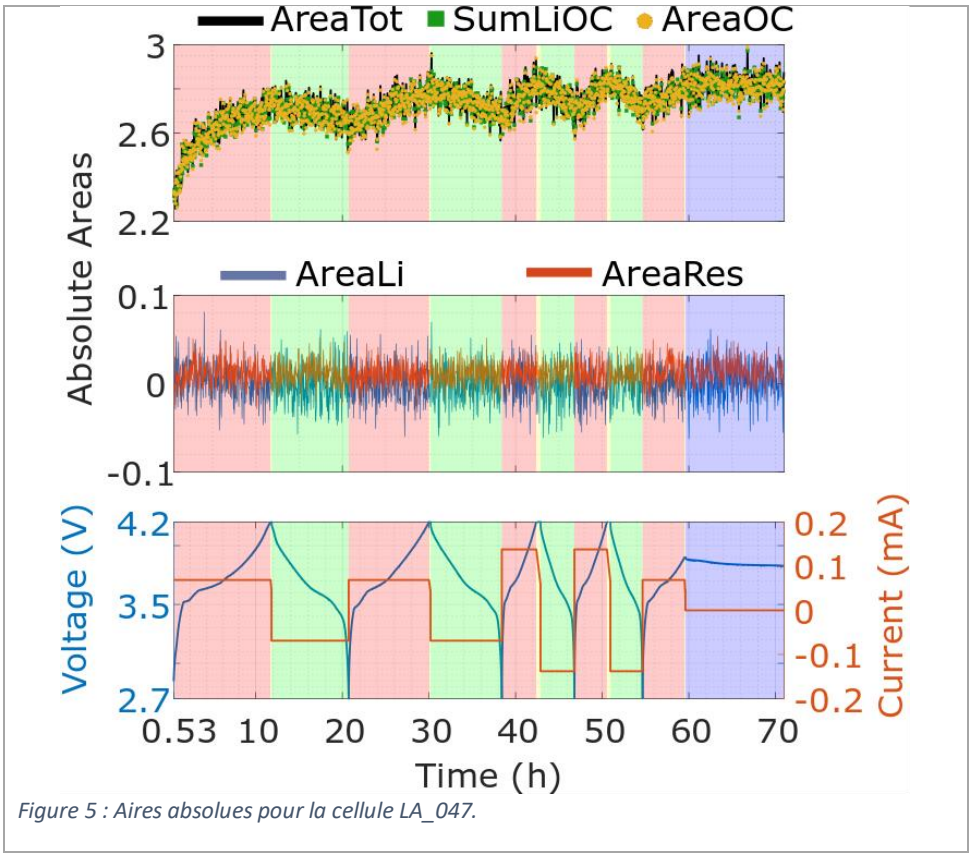


Figure 5 : Aires absolues pour la cellule LA_047.

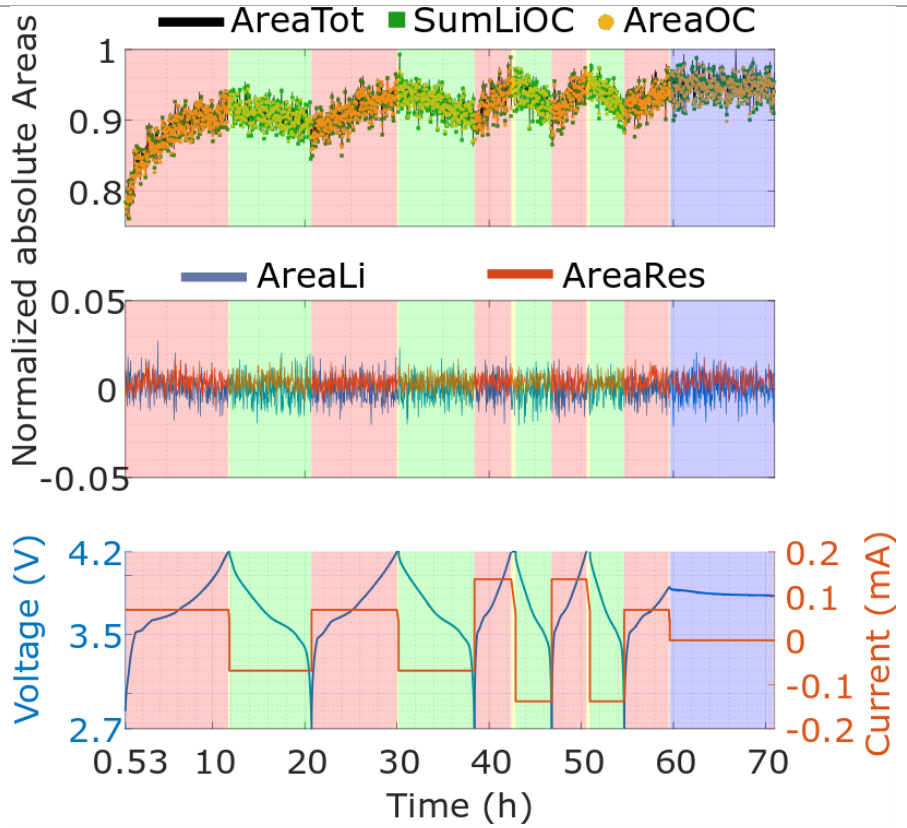


Figure 6 : Aires absolues normalisées par maxspect ($max(AreaTot)$) pour la cellule LA_047.

6. La normalisation des spectres RMN

Les intensités des spectres RMN sont sauvées par Topspin sous forme de grands nombres entiers, de l'ordre de 10^6. Nous faisons une normalisation pour manipuler des nombres plus petits, mais surtout pour pouvoir comparer d'une expérience à l'autre les cellules, le maximum n'étant jamais le même.

Après correction de la ligne de base de toutes les tranches, nous effectuons la normalisation de tous les spectres par une seule et même constante. Cette constante est déterminée comme le maximum des intensités sur tous les spectres, soit l'intensité maximale d'un point donné (m,n) de la matrice (**maxspect**). Nous obtenons une nouvelle matrice $\mathbf{spect}_{norm}$ dont les intensités sont comprises entre 0 et 1 (Figure 7).

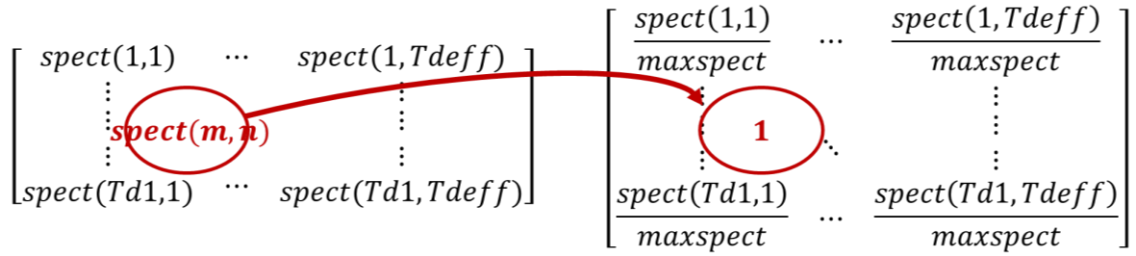


Figure 7 : Illustration de la normalisation de la matrice de données RMN, avec $spect(m,n) = maxspect$.

7. La concaténation de plusieurs fichiers

7.1. Concaténation des fichiers électrochimiques

Tant que l'exportation des fichiers via EC-LAB® est rigoureusement faite de la même façon, la concaténation des colonnes de plusieurs fichiers est facile dans MATLAB®.

Nous concaténons donc tous les fichiers pour une même cellule, afin d'avoir son cyclage complet dans une seule matrice. Il faut cependant bien prendre en compte les temps de latence entre les fichiers, facilement implémentable grâce aux dates initiales de chaque fichier et à la durée d'acquisition.

Un point de vigilance est à apporter lors de l'utilisation des triggers. Pour rappel (cf. Chapitre 3. Paragraphe 5.5), les triggers permettent au galvanostat et à la console RMN de communiquer et de se synchroniser. Cela permet notamment de lancer une acquisition RMN à un moment précis du cyclage électrochimique.

Pour se faire, nous programmes séquentiellement les cycles d'électrochimie, entrecoupés de séquences « trigger », pour envoyer le signal déclencheur à la RMN. Le cyclage complet est alors subdivisé en plusieurs fichiers, selon les consignes données au logiciel. La manière d'enregistrer ce type de fichier par le logiciel EC-LAB® est légèrement différente. Les temps initiaux de chaque fichier ne sont pas systématiquement nuls, ce qui est à prendre en compte dans la concaténation des matrices.

7.2. Concaténation des expériences RMN

De même pour les données RMN, nous essayons au maximum de concaténer les données dans un même traitement en prenant bien soin d'utiliser des paramètres cohérents lors du traitement des spectres sur Topspin®. Cependant, ce n'est pas systématique faisable selon les paramètres d'acquisition utilisés.

Tout d'abord, nous ne pourrons pas concaténer correctement les spectres si la fréquence d'excitation est différente entre les fichiers, les bornes supérieure et inférieure des axes des fréquences étant différents.

En ce qui concerne le pré-traitement, il nous faudra utiliser les mêmes nombres de points effectifs et de taille de spectre, sinon nous obtiendrons des matrices de taille différentes, incompatibles pour le traitement numérique.

Le traitement de données de Topspin® utilise des calculs en virgule flottante à double-précision mais les stocke comme des nombres entiers sous format 32-bit. Lors de la conversion entre ces deux formats, les intensités sont multipliées par un facteur de 2 afin que le maximum soit compris entre 2^{28} et 2^{29}. L'exposant de ce facteur est alors sauvegardé dans les paramètres de traitement sous l'appellation « NC_PROC ».

Ainsi, « NC_PROC = -6 » signifie que les intensités ont été multipliées par un facteur 2^6. Inversement, « NC_PROC = 4 » signifie que les intensités ont été divisées par un facteur 2^4.

Quoi qu'il en soit, pour concaténer des sets de données lorsque nécessaire, nous vérifions la valeur de ces facteurs de mise à l'échelle. S'ils ne sont pas identiques, nous effectuons une correction numérique afin que le maximum du dernier spectre du premier set de données corresponde au maximum du 1^{er} spectre du set suivant. Nous nous autorisons à effectuer cette correction, puisque nos expériences sont lancées avec peu d'écart temporel et avec les mêmes paramètres d'acquisition. Le signal de l'électrolyte étant le maximum du spectre et toujours saturé, il sert de référence pour les intensités.

Annexe 2 : Les cellules au traitement en cours de finalisation

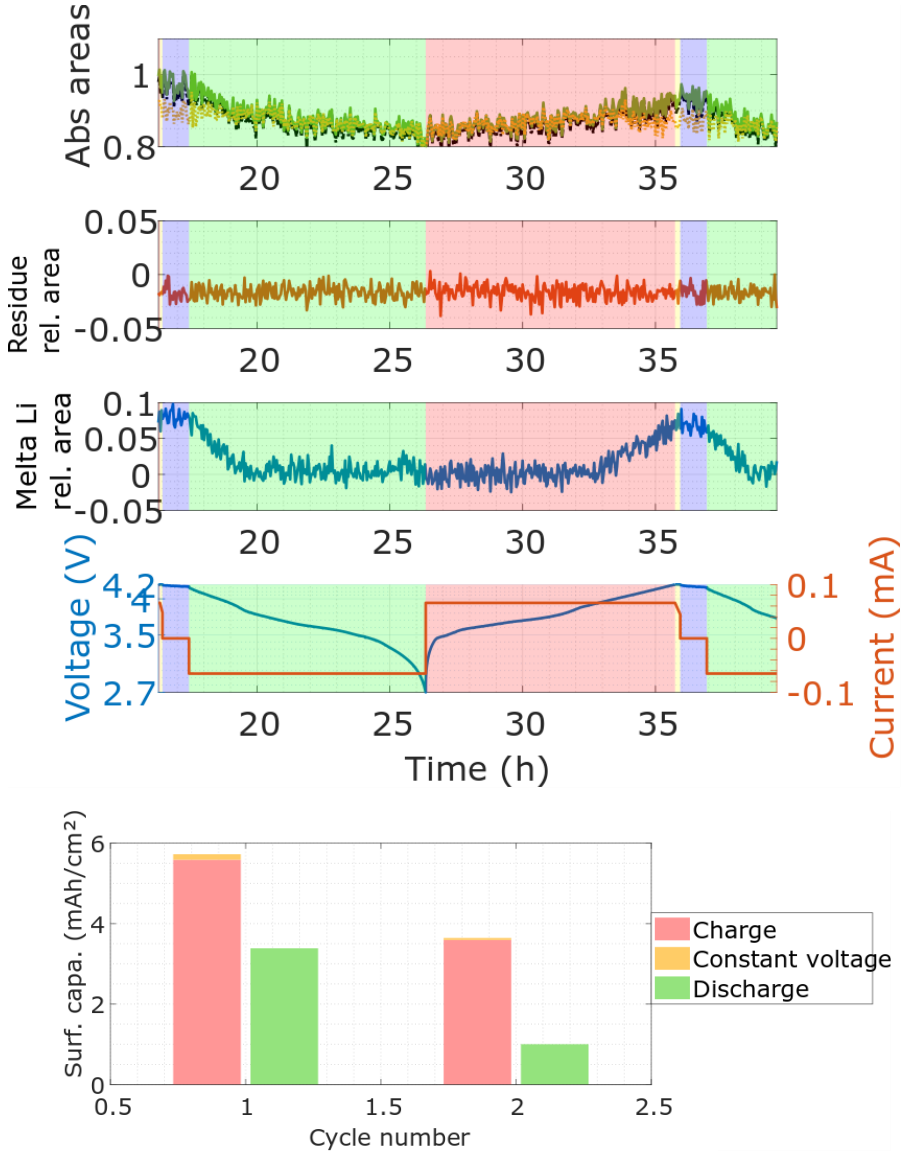
Annexe 2 : Les cellules au traitement en cours de finalisation

1. Dépôt pendant la formation 335
1. 1. La cellule LA_049 : début RMN *operando* fin de charge 1 (C/10) 335
1. 2. La cellule LA_107 : début RMN à t=0 (état initial non cyclé) 336
2. Dépôt à 0°C 337
2. 1. La cellule La_262 337
2. 2. La cellule LA_263 338
3. Un exemple de cellule défectueuse : la cellule LA_088 339

1. Dépôt pendant la formation

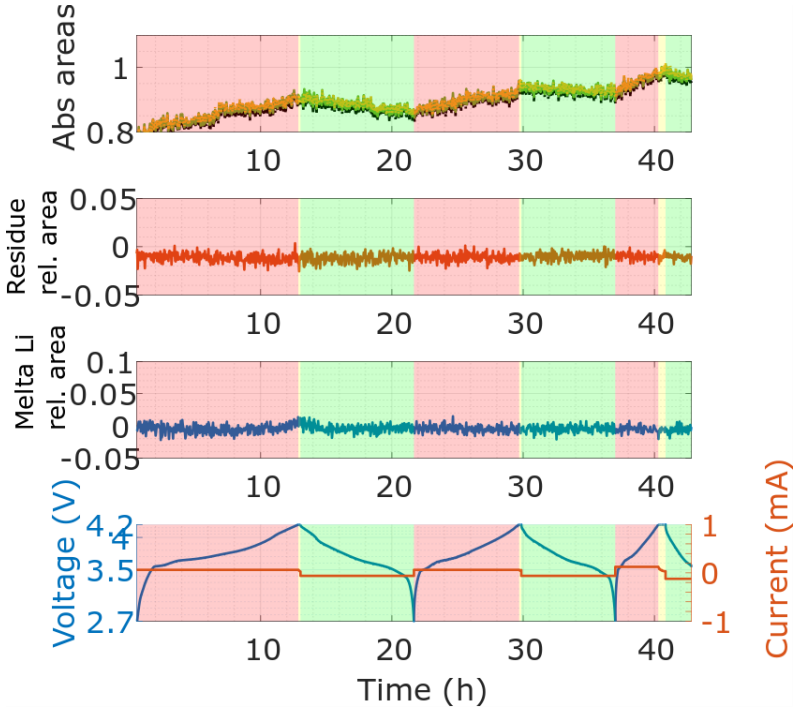
1. 1. La cellule LA_049 : début RMN *operando* fin de charge 1 (C/10)

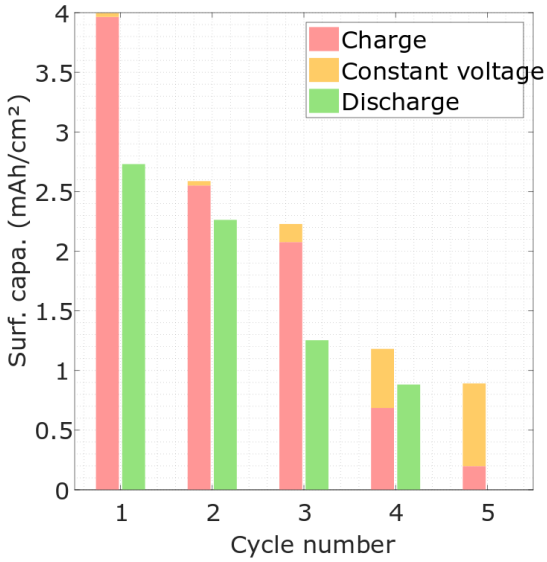
- Mécanismes observés par RMN : électrodéposition, électrodissolution



1. 2. La cellule LA_107 : début RMN à t=0 (état initial non cyclé)

- Mécanismes observés par RMN : électrodéposition, électrodissolution

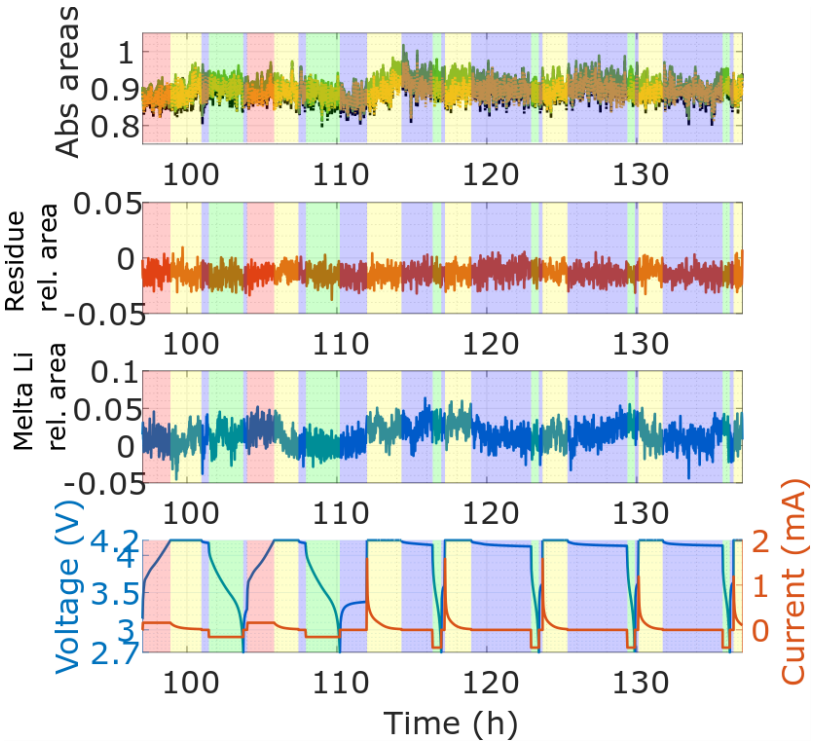


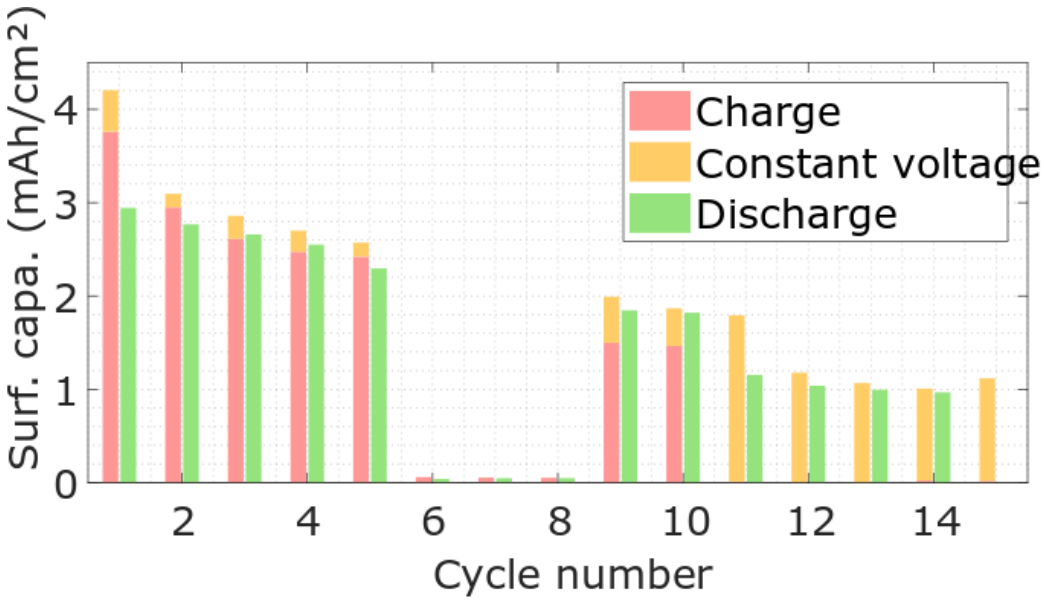


2. Dépôt à 0°C

2. 1. La cellule La_262

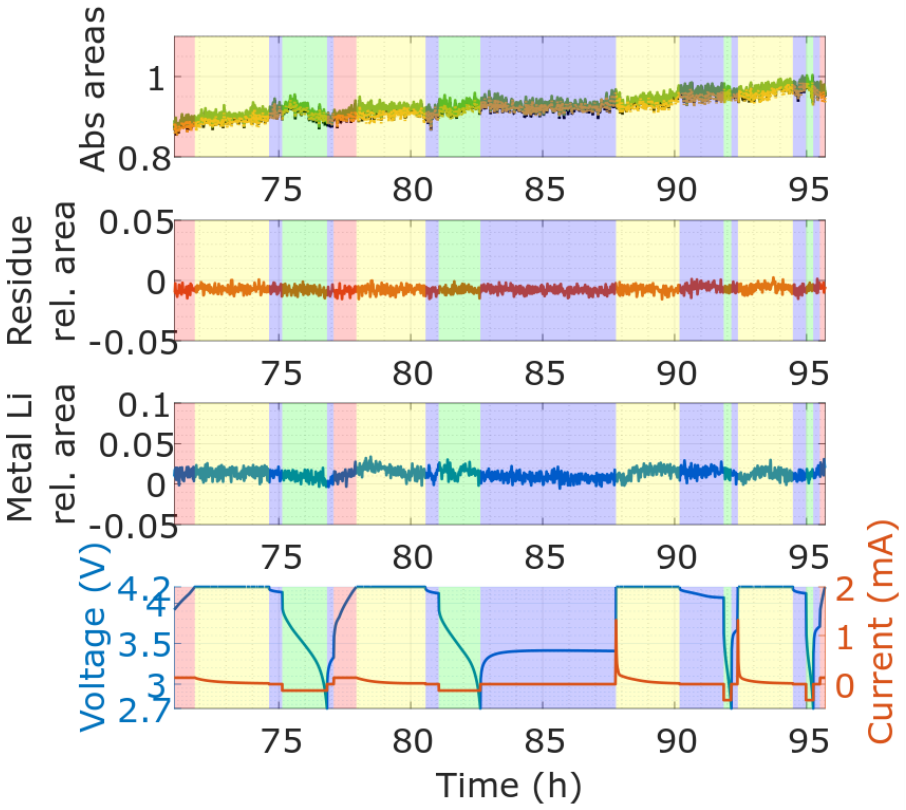
- Caractérisation RMN à 0°C
- Début RMN *operando* à la charge 6, jusqu'à la charge 12
- Mécanismes observés par RMN : électrodéposition, électrodissolution, réaction chimique pendant l'OCV (?)

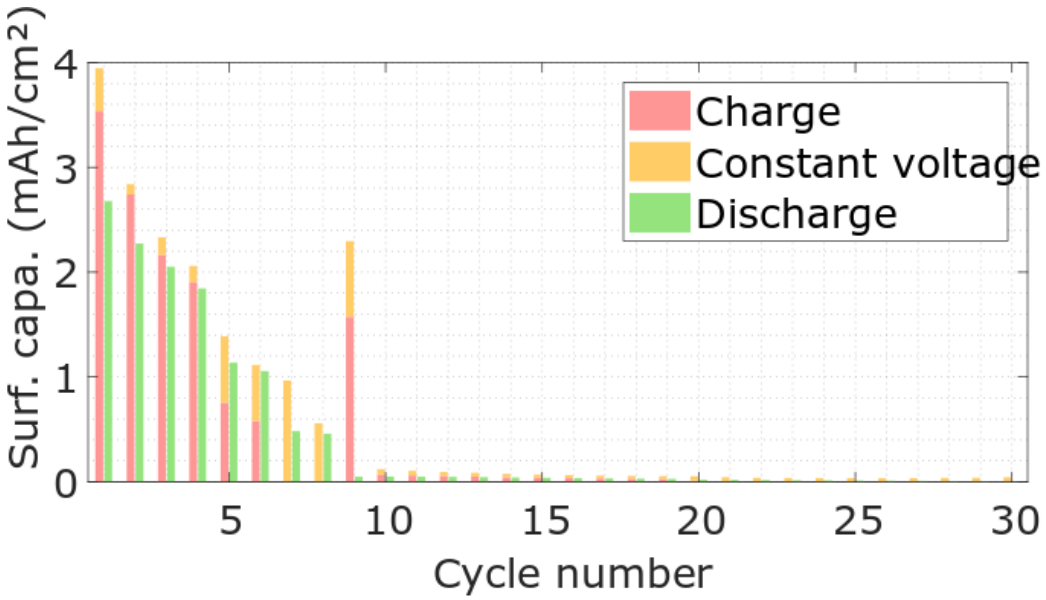




2. 2. La cellule LA_263

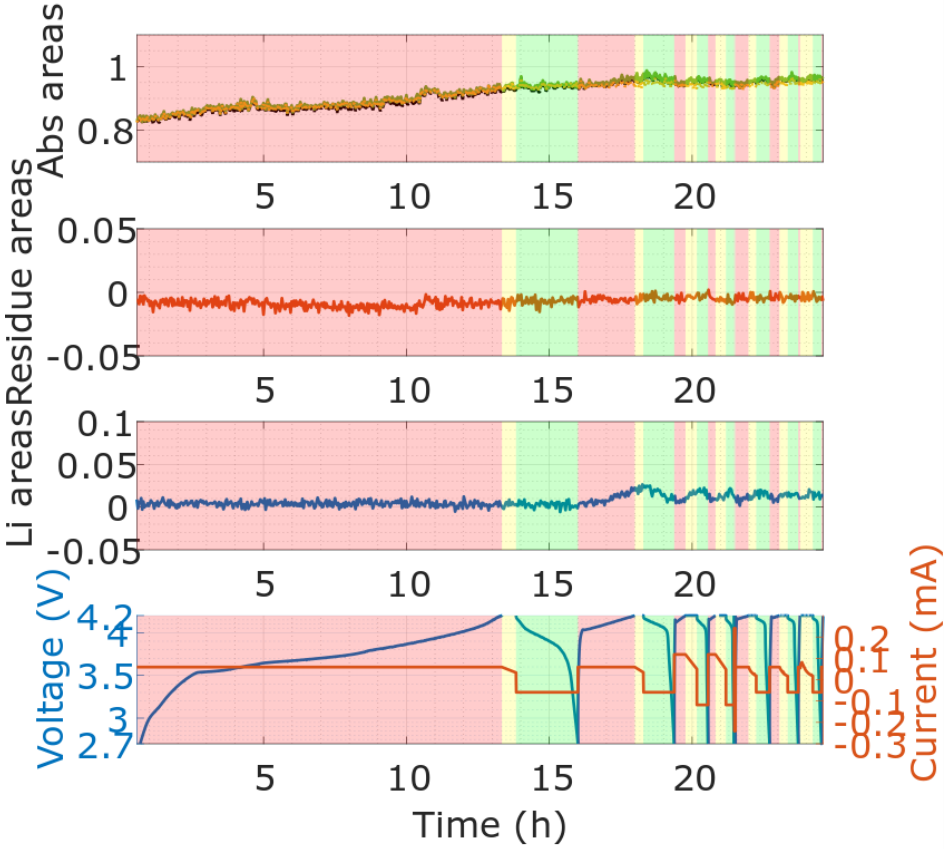
- Caractérisation RMN à 0°C
- Début RMN *operando* à la charge 5, jusqu'à la charge 9
- Ensuite, 11 cycles C/10 et 11 cycles C/5
- Mécanismes observés par RMN : électrodéposition

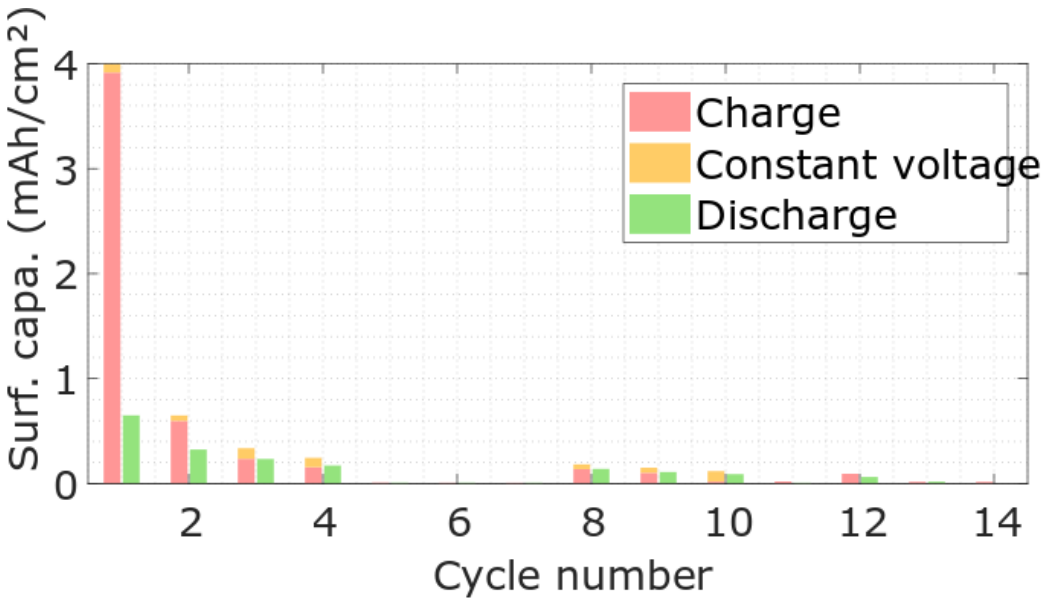




3. Un exemple de cellule défectueuse : la cellule LA_088

- Cyclage à régime lent (formation) puis C/10
- Mécanismes observés par RMN : électrodéposition, électrodissolution, lithium mort





Ludivine AFONSO DE ARAUJO

Etude du mécanisme de dépôt de lithium par Résonance Magnétique Nucléaire *operando* pour optimisation de la charge rapide des batteries Li-ion

Résumé :

A l'origine du Prix Nobel de la chimie 2019, les batteries Li-ion sont aujourd'hui omniprésentes. La réduction de leur temps de charge est un des verrous technologiques qui freine la généralisation de l'électrification des transports.

Cette thèse s'intéresse au dépôt de lithium métallique sur l'électrode négative (graphite), phénomène dégradant lié à la charge rapide et/ou à la charge à basse température. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) *operando* fournit le spectre RMN du ^{7}Li d'une batterie Li-ion complète en temps réel pendant son fonctionnement et permet de détecter l'apparition du lithium métallique plus rapidement qu'avec les méthodes électrochimiques.

La sensibilité de la technique est un point clé pour détecter le lithium métallique dès son apparition. La première partie de cette étude concerne l'optimisation du montage expérimental pour atténuer le bruit électrique généré par le cyclage sur les spectres RMN. En parallèle, nous avons optimisé le montage et développé un prototype de cellule à trois électrodes pour suivre le potentiel de l'électrode négative au cours du cyclage et le relier à un éventuel dépôt de lithium, ainsi qu'un montage de « *pouch cell* » qui permettra de descendre à des températures atteignant -30°C.

Dans une deuxième partie, nous avons mis en place un protocole de traitement des données (synchronisation avec les données électrochimiques, traitement de la ligne de base, intégration du signal, lissage) qui permet de suivre efficacement l'évolution de la quantité de lithium métallique déposé. Enfin, pour une batterie assemblée avec des électrodes commerciales NMC et graphite, nous étudions le dépôt de lithium métallique, sa stabilité chimique, son (électro)dissolution et nous caractérisons l'effet de la surlithiation pour différents régimes de charge, la surcharge et l'effet d'une baisse de température.

Mots clés : Lithium plating ; RMN ; *operando* ; batterie Li-ion, spectroscopie.

Operando Nuclear Magnetic Resonance study of the lithium plating mechanism for the optimization of Li-ion battery quick charge

Abstract:

As recognized by the 2019 Nobel Prize of chemistry, the Li-ion battery technology is nowadays ubiquitous. One of its technological limitations for the generalization of transport electrification is the reduction of the charging time.

This thesis focuses on metal lithium plating on the negative electrode (graphite), a degrading mechanism related to quick charge and/or charge at low temperature. We use *operando* Nuclear Magnetic Resonance (NMR) to detect it at an earlier stage than with electrochemical techniques: ^{7}Li NMR spectra of a Li-ion functioning full cell are measured in real time.

NMR sensitivity is a key point for early detection of metallic lithium. The first part of this study involves the optimization of the experimental setup to attenuate the electric noise generated by cycling on the NMR spectra. Concomitantly the setup was modified, and a three-electrode cell prototype was designed to correlate the negative electrode potential to the onset of metallic lithium deposition. Moreover, a pouch cell setup was developed to achieve low temperature experiments, down to -30°C.

In a second part, the protocol for data treatment (synchronization with electrochemical data, baseline treatment, signal integration, smoothing) was optimized to achieve the detection of plated lithium. Finally, the metallic lithium deposit, its chemical stability, its (electro)stripping was characterized in a battery assembled with commercial NMC and graphite electrodes. The effect of overlithiation for several charging rates, the effect of overcharge and the effect of low temperature were also all studied in a model Li-ion battery.

Keywords: Lithium plating ; NMR ; *operando* ; Li-ion batteries ; spectroscopy.

GROUPE RENAULT

CNRS-CEMHTI – UPR3079
1D Avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans Cedex 2

Cemhti