

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL : MATIÈRE, MOLÉCULES, MATÉRIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2014

Vieillessement d'accumulateurs aux ions lithium :
influence des conditions d'utilisation
et scénarios de dégradation

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Science des matériaux
Spécialité : Chimie du solide

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Rémi CASTAING

Le 21 octobre 2014, devant le jury ci-dessous

Président	Guy OUVRARD, Professeur à l'Université de Nantes
Rapporteurs	Laurence CROGUENNEC, Directrice de Recherche à l'ICMCB-CNRS Sylvain FRANGER, Professeur à l'Université Paris Sud
Examineurs	Yvan REYNIER, Docteur-Ingénieur au CEA Grenoble (LITEN/DEHT/SRGE/LRA) Jean-Christophe HOUDBERT, Ingénieur à STMicroelectronics Tours SAS Philippe MOREAU, Maître de Conférences à l'Université de Nantes Nicolas DUPRÉ, Chargé de Recherche à l'IMN-CNRS Donald SCHLEICH, Professeur à l'Université de Nantes

Directeur de thèse : D^r Philippe MOREAU

Co-directeur de thèse : P^r Donald SCHLEICH

Co-encadrant de thèse : D^r Nicolas DUPRÉ

Université de Nantes, Faculté des sciences et des techniques
École doctorale 3MPL : Matière, molécules et matériaux en Pays de la Loire

Thèse de doctorat

Vieillessement d'accumulateurs aux ions lithium

**Influence des conditions d'utilisation et scénarios de
dégradation**

Rémi CASTAING

21 octobre 2014

Encadrement de la thèse :
Philippe MOREAU, Nicolas DUPRÉ et Donald SCHLEICH
Institut des matériaux Jean Rouxel, Nantes

Je remercie toutes ceux qui ont contribué à ce travail :
mes collègues de l'IMN, la Région Pays-de-la-Loire
ainsi que le CEA-Liten de Grenoble.
Un grand merci à mes encadrants pour leur
accompagnement de trois années.
Enfin, je dédie cette thèse à mes proches.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
1. Les problèmes de vieillissement des matériaux d'électrode	3
1.1. Vers une électrification générale des moyens de transport	4
1.1.1. L'accumulateur aux ions lithium	6
1.1.2. L'intégration de l'accumulateur dans un véhicule	10
1.1.3. Les matériaux qui répondent à ces critères	11
1.2. Effets du vieillissement des accumulateurs	13
1.2.1. Phénomènes à l'interface électrode-électrolyte	15
1.2.2. Dégradation de structure du matériau actif	20
1.2.3. Dégradations à l'échelle de l'électrode composite	23
1.2.4. Phénomènes d'interaction entre les deux électrodes	24
1.3. Conclusion : schéma global de vieillissement	28
2. Mise en place du protocole de vieillissement	31
2.1. Le vieillissement des batteries : état de l'art	32
2.1.1. Modélisation des sollicitations	33
2.1.2. Mesure des performances	37
2.2. Élaboration de la procédure de vieillissement	40
2.2.1. Fabrication de la cellule en boîte à gants	40
2.2.2. Test périodique de référence	42
2.2.3. Application des sollicitations	44
2.3. Précautions pour un protocole fiable	45
2.3.1. Choix de la configuration de la cellule	45
2.3.2. Reproductibilité du montage des cellules	48
2.4. Application du protocole à l'échelle industrielle	53

Table des matières

2.5.	Conclusion : élaboration et intérêt du protocole de vieillissement	54
3.	Analyse statistique des performances au cours du vieillissement	57
3.1.	Conception du plan d'expériences	58
3.2.	Évolution des performances au cours du vieillissement	61
3.2.1.	Analyse de l'évolution des performances	64
3.2.2.	Effet qualitatif des facteurs	71
3.3.	Influence des conditions de cyclage sur le maintien des performances	75
3.3.1.	Choix de critères de maintien des performances	76
3.3.2.	Influence des conditions de cyclage sur ces critères	80
3.4.	Conclusion : interprétations sur les mécanismes de dégradation	85
4.	Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement	87
4.1.	Analyse des dégradations à l'échelle de l'électrode et du matériau actif	88
4.1.1.	Performances électrochimiques de l'électrode vieillie	89
4.1.2.	Analyse structurale du matériau actif	90
4.2.	Modèle de déséquilibre des électrodes	101
4.2.1.	Mesure de stœchiométrie en lithium dans le matériau actif	101
4.2.2.	Modélisation du déséquilibre des électrodes	104
4.3.	Analyse quantitative de l'interface électrode-électrolyte	109
4.3.1.	Présentation de la méthode d'analyse	111
4.3.2.	Caractérisation et scénario de formation des interphases	115
4.4.	Conclusion : scénario de dégradation	123
	Conclusion	125
	A. Boîte à outils statistiques	127
A.1.	Calcul d'erreur avec la loi de Student	128
A.2.	Test de Student	128
A.3.	Analyse de variance	129
	B. Procédures techniques	131
B.1.	Microscopie électronique en transmission	132
B.2.	Diffraction des rayons X	132
B.3.	Résonance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique	132
	Bibliographie	135

TABLE DES FIGURES

1.1.	Architecture d'une électrode composite	7
1.2.	Décharge et charge d'un accumulateur aux ions Li^+	8
1.3.	Évolution de la tension pendant la décharge et la charge d'un accumulateur aux ions Li^+	9
1.4.	Évolution du potentiel pour les matériaux actifs $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, LiFePO_4 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	12
1.5.	Variation de volume de la particule de matériau actif et dégrada- tions associées.	21
1.6.	Effet des dégradations microscopiques à l'échelle de l'électrode composite	25
1.7.	Modèle de déséquilibre électrochimique des électrodes	27
1.8.	Bilan du vieillissement dans les accumulateurs aux ions Li^+	29
2.1.	Schémas généraux des protocoles de vieillissement.	33
2.2.	Modélisation de deux profils de conduite en véhicule hybride électrique	35
2.3.	Profil de conduite FUDS et profil de puissance demandée à la batterie associé	36
2.4.	Effet du maintien de la tension en fin de charge sur une cellule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$	38
2.5.	Vue éclatée de la cellule <i>Swagelok</i> utilisée.	41
2.6.	Caractéristique courant-tension obtenue par test de référence sur une cellule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	43
2.7.	Comparaison des performances des accumulateurs $\text{Li} \text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$	46

Table des figures

2.8.	Évolution de la résistance interne en fonction du temps en vieillissement galvanostatique, pour des demi-cellules et des cellules complètes avec une électrode positive de LiFePO_4 .	47
2.9.	Niveaux des trois facteurs pour l'analyse de reproductibilité du montage.	49
2.10.	Résistance initiale en fonction des facteurs de l'analyse de reproductibilité du montage	51
2.11.	Validation de la technique créée pour l'appareil <i>OrigaStat</i> sur un accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$	55
3.1.	Schéma du principe des plans d'expériences	59
3.2.	Plan d'expériences	62
3.3.	Évolution de la capacité des accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	63
3.4.	Évolution de l'état de santé de cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$ selon le profil de sollicitation	65
3.5.	Évolutions de l'état de santé et de l'état de résistance de cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	66
3.6.	Évolutions des courbes tension-charge et charge différentielle-tension de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	67
3.7.	Comparaison des performances de l'électrolyte provenant de deux sources	71
3.8.	Évolution de l'état de santé et de l'état de résistance selon le mode de sollicitation	73
3.9.	Évolution de l'état de santé des accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ selon l'intensité du courant	74
3.10.	Évolution de l'état de santé et de l'état de résistance de cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$ selon le temps de séchage des électrodes	75
3.11.	Exemple de comparaison de modèles mathématiques pour l'évolution de la capacité en fonction de la charge cumulée	77
3.12.	Histogramme des résidus de modélisation sur l'ensemble des courbes de vieillissement de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$	78
3.13.	Erreur d'estimation du critère t^{80} en fonction de l'avancement dans le vieillissement	81
3.14.	Principe de l'étude statistique : influence des facteurs expérimentaux sur les critères de fin de vie	81
4.1.	Capacité et potentiel d'oxydo-réduction des électrodes vieilles en demi-cellules	91

4.2.	Images de microscopie électronique en transmission de l'électrode LiFePO_4	92
4.3.	Images de microscopie électronique en transmission de l'électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	93
4.4.	Images de microscopie électronique en transmission de l'électrode $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	94
4.5.	Diffractogrammes aux rayons X de l'électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	96
4.6.	Diffractogrammes aux rayons X de l'électrode LiFePO_4	97
4.7.	Diffractogrammes aux rayons X de l'électrode $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	97
4.8.	Paramètres cristallographiques des électrodes après affinement Rietveld	98
4.9.	Exemples d'affinements Rietveld des électrodes	99
4.10.	Taille moyenne de cristallites en fonction du régime moyen de la sollicitation	100
4.11.	Évolution des pertes réversible, irréversible et totale d'électrons au repos	102
4.12.	Cyclage en demi-cellule d'une électrode LiFePO_4 avec un défaut de lithiation	102
4.13.	Capacité résiduelle des électrodes vieilles en demi-cellules	103
4.14.	État de santé d'accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$ après vieillissement en fonction de la stœchiométrie en lithium dans l'électrode positive	105
4.15.	Modèle de déséquilibre d'électrodes dans le système électrochimique $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$	107
4.16.	Modèle de déséquilibre d'électrodes dans le système électrochimique $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	108
4.17.	Spectres de résonance magnétique nucléaire du ^7Li sur LiFePO_4	112
4.18.	Spectres de résonance magnétique nucléaire du ^{19}F sur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et LiFePO_4	114
4.19.	Étalonnage des spectres de résonance magnétique nucléaire du noyau ^7Li	116
4.20.	Étalonnage des spectres de résonance magnétique nucléaire du noyau ^{19}F	116
4.21.	Quantification d'espèces lithiées et fluorées diamagnétiques sur des électrodes vieilles par résonance magnétique nucléaire	118
4.22.	Corrélation entre la quantité d'espèces lithiées et fluorées diamagnétiques et la durée de séchage des électrodes	119
4.23.	Corrélation entre la quantité d'espèces lithiées et fluorées diamagnétiques et le déséquilibre électrochimique des électrodes	120

LISTE DES TABLEAUX

1.1. Comparaison entre trois technologies d'alimentation de la chaîne de traction en terme de stockage de l'énergie	6
1.2. Tableau comparatif des variations de volume de quelques matériaux actifs	20
2.1. Composition des électrodes du CEA/Liten	41
2.2. Tensions de coupure en fin de charge et de décharge galvanostatique	43
2.3. Capacité C et énergie E nominales des cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	48
2.4. Coefficients de corrélation entre les mesures de performance à l'état initial.	50
2.5. Teneur en eau dans l'électrolyte et l'électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selon la durée du séchage au four <i>Büchi</i>	52
3.1. Comparaison des vitesses de perte de capacité des accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$	69
3.2. Écart-type des résidus de modélisation sur l'ensemble des courbes de vieillissement de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$	79
3.3. Analyse de variance individuelle	83
3.4. Modèle affine de variation du critère q^{80} en fonction du régime de charge	84
3.5. Analyse de variance des interactions entre facteurs pour l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$	85
4.1. Proportion molaire de la phase LiFePO_4 dans l'électrode LiFePO_4 après vieillissement	104
4.2. Analyse gravimétrique sur les électrodes après vieillissement	110

Liste des tableaux

4.3.	Paramètres d'étalonnage des spectres de résonance magnétique nucléaire	117
4.4.	Régression linéaire entre la quantité d'espèces lithiées et fluorées diamagnétiques et le déséquilibre électrochimique des électrodes	120
B.1.	Paramètres d'acquisition en résonance magnétique nucléaire . . .	133

La découverte de la technologie de l'accumulateur à base de lithium dans les années 1970 a révolutionné l'utilisation humaine de l'énergie. Il était désormais possible de stocker de l'énergie avec un faible encombrement, par rapport aux technologies plus anciennes — accumulateurs plomb-acide et alcalins. Aujourd'hui, il est en vogue de remplacer le moteur thermique et le carburant fossile des véhicules par un moteur électrique et une batterie à base de lithium. Les véhicules hybrides et électriques représentent cependant encore une part très faible du parc automobile. En 2013, selon l'Association nationale pour le développement de la mobilité électrique (AVERE), ils représentaient 0,5% du parc automobile français. Parmi les véhicules électrifiés, on distingue la première génération, à batterie alcaline, de la deuxième génération, à batterie à base de lithium. C'est cette deuxième génération de véhicules que les constructeurs et les autorités gouvernementales veulent promouvoir aujourd'hui.

Pour accomplir cet objectif, la recherche scientifique se porte alors sur l'utilisation des accumulateurs à base de lithium dans les véhicules électrifiés. Au fur et à mesure de l'utilisation de la batterie, ses performances diminuent à cause de réactions parasites et d'usure des matériaux qui la constituent. Du point de vue de l'application automobile, cela se traduit par une diminution de l'autonomie, c'est-à-dire de la distance parcourue entre deux charges successives, mais aussi de l'aptitude à accélérer. Or, les usagers attendent de leur véhicule personnel qu'il maintienne ses performances pendant au moins une dizaine d'années. Cela motive la compréhension des phénomènes du vieillissement des accumulateurs, en vue de leur réduction. La notion de *durée vie* est alors essentielle : il s'agit de prévoir le temps pendant lequel la batterie pourra fonctionner sans diminution significative de ses performances. À cet effet, au laboratoire un grand nombre de matériaux d'électrode, candidats potentiels, sont testés lors de cycles de charge-décharge longs et réguliers à courant constant. Or dans la réalité, les sollicitations

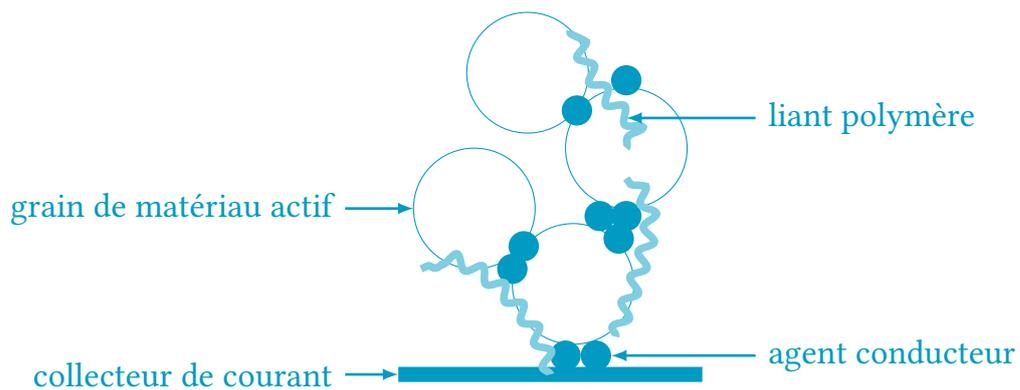
du système de propulsion utilisant ces batteries sont irrégulières, erratiques, suivant l'usage automobile journalier : recharge à courant constant pendant la nuit, décharge avec impulsions correspondant aux freinages et accélérations pendant la conduite, repos le reste du temps. Ainsi, dans le cadre de la recherche en amont, l'incidence du type de sollicitations sur les matériaux développés n'est pas connu.

Nous avons voulu combler cette lacune en étudiant le vieillissement d'accumulateurs aux ions lithium dans le cadre d'un usage en véhicule électrique. L'intérêt de ce travail réside dans l'application de protocoles industriels de tests de batteries à l'échelle du laboratoire. À l'Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN), nous avons donc mobilisé l'expertise technique et scientifique dans les domaines des matériaux et de l'électrochimie pour répondre à une problématique industrielle : *est-ce que les conditions de sollicitation de l'accumulateur ont une influence sur la dégradation de ses performances ?* Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un regroupement de laboratoires régional : le Pôle d'excellence de la recherche ligérienne en énergie (PERLE2), permettant ainsi de faciliter les échanges de compétences et de connaissances entre chercheurs. Afin de se rapprocher de l'application visée, trois électrodes de niveau semi-industriel ont été fournies par le Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux (CEA/LITEN), composées de trois matériaux déjà commercialisés : le LiFePO_4 , le $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ et le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. On les retrouve par exemple dans les véhicules des marques *Nissan Motor*, *Mitsubishi Motors*, *Bolloré/Blue Solutions* ou encore *Phoenix Motorcars*. La collaboration avec le CEA a permis de s'affranchir des problèmes techniques liés à la fabrication d'électrodes (qualité, répétabilité) afin de se concentrer sur leur utilisation dans les accumulateurs. Le travail de cette thèse a été financé à la fois par la région Pays-de-la-Loire par le biais de PERLE2 et par le CEA/LITEN.

Cette thèse est l'aboutissement de trois années de travaux sur ce sujet. Elle s'articule en quatre chapitres. En premier, nous avons passé en revue les mécanismes de dégradation des matériaux d'électrodes qui entrent en jeu dans l'évolution des performances de l'accumulateur. Ensuite, nous avons élaboré une méthodologie complète de vieillissement, qui prévoit comment provoquer la sollicitation, mesurer les performances, mais aussi fabriquer un accumulateur dans des conditions de reproductibilité. En troisième partie, nous avons décrit l'évolution des performances d'accumulateurs, vieillis selon le protocole précédent, dans un plan d'expériences permettant une analyse critique par des méthodes statistiques. Enfin nous avons établi un diagnostic de ces évolutions, grâce aux analyses en fin de vie (spectroscopie, microscopie, électrochimie), et proposé des mécanismes de dégradation à la lumière de l'examen du chapitre 1.

CHAPITRE 1

APPLICATION DES BATTERIES AUX IONS LITHIUM DANS LE MILIEU AUTOMOBILE : LES PROBLÈMES DE VIEILLISSEMENT DES MATÉRIAUX D'ÉLECTRODE



Une batterie possède des électrodes avec une microstructure composite, comme schématisé ci-dessus. Ses nombreux constituants sont susceptibles de réagir au passage des ions lithium et des électrons. Cela conduit à des dégradations mécaniques et chimiques. L'étude de celles-ci permet de choisir les matériaux de batterie pour une application donnée.

1. Les problèmes de vieillissement des matériaux d'électrode

Dans un contexte d'utilisation raisonnée de l'énergie, les constructeurs automobiles souhaitent équiper leurs véhicules électriques ou hybrides de batteries aux ions lithium. Or, les problèmes de vieillissement des matériaux en constituent l'un des verrous technologiques à lever pour permettre une avancée viable industriellement.

1.1. Vers une électrification générale des moyens de transport

Au milieu du XIX^e siècle, la révolution industrielle a fait évoluer le niveau de mobilité et de confort de l'humanité. De nouvelles technologies pour le transport des humains et des marchandises ont vu le jour. Fâcheusement, elles ont requis une quantité d'énergie plus importante, forçant l'Homme à trouver de nouvelles sources d'énergie. C'est ainsi qu'a commencé l'exploitation de gisements d'énergies fossiles — chronologiquement le charbon, le gaz, le pétrole, puis l'uranium. Aujourd'hui, le secteur du transport représente environ un tiers des demandes en énergie : en 2012, 32 % en France [1] et 28 % aux États-Unis [2]. Cette énergie provient principalement du pétrole : en 2012, les transports sont dépendants des produits pétroliers à 92 % en France [1] et à 93 % aux États-Unis [2]. En France, la consommation d'énergie pour le transport s'est stabilisée dans les années 2000 et a tendance à diminuer en ce qui concerne le transport routier [2]. Néanmoins, ce n'est pas le cas dans les pays en développement en raison de l'accroissement de la population et du niveau de vie — donc de la mobilité [3]. La demande en énergie pour le transport est donc amenée à augmenter à l'échelle de la planète.

Deux problèmes majeurs se posent alors.

La pollution Dans les pays industrialisés, le secteur du transport est le principal émetteur de CO₂ (28 % en 2011 en France) et plus particulièrement le transport routier. D'autres gaz sont générés en plus basses quantités. La pollution atmosphérique a un effet double, à la fois sur le plan de la santé et sur celui de l'environnement. C'est la raison pour laquelle les gouvernements ont pris des mesures de régulation des rejets de CO₂ par les véhicules routiers notamment, dans le but *in fine* de rendre attractifs l'utilisation des transports en commun et l'achat de véhicules moins polluants. Ainsi, une directive européenne impose de ramener la moyenne des émissions de CO₂ des voitures neuves à 130 g km⁻¹ en 2015. [1]

L'épuisement des ressources pétrolières Les combustibles fossiles ne sont renouvelables qu'à très long terme. Au rythme actuel de leur exploitation, ces ressources s'épuiseront inévitablement, d'autant plus que la détection de nouveaux gisements est plus rare depuis la fin du xx^e siècle. La production globale de pétrole brut conventionnel (le plus facile et le moins coûteux à extraire) a certes diminué, mais il existe des gisements de pétrole non-conventionnel à exploiter. Cela permettrait de continuer l'approvisionnement en pétrole au moins jusqu'à 2040, en tenant compte de l'augmentation de la demande en énergie d'ici-là. Cependant, ce n'est pas une solution pérenne et cela engendrerait une augmentation du prix de l'énergie. [4, 5]

Les législations contraignantes pour limiter la pollution et l'augmentation du prix des ressources pétrolières forcent les constructeurs automobiles à changer la motorisation. Mais il faut assurer ce changement sans baisser les performances conformément aux attentes des usagers, en terme d'autonomie, de sécurité et de puissance. Si les constructeurs consentent à remplacer tout ou partie de la motorisation thermique par une motorisation électrique, il leur faut nécessairement embarquer de l'énergie autrement que sous forme de combustible fossile (de type gazole ou essence). Deux technologies sont actuellement envisageables : la pile à combustible à membrane d'échange de protons PEMFC avec stockage de l'hydrogène et l'accumulateur aux ions lithium. Dans la première, le stockage de l'hydrogène dans le véhicule pose des problèmes technologiques et de sécurité, à cause des hautes pressions ou basses températures requises pour obtenir une densité d'énergie suffisante [6, 7]. Dans la seconde, les densités d'énergies sont très inférieures à celles du gazole. Dans les deux cas, l'énergie stockée — soit dans les électrodes de l'accumulateur aux ions lithium, soit dans le dihydrogène — doit d'abord être produite, principalement à partir de ressources fossiles (charbon, pétrole, gaz ou uranium) [1, 2]. Il est cependant envisageable de stocker dans l'accumulateur l'énergie produite par des sources intermittentes : panneau photovoltaïque, éolienne, etc. Pour illustrer, des données relatives au stockage de l'énergie sont reportées dans le Tableau 1.1. En outre, il faut tenir compte du rendement de conversion de l'énergie stockée : plus élevé dans le cas de l'accumulateur aux ions Li⁺ que pour les deux autres technologies.

Il n'y a donc, pour le moment, pas de solution à ces problèmes. Néanmoins, c'est vers les accumulateurs aux ions lithium que les constructeurs automobiles se sont tournés ces dernières années, avec l'objectif d'augmenter leurs performances en vue de leur intégration dans les véhicules.

1. Les problèmes de vieillissement des matériaux d'électrode

TABLEAU 1.1. — Comparaison entre trois technologies d'alimentation de la chaîne de traction en terme de stockage de l'énergie [6–8]. Y sont présentées les densités d'énergie massique E_m et volumique E_v .

Technologie	stockage	E_m MJ kg ⁻¹	E_v MJ m ⁻³
Moteur à combustion interne	gazole	44,4	34800
Pile à combustible PEMFC	H ₂ (g) compressé à 800 bar	18,5	< 5680
Accumulateur aux ions Li ⁺	graphite LiCoO ₂	0,65	900

1.1.1. L'accumulateur aux ions lithium

Depuis la fin du XIX^e siècle, la succession des technologies de stockage électrochimique utilisées pour équiper les véhicules — accumulateur plomb-acide, accumulateurs alcalins, accumulateur aux ions lithium — s'est accompagnée d'un accroissement des densités de puissance et d'énergie. La rupture technologique qui a lancé les accumulateurs aux ions lithium sur le marché est, en plus du gain de densité d'énergie, le gain de tension de cellule : de 1,2 V en accumulateur nickel-hydrure métallique à 3,6 V en accumulateur aux ions lithium. Cependant, la grande réactivité du lithium vis-à-vis de l'air et de l'eau rend contraignantes la fabrication et l'utilisation des accumulateurs. La première technologie des accumulateurs aux ions lithium comportait une électrode négative à base de lithium métallique ; elle tend à être abandonnée au profit d'une électrode négative hôte des ions lithium pour des raisons de sécurité. Nous ne mentionnons par la suite que les accumulateurs aux ions lithium avec électrode négative hôte.

L'accumulateur aux ions lithium est composé de deux électrodes hôtes des ions lithium, séparées par un électrolyte isolant électronique mais conducteur des ions Li⁺. Dans les deux cas, l'électrode n'est pas constituée seulement du matériau électrochimiquement actif. Il s'agit en réalité d'une électrode composite contenant des additifs conducteurs, pour accroître sa conductivité électronique, ainsi qu'un agent polymère liant, pour assurer sa cohésion mécanique et renforcer l'adhérence au collecteur de courant. L'architecture composite de l'électrode est schématisée en Figure 1.1. Le chemin de percolation des électrons entre les particules actives et vers le collecteur de courant, ainsi que le chemin de diffusion des ions Li⁺ dans la porosité de l'électrode remplie d'électrolyte, y sont représentés. Ce sont les limitations électroniques et ioniques, se produisant dans ces chemins, qui déterminent les performances électrochimiques de l'électrode.

La force électromotrice générée par la différence de potentiel entre les deux matériaux d'électrode, permet à la cellule de débiter spontanément un courant

1.1. Vers une électrification générale des moyens de transport

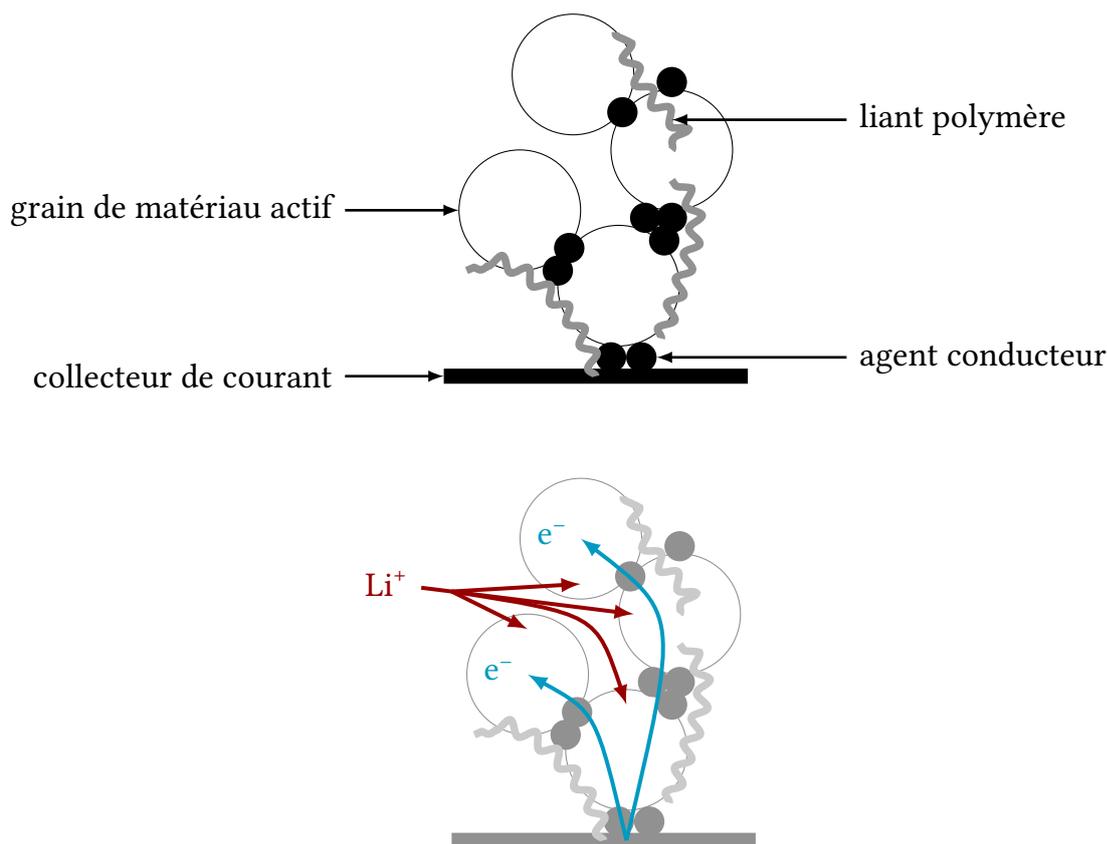
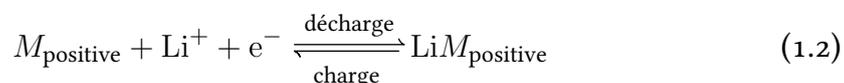
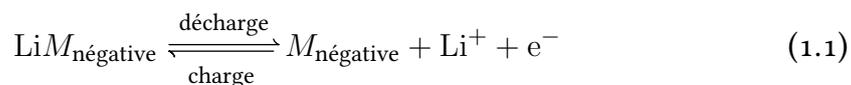


FIGURE 1.1. — Architecture d’une électrode composite avec les chemins de percolation des électrons (en bleu) et de diffusion des ions Li^+ (en rouge).

de *décharge*. Le matériau d’électrode négative $M_{\text{négative}}$ s’oxyde et transfère ses électrons au matériau d’électrode positive M_{positive} qui est ainsi réduit. Selon les Équations 1.1 et 1.2, cela s’accompagne par un transfert des ions Li^+ au travers de l’électrolyte par diffusion.

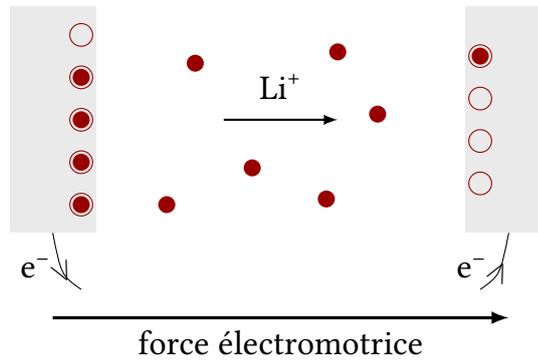


Lorsque l’accumulateur est déchargé, tous les ions Li^+ disponibles ont quitté le matériau hôte de l’électrode négative et ont été insérés dans le matériau hôte de l’électrode positive : la différence de potentiel est minimale. Il est alors possible d’accumuler de l’énergie en imposant aux bornes de la cellule une tension. Cette étape de *charge* permet à la cellule de recouvrer sa force électromotrice de départ.

1. Les problèmes de vieillissement des matériaux d'électrode

(a) Décharge : oxydation à l'électrode négative et réduction à l'électrode positive

électrode négative électrolyte électrode positive



(b) Charge : réduction à l'électrode négative et oxydation à l'électrode positive

électrode négative électrolyte électrode positive

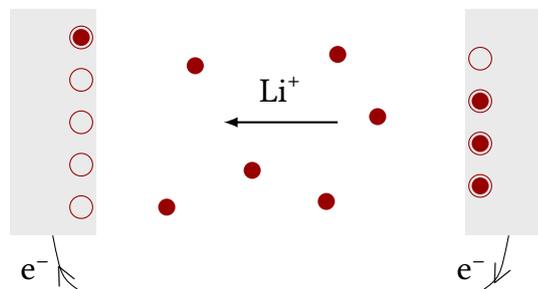


FIGURE 1.2. — Décharge et charge d'un accumulateur aux ions Li^+ .

Il s'agit d'une réaction forcée, dans le sens inverse de la réaction de décharge (voir les Équations 1.1 et 1.2). Ainsi, le fonctionnement de cet accumulateur repose sur l'échange réversible des ions Li^+ entre les deux électrodes, comme le schématise la Figure 1.2.

En Figure 1.3 est représentée l'évolution de la tension de la cellule au cours du cycle de charge-décharge. On appelle *cyclage* la succession de ces cycles. La tension diminue pendant la décharge jusqu'à une valeur de coupure U_1 , puis augmente pendant la charge jusqu'à U_2 . La valeur de la tension, différence entre les potentiels des deux électrodes, correspond aux processus d'oxydo-réduction mis en jeu. Cependant, elle dépend du courant délivré ou appliqué : l'écart de la tension est alors appelé polarisation. D'une part, il y a un phénomène cinétique : la *surtension*, c'est-à-dire l'écart du potentiel de l'électrode à son potentiel d'équilibre. Il se traduit par la réponse plus ou moins rapide à un flux d'électron différent. Par exemple, le transfert de masse (par diffusion et migration des ions) limite la rapidité du système. D'autre part, une résistance ohmique s'oppose à la différence

de potentiel. La résistance de la solution électrolytique mais aussi la résistance des interfaces entre les collecteurs de courant et les électrodes participent à cette chute ohmique.

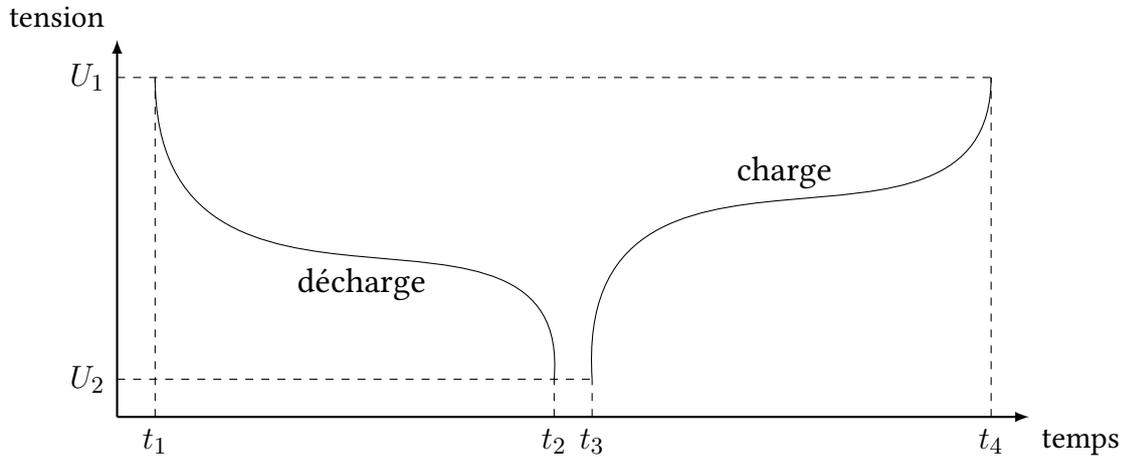


FIGURE 1.3. — Évolution de la tension pendant la décharge et la charge d'un accumulateur aux ions Li^+ .

On appelle *capacité* C la quantité de charge délivrée (ou accumulée) pendant la décharge (ou la charge). En notant t_1, t_2, t_3 et t_4 les temps respectifs de début et fin de décharge et de charge, ainsi que i le courant, on la définit par :

$$C_{\text{décharge}} = \int_{t_1}^{t_2} i \times dt \quad (1.3)$$

$$C_{\text{charge}} = \int_{t_3}^{t_4} i \times dt \quad (1.4)$$

L'énergie E délivrée ou stockée est définie de la même façon, en notant u la tension :

$$E_{\text{décharge}} = \int_{t_1}^{t_2} u \times i \times dt \quad (1.5)$$

$$E_{\text{charge}} = \int_{t_3}^{t_4} u \times i \times dt \quad (1.6)$$

1. Les problèmes de vieillissement des matériaux d'électrode

Lorsqu'un courant constant i est appliqué — mode galvanostatique — il peut être normalisé par la capacité C pour être exprimé en terme de *régime*. Un régime à nC est alors calculé selon l'Équation 1.7. Le régime peut être également exprimé en puissance après normalisation par l'énergie.

$$n = \frac{i}{C} \quad (1.7)$$

Enfin, on définit *l'état de santé* SoH (en anglais *state of health*) comme la capacité que l'accumulateur est capable de délivrer à un moment t donné, par rapport à la capacité disponible initialement C_0 :

$$SoH = 100 \times \frac{C_t}{C_0} \quad (1.8)$$

Ces trois grandeurs — capacité, énergie et état de santé — sont dépendantes de la façon dont elles sont mesurées. En effet, selon la valeur du courant, la tension de la cellule est modifiée par les effets de polarisation et elle atteint la tension de coupure à un temps différent. Cela change donc la capacité mesurée.

1.1.2. L'intégration de l'accumulateur dans un véhicule

Pour équiper un véhicule à motorisation électrique, un accumulateur n'est pas suffisant car la tension est trop faible. Plusieurs cellules sont assemblées en modules, qui incluent des composants de gestion électronique. Ce qu'on appelle *la batterie* contient plusieurs de ces modules ainsi que des systèmes de gestion de la charge, de la puissance et de la température. Ainsi, les poids et tailles de batterie atteignent typiquement 200 kg et 150 L. [9, 10] Selon le degré d'électrification du véhicule, des fonctionnalités différentes sont assurées par la batterie. Ainsi un véhicule hybride électrique dispose au minimum d'une aide au démarrage (*micro hybrid*) voire de la possibilité d'utiliser l'énergie de la batterie pour la traction pendant quelques kilomètres (*full hybrid*). En augmentant le degré d'électrification, le véhicule hybride électrique rechargeable permet de rouler en « tout électrique » pendant plusieurs dizaines de kilomètres. Enfin, dans un véhicule électrique seul le moteur électrique est utilisé : l'énergie embarquée ne peut être contenue que dans la batterie. On parlera de *véhicule électrifié* pour couvrir l'ensemble de la gamme d'électrification.

L'intégration de cette technologie à la chaîne de traction passe par plusieurs critères [9–11].

La sécurité est la contrainte principale. La batterie aux ions lithium est source de danger, puisque d'une part elle concentre de l'énergie dans un volume confiné et d'autre part l'élément Li est très réactif à l'air. Un accident de

la route qui entraînerait un impact sur la batterie pourrait provoquer son explosion. Pour atténuer ce problème, les cellules sont confinées à l'abri de toute contamination de l'air, de tout choc mécanique et de tout emballement thermique. Évidemment, cet aspect existe au même niveau dans le moteur à combustion et le stockage de son carburant.

L'énergie et la puissance spécifiques : la première définit la distance que le véhicule peut parcourir en autonomie électrique, tandis que la seconde correspond la vitesse et à l'accommodation des changements de vitesse. Selon le degré d'électrification, la batterie est choisie avec une densité élevée d'énergie (véhicule électrique) ou de puissance (véhicule hybride électrique).

L'aptitude à subir un profil de conduite erratique, composé de pics de puissance fins et d'amplitude irrégulière et ce, à des températures extrêmes.

La durée de vie : au fur et à mesure des cycles de charge et décharge de l'accumulateur, les performances diminuent à cause de réactions parasites et d'usure des matériaux. Les usagers attendent de la batterie qu'elle maintienne ses performances pendant au moins une dizaine d'années, en accord avec la durée d'utilisation d'un véhicule personnel.

Le coût des matériaux et des procédés de fabrication, pouvant être réduit grâce au recyclage.

1.1.3. Les matériaux qui répondent à ces critères

Ces contraintes d'utilisation se traduisent par des choix de matériaux aux électrodes et dans l'électrolyte. Les matériaux actifs doivent (i) contenir une densité de capacité élevée (massique et volumique), (ii) supporter mécaniquement et thermiquement la réaction électrochimique de façon réversible et (iii) être produits à faible coût et faire preuve d'une faible toxicité. Afin d'augmenter la densité de puissance, la différence de potentiel de la cellule doit être élevée. C'est évidemment un compromis entre tous ces critères qu'il faut trouver. [8, 12, 13]

Actuellement, les accumulateurs sur le marché sont voués à l'équipement de l'électronique portable de haute qualité : batteries de téléphone portable et d'ordinateur portable. Les électrodes y sont constituées de graphite à l'électrode négative et d'un oxyde lamellaire : LiCoO_2 à l'électrode positive, tandis que l'électrolyte consiste en le sel de lithium LiPF_6 dans un mélange de solvants organiques (dont les carbonates d'éthylène et de diméthyle). Cette configuration n'est pas applicable à l'électrification des véhicules, pour les critères de sécurité et de coût (LiCoO_2) ainsi que de durée de vie et de performance (graphite). De nombreux matériaux ont été proposés pour remplacer ces-derniers. Parmi eux, nous avons choisi pour le travail actuel trois composés déjà utilisés industriellement : l'oxyde

1. Les problèmes de vieillissement des matériaux d'électrode

lamellaire $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (par exemple *Nissan Motor*), le phosphate LiFePO_4 (par exemple *Bolloré/Blue Solutions*) et le titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (par exemple *Phoenix Motorcars*). Pour ces trois composés, l'allure du potentiel en décharge galvanostatique est représentée en Figure 1.4, ce qui permet de comparer leur potentiel moyen et leur capacité massique.

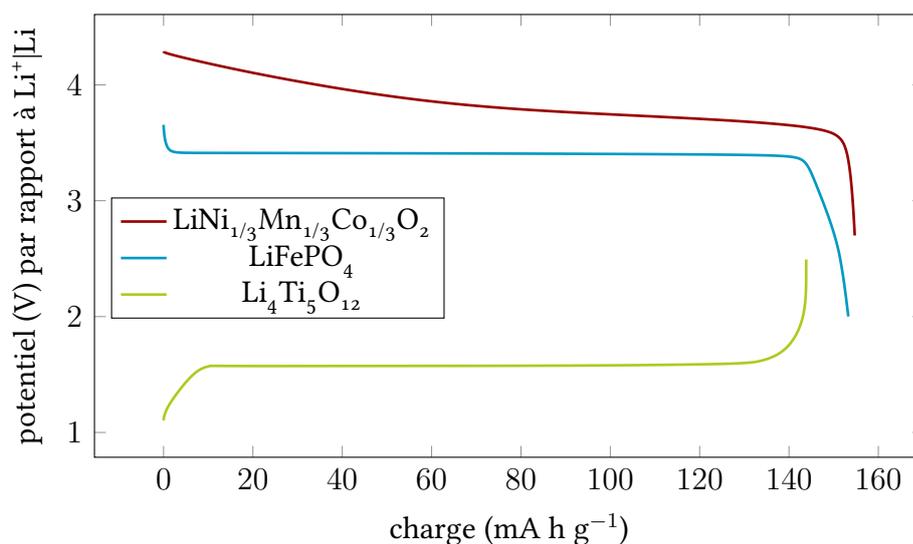


FIGURE 1.4. — Évolution du potentiel en lithiation (décharge) pour les matériaux $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, LiFePO_4 et en délithiation (charge) pour le matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, à un régime de $0,04C$. La charge est normalisée par la masse de matériau actif.

À l'électrode positive Les très nombreux oxydes lamellaires LiMO_2 , dont la structure consiste en une alternance de couches d'octaèdres d'oxydes de métaux de transition M et d'ions lithium, présentent une très bonne densité d'énergie (600 à 700 Wh kg^{-1}) grâce à un potentiel moyen autour de 3,8 V par rapport à $\text{Li}^+|\text{Li}$. Parmi eux, le matériau $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ est un bon compromis entre une capacité satisfaisante (160 mAh g^{-1}) et un prix faible grâce à la présence de l'élément manganèse. De par sa sécurité intrinsèque considérée meilleure que pour les autres oxydes lamellaires, le $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ est très prometteur pour une application automobile. Concernant son activité rédox, c'est un composé alliant transformation de phase et solution solide. [14–17]

1.2. Effets du vieillissement des accumulateurs

Suite à la découverte de l'activité électrochimique de composés comportant des groupes polyanioniques et un métal de transition, dans la fin des années 1990, un grand intérêt a été porté au seul composé LiFePO_4 , de structure olivine. De très nombreux travaux ont contribué à l'amélioration de ses performances, notamment en palliant à sa faible conductivité électronique. Son plateau de potentiel, dû à un mécanisme biphasique d'intercalation/désintercalation d'ions lithium, est cependant assez bas (3,45 V par rapport à $\text{Li}^+|\text{Li}$), ce qui limite sa densité d'énergie en-dessous de celle des oxydes lamellaires (520 Wh kg^{-1}). Malgré cela, le LiFePO_4 fait montre de nombreuses qualités : à la fois le faible coût des matériaux précurseurs, l'absence de toxicité, la stabilité structurale et thermique des phases lithiées et délithiées et la très bonne cyclabilité. [18, 19]

À l'électrode négative Parmi les matériaux d'électrode négative connus, le titanate de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est le deuxième matériau le plus utilisé, derrière le graphite. Il possède une structure spinelle $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$. Il a un comportement biphasique lors de l'intercalation/désintercalation des ions lithium qui s'opère avec une très faible expansion volumique. Par rapport au graphite, sa structure lui permet d'accepter des régimes élevés avec une grande réversibilité. Son plateau de potentiel élevé pour un matériau d'électrode négative (1,5 V par rapport à $\text{Li}^+|\text{Li}$), même s'il ne permet pas une forte densité d'énergie de la cellule complète, limite les réactions parasites avec l'électrolyte et permet d'atteindre une durée de vie plus longue. Cependant, par rapport au graphite son coût est plus élevé et sa capacité massique plus faible (175 mAh g^{-1} pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et 372 mAh g^{-1} pour le graphite en théorie). [20–22]

Parmi les critères de sélection de matériaux, nous avons choisi de développer plus longuement l'aspect de la durée de vie.

1.2. Effets du vieillissement des accumulateurs

Avec le temps et au long de son utilisation, un accumulateur aux ions Li^+ vieillit. Cela signifie que ses performances : son énergie et sa puissance, diminuent. Le vieillissement se manifeste par deux effets macroscopiques, selon les Équations 1.5 et 1.6. D'une part la capacité décroît et d'autre part la résistance interne augmente, ce qui entraîne une diminution de la tension en décharge. Les deux effets sont liés la plupart du temps ; par exemple, quand la résistance augmente, la tension de cellule diminue en décharge, ainsi la tension de coupure est atteinte plus tôt, donc la capacité mesurée est plus basse. De plus, l'influence de paramètres environnementaux et d'utilisation peut être mise en évidence :

1. Les problèmes de vieillissement des matériaux d'électrode

- La température : une température élevée accélère le vieillissement, tandis qu'une température basse limite la puissance délivrée par augmentation de la résistance interne.
- L'état de charge : à un état proche de l'état chargé, selon les matériaux d'électrode, les performances sont dégradées plus rapidement.
- La quantité de charge échangée par cycle.
- La tension de coupure.

En outre, il existe des interactions entre ces paramètres, compliquant l'interprétation des résultats électrochimiques. Il est donc difficile de comprendre le vieillissement de l'accumulateur en se basant uniquement sur les observations électrochimiques macroscopiques.

Ces effets macroscopiques sont en réalité liés à des causes chimiques et mécaniques diverses, à trois échelles différentes : l'interface électrode-électrolyte, le matériau actif, l'électrode composite. Évidemment, chaque électrode se comporte différemment, selon le matériau actif mais également la composition de l'électrode composite et celle de l'électrolyte. Mais des mécanismes de base existent. On classe généralement les phénomènes en trois catégories :

1. la perte de matériau actif ;
2. la perte d'électrons ou d'ions Li^+ , dans des réactions parasites ;
3. l'augmentation de résistance due à la formation de films passivants à la surface des particules actives ou à la perte de contact électrique dans la porosité.

Une zone clef du vieillissement est située à l'interface entre l'électrolyte et la surface du grain de matériau actif. C'est là que des couches passivantes protectrices se forment car la surface du grain est thermodynamiquement instable vis-à-vis des solvants organiques de l'électrolyte. Tout d'abord, cette formation nécessite la consommation d'ions Li^+ ou d'électrons. De plus, la couche peut être résistante ionique au passage des ions Li^+ . Enfin, elle peut isoler les grains de matériau actif entre eux et provoquer la déconnexion du réseau percolant des électrons.

La structure des matériaux actifs (à l'échelle microscopique) et celle de l'électrode composite (à l'échelle mésoscopique) subissent des dégradations liées au passage des ions Li^+ . Par des contraintes mécaniques, l'insertion des ions lithium dans la structure cristalline peut engendrer une transformation de phase irréversible rendant le matériau électrochimiquement inactif. Une variation du volume des grains de matériau actif peut entraîner des répercussions sur la cohésion de l'architecture de l'électrode.

Mais les deux électrodes peuvent aussi subir des interactions accélérant le vieillissement de la cellule. Des produits de dégradation de surface de l'électrode po-

sitive sont susceptibles de réagir à la surface des grains d'électrode négative après diffusion dans l'électrolyte. À cause des réactions parasites aux électrodes, les pertes d'électrons ou d'ions lithium peuvent décaler l'équilibre d'oxydo-réduction entre les deux électrodes.

Au sein de l'électrode mais hormis les matériaux actifs, il y a aussi vieillissement des composants non-actifs — liant polymère, agent conducteur électronique, collecteur de courant — par leur dégradation ou leur réaction avec les autres matériaux.

Ces nombreux phénomènes sont expliqués en détail dans les paragraphes suivants. Nous avons choisi la classification selon leur localisation dans le système électrochimique. Nous nous intéressons plus particulièrement aux mécanismes de dégradation des trois matériaux $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, LiFePO_4 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. [23–26]

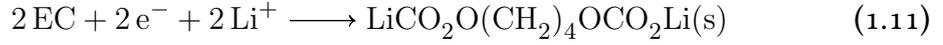
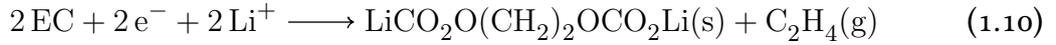
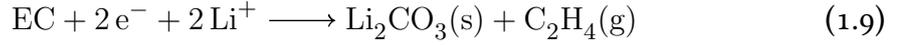
1.2.1. Phénomènes à l'interface électrode–électrolyte

La porosité de l'électrode composite contient l'électrolyte. Il y a donc contact continu entre d'une part le sel de lithium et le solvant de l'électrolyte et d'autre part le matériau actif. Ce contact a lieu à la surface des grains de matériaux actif : c'est donc dans cette zone que des réactions chimiques peuvent avoir lieu entre les espèces en présence. Nous distinguerons dans ce paragraphe les phénomènes dus à la décomposition de l'électrolyte, ceux liés à la corrosion du matériau actif et un mécanisme particulier appelé *lithium plating*.

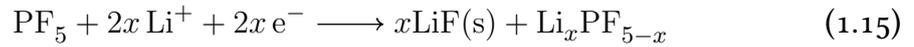
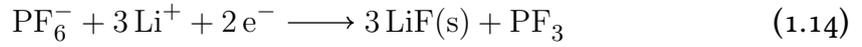
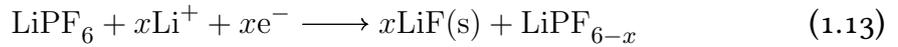
Décomposition de l'électrolyte Le potentiel d'opération de l'accumulateur est généralement compris dans la gamme 0–4 V (par rapport à $\text{Li}^+|\text{Li}$). Or aux potentiels extrêmes de cette gamme, l'électrolyte non-aqueux n'est pas thermodynamiquement stable et il peut subir une réduction à l'électrode négative et une oxydation à l'électrode positive. Ces réactions consomment ou génèrent des électrons ou des ions Li^+ , perturbant ainsi la réaction d'oxydo-réduction de l'accumulateur. Depuis une quinzaine d'années, des mécanismes de décomposition de l'électrolyte ont été proposés, voire démontrés. Nous résumons ici ceux relatifs à l'électrolyte LiPF_6 dans un mélange de carbonates.

D'une part les solvants peuvent être réduits en d'alkyl-carbonates de lithium de formule générale ROCO_2Li : voir les Équations 1.9, 1.10 et 1.11 pour le carbonate d'éthyle EC. Les carbonates sont également susceptibles de polymériser, par l'action d'électrons ou du sel PF_5 . Ils forment alors des polymères de type polycarbonate $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{]}_n-$ ou poly(oxyde d'éthylène) $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-$. L'oxydation des solvants organiques est plus rarement reportée et mentionne une possible polymérisation. [27–30]

1. Les problèmes de vieillissement des matériaux d'électrode



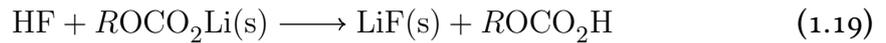
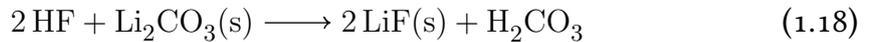
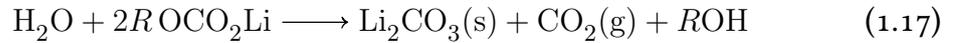
D'autre part, le sel de lithium LiPF_6 est en équilibre avec LiF et PF_5 selon l'Équation 1.12. Mais il existe des scénarios de dégradation en réduction, formant du LiF aussi bien que des fluorophosphates : voir les Équations 1.13, 1.14 et 1.15. [27, 29, 31]



Des traces d'humidité peuvent se trouver dans l'électrolyte, parce que le sel de lithium est hygroscopique, ou bien lorsque les composants de la cellule n'ont pas été suffisamment séchés. Alors le composé LiPF_6 est hydrolysé pour générer de l'acide fluorhydrique HF selon l'Équation 1.16. Le composé POF_3 peut réagir à son tour avec les solvants pour former des polymères à extrémités fluorophosphates. [23, 29, 31-33]



L'humidité ainsi que l'acide fluorhydrique généré par hydrolyse du sel de lithium, attaquent les produits de décomposition des solvants organiques et finissent par générer d'autres molécules de LiF (voir les Équations 1.17, 1.18, 1.19) [27].



Ces réactions parasites peuvent donc être limitées en maîtrisant la quantité d'humidité dans les électrodes et l'électrolyte, ainsi qu'en restreignant la fenêtre de potentiel de travail de la cellule.

Chimie de surface à l'interface électrolyte–matériau actif Lors de la première charge est créée sur l'électrode négative une couche de passivation appelée communément *solid electrolyte interphase* (SEI). Son rôle est de protéger à la fois l'électrolyte d'une réduction et le matériau actif d'une corrosion [34, 35]. Elle est composée des produits de décomposition de l'électrolyte décrits précédemment, comme le montrent les caractérisations de surface par spectroscopies infra-rouge, Raman, des photo-électrons, par résonance magnétique nucléaire ou par torche plasma. Cette couche de surface est cependant instable et fragile : selon la température, le potentiel ou l'état de charge, elle est tour à tour dissoute en partie et reformée, ce qui consomme des électrons ou des ions Li^+ . [24, 27, 36–39] Une couche de surface similaire est également formée à l'électrode positive, bien qu'en moins grande quantité [28, 31, 36, 40–45]. En fonction du matériau actif, de la composition de l'électrode et de celle de l'électrolyte, les couches de surface sont de composition, d'épaisseur et de texture différentes. Par exemple, la couche SEI sur les électrodes à base de silicium est épaisse et homogène (épaisseur de l'ordre du micromètre) [39] alors que celle qui couvre les grains de matériau actif aux électrodes positives est généralement hétérogène et plus fine (épaisseur de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres) [43]. La résistance de l'électrode peut ainsi augmenter dans certains cas. Nous détaillons par la suite la chimie de surface des trois matériaux actifs de cette étude : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ et LiFePO_4 , dans la solution électrolytique standard composée de LiPF_6 dans des carbonates d'alkyles.

On a longtemps cru que le potentiel élevé de l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1,55 V) la protège de la formation de SEI. C'est la raison pour laquelle très peu d'études reportent le vieillissement de ce matériau : des couches de passivation ne sont généralement pas détectées à la surface des grains de matériau actif [46–49]. Des couches de surface homogènes ont néanmoins été mises en évidence en s'éloignant du potentiel de plateau. Une interphase formée à bas potentiel (0,75 V) semble constituée d'alkyl-carbonates de lithium, tandis qu'une autre formée à haut potentiel (4,6 V) pourrait être composée de copolymères et d'espèces fluorées inorganiques [48]. Plus récemment, d'autres études ont confirmé que des produits typiques de décomposition de l'électrolyte pouvaient exister à la surface des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, même dans la fenêtre de potentiel habituelle [30, 50, 51].

Peu d'informations dans la littérature concernent la chimie de surface des électrodes $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ en vieillissement. Il est néanmoins possible de transposer les connaissances sur les matériaux d'oxydes lamellaires LiMO_2 , avec M un métal de transition (Mn, Co ou Ni).

- L'oxygène du matériau actif, de caractère basique, réagit avec les espèces acides de l'électrolyte (principalement HF) pour former en surface des

1. Les problèmes de vieillissement des matériaux d'électrode

espèces fluorées : LiF et MF_x mais aussi des fluorophosphates Li_xPF_y et $Li_xPF_yO_z$ [28, 43, 44].

- L'oxygène du matériau actif est aussi à l'origine d'attaques nucléophiles sur les carbonates d'alkyle de l'électrolyte, générant Li_2CO_3 , $ROCO_2Li$, $(ROCO_2)_yM$, $ROLi$ et $(RO)_xM$ [17, 28, 41, 43].
- Les carbonates d'alkyles, plus particulièrement les molécules cycliques comme le carbonate d'éthylène, peuvent être polymérisées à la surface des particules $LiMO_2$ en espèces polycarbonates [17, 28].

La plupart des études de la surface de l'électrode à base de $LiFePO_4$ mentionne la présence de films superficiels de LiF. Ceux-ci sont connus pour être très résistants à la migration des ions Li^+ et peuvent ainsi isoler des grains d'électrode [27, 28, 36, 41, 52, 53]. De la stabilité de $LiFePO_4$ dans l'électrolyte dépendent donc les performances électrochimiques du côté de l'électrode positive. Les phases superficielles comprennent d'autres produits de décomposition du sel de lithium de l'électrolyte : des composés inorganiques de type Li_xPF_y et $Li_xPO_yF_z$ [31, 36, 42, 44, 52–55]. Les produits de décomposition des solvants de l'électrolyte — alkoxydes et polymères — ne sont pas détectés dans toutes les études [31, 44, 52, 53, 55, 56].

Corrosion du matériau actif Le matériau actif d'électrode positive contient des métaux de transitions. Ils sont susceptibles de subir une corrosion facilitée par la présence d'espèces acides dans l'électrolyte. On a reporté ce phénomène dans la plupart des matériaux d'électrode positive, notamment : les spinelles $LiMn_2O_4$ et $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ [24, 40, 57], les oxydes lamellaires $LiCoO_2$ et $LiNi_{0,5}Mn_{0,5}O_2$ [41], l'olivine $LiFePO_4$ [41, 53, 58, 59], ou bien encore $Li_{1,1}V_3O_8$ [60]. La corrosion en surface entraîne la dissolution dans l'électrolyte des cations métalliques : cela peut être mesuré en utilisant une torche à plasma couplé par induction (ICP).

Pour observer la corrosion-dissolution du matériau actif, il faut une température élevée (au moins 30 °C) ou un temps de contact suffisamment long (au moins 20 jours) entre l'électrode et l'électrolyte. Mais dans tous les cas, ce phénomène dépend du rapport entre les quantités d'électrolyte et de matériau actif [41, 53].

À partir de ces observations, des mécanismes de corrosion ont pu être mis en évidence. Nous prendrons ici l'exemple du matériau spinelle $LiMn_2O_4$, le plus étudié. Il subit à bas potentiel un processus de dismutation du manganèse décrit par Vetter [24] selon l'Équation 1.20. L'ion divalent est dissout dans l'électrolyte tandis que l'ion tétravalent reste dans le matériau solide. Les ions Mn^{2+} perdus sont alors remplacés par des ions Li^+ , maintenant la structure spinelle en surface mais avec une proportion en lithium plus grande. Cela peut être résumé par l'Équation 1.21. Remplacer une partie des ions manganèse par des ions

nickel, comme dans le matériau $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ réduit la dismutation grâce à l'augmentation de la valence moyenne du manganèse [40].



Par ailleurs, à plus haut potentiel, il a été reporté la croissance d'une couche $\lambda\text{-MnO}_2$, électrochimiquement inactive, à la surface de ces matériaux spinelle [40, 57]. La formation de cette couche est vraisemblablement due à l'échange entre les métaux de transition et les protons d'espèces acides parasites. Cela conduit à la délithiation du matériau actif en surface, selon l'Équation 1.22.



Dans la majorité des cas, les espèces acides responsables ont été générées dans l'électrolyte à partir de traces d'eau présentes dans l'électrolyte ou dans les matériaux constituant l'électrode composite (au cours de la synthèse ou de l'assemblage), selon les réactions exposées précédemment. Lorsqu'une contamination à l'eau est expressément ajoutée dans l'électrolyte, la dissolution des cations est considérablement augmentée [41, 53]. À l'inverse, changer de sel de lithium, pour limiter la génération d'espèces acides, permet de réduire la dissolution des métaux de transition. Par exemple dans le cas de l'électrode LiFePO_4 , en passant du sel LiPF_6 à LiBOB , la quantité d'ions Fe^{2+} dans l'électrolyte a diminué de deux ordres de grandeurs à 55°C [58]. Un résultat comparable peut être obtenu avec le sel LiClO_4 [41, 53].

En outre, selon les matériaux actifs, la corrosion de surface peut être réduite en maîtrisant mieux la synthèse des matériaux actifs – en limitant la présence d'impuretés – ou en ajoutant un *coating* (carbone, alumine, etc.). [53, 61–63]

La dissolution des métaux de transition a pour effet principal la perte de matériau actif, donc la perte de capacité de l'électrode. De plus, une augmentation de la résistance à l'interface électrode–électrolyte est observée. Enfin, la libération de cations métalliques dans l'électrolyte peut causer une interférence à l'électrode négative (voir la sous-section 1.2.4).

Dépôt de lithium métallique Il s'agit du phénomène de *lithium plating* à la surface de l'électrode négative, lorsque le potentiel de celle-ci atteint la valeur seuil de 0 V. C'est la raison pour laquelle il n'est observé que sur l'électrode négative. D'ailleurs, le matériau spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, bien qu'utilisé en électrode

1. Les problèmes de vieillissement des matériaux d'électrode

négative, est protégé de ce phénomène grâce à son potentiel élevé (1,5 V). Sur les électrodes carbonées, le dépôt de lithium métallique a lieu à basse température ou à régime de courant élevé, c'est-à-dire en limitation de puissance. En effet dans ces cas, les ions Li^+ peuvent être empêchés de s'insérer dans la structure-hôte, à cause de l'épaisseur ou la résistivité de la couche de surface. Les ions Li^+ sont alors forcés de se déposer à la surface du matériau actif, sous forme réduite. Cette couche de lithium métallique peut croître en dendrites, engendrant des problèmes de sécurité. [24–26]

1.2.2. Dégradation de structure du matériau actif

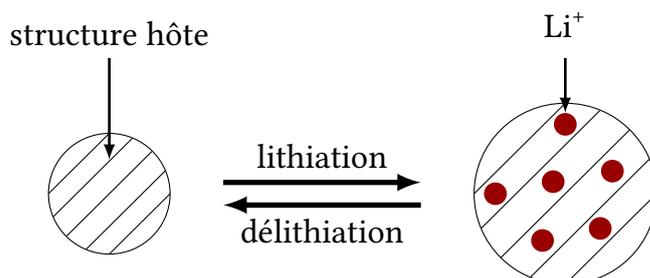
Le matériau électrochimiquement actif est responsable de la réaction d'oxydo-réduction de l'accumulateur. À ce titre, il est sollicité par le va-et-vient des ions Li^+ au sein de sa structure cristalline. Cela provoque des changements de volume voire des réactions à l'état solide. La dégradation de structure peut, dans le cas du graphite, aller jusqu'à la délamination du matériau.

Variation de volume Le comportement à la base du fonctionnement de l'accumulateur aux ions Li^+ est l'alternance de leur insertion et de leur désinsertion. Le passage des ions Li^+ dans la structure cristalline s'accompagne la plupart du temps d'un changement de volume. Les variations de volume des principaux matériaux d'électrode sont reportés dans le Tableau 1.2. Le cas le plus spectaculaire est celui du silicium, qui subit un changement de volume de près de 300% à lithiation complète (calculé à partir de la maille élémentaire).

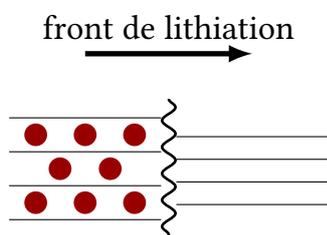
TABLEAU 1.2. — Tableau comparatif des variations de volume de quelques matériaux actifs (calculs cristallographiques) [18, 24, 64–67].

Matériau lithié	Matériau délithié	Variation de volume (%)
$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	< 0,4
LiCoO_2	$\text{Li}_{1/2}\text{CoO}_2$	2
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	5
LiFePO_4	FePO_4	7
LiC_6	C	10
$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$	Si	280

(a) Respiration de la particule de matériau actif au cours du processus de lithiation-délithiation



(b) Fissuration dans le matériau actif provoquée par des contraintes mécaniques



(c) Mise à nu de la surface de la particule après variation de volume

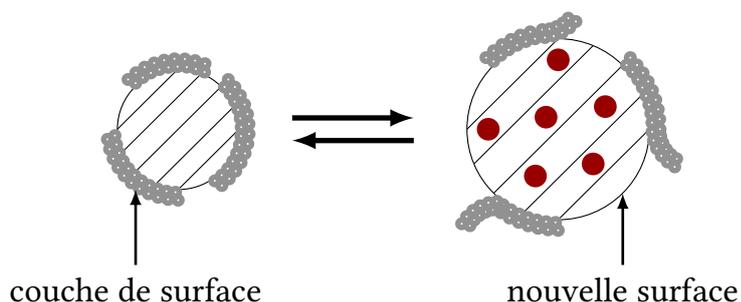


FIGURE 1.5. — Variation de volume de la particule de matériau actif et dégradations associées.

La variation de volume est réversible et se traduit par un phénomène de respiration au cours des charges et décharges successives (voir la Figure 1.5). Cela peut avoir une incidence sur l'intégrité de la structure. En effet, pour des matériaux avec un changement de volume important ou aux forts régimes, la variation de volume peut engendrer des contraintes mécaniques dans la structure cristalline. Quand celles-ci sont situées aux joints de grains — c'est-à-dire à la frontière entre deux cristallites d'une même particule — une fissuration peut se produire (voir la Figure 1.5). [64, 68, 69] C'est ainsi que des particules de LiFePO_4 (d'un diamètre de 500 nm) ont été retrouvées fissurées après cyclage à $C/5$. Les auteurs attribuent cette fissuration à de fortes contraintes anisotropiques selon l'axe de diffusion des ions Li^+ au sein de la structure cristalline : l'axe b . [70]

Généralement, les tensions de coupure ont été choisies de sorte à limiter la variation de volume. En revanche, en étendant la fenêtre de tension, le matériau actif est forcé d'insérer ou désinsérer les ions Li^+ à l'extrême de ces limites. Ainsi, dans l'oxyde lamellaire mixte $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$, le volume de la cellule élémentaire est stable (moins de 2 % de variation) jusqu'à la désinsertion de $\frac{1}{2}$ Li^+ , sa limite

1. Les problèmes de vieillissement des matériaux d'électrode

habituelle. Mais si le matériau est délithié totalement jusqu'à $\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$, la structure doit subir une variation de volume plus importante : de l'ordre de 5 %. [71] Dans le cas des matériaux d'électrode positive, un cyclage répété dans des conditions de sous-décharge, c'est-à-dire de sur-lithiation, use précocément la structure des matériaux. Par exemple, après un cyclage avec décharge jusqu'à 0 V, la structure des matériaux LiMn_2O_4 , LiFePO_4 et LiNiO_2 est détruite, conduisant à des matériaux amorphes. Cette réaction est irréversible. [72]

Enfin, dans les cas de variation de volume important – typiquement le silicium – il y a un effet sur la couche de surface formée par réaction avec l'électrolyte (voir la sous-section 1.2.1). Le gonflement de la particule de matériau actif en lithiation craquèle cette couche et laisse une partie de la surface à nu (voir la Figure 1.5). Une nouvelle couche de surface est alors susceptible d'être formée à cet endroit [24]. L'auto-réparation de la SEI pendant la respiration des particules est une des causes de la dégradation de l'électrode de silicium [73].

Transformation de phase irréversible En-dehors de la réaction normale d'insertion ou désinsertion des ions lithium, la structure cristalline peut subir une transformation irréversible par réaction à l'état solide. Ce changement irréversible de structure est généralement situé à la surface de la particule, à l'entrée du passage des ions. Il s'accompagne d'une distorsion locale du réseau cristallin, par changement de volume, qui induit des contraintes mécaniques, avec les mêmes conséquences que précédemment. [69]

C'est dans la famille des oxydes lamellaires LiMO_2 (M étant un ou plusieurs métaux de transition) qu'une transformation irréversible survient le plus souvent. Elle a lieu en surface sur les premiers nanomètres. Par exemple, dans le cas du matériau $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, la structure trigonale de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ est remplacée par une structure cubique de type NaCl [74]. Dans ces matériaux, la transformation irréversible est favorisée par le phénomène d'échange cationique entre les ions lithium et nickel. L'échange cationique, déjà présent à l'issue de la synthèse du matériau, s'explique par la proximité des rayons ioniques des deux cations (0,76 Å pour Li^+ et 0,69 Å pour Ni^{2+}). Il est atténué par la présence de dopants électrochimiquement inactifs comme Al^{3+} ou Mg^{2+} . [14, 24, 75]

Contrairement aux autres matériaux de cette famille, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ conserve généralement sa structure lamellaire au cours du vieillissement [15, 76]. En revanche, une étude mentionne un changement de structure à la surface des particules ayant subi un cyclage à 1C. Les images en microscopie électronique en transmission à haute résolution révèlent une couche superficielle en zigzag. Les couches d'oxydes de métaux de transition ne sont plus régulières et des échanges se produisent entre les ions lithium et les ions métalliques. Par ailleurs, la quantité

d'ions Ni et Mn décroît vers la surface de la particule. Ces observations sont en lien avec une insertion–désinsertion plus difficile des ions Li^+ . [77]

Pour les autres matériaux de notre étude : LiFePO_4 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, aucune transition de phase irréversible n'a pu être détectée après cyclage par des analyses en diffraction des rayons X [21, 61, 78–80]. Notons cependant que des modifications de structure ont été observées sur du LiFePO_4 sous forme de couches minces : il s'agit de formation en surface de nanocristallites d'orientations différentes de celle de la couche mince [81].

Délamination Ce phénomène est uniquement rencontré sur les grains de graphite à l'électrode négative. Il s'agit de l'exfoliation des couches de graphène par le cyclage, mise en évidence par diffraction des rayons X. Les plans graphitiques sont faiblement liés, ce qui explique pourquoi cette structure est particulièrement fragile. La délamination n'est pas provoquée par le phénomène d'insertion–désinsertion des ions Li^+ , mais par la co-intercalation dans l'espace inter-feuillets de molécules de solvant de l'électrolyte ou de molécules de gaz formées par des réactions parasites. À plus grande échelle, cela entraîne une fissuration des particules, voire une pulvérisation de l'électrode. [24, 82, 83]

Ces dégradations de structure sont irréversibles. Dans les trois cas, deux effets sont à déplorer : la perte d'une partie du matériau actif et le ralentissement de la réaction d'oxydo-réduction. Cela se traduit, à l'échelle macroscopique, par une diminution de la capacité et une augmentation de la résistance.

1.2.3. Dégradations à l'échelle de l'électrode composite

La structure de l'électrode composite (voir la Figure 1.1) subit les répercussions des dégradations à l'échelle inférieure présentées précédemment. Mais les composants inactifs de l'électrode – liant polymère, collecteur de courant – sont eux aussi sujets au vieillissement mécanique et chimique.

Effet des dégradations microscopiques La croissance de films surfaciques isole électriquement mais aussi mécaniquement la particule de matériau actif du reste du réseau de l'électrode. D'autre part, les changements volumiques au cours des lithiations et délithiations successives entraînent des pertes de contact mécanique ou électrique au sein du réseau. Lorsqu'une particule de matériau actif est ainsi isolée, elle n'est plus accessible pour la réaction d'oxydo-réduction : cela est compté comme une perte de capacité. De même, la porosité peut être bouchée par les variations de volume ou les films de surface, ce qui induit localement une

1. Les problèmes de vieillissement des matériaux d'électrode

diminution des performances car les ions Li^+ sont échangés plus difficilement avec les particules de matière active. [24]

Ces dégradations dans la structure de l'électrode sont révélées par imagerie électronique à balayage : isolation des grains de matériau actif, obstruction de la porosité [68, 84]. Mais elles sont visibles également à l'échelle macroscopique : l'électrode a une apparence inhomogène et le matériau, cassant et fragile, se détache du collecteur [83, 85]. Ces phénomènes sont schématisés en Figure 1.6.

Vieillissement des composants inactifs Peu d'études se sont intéressées à la dégradation des composants inactifs. On considère généralement qu'elle est moindre par rapport à celle du matériau actif et de l'électrolyte.

Pourtant, les liants polymères sont des chaînes carbonées pouvant contenir des hétéro-atomes. Ils sont donc susceptibles de réagir chimiquement avec les ions Li^+ . Ainsi les liants contenant du fluor, parmi lesquels le plus utilisé est le polyfluorure de vinylidène (PVDF), réagissent avec le graphite lithié LiC_6 pour former du LiF [24]. D'autre part, les contre-ions Na^+ contenus dans la carboxyméthylcellulose (CMC) utilisée comme liant, sont capables de migrer vers l'autre électrode au même titre que les ions Li^+ . En outre, une étude récente mentionne la migration du liant polymère PVDF vers la surface de l'électrode (à base de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) puis sa diffusion dans l'électrolyte. Une zone de déplétion en liant polymère est visible en-dessous de la surface. [84] La dégradation ou la disparition du liant polymère conduit à la décohésion mécanique de l'électrode.

Par ailleurs, le collecteur de courant — en aluminium à l'électrode positive et en cuivre à l'électrode négative — est sujet à la corrosion par le sel de lithium de l'électrolyte. Ce phénomène est modulé par le potentiel électrochimique de l'électrode et par la composition de l'électrolyte. La corrosion entraîne une dissolution d'ions métalliques dans la solution électrolytique. Le contact entre les grains de matériau actif et le collecteur de courant n'est alors plus assuré. Généralement, le collecteur est traité chimiquement pour résister à cette corrosion, en même temps que pour améliorer l'adhérence des composants de l'électrode. [24, 74, 86, 87]

1.2.4. Phénomènes d'interaction entre les deux électrodes

À l'échelle de la cellule électrochimique, d'autres phénomènes peuvent conduire à une détérioration des performances. D'une part, les cations métalliques générés dans l'électrolyte, lors de la corrosion de l'électrode positive, déstabilisent les couches de surface à l'électrode négative. D'autre part, la perte d'électrons ou d'ions lithium dans des réactions parasites aux électrodes conduit à un déséquilibre des demi-équations d'oxydo-réduction.

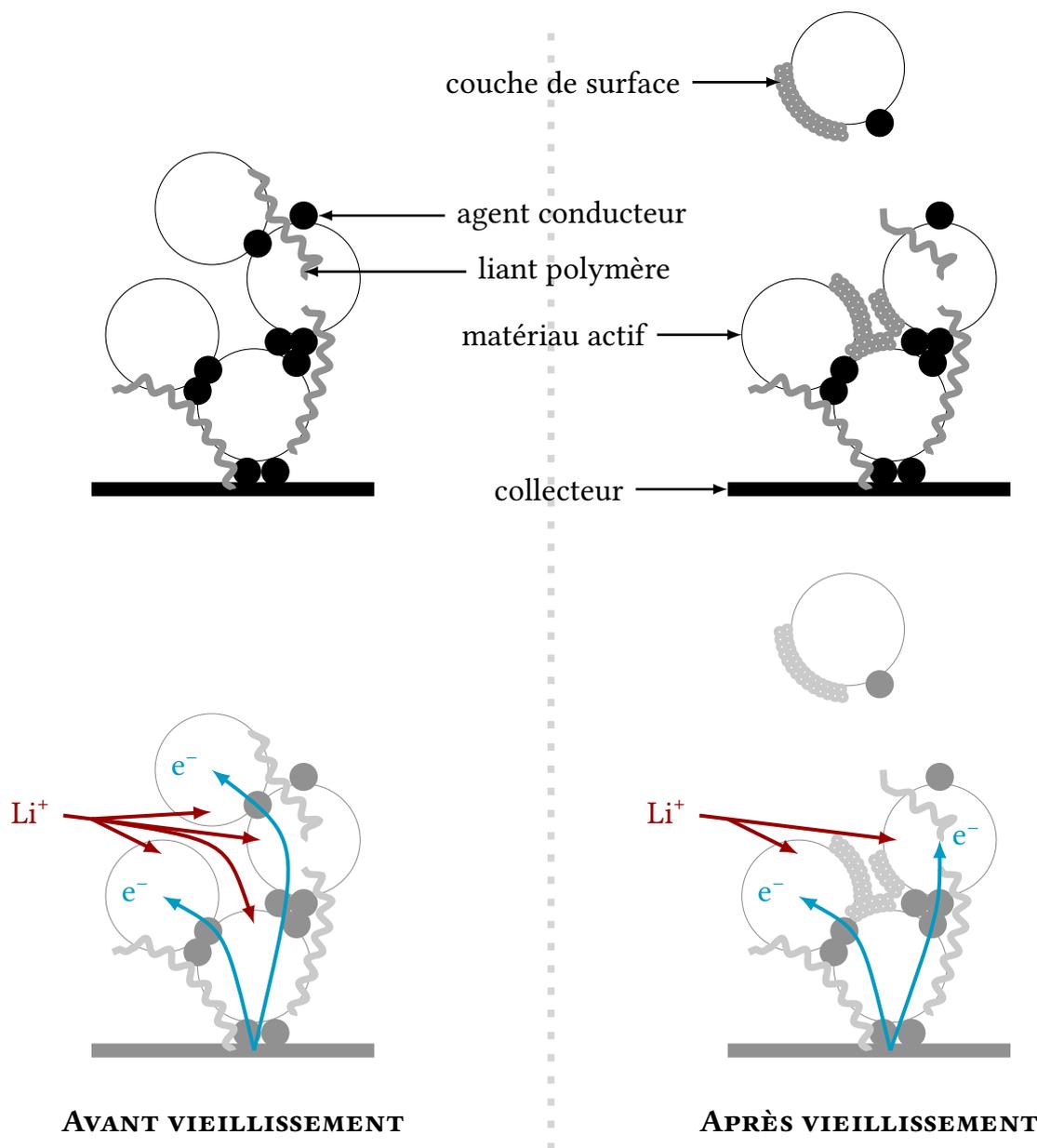


FIGURE 1.6. — Effet des dégradations microscopiques à l'échelle de l'électrode composite : isolation d'une particule de matériau actif et obstruction de la porosité. Les chemins de percolation des électrons (en bleu) et de diffusion des ions Li^+ (en rouge) sont modifiés.

Déstabilisation des couches de surfaces à l'électrode négative par les cations dissous de l'électrode positive La corrosion à l'électrode positive — à la fois du matériau actif et du collecteur de courant — génère des espèces métalliques dissoutes dans l'électrolyte. Ce n'est pourtant pas seulement la dégradation de l'électrode positive (décrite précédemment) qui est préjudiciable, mais également l'action de ces cations sur l'électrode négative. Dans les cellules où est corrodée l'électrode positive, il y a formation et dissolution continues de l'interface *solide – électrolyte*, ce qui conduit à une consommation irréversible d'ions lithium et d'électrons [88–90]. Cette instabilité a été reliée à l'effet catalytique des métaux de transition. En effet, les cations métalliques de l'électrode positive sont réduits à l'électrode négative sous forme de clusters métalliques, lorsque le potentiel y est suffisamment bas (0,06–0,1 V par rapport à $\text{Li}^+|\text{Li}$). Ainsi, dans des cellules graphite| LiFePO_4 , on observe à l'électrode négative le dépôt de clusters métalliques de fer ainsi que la dégradation du graphite [58, 78, 88]. Ce phénomène d'interaction a été mis en évidence dans des électrodes de graphites majoritairement. En utilisant une électrode négative de potentiel plus haut, par exemple le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, cette réduction des ions Fe^{2+} n'est plus observée et la perte de capacité est moindre (à 55°C au bout de 100 cycles à $C/3$: perte de 14 % avec $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, contre 70 % avec du graphite [58]).

Déséquilibre électrochimique des électrodes Des réactions parasites aux électrodes consomment des ions Li^+ et des électrons. Cela se produit à la fin de charge de l'électrode positive et à la fin de décharge de l'électrode négative, ce qui correspond à la fin de charge de la cellule complète. Il est souvent question dans ce cas de *perte de lithium cyclable*, mais ce n'est voir qu'une partie du phénomène car les électrons eux aussi peuvent être consommés. En effet, d'une part la mesure de capacité correspond à une mesure de quantité d'électrons et non d'ions lithium. D'autre part, la demi-équation d'oxydo-réduction à l'électrode impose qu'un électron accompagne toujours un ion lithium. C'est également le cas pour les réactions parasites à l'électrode : la perte d'un ion Li^+ dans l'électrode est accompagnée de la perte d'un électron. [83, 89, 91, 92]

À chaque électrode, les réactions parasites engendrent un flux d'électrons. Ces deux flux peuvent se compenser, les réactions parasites ont alors le même rôle que des navettes d'oxydo-réduction. Dans le cas contraire, l'opération d'oxydo-réduction est déséquilibrée à l'échelle de la cellule. [92–95] Ce déséquilibre se produit petit à petit durant le vieillissement. Il peut être modélisé par un décalage des courbes potentiel–charge d'une électrode par rapport à l'autre : voir la Figure 1.7. À l'état initial, les deux électrodes sont alignées, c'est-à-dire qu'elles sont totalement lithiées et délithiées en même temps. La fin de charge correspond

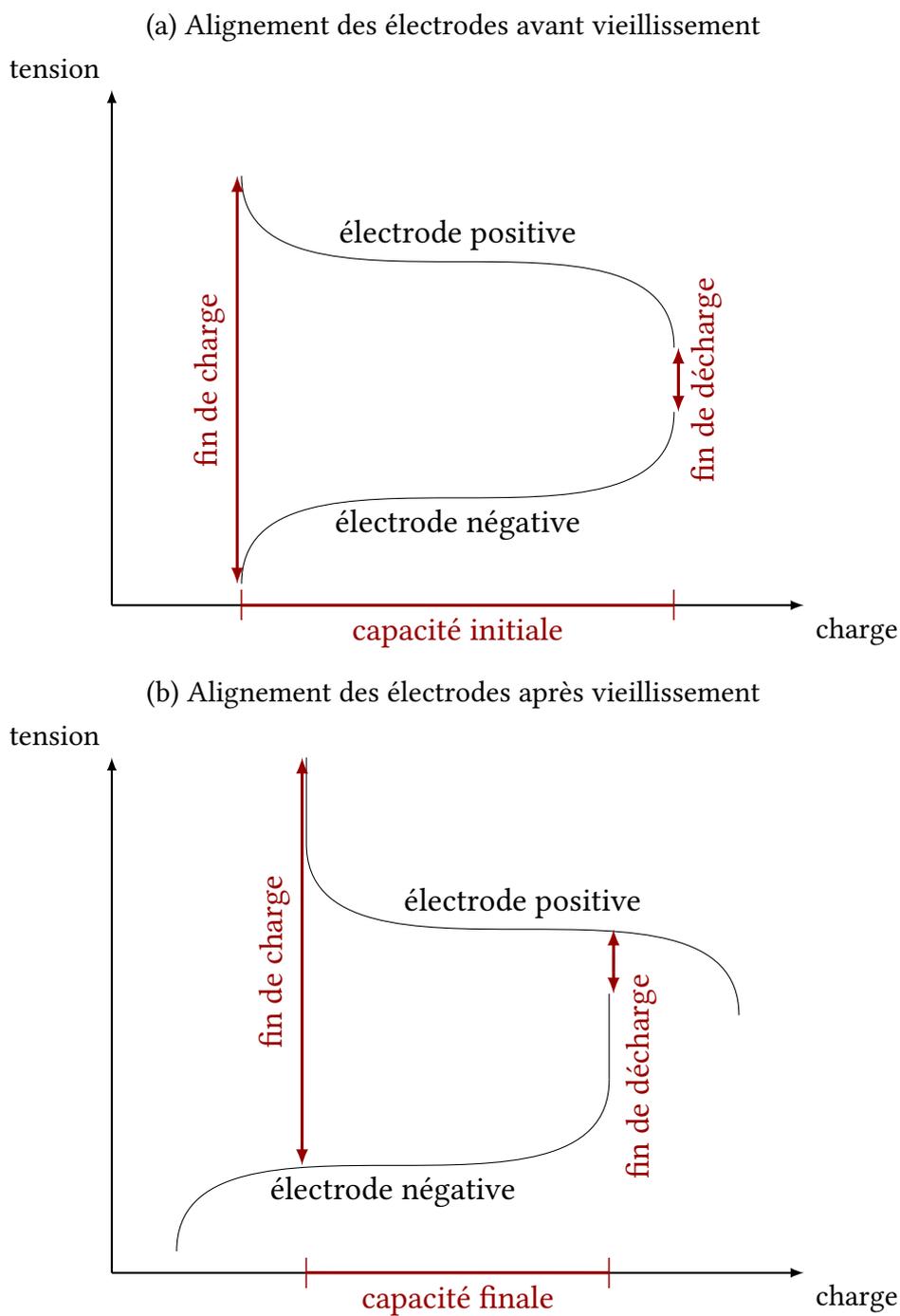


FIGURE 1.7. — Modèle de déséquilibre électrochimique des électrodes. La capacité de la cellule a diminué au cours du vieillissement.

1. Les problèmes de vieillissement des matériaux d'électrode

alors à l'état lithié de l'électrode négative et à l'état délithié de l'électrode positive – inversement pour la fin de décharge. Au cours du vieillissement en présence de réactions parasites non-équilibrées, une des électrodes est chargée ou déchargée plus rapidement que l'autre car les flux d'électrons aux deux électrodes ne se compensent pas. Cela provoque un décalage des positions de fin de lithiation et de délithiation. Dans l'exemple en Figure 1.7, la fin de décharge correspond alors à l'état délithié de l'électrode négative, mais à un état partiellement lithié de l'électrode positive – et inversement pour la fin de charge. La capacité de la cellule est donc inférieure. [68, 85, 96–103]

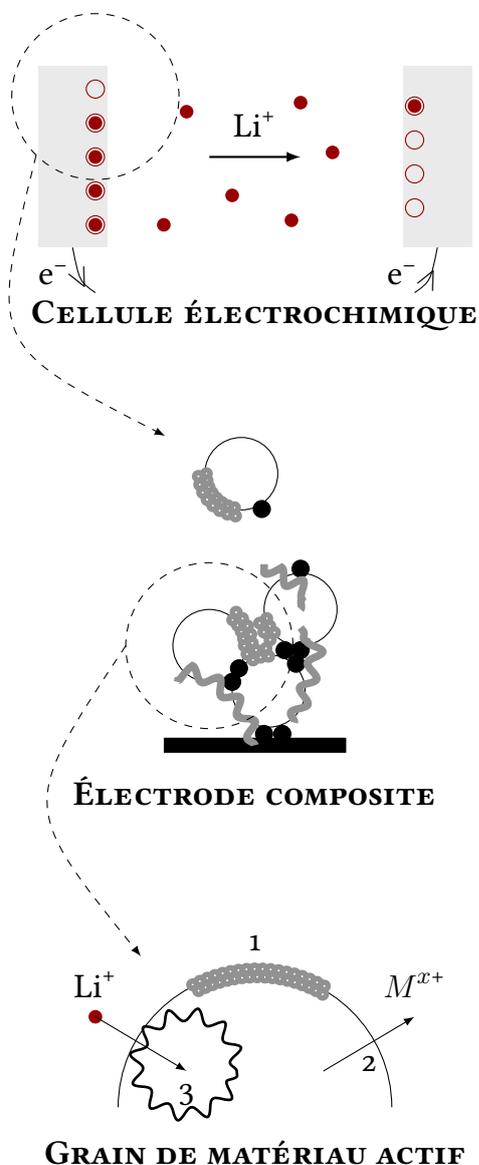
Pour aller plus loin, ce décalage d'électrodes risque de forcer les électrodes dans un domaine de potentiel extrême. En effet, les fins de charge et de décharge sont limitées par des tensions de coupure de la cellule et non par des potentiels de fin de lithiation ou de délithiation des électrodes. Dans l'exemple en Figure 1.7, pour que la cellule atteigne la tension de fin de charge, l'électrode positive doit augmenter considérablement son potentiel car celui de l'électrode négative reste sur le plateau. L'électrode positive est donc forcée en sur-charge, ce qui peut entraîner diverses dégradations vues précédemment : dégradations de structure, décomposition des solvants de l'électrolyte.

Ce phénomène est généralement décrit comme réversible, puisque les matériaux actifs n'ont pas été endommagés. Il est possible en effet de ré-équilibrer le système électrochimique en lithiant ou délithiant totalement une des électrodes, par cyclage face à une contre-électrode de lithium métallique. Toutefois, cela implique d'ouvrir la cellule au cours de sa vie ou bien d'utiliser une architecture qui prévoit une électrode de lithium à cet effet [104]. Ces opérations sont contraignantes et dangereuses, aussi vaut-il mieux considérer que le déséquilibre électrochimique engendre une perte effectivement irréversible de la capacité de cellule.

1.3. Conclusion : schéma global de vieillissement

Avant d'adapter la technologie de batterie aux ions lithium à l'usage automobile, il faut s'intéresser aux phénomènes de vieillissement. En effet, l'utilisation dans ces conditions nécessite que le matériaux d'électrode et d'électrolyte délivrent les mêmes performances pendant toute la durée de vie du véhicule, soit plus de dix ans. La Figure 1.8 résume et schématise les phénomènes complexes et à plusieurs échelles du vieillissement des matériaux d'électrode d'accumulateur aux ions Li^+ . La connaissance de ces mécanismes permet d'établir un diagnostic de dégradation des performances dans le cadre de l'étude du vieillissement des électrodes. Cette étude passe avant tout par la mise en place d'un protocole expérimental fiable : c'est l'objet du chapitre 2.

Bilan



À l'échelle de la cellule électrochimique, il existe des interactions entre les électrodes. Des métaux de transition dissous de l'électrode positive réagissent avec l'autre électrode. Un déséquilibre entre les réactions d'oxydo-réduction des deux électrodes modifie la capacité de la cellule.

À l'échelle de l'électrode composite ont lieu des pertes de contact à la fois mécaniques et électriques, mais aussi une dégradation des autres composants, inactifs électrochimiquement.

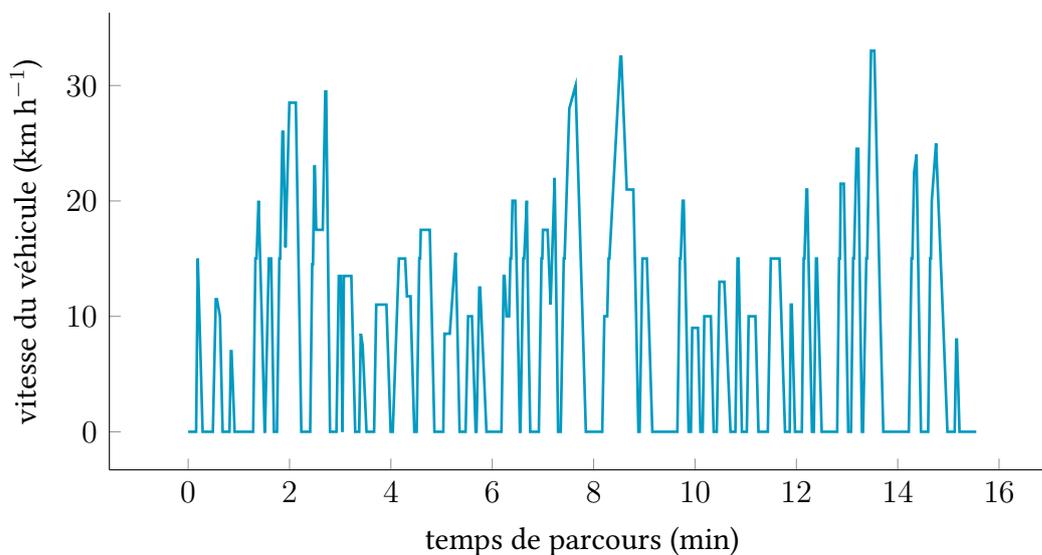
À l'échelle du grain de matériau actif, la surface est une zone particulièrement sollicitée. Des produits de décomposition de l'électrolyte sont déposés à la surface du grain (1). L'acidité du milieu corrode et dissout les métaux de transition de l'électrode positive (2). La structure cristalline est dégradée par le va-et-vient des ions Li^+ (3).

FIGURE 1.8. — Bilan du vieillissement dans les accumulateurs aux ions Li^+ .

CHAPITRE 2

MISE EN PLACE DU PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT

Profil de conduite en embouteillage



Un véhicule est conduit avec des fluctuations rapides et irrégulières de vitesse, comme illustré ci-dessus dans un contexte d'embouteillage. Il faut appliquer ce type de profil erratique sur la batterie afin de simuler son vieillissement en conduite. Cela a été réalisé dans le cadre d'un protocole expérimental complet, décrit dans ce chapitre.

2. Mise en place du protocole de vieillissement

De nombreux protocoles de vieillissement existent dans la littérature, appliqués à des batteries commerciales mais aussi à des accumulateurs de laboratoire. Nous avons comparé ces protocoles afin d'en tirer des règles générales et de bonnes pratiques. Cela nous a permis d'élaborer notre propre protocole de vieillissement, adapté aux moyens techniques du laboratoire. Des précautions ont été prises pour assurer la fiabilité et reproductibilité de la méthode. Enfin, ce protocole a été appliqué à l'échelle industrielle pour la société *OrigaLys Electrochem SAS*, fabricant de potentiostats, comme nouvelle technique de mesure incluse dans ses produits.

2.1. Le vieillissement des batteries : état de l'art

L'étude du vieillissement consiste à établir un lien entre l'utilisation et l'évolution des performances. L'utilisation est modélisée par la répétition d'un motif élémentaire de sollicitation : par exemple un cycle de charge-décharge. Les performances : capacité, résistance, etc., sont mesurées plusieurs fois au cours du vieillissement. Parmi les nombreux protocoles de vieillissement reportés dans la littérature, on distingue deux schémas généraux présentés en Figure 2.1.

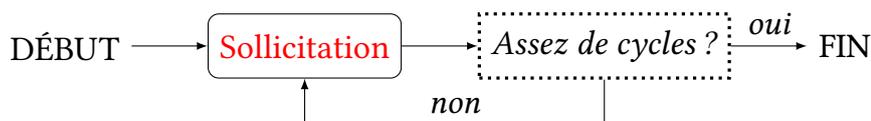
1. Les performances peuvent être mesurées au cours de chaque motif unitaire. En effet, la sollicitation élémentaire correspond dans la plupart des cas à un cycle de charge-décharge, à partir duquel la capacité peut être mesurée.
2. La répétition du cycle élémentaire peut être périodiquement arrêté pour réaliser la mesure des performances dans un test normalisé.

La principale différence vient de la manière dont sont calculées les performances. Effectuer un test périodique normalisé assure la comparabilité de la mesure des performances. Ce n'est pas le cas dans le premier schéma général. En effet, cette mesure est dépendante du profil de la sollicitation : c'est-à-dire de l'amplitude du courant bien sûr, mais aussi des tensions de coupure et de la forme du profil (galvanostatique, à impulsions, etc.). Il est donc impossible de comparer des vieillissements selon des sollicitations différentes, bien que cela soit fait en pratique [49, 62, 78].

Ensuite, la continuité du vieillissement ainsi que la continuité de la mesure de performance ne sont plus assurées lorsque la répétition du cycle élémentaire est stoppée pour effectuer le test de référence. De même, ce test peut être intrusif vis-à-vis du vieillissement s'il est répété trop souvent ou s'il dure trop longtemps.

En troisième lieu, pour accéder à la capacité — la mesure de performance la plus répandue — il est nécessaire d'avoir une sollicitation élémentaire de type charge ou décharge galvanostatique. Cela réduit le champ de possibilité pour la

- (a) Protocole sans test de référence. Une sollicitation élémentaire est répétée ; les performances sont mesurées au cours de chaque sollicitation (en rouge).



- (b) Protocole avec test de référence. Une sollicitation élémentaire est répétée ; les performances sont mesurées par un test de référence réalisé périodiquement (en rouge).

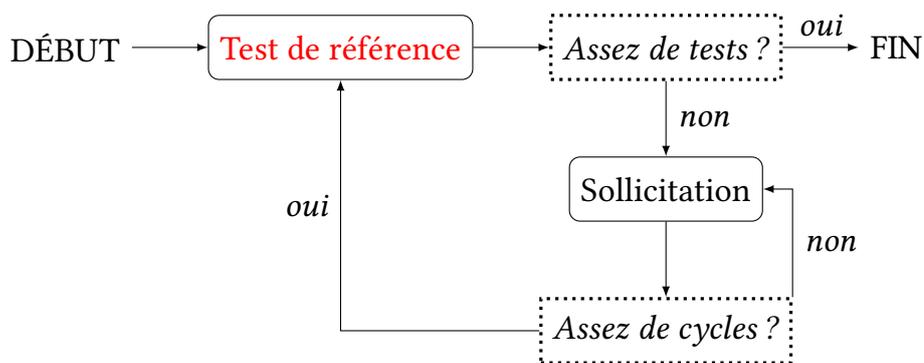


FIGURE 2.1. — Schémas généraux des protocoles de vieillissement.

forme de la sollicitation : il est par exemple impossible de mettre en œuvre une sollicitation à impulsions autour d'un état de charge constant (pour simuler un véhicule hybride électrique [68]).

Enfin, le premier schéma général est le plus simple à mettre en œuvre, donc le plus répandu dans les laboratoires. Dans le second schéma, il faut arrêter la répétition du cycle élémentaire puis mettre l'accumulateur en conditions de référence (température, état de charge, etc.) avant de procéder au test de référence. Ce protocole étant plus complexe, il est surtout utilisé dans le milieu industriel : voir les manuels des agences UNITED STATES ADVANCED BATTERY CONSORTIUM [105] et PARTNERSHIP FOR A NEW GENERATION OF VEHICLES [106].

Dans les paragraphes suivants sont décrites des méthodes de modélisation des sollicitations ainsi que des protocoles de test de référence.

2.1.1. Modélisation des sollicitations

Cette étape dans la mise en place du protocole est cruciale, car la sollicitation appliquée au système doit refléter de façon réaliste l'utilisation dans un véhicule électrifié. La procédure généralement employée consiste à fabriquer une sollicitation modèle en s'inspirant de données de navigation de véhicules électrifiés.

2. Mise en place du protocole de vieillissement

Depuis une dizaine d'années, une grande quantité de données de navigation a été collectée dans plusieurs pays. Il s'agit d'enregistrer pendant plusieurs années le déplacement de véhicules en usage habituel : transport journalier vers le lieu de travail, transport à grande échelle en vacances, période de repos la nuit, etc. La sollicitation de la batterie est associée à ce profil par mesure directe dans le capot : elle dépend donc des spécifications techniques du véhicule, principalement son niveau d'électrification. [105, 107–110]

Après traitement de ces données, il apparaît premièrement que le véhicule n'est pas sollicité en continu. Ainsi, lors d'une étude réalisée par le UNITED STATES DEPARTMENT OF TRANSPORTATION, RESEARCH AND INNOVATIVE TECHNOLOGY ADMINISTRATION, BUREAU OF TRANSPORTATION STATISTICS [110] en 2007, il a été montré qu'un véhicule personnel parcourait en moyenne environ 19800 km par an, ce qui correspond à 54 km par jour. En supposant une vitesse moyenne de 50 km h^{-1} , le véhicule a été en opération moins de 5 % de la journée en moyenne. C'est la raison pour laquelle il faut distinguer le vieillissement en opération du vieillissement calendaire, c'est-à-dire lié au seul passage du temps. Pour provoquer un vieillissement calendaire, il suffit de laisser l'accumulateur au repos, maintenu à une tension donnée ou bien stocké à circuit-ouvert. Le vieillissement calendaire est communément réalisé à des températures élevées pour accroître les dégradations visibles. [46, 105, 106, 111, 112]

Une deuxième conclusion qui peut être tirée de ces données de navigation concerne l'exposition aux facteurs environnementaux : température, humidité, état de la route, etc. [105, 109]. Ceux-ci modifient la demande en énergie et puissance du moteur et la capacité de la batterie à les fournir. En illustration, deux modélisations de profil de conduite en véhicule hybride électrique sont représentées en Figure 2.2. La vitesse du véhicule est différente selon l'environnement en agglomération ou non, ainsi la demande en courant n'a ni la même forme ni la même amplitude.

Enfin, selon le niveau d'électrification du véhicule (du plus bas dans les voitures « micro hybrid » au plus élevé dans les voitures électriques), le profil de demande en puissance est différent. D'une part, il y a distinction entre des périodes de charge et de décharge en véhicule électrique, contrairement à la sollicitation continue en véhicule hybride électrique. D'autre part, la plage d'état de charge et l'amplitude du courant varie avec le niveau d'électrification du véhicule : état de charge entre 0 % et 100 % et régime de courant modéré inférieur à $2C$ en véhicule électrique, ou bien état de charge restreint entre 40 % et 60 % et régime de courant élevé jusqu'à $10C$ en véhicule hybride électrique. [10]

La sollicitation en opération est ensuite modélisée à partir des mesures d'utilisation présentées précédemment. Des méthodes numériques d'analyse de ces données ont été établies récemment pour regrouper et classer les impulsions :

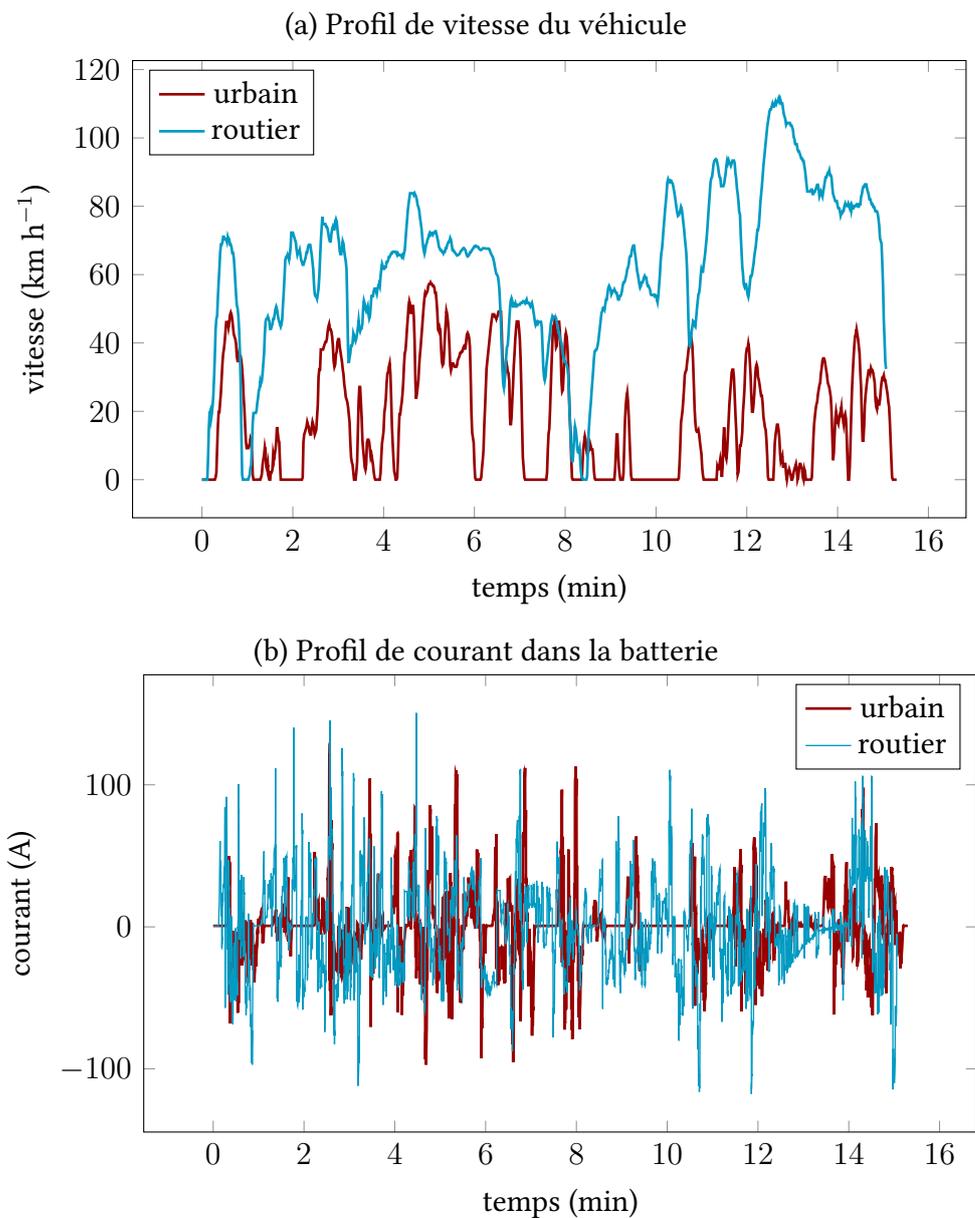


FIGURE 2.2. — Modélisation de deux profils de conduite en véhicule hybride électrique : en milieu urbain et en milieu routier (hors agglomération). Ces profils ont été modélisés par l'École Centrale de Nantes avec les paramètres suivants : 72 modules de 5 A.h et 4 V en série, état de charge régulé entre 30 % et 70 %.

2. Mise en place du protocole de vieillissement

selon la quantité de temps passé ou de distance parcourue (en profil de conduite) ou selon l'intensité du courant et la quantité d'énergie mise en jeu (en profil de courant). Le groupe de LIAW [108] utilise la reconnaissance de formes en logique floue (*fuzzy logic pattern recognition* en anglais), tandis que DEVIE et coll. [109] réalisent ce partitionnement de données par l'algorithme des k -moyennes (*k-means clustering* en anglais). Dans d'autres cas, la modélisation consiste à synthétiser un profil heuristique à partir d'un histogramme plus ou moins grossier du profil d'origine [25, 68].

C'est ainsi que des profils de conduite ont été standardisés dans plusieurs états, à l'origine pour étudier la consommation de carburant ou l'émission de gaz : aux États-Unis le profil FUDS, *Federal Urban Driving Schedule*, [113] ou dans l'Union Européenne le profil NEDC, *New European Driving Cycle* [114]. Le profil de conduite FUDS et le profil de puissance associé sont représentés en Figure 2.3.

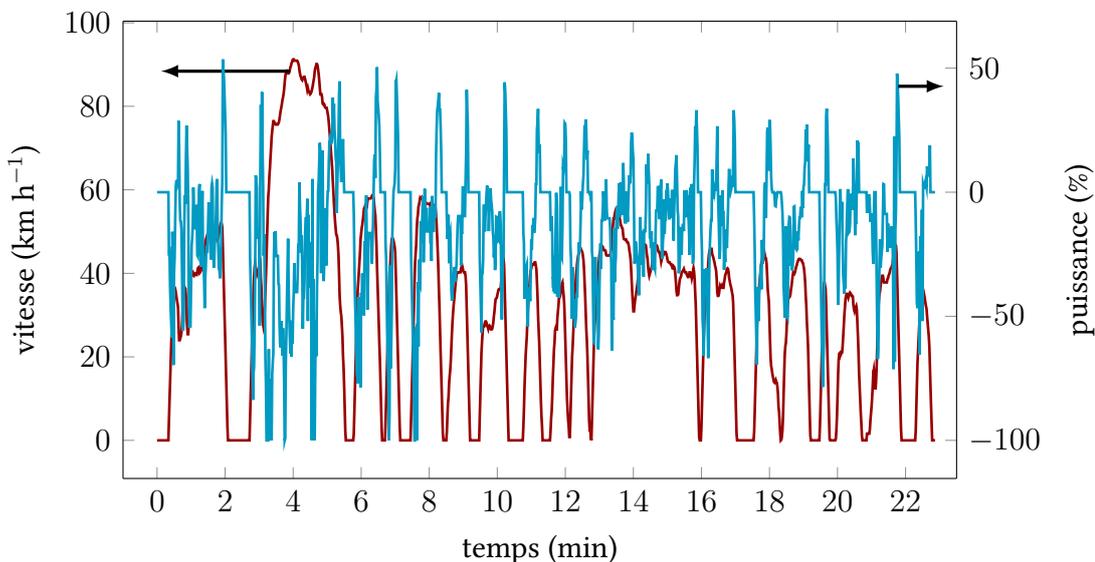


FIGURE 2.3. — Profil de conduite FUDS, *Federal Urban Driving Schedule*, [113] et profil de puissance demandée à la batterie converti pour le véhicule *Improved Dual Shaft Electric Propulsion (IDSEP) minivan* [105].

Certaines études n'utilisent pas de profil réel ou standardisé, mais fabriquent un profil très simple défini par un petit nombre de points. Cela est motivé par des limitations techniques (impossibilité de la part du logiciel de contrôle de la sollicitation de gérer un profil complexe, par exemple) ou par l'usage dans le

laboratoire. Ainsi, le profil devient un train d'impulsions selon quelques valeurs d'intensité et de durée, appelée microcycle [56, 106, 115, 116]. La sollicitation peut être modélisée encore plus simplement par une demande fixe en courant : on parle alors de profil galvanostatique. Le profil galvanostatique est de très loin le plus couramment utilisé au laboratoire et constitue de fait une sollicitation de référence. Évidemment, ce profil ne représente pas les variations de courant typique pour la traction du véhicule ; en revanche il peut être utilisé pour modéliser la charge d'une batterie dans un véhicule électrique, lorsque toutefois celle-ci est réalisée à courant constant [117]. Enfin, dans quelques études récentes les auteurs ont choisi de modéliser la sollicitation en opération à la fois par un profil complexe réaliste et par un profil galvanostatique en tant que référence [85, 117, 118]. C'est la démarche que nous avons choisie. Elle permet d'une part d'étudier le vieillissement en conditions réalistes grâce au profil complexe, d'autre part il est possible de comparer ses effets à ceux d'un vieillissement galvanostatique, bien plus répandu dans la littérature. Cette démarche possède de plus l'avantage d'évaluer l'influence des conditions de vieillissement sur les dégradations.

Une fois modélisé, le profil de puissance (ou de courant) doit être mis à l'échelle de l'accumulateur à étudier en terme d'énergie (ou de capacité).

2.1.2. Mesure des performances

La procédure de mesure des performances doit être normalisée afin de constituer un test de référence. Cela est prévu dans les manuels de test de batteries émanant des organisations gouvernementales USABC, PNGV, EUCAR, etc. [85, 105, 106]. Pour cette raison, l'ensemble du test doit être réalisé à une température fixe (en général à la température ambiante, entre 22 °C et 25 °C). De même, entre chaque étape du test, l'accumulateur est laissé au repos dans la plupart des procédures. Les performances mesurées se limitent dans la majorité des cas à l'autonomie de l'accumulateur et à sa résistance aux forts courants.

Autonomie L'autonomie d'un accumulateur correspond au temps pendant lequel il est apte à fournir de l'énergie. L'autonomie est en fait exprimée en terme de quantité d'énergie ou de charge disponible, c'est-à-dire la quantité d'électrons ou d'ions lithium stockés dans les matériaux d'insertion. Ainsi il suffit de donner la capacité ou l'énergie de l'accumulateur.

La mesure de la capacité de l'accumulateur se fait par une décharge complète à courant constant à partir de l'état chargé. Le régime de décharge peut être choisi bas — en-dessous de $0,1C$, typiquement à $0,04C$ — pour s'affranchir des effets de polarisation et compter la vraie quantité de charge [68, 91, 117–120]. À l'inverse, le régime peut être choisi proche des conditions réalistes d'utilisation — entre

2. Mise en place du protocole de vieillissement

0,33C et 1C — afin de mesurer la capacité disponible en utilisation [10, 56, 105, 106, 111, 112, 120–122].

Pour atteindre l'état complètement chargé, il est conseillé de charger à courant constant, puis de maintenir la tension de fin de charge jusqu'à décroissance du courant en-dessous de 0,04C [10, 56, 111, 112, 117, 118, 122, 123]. L'effet de l'étape de maintien de la tension est illustré en Figure 2.4. Par ailleurs, DUBARRY et coll. [121] ont mis en exergue une dégradation due à la sous-charge sur un accumulateur à base de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$. L'un de nos matériaux d'étude — $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ — étant également un oxyde lamellaire, une éventuelle dégradation par sous-charge pourrait être évitée par cette étape de maintien de la tension. C'est la raison pour laquelle nous avons inclus cette étape à tension constante.

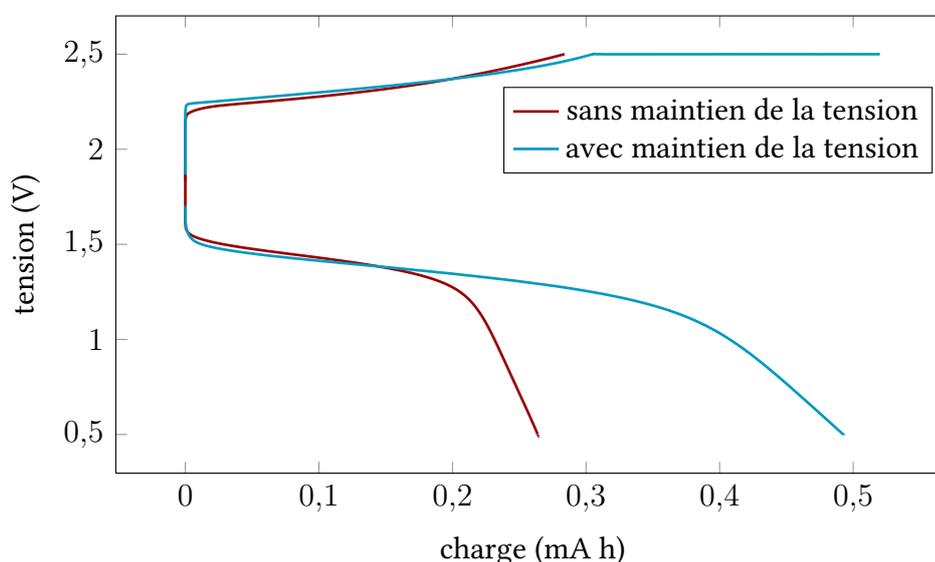


FIGURE 2.4. — Effet du maintien de la tension en fin de charge sur une cellule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$. La capacité est augmentée d'environ 70 % au régime 10C lors de la décharge suivante.

Similairement à la mesure de la capacité, l'énergie est mesurée par décharge à puissance constante [106, 121].

Résistance Par des limitations de conduction ionique et électronique dans les matériaux d'électrode et aux interfaces, l'accumulateur n'est pas capable de

délivrer son énergie à tous les régimes de puissance. On peut traduire cet effet par une résistance globale ou un coefficient d'aptitude aux hauts régimes [124].

Le cyclage à différents régimes de charge et de décharge est une technique qui permet d'accéder à deux aspects de la performance : l'aptitude à fournir de l'énergie selon le régime, ainsi que la résistance interne. En fonction du régime — exprimé en terme de régime rapporté à la capacité, de courant ou de puissance — l'accumulateur est capable de délivrer une capacité et une énergie différente. Une représentation de la capacité de décharge en fonction du courant est donc un moyen d'évaluer la performance. Le diagramme de Ragone (énergie spécifique en fonction de la puissance spécifique) constitue une autre représentation. [47, 91, 112, 118, 120, 123] La tension du processus électrochimique évolue elle aussi avec le régime, en raison de la polarisation due au courant. À partir de cette représentation, la résistance interne est calculée simplement par la loi d'Ohm. Elle inclut la contribution cinétique (surpotentiels) ainsi que la contribution ohmique (résistance de l'électrolyte). [91, 117]

Cette technique est considérée comme « statique » ; à l'inverse, il peut être intéressant de mesurer la performance « dynamique » de l'accumulateur, c'est-à-dire en condition de stress comme c'est le cas pendant l'utilisation dans un véhicule électrifié. Un profil de décharge contenant des créneaux de puissance ou de courant de niveaux différents, positifs et négatifs, est appliqué. Des profils normalisés existent : *Dynamic Stress Test* ou DST [105], *Hybrid Pulse Power Characterization* ou HPPC [106], mais il est facile de générer des profils originaux [10, 118, 121, 123]. Il s'agit alors des microcycles présentés précédemment, mais appliqués cette fois à la mesure des performances. De même que dans la technique statique précédente, une résistance est dérivée de la tension atteinte à la fin du créneau de puissance ou de courant. Cependant on ne peut tirer de cette technique dynamique une représentation graphique de la performance en fonction du régime, comme le diagramme de Ragone. Par ailleurs, cette technique, quoique d'une durée inférieure, est plus complexe à mettre en œuvre que la précédente. Nous avons donc choisi le cyclage à différents régimes pour étudier la résistance.

La spectroscopie d'impédance permet de caractériser des phénomènes électrochimiques à différentes échelles de fréquence. Dans la gamme des fréquences hautes et intermédiaires, les processus rapides dominant, tels que les phénomènes aux interfaces (transfert de charge par exemple). Dans les basses fréquences, des limitations liées au transport de matière apparaissent (diffusion à l'état solide par exemple). Pour couvrir l'ensemble de ces phénomènes, la gamme de fréquence doit être la plus large possible : entre 5 mHz et 200 kHz. Le spectre d'impédance est mesuré à différents états de charge car les phénomènes diffèrent selon la stœchiométrie en lithium. Généralement, une perturbation sinusoïdale de 5 à 10 mV d'amplitude est appliquée autour de la tension à circuit ouvert de l'ac-

2. Mise en place du protocole de vieillissement

cumulateur. Cette technique est largement utilisée en laboratoire dans le cadre d'un protocole de vieillissement [47, 56, 68, 112, 115, 116, 118, 120]. Pourtant, la multiplication des interfaces dans un accumulateur complet rend très difficile l'interprétation du spectre en termes de phénomènes [24]. C'est la raison pour laquelle la spectroscopie d'impédance n'est pas préconisée par les manuels de tests industriels [105, 106] et a été écartée de notre protocole.

2.2. Élaboration de la procédure de vieillissement

Notre protocole de vieillissement a été élaboré selon le deuxième schéma général de la littérature, avec des test de référence (voir Figure 2.1). L'expérience est conduite toujours selon les étapes exposées ci-après. Après montage des cellules dans la boîte à gants, un premier test de référence est réalisé. Il permet d'écartier les cellules non-conformes, c'est-à-dire dont les valeurs de capacité ou de résistance interne sont aberrantes par rapport à la population statistique. Ensuite les séquences de sollicitation alternent avec les tests de référence jusqu'à ce qu'une condition de fin de vie soit atteinte. Les cellules sont alors démontées en boîte à gants et préparées à l'étude *post-mortem*. Les tests de référence ainsi que les séquences de vieillissement sont tous réalisés à la température ambiante de 22 °C avec un potentiostat « VMP3 » de la société *BioLogic* piloté par le logiciel « EC-Lab ». Les paragraphes suivants décrivent précisément les trois étapes du schéma général : la fabrication des accumulateurs, le test périodique de référence et l'application des sollicitations. C'est à partir des méthodes de la littérature présentées précédemment que nos techniques ont été adaptées aux moyens du laboratoire et aux matériaux des accumulateurs.

2.2.1. Fabrication de la cellule en boîte à gants

Les électrodes des cellules électrochimiques proviennent de feuilles d'enductions pourvues par le CEA/Liten. Il s'agit de mélanges composites contenant deux matériaux actifs pour électrode positive : LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ et un matériau actif pour électrode négative : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; leurs compositions sont résumées dans le Tableau 2.1. Notons que les grains de LiFePO_4 sont enrobés d'un *coating* de carbone conducteur. La configuration de l'accumulateur électrochimique peut être soit en demi-cellule, avec une électrode de travail et une contre-électrode de lithium métallique, soit en cellule complète, avec une électrode positive et l'électrode négative de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Nous discuterons plus loin du choix de la configuration (voir la sous-section 2.3.1).

2.2. Élaboration de la procédure de vieillissement

TABLEAU 2.1. — Composition des électrodes du CEA/Liten. Concentration massique en matériau actif : t_{ma} , liant polymère (PVDF : poly(fluorure de vinylidène), CMC : carboxyméthylcellulose, SBR : copolymère de styrène et butadiène), masse surfacique et capacité surfacique de l'électrode : σ et c . Les enductions ont été réalisées sur un collecteur en aluminium. Les films d'électrode ont une porosité comprise entre 35 et 40%.

Matériau actif	fournisseur	t_{ma} %	liant	σ mg cm ⁻²	c mA h cm ⁻²
LiFePO ₄	CEA	90,5	PVDF	7,3	1,0
LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	Umicore	92	PVDF	15	2,5
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	CEA	89	CMC + SBR	10	1,3

L'accumulateur est fabriqué avec l'architecture *Swagelok*, photographiée en Figure 2.5. Il s'agit d'un corps creux en acier inoxydable contenant les électrodes et fermé hermétiquement aux deux extrémités par un bouchon et deux joints en polypropylène et en nylon. Le courant est évacué de chaque électrode par un piston passant au travers du bouchon — en aluminium à l'électrode positive et en acier inoxydable à l'électrode négative. Un séparateur en fibre de verre, imbibé d'électrolyte, est placé entre les deux électrodes. Le triple empilement est pressé entre les deux pistons par un ressort en acier inoxydable. Pour éviter le court-circuit, l'intérieur du corps creux est tapissé d'une couche de polymère isolant électrique : film *Mylar* de poly(téréphtalate d'éthylène).

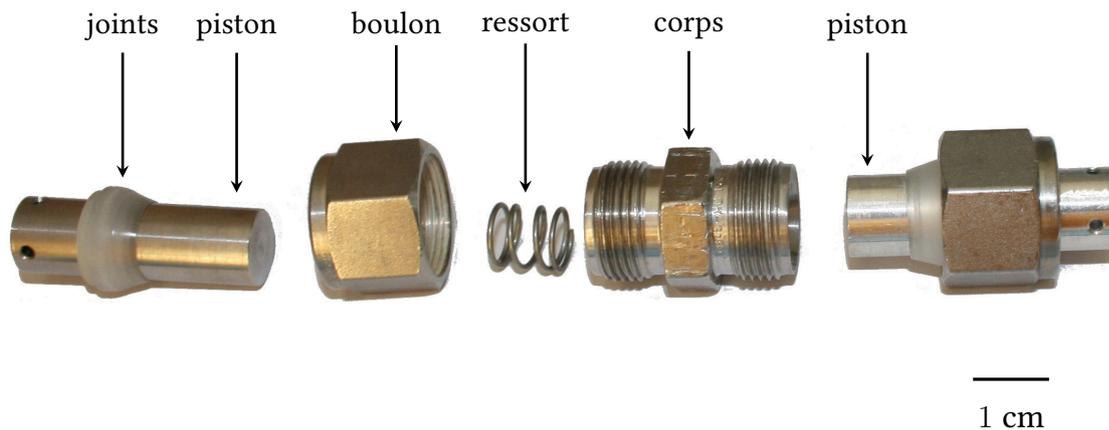


FIGURE 2.5. — Vue éclatée de la cellule *Swagelok* utilisée.

2. Mise en place du protocole de vieillissement

Les films d'enduction fournis par le CEA supportent du matériau des deux côtés : l'un est donc gratté puis rincé à l'éthanol afin d'obtenir des électrodes sur une seule face. Les électrodes sont découpées à l'aide d'un emporte-pièce de 10 mm de diamètre. Les électrodes sont séchées dans un four *Büchi* sous vide (environ 5 mbar) à 120 °C pendant 20 h. Le séparateur en fibre de verre doit être séché au four sous vide à 200 °C. La cellule *Swagelok* est nettoyée dans l'éthanol ou l'acétone puis séchée sous vide à 90 °C entre 10 et 30 heures. Ensuite, l'ensemble des pièces est entré dans la boîte à gants sous atmosphère d'argon et la cellule est montée. Environ 0,4 mL (soit une quinzaine de gouttes) d'électrolyte est ajouté dans le séparateur poreux puis la cellule est refermée en maintenant une certaine pression du ressort et en serrant les boulons au maximum. L'électrolyte, constitué de LiPF_6 dans un mélange équimolaire de carbonate d'éthylène et de diméthylcarbonate, provient de bouteilles commerciales (« Novolyte » ou « Solvionics ») stockées en boîte à gants.

Dans le cas de la cellule complète $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, un cycle de charge-décharge (à 0,1C entre 1,5 et 2,7 V) est réalisé après fabrication et avant le premier test de référence, avant donc de commencer le vieillissement. Il s'agit d'une étape de formation préconisée par le CEA/Liten.

2.2.2. Test périodique de référence

Le test consiste en cinq cycles galvanostatiques de régimes croissants : 0,04C, 0,2C, 0,5C, 1C et 2C. La charge et la décharge sont limitées par les tensions de coupure définies dans le Tableau 2.2. À la fin de la charge, la tension est maintenue à la valeur de coupure jusqu'à ce que le courant diminue en-dessous de 0,04C. Les charges et décharges sont entrecoupées de périodes de relaxation : la cellule est laissée à circuit ouvert tant que la vitesse d'évolution de sa tension est supérieure à 2,0 mV h⁻¹. Avant et après le test, un retour à l'état complètement déchargé est opéré par une décharge à 0,04C jusqu'à la tension de coupure, suivie d'une relaxation limitée à 2,0 mV h⁻¹.

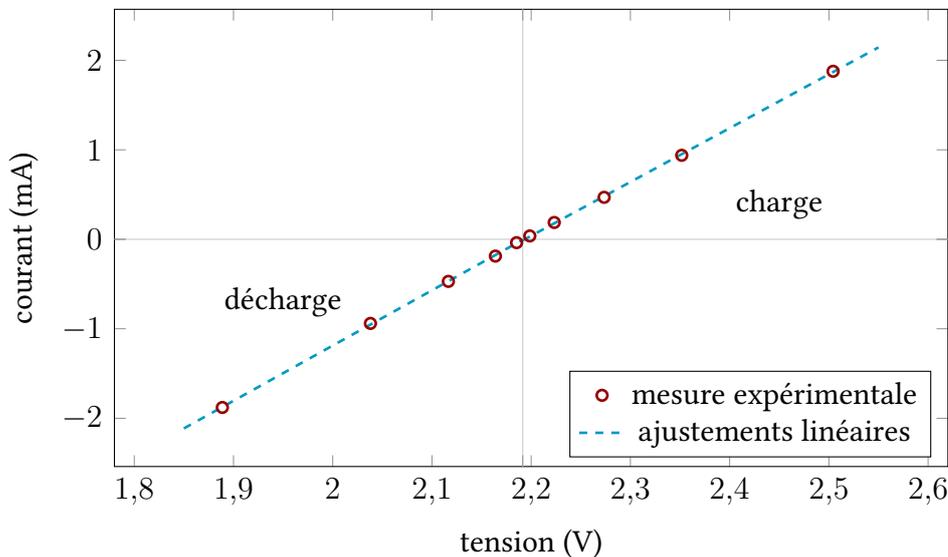
Le premier cycle donne accès à l'autonomie au travers des capacités en charge et en décharge, respectivement C_{ch} et C_{dis} . Ces capacités sont évaluées indépendamment de tout effet de polarisation puisque le régime de courant est très faible : 0,04C.

La résistance interne R est calculée à partir de l'ensemble des cinq cycles. Pour chaque charge et décharge, le point d'inflexion donne la différence de potentiel du processus d'oxydo-réduction (il suffit de repérer la position du maximum de la courbe de dérivée). C'est à partir de la caractéristique courant-tension que R est calculé : un exemple pour un accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ est représenté en Figure 2.6. L'équation qui doit être respectée dans ce cas impose

TABLEAU 2.2. — Tensions de coupure en fin de charge et de décharge galvanostatique.

Cellule	fin de décharge (V)	fin de charge (V)
Li Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1,0	2,0
Li LiFePO ₄	2,9	3,9
Li LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	2,7	4,3
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ LiFePO ₄	0,5	2,5
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	1,0	2,8

un comportement linéaire pour des tensions proches de l'équilibre (loi d'Ohm) mais de forme sinus hyperbolique pour des tensions plus éloignées (loi de Butler-Volmer), avec la présence d'une hystérèse aux faibles courants [125]. Or des courants jusqu'à $2C$ maintiennent le comportement linéaire, comme l'indique la Figure 2.6. Par conséquent, le test de référence permet de rester dans la zone des tensions proches de l'équilibre. Une simple loi d'Ohm est donc appliquée pour déterminer les résistances internes en charge et en décharge, la grandeur R étant définie comme leur valeur moyenne.

FIGURE 2.6. — Caractéristique courant–tension obtenue par test de référence sur une cellule Li₄Ti₅O₁₂|LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂. Deux ajustements sont réalisés suivant la loi d'Ohm, en charge et en décharge.

2. Mise en place du protocole de vieillissement

Les tests sont programmés pour être espacés d'au moins un mois et demi et 150 cycles de charge-décharge, pour qu'ils restent des tests non intrusifs du point de vue du vieillissement [10, 105, 118]. La durée moyenne d'un test étant de cinq jours, le temps qui y est passé correspond à environ 10 % du temps total de l'expérience. De même, la charge échangée pendant le test de référence est de moins de 10 fois la capacité, ce qui correspond à moins de 5 % de la charge échangée durant l'expérience. Enfin, la condition de fin de vie est atteinte lorsque l'accumulateur a perdu plus de 20 % de sa capacité en décharge (mesurée à $0,04C$) et a subi au moins 120 jours de vieillissement.

2.2.3. Application des sollicitations

Trois modes de vieillissement ont été définis : (i) le vieillissement habituel en laboratoire, utilisant un profil galvanostatique, (ii) le vieillissement en conduite de véhicule électrique, utilisant le profil standardisé FUDS en décharge, (iii) le vieillissement au repos.

Vieillissement galvanostatique L'accumulateur est alternativement chargé et déchargé à courant constant. Les deux courants de charge et décharge sont définis indépendamment. La charge et la décharge sont limitées par les mêmes tensions de coupure définies dans le Tableau 2.2 et sont entrecoupées de 10 min de relaxation (suivant les résultats sur la relaxation de Reichert et coll. [126]).

Vieillissement en conduite L'accumulateur est alternativement chargé à courant constant et déchargé selon le profil FUDS. L'amplitude de ce profil est mis à l'échelle du système électrochimique en ramenant la puissance moyenne du profil à l'énergie de l'accumulateur : on peut alors parler de régime comme dans le cas du profil galvanostatique. La charge est limitée par les tensions de coupure du Tableau 2.2. En revanche, le logiciel de gestion du potentiostat (« EC-Lab ») ne permet pas de définir la profondeur de décharge en terme de tension de coupure, mais en terme de durée d'après le régime désiré. Ainsi, pour obtenir une décharge à un régime de $0,5C$, le profil est répété pendant 2 h (soit 5 fois puisqu'il dure 23 min). Les charges et décharges sont entrecoupées de 10 min de relaxation.

Vieillissement au repos L'accumulateur est laissé à circuit ouvert après avoir été chargé à 50 % d'état de charge, par l'application d'un courant de $0,04C$ pendant 12,5 h.

2.3. Précautions pour un protocole fiable

Avant d'appliquer ce protocole au vieillissement de nos accumulateurs, nous avons voulu répondre à deux questions. Premièrement, quelle configuration choisir pour l'accumulateur : cellule complète ou bien demi-cellule ? Deuxièmement, quel est le niveau de reproductibilité des accumulateurs et comment l'améliorer ?

2.3.1. Choix de la configuration de la cellule

Le but de notre étude est d'analyser les dégradations des électrodes LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dans des conditions de vieillissement proches de l'utilisation en véhicule électrifié. Deux possibilités s'offrent alors. La cellule complète étant la seule configuration sur le marché des accumulateurs aux ions Li^+ , il est judicieux d'étudier le vieillissement dans cette configuration, qui permet de se rendre compte des possibles interactions entre les deux électrodes. Cependant il est difficile de suivre l'évolution des performances des deux électrodes séparément. Une solution consisterait à intégrer une électrode de référence dans l'accumulateur [127]. Nous avons écarté cette solution, d'une part pour éviter que la présence de cette troisième électrode n'introduise un biais dans les dégradations, d'autre part pour la difficulté technique qu'elle impose. Une autre solution vise à utiliser la configuration en demi-cellule, c'est-à-dire avec une contre-électrode de lithium métallique, en supposant que celle-ci n'interagisse pas avec l'électrode de travail et ne se dégrade pas au cours du vieillissement.

Nous avons comparé ces deux configurations dans des accumulateurs avec une électrode positive de LiFePO_4 : $\text{Li}|\text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$. La contre-électrode de Li est constituée d'un disque de lithium posé sur un collecteur de courant en cuivre de 10 mm de diamètre. La principale différence entre les deux configurations concerne le potentiel électrochimique de l'électrode négative : 0 V pour Li contre 1.5 V pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ainsi, un accumulateur avec une électrode positive de LiFePO_4 délivre une tension de 3,45 V face à la contre-électrode de lithium contre 1,85 V face à l'électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Cette différence est particulièrement visible sur le diagramme de Ragone (voir Figure 2.7).

Ensuite, les dégradations de ces accumulateurs ont été comparées après avoir subi un vieillissement pendant un à deux mois. Pour faciliter l'étude, nous avons choisi le vieillissement galvanostatique, à deux régimes de charge et décharge différents : $0,125C$ et $1C$. En Figure 2.8 est tracée l'évolution en fonction du temps de la résistance interne, calculée à partir des tests de référence. Une augmentation très rapide de la résistance interne est observée pour les demi-cellules $\text{Li}|\text{LiFePO}_4$, avec une pente entre 5,5 et 9,1 Ω par jour selon le régime de courant. À l'opposé, les cellules complètes $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ ne subissent qu'une faible augmentation

2. Mise en place du protocole de vieillissement

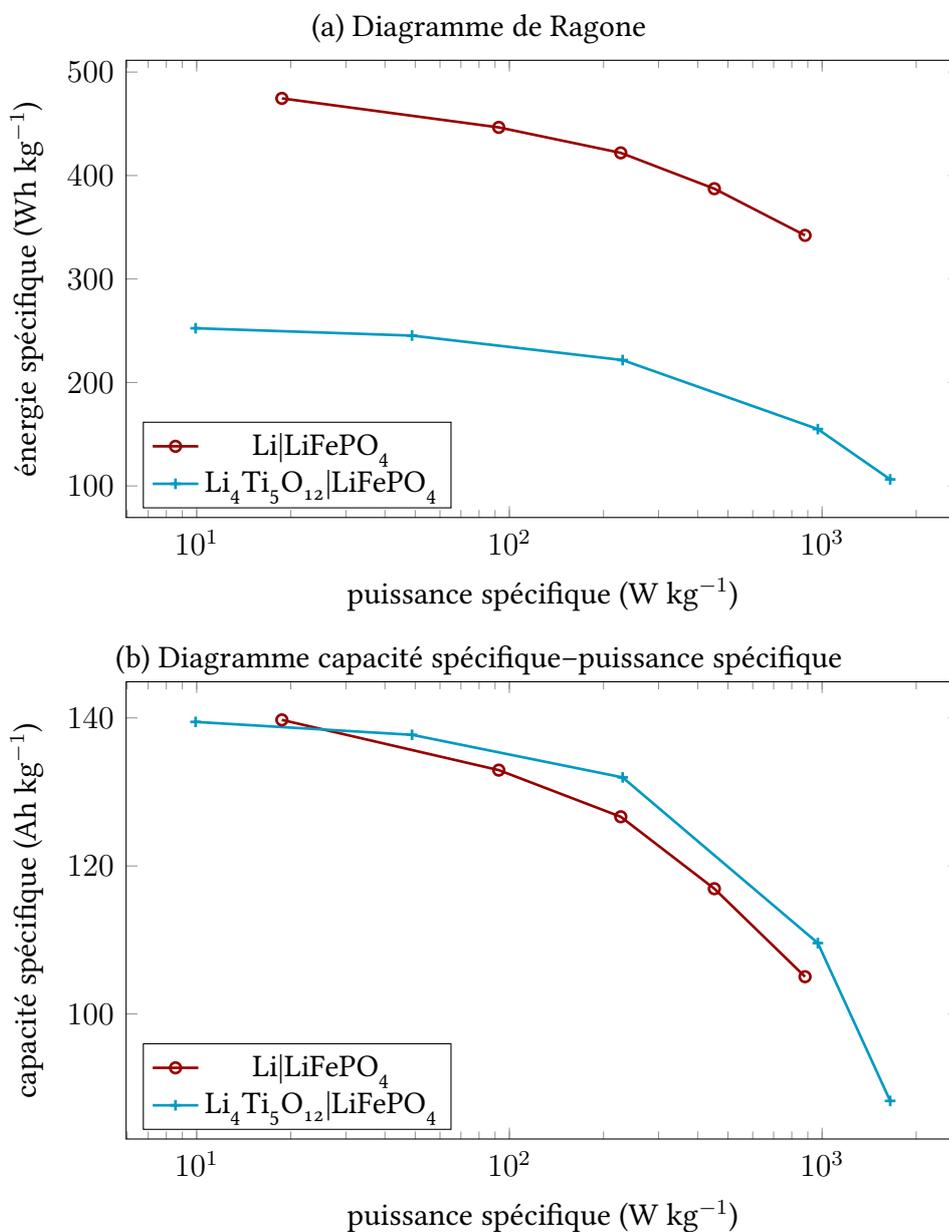


FIGURE 2.7. — Comparaison des performances des accumulateurs $\text{Li}|\text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$. La masse de référence est celle de l'électrode LiFePO_4 sans collecteur.

de leur résistance, avec une pente entre 0,50 et 0,55 Ω par jour selon le régime. Cette différence d'un ordre de grandeur s'explique par la dégradation de l'électrolyte à l'électrode de lithium, de potentiel plus réducteur que celui de l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. En effet, la décomposition de l'électrolyte génère une couche de passivation à la surface du lithium, conductrice ionique mais résistante électronique [34]. Ce phénomène est indésirable car il occulte une possible dégradation de l'électrode de travail. D'autre part, le lithium métallique forme des dendrites au fur et à mesure des cycles de charge-décharge [128], qui pourraient à long terme provoquer un court-circuit si elles passaient au travers du séparateur.

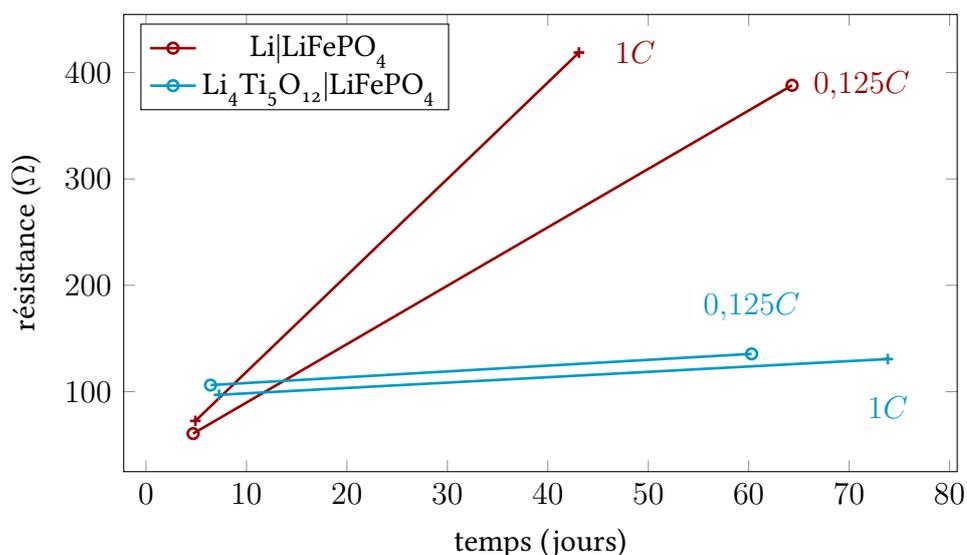


FIGURE 2.8. — Évolution de la résistance interne en fonction du temps en vieillissement galvanostatique, pour deux configurations : demi-cellule $\text{Li}|\text{LiFePO}_4$ et cellule complète $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$. Le régime de charge et décharge est spécifié pour chaque courbe.

Nous avons donc choisi de n'étudier en vieillissement que des cellules complètes : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Leur capacité C et leur énergie E nominales sont précisées dans le Tableau 2.3. Ces valeurs sont déterminées par l'électrode en défaut, c'est-à-dire qui possède la capacité absolue la plus basse. Il s'agit de l'électrode positive de LiFePO_4 dans le système $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ (rapport de capacités de 1,3) mais de l'électrode négative de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dans le système $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (rapport de capacités de 1,5).

2. Mise en place du protocole de vieillissement

TABLEAU 2.3. — Capacité C et énergie E nominales des cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, évaluées par le premier cycle du test de référence initial (échantillons de 54 et 17 cellules, respectivement).

Cellule	C (mA h)	E (mW h)
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$	$0,766 \pm 0,006$	$1,383 \pm 0,012$
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	$1,038 \pm 0,028$	$2,229 \pm 0,062$

2.3.2. Reproductibilité du montage des cellules

Il est utile d'apprécier la qualité et la reproductibilité du montage des accumulateurs. Pour étudier le vieillissement d'un accumulateur, il est indispensable de mener plusieurs expériences en faisant varier des paramètres, ce qui implique de fabriquer plusieurs cellules. Une comparaison entre ces cellules ne sera tolérée que si le niveau de reproductibilité est suffisamment haut. Pour cette étude de reproductibilité, nous avons choisi un échantillon de 54 cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ fabriquées à des temps différents et par conséquent dans des conditions environnementales différentes : température, atmosphère dans la boîte à gants, entourage de l'opérateur, etc.

Si l'on s'en tient à la préparation des cellules, un certain nombre de facteurs peuvent générer une dispersion des performances électrochimiques des cellules à l'état initial. En outre, des facteurs environnementaux doivent faire l'objet d'une attention particulière pendant cette étape, afin d'en limiter l'influence sur la qualité du montage. Ces facteurs d'influence sont classés en trois catégories [123] et contribuent tous à la dispersion expérimentale :

- Les facteurs maintenus constants : conditions de séchage des électrodes, dimensionnement de la cellule, protocole de test de référence, température ambiante.
- Les facteurs de nuisance dont il faut limiter l'incidence : contamination de la boîte à gants, qualité de l'électrolyte, quantité d'électrolyte, étanchéité de la cellule, serrage de la cellule.
- Les facteurs incontrôlables : contamination des matériaux, tension du ressort, erreur de mesure en test de référence.

Parmi eux, trois facteurs seulement sont accessibles car leur niveau a pu être mesuré lors de l'étape de fabrication :

1. La durée de séchage des électrodes t_{sec} , qui a été modifiée à dessein entre 20 et 70 h ; cependant les toutes premières cellules construites n'ont pas été séchées, ainsi t_{sec} y est fixé à 0 h.

2.3. Précautions pour un protocole fiable

2. La qualité de l'électrolyte à travers le numéro de lot de la bouteille commerciale ; trois bouteilles différentes ont été utilisées au cours des expériences.
3. La qualité de l'électrolyte à travers sa fraîcheur depuis l'ouverture de la bouteille ; ce temps t_{elec}^{ouv} correspond à la différence entre la date d'ouverture de la bouteille et la date de fabrication de la cellule.

Cependant les deux derniers facteurs n'ont pas été classés comme des facteurs contrôlables et maintenus constants, puisque leur niveau n'a pas été choisi mais imposé par le contexte de l'essai : date et disponibilité de l'électrolyte. Fâcheusement, les trois facteurs forment un plan d'expériences *a posteriori* biaisé : tout le domaine expérimental n'a pas été exploré. La Figure 2.9 illustre ce problème en représentant les niveaux des trois facteurs les uns par rapport aux autres. Ainsi, virtuellement, les facteurs ne sont plus indépendants entre eux donc aucune conclusion ne pourra être affirmée, à moins de retirer un facteur jugé négligeable.

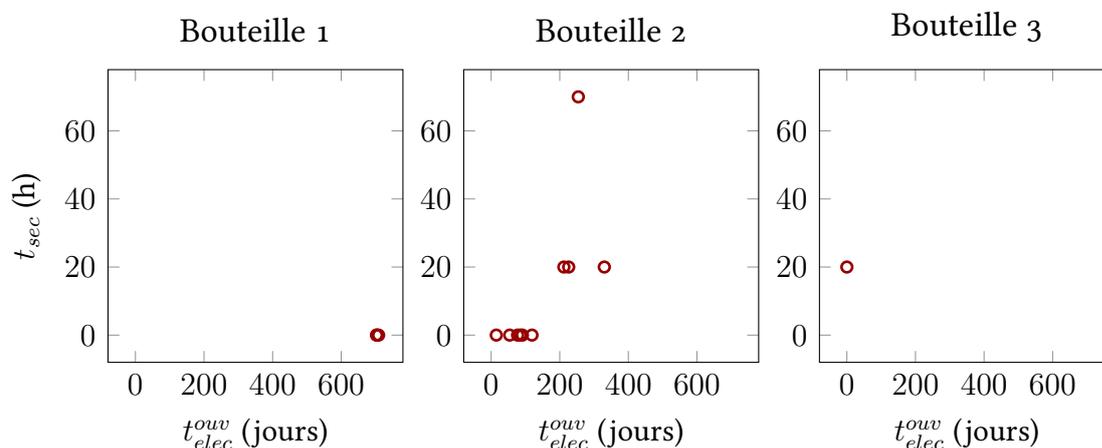


FIGURE 2.9. — Niveaux des trois facteurs pour l'analyse de reproductibilité du montage : durée de séchage t_{sec} , bouteille d'électrolyte et fraîcheur de l'électrolyte t_{elec}^{ouv} .

Pour étudier la reproductibilité du montage, trois mesures de performance à l'état initial sont prévues : les capacités initiales en charge C_{ch}^0 et décharge C_{dis}^0 et la résistance initiale R^0 . Ces trois mesures ont été réalisées aussitôt après montage par un test périodique de référence.

Il est intéressant d'évaluer la corrélation entre ces mesures afin de simplifier l'analyse si elles sont fortement corrélées. La valeur du coefficient de corrélation exprime l'intensité de la liaison qui peut exister entre les mesures, tandis que le

2. Mise en place du protocole de vieillissement

signe du coefficient correspond au sens de la dépendance. La liaison testée peut être affine (corrélation au sens de Pearson) ou bien se baser plus généralement sur l'ordre des éléments (corrélation au sens de Spearman) ; lorsqu'on ne connaît pas de relation affine *a priori* entre les deux grandeurs, une corrélation de Spearman est préférable [129]. Les coefficients de corrélation de Pearson et Spearman calculés par le programme *R* [130] sont présentés dans le Tableau 2.4. Pour les deux méthodes de calcul, il semble exister une corrélation positive forte (entre 0,5 et 1) entre les deux capacités et une corrélation négative forte (entre $-0,5$ et -1) entre les capacités et la résistance. Un test d'inférence sur le coefficient de corrélation permet de lui associer une probabilité de confiance [130], symbolisée dans le Tableau 2.4 par un nombre d'étoiles. On considère que les mesures sont fortement corrélées à partir de 99 % de confiance (2 étoiles). C'est le cas ici : les trois mesures sont fortement corrélées entre elles. Les capacités évoluent dans le même sens et la résistance dans le sens opposé. Cela ne signifie pas qu'il y ait relation de cause à effet entre ces grandeurs — ce qui, ici, serait d'ailleurs illogique, puisque la capacité est mesurée hors de tout effet de polarisation. Nous considérons donc redondantes les trois mesures C_{ch}^0 , C_{dis}^0 et R^0 et simplifions l'analyse à venir en choisissant une mesure unique : R^0 .

TABLEAU 2.4. — Coefficients de corrélation de Pearson et Spearman (respectivement au-dessus et en-dessous de la diagonale) entre les mesures de performance à l'état initial. Les probabilités de confiance du test d'inférence (pour Pearson le test de Student, pour Spearman l'algorithme AS 89) sont symbolisées par un nombre d'étoiles comme suit : 99,9 % par ***, 99 % par **, 95 % par *. [130]

Sortie	C_{ch}^0	C_{dis}^0	R^0
C_{ch}^0	—	0,953 ***	-0,542 ***
C_{dis}^0	0,907 ***	—	-0,590 ***
R^0	-0,498 ***	-0,559 ***	—

Les valeurs de la résistance initiale R^0 sont représentées en fonction des trois facteurs en Figure 2.10. Visuellement, ni la bouteille d'électrolyte ni sa fraîcheur t_{elec}^{ouv} ne paraissent avoir une influence sur la résistance initiale. Par ailleurs le séchage des électrodes t_{sec} semble abaisser la résistance. Comme les facteurs ne sont pas indépendants, du fait du biais introduit par le plan, il est impossible d'analyser ces données. Toutefois l'étude de l'effet de t_{sec} est faisable si les deux

autres facteurs sont fixés. Il est aisé de ne considérer que les essais avec la bouteille 2. En revanche il n'est pas possible de fixer t_{elec}^{ouv} : il faut donc supposer qu'il n'a pas d'influence sur la résistance initiale. Dans ces conditions, l'analyse de variance parvient à expliquer la variation de R^0 par celle de t_{sec} , conformément à l'observation graphique. Pour confirmer ce résultat, un test de Student (voir section A.2) est employé sur les trois échantillons (bouteille 2 ; $t_{sec} = 0$ h), (bouteille 2 ; $t_{sec} = 20$ h) et (bouteille 2 ; $t_{sec} = 70$ h), t_{elec}^{ouv} étant laissé variable. Le test prouve que les moyennes de ces trois groupes sont statistiquement différentes, vis-à-vis de leur écart-type respectif. Pour être plus précis, la résistance initiale R^0 moyenne associée à chaque groupe diminue avec la durée du séchage t_{sec} . En conclusion, nous avons pu mettre en évidence une relation entre la durée de séchage des électrodes au four Büchi et la performance initiale de l'accumulateur après montage. Une durée de séchage importante diminue la résistance interne initiale ; par extension, elle augmente aussi la capacité initiale.

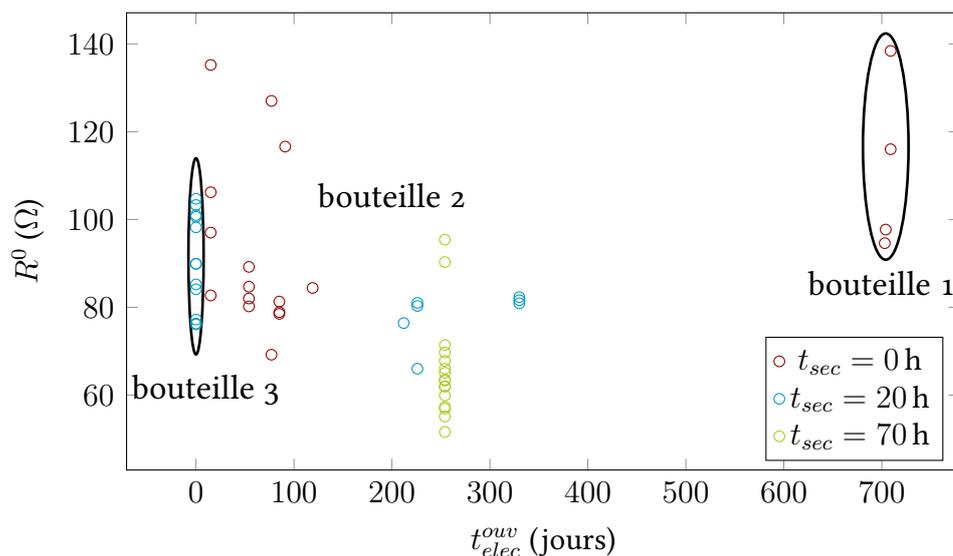


FIGURE 2.10. — Résistance initiale en fonction des facteurs de l'analyse de reproductibilité du montage. Les points regroupés dans deux ellipses correspondent aux essais avec les bouteilles 1 et 3 ; les autres points correspondent aux essais avec la bouteille 2.

Ce comportement pourrait être expliqué par l'effet de l'humidité présente en quantités différentes selon le temps de séchage. En effet, il a été montré que la présence d'humidité dégrade la surface des grains de LiFePO_4 [63] et

2. Mise en place du protocole de vieillissement

contribue à la formation de gaz à l'électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [30] par décomposition du sel de l'électrolyte. Cette hypothèse est néanmoins à écarter pour trois raisons. Premièrement, par titration au coulomètre Karl-Fischer en Tableau 2.5, la quantité d'eau présente dans l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ne change pas significativement avec la durée de séchage. En effet, un test de Student ne montre pas de distinction entre les mesures avec $t_{sec} = 0$ h et $t_{sec} = 70$ h. Deuxièmement, la quantité d'eau totale à l'intérieur de l'accumulateur, à la fois dans l'électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et dans l'électrolyte, est faible rapportée à la quantité d'électrolyte, car il y a beaucoup plus de masse d'électrolyte que de masse d'électrode. Ainsi, les 0,429 mL d'électrolyte, soit 470 mg, apportent 2,1 μg d'eau, tandis qu'une électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de 7,82 mg, non séchée, apporte 5,2 μg d'eau. Malgré son large excès, l'électrolyte apporte moins d'eau au système que l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ seule. La quantité totale d'eau, rapportée à la quantité d'électrolyte, vaut 15 $\mu\text{g g}^{-1}$ ou 17 $\mu\text{g mL}^{-1}$ seulement : la teneur en eau reste donc en-deçà de la spécification du fournisseur d'électrolyte (20 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Les deux sources d'humidité doivent cependant rester distinctes, dans le sens où l'eau adsorbée dans la porosité de l'électrode n'a pas la même mobilité que celle présente dans l'électrolyte et qu'elle est située à l'endroit-même où des réactions parasites ont lieu habituellement. Troisièmement, l'effet des traces d'eau dans l'accumulateur est sujet à caution. Récemment, BURNS et coll. [131] ont montré que les performances de cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiCoO}_2$ n'étaient pas dégradées par l'ajout d'eau jusqu'à 1000 ppm, à court comme à moyen terme.

TABLEAU 2.5. — Teneur en eau dans l'électrolyte et l'électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selon la durée du séchage au four *Büchi*, titrée par coulomètre Karl-Fischer. La teneur en eau dans les électrodes positives n'a pas pu être détectée par cette méthode : elle est considérée inférieure à la limite de détection (environ $10^2 \mu\text{g g}^{-1}$).

Échantillon	teneur en eau ($\mu\text{g g}^{-1}$)
électrolyte	$4,5 \pm 7,6$
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $t_{sec} = 0$ h	$(6,7 \pm 1,0) \times 10^2$
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $t_{sec} = 70$ h	$(5,9 \pm 1,6) \times 10^2$

Il n'est donc pas possible de justifier l'amélioration des performances après montage par la présence de traces d'eau dans les électrodes. Le séchage au four des électrodes doit avoir un autre effet. Par exemple, à 120 °C le liant polymère est susceptible de diffuser à l'intérieur de l'électrode. Connaissant le rôle crucial

du liant polymère dans l'électrode composite [132], cette réorganisation pourrait modifier les propriétés de conduction ionique et électronique de l'électrode, donc les performances de l'accumulateur.

Il faut noter qu'à ce stade, il n'y a aucune information disponible sur l'effet à long terme du séchage des électrodes. En outre, l'effet de la qualité de l'électrolyte n'a pas pu être mis en évidence. En précaution, nous préconisons — dans la mesure du possible — d'une part de prélever l'électrolyte dans une bouteille particulière à l'abri de toute contamination, d'autre part de construire les cellules à étudier avec la même qualité d'électrolyte, c'est-à-dire le même jour.

2.4. Application du protocole à l'échelle industrielle — collaboration avec la société *OrigaLys Electrochem SAS*

Le protocole que nous avons établi est complexe par rapport à la procédure de cyclage galvanostatique, habituellement utilisée. En effet, notre protocole nécessite l'utilisation d'une double boucle, comme schématisé en Figure 2.1, et la gestion d'un profil temps-puissance de plus d'un millier de lignes, le profil FUDS représenté en Figure 2.3. Cela n'est pas adapté à tous les potentiostat disponibles sur le marché. D'une part la mémoire embarquée est souvent insuffisante : un profil est limité à 2500 lignes dans le cas du potentiostat VMP3 de *BioLogic*. D'autre part, le logiciel de gestion du potentiostat ne sait gérer qu'un petit nombre de techniques basiques avec une hiérarchisation limitée ; d'ailleurs, l'utilisateur n'a pas la possibilité de rajouter lui-même une fonctionnalité nouvelle par le biais d'une interface de programmation.

C'est avec le potentiostat VMP3 de *BioLogic* que nous avons réalisé toutes les expériences, qui seront décrites dans le chapitre 3. Ainsi, pour faciliter la mise en œuvre du protocole de vieillissement, un programme de structuration des tests et mesures a été créé dans le langage de programmation *Octave*. Cependant, malgré des efforts de négociation avec l'entreprise *BioLogic*, la limitation du nombre de lignes du profil de sollicitation existe toujours. Cela n'est pas un problème pour le profil utilisé dans notre protocole : le profil FUDS, composé de 1373 lignes. Mais il est actuellement impossible de mettre en œuvre d'autres profils plus longs ou ayant une résolution plus fine, notamment les profils représentés en Figure 2.2.

Il nous est apparu indispensable de créer sur un potentiostat une technique dédiée à l'application d'un profil sans limitation du nombre de lignes. Pour cela, nous nous sommes tournés vers les concurrents de l'entreprise *BioLogic* : la société *OrigaLys Electrochem SAS*. Celle-ci fabrique et commercialise des appareils

2. Mise en place du protocole de vieillissement

de mesure en électrochimie, notamment l'*OrigaStat* cumulant potentiostat, galvanostat et impédancemètre, sur lequel nous avons travaillé. La collaboration entre l'IMN et la société *OrigaLys* s'est déroulée en trois étapes.

1. L'ajout d'une nouvelle fonctionnalité dans le logiciel embarqué. Celle-ci permet de stocker un profil temps-courant et de le jouer tout en mesurant la réponse en tension de la cellule électrochimique. La gamme de courant est choisie à chaque point en fonction du courant à imposer. La faible capacité de mémoire embarquée impose une limitation à 400 lignes environ : un profil plus long doit être envoyé en plusieurs morceaux au cours de l'expérience.
2. L'ajout de la technique dans le programme de gestion de l'*OrigaStat* : *OrigaMaster*. Ce programme est codé dans le langage C++. La technique est capable de lire un profil temps-courant créé par l'utilisateur au format ASCII, puis de l'envoyer à l'appareil. C'est à cette technique qu'incombe la gestion du découpage du profil en plusieurs morceaux.
3. L'inclusion de la technique dans l'interface graphique, codée par l'intermédiaire de la bibliothèque *Microsoft Foundation Class*.

La technique de mesure ainsi créée a été validée en répétant une sollicitation élémentaire de 10000 lignes sur un accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$. Il s'agit du profil routier représenté en Figure 2.2. En illustration, un extrait de la réponse en tension de l'accumulateur est représenté en Figure 2.11.

2.5. Conclusion : élaboration et intérêt du protocole de vieillissement

Nous avons examiné des protocoles de test de batteries utilisés dans l'industrie et dans la recherche. Leurs caractéristiques générales ont été extraites et les bonnes pratiques techniques pour fiabiliser le protocole ont été mises en évidence. Ainsi, il est apparu indispensable de dissocier l'application des sollicitations typiques de l'utilisation dans l'application souhaitée de la mesure des performances au cours de cette utilisation. Nous nous sommes ensuite inspirés de ces caractéristiques pour élaborer notre propre protocole de vieillissement, à appliquer sur des cellules de laboratoires à l'architecture *Swagelok*. La fabrication de ces cellules en boîte à gants, l'application des sollicitations ainsi que le protocole de test périodique de référence ont été établis et décrits précisément. L'utilisation d'un tel protocole est nécessaire à l'analyse critique des performances au cours du vieillissement.

2.5. Conclusion : élaboration et intérêt du protocole de vieillissement

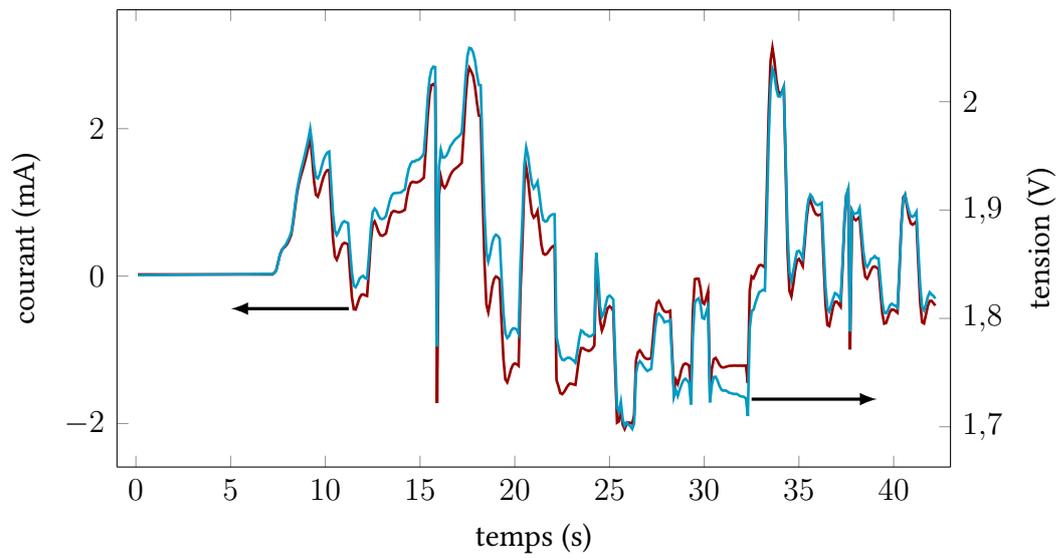
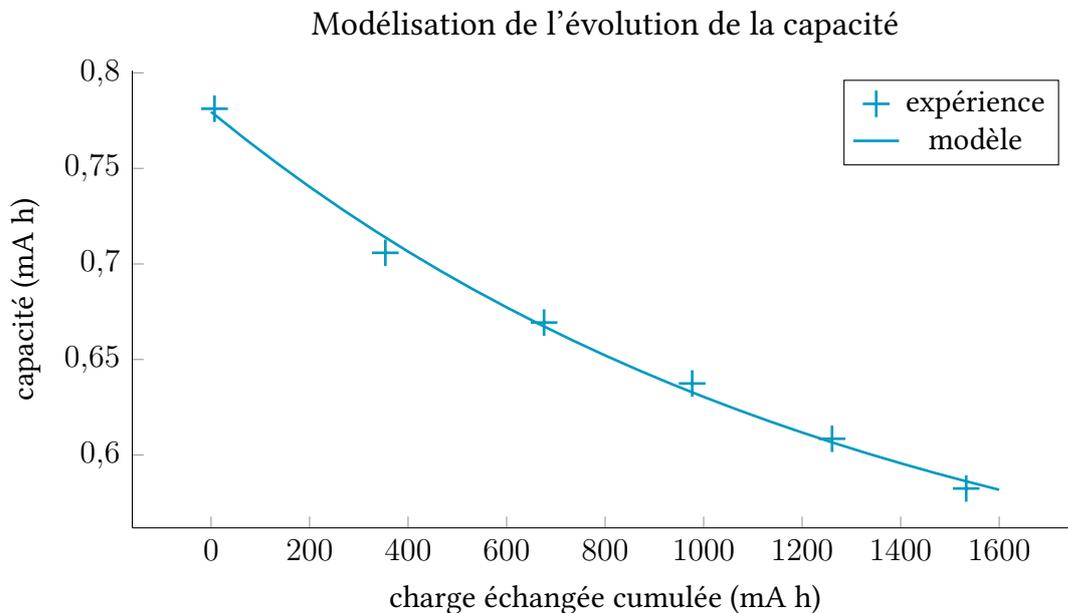


FIGURE 2.11. — Validation de la technique créée pour l'appareil *OrigaStat* sur un accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$. Il s'agit du profil de conduite en véhicule hybride électrique en milieu routier (voir Figure 2.2).

CHAPITRE 3

ANALYSE STATISTIQUE DES PERFORMANCES DES ACCUMULATEURS AU COURS DU VIEILLISSEMENT



L'évolution des performances au cours du vieillissement (ci-dessus, la capacité en fonction de la charge échangée cumulée) peut varier selon les conditions expérimentales du vieillissement. L'analyse critique de ces variations passe par la conception d'un plan d'expériences, la modélisation des performances et l'utilisation d'outils statistiques.

3. Analyse statistique des performances au cours du vieillissement

Nous avons établi au chapitre 2 une méthodologie de vieillissement appliquée à l'échelle du laboratoire. Pour étudier avec précision l'influence des conditions de vieillissement sur l'évolution des performances, il faut se placer dans un cadre expérimental rigoureux et efficace : le plan d'expériences. L'évolution des performances peut être en première approche analysée qualitativement vis-à-vis des conditions expérimentales. Cependant, pour une interprétation critique de ces résultats, les outils statistiques sont nécessaires.

3.1. Conception du plan d'expériences

Le vieillissement des accumulateurs est un phénomène complexe et se produisant à plusieurs échelles. Le suivi du vieillissement se fait le plus facilement par les mesures de grandeurs macroscopiques : la capacité et la résistance, dont il est difficile de relier l'évolution aux dégradations microscopiques. Un grand nombre de paramètres sont susceptibles d'influencer leur évolution : conditions de cyclage, température, matériaux, etc., compliquant encore grandement la compréhension du phénomène. Cela motive l'utilisation des *plans d'expériences* plutôt que des modèles électrochimiques, des modèles de fatigue ou encore des approches individuelles par paramètre. En effet, d'une part il est possible d'étudier l'effet de plusieurs paramètres à la fois, ce qui constitue un gain de temps et d'argent. D'autre part, les interactions entre les paramètres peuvent être estimés. Enfin, l'application d'outils statistiques, prévue dans la méthodologie des plans d'expérience, permet d'analyser objectivement les résultats malgré la variabilité. [123, 133, 134]

Méthodologie Concevoir un plan d'expériences consiste à proposer une organisation de l'expérimentation, afin de comprendre un phénomène ou d'optimiser un procédé. En effet, grâce à cette théorie il est possible de réaliser le moins d'expériences possible tout en en obtenant la précision maximale sur les résultats. Dans la méthodologie des plans d'expériences, on appelle *réponse* une variable dont on veut étudier la dispersion et *facteur* toute grandeur contrôlable susceptible d'influencer la réponse. Les autres paramètres, incontrôlables ou fixés, sont considérés comme des bruits. Un *essai* est une expérience pour laquelle les facteurs ont été maintenus à un certain niveau. Les essais sont répartis dans un *domaine expérimental* de variation des facteurs. Pour l'expérimentateur, l'objectif est de déterminer les facteurs qui ont réellement une influence sur la réponse et d'évaluer l'ampleur de cette influence. Ce travail a été réalisé grâce au logiciel de statistiques R [130]. Le principe général est schématisé en Figure 3.1. [133]

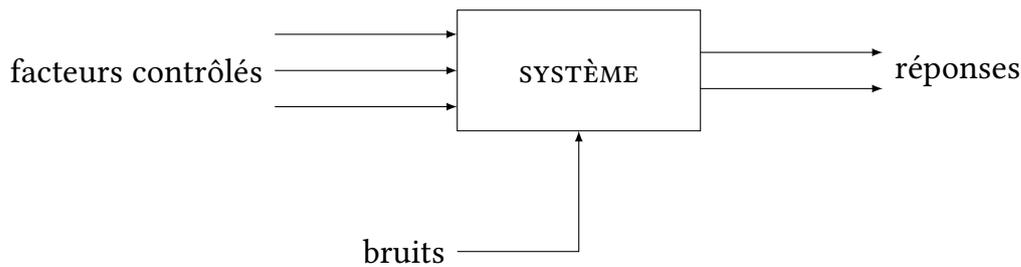


FIGURE 3.1. — Schéma du principe des plans d'expériences : le but est d'évaluer l'influence de facteurs contrôlés sur des réponses mesurées afin de caractériser le système.

Choix des réponses Le protocole de vieillissement a été développé de telle sorte qu'il existe une mesure régulière de référence des dégradations, à travers deux grandeurs macroscopiques : résistance R et capacité C . Leur évolution a donc été choisie en tant que réponse.

Choix des facteurs Le choix des facteurs est établi en fonction de l'application visée. Pour l'industrie automobile, il est judicieux d'étudier l'influence des conditions suivantes sur le vieillissement :

- Le profil de la sollicitation unitaire : galvanostatique, à impulsions, etc. ;
- L'amplitude de la sollicitation, exprimée en courant, puissance ou régime ;
- La quantité d'électricité échangée par motif unitaire – souvent représentée par une différence d'état de charge ;
- La température extérieure.

Ces facteurs ont été étudiés très majoritairement avec une approche individuelle. Il est généralement admis qu'une température ambiante élevée accélère le vieillissement [112]. C'est le cas, dans une moindre mesure, des facteurs relatifs à l'amplitude [135] et à la charge échangée [83]. En revanche, l'effet de la forme des sollicitations a peu été étudié. Par exemple, certaines études ont montré qu'un profil de décharge [118] ou de charge [117] typique d'une conduite en véhicule électrique n'étaient pas plus préjudiciable qu'un profil galvanostatique. À l'inverse, dans une autre étude, un profil de conduite en véhicule hybride électrique a provoqué une dégradation des performances plus faible que le cyclage galvanostatique ; cependant, la gamme d'état de charge y était plus étroite, invalidant ainsi la comparaison [85]. Enfin, il existe peu d'exemples d'une analyse globale de ces facteurs dans les études publiées [115, 116, 120, 122, 123]. Les effets d'interaction entre eux restent donc méconnus et ils ne sont pas reliés à des phénomènes chimiques. En conclusion, l'influence des conditions de vieillissement n'est que partiellement connue.

3. Analyse statistique des performances au cours du vieillissement

C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'étudier les trois facteurs suivants, relatifs aux conditions de cyclage :

1. le profil de sollicitation,
2. le courant de charge,
3. le courant de décharge.

Nous avons écarté la température extérieure au profit du profil de sollicitation, qui est de très loin le facteur le moins étudié. Néanmoins, il faut distinguer la température extérieure de la température interne dans l'accumulateur, difficilement mesurable en raison des inhomogénéités spatiales et temporelles. En effet, une impulsion de courant provoque un échauffement local par effet Joule, qui peut avoir des répercussions à l'échelle microscopique, notamment au niveau des réactions parasites ou la dissolution des dépôts de surface, etc. Quant à la quantité d'électricité échangée, elle est fixée à la valeur maximale possible entre les conditions de fin de charge ou décharge, définies dans lors de l'élaboration du protocole au chapitre 2 (voir la sous-section 2.2.3). En plus des conditions de cyclage, nous avons à notre disposition deux types de système électrochimique : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, qui contiennent deux matériaux différents d'électrode positive. Sont alors attendues des différences à la fois de potentiel d'activité d'oxydo-réduction, de mécanisme électrochimique (transition de phase ou solution solide) et de stabilité du matériau vis-à-vis de l'électrolyte. Enfin, il est intéressant d'étudier le vieillissement par rapport à d'autres facteurs expérimentaux, pourvu que leur valeur ait pu être mesurée : cela a été montré au chapitre 2 (voir la sous-section 2.3.2) dans le cadre du montage des cellules.

Choix du domaine expérimental Les facteurs ayant été choisis, il s'agit à présent de déterminer leurs niveaux de sorte à explorer l'ensemble du domaine expérimental, de manière équilibrée et non biaisée. Le profil de sollicitation suit les trois modes de vieillissement du protocole défini au chapitre 2 (voir la sous-section 2.2.3) : galvanostatique, conduite et repos ; ce facteur possède donc trois niveaux. De même, il y a deux niveaux pour le type de cellule électrochimique. Cette détermination tombe sous le sens car ces facteurs sont qualitatifs. Ce n'est pas le cas pour les courants de charge et de décharge, facteurs quantitatifs. Toujours en se référant à l'application visée, le régime de charge varie entre $0,333C$ et $3C$, afin de correspondre à une durée de charge entre 3 h et 20 min, respectivement. Par ailleurs, nous avons décidé que le courant de décharge couvre la gamme typique d'un véhicule électrique : soit un régime entre $0,125C$ et $1C$. Cela n'est bien entendu pas valable dans le vieillissement au repos, pour lequel les courants ne sont pas définis. Des essais aux valeurs extrêmes de la gamme sont

3.2. Évolution des performances au cours du vieillissement

nécessaires au minimum (par exemple à $0,125C$ et $1C$ en décharge) ; cependant des points intermédiaires sont bienvenus (par exemple à $0,333C$ en décharge) dans le cas où l'on veut apprécier la linéarité de l'influence des facteurs quantitatifs.

Répartition des essais La cartographie globale des expériences est donnée en Figure 3.2. Chaque point correspond à un essai du plan. Il a été répété au moins trois fois afin de compenser la variabilité expérimentale. Par des restrictions de nombre de cellules et de voies de potentiostat, nous n'avons pas exploré la totalité du domaine expérimental, notamment en ce qui concerne le régime de décharge. Par exemple, nous nous sommes limité à un unique niveau de régime de décharge pour la cellule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$: $0,333C$.

Ce plan d'expériences a été conçu dans l'optique d'étudier l'influence des conditions de cyclage sur le maintien des performances. Pour ce faire, les paragraphes suivants décrivent l'évolution des performances des accumulateurs correspondants aux essais prévus dans le plan et évaluent l'influence des facteurs sélectionnés.

3.2. Évolution des performances au cours du vieillissement

Au cours du vieillissement, la capacité des cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ décroît pour toutes les conditions de vieillissement. À l'inverse, la capacité des cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ reste stable voire augmente légèrement. Cette tendance est représentée en Figure 3.3 pour un vieillissement galvanostatique à $3C$ en charge et $0,333C$ en décharge.

Avant d'analyser cette évolution, il faut remarquer la dispersion des résultats au sein d'un même groupe de cellules. La variabilité initiale lors du montage des accumulateurs y participe, comme cela a déjà été évoqué au chapitre 2 : notamment, le séchage des électrodes modifie les performances initiales (voir la sous-section 2.3.2). Mais au cours du vieillissement, les écarts peuvent se creuser. Pour plus de commodité, nous représenterons par la suite les grandeurs normalisées par rapport à leur valeur initiale ; ainsi nous parlerons d'état de santé SoH au lieu de capacité C et d'état de résistance SoR au lieu de résistance R (voir les équations 3.1 et 3.2). Sauf contre-indication, chaque courbe correspondra à la moyenne des répétitions d'un même essai (au moins trois répétitions) et les barres d'erreurs seront calculées par la loi de Student avec 95 % de confiance (voir section A.1).

3. Analyse statistique des performances au cours du vieillissement

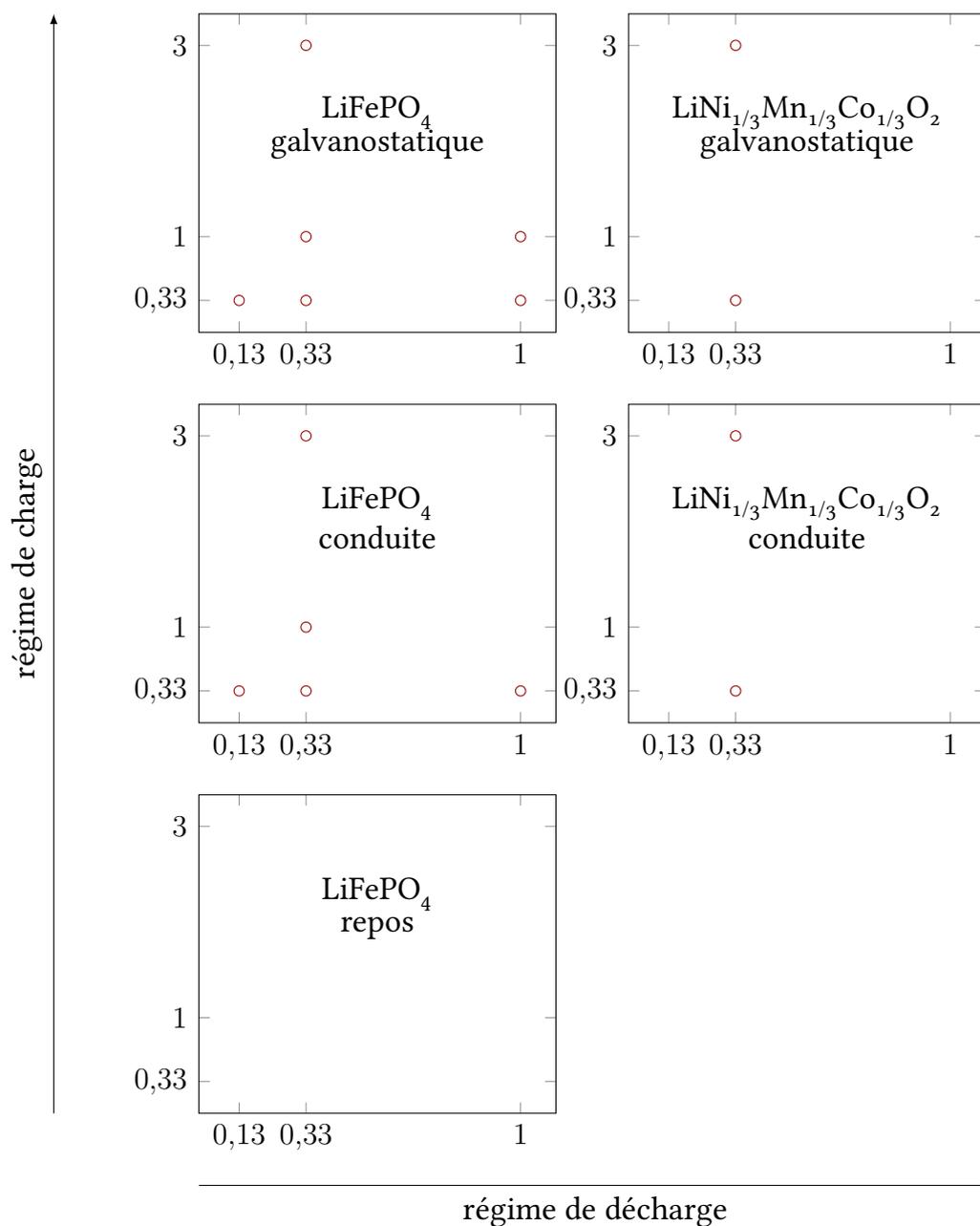


FIGURE 3.2. — Plan d'expériences : représentation des niveaux des facteurs les uns par rapport aux autres. Pour plus de lisibilité, seule la composition de l'électrode positive a été reportée ; l'électrode négative est constituée dans tous les cas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Comme les régimes ne peuvent pas être définis en vieillissement au repos, aucun point n'apparaît dans la case correspondante.

3.2. Évolution des performances au cours du vieillissement

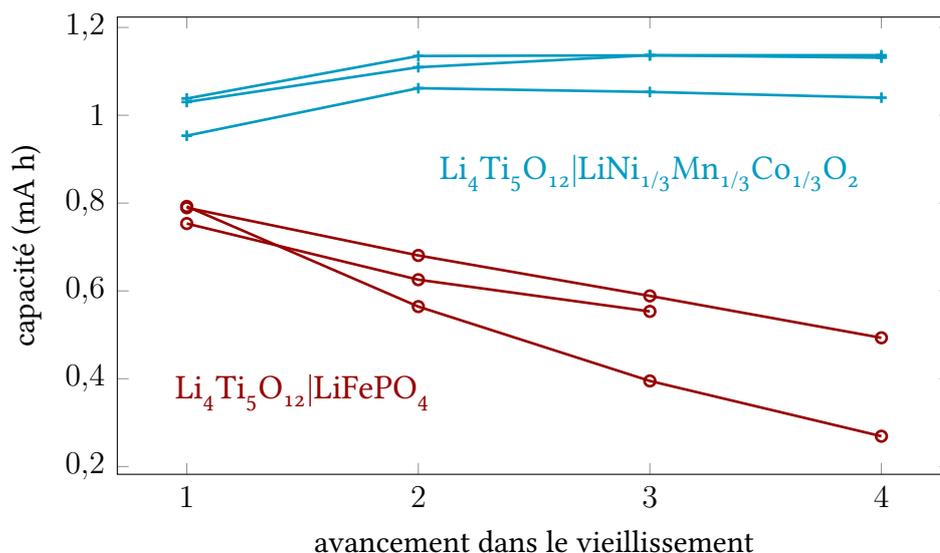


FIGURE 3.3. — Évolution de la capacité des cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ au cours du vieillissement galvanostatique à $3C$ en charge et $0,333C$ en décharge. Chaque point expérimental correspond à un test de référence successif.

$$SoH = 100 \times \frac{C_t}{C_0} \quad (3.1)$$

$$SoR = 100 \times \frac{R_t}{R_0} \quad (3.2)$$

Par ailleurs, nous avons choisi de tracer l'évolution dans la Figure 3.3 en fonction de l'indice du test de référence. C'est évidemment un choix peu judicieux. En effet, l'espacement entre les tests n'est uniforme ni en temps écoulé ni en charge échangée, puisqu'il prend en compte une combinaison du temps écoulé et du nombre de cycles : cela a été défini au chapitre 2 (voir sous-section 2.2.2). La représentation en fonction du nombre de cycles, conformément à la majorité des études, n'est pas plus judicieuse, car les cycles ont des durées et des charges échangées différentes d'une condition de vieillissement à l'autre. Deux variables indépendantes naturelles sont alors le temps écoulé et la charge échangée cumulée — c'est-à-dire la somme cumulée de la charge échangée au cours de chaque cycle. Bien sûr, seul le temps écoulé est utilisable en vieillissement au repos. Ces deux variables indépendantes traduisent les phénomènes microscopiques de réactivité de surface, liée au passage du temps, et de dégradation de structure, liée au passage des ions Li^+ . SMITH et coll. ont proposé un modèle de vieillissement des performances basé sur une combinaison linéaire de ces deux variables

3. Analyse statistique des performances au cours du vieillissement

indépendantes [136]. Pour simplifier ce comportement, dans les études pour lesquelles le vieillissement est majoritairement dû à la réactivité de surface, la représentation en fonction du temps est plébiscitée. Dans d'autres, où un cyclage intensif dégrade la structure des électrodes, c'est la charge échangée cumulée qui est utilisée. [115, 116, 118] Cependant, un biais de représentation peut exister, comme décrit par GYAN et coll. [116]. En effet, deux courbes identiques quand représentées en fonction du temps, sont vues différentes en fonction de la charge cumulée, lorsque les régimes de charge correspondants sont différents. Ainsi, cela masque un éventuel effet du régime de charge sur l'allure de la courbe.

Pour nos matériaux d'électrode, l'étude bibliographique a montré que ni la réactivité de surface, liée au temps, ni la dégradation de structure, liée à la charge échangée, n'est majoritaire. Cependant, en comparant pour des cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ l'évolution de l'état de santé en fonction du temps pour les trois profils de sollicitations : galvanostatique, conduite et repos, en Figure 3.4, il apparaît que les courbes sont identiques. Cela signifie que les dégradations en cyclage sont de même nature que les dégradations au repos, vraisemblablement liées à des processus calendaires, comme la réactivité de surface. Par conséquent, une représentation en fonction du temps écoulé prévaut dans ce cas. Dans le cas de l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, il n'est pas possible de choisir une variable indépendante *a priori*, donc les deux représentations seront utilisées par la suite.

3.2.1. Analyse de l'évolution des performances

En Figure 3.5 sont représentées les évolutions de l'état de santé et de l'état de résistance en fonction du temps et de la charge cumulée, pour les deux cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ en vieillissement conduite (charge-décharge à $3C-0,333C$). Comme il a été décrit plus haut, la capacité diminue pour les accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ – perte de 20 % en 100 jours – tandis qu'elle augmente légèrement pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$: gain de 10 % au cours des 50 premiers jours. En revanche, dans les deux cas la résistance n'augmente que très faiblement, de moins de 50 % en 100 jours ou 1000 mA h. Concernant la variable indépendante utilisée, il n'existe pas de différence de tendance entre le temps écoulé et la charge totale cumulée ; en effet, le régime de courant est le même pour les deux cellules.

La diminution de capacité de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ est à relier à une dégradation microscopique qui agit progressivement au cours du temps ou de la charge accumulée. Le fait que la capacité de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ augmente légèrement peut être expliqué par la notion d'équilibre entre les électrodes, décrite au chapitre 1 (voir la sous-section 1.2.4). Un mauvais équilibrage des électrodes à

3.2. Évolution des performances au cours du vieillissement

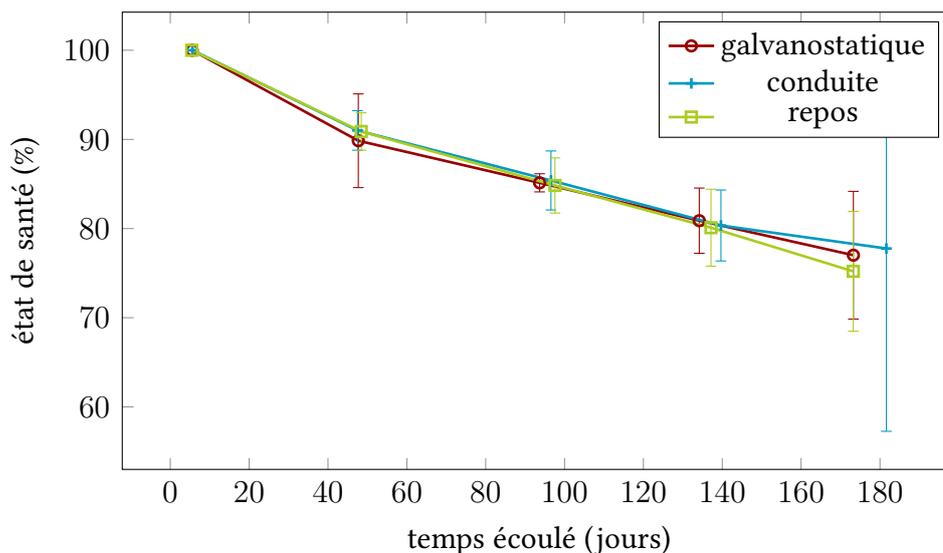


FIGURE 3.4. — Évolution de l'état de santé de cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ selon le profil de sollicitation : vieillissement galvanostatique (charge-décharge à $1C-0,333C$), vieillissement en conduite (mêmes régimes) et vieillissement au repos. Barres d'erreur : loi de Student à 95 %.

l'état initial provoque une capacité plus faible que la capacité maximale disponible. Au cours du vieillissement, les électrodes peuvent subir un décalage dans un sens qui engendre une augmentation de la capacité vers la capacité maximale. On peut parler grossièrement de ce phénomène comme d'une formation de cellule [94]. Enfin, la faible augmentation de résistance est interprétée comme une preuve de la bonne rétention de la structure des matériaux actifs et celle des électrodes, ainsi que de la faible passivation de la surface des grains de matériau actif. Cependant, une dissolution du matériau actif est à envisager dans le cas des accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$, puisqu'elle entraînerait une perte de matière active (diminution de capacité) sans perte de connexion au réseau (stabilité de la résistance).

Les courbes tension-charge et charge différentielle-tension peuvent compléter ces évolutions. En Figure 3.6 elles sont tracées pour le cycle à $1C$ des tests successifs de référence. La courbe tension-charge représente l'opération normale en charge-décharge de l'accumulateur. La hauteur du plateau renseigne sur l'effet de polarisation, tandis que sa largeur indique la capacité disponible. Dans le cas d'une cellule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ (en rouge), l'évolution de cette courbe montre une perte de capacité sans augmentation significative de la polarisation car le plateau de tension demeure à la même hauteur : 2 V en charge et 1.75 V

3. Analyse statistique des performances au cours du vieillissement

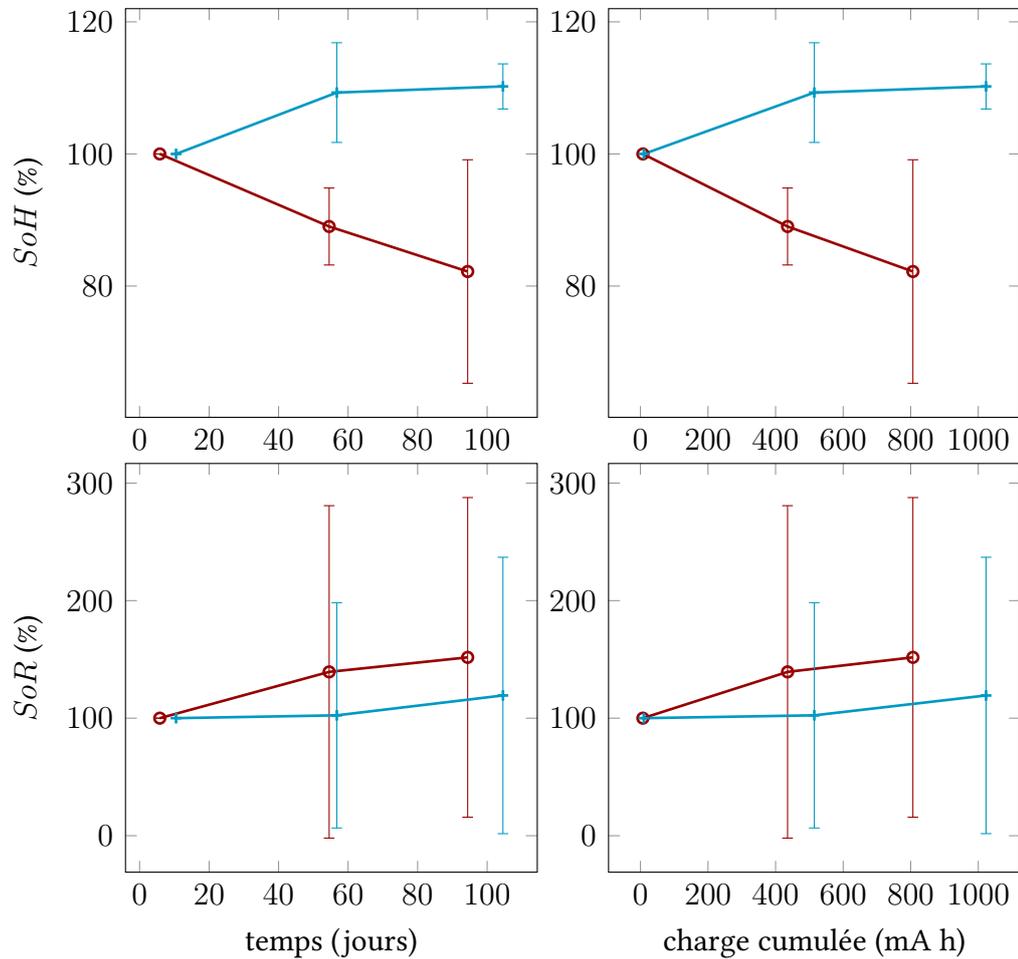


FIGURE 3.5. — Évolutions de l'état de santé SoH et de l'état de résistance SoR de cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ (en rouge) et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (en bleu). La sollicitation est celle du vieillissement en conduite (charge-décharge à $3C-0,333C$). Les évolutions sont tracées en fonction du temps et de la charge cumulée. Barres d'erreur : loi de Student à 95 %.

3.2. Évolution des performances au cours du vieillissement

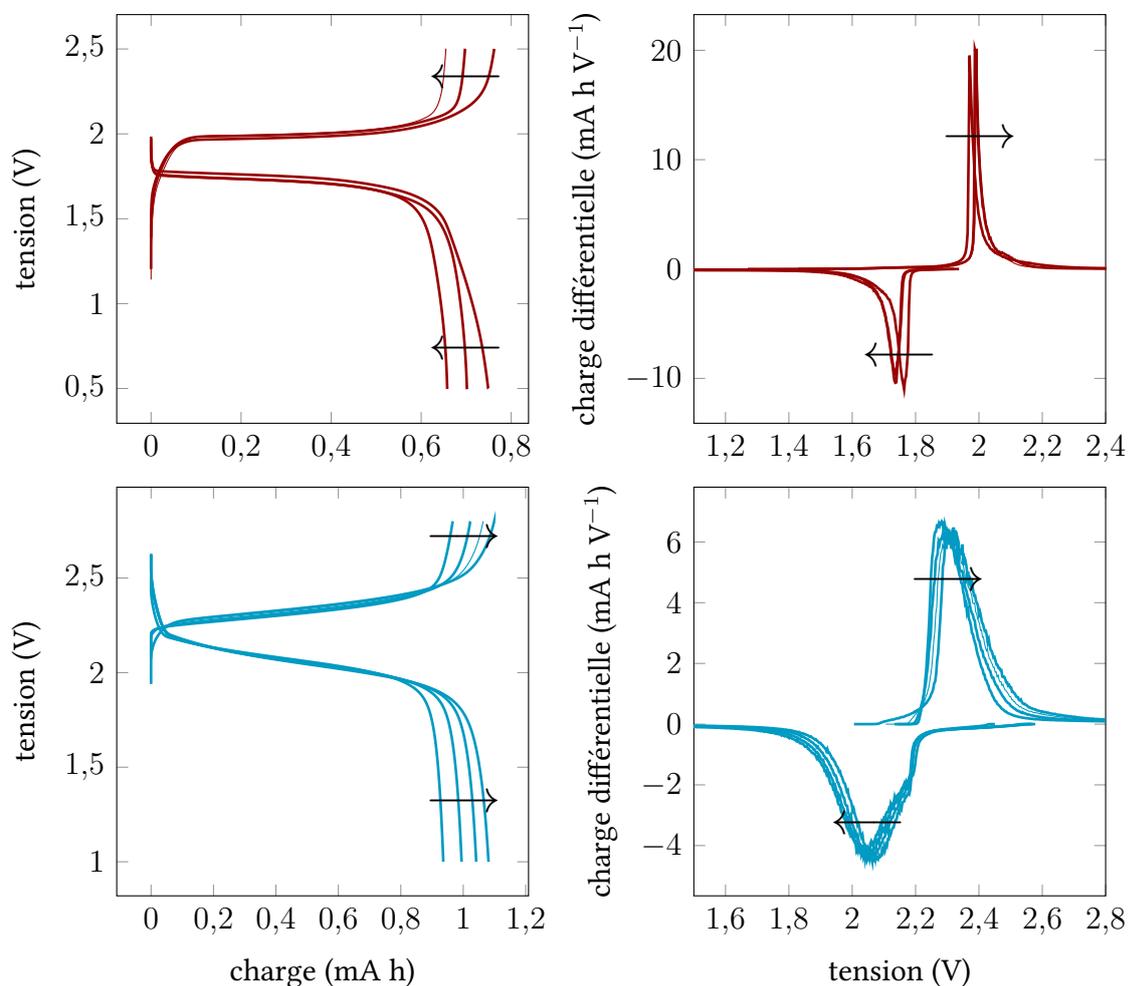


FIGURE 3.6. — Évolutions des courbes tension–charge et charge différentielle–tension de cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ (en rouge) et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (en bleu). La sollicitation est celle du vieillissement en conduite (charge–décharge à $3C-0,333C$). Chaque courbe correspond au cycle de régime $1C$ d’un test de référence ; les flèches indiquent le sens du vieillissement. Données extraites d’une seule cellule par essai.

3. Analyse statistique des performances au cours du vieillissement

en décharge à $1C$. C'est encore une indication de la conservation des bonnes conceptions ioniques et électroniques dans l'électrode composite. La courbe charge différentielle-tension, dérivée de la première, donne accès plus précisément à la position en tension du plateau. Son évolution montre là aussi une faible évolution de la polarisation au cours du vieillissement. En ce qui concerne la cellule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (en bleu), la même absence d'évolution significative de la polarisation est observée. Par ailleurs, la capacité augmente légèrement au cours du vieillissement. Par conséquent, les courbes de la Figure 3.6 confirment les observations de celles de la Figure 3.5.

En conclusion, des interprétations sur les mécanismes de dégradation peuvent être tirées de ces évolutions. L'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ subit une perte de capacité progressive sans augmentation significative de sa résistance. Cela écarte les mécanismes de dégradation de structure et de formation de couches fortement passivantes ; la perte d'ions lithium ou d'électrons pourrait être à l'origine de cette dégradation. L'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ne subit pas de perte de capacité ni d'augmentation significative de résistance : aucune dégradation n'a pu être détectée à l'échelle macroscopique.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux publiés avec la même configuration de cellule. Peu de publications font état du vieillissement de l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ (avec un électrolyte composé de LiPF_6 dans un mélange de carbonates) [19, 58, 135, 137]. La cyclabilité en vieillissement galvanostatique est excellente à haut régime et température ambiante, puisque les pertes de capacité ne dépassent pas 0,01 % par cycle. Les causes de cette perte de performance n'ont pas été examinées dans ces publications. Pour effectuer une comparaison entre ces résultats et les nôtres, il faut compenser les différences de régime de cyclage. La comparaison ne peut donc se faire qu'en terme de perte de capacité par unité de temps ou par unité de charge. Cette dernière n'est malheureusement pas accessible car les publications expriment la capacité en densité de charge et non en charge. En revanche, la perte de capacité par unité de temps a pu être calculée, à partir de la durée réelle d'un cycle et non pas théorique, que l'on peut déduire d'un diagramme de Ragone. Ce calcul est consigné dans le Tableau 3.1 et le résultat est comparé avec des accumulateurs de cette thèse ayant subi un vieillissement galvanostatique. La vitesse de perte de capacité varie fortement d'une étude à l'autre, sans lien apparent avec les régimes de cyclage. Les performances de ce travail se situent à mi-chemin entre celles publiées en [137] et en [19].

Ce désaccord de l'évolution des performances entre les études peut être expliqué d'une part par des différences dans les conditions expérimentales, d'autre part par une divergence dans la façon de mesurer la capacité, comme détaillé ci-dessous.

3.2. Évolution des performances au cours du vieillissement

TABLEAU 3.1. — Comparaison des vitesses de perte de capacité de cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ d'études publiées. La comparaison est faite avec des accumulateurs ayant subi un vieillissement galvanostatique (charge–décharge à $1C-0,33C$).

Travail	[19]	[137]	[135]	cette thèse
régime de charge	$1C$	$5C$	$15C$	$1C$
durée de charge (min)	60	9,6	1,33	$51,2 \pm 9,6$
régime de décharge	$1C$	$5C$	$5C$	$0,33C$
durée de décharge (min)	60	9,2	10	156 ± 25
vitesse de perte par cycle ($\% \text{ cyc}^{-1}$)	0,008	0,003	0,0003	$0,0187 \pm 0,0038$
vitesse de perte par temps ($\% \text{ j}^{-1}$)	0,096	0,230	0,038	$0,130 \pm 0,030$

Désaccord expliqué par les conditions expérimentales Les conditions expérimentales sont susceptibles de modifier l'évolution des performances en changeant l'équilibre entre les mécanismes microscopiques de dégradation, pour une même composition d'accumulateur. Dans l'étude actuelle, nous travaillons avec des cellules *Swagelok*, alors que dans les études publiées des piles boutons [19, 137] ou des cellules cylindriques [135] sont utilisées. La pression appliquée sur les électrodes, la distribution de courant dans la cellule [138] ou encore sa perméabilité à l'air ambiant et à l'humidité [139] sont variables d'une architecture de cellule à l'autre, ce qui peut expliquer les différences entre les études. Dans notre cas, l'étanchéité de l'accumulateur peut être sujette à caution. Un défaut d'étanchéité pourrait entraîner la dégradation de l'électrolyte ou des électrodes par l'humidité de l'air, mais également une fuite des solvants de l'électrolyte à l'extérieur de la cellule. Nous avons néanmoins écarté cette hypothèse en comparant les vitesses de perte de capacité d'accumulateurs au repos pendant deux mois. Un groupe était stocké à l'air ambiant, l'autre était scellé dans un sachet étanche et laissé dans la boîte à gants à atmosphère d'argon. Le premier groupe a subi une perte de capacité à la vitesse de $1,95 \pm 0,24 \mu\text{A h}$ par jour, le second à $1,77 \pm 0,02 \mu\text{A h}$ par jour : aucune différence significative n'a pu être détectée.

Par ailleurs, l'architecture *Swagelok* nécessite une grande quantité d'électrolyte : 0,4 mL. Le rapport massique électrolyte–électrode est alors de 60 (par rapport à une électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), bien supérieur à celui des piles boutons et cylindriques, ne dépassant pas 5 ou 10 [41, 53]. Cela élève les dégradations dues à la réactivité de surface (dissolution du matériau actif, formation de couches de surface). Cela peut aussi déplacer l'équilibre de saturation dans l'électrolyte des espèces formées à la surface des électrodes : leur dissolution facilitée, la surface est à nouveau disponible pour de nouvelles réactions parasites. En revanche, la

3. Analyse statistique des performances au cours du vieillissement

saturation de la surface par des couches résistives est alors évitée.

En-dehors de l'architecture de la cellule, la formulation des électrodes [132], de même que l'équilibrage des électrodes dans la cellule [94] sont à considérer avant comparaison entre les études.

Enfin, selon les études, la qualité de l'électrolyte peut être variable, même si sa composition reste similaire (LiPF_6 dans un mélange de carbonates). Pour étudier ce paramètre, nous avons comparé les performances d'un électrolyte provenant de deux sources distinctes :

1. Une bouteille d'électrolyte du fournisseur *Novolyte*, ouverte et stockée pendant 250 jours dans une boîte à gants sous argon, ayant subi plusieurs contaminations d'air : bouteille *A*.
2. Une bouteille d'électrolyte du fournisseur *Solvionics*, ouverte et utilisée dès réception dans une boîte à gants sous argon neuve et propre : bouteille *B*.

L'évolution de la capacité d'accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ construits avec ces électrolytes est tracée en Figure 3.7, sous un vieillissement galvanostatique (charge-décharge à $1,5C-0,33C$). La bouteille *A* provoque une perte de capacité deux fois plus rapide que la bouteille *B* – vitesses de perte de capacité de $0,29 \pm 0,12$ % par jour et $0,128 \pm 0,012$ % par jour, respectivement. Sans mettre en cause la différence de qualité entre les fournisseurs, ce résultat montre que les conditions de stockage de l'électrolyte ont une incidence considérable sur la dégradation des performances de l'accumulateur. La différence provoquée est du même ordre que la différence entre les résultats de cette étude et ceux déjà publiés. D'autres études similaires rapportent l'effet de la présence d'agents contaminants dans l'électrolyte, comme l'humidité [30, 131].

Désaccord expliqué par le protocole de mesure de capacité D'une étude à l'autre, la mesure de la capacité n'a pas été réalisée de la même manière. Cela rend délicate la comparaison. Alors que dans les travaux publiés la capacité est mesurée à chaque cycle, en condition de travail (aux régimes supérieurs à $1C$) [19, 135, 137], nous avons utilisé les tests de références pour cette mesure, réalisée à $0,04C$ avec étape de maintien de la tension. L'opposition entre ces deux méthodes a été décrite et analysée au chapitre 1 (voir la section 2.1). La capacité mesurée n'est donc pas la même : dans notre cas, il s'agit de la capacité maximale disponible. En outre, la variabilité des expériences doit être prise en compte dans la valeur de la capacité. Aucune étude de l'erreur expérimentale n'est réalisée dans les résultats précédents [19, 135, 137]. Dans ces conditions, il est délicat de comparer les vitesses de perte de capacité, puisqu'une partie de l'écart entre les résultats de ces travaux peut être expliquée par la variabilité expérimentale.

3.2. Évolution des performances au cours du vieillissement

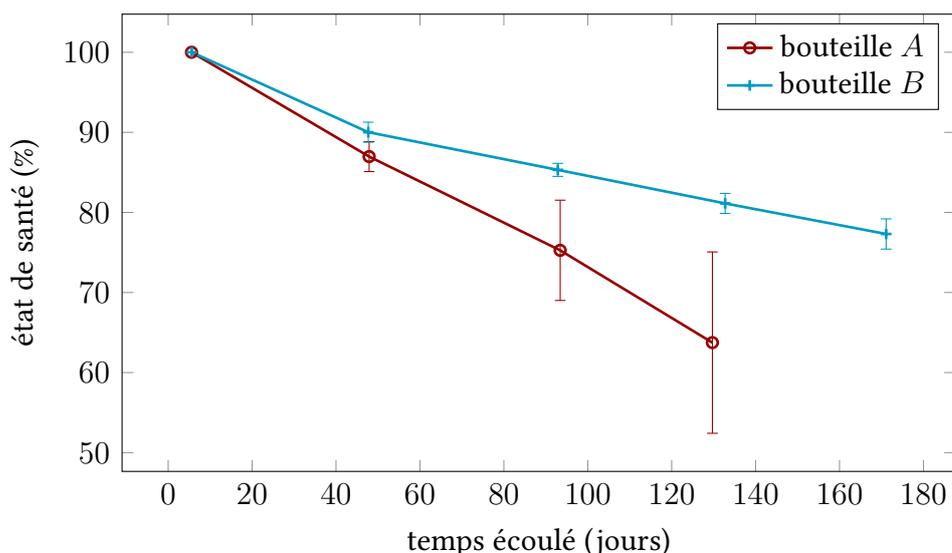


FIGURE 3.7. — Comparaison des performances de l'électrolyte provenant de deux sources. Les accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ ont subi un vieillissement galvanostatique (charge-décharge à $1,5C-0,33C$). Barres d'erreur : loi de Student à 95 %.

Les accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ font eux aussi l'objet de très peu d'études. À notre connaissance, deux seulement rapportent le vieillissement de ce type de cellule [16, 140]. Dans le premier cas, la capacité décroît régulièrement au cours du cyclage galvanostatique : la cellule décrite a perdu 9 % de capacité après 50 cycles à $0,8C$, à température ambiante. Dans le second, la capacité est très stable en stockage (pas de perte après 250 jours) comme en cyclage galvanostatique (perte de 14 % de capacité après 6000 cycles à $3C$) à 35°C . Cela constitue trop peu d'éléments pour comparer avec nos résultats. Néanmoins, la stabilité des performances au cours du vieillissement, dans l'étude actuelle, est en accord avec l'étude de la batterie de *Toshiba* [140].

3.2.2. Effet qualitatif des facteurs

Avant d'analyser par des outils statistiques les résultats du plan d'expériences, il est possible d'en dégager grossièrement les tendances en observant l'influence des facteurs sur l'évolution des performances. La comparaison entre les matériaux actifs d'électrode positive est effectuée au fil du texte.

Influence du mode de sollicitation En Figure 3.8 sont tracées les évolutions de l'état de santé et de l'état de résistance par rapport au temps écoulé de cellules

3. Analyse statistique des performances au cours du vieillissement

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$. Pour les trois modes de sollicitation, en cyclage galvanostatique, en cyclage de type conduite et au repos, l'évolution des performances est la même, compte-tenu des barres d'erreur. D'une part la capacité diminue régulièrement avec le temps et d'autre part la résistance augmente d'environ 50 % au terme de 180 jours. Il n'est donc pas possible de différencier les trois modes de vieillissement. Comme dit précédemment, le mécanisme de dégradation prédominant est probablement calendaire, comme la réactivité de surface.

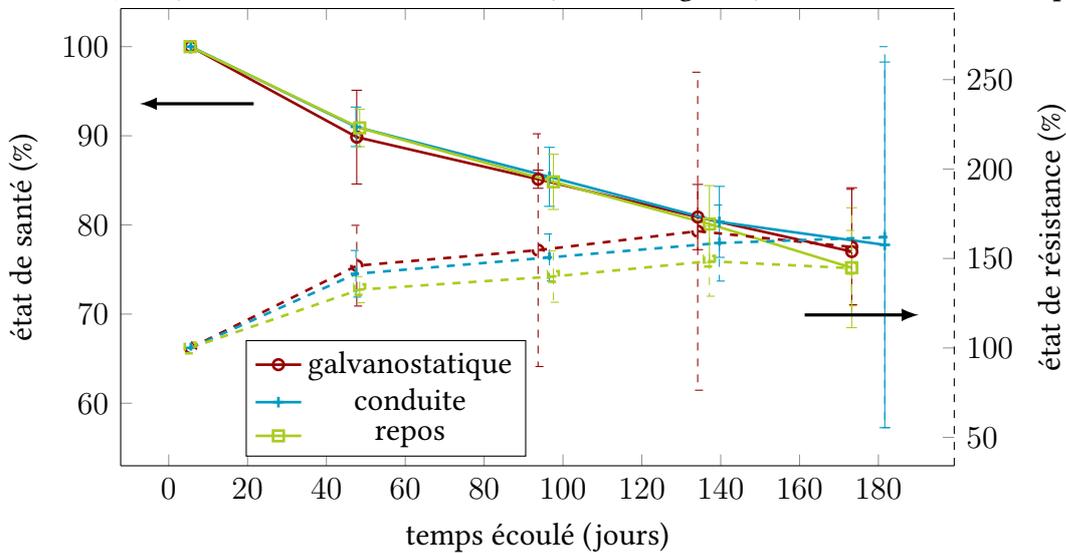
Les mêmes données relatives à l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ sont également tracées en Figure 3.8. Pour les deux modes de sollicitation – cyclage galvanostatique et en conduite – la capacité et la résistance augmentent très légèrement, de moins de 50 %, après 150 jours. Ici non plus il n'est pas possible de différencier les modes de sollicitation, puisqu'aucune dégradation significative des performances n'est détectée.

Influence de l'intensité du courant L'influence du régime de charge est présentée en Figure 3.9. L'état de santé des accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ est tracé en fonction du temps écoulé et de la charge échangée cumulée, pour deux régimes de charge : $0,33C$ et $3C$. Le régime de décharge est fixé à $0,33C$. Les résultats correspondent à la fois à des accumulateurs ayant subi un vieillissement galvanostatique et à d'autres avec un vieillissement en conduite. Il est difficile de tirer visuellement de ces courbes des différences d'évolution selon le régime de courant : ce sera possible grâce à l'étude statistique présentée en section 3.3. L'amplitude des erreurs ne permet pas de détecter une influence du régime en charge. Cependant, il semble que dans le cas de l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$, la perte de capacité soit moins rapide à $3C$ qu'à $0,33C$, mais uniquement en vieillissement en conduite. Cette observation qualitative reste à être confirmée par l'étude statistique. L'évolution de la résistance n'est pas représentée ici car la différence entre les conditions de vieillissement n'est pas significative, en partie parce que l'augmentation de résistance est faible.

Influence des conditions de montage de l'accumulateur Nous avons déjà évoqué la possibilité d'étudier le vieillissement par rapport à des facteurs expérimentaux liés à l'étape de montage des cellules. Nous avons précédemment analysé l'influence du temps de séchage des électrodes sur les performances initiales au chapitre 2 (voir la sous-section 2.3.2). Nous avons également montré l'effet de la qualité de l'électrolyte sur la vitesse de perte de capacité dans la sous-section 3.2.1. Ici nous choisissons de considérer l'influence du temps de séchage des électrodes sur la perte de performances au cours du vieillissement. L'évolution

3.2. Évolution des performances au cours du vieillissement

(a) Accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$: vieillissement galvanostatique (charge-décharge à $1C-0,33C$), vieillissement en conduite (mêmes régimes) et vieillissement au repos



(b) Accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$: vieillissement galvanostatique (charge-décharge à $0,33C-0,33C$) et vieillissement en conduite (mêmes régimes)

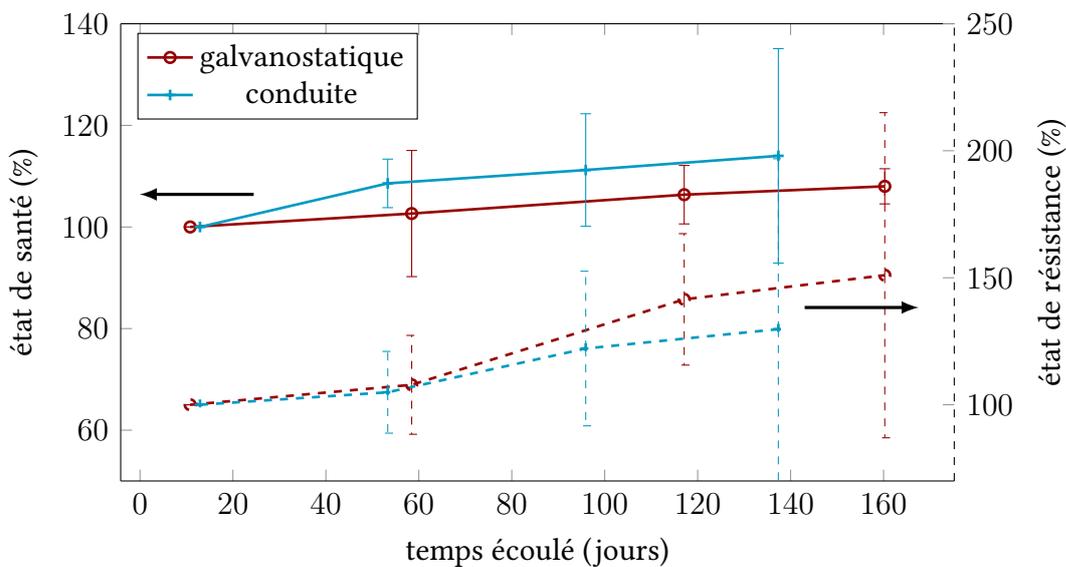


FIGURE 3.8. — Évolution de l'état de santé (trait plein) et de l'état de résistance (trait discontinu) selon le mode de sollicitation, pour des accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Barres d'erreur : loi de Student à 95 %.

3. Analyse statistique des performances au cours du vieillissement

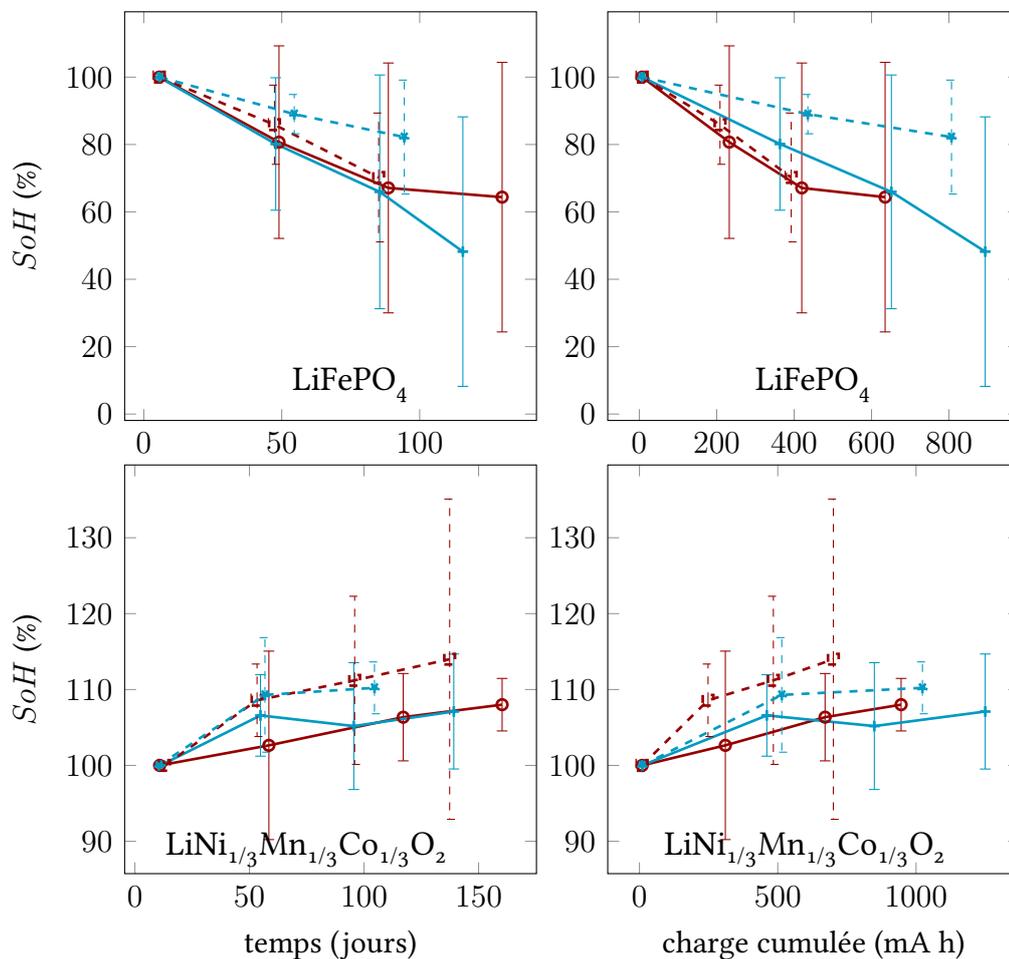


FIGURE 3.9. — Évolution de l'état de santé de cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ selon l'intensité du courant, en fonction du temps et de la charge cumulée. Les régimes de sollicitation en charge-décharge sont de $0,33C-0,33C$ en rouge et de $3C-0,33C$ en bleu. Deux modes de sollicitation sont présentés : le cyclage galvanostatique (trait plein) et le cyclage en conduite (trait discontinu). Barres d'erreur : loi de Student à 95 %.

3.3. Influence des conditions de cyclage sur le maintien des performances

de l'état de santé et celle de l'état de résistance sont tracées en Figure 3.10 pour des accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ ayant subi un cyclage galvanostatique. Le séchage des électrodes ne paraît pas modifier la vitesse de perte de capacité. En revanche, l'augmentation de la résistance semble être plus importante lorsque les électrodes ont été séchées pendant 70 h, que pour des électrodes non séchées. Cela ne peut être affirmé à cause des erreurs expérimentales : cette observation doit être confirmée par l'étude statistique.

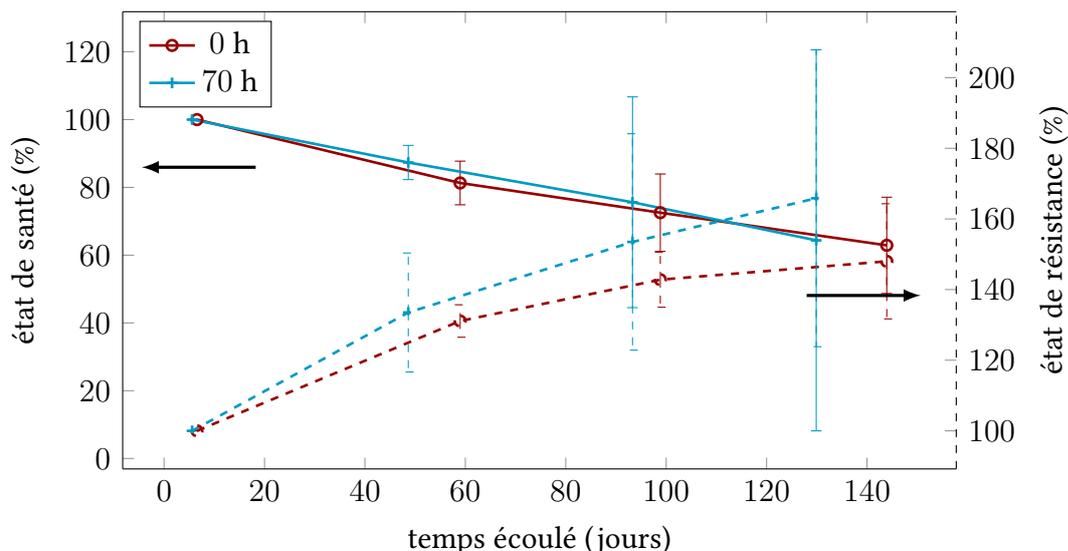


FIGURE 3.10. — Évolution de l'état de santé (trait plein) et de l'état de résistance (trait discontinu) de cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ selon le temps de séchage des électrodes. Il s'agit d'un vieillissement galvanostatique (charge-décharge à $0,33C-0,33C$). Barres d'erreur : loi de Student à 95 %.

3.3. Influence des conditions de cyclage sur le maintien des performances

Après avoir décrit qualitativement l'influence de certaines conditions expérimentales sur le maintien des performances au cours du vieillissement, les outils statistiques vont permettre d'en effectuer une analyse critique quantitative, dans le cadre de notre plan d'expériences.

3.3.1. Choix de critères de maintien des performances

Pour étudier le maintien des performances au cours du vieillissement, nous avons besoin d'un critère dont la variation pourra être analysée en fonction des facteurs du plan d'expérience. L'analyse de la forme des courbes d'évolution des performances en fonction du temps ou de la charge cumulée, réalisée jusqu'à présent, n'est pas suffisante. Il faut donc en extraire une valeur numérique, qui représente par exemple la vitesse de variation des performances ou l'accumulation de temps ou de charge avant d'atteindre la fin de vie. On déclare généralement la fin de vie d'un accumulateur lorsque 20% de sa capacité a été perdu, ou lorsque sa résistance a été doublée ou triplée [10, 105, 123, 141]. Nous souhaitons travailler sur des critères correspondant à la durée de vie. Toutefois, comme les performances ont été mesurées de façon intermittente par les tests de références, la fin de vie ainsi définie peut avoir été atteinte entre deux tests de référence. Il n'y a pas moyen de connaître le temps ou la charge cumulée correspondante. Il est donc indispensable d'extrapoler les performances entre les tests, au moyen d'une simple modélisation empirique. Notons qu'il s'agit d'une extrapolation au sein des limites expérimentales, et non pas une prédiction au-delà. Ce travail mathématique a été réalisé en utilisant le langage de programmation *Octave*.

Les modèles empiriques proposés dans les publications pour l'évolution de la résistance et de la capacité sont généralement très simples : fonction affine ou racine carrée, voire combinaison des deux. La dépendance en racine carrée du temps écoulé est souvent expliquée par la présence de réactions parasites et de croissance de couches de surface dans les mécanismes microscopiques de dégradations. [25, 38, 92, 119, 120, 123, 136, 142, 143]

Nous avons choisi de distinguer ici trois modèles mathématiques simples : la fonction affine (Équation 3.3), la racine carrée (Équation 3.4) et la fonction exponentielle (Équation 3.5). Les trois fonctions sont exprimées pour une grandeur mesurable Y en fonction d'une variable indépendante x . En fin de vieillissement, les deux premières divergent vers l'infini, tandis que la dernière converge vers une valeur limitante Y_f . Dans les trois cas, la valeur initiale est notée Y_i et la constante de variation α . Un modèle plus complexe, sous la forme d'une combinaison entre ces fonctions mathématiques, serait aussi envisageable avec un plus grand nombre de points expérimentaux — c'est-à-dire un plus grand nombre de tests de référence au cours du vieillissement.

$$Y(x) = Y_i + \alpha \times x \quad (3.3)$$

$$Y(x) = Y_i + \alpha \times \sqrt{x} \quad (3.4)$$

$$Y(x) = Y_f - (Y_f - Y_i) \times e^{-\alpha \times x} \quad (3.5)$$

3.3. Influence des conditions de cyclage sur le maintien des performances

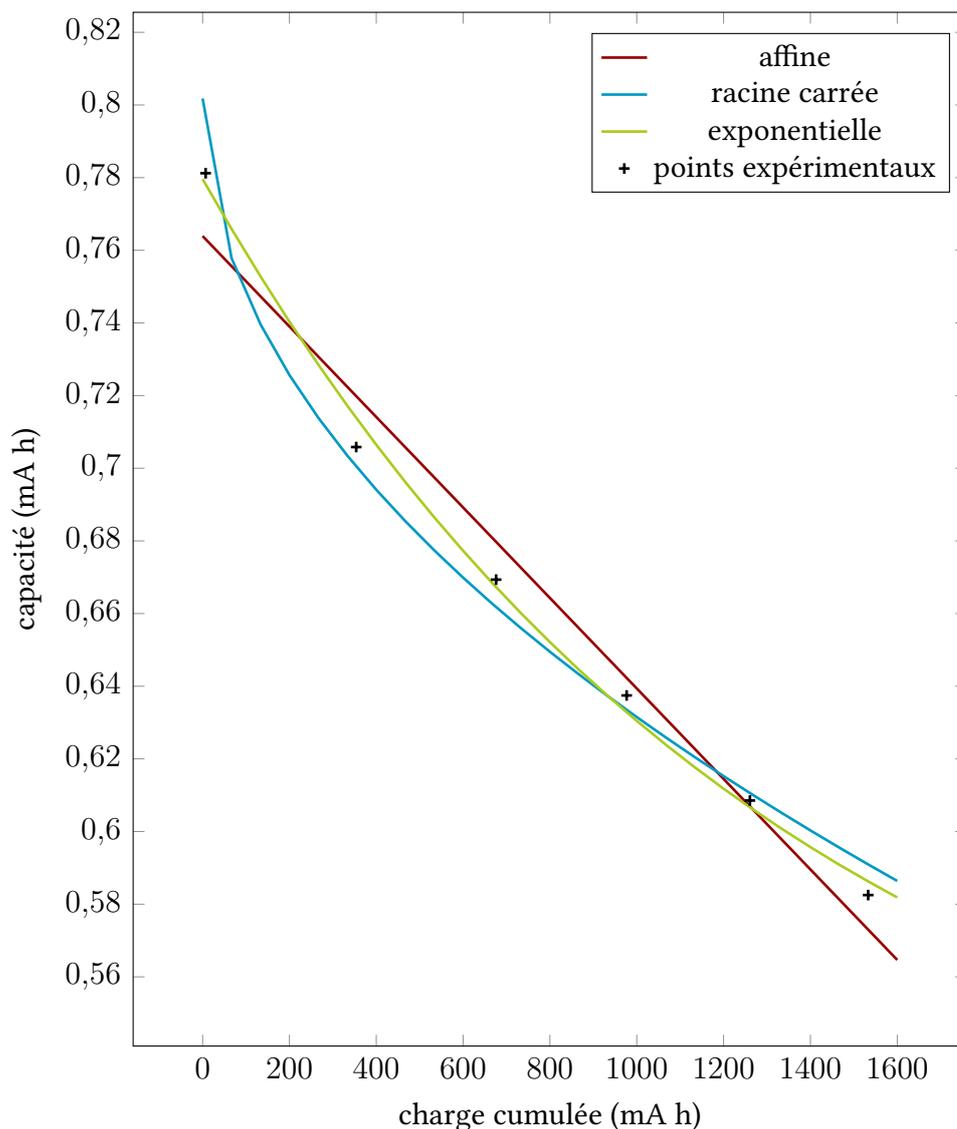


FIGURE 3.11. — Exemple de comparaison de modèles mathématiques pour l'évolution de la capacité en fonction de la charge cumulée. Il s'agit d'un accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ ayant subi un vieillissement galvanostatique (charge-décharge à $3C-0,33C$). L'ajustement des paramètres du modèle a été réalisé par la méthode des moindres carrés (modèle affine : $\alpha = -0,000125$, $Y_i = 0,764$; modèle en racine carrée : $\alpha = -0,00539$, $Y_i = 0,802$; modèle exponentiel : $\alpha = -0,000745$, $Y_i = 0,780$, $Y_f = 0,496$).

3. Analyse statistique des performances au cours du vieillissement

Un exemple de comparaison entre ces trois modèles est représenté en Figure 3.11 pour l'évolution de la capacité en fonction de la charge cumulée (pour un accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ ayant subi un vieillissement galvanostatique). Le modèle affine n'est visiblement pas approprié mais il est difficile de distinguer l'adéquation des modèles racine carrée et exponentielle.

Pour choisir le modèle mathématique le plus adapté, un moyen consiste à évaluer les résidus de modélisation. Le résidu est défini, pour chaque point expérimental, comme la différence entre la valeur expérimentale et la valeur du modèle. Après avoir regroupé les résidus de modélisation des courbes d'évolution relatives à l'ensemble des accumulateurs, leur distribution permet de se rendre compte de la précision du modèle. Par exemple, en Figure 3.12 est tracé l'histogramme des résidus des courbes d'évolution de la résistance en fonction du temps pour les accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$. Les distributions de résidus ne montrent pas le même étalement ; ainsi le modèle exponentiel fournit les résidus les plus resserrés autour de la valeur zéro.

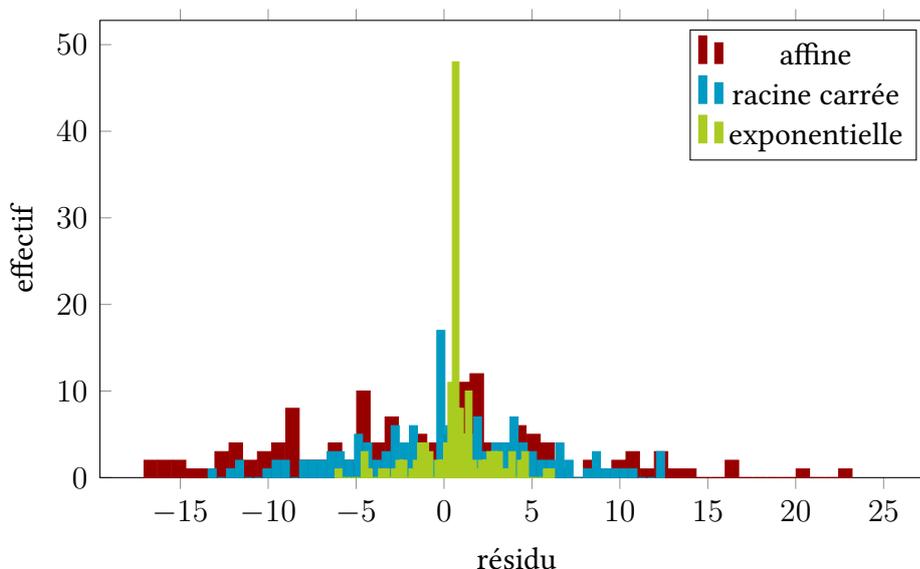


FIGURE 3.12. — Histogramme des résidus de modélisation sur l'ensemble des courbes de vieillissement de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$: exemple de l'évolution de la résistance en fonction du temps.

L'ajustement du modèle ayant été réalisé par la méthode des moindres carrés, les résidus sont distribués selon la loi normale. Nous pouvons donc les comparer d'un modèle à l'autre par leur écart-type : cela correspond à l'étalement de la

3.3. Influence des conditions de cyclage sur le maintien des performances

distribution sur l'histogramme. Ces écarts-types sont reportés dans le Tableau 3.2 pour les quatre évolutions qui nous intéressent : capacité et résistance en fonction du temps et de la charge cumulée (accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$). Dans chacun des quatre cas, le modèle exponentiel fait preuve du plus petit écart-type des résidus. Il s'agit donc, sur l'ensemble des cellules, du modèle le plus approprié. Cela n'est valable, bien entendu, que dans la gamme de temps et de charge cumulée et dans les conditions expérimentales présentes. Ce résultat va à l'encontre des modélisations effectuées dans les travaux précédents, pour lesquels les modèles affine et racine carrée étaient plébiscités [25, 38, 92, 119, 120, 123, 136, 142, 143].

TABLEAU 3.2. — Écart-type des résidus de modélisation sur l'ensemble des courbes de vieillissement de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$, pour les quatre évolutions à modéliser : évolution de la capacité C et de la résistance R en fonction du temps t et de la charge cumulée q .

Modèle	$C(t)$	$R(t)$	$C(q)$	$R(q)$
Affine	0,0112	7,8543	0,0131	7,3599
Racine carrée	0,0181	5,2549	0,0269	4,5158
Exponentielle	0,0065	1,9420	0,0122	1,8598

La même étude sur les accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ a également conduit au choix du modèle exponentiel pour les évolutions de la capacité et de la résistance. Cependant, les modélisations sont accompagnées de résidus plus élevés que dans le cas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$, ce qui laisse présager que l'interprétation sera plus délicate. Cela peut être expliqué par la faible amplitude de variation des performances au cours du vieillissement : l'erreur expérimentale est alors relativement plus importante.

Une fois la capacité et la résistance extrapolées entre les tests de référence par modélisation, il devient possible de calculer les critères de fin de vie à partir des paramètres ajustés : α , Y_i et Y_f . Pour la capacité, nous choisissons la durée de vie ou la charge limite à partir de laquelle l'accumulateur n'a plus que 80 % de sa capacité initiale. Avec le modèle exponentiel ces critères notés x^{80} sont calculés selon l'Équation 3.6, avec C la capacité et α la constante de variation. Notons que le critère q^{80} , en charge échangée, peut avoir une correspondance grossière en nombre de cycles, dans le but d'une comparaison avec les publications.

3. Analyse statistique des performances au cours du vieillissement

$$x^{80} = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{C_i - C_f}{0,80 \times C_i - C_f}\right) \quad (3.6)$$

La résistance n'augmentant que faiblement, il n'est pas possible d'atteindre 200 % de sa valeur au cours du vieillissement dans nos limites expérimentales, comme le préconise les études publiées pour le choix d'un critère de fin de vie. Nous choisissons de définir la demi-vie lorsque la cellule a atteint la moitié du régime asymptotique — c'est-à-dire 50 % de la différence entre R_f et R_i — en utilisant le modèle exponentiel. Cela correspond au critère $x^{\frac{1}{2}}$ défini par l'Équation 3.7, à la fois comme durée de vie et comme charge échangée limite. Ce critère peut être traduit à l'échelle microscopique comme le temps caractéristique de la saturation de la surface des grains de matériau actif par les couches passivantes qui contribuent à l'augmentation de la résistance.

$$x^{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\alpha} \quad (3.7)$$

Ces différents critères sont utilisés par la suite en tant que réponses du système aux facteurs de notre plan d'expériences.

Nous avons dit plus haut que cette modélisation avait pour but d'extrapoler les valeurs de performances entre les tests de référence, non pas de prédire leurs valeurs au-delà des limites expérimentales. Pour justifier cette position, nous avons calculé le temps caractéristique t^{80} pour des modélisations effectuées sur un nombre variable de tests de référence (accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$). Plus le vieillissement est avancé, plus le nombre de tests est élevé et plus le critère calculé par la modélisation est fiable. Nous avons calculé la différence relative entre le t^{80} estimé à un degré d'avancement du vieillissement et le t^{80} calculé à la fin de l'expérience avec la totalité des tests. En Figure 3.13 est tracée l'évolution de cette différence, en fonction de l'avancement du vieillissement, lui-même rapporté à la valeur finale de t^{80} . L'erreur d'estimation de t^{80} diminue avec l'avancement du vieillissement. Elle passe en-dessous de 5 % au moment où le vieillissement a atteint le critère de fin de vie t^{80} (abscisse à la valeur 1). Ce résultat montre qu'avant d'avoir atteint le temps de fin de vie t^{80} , ce critère n'est pas estimé assez précisément. Cela proscrit l'emploi de la modélisation à des fins de prédiction dans notre cas.

3.3.2. Influence des conditions de cyclage sur ces critères

Dans le cadre fixé par notre plan d'expériences, nous voulons étudier l'influence de quatre facteurs expérimentaux contrôlables — le matériau d'électrode positive, le mode de vieillissement, les régimes de charge et décharge — ainsi que du temps

3.3. Influence des conditions de cyclage sur le maintien des performances

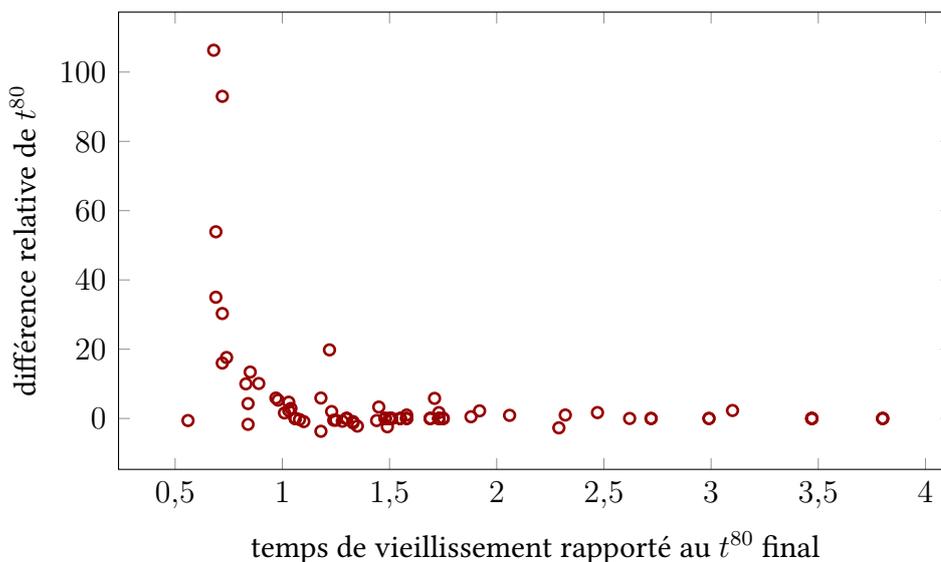


FIGURE 3.13. — Erreur d'estimation du critère t^{80} en fonction de l'avancement dans le vieillissement (accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$). En abscisse : temps écoulé rapporté à la valeur finale de t^{80} . En ordonnée : différence relative entre le t^{80} estimé à un degré d'avancement du vieillissement et le t^{80} calculé à la fin avec la totalité des tests.

de séchage, sur quatre réponses : t^{80} et q^{80} pour la capacité et $t^{\frac{1}{2}}$ et $q^{\frac{1}{2}}$ pour la résistance. En reprenant le schéma de la Figure 3.1, le principe de notre étude est représenté en Figure 3.14. Les autres facteurs susceptibles de modifier les réponses ont été jugés insignifiants ou sont incontrôlables : ils participent à la variabilité expérimentale.

L'étude statistique consiste à déterminer si les facteurs et leurs interactions ont un effet mathématique sur les réponses. Des groupes de valeurs de la réponse sont constitués selon le niveau des facteurs ; les moyennes de ces groupes sont

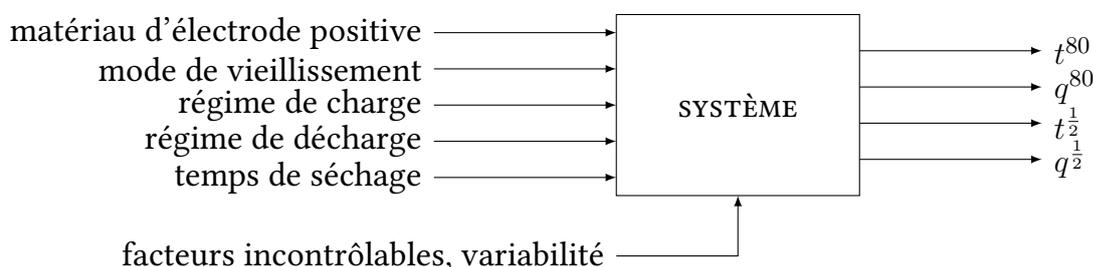


FIGURE 3.14. — Principe de l'étude statistique : influence des facteurs expérimentaux sur les critères de fin de vie.

3. Analyse statistique des performances au cours du vieillissement

comparées en tenant compte de leurs variances, au moyen d'un test de Student. C'est le principe de l'*analyse de variance* ; pour plus de détails, voir la section A.3. Le résultat du test est exprimé en terme de probabilité de confiance. Le test est rejeté pour une probabilité inférieure à 90 %. Au-dessus de 95 %, l'influence mathématique peut être considérée comme vraie. Entre 90 et 95 % de confiance, l'effet est généralement admis s'il est confirmé par d'autres expériences. Dans notre cas, nous choisissons de le rejeter. [123, 130] Notre étude repose sur les données de 50 cellules.

En premier lieu, l'analyse de variance du seul facteur électrode positive, en première ligne du Tableau 3.3, montre qu'il y a une distinction entre les durées de vie en capacité selon le matériau d'électrode positive, mais non entre les demi-vies en résistance. Au moins pour les critères relatifs à la capacité, il faut donc distinguer les deux compositions de cellule pour les études à venir, afin de n'être pas gêné par d'éventuelles interactions avec ce facteur. Par ailleurs, il semble que l'évolution de la résistance ne soit pas significativement modifiée en passant d'un matériau d'électrode positive à l'autre. Ce résultat pourrait signifier que le mécanisme de dégradation responsable de l'augmentation de la résistance soit similaire pour les deux matériaux. Cependant, cela pourrait aussi montrer que l'augmentation de résistance est insuffisante pour en tirer des conclusions significatives.

Cela étant posé, l'analyse de variance individuelle — c'est-à-dire de chaque facteur pris isolément — a été réalisée pour les deux accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, pour les facteurs restants (voir le Tableau 3.3). Notons que pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ deux facteurs sur quatre sont inaccessibles (le régime de décharge et le temps de séchage) car ils ont été fixés pour ces essais. Cette analyse rudimentaire permet d'écarter les facteurs qui n'ont pas d'influence sur les réponses. Pour les accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$, seul le régime de charge a un effet sur un des critères associés à la capacité ; aucun facteur expérimental n'est cependant significatif sur les demi-vies de résistance. Cela signifie que la perte de capacité est influencée par le régime de charge, ce qui était légèrement visible graphiquement : il convient par la suite de préciser ses effets sur le critère q^{80} . En revanche, l'évolution de la résistance n'est pas influencée par les facteurs expérimentaux, notamment le temps de séchage des électrodes. Nous pouvons donc infirmer l'observation précédente qui avait été faite sur les courbes : le séchage des électrodes avant montage ne modifie pas significativement la demi-vie d'augmentation de la résistance.

Pour les accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, aucun facteur expérimental n'est significatif sur les réponses. Ce résultat est conforme à l'étude qualitative graphique. Nous pouvons conclure que, dans les limites expérimentales de notre plan, les conditions de cyclage n'ont pas d'effet détectable sur

3.3. Influence des conditions de cyclage sur le maintien des performances

TABLEAU 3.3. — Analyse de variance individuelle pour les deux compositions de cellule. L'analyse de variance du facteur électrode positive est également reporté. Les probabilités de confiance sont symbolisées comme suit : 99,9 % par ***, 99 % par **, 95 % par *, 90 % par . et inférieur par —.

Réponse	t^{80}	q^{80}	$t^{\frac{1}{2}}$	$q^{\frac{1}{2}}$
Électrode positive	***	***	.	—
Cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$				
Profil	—	—	—	—
Charge	—	***	—	.
Décharge	—	—	—	—
Séchage	—	.	—	—
Cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$				
Profil	—	—	—	—
Charge	.	—	—	—

l'évolution des performances de cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

Très peu d'études mentionnent l'influence du profil de sollicitation sur les dégradations en capacité et résistance. SAFARI et coll. ne parviennent pas à détecter un effet significatif du changement de profil de décharge sur l'évolution des performances, au moins à température ambiante — évolution en fonction du temps et de la charge cumulée [118]. À l'opposé, KLETT et coll. montrent qu'un profil de type véhicule hybride électrique ralentit la dégradation par rapport au cyclage galvanostatique ; cependant les variations d'état de charge dans les deux profils ne sont pas les mêmes, ce qui rend la conclusion biaisée [85]. Il est difficile, dans ces conditions, de comparer nos résultats à ceux publiés. En revanche, l'influence du régime de cyclage est généralement montré comme négatif sur le maintien des performances [115, 122], notamment sur les accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ [135], bien que cet effet soit déclaré inexistant dans d'autres études [116, 120]. Il semblerait que l'influence des conditions de cyclage ne soit pas identique d'une composition d'accumulateur à l'autre et qu'il dépende de la gamme de courant étudiée. Dans notre cas, nous n'avons pas pu démontrer une telle influence.

Précisons à présent l'effet du régime de charge sur le critère q^{80} dans le cas de l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$. L'analyse de variance individuelle a renvoyé un résultat significatif pour le critère en terme de charge q^{80} . Ainsi, on peut expliquer la variation de q^{80} par celle du seul régime de charge. Cela peut être

3. Analyse statistique des performances au cours du vieillissement

exprimé par la forme d'un modèle affine — à cause du nombre restreint de niveaux pour le facteur régime de charge, nous n'avons pas la prétention d'utiliser un modèle mathématique plus élaboré. Les résultats sont précisés dans le Tableau 3.4. Le coefficient directeur est positif : plus le régime est élevé, plus la charge cumulée limite est élevée. En d'autres termes, une recharge plus rapide de l'accumulateur lui permet de perdre moins de capacité au fur et à mesure des cycles. Néanmoins, comme l'effet du régime de charge n'existe pas pour la représentation en fonction du temps, ce résultat est à prendre avec précaution, en se référant au biais de représentation décrit précédemment (voir au début de la section 3.2).

TABLEAU 3.4. — Modèle affine de variation du critère q^{80} en fonction du régime de charge. La probabilité de confiance du terme est symbolisée par un nombre d'étoiles, comme précédemment.

Terme	valeur	écart-type	confiance
ordonnée à l'origine (mA h)	175	63	*
coefficient directeur (mA h ²)	181	44	***

En dernier lieu, il faut tenir compte d'éventuelles synergies entre les facteurs. En effet, ces interactions pourraient expliquer la variation de la réponse, bien que les facteurs eux-mêmes ne le puissent pas. Une analyse de variance vis-à-vis de plusieurs facteurs à la fois permet de tenir compte des interactions entre eux. Cela a été réalisé pour les facteurs relatifs au cyclage : régimes de charge et de décharge et profil de vieillissement, pour les réponses t^{80} et $t^{\frac{1}{2}}$ (voir Tableau 3.5). Il existe une interaction significative entre le régime de charge et le mode de vieillissement. Cela signifie que l'effet du régime de charge est différent selon le profil de vieillissement. Les autres interactions ne sont pas significatives. Cette interaction est la seule influence détectée sur la perte de capacité en fonction du temps. *En somme, seuls les accumulateurs ayant subi un vieillissement de type conduite avec une recharge rapide (à 3C), sont statistiquement différents du groupe entier : ce sont ceux qui perdent le moins de capacité au cours du temps.* Ainsi, pour limiter les pertes de capacité il faut une combinaison de deux paramètres : à la fois un profil de décharge à impulsions (le mode conduite) et une recharge à courant élevé (régime de 3C). Ce résultat ne peut pas être expliqué par une différence de gamme d'état de charge ou de profondeur de décharge, car elle a été fixée pour l'ensemble des accumulateurs. Notamment, le durée passée au-dessus de 3,9 V à l'électrode positive, où les solvants de l'électrolyte pourraient être

3.4. Conclusion : interprétations sur les mécanismes de dégradation

dégradés, n'est pas significativement plus courte dans le cas du vieillissement de type conduite avec recharge rapide [144]. Si nous gardons l'hypothèse que la perte de capacité est due à des réactions parasites de surface, alors il semblerait que celles-ci nécessitent des conditions de surface stables, sans flux d'électrons élevé ou erratique. Ce résultat participe donc à la connaissance de la cinétique des réactions parasites de surface.

TABLEAU 3.5. — Analyse de variance des interactions entre régime de charge, régime de décharge et profil de vieillissement, pour l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$. Les probabilités de confiance sont symbolisées par un nombre d'étoiles, comme précédemment.

Réponse	t^{80}	$t^{\frac{1}{2}}$
Profil \times Charge	*	—
Profil \times Décharge	—	—
Charge \times Décharge	—	—

3.4. Conclusion : interprétations sur les mécanismes de dégradation

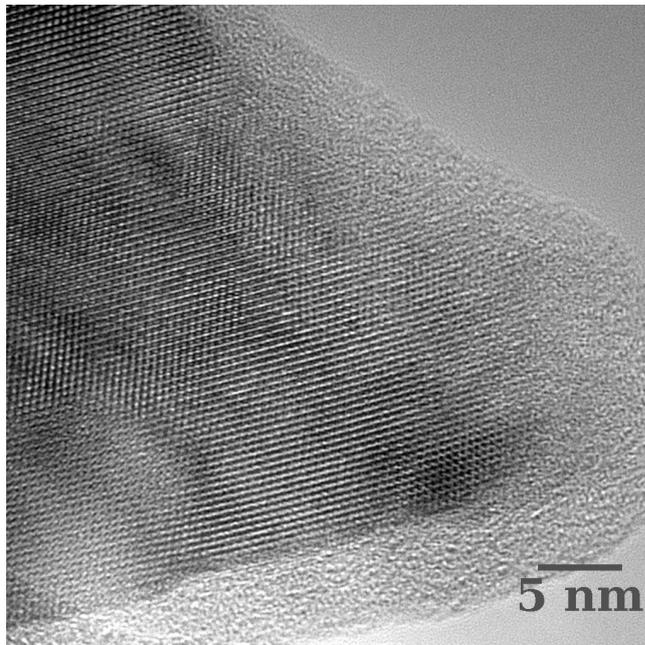
Les approches graphique qualitative et statistique quantitative ont permis de décrire l'évolution des performances des accumulateurs en vieillissement, dans les limites du plan d'expériences conçu. La capacité de l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ décroît régulièrement tandis qu'une faible augmentation de résistance est détectée. À l'opposé, l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ne subit pas de dégradation significative de ses performances. Parmi les mécanismes de dégradation présentés au chapitre 1, la perte d'ions Li^+ ou d'électrons dans des réactions parasites pourrait être à l'origine de ces observations pour l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$. Les conditions de vieillissement n'ont généralement pas d'influence sur l'évolution des performances. Cela semble confirmer l'hypothèse de mécanisme par des réactions parasites, qui se produisent quels que soient le profil et l'amplitude de la sollicitation — en cyclage ou au repos. Ainsi, les électrodes semblent être instables dans l'électrolyte. Notons qu'un effet de synergie entre le régime de charge et le profil de conduite pourrait signifier

3. *Analyse statistique des performances au cours du vieillissement*

que ce mécanisme parasite devient sensible aux conditions de vieillissement seulement pour un profil erratique et de forte amplitude. Ces interprétations tirées de données macroscopiques doivent à présent être validées par des analyses *post-mortem* et microscopiques sur les matériaux d'électrode : c'est l'objet du chapitre 4.

CHAPITRE 4

DIAGNOSTIC DE DÉGRADATION PAR ANALYSE DES ÉLECTRODES EN FIN DE VIEILLISSEMENT



Pour expliquer l'évolution des performances de l'accumulateur au cours du vieillissement, il faut sonder la matière par des techniques spectroscopiques et microscopiques opérant à différentes échelles : de l'environnement cristallin du matériau actif – examiné ci-dessus par microscopie électronique en transmission (matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) – à l'échelle de l'électrode composite. Ce mode d'analyse est crucial pour la compréhension des mécanismes de dégradation.

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

Après le vieillissement d'accumulateurs décrit au chapitre 3, les électrodes, les interfaces électrode-électrolyte et les matériaux actifs ont été explorés par des techniques complémentaires : électrochimie, microscopie électronique, diffraction des rayons X et résonance magnétique nucléaire. D'une part, d'éventuelles dégradations dans l'électrode ont été examinées. D'autre part un déséquilibre des électrodes a été mis en évidence et modélisé. Pour étayer cette hypothèse, le dépôt d'espèces parasites à l'interface électrode-électrolyte a été analysé.

Nous avons démontré au chapitre 3 l'absence d'influence des conditions de vieillissement sur les dégradations de nos accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Il est donc justifié de regrouper l'ensemble des essais en une seule catégorie. Nous avons cependant effectué les analyses *post-mortem* pour chaque groupe d'essais (d'au moins trois cellules). Comme attendu, leurs résultats sont les mêmes d'un groupe à l'autre. Par conséquent nous avons jugé bon de présenter les résultats issus de l'ensemble des groupes, sans distinction. Notons également que, chaque essai ayant été répété plusieurs fois, nous avons pu nous limiter à une analyse *post-mortem* par électrode et ainsi éviter d'éventuelles contaminations en passant d'une analyse à l'autre [145].

Avant son ouverture pour les analyses *post-mortem*, l'accumulateur a été déchargé une dernière fois à courant lent ($0,04C$ jusqu'à la tension de fin de décharge) puis laissé en relaxation à circuit ouvert, tant que l'évolution de la tension dépassait 2 mV h^{-1} . KOBAYASHI et coll. recommandent de maintenir la tension de fin de décharge avant l'ouverture de la cellule, afin de contrebalancer l'effet de l'impédance de l'électrode négative [101] lorsqu'on veut mesurer la stœchiométrie en lithium dans le matériau actif. Nous n'avons pas effectué cette étape et avons au contraire laissé la cellule à circuit ouvert, car nous avons estimé que l'augmentation de résistance des accumulateurs après vieillissement était suffisamment faible.

4.1. Analyse des dégradations à l'échelle de l'électrode et du matériau actif

Nous avons décrit au chapitre 1 les dégradations pouvant avoir lieu dans l'électrode. À l'échelle de l'électrode composite, les dégradations se traduisent par des pertes de contact à la fois mécaniques et électriques. À l'échelle du matériau actif, étant sollicitée par le va-et-vient des ions Li^+ , sa structure cristalline peut subir des dégradations. L'imagerie microscopique et l'analyse de structure peuvent les mettre en évidence localement et globalement. Auparavant, une étude simple consiste à mesurer les performances électrochimiques de l'électrode seule extraite de la cellule.

4.1.1. Performances électrochimiques de l'électrode vieillie

Les évolutions de performance de l'accumulateur observées ne reflètent pas directement les dégradations de chaque électrode. Si l'on prend l'exemple du mécanisme de déséquilibre des électrodes, décrit au chapitre 1 dans la sous-section 1.2.4, la capacité de l'accumulateur décroît au cours du vieillissement sans que la capacité effective de chaque électrode ne soit modifiée. Il y a donc un intérêt à caractériser électrochimiquement chaque électrode séparément. Cela ne peut être réalisé qu'en fin de vie, puisque nos cellules ne disposent pas d'électrode de référence. La caractérisation consiste simplement à charger et décharger l'électrode face à une contre-électrode de lithium : il s'agit d'un cyclage en demi-cellule. En sont extraites des caractéristiques telles que la capacité ou le potentiel du processus d'oxydo-réduction.

Dans les études publiées sur le sujet, l'accumulateur est démantelé, les électrodes sont récoltées et utilisées pour fabriquer deux nouvelles cellules avec une contre-électrode de lithium [100, 101, 146]. Cela implique d'ajouter de l'électrolyte neuf sur la surface de l'électrode vieillie, ce qui est susceptible de modifier l'équilibre de l'interface électrode-électrolyte (redissolution dans l'électrolyte d'espèces déposées à la surface, dégradation parasite de l'électrolyte neuf, etc.). C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de laisser l'électrode de travail dans son environnement et de changer l'autre électrode par une contre-électrode de lithium. Ainsi, pour un accumulateur il n'est possible de caractériser en demi-cellule qu'une seule de ses deux électrodes. Grâce aux répétitions de chaque essai, nous avons pu récolter suffisamment de données de cyclage en demi-cellule relatives à chaque électrode.

La procédure expérimentale complète est décrite ci-dessous. Après ouverture de la cellule en boîte à gants, une des électrodes est retirée et remplacée par une contre-électrode de lithium de même diamètre. La cellule est refermée aussitôt, sans ajout d'électrolyte. Puis elle subit un cycle de charge-décharge à $0,04C$, avec les tensions de coupure définies dans le Tableau 2.2. Le cycle commence par une charge pour LiFePO_4 et $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, par une décharge pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. L'étape suivante (décharge ou charge, respectivement) est utilisée pour la mesure des performances, car elle correspond à la différence entre les états complètement chargé et complètement déchargé. En effet, l'électrode après vieillissement pourrait ne pas avoir recouvré la lithiation ou délithiation complète, ce qui biaiserait la mesure.

À partir de cette décharge ou charge, la capacité et le potentiel d'oxydo-réduction sont calculés. Ils sont reportés en Figure 4.1 et comparés avec les performances d'une électrode neuve cyclée dans les mêmes conditions. Pour les

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

trois électrodes, la capacité et le potentiel d'oxydo-réduction sont conservés après le vieillissement. En effet, les grandeurs mesurées sur l'électrode vieillie sont distribuées à l'intérieur de l'intervalle de confiance sur les valeurs d'électrode neuve. Notons que l'augmentation de capacité constatée pour $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ n'est pas statistiquement significative, mais qu'elle pourrait contribuer à expliquer la formation de la cellule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ décrite au chapitre 3 (voir la sous-section 3.2.1). La perte de matériau actif et l'augmentation de polarisation sont toutes deux négligeables à faible régime (0,04C). Par conséquent, l'activité électrochimique de l'électrode est conservée à l'issue du vieillissement. L'électrode peut être utilisée à nouveau, à condition de remplacer l'autre électrode par une contre-électrode de lithium.

4.1.2. Analyse structurale du matériau actif

Pour compléter la mesure des performances de l'électrode vieillie, des analyses de structure ont été réalisées à différentes échelles. La diffraction des rayons X caractérise la maille cristalline du matériau actif à l'échelle globale de l'électrode, tandis que la microscopie électronique en transmission sonde l'environnement cristallin local dans le matériau actif. La combinaison des deux techniques permet de détecter une modification irréversible de la structure ou un défaut cristallin.

Des électrodes vieillies ont été observées au microscope électronique en transmission, mais aucun changement structural n'a pu être décelé par rapport à une électrode neuve. Afin d'analyser la structure du matériau actif à l'échelle locale, il a fallu séparer les grains de leur environnement de l'électrode composite : additifs conducteurs, liant polymère. Pour cela, la matière a été retirée du collecteur de courant en grattant, puis dispersée dans du diméthylcarbonate aux ultra-sons. Dans ces conditions, un éventuel dépôt de surface n'est pas visible, puisque détruit par les ultra-sons et dissout dans le solvant. Les détails de la procédure technique en microscopie électronique en transmission sont présentés en section B.1. Quelques unes des images réalisées sont reportées dans les Figures 4.2, 4.3 et 4.4, avec comparaison avec l'électrode neuve. Il s'agit ici de donner un aperçu de la microstructure locale du matériau actif, en mettant l'accent sur trois aspects : la forme et la dimension du grain, l'état de surface, la définition des plans cristallins. Nous avons visualisé un nombre significatif de grains de matériau actif provenant de plusieurs électrodes vieillies, dont les images choisies ici sont représentatives. Aucun changement n'a pu être mis en évidence pour chacun des trois matériaux actifs. La forme et la dimension des grains est conservée, comme l'illustrent les images (a) et (b) : entre 40 nm et 100 nm pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, entre 70 nm et 200 nm pour LiFePO_4 et plusieurs centaines de nanomètres pour $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Par ailleurs, les plans cristallins

4.1. Analyse des dégradations à l'échelle de l'électrode et du matériau actif

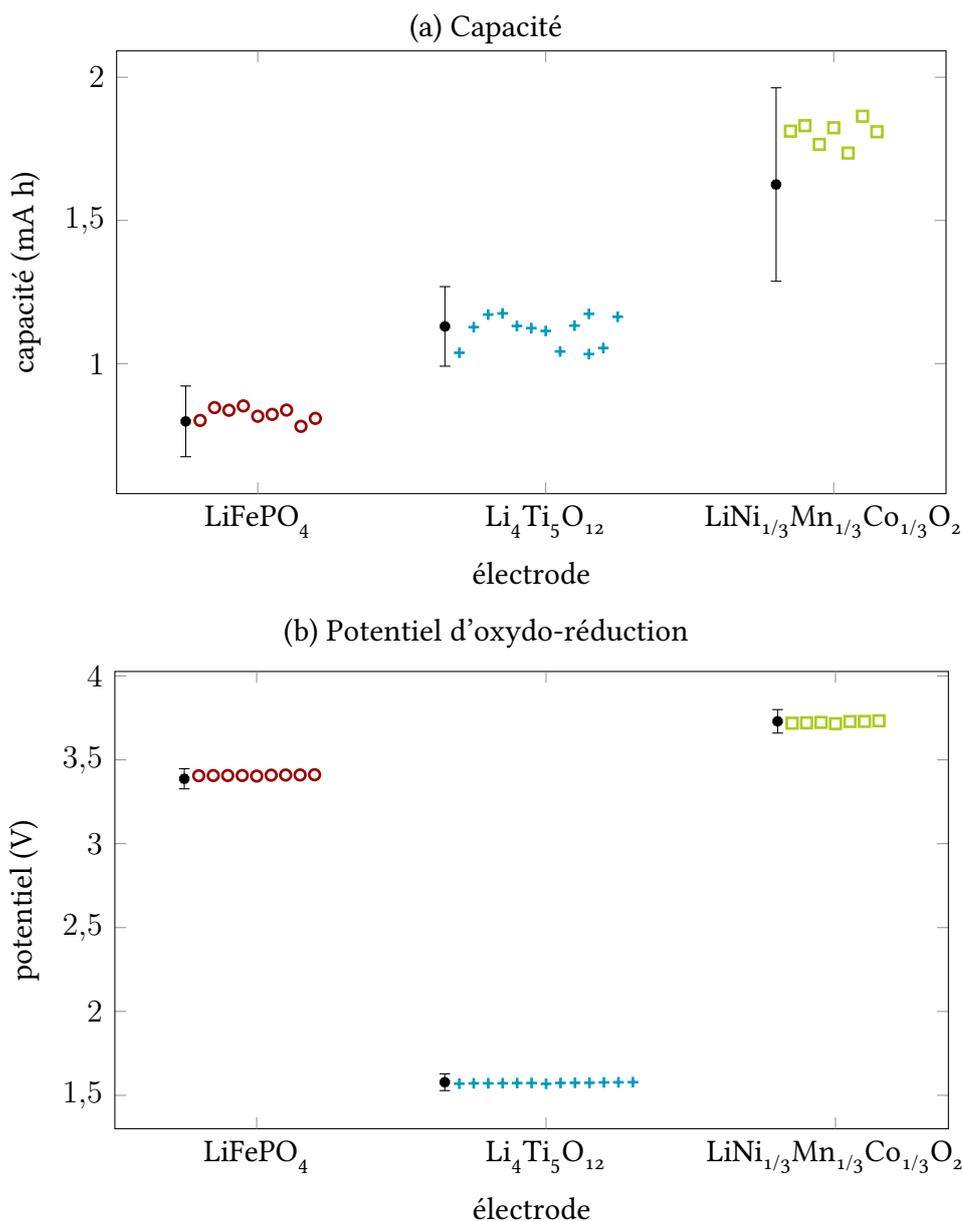


FIGURE 4.1. — Capacité et potentiel d'oxydo-réduction des électrodes vieillies en demi-cellules, en décharge pour LiFePO₄ et LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, en charge pour Li₄Ti₅O₁₂. Le potentiel d'oxydo-réduction est calculé à partir de la courbe capacité différentielle-potentiel. Pour chaque matériau d'électrode, les performances de l'électrode neuve sont représentées par un intervalle de confiance à 95 % (loi de Student à partir d'au moins 5 mesures).

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

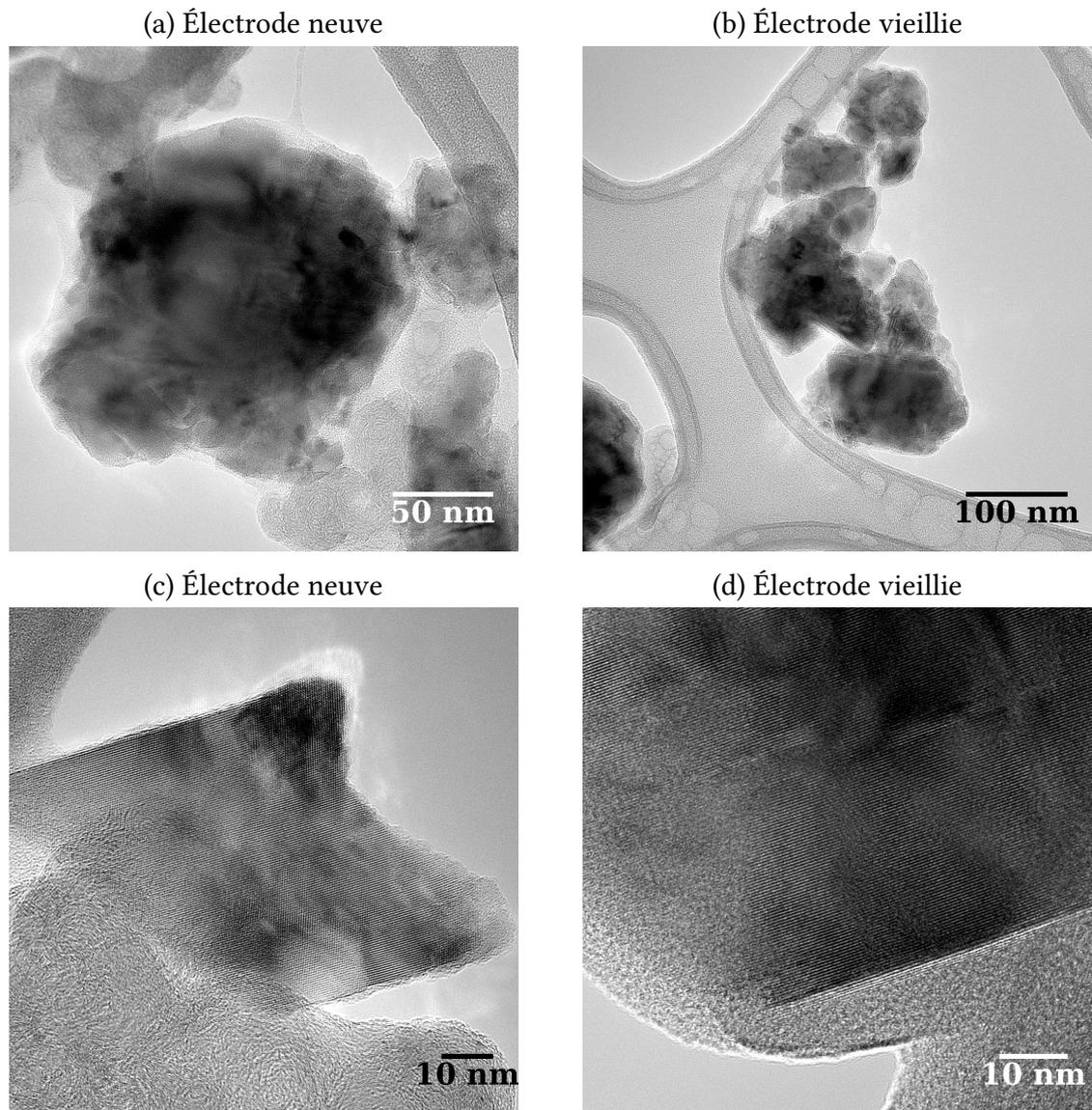


FIGURE 4.2. — Images de microscopie électronique en transmission de l'électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, avant et après vieillissement.

4.1. Analyse des dégradations à l'échelle de l'électrode et du matériau actif

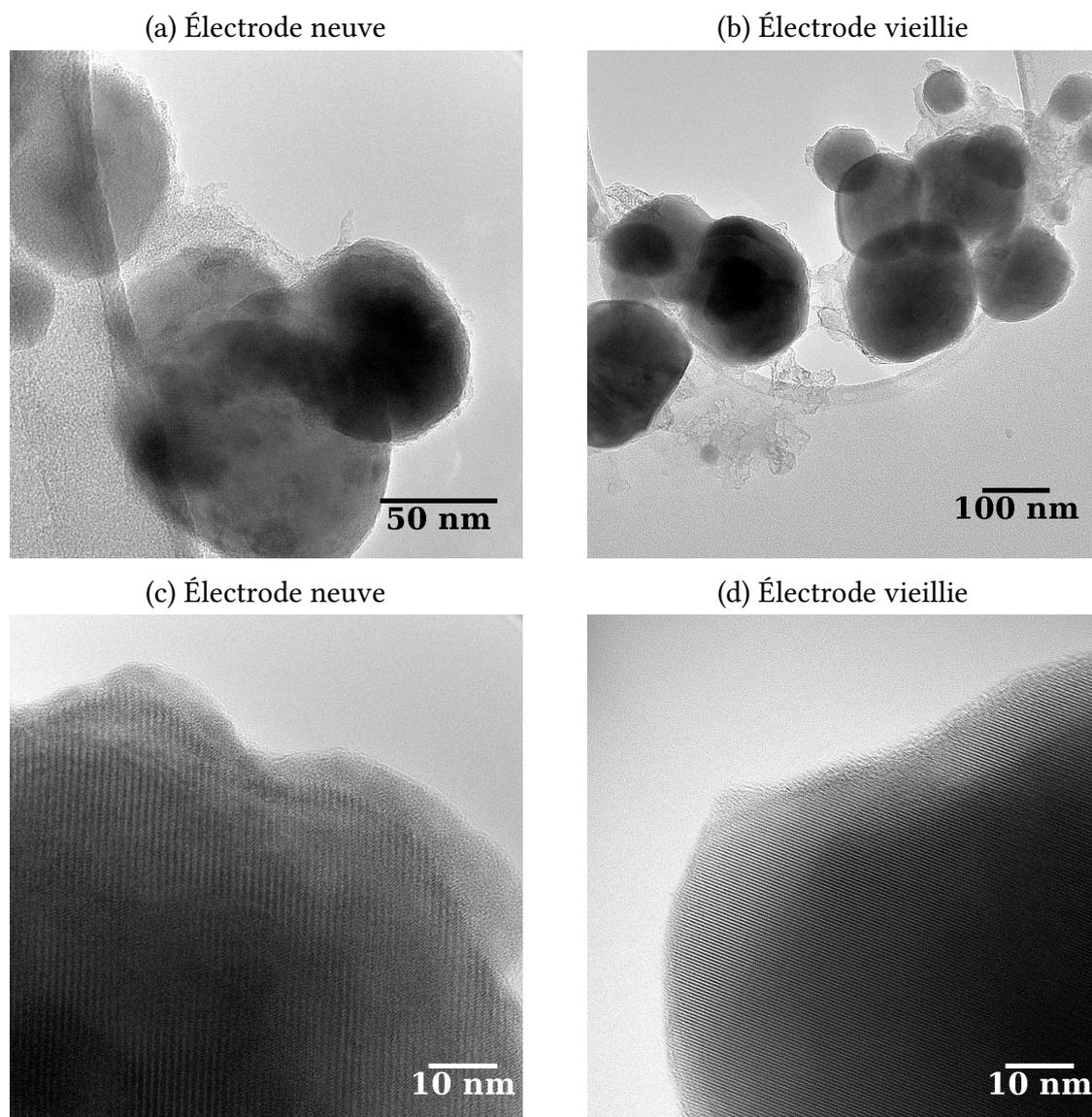


FIGURE 4.3. — Images de microscopie électronique en transmission de l'électrode LiFePO_4 , avant et après vieillissement.

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

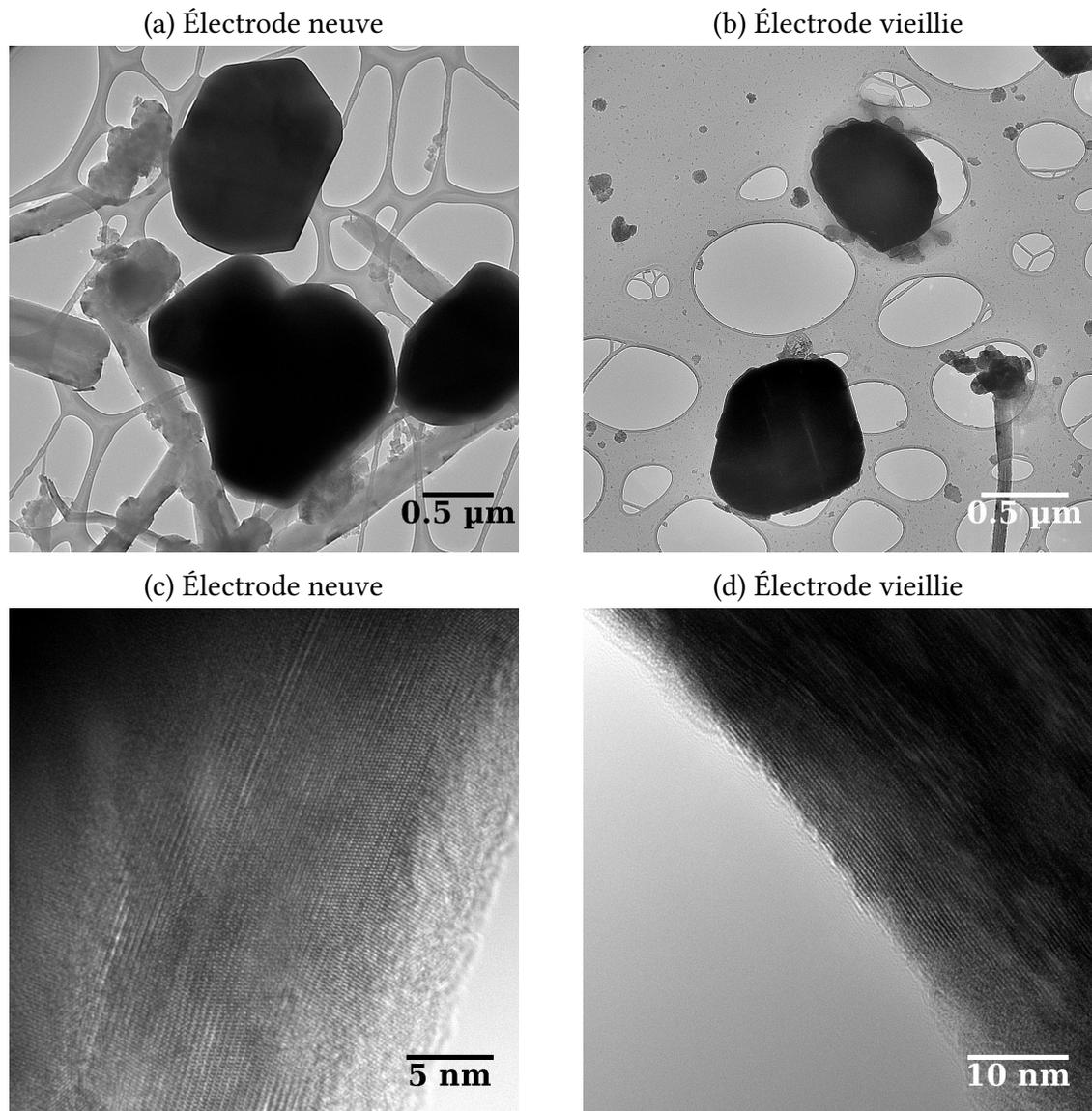


FIGURE 4.4. — Images de microscopie électronique en transmission de l'électrode $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, avant et après vieillissement.

4.1. Analyse des dégradations à l'échelle de l'électrode et du matériau actif

restent visibles et sans défaut après vieillissement, comme l'indiquent les images (c) et (d). Notons que, dans le cas du matériau $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, nous n'avons pas détecté l'apparition d'une nouvelle phase à la surface des grains ; ce type de dégradation, généralement observé chez les matériaux oxydes lamellaires, est peu détecté dans le cas de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [15, 76]. Ces observations semblent indiquer l'absence de dégradation du matériau actif après vieillissement.

Pour compléter cette observation, des électrodes vieilles ont été analysées par diffraction des rayons X, mettant en évidence d'éventuels changements structuraux irréversibles dans le matériau actif. La diffraction des rayons X permet d'analyser globalement l'échantillon, d'y détecter la présence de phases cristallographiques et de les caractériser. L'électrode extraite de l'accumulateur a donc été directement placée sur un porte-échantillon, sans avoir été rincée ou détachée du collecteur de courant. La procédure technique en diffraction des rayons X est détaillée en section B.2. Certains diffractogrammes sont présentés dans les Figures 4.5, 4.6 et 4.7. Dans chaque figure, les diffractogrammes de l'électrode neuve et de deux électrodes vieilles sont proposés. Pour les matériaux $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, aucun changement n'est visible et aucun nouveau pic n'est détecté, signifiant *a priori* que le matériau actif n'a pas subi de modification irréversible de structure sur l'ensemble de l'électrode. En revanche, pour le matériau LiFePO_4 , de nouveaux pics sont apparus : ils sont associés à la phase délithiée FePO_4 , preuve que le matériau actif n'était pas complètement lithié en fin de décharge de l'accumulateur ; les pics associés à la phase lithiée LiFePO_4 restent cependant inchangés.

L'ensemble des diffractogrammes acquis sur les électrodes a ensuite fait l'objet d'un affinement Rietveld des paramètres cristallographiques, présentés dans la Figure 4.8. Des exemples d'affinement sont proposés dans la Figure 4.9. En comparant les électrodes vieilles et neuves, une faible variation des paramètres de maille a pu être détectée. Les paramètres des phases $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et LiFePO_4 dans les électrodes vieilles sont dispersés de part et d'autres des paramètres obtenus dans les électrodes neuves, avec un écart maximal de 1 %. En revanche, les paramètres de la phase $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ sont systématiquement plus bas (*a*) ou plus hauts (*c*) après vieillissement, avec un écart maximal de 2 %. Or, la réaction électrochimique de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ avec Li^+ n'est pas basée seulement sur une transition de phase — comme c'est le cas pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et LiFePO_4 — mais aussi sur une solution solide [65]. Ainsi, les paramètres de maille de la phase $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ varient avec la stœchiométrie en lithium : *a* diminue et *c* augmente pendant la première partie de la délithiation [66]. La différence de paramètres de la phase $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ observée ici pourrait donc être attribuée à une lithiation incomplète en fin de décharge — comme il a été mis en évidence dans l'électrode LiFePO_4 . Nous pouvons donc considérer une absence de

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

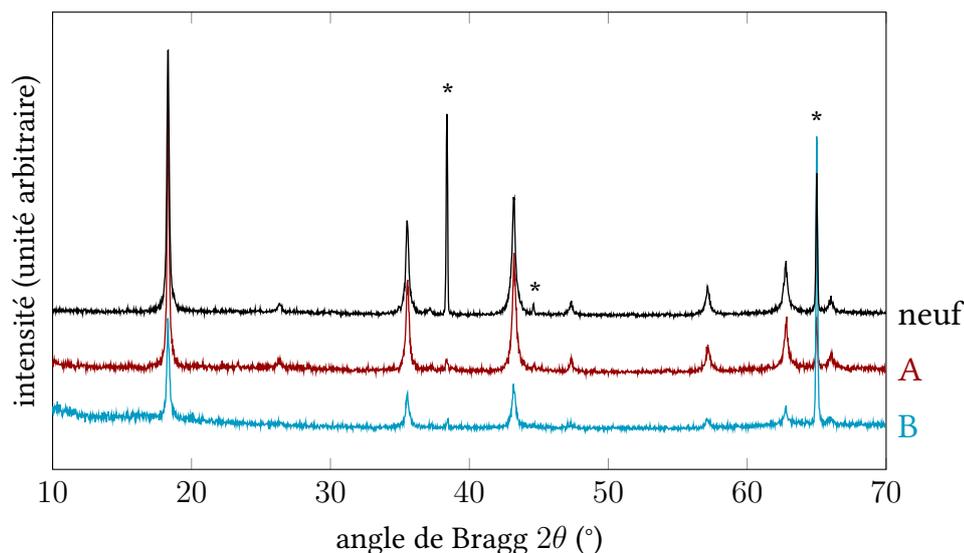


FIGURE 4.5. — Diffractogrammes aux rayons X de l'électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, sur une électrode neuve et deux électrodes vieilles en cellule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$: cyclage galvanostatique à $0,333C-0,125C$ (A) et $0,333C-1C$ (B). Les astérisques indiquent les réflexions associées au collecteur de courant en aluminium, laissé pendant l'acquisition.

dégradation cristallographique des phases de matériau actif après vieillissement, à l'échelle globale de l'électrode.

Enfin, l'affinement Rietveld a permis de calculer la taille moyenne des cristallites de l'électrode. Nous avons supposé l'absence de micro-contraintes. Ainsi la largeur des pics du diffractogramme a été expliquée uniquement par la taille des cristallites. Les valeurs sont reportées dans la Figure 4.10 en fonction du courant moyen de la sollicitation. La taille moyenne de cristallites dans l'électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ n'est pas modifiée par le cyclage. En revanche, dans l'électrode LiFePO_4 , la taille des cristallites diminue après le cyclage et ce, d'autant plus fortement que le régime de courant est élevé. On peut qualifier cet effet de *broyage électrochimique*, qui semble sans conséquence sur les performances électrochimiques de l'électrode, même aux forts régimes, comme montré par les analyses en demi-cellule. Comme autre explication nous proposons le mécanisme de division d'un cristallite initial en deux au cours du cyclage : un cristallite de phase riche en lithium et un autre de phase pauvre en lithium [150, 151] ; l'analyse en diffraction des rayons X étant réalisée à un état de lithiation incomplète, il est possible d'observer encore cette division métastable de cristallite, d'autant plus facilement que le régime est élevé. Enfin, dans le cas de l'électrode $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, il semble que la taille des cristallites augmente après le vieillissement, mais in-

4.1. Analyse des dégradations à l'échelle de l'électrode et du matériau actif

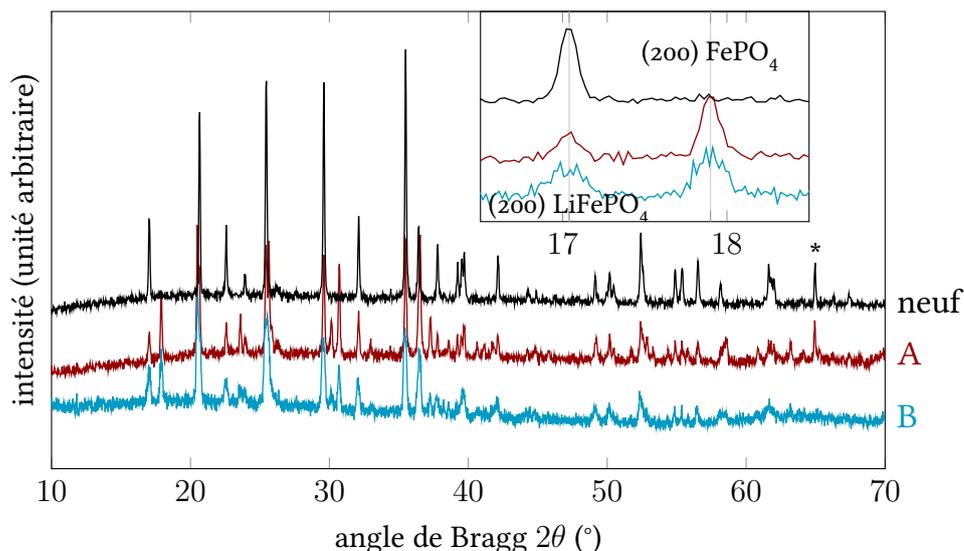


FIGURE 4.6. — Diffractogrammes aux rayons X de l'électrode LiFePO_4 , sur une électrode neuve et deux électrodes vieilles en cellule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$: cyclage galvanostatique à $0,333C-0,125C$ (A) et $0,333C-1C$ (B). L'astérisque indique une réflexion associée au collecteur de courant en aluminium, laissé l'acquisition. En insert : la réflexion (200) des phases LiFePO_4 et FePO_4 entre 17° et 18° .

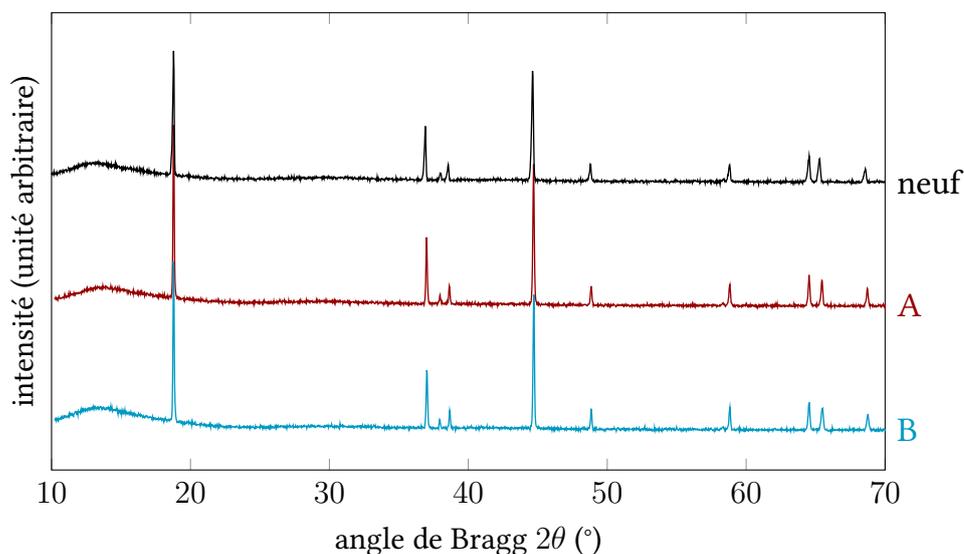


FIGURE 4.7. — Diffractogrammes aux rayons X de l'électrode $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Sont reportées les mesures sur une électrode neuve et deux électrodes vieilles en cellule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$: cyclage galvanostatique à $0,333C-0,333C$ (A) et $3C-0,333C$ (B).

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

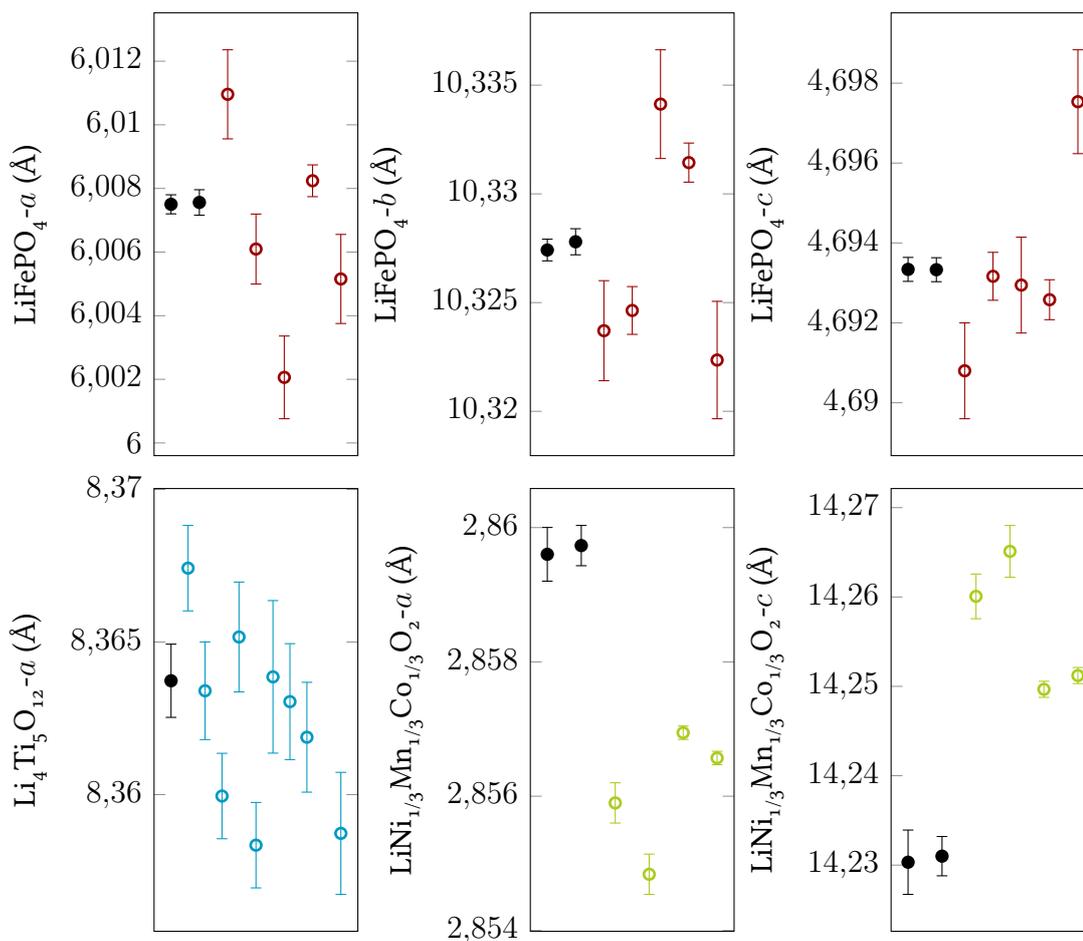


FIGURE 4.8. — Paramètres cristallographiques des électrodes après affinement Rietveld. Les électrodes neuves sont représentées en noir. Les barres d'erreurs représentent l'incertitude de l'affinement, après correction par le coefficient de Berar. La phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a été indexée dans le groupe d'espace cubique $Fd\bar{3}m$ (avec un paramètre d'affinement R_{wp} d'environ 15 %, élevé car peu de réflexions sont présentes à cause de la symétrie élevée) [147]. Les phases LiFePO_4 et FePO_4 de l'électrode à base de LiFePO_4 ont été indexées dans le groupe orthorhombique $Pnmb$ (R_{wp} de 9 % en moyenne) [148] ; seuls les paramètres associés à la phase LiFePO_4 sont présentés ici. La phase $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ a été indexée dans le groupe d'espace hexagonal $R\bar{3}mH$ (R_{wp} de 6 %) [149].

4.1. Analyse des dégradations à l'échelle de l'électrode et du matériau actif

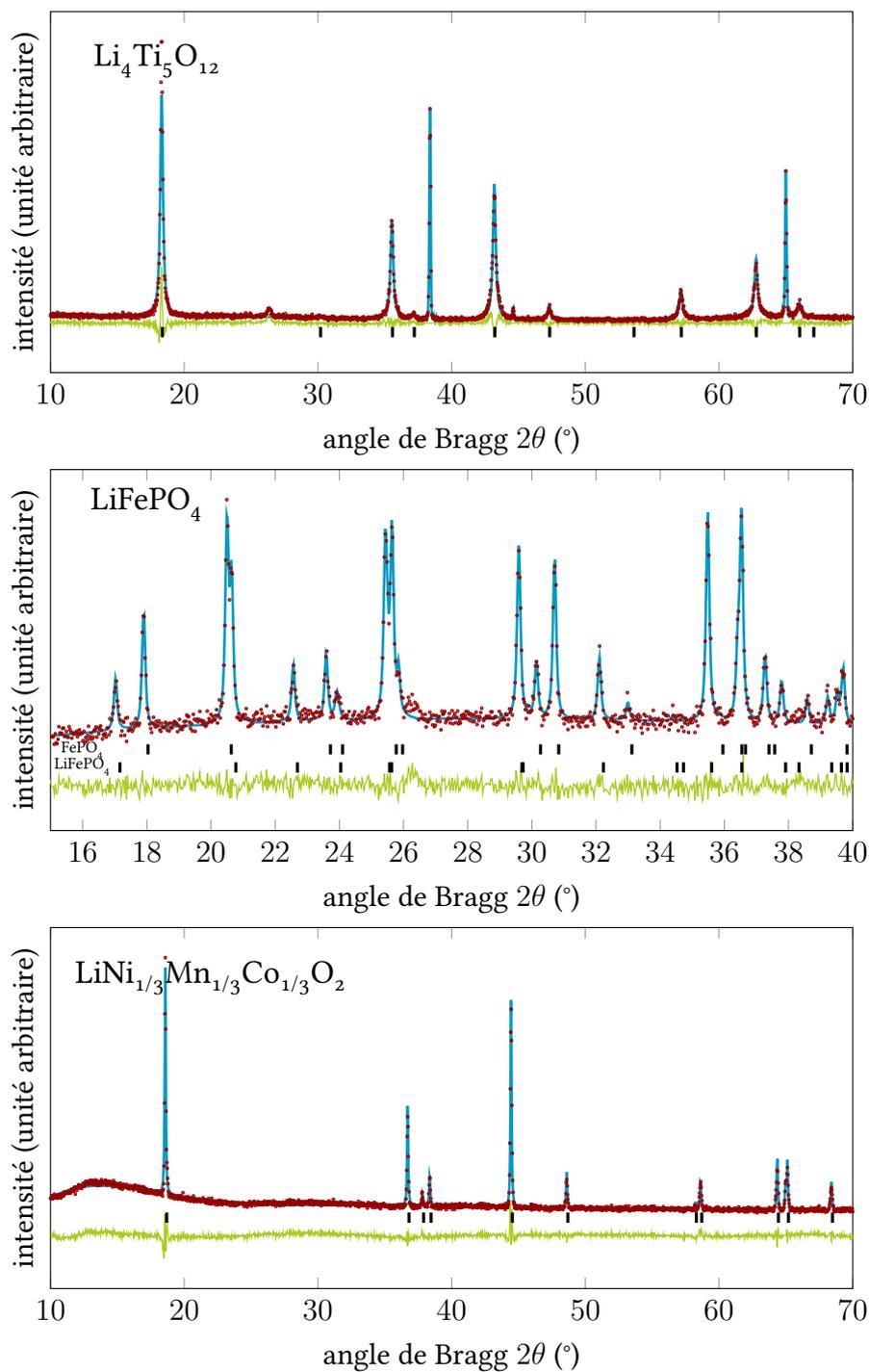


FIGURE 4.9. — Exemples d'affinements Rietveld des électrodes. Les points expérimentaux sont en rouge, le diffractogramme modélisé en bleu et les résidus en vert. En noir sont marquées les réflexions correspondant aux phases $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [147], LiFePO_4 et FePO_4 [148] et $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [149].

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

dépendamment du régime de courant. Dans ce cas, il est envisageable que la largeur des pics du diffractogramme ne soit pas uniquement expliquée par la taille des cristallites, mais aussi par des micro-contraintes. Les observations de la Figure 4.10 ont été confirmées par des analyses statistiques (test de Student et régression linéaire).

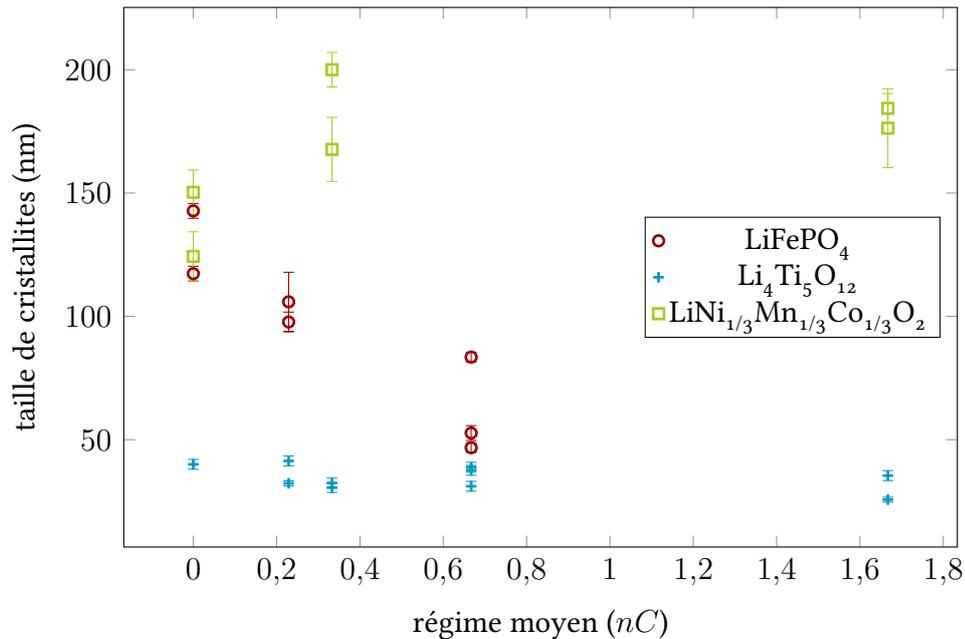


FIGURE 4.10. — Taille moyenne de cristallites (affinement Rietveld sans micro-contraintes) en fonction du régime moyen de sollicitation (moyenne arithmétique entre la charge et la décharge). Les électrodes neuves sont reportées au régime 0. Les barres d'erreurs représentent l'incertitude de l'affinement, avec coefficient de Berar.

Les analyses précédentes ont montré qu'il n'y a pas eu de dégradation significative de l'électrode composite ni du matériau actif et ce, pour les trois électrodes utilisées, conformément aux études publiées sur ces matériaux. Pourtant, les accumulateurs Li₄Ti₅O₁₂|LiFePO₄ ont subi une dégradation de leurs performances — plus précisément, la perte d'une partie de leur capacité. Ces observations sont contradictoires, mais peuvent être expliquées par le phénomène de déséquilibre des électrodes.

4.2. Modèle de déséquilibre des électrodes

Le déséquilibre des électrodes a été décrit au chapitre 1 (sous-section 1.2.4). Il a pour origine les flux parasites d'électrons aux électrodes qui ne se compensent pas. SAFARI et coll. a présenté une méthode expérimentale pour distinguer les flux d'électrons qui se compensent de ceux qui ne se compensent, pas dans le cadre d'un vieillissement au repos [118]. L'accumulateur est laissé au repos à un état de charge de 50 %. Entre chaque période de repos sont réalisés un cycle de charge-décharge puis un test de référence. Dans ce cadre, trois types de pertes d'électrons sont évalués.

- La perte irréversible correspond à la différence de capacité entre deux tests de référence successifs. Elle a pour origine les flux parasites d'électrons non compensés.
- La perte totale correspond à la différence de capacité entre les cycles de charge-décharge réalisés avant et après le repos à l'état de charge de 50 %.
- La perte réversible est calculée comme la différence entre les pertes totale et irréversible. Elle a pour origine les flux parasites d'électrons compensés.

Nous avons suivi ce protocole pour des accumulateurs laissés au repos à un état de charge de 50 %. L'évolution de ces trois pertes d'électrons est représentée en Figure 4.11 (accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$). Il apparaît que la perte réversible est insignifiante et que seule la perte irréversible participe à la perte totale apparente. Cela signifie que les flux parasites d'électrons aux électrodes ne sont pas compensés. Cette mesure confirme l'hypothèse de déséquilibre des électrodes pour les accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$.

Conséquence du phénomène de déséquilibre des électrodes, une des électrodes n'est pas totalement lithiée ou délithiée en fin de cycle (voir la Figure 1.7 au chapitre 1). La mesure de stœchiométrie en lithium dans les électrodes vieilles est donc un moyen de mettre en évidence ce phénomène de dégradation.

4.2.1. Mesure de stœchiométrie en lithium dans le matériau actif

Pour mesurer la stœchiométrie en lithium dans le matériau actif, nous avons mobilisé deux méthodes expérimentales. D'une part, nous avons utilisé les résultats du cyclage en demi-cellule décrit précédemment (voir la sous-section 4.1.1). La différence de capacité entre la deuxième et la première étape, appelée *capacité résiduelle*, correspond au défaut de lithiation (ou reste de délithiation) dans l'électrode [100, 101, 146]. Pour illustrer cette technique, la Figure 4.12 représente un cycle en demi-cellule pour une électrode LiFePO_4 avec un défaut de lithiation.

Au moment de son ouverture, l'accumulateur est déchargé complètement,

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

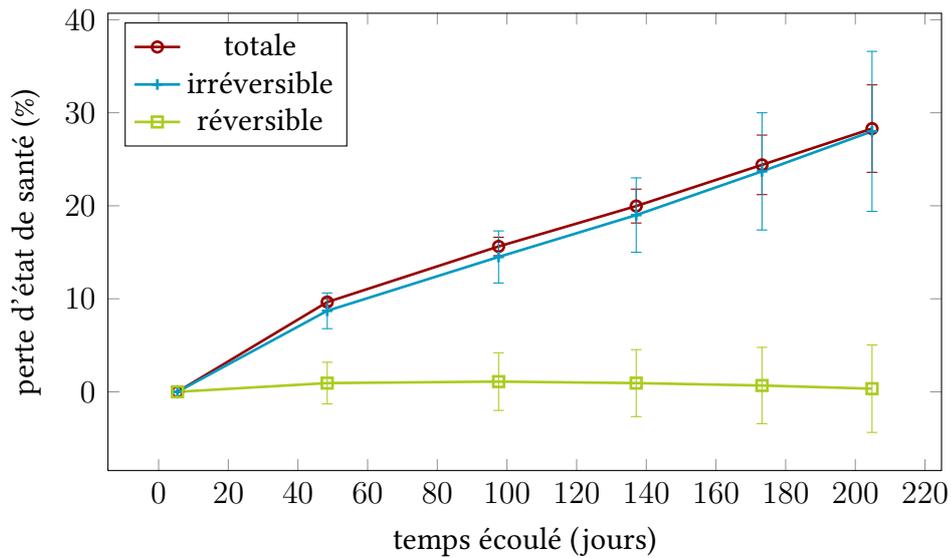


FIGURE 4.11. — Évolution des pertes réversible, irréversible et totale d'électrons au repos pour un accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$. Chaque point correspond à un test de référence. Barres d'erreur : loi de Student à 95 %.

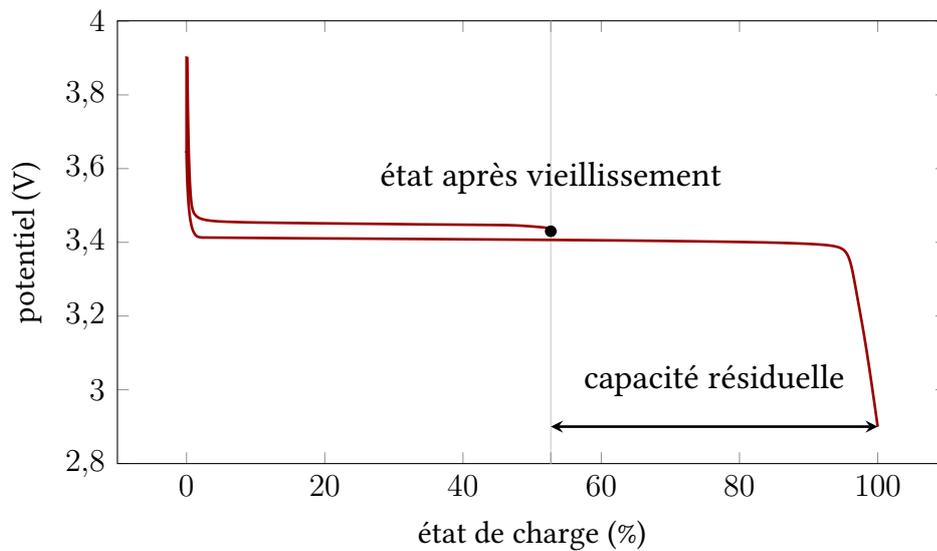


FIGURE 4.12. — Cyclage en demi-cellule d'une électrode LiFePO_4 avec un défaut de lithiation. Après vieillissement, comme indiqué par le point, l'électrode est à un état de santé de seulement 53 %, au lieu de 100 % attendu pour une lithiation complète. La capacité résiduelle est donc de 47 %.

donc l'électrode positive est présumée déchargée (totalement lithiée), tandis que l'électrode négative est présumée chargée (totalement délithiée). La stœchiométrie en lithium, mesurée par la capacité résiduelle, dans les électrodes après vieillissement est présentée en Figure 4.13. Notons que les valeurs sont toutes sous-estimées à cause de la perte d'électrons lors de la formation de la couche passivante sur la contre-électrode de lithium. L'électrode négative est totalement délithiée car sa capacité résiduelle vaut en moyenne zéro. Ce résultat est conforme à la valeur attendue. En revanche, une capacité résiduelle non nulle existe dans l'électrode positive : en moyenne 0,34 mA h dans LiFePO_4 et 0,24 mA h dans $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Cela montre qu'elle n'est pas totalement lithiée en fin de vieillissement. Ainsi, en fin de décharge, l'électrode négative est délithiée mais l'électrode positive ne s'est pas totalement lithiée à nouveau. Ce résultat est la preuve d'un déséquilibre électrochimique entre les deux électrodes.

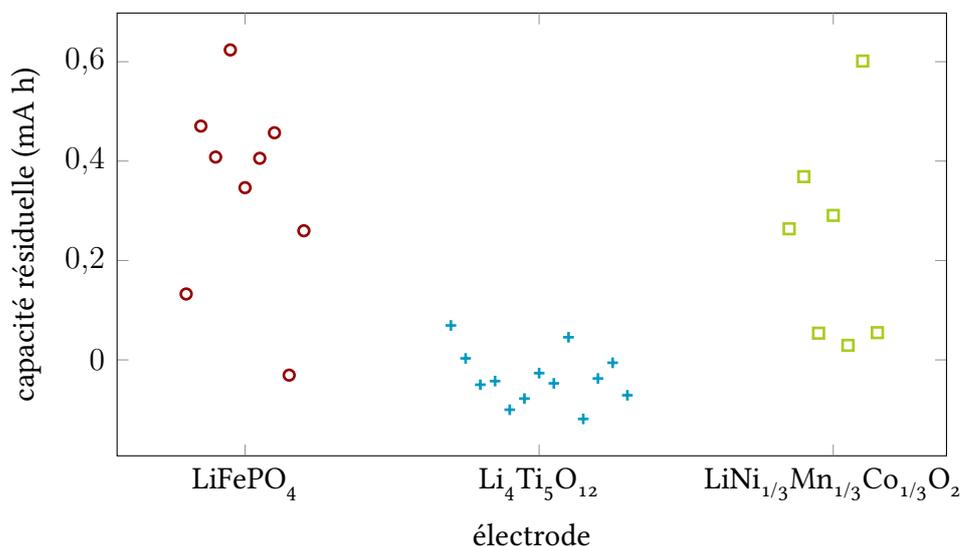


FIGURE 4.13. — Capacité résiduelle des électrodes vieillies en demi-cellules : défaut de lithiation pour LiFePO_4 et $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, reste de délithiation pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

D'autre part la diffraction des rayons X permet d'avoir accès à la stœchiométrie en lithium, comme nous l'avons montré précédemment, pour les matériaux LiFePO_4 et $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Dans l'électrode de LiFePO_4 , la présence de deux phases, l'une lithiée LiFePO_4 et l'autre délithiée FePO_4 , rend possible le calcul de la stœchiométrie en lithium par le simple rapport des deux phases après affine-

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

ment Rietveld. En revanche, dans l'électrode $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, le mécanisme d'oxydo-réduction faisant intervenir une solution solide, ce calcul est plus difficile et nécessite un étalonnage des paramètres de maille en fonction du degré de lithiation. Nous n'avons pas réalisé cet étalonnage mais en utilisant celui de YABUCHI et coll. [66], il semble que la variation du rapport des paramètres c et a correspond à une variation de lithiation d'environ 10 %. Dans le Tableau 4.1 sont reportées les proportions molaires de la phase LiFePO_4 mesurées dans quelques électrodes LiFePO_4 . Les électrodes analysées ne sont pas les mêmes que celles analysées précédemment en demi-cellules, ainsi la comparaison directe n'est pas permise. La quantité de phase LiFePO_4 correspond à la stœchiométrie en lithium dans l'électrode, soit x dans Li_xFePO_4 . Les valeurs sont inférieures à l'unité, indiquant que le matériau actif n'était pas totalement lithié en fin de décharge de l'accumulateur. Ce résultat est en accord avec les valeurs de capacités résiduelles dans l'électrode LiFePO_4 mesurées en demi-cellule.

TABLEAU 4.1. — Proportion molaire de la phase LiFePO_4 dans l'électrode LiFePO_4 après vieillissement, par affinement Rietveld du diffractogramme aux rayons X sur quatre électrodes.

Condition de vieillissement	proportion de phase LiFePO_4 (% molaire)
galvanostatique à $0,333C-0,125C$	$0,494 \pm 0,029$
galvanostatique à $0,333C-1C$	$0,663 \pm 0,044$
conduite à $0,333C-0,125C$	$0,305 \pm 0,029$
conduite à $0,333C-1C$	$0,602 \pm 0,035$

4.2.2. Modélisation du déséquilibre des électrodes

Dans le cas d'électrodes parfaitement équilibrées à l'état initial, le déséquilibre des électrodes entraîne une perte apparente de la capacité de la cellule égale au flux d'électrons net non compensé entre les deux électrodes (voir la Figure 1.7 au chapitre 1). Le premier terme est directement calculé par la mesure de la capacité finale, rapportée à la capacité initiale. Le second terme peut être mesuré par la stœchiométrie en lithium dans l'électrode positive, puisque la cellule est arrêtée en fin de décharge, comme il a été vu précédemment. Ainsi il est judicieux de comparer l'état de santé en fin de vieillissement et la stœchiométrie en lithium dans l'électrode positive après ouverture de l'accumulateur.

En Figure 4.14 est tracé l'état de santé des accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ après vieillissement en fonction de la stœchiométrie en lithium dans l'électrode positive de LiFePO_4 . S'il n'y a pas de dégradation, l'état de santé et la stœchiométrie en lithium valent 100 %. Visuellement, il semble y avoir une relation affine entre les deux grandeurs. Un test statistique confirme cette observation : il y a corrélation linéaire au sens de Pearson entre ces deux grandeurs avec une probabilité de confiance de plus de 95 % (coefficient de Pearson de 0,65). La pente de la droite de corrélation étant à l'unité, ce résultat signifie qu'il y a égalité entre l'état de santé après vieillissement et la stœchiométrie en lithium dans l'électrode positive. C'est une preuve que le déséquilibre des électrodes est la cause principale de la perte de capacité de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$.

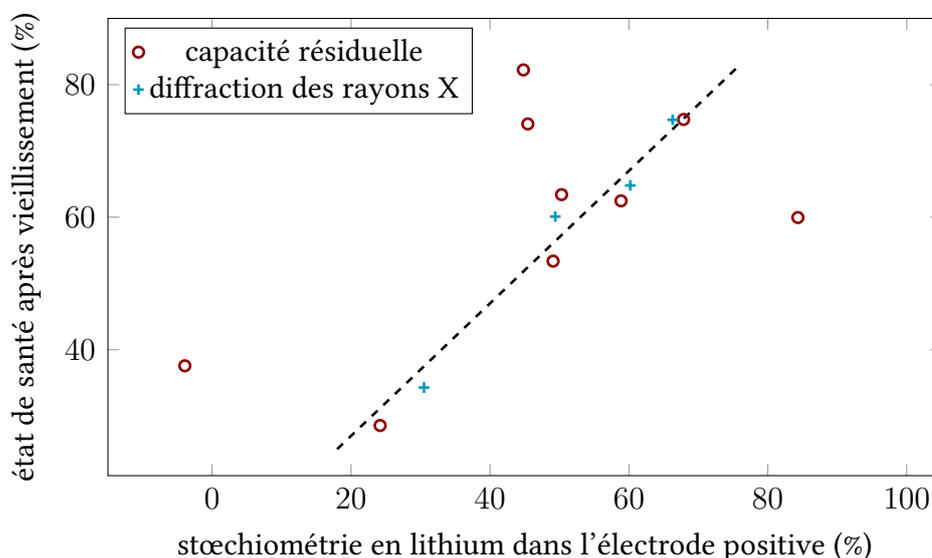


FIGURE 4.14. — État de santé d'accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ après vieillissement en fonction de la stœchiométrie en lithium dans l'électrode positive de LiFePO_4 . Une droite de pente unitaire est tracée en trait discontinu, afin de mettre en exergue la corrélation linéaire entre les deux grandeurs.

Il est inutile d'effectuer la même comparaison pour le système électrochimique $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. En effet, aucune perte de capacité n'a été mesurée, bien que des flux d'électrons non compensés aient existé — en se référant à la stœchiométrie en lithium dans l'électrode de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. L'élément

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

manquant pour expliquer cette différence de comportement est en fait l'équilibre initial des électrodes. En effet, dans les systèmes $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ il y a excès d'une électrode par rapport à l'autre, mais il ne s'agit pas de la même électrode dans les deux cas. L'électrode négative est en excès dans $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ (rapport de capacités de 1,3), tandis que l'électrode positive est en excès dans $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (rapport de capacités de 1,5).

À partir des données de stœchiométrie dans l'électrode positive, de perte de capacité de cellule en fin de vieillissement et d'équilibre initial des électrodes, nous avons réalisé un modèle de déséquilibre des électrodes dans les deux systèmes $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Dans les figures 4.15 et 4.16 est modélisé le déséquilibre des électrodes sous la forme d'un décalage des courbes charge-tension des électrodes [68, 85, 96–103]. D'une part, la position relative des courbes à l'état initial respecte la construction de l'accumulateur à l'état déchargé et l'excès d'une électrode par rapport à l'autre. D'autre part, la stœchiométrie en lithium dans l'électrode positive en fin de décharge de la cellule est utilisée pour placer les courbes des électrodes l'une par rapport à l'autre après vieillissement : cela indique le sens du décalage. Notons qu'il s'agit d'un décalage relatif d'une électrode par rapport à l'autre. En effet, les données d'électrochimie ne permettent pas de situer les pertes de charge à une électrode donnée et à une étape du cyclage donnée. C'est la raison pour laquelle l'origine des abscisses a été arbitrairement choisie à l'état lithié de l'électrode négative. Avant et après vieillissement, la courbe charge-tension de la cellule est calculée comme la différence des tensions des deux électrodes, avec les tensions de coupure définies au chapitre 2 dans le Tableau 2.2. La capacité en décharge de la cellule C , ainsi que les stœchiométries en lithium dans les électrodes en fin de charge de la cellule, sont alors déduites de cette construction.

Dans la Figure 4.15, l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ a subi un décalage de 0,3 mA h des électrodes à l'issue du vieillissement. Cela force l'électrode positive à travailler entre les compositions $\text{Li}_{0,6}\text{FePO}_4$ et FePO_4 et l'électrode négative entre $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_{5,26}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. La capacité de cellule est alors diminuée de 0,3 mA h. Dans la Figure 4.16, l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ a subi le même décalage de 0,3 mA h à l'issue du vieillissement. Cela force l'électrode positive à travailler entre les compositions $\text{Li}_{0,83}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0,18}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ et l'électrode négative entre $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Néanmoins, cela n'a pas d'incidence sur la capacité de cellule. Selon ce modèle, il faudrait un décalage d'au moins 0,65 mA h pour avoir une incidence sur la capacité de cellule, car alors l'excès de 50 % d'électrode positive ne suffirait plus à absorber le décalage.

Il faut remarquer que le déséquilibre a forcé l'électrode négative en sur-

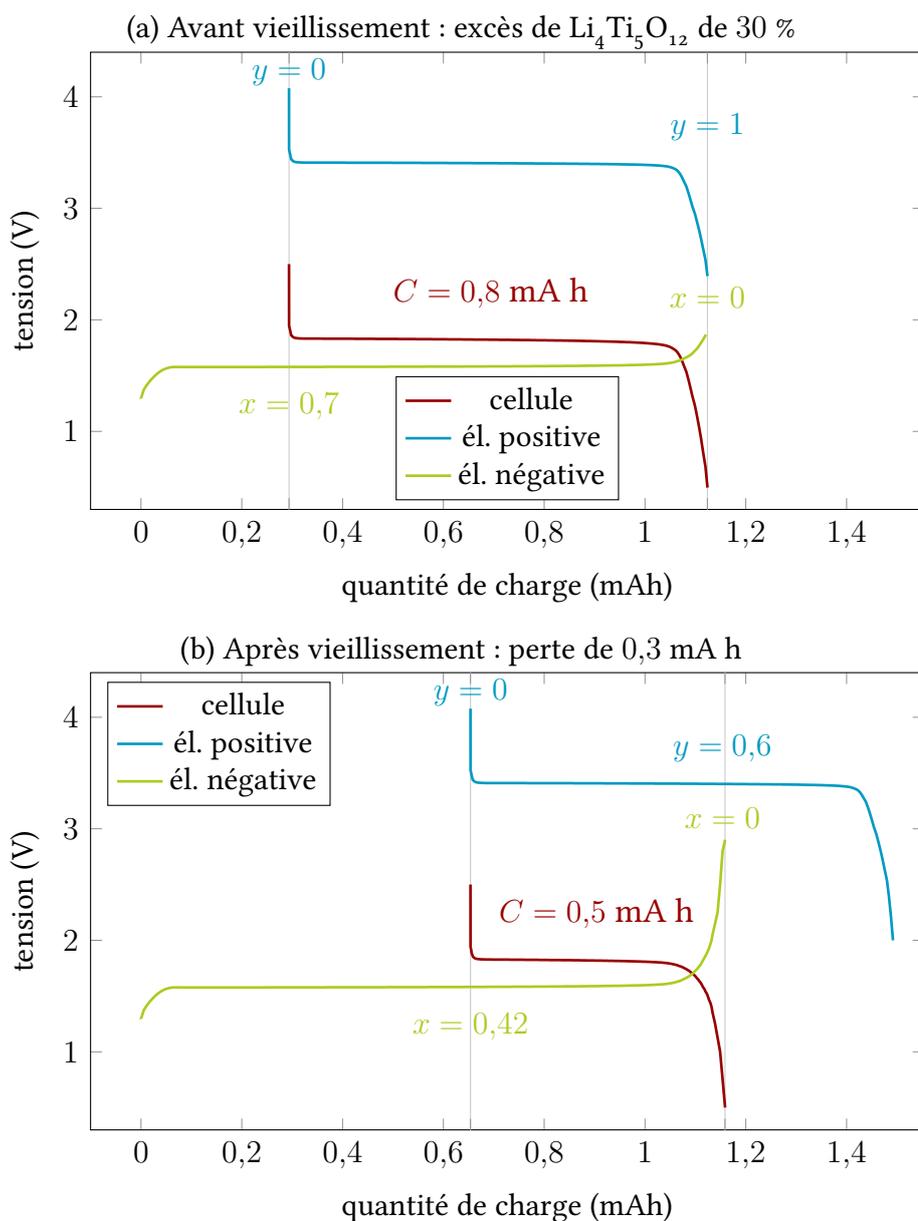


FIGURE 4.15. — Modèle de déséquilibre d'électrodes dans le système $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$. La stoechiométrie en lithium est notée x dans l'électrode négative $\text{Li}_{4+3x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et y dans l'électrode positive Li_yFePO_4 . La capacité en décharge de la cellule C est définie entre 2,5 V et 0,5 V. L'origine des abscisses est placée à l'état lithié de l'électrode négative. Les électrodes sont décalées de 0,3 mA h, ce qui provoque une perte de capacité de 0,3 mA h.

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

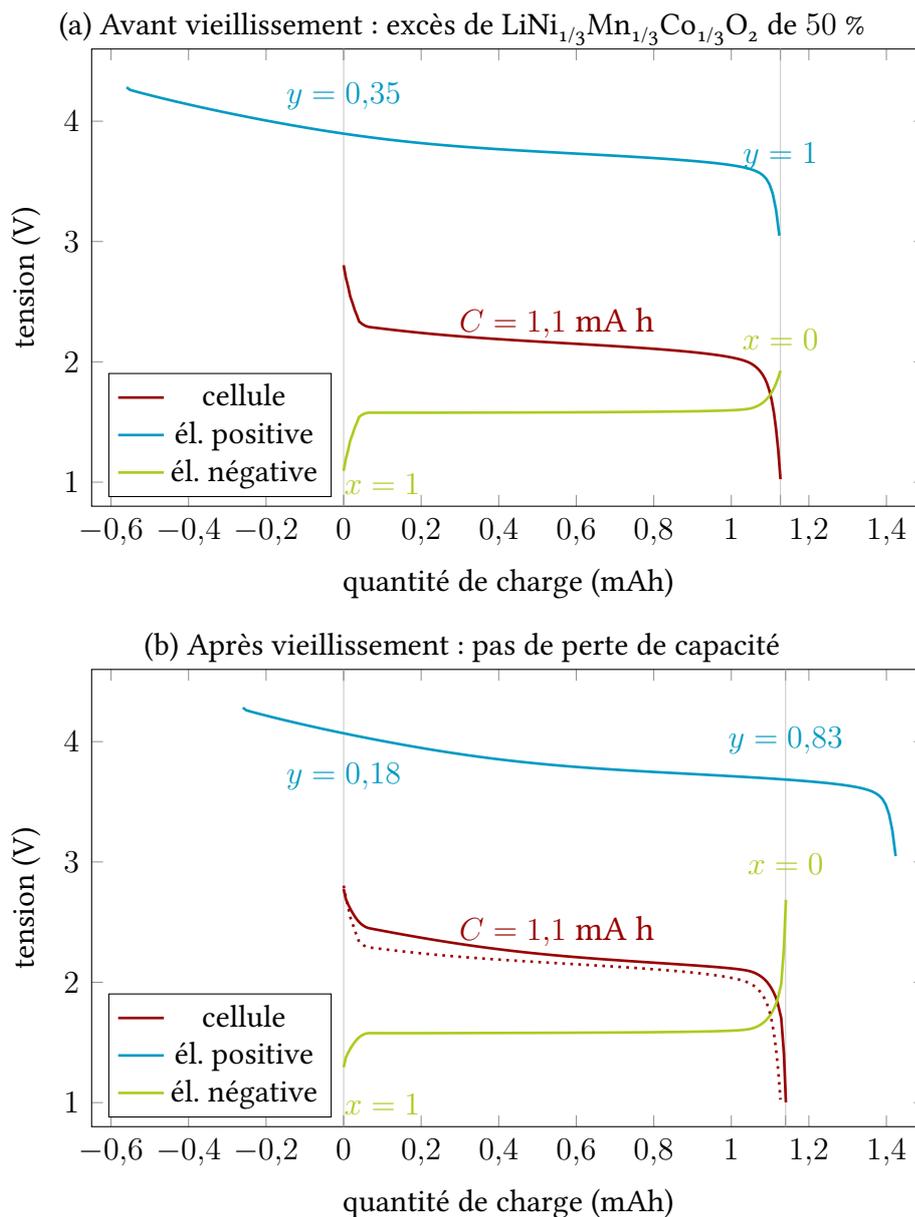


FIGURE 4.16. — Modèle de déséquilibre d'électrodes dans le système $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. La stoechiométrie en lithium est notée x dans l'électrode négative $\text{Li}_{4+3x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et y dans l'électrode positive $\text{Li}_y\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. La capacité en décharge de la cellule C est définie entre 2,8 V et 1,0 V. L'origine des abscisses est placée à l'état lithié de l'électrode négative. Les électrodes sont décalées de 0,3 mA h mais cela ne provoque pas de perte de capacité. Après vieillissement, la courbe relative à la cellule complète avant vieillissement est rappelée en ligne discontinue pour aider à la comparaison.

charge, au-dessus de son potentiel de coupure de 2 V. Cela pourrait conduire à des dégradations du matériau actif $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme il a été décrit au chapitre 1 (voir la sous-section 1.2.2). Par ailleurs, il y a un effet sur la tension de la cellule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Elle est réhaussée en fin de charge car la région correspondante de l'électrode positive $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ est à un plus haut potentiel, du fait de la stœchiométrie plus basse en lithium. La réaction de l'électrode positive à plus haut potentiel (supérieur à 4,2 V) pourrait entraîner des dégradations des solvants organiques de l'électrolyte, comme il a été décrit au chapitre 1 (voir la sous-section 1.2.1).

L'évolution des performances des accumulateurs au cours du vieillissement a été justifié par un modèle de déséquilibre d'électrodes. Ce modèle est corroboré par des mesures de stœchiométrie en lithium dans les électrodes. C'est la consommation d'électrons ou d'ions Li^+ dans des réactions parasites aux électrodes qui provoque le déséquilibre mis en évidence. Ces réactions génèrent des produits susceptibles de se déposer à l'interface électrode–électrolyte, sous forme de dépôts d'interphase. L'analyse qualitative et quantitative de l'interphase permet de bâtir des scénarios de réactions parasites.

4.3. Analyse quantitative de l'interface électrode–électrolyte

Les produits de réactions parasites : dégradation du sel de lithium et des solvants de l'électrolyte, sont susceptibles de se déposer à la surface des grains de matériaux actifs. La quantité des dépôts d'interphases varie en fonction de la solubilité dans l'électrolyte et de la saturation de la surface des grains. Un moyen simple de vérifier la présence de ces dépôts consiste à mesurer la prise de masse de l'électrode après le vieillissement. Cette analyse gravimétrique a été utilisée par MAZOUZI et coll. sur des électrodes à base de silicium, sur lesquelles ont été détectées de grandes quantités d'interphases [39]. La même étude a été menée dans cette thèse et les résultats sont reportés dans le Tableau 4.2. Les électrodes n'ont pas été rincées mais elles ont été séchées sous vide (pendant 10 h). Cela permet de conserver les dépôts les plus fragiles, mais il y a le risque de garder les constituants de l'électrolyte dans la porosité de l'électrode. La masse mesurée après vieillissement est donc probablement sur-évaluée et à analyser avec précaution. Des prises de masse sont détectées à hauteur d'environ 5 % dans les cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ et d'environ 20 % dans les cellules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Pour toutes les électrodes, cette prise de masse

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

est significative : un test de Student montre qu'il existe moins de 5 % de probabilité qu'il y ait égalité entre les masses d'électrode avant et après vieillissement. Cependant, les incertitudes associées sont élevées : cela signifie que la différence de masse, bien qu'elle existe, n'est pas quantifiable assez précisément.

TABLEAU 4.2. — Analyse gravimétrique sur les électrodes après vieillissement. Après vieillissement, l'électrode a été séchée sous vide (pendant 10 h) mais non pas rincée ; le collecteur est laissé pour la mesure. Barres d'erreur : loi de Student à 95 % à partir d'au moins trois mesures.

Électrode	masse initiale mg	masse finale mg	prise de masse mg
Accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiFePO}_4$			
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$11,78 \pm 0,17$	$12,43 \pm 0,09^*$	$0,65 \pm 0,55^*$
LiFePO_4	$9,82 \pm 0,11$	$10,20 \pm 0,47$	$0,38 \pm 0,32$
Accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$			
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$11,78 \pm 0,17$	$13,7 \pm 2,8$	$1,92 \pm 0,90$
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	$15,1 \pm 1,6$	$18,62 \pm 0,83$	$3,5 \pm 2,4$

* une seule mesure

L'analyse gravimétrique tend à prouver l'existence de dépôts à la surface des grains de matériau actif, à hauteur de moins de 1 mg pour une masse d'électrode de 5,7 mg (LiFePO_4) ou 7,9 mg ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Pourtant, une faible augmentation de résistance a été mesurée après vieillissement, comme il a été présenté au chapitre 3 (voir la sous-section 3.2.1). Ces deux résultats semblent contradictoires. Cependant il a été montré dans des études précédentes (par spectroscopie des photoélectrons, résonance magnétique nucléaire et par microscopies électroniques) que les interphases d'électrodes positives ne sont pas nécessairement épaisses ou homogènes, comme c'est le cas à l'électrode de graphite ou de silicium [31, 43–45]. Dans ces études, la spectroscopie d'impédance complexe a montré que ces interphases ne sont pas résistives. La contradiction précédente est plus difficile à justifier à l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, trop peu d'informations ayant été publiées à propos de l'interphase. Pour comprendre ce phénomène, une analyse quantitative à l'interface électrode–électrolyte doit alors être réalisée.

De nombreuses publications ont eu pour objet l'analyse des interphases présentes à la surface des électrodes positives et négatives. Les analyses ont été réalisées par des spectroscopies infrarouge, Raman, des photoélectrons, d'impédance complexe, par spectrométrie de masse ou encore par résonance magnétique nucléaire. La composition ou l'architecture des interphases est alors accessible par la combinaison de ces techniques. Généralement, des composés organiques et inorganiques sont détectés, comme des carbonates d'alkyle lithiés, du fluorure de lithium, des fluorophosphates de lithium, etc. Cependant, la quantification des espèces fait défaut. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'utiliser la résonance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique, qui permet une analyse à la fois qualitative et quantitative des interphases. [152, 153] Dans la section qui va suivre, nous ne présentons que des résultats relatifs à l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$, à qui nous avons réservé l'analyse de l'interface électrode–électrolyte.

4.3.1. Présentation de la méthode d'analyse

Nous avons utilisé la méthode de résonance magnétique nucléaire à l'état solide en rotation à l'angle magique, ou MAS-NMR, décrite dans les thèses de MARTIN [55] et de CUISINIER [154] : elle est dédiée à l'étude d'espèces diamagnétiques à la surface de matériaux paramagnétiques. En résonance magnétique nucléaire du ^7Li , la séparation entre le signal provenant du lithium contenu dans les espèces de surface et celui provenant du lithium intercalé dans le cœur du grain, constitue le principe de cette technique. Plus précisément, il existe une interaction dipolaire entre les spins nucléaires des noyaux de lithium des espèces diamagnétiques de surface et les spins électroniques des électrons célibataires des centres paramagnétiques du matériau actif. Cette interaction est beaucoup plus faible que celle existant entre les noyaux de lithium intercalés dans la structure, plus proches des centres paramagnétiques. L'amplitude de l'interaction se traduit par le temps de cohérence du signal, car cette interaction est un mécanisme de relaxation de la magnétisation. Ainsi le signal du lithium intercalé est caractérisé par un temps de cohérence beaucoup plus faible (quelques μs) que celui du lithium de surface (quelques s). En utilisant à la fois un champ magnétique fort (11,8 T) et une impulsion radio-fréquence simple, le signal du lithium intercalé est perdu dans le temps mort du spectromètre, avant le début de l'acquisition. Il ne reste donc plus que le signal des espèces diamagnétiques de l'interphase.

Un spectre de résonance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique est caractérisé par la présence de plusieurs pics. Pour une espèce donnée, la résonance isotrope est entourée de pics satellites dont l'espacement est lié à la vitesse de rotation. Les paramètres expérimentaux sont exprimés en section B.3. Notons que

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

les électrodes n'ont pas été rincées, pour éviter de fragiliser les interfaces par dissolution, mais qu'elles ont été séchées afin de retirer l'électrolyte liquide lors de la rotation de l'échantillon. Par ailleurs, les électrodes de LiFePO_4 ont toutes été analysées en fin de décharge, afin d'éviter des changements de composition dans l'interface, rapportés par CUISINIER et coll. [63].

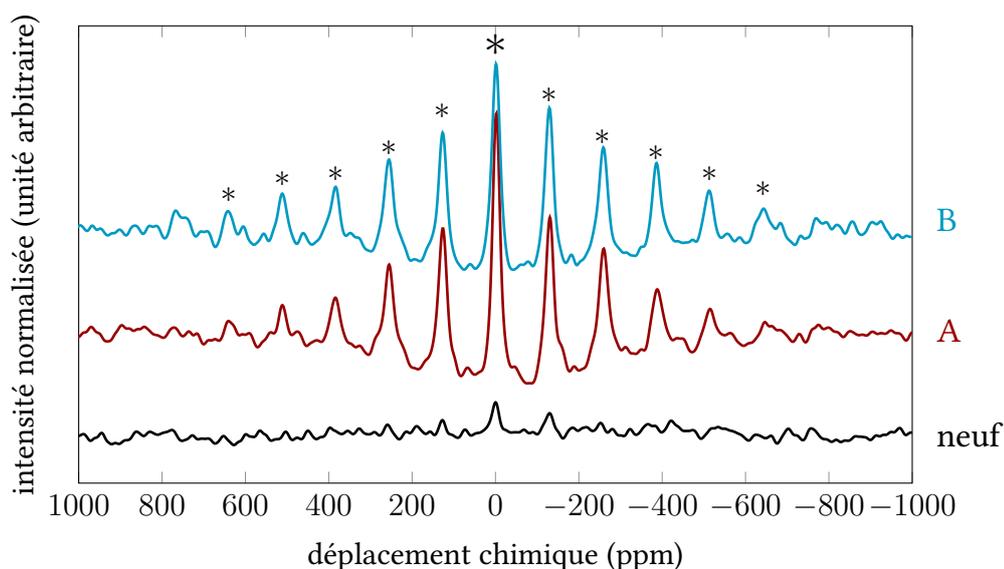


FIGURE 4.17. — Spectres de résonance magnétique nucléaire du ^7Li sur des électrodes de LiFePO_4 , neuves et vieilles (A : conduite à $0,333C-0,125C$, B : conduite à $0,333C-1C$). Espèces lithiées diamagnétiques : * (résonance isotrope) et * (pics satellites).

Dans ces conditions expérimentales, les spectres du ^7Li présentent un pic de résonance unique et large à un déplacement chimique d'environ 0 ppm : voir en Figure 4.17 sur une électrode de LiFePO_4 (*). Cette résonance est typique du lithium diamagnétique [155] et correspond aux noyaux de lithium présents dans l'interface. En effet, le signal du lithium paramagnétique intercalé dans le matériau actif LiFePO_4 , habituellement détecté à -8 ppm [156], est retiré ici du fait de la méthode d'analyse utilisée. Cette séparation des signaux du lithium de surface et du lithium intercalé n'est en revanche pas possible pour une électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ car il n'y a pas de centre paramagnétique à l'état délithié, c'est-à-dire à l'état où l'accumulateur est arrêté. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas effectué de mesure en ^7Li sur l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Pour être plus précis,

le signal du lithium diamagnétique à 0 ppm correspond en fait à la superposition de plusieurs signaux du noyau de lithium diamagnétique, provenant d'espèces chimiques lithiées comme Li_2CO_3 , LiF , Li_2O , LiPF_6 , etc. [157]. Fâcheusement, il est difficile de différencier ces espèces diamagnétiques, en particulier dans le cas d'un mélange, car leurs déplacements chimiques sont trop proches. Pour y parvenir, il est nécessaire de compléter l'analyse du ^7Li par une analyse d'un autre noyau présent dans l'interphase. Le ^{19}F est un bon candidat puisque son abondance naturelle est élevée et qu'il fait preuve d'une large gamme de déplacement chimique. En revanche, le ^{13}C n'est pas approprié en raison de sa faible abondance, à moins d'utiliser des solvants enrichis dans l'électrolyte [158].

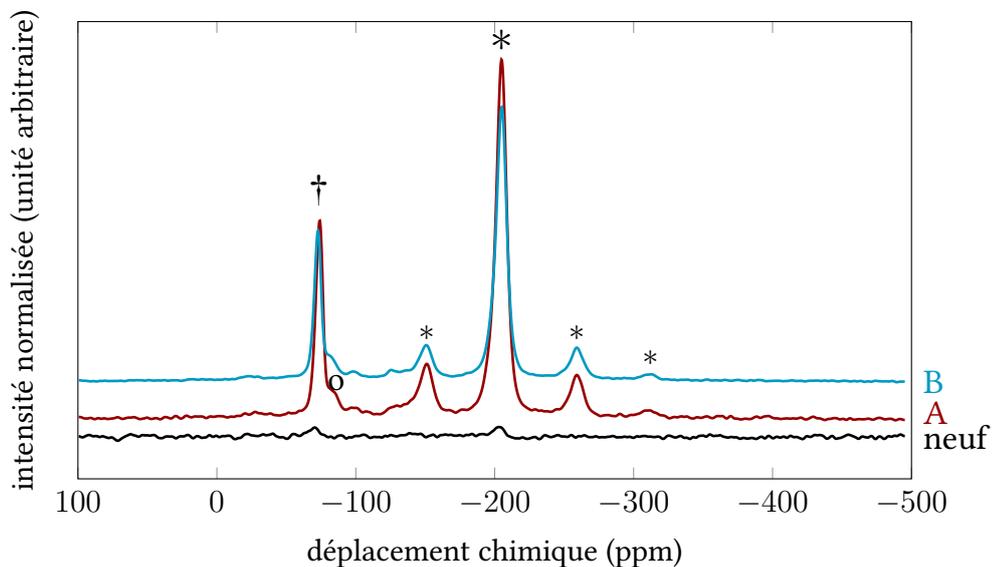
Le spectre du ^{19}F permet la détection d'espèces diamagnétiques fluorées. En Figure 4.18 sont représentés des spectres acquis sur les électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et de LiFePO_4 . Ils présentent des résonances aux mêmes déplacements chimiques. Cependant, les résonances observées à l'électrode LiFePO_4 sont plus larges, car le matériau actif présente des centres paramagnétiques, contrairement à l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Pour la même raison, l'enveloppe englobant la résonance isotrope et les pics satellites est plus large dans le cas de LiFePO_4 , permettant d'observer un plus grand nombre de pics satellites. Les résonances associées à LiPF_6 et à LiF sont observées à -72 ppm (\dagger) et -204 ppm ($*$) respectivement [157]. De plus, d'autres fluorophosphates de lithium sont détectés sur le matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, typiquement entre -76 ppm et -84 ppm [32]. Des résultats similaires ont été publiés au sujet de l'électrode de LiFePO_4 laissée en contact d'un électrolyte à base de LiPF_6 [42]. Ces espèces, à la fois lithiées et fluorées, font partie de la résonance à 0 ppm sur le spectre du ^7Li . En revanche, l'espèce LiPF_6 détecté en résonance magnétique nucléaire du ^{19}F peut provenir du sel de lithium de l'électrolyte resté dans la porosité de l'électrode, non rincée. Il est donc prudent de ne pas interpréter sa présence dans le spectre. En outre, la présence du liant PVDF dans l'électrode de LiFePO_4 , contenant des noyaux de fluor, provoque l'apparition d'une résonance très large mais facile à retirer du spectre. On ne voit pas les résonances habituellement associées au PVDF — situées à -90 ppm et -110 ppm [157] — probablement en raison d'une interaction forte avec le matériau actif.

En résumé, aux deux électrodes, la partie inorganique de l'interphase est composée de LiF et de fluorophosphates, lithiés ou non. La partie organique contient non seulement des espèces organiques lithiées, qui font partie de la résonance large sur le spectre du ^7Li , mais aussi des espèces organiques non lithiées qui ne peuvent être détectées par la résonance magnétique nucléaire du ^7Li ou du ^{19}F . Cette composition de l'interphase a déjà été décrite aux électrodes à base de LiFePO_4 [42] et de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [51].

Pour compléter la détection d'espèces dans les interphases, une quantification a été réalisée. La résonance magnétique nucléaire étant une méthode d'analyse

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

(a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (A : galvanostatique à $0,333C-0,125C$, B : conduite à $0,333C-0,125C$)



(b) LiFePO_4 (A : conduite à $0,333C-0,125C$, B : conduite à $0,333C-1C$)

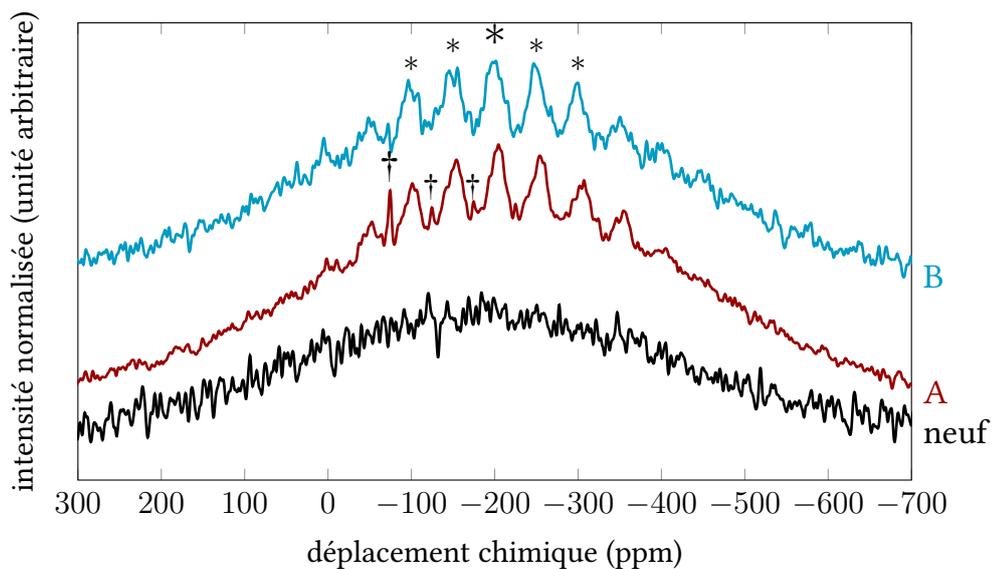


FIGURE 4.18. — Spectres de résonance magnétique nucléaire du ^{19}F sur des électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et de LiFePO_4 , neuves et vieilles. LiF : * (résonance isotrope) et * (pics satellites). LiPF_6 : † (résonance isotrope) et † (pics satellites). Les autres fluorophosphates de lithium : o.

quantitative, l'aire sous un pic est proportionnelle à la quantité de noyaux de l'espèce correspondante. Chaque espèce chimique présente dans le spectre une résonance isotrope et des pics satellites, du fait de la rotation de l'échantillon solide. Ainsi, il suffit de calculer la surface de l'ensemble des pics associés à une espèce pour connaître la quantité de noyaux de ^7Li ou de ^{19}F de cette espèce, puis la quantité de matière de cette espèce. La méthode utilisée pour l'intégration est précisée en section B.3.

Cette quantification étant relative, il faut également effectuer un étalonnage des aires sous les pics par des quantités d'espèces lithiées ou fluorées connues. À cet effet, nous avons mélangé par broyage des quantités de LiF à de la matière récoltée sur les électrodes neuves $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et LiFePO_4 . Nous avons ensuite mesuré les spectres du ^7Li et du ^{19}F sur chaque mélange. Le signal détecté sur le spectre du ^7Li correspond à la seule espèce LiF, dont la résonance est la seule présente sur le spectre du ^{19}F . L'aire correspondante est tracée en fonction de la concentration en noyaux de ^7Li ou ^{19}F dans les Figures 4.19 et 4.20. De façon prévisible, il y a linéarité entre les deux grandeurs. Cette relation a été caractérisée par une régression polynômiale du premier degré, dont les résultats sont reportés dans le Tableau 4.3. Notons que la pente d'étalonnage du spectre du ^{19}F n'est pas la même pour les deux électrodes : celle associée à LiFePO_4 est plus faible d'un ordre de grandeur que celle associée à $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Cette différence peut être expliquée de deux façons. D'une part, l'enrobage des grains de LiFePO_4 par un *coating* de carbone conducteur provoque en partie la dissipation de l'impulsion radio-fréquence, par « effet de peau ». D'autre part, la largeur spectrale choisie lors de l'acquisition n'est pas la même (voir section B.3), modifiant l'efficacité de l'excitation et, *in fine*, l'intensité des pics. Les paramètres d'étalonnage sont à la base de la quantification des espèces lithiées et fluorées détectées sur les spectres. Cependant, l'étalonnage ayant été effectué à partir de l'espèce LiF, nous interpréterons avec précautions la quantification d'autres espèces.

4.3.2. Caractérisation et scénario de formation des interphases

La méthode complète d'analyse décrite précédemment a permis de quantifier deux types d'espèces détectées à la surface des électrodes :

- le fluorure de lithium LiF, à partir du spectre du ^{19}F ;
- les espèces lithiées diamagnétiques, sans distinction, à partir du spectre du ^7Li , parmi lesquelles se trouve le LiF.

Par différence entre les deux contributions (dans le cas uniquement de l'électrode LiFePO_4), il est possible de quantifier les espèces diamagnétiques lithiées non

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

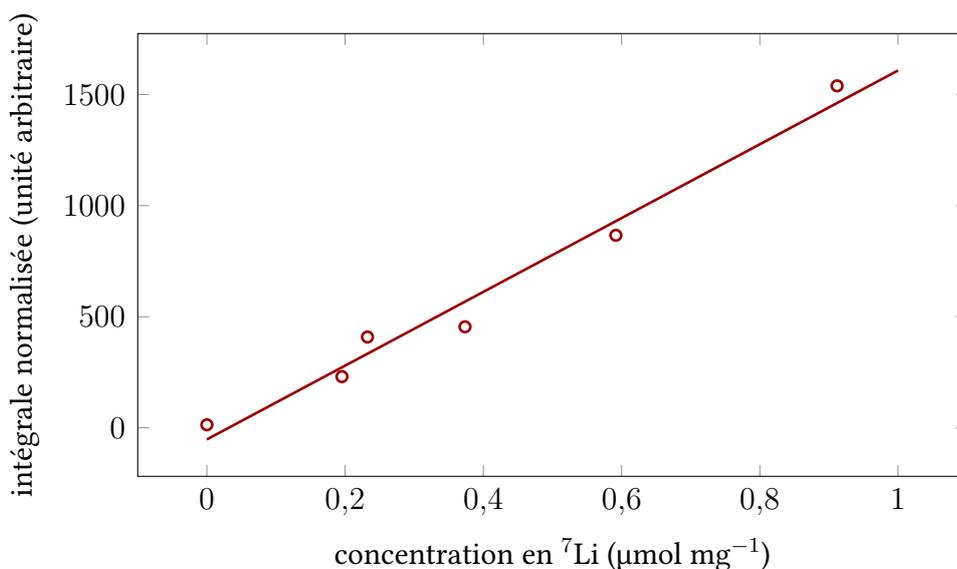


FIGURE 4.19. — Étalonnage des spectres de résonance magnétique nucléaire du ${}^7\text{Li}$ sur LiFePO_4 , à partir des mélanges de LiF et de matière récoltée sur l'électrode de LiFePO_4 .

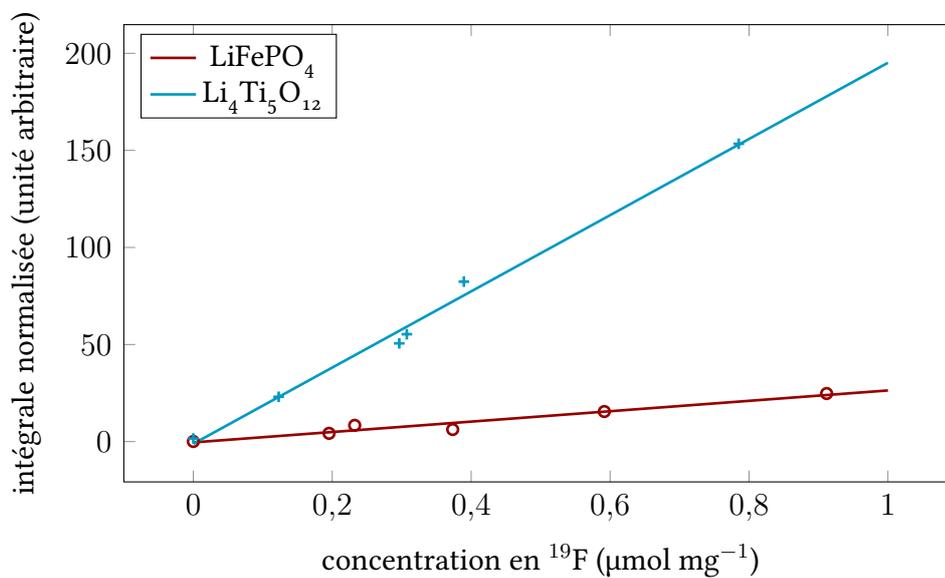


FIGURE 4.20. — Étalonnage des spectres de résonance magnétique nucléaire du ${}^{19}\text{F}$ sur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et LiFePO_4 , à partir des mélanges de LiF et de matière récoltée sur les électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et de LiFePO_4 .

4.3. Analyse quantitative de l'interface électrode–électrolyte

TABLEAU 4.3. — Paramètres d'étalonnage des spectres de résonance magnétique nucléaire du ^7Li et du ^{19}F sur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et LiFePO_4 , par une loi affine. Pour chaque paramètre sont spécifiés la valeur m , l'écart-type s et la probabilité de confiance par un nombre d'étoiles.

Spectre	coefficient directeur			ordonnée à l'origine		
	m	s	confiance	m	s	confiance
^7Li sur LiFePO_4	1644	174	***	-48	85	—
^{19}F sur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	194	12	***	-3,7	4,9	—
^{19}F sur LiFePO_4	26,7	4,2	***	-0,4	2,1	—

fluorées : carbonates, oxydes, etc. Rappelons que nous nous sommes gardés de quantifier l'espèce LiPF_6 détectée, qui est susceptible de provenir de l'électrolyte piégé dans la porosité de l'électrode après séchage.

Les résultats sont reportés en Figure 4.21. Des quantités de LiF de l'ordre de $10\ \mu\text{mol}$ et $2\ \mu\text{mol}$ sont détectées aux électrodes $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et LiFePO_4 , respectivement (quantités rapportées à la masse d'électrode : $1,25\ \mu\text{mol mg}^{-1}$ et $0,35\ \mu\text{mol mg}^{-1}$ respectivement). La quantité d'espèces lithiées diamagnétiques sur LiFePO_4 est également autour de $2\ \mu\text{mol}$.

Nous avons tout d'abord cherché à caractériser la composition des interphases. Il apparaît qu'il y a davantage de LiF à l'électrode négative qu'à l'électrode positive de LiFePO_4 . Ce résultat est conforme avec l'analyse gravimétrique qui a détecté une plus grande quantité d'interphases sur l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Par ailleurs, à l'électrode positive il n'y a pas de différence significative — électrode par électrode — entre la quantité d'espèces lithiées diamagnétiques et la quantité de LiF . Cela signifie que le LiF est majoritaire dans les dépôts lithiées diamagnétiques sur l'électrode de LiFePO_4 . Ce résultat est en accord avec la composition d'interphase sur LiFePO_4 à l'état lithié, caractérisée par CUISINIER et coll. avec la même technique d'analyse [63]. De façon générale, la présence en grandes proportions de LiF dans l'interphase est reconnue dans les études publiées, comme décrit au chapitre 1 (en sous-section 1.2.1). Les $2\ \mu\text{mol}$ de LiF détectés sur l'électrode de LiFePO_4 correspondent à une masse de $0,05\ \text{mg}$, très inférieure à la prise de masse de $0,38\ \text{mg}$ mesurée dans l'étude gravimétrique (voir le Tableau 4.2). De même, à l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, une masse de $0,26\ \text{mg}$ de LiF a été détectée, inférieure à la prise de masse de $0,65\ \text{mg}$. Par conséquent, aux deux électrodes le composé LiF ne peut expliquer qu'une part de la prise de masse après vieillissement : $40\ \%$ pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et $13\ \%$ pour LiFePO_4 . Il y a donc nécessairement des espèces supplémentaires dans les interphases, qui ne sont pas détectées par résonance magnétique nucléaire du ^7Li ou du ^{19}F : des espèces ni

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

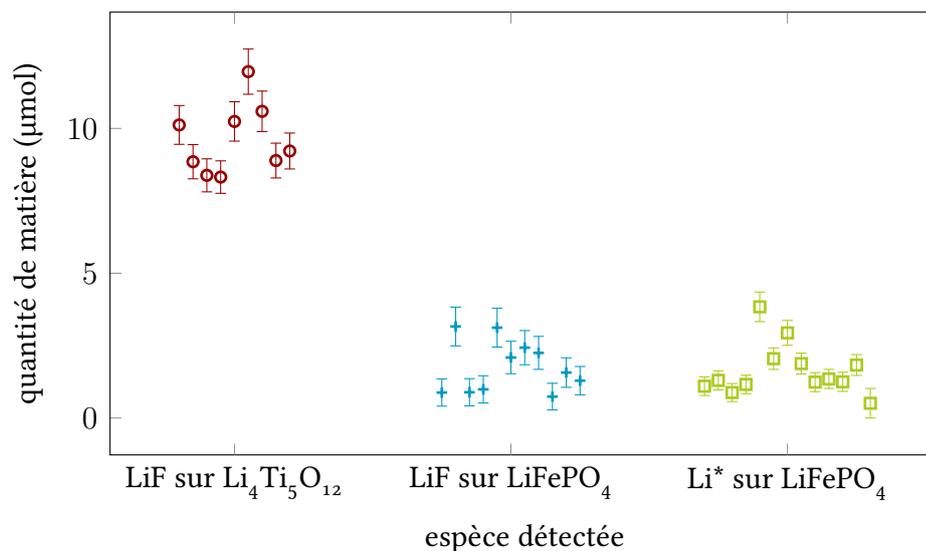


FIGURE 4.21. — Quantification d'espèces lithiées et fluorées diamagnétiques sur des électrodes vieilles par résonance magnétique nucléaire. Li^* représente les espèces lithiées diamagnétiques détectées à 0 ppm sur le spectre du ^7Li .

lithiées ni fluorées — ou, du moins, contenant une faible proportion de Li ou de F. À la lumière de la chimie de surface habituellement détectée sur les électrodes en contact avec l'électrolyte, décrite au chapitre 1 (en sous-section 1.2.1), ces espèces supplémentaires non détectées pourraient être des composés organiques non lithiés [158]. Pour résumer, l'interphase détectée à l'électrode de LiFePO_4 comporte en grande majorité du LiF parmi les espèces lithiées diamagnétiques, mais il existe d'autres espèces non lithiées, qui n'ont pas pu être détectées. À l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de même, une grande quantité de LiF est détectée, mais cette espèce ne peut pas être le seul constituant de l'interphase.

Ensuite, nous avons tenté d'expliquer les variations d'une électrode à l'autre par les conditions de vieillissement. Cela a été réalisé grâce à l'analyse de variance (voir en section A.3). Le résultat est négatif dans tous les cas : nous ne pouvons pas mettre en évidence une influence des conditions de vieillissement sur la quantité d'interphases détectée par résonance magnétique nucléaire. Cela est en accord avec l'absence d'influence des conditions de vieillissement sur la performance électrochimique, démontrée au chapitre 3. L'effet du séchage des électrodes peut être également évoqué. Nous avons démontré au chapitre 2 qu'il diminuait la résistance initiale de l'accumulateur (voir la sous-section 2.3.2), vraisemblablement par une réorganisation de la microstructure de l'électrode composite plutôt que par la disparition de l'humidité de la porosité. Dans le cas

4.3. Analyse quantitative de l'interface électrode–électrolyte

des interphases, il n'y a pas d'influence du temps de séchage sur les quantités détectées par résonance magnétique nucléaire, comme l'illustre la Figure 4.22 (analyse de variance rejetée).

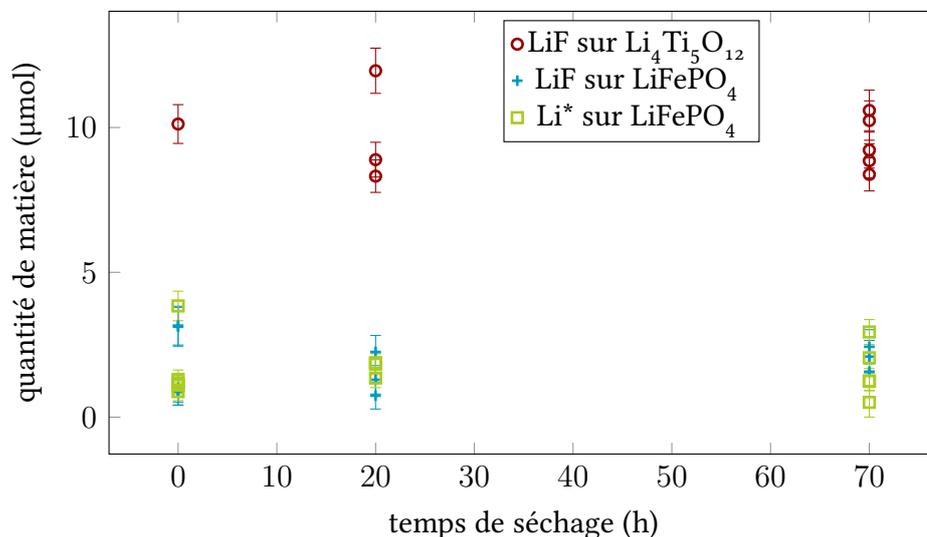


FIGURE 4.22. — Corrélation entre la quantité d'espèces lithiées et fluorées diamagnétiques et la durée de séchage des électrodes. Li^* représente les espèces lithiées diamagnétiques détectées sur le spectre du ^7Li .

Enfin, nous avons voulu étudier le lien entre la quantité d'espèces parasites dans les interphases et le déséquilibre électrochimique des électrodes. En effet, l'origine de ces deux phénomènes est commune : il s'agit de réactions parasites consommant des électrons ou des ions Li^+ et générant des espèces lithiées ou fluorées. En Figure 4.23 est tracée la quantité d'espèces détectées aux électrodes en fonction du déséquilibre électrochimique de la cellule. Il semble exister une corrélation entre les deux grandeurs à l'électrode de LiFePO_4 : plus les électrodes sont déséquilibrées, plus d'espèces sont détectées à la surface des grains de LiFePO_4 . En revanche, la quantité de LiF détectée à l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ reste constante. Pour attester ces comportements, nous avons éprouvé un modèle affine entre les deux grandeurs. Les paramètres de la régression linéaire sont reportés dans le Tableau 4.4. Conformément aux observations, la linéarité est rejetée dans le cas de l'espèce LiF sur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, mais elle est acceptée dans les deux autres cas, sur l'électrode de LiFePO_4 .

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

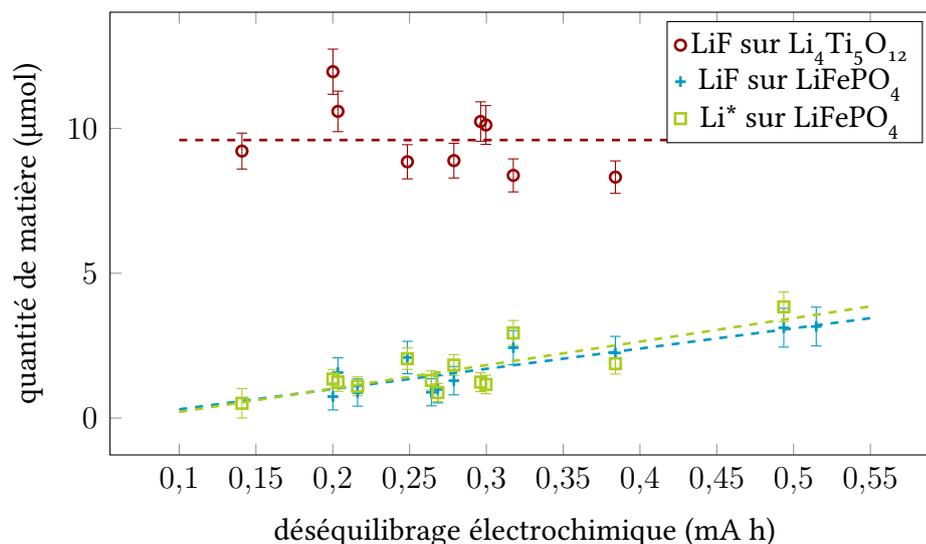


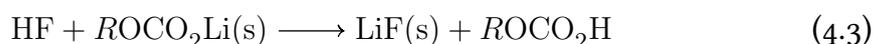
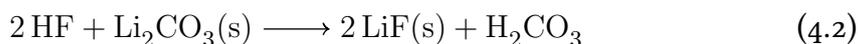
FIGURE 4.23. — Corrélation entre la quantité d'espèces lithiées et fluorées diamagnétiques et le déséquilibre électrochimique des électrodes. Li^* représente les espèces lithiées diamagnétiques. Les courbes de tendances (constante ou linéaire) sont tracées en trait discontinu.

TABLEAU 4.4. — Régression linéaire entre la quantité d'espèces lithiées et fluorées diamagnétiques et le déséquilibre électrochimique des électrodes. Li^* représente les espèces lithiées diamagnétiques. Pour chaque paramètre sont spécifiés la valeur m , l'écart-type s et la probabilité de confiance par un nombre d'étoiles.

Spectre	coefficient directeur			ordonnée à l'origine		
	m	s	confiance	m	s	confiance
LiF sur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	-8,0	5,5	—	11,7	1,5	***
LiF sur LiFePO_4	7,0	1,4	***	-0,41	0,44	—
Li^* sur LiFePO_4	8,1	1,9	***	-0,61	0,53	—

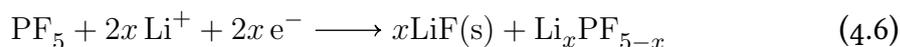
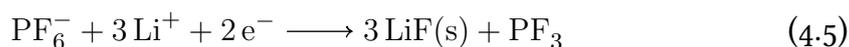
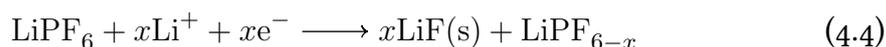
4.3. Analyse quantitative de l'interface électrode–électrolyte

À l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, la quantité de LiF détectée est constante quel que soit le degré de déséquilibre électrochimique. En extrapolant, nous pouvons imaginer que ces interphases ont été formées au début du vieillissement de l'accumulateur. Par ailleurs, nous pouvons en déduire que la formation du LiF ne nécessite pas d'apport d'électrons ou d'ions Li^+ venant de la structure de l'électrode. Parmi les réactions de formation du LiF décrites au chapitre 1, certaines mettent en jeu les traces d'humidité présente dans la cellule, soit directement soit indirectement *via* la formation d'acide HF : voir les Équations 4.1, 4.2 et 4.3 [23, 27, 29, 31–33].



Selon ces équations, il semble que 1 mol de H_2O soit responsable de la formation de 3 mol de LiF. Nous avons mesuré la quantité d'eau présente dans la porosité de l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ au chapitre 2 (voir la sous-section 2.3.2). En comptant la contribution de l'électrolyte, il y a 7,3 μg soit environ 0,4 μmol d'eau en présence du matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Cette quantité est très inférieure à la quantité de LiF détecté à l'électrode négative, en tenant compte du rapport de stœchiométrie de 3 ci-dessus. Par conséquent, il semblerait que le LiF soit formé par un processus catalytique à partir des traces d'eau présente dans la porosité de l'électrode, comme cela a été avancé par CAMPION et coll. [29]. Ce processus se produit dès le montage de l'accumulateur et dans les mêmes quantités quel que soit l'avancement du vieillissement. Le caractère catalytique de ce mécanisme corrobore en outre l'absence d'influence du temps de séchage sur la quantité de LiF détecté.

Dans le cas de l'électrode de LiFePO_4 , le comportement linéaire a une signification particulière : il indique que dans tous les accumulateurs testés, une même proportion de charge perdue par la cellule — sous forme d'électrons ou d'ions Li^+ — est utilisée pour la formation de LiF. Autrement dit, nous pouvons expliquer en partie le déséquilibre des électrodes par la formation de LiF à la surface des grains de LiFePO_4 . Nous avons rapporté au chapitre 1 des réactions de formation du LiF qui consomment des électrons et des ions Li^+ : voir les Équations 4.4, 4.5 et 4.6 [27, 29, 31].



4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

En moyenne, il faut 1 mol d'électrons ou d'ions Li^+ pour former 1 mol de LiF. Avec un changement d'unité, cela correspond à un rapport de 40 μmol de LiF par mA h de charge consommée. Or, le coefficient directeur de la régression linéaire en Figure 4.23 n'est que de 6 $\mu\text{mol} (\text{mA h})^{-1}$. Il apparaît donc que $15,0 \pm 4,9 \%$ de la charge perdue est utilisée pour former du LiF à l'électrode de LiFePO_4 . Le reste de la charge perdue peut être expliqué par deux phénomènes. D'une part, des électrons peuvent être consommés pour former des espèces non lithiées à la surface de l'électrode, que nous n'avons pas pu détecter par résonance magnétique nucléaire. DELPUECH et coll. proposent la formation d'oligomères non lithiés — détectés par résonance magnétique nucléaire du ^{13}C — à partir des solvants carbonates de l'électrolyte [158]. Dans le même temps, ces espèces peuvent expliquer la prise de masse détectée par gravimétrie. D'autre part, une partie des espèces formées par réactions parasites, à l'origine du décalage des électrodes, sont solubles dans l'électrolyte et peuvent y être dissoutes au lieu de se déposer à la surface des grains de matériau actif. Ainsi, JONES et coll. ont montré que le carbonate d'éthylène est un milieu particulièrement solvateur du fluorure de lithium LiF, avec une solubilité de plus de 5 g L^{-1} à 40 °C [159]. Grossièrement, si on fixe la solubilité de l'électrolyte complet à cette valeur, il devient possible d'y dissoudre plus de 2 mg de LiF, soit environ 80 μmol , quantité très supérieure à celle détectée à la surface des grains de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et LiFePO_4 .

En outre, il convient d'envisager à l'électrode de LiFePO_4 l'existence de réactions catalytiques causée par l'humidité, comme à l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Selon la régression linéaire de la courbe en Figure 4.23, décrite dans le Tableau 4.4, l'ordonnée à l'origine n'est pas significativement différente de zéro. Cela signifie que, pour un accumulateur qui n'a pas perdu de charge, il n'y a pas de LiF à la surface des grains. En conséquence, il semble qu'il n'existe pas d'autre mécanisme de formation du LiF autre que celui consommant des porteurs de charge présenté ci-dessus. Nous proposons donc l'absence de processus catalytique causé par l'humidité à l'électrode de LiFePO_4 . Cette différence avec l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ peut être expliquée par une différence de fabrication de l'électrode composite. En effet, la suspension est préparée dans de l'eau pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mais dans un solvant organique pour LiFePO_4 . Même après séchage sous vide, il reste de l'humidité dans la porosité de l'électrode et ce, en plus grande quantité pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (environ 0,6 μg d'eau par mg d'électrode) que pour LiFePO_4 (indétectable car en-dessous du seuil de détection, d'environ 0,1 $\mu\text{g mg}^{-1}$).

En conclusion, nous avons analysé la surface des grains de matériau actif par résonance magnétique nucléaire. La particularité de la technique employée permet de détecter les espèces parasites lithiées ou fluorées dans l'ensemble des interphases. De plus, grâce à l'étalonnage de l'intégrale des spectres nous avons quantifié ces espèces de façon absolue.

- Sur l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, une quantité d'environ 10 μmol de LiF a été détectée à chaque échantillon. Il n'existe pas de lien avec le déséquilibre électrochimique de la cellule, ainsi la formation de cette espèce ne semble pas participer à la dégradation des performances. Nous proposons que le LiF est formé par des réactions catalysées par l'humidité et l'acidité, présentes lors de sa formation dans l'électrode ou l'électrolyte.
- Sur l'électrode de LiFePO_4 , des espèces lithiées diamagnétiques, en grande majorité du LiF , ont été détectées dans des quantités variant de 1 μmol à 4 μmol . La quantité est en corrélation avec le déséquilibre des électrodes : ainsi environ 15 % des pertes de capacité de la cellule peuvent être expliquées par la formation du LiF . Cela est avancé en considérant un mécanisme de formation du LiF en réduction, mettant en jeu des électrons et des ions Li^+ avec une stoechiométrie de 1. Le reste des pertes de charge par déséquilibre électrochimique pourrait être expliqué par la formation d'oligomères non lithiés ou la dissolution d'espèces parasites dans l'électrolyte.

4.4. Conclusion : scénario de dégradation

Nous avons effectué un diagnostic de l'évolution des performances d'accumulateurs dont le vieillissement a été étudié au chapitre 3. Les électrodes ont été analysées à plusieurs échelles — matériau actif, interface électrode–électrolyte, électrode composite — par des techniques spectroscopiques, microscopiques et électrochimiques complémentaires. Deux conclusions ont pu être tirées.

- D'une part aucune dégradation n'a été détectée dans les électrodes. Chacune est réutilisable comme neuve après vieillissement de l'accumulateur, si on lui donne la possibilité de retrouver sa quantité de lithium intercalé initiale.
- D'autre part des réactions parasites sont responsables d'un déséquilibre électrochimique des électrodes, comme en témoigne le dépôt d'espèces à l'interface électrode–électrolyte. Il semble que la dégradation électrochimique de l'électrolyte (notamment la réduction du sel de lithium LiPF_6) soit en cause dans ce déséquilibre et non pas la présence d'humidité ou d'acidité dans le milieu. Le déséquilibre provoque une perte de capacité dans l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$, contrairement à l'accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; cette différence provient de l'équilibre initial de la cellule.

Pour surmonter cette dégradation, plusieurs moyens sont envisagés. Il est possible de ré-équilibrer le système électrochimique en lithiant totalement une électrode ou délithiant totalement l'autre, par cyclage face à une contre-électrode de lithium métallique. Il faut alors utiliser une cellule dont l'architecture prévoit une

4. Diagnostic de dégradation par analyse des électrodes en fin de vieillissement

contre-électrode de lithium à cet usage [104]. Par ailleurs, la réduction du sel de l'électrolyte semblant en cause, on peut examiner son remplacement par une autre espèce, moins réactive mais pas moins performante (en terme de conduction ionique), comme LiBOB [58, 160] ou LiClO₄ [41, 53]. Dans la même optique, on peut imaginer l'utilisation d'additifs qui stabiliseraient l'électrolyte : diméthylacétamide avec une électrode de LiFePO₄ [54], carbonate de fluoréthylène avec le système graphite|LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ [161], etc. De manière plus radicale, il apparaît indispensable de diminuer la quantité d'électrolyte dans la cellule électrochimique, afin de limiter l'amplitude de ces réactions parasites. Un changement d'architecture de la cellule *Swagelok* vers la pile bouton est ainsi envisageable.

Nous avons étudié dans cette thèse le vieillissement d'accumulateurs aux ions lithium pour un usage en véhicule électrique. L'utilisation de l'accumulateur dans de telles conditions engendre généralement des dégradations des matériaux à différentes échelles, comme il est décrit dans les publications. À l'échelle macroscopique, un déséquilibre électrochimique de la cellule peut provoquer une diminution apparente de la capacité. À l'échelle de l'électrode composite, la cohésion mécanique et électronique peut ne plus être assurée. À l'échelle microscopique, le passage des ions lithium et l'instabilité de l'électrolyte cause des réactions de surface et des dégradations de structure. Étudier les mécanismes de vieillissement de l'accumulateur contribue donc à l'application des batteries aux ions lithium dans l'industrie automobile.

En s'inspirant des protocoles techniques de l'industrie et des laboratoires, nous avons travaillé dans un cadre expérimental rigoureux, pour la fabrication, l'application des sollicitations et la mesure des performances de l'accumulateur. Cela nous a permis d'analyser de façon critique les résultats de vieillissement par des outils statistiques. Ceux-ci sont particulièrement pertinents en raison de la variabilité de constitution des accumulateurs. Ainsi nous n'avons pas pu mettre en évidence, dans nos conditions expérimentales, une influence des conditions de sollicitation de l'accumulateur — profil de sollicitation et régimes de charge-décharge — sur la dégradation de ses performances. Néanmoins, un intéressant effet de synergie entre la charge rapide et la décharge en profil à impulsions a été démontré.

Nous nous sommes enfin attachés à diagnostiquer l'évolution des performances, au moyen d'analyses spectroscopiques, microscopiques et électrochimiques complémentaires et à la lumière des mécanismes de dégradations publiés. Il est apparu que seule une dégradation de l'électrolyte a eu lieu dans les accumulateurs et que les électrodes n'ont pas été intrinsèquement détériorées. C'est assez tôt dans le

Conclusion

déroulement de la thèse que nous avons observé que les matériaux d'électrodes n'étaient pas endommagés par l'utilisation de l'accumulateur. Nous avons alors choisi de mettre l'accent sur les analyses de surface plutôt que sur les analyses structurales. À l'issue de l'utilisation des accumulateurs étudiés dans ce travail, les deux électrodes fonctionnent séparément comme des électrodes neuves. Il est alors envisageable de les réutiliser dans un accumulateur neuf, à condition de rééquilibrer le système électrochimique, par exemple en lithiant l'électrode positive au préalable. En allant plus loin, on peut imaginer la seconde vie des électrodes de batterie pour automobile dans une batterie pour application stationnaire, après rééquilibrage. Néanmoins il ne faut pas oublier les autres critères de l'usage de la batterie, notamment le coût de fabrication et la sécurité : c'est évidemment un compromis entre ceux-là qu'il convient de trouver.

Ces résultats sont jugés utiles à la communauté scientifique. D'une part, ils participent à une meilleure compréhension des phénomènes de dégradation dans les accumulateurs aux ions lithium. D'autre part, ils démontrent les bénéfices d'une démarche technique et analytique rigoureuse dans l'environnement du laboratoire. Ainsi, plusieurs articles sont en cours de publication ou ont été publiés dans des journaux scientifiques :

- R. CASTAING, Y. REYNIER, N. DUPRÉ, D. SCHLEICH, S. JOUANNEAU SI LARBI, D. GUYOMARD et P. MOREAU. « Degradation diagnosis of aged $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$ batteries ». In : *Journal of Power Sources* 267 (2014), p. 744–752. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2014.06.002.
- R. CASTAING, N. DUPRÉ, Y. REYNIER, D. SCHLEICH, S. JOUANNEAU SI LARBI, D. GUYOMARD et P. MOREAU. « On the importance of statistics for identifying pertinent parameters in aging of Li-ion batteries ». Soumis à *Journal of The Electrochemical Society*.
- R. CASTAING, P. MOREAU, Y. REYNIER, D. SCHLEICH, S. JOUANNEAU SI LARBI, D. GUYOMARD et N. DUPRÉ. « NMR quantitative analysis of solid electrolyte interphase on aged Li-ion battery electrodes ». Soumis à *Electrochimica Acta*.

En perspectives de ce travail, nous proposons bien entendu d'étudier d'autres paramètres de conduite en automobile : environnement, degré d'électrification, etc. et de poursuivre cet examen sur d'autres matériaux d'électrode dignes d'être utilisés dans cette application. En outre, nous suggérons d'analyser plus intimement les mécanismes parasites mis en évidence et d'y trouver des parades, afin d'allonger la durée de vie des batteries et ainsi faciliter encore leur usage automobile. Enfin, il reste à transposer ces résultats, obtenus sur des accumulateurs de laboratoire, à l'échelle supérieure, à savoir vers des accumulateurs prototypes voire commerciaux, de plus grande taille et d'architecture différente. En effet le facteur d'échelle peut entraîner des variations de comportement à cause des inhomogénéités de composition et de pression au sein de l'électrode.

ANNEXE A

BOÎTE À OUTILS STATISTIQUES

La variabilité des expériences force d'une part à répéter chaque mesure plusieurs fois et d'autre part à analyser les résultats de manière critique en tenant compte des erreurs expérimentales. Dans cette annexe est détaillée la méthode de calcul d'erreurs, pour l'affichage des résultats. Se trouvent également les bases mathématiques ainsi que la démarche des tests statistiques utilisés pour l'analyse critique des résultats. Ces méthodes sont implémentées dans la plupart des logiciels et langages de programmation dédiés au traitement de données.

A.1. Calcul d'erreur avec la loi de Student

Par des limitations matérielles ou de coûts, il faut restreindre l'étude d'un phénomène à un nombre réduit de répétitions de l'expérience. La moyenne de l'échantillon d'expériences est alors un estimateur de la valeur exacte à mesurer. On n'a accès qu'à un intervalle centré sur la valeur exacte et dont le rayon peut être calculé par la loi de Student. [162]

L'échantillon a pour taille n , pour moyenne m et pour écart-type s ; on suppose que la variable est distribuée selon une loi normale. On accepte de prendre un risque α qui tolère les fluctuations dues à la variabilité expérimentale. Alors la valeur exacte μ qu'on souhaite mesurer se trouve dans l'intervalle centré sur m et de rayon δ_α :

$$\mu = m \pm \delta \quad (\text{A.1})$$

$$\delta_\alpha = t_{\alpha,\nu} \times \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{A.2})$$

L'écart $t_{\alpha,\nu}$, permis au seuil de risque α , est donné par la distribution de Student, pour un degré de liberté $\nu = n - 1$. La précision de cette estimation se calcule par le rapport du rayon de l'intervalle δ_α sur la moyenne m , selon :

$$p = 100 \times \frac{\delta_\alpha}{m} \quad (\text{A.3})$$

On exprime alors la valeur exacte μ par la moyenne m à p % près, au seuil de risque α . La formule montre bien que l'estimation de la valeur exacte μ devient plus précise pour un grand nombre d'expériences n .

A.2. Test de Student

On souhaite comparer les moyennes de variables observées sur deux échantillons A et B . On suppose que ces variables sont distribuées selon la loi de Student. On note, respectivement, leur tailles n_A et n_B , leurs moyennes m_A et m_B et leurs écarts-types s_A et s_B . *A priori* on trouve $m_A - m_B \neq 0$. Pourtant, il existe des fluctuations de $m_A - m_B$ dues aux erreurs expérimentales, dont on va tenir compte en se fixant un niveau de confiance (souvent à 95 %), autrement dit un seuil de risque α (souvent 5 %). On peut chercher à prouver que la différence $m_A - m_B$ n'est en fait pas significativement différente de zéro : c'est l'hypothèse. Le test statistique consiste donc à déterminer si cette hypothèse est acceptée ou rejetée, au seuil de risque fixé. Dans le premier cas, on conclura que les valeurs

m_A et m_B ne sont pas différentes statistiquement, avec α de chance de se tromper, la différence numérique $m_A - m_B$ n'étant due qu'aux fluctuations hasardeuses. Dans le second cas, m_A sera considérée différente de m_B , au seuil α . [162]

Le test est bâti sur le calcul de l'écart observé t_{obs} , pondéré par les écarts-types et les tailles des échantillons :

$$t_{obs} = \frac{|m_A - m_B|}{\sqrt{s^2 \times (\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B})}} \quad (A.4)$$

$$s^2 = \frac{s_A^2 \times (n_A - 1) + s_B^2 \times (n_B - 1)}{(n_A - 1) + (n_B - 1)} \quad (A.5)$$

Il est comparé avec l'écart théorique permis au seuil de risque α , c'est-à-dire correspondant aux plus grandes fluctuations attribuables au hasard. Cet écart, noté $t_{\alpha, \nu}$, est donné par la distribution de Student, pour un degré de liberté $\nu = (n_A - 1) + (n_B - 1)$.

- Si $t_{obs} < t_{\alpha, \nu}$, on accepte l'hypothèse : aucune différence entre les moyennes n'a pu être mise en évidence, au seuil de risque α .
- Si $t_{obs} \geq t_{\alpha, \nu}$, on rejette l'hypothèse en prenant α de risque de se tromper : il existe une différence significative entre les moyennes.

Ce test peut également comparer une moyenne observée sur un échantillon à une valeur théorique.

A.3. Analyse de variance

On cherche à savoir si une variable a des valeurs significativement différentes selon qu'elle appartienne à une catégorie ou une autre. Les catégories peuvent être distinguées selon le niveau d'un ou plusieurs facteurs à la fois, dont la variable pourrait dépendre : on parle de facteurs explicatifs. On peut également comparer les valeurs de la variables selon les interactions entre les facteurs explicatifs, c'est-à-dire le produit de leurs niveaux. On explique alors le comportement de la variable avec un modèle tenant compte des facteurs explicatifs. Il s'agit d'une généralisation du test de Student à plus de deux catégories. Ainsi, la taille et l'écart-type des échantillons entrent en jeu. La différence entre deux catégories est acceptée ou rejetée à un seuil de risque ou à une probabilité de confiance donnée. [130]

ANNEXE B

PROCÉDURES TECHNIQUES

Pour ne pas alourdir la présentation des résultats, les détails techniques relevant des appareils de mesure utilisés sont exposés dans cette annexe. Sont concernées les techniques de microscopie électronique en transmission, de diffraction des rayons X et de résonance magnétique nucléaire. La préparation de l'échantillon, l'acquisition des mesures et le traitement des données sont détaillés.

B.1. Microscopie électronique en transmission

La préparation de l'échantillon est réalisée à l'air ambiant. Après extraction de l'électrode de la cellule électrochimique, elle est grattée afin de retirer la matière du collecteur de courant. Puis, celle-ci est dispersée dans du diméthylcarbonate par l'application d'ultra-sons. Les grains ainsi séparés sont déposés sur une grille *Holey* à membrane de carbone.

L'appareil utilisé est un microscope *Hitachi HF2000*, équipé d'un canon à effet de champ fonctionnant à 100 kV. La grille contenant l'échantillon est placée dans le microscope par l'intermédiaire d'un porte-objet *simple-tilt*, à température ambiante. L'acquisition d'images est réalisée avec le logiciel *Digital Micrograph*. Le traitement des images est effectué avec le logiciel *ImageJ*.

B.2. Diffraction des rayons X

La préparation de l'échantillon est réalisée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Après extraction de l'électrode de la cellule électrochimique, elle est placée directement sur le porte-échantillon, sans être grattée ni rincée. Il s'agit d'un porte-échantillon en silicium muni d'un globe étanche en polyétheréthercétone, afin d'assurer l'isolation de l'électrode au cours de l'analyse.

L'appareil utilisé est un diffractomètre *Bruker D8* en géométrie Bragg-Brentano, muni d'une anode en cuivre, d'un monochromateur en germanium et d'un détecteur sensible à la position *LynxEye* ($\text{Cu}_{K-L3} = 1,540598 \text{ \AA}$). L'acquisition du diffractogramme est effectuée par le logiciel *DiffraC Plus* avec les paramètres suivants : gamme de 2θ entre 10° et 70° divisée en 2076 pas de $0,0289^\circ$ et 1,6 s chacun, ce qui fixe la durée de l'acquisition à une heure environ. L'affinement Rietveld est réalisé avec le logiciel *Jana*.

B.3. Résonance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique

La préparation de l'échantillon est réalisée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. L'analyse est faite à l'état réduit, pour l'électrode positive, ou oxydé, pour l'électrode négative. Après extraction de l'électrode de la cellule électrochimique, elle est grattée afin de retirer la matière du collecteur de courant. Puis, celle-ci est séchée pendant 10 h sous vide à température ambiante. L'électrode n'est pas rincée afin d'éviter l'élimination d'une partie de l'interphase par dissolution. Enfin, l'échantillon est placé dans un rotor cylindrique (de 2,5 mm

B.3. Résonance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique

de diamètre) en zircone, fermé avec deux bouchons qui assurent l'étanchéité de l'échantillon pendant la durée de l'expérience.

L'appareil utilisé est un spectromètre *Bruker Avance 500* de champ $B_0 = 11,8$ T, réglant la fréquence de Larmor des noyaux ^7Li et ^{19}F à 194 MHz et 470 MHz respectivement. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à ceux de LiCl (^7Li) et CCl_3F (^{19}F). Les paramètres d'acquisition du spectre sont présentés dans le Tableau B.1. Il s'agit d'une mesure en rotation à l'angle magique. L'acquisition du spectre et la correction de phase sont réalisées par le logiciel *TopSpin*.

TABLEAU B.1. — Paramètres d'acquisition en résonance magnétique nucléaire.

Électrode Noyau	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^{19}F	LiFePO_4 ^7Li	LiFePO_4 ^{19}F
vitesse de rotation (kHz)	25	25	23,5
séquence d'impulsion	écho Hahn	simple	écho Hahn
largeur spectrale (MHz)	1	2	0,5
temps mort (μs)	5	50	5
temps de recyclage (s)	10	60	60

Pour comparer quantitativement les spectres entre eux, ils sont normalisés par la masse de l'échantillon (en mg), le nombre de scans de l'acquisition et le gain du récepteur. Pour leur présentation dans cette thèse, les spectres sont lissés en utilisant un filtre gaussien d'écart-type 5 ppm. Une espèce chimique donne lieu à une résonance isotrope et à des pics satellites régulièrement espacés selon la vitesse de rotation. Pour quantifier cette espèce, il faut intégrer le spectre sous chacun de ces pics. La présence possible de plusieurs espèces à la fois complexifie cette intégration, aussi nous avons choisi de modéliser le spectre comme la somme de fonctions associées à chaque espèce, sans oublier la ligne de base. Chacune de ces fonctions est elle-même la somme de pics modélisés par une fonction de Voigt (produit de convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne ayant le même sommet). La ligne de base est, quant à elle, modélisée par une constante (électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) ou par la combinaison de fonction de Voigt avec une constante (électrode LiFePO_4). L'ajustement des paramètres est réalisé par la méthode des moindres carrés. L'ensemble de ces traitements mathématiques est effectué par un programme écrit au cours de la thèse dans le langage *Python*.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] AGENCE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA MAÎTRISE DE L'ÉNERGIE. *Climat, air, énergie : les chiffres clés — édition 2013*. <http://www.presse.ademe.fr/2014/02/climat-air-energie-les-chiffres-cles-2013.html>. 2013.
- [2] UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY'S ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. *Annual Energy Review 2012*. <http://www.eia.gov/totalenergy/data/annual/index.cfm#consumption>. 2012.
- [3] BANCO BILBAO VIZCAYA ARGENTARIA. *The Future of World Car Fleet : The Road Ahead*. <http://www.bbva-research.com/KETD/ketd/ing/index.jsp>. 2012.
- [4] EXXON MOBIL. *The Outlook for Energy : A View to 2040*. <http://corporate.exxonmobil.com/en/energy/energy-outlook/energy-supply>. 2014.
- [5] ORGANIZATION OF THE PETROLEUM EXPORTING COUNTRIES. *World Oil Outlook 2012*. http://www.opec.org/opec_web/en/publications/340.htm. 2012.
- [6] L. SCHLAPBACH et A. ZÜTTEL. « Hydrogen-storage materials for mobile applications ». In : *Nature* 414 (2001), p. 353.
- [7] A. ZÜTTEL. « Materials for hydrogen storage ». In : *Materials Today* 6.9 (2003), p. 24. DOI : 10.1016/S1369-7021(03)00922-2.
- [8] M. ARMAND et J.-M. TARASCON. « Building better batteries ». In : *Nature* 451.7179 (2008), p. 652-7. DOI : 10.1038/451652a.
- [9] THE BOSTON CONSULTING GROUP. *Batteries for electric cars. Challenges, opportunities, and the outlook to 2020*. http://www.bcg.com/expertise_impact/industries/energy_environment/default.aspx. 2010.
- [10] Q. BADEY. « Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium ion dans le cadre d'un usage automobile ». Thèse de doct. Université Paris Sud, 2012.

Bibliographie

- [11] D. KUSHNIR et B. SANDÉN. « Multi-level energy analysis of emerging technologies : a case study in new materials for lithium ion batteries ». In : *Journal of Cleaner Production* 19.13 (2011), p. 1405. DOI : 10.1016/j.jclepro.2011.05.006.
- [12] K. G. GALLAGHER, S. GOEBEL, T. GRESZLER, M. MATHIAS, W. OELERICH, D. EROGLU et V. SRINIVASAN. « Quantifying the promise of lithium–air batteries for electric vehicles ». In : *Energy & Environmental Science* 7.5 (2014), p. 1555. DOI : 10.1039/c3ee43870h.
- [13] R. v. NOORDEN. « A better battery ». In : *Nature* 507 (2014), p. 26–28.
- [14] K. SHAJU. « Performance of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries ». In : *Electrochimica Acta* 48.2 (2002), p. 145. DOI : 10.1016/S0013-4686(02)00593-5.
- [15] I. BELHAROUAK, Y.-K. SUN, J. LIU et K. AMINE. « $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as a suitable cathode for high power applications ». In : *Journal of Power Sources* 123.2 (2003), p. 247. DOI : 10.1016/S0378-7753(03)00529-9.
- [16] K. B. KAMEL, N. AMDOUNI, A. ABDEL-GHANY, K. ZAGHIB, A. MAUGER, F. GENDRON et C. JULIEN. « Local structure and electrochemistry of $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ electrode materials for Li-ion batteries ». In : *Ionics* 14.2 (2008), p. 89. DOI : 10.1007/s11581-007-0167-y.
- [17] S. MARTHA, H. SCLAR, Z. SZMUK FRAMOWITZ, D. KOVACHEVA, N. SALIYSKI, Y. GOFER, P. SHARON, E. GOLIK, B. MARKOVSKY et D. AURBACH. « A comparative study of electrodes comprising nanometric and submicron particles of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, and $\text{LiNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ layered compounds ». In : *Journal of Power Sources* 189.1 (2009), p. 248. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2008.09.090.
- [18] A. PADHI. « Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 144.4 (1997), p. 1188. DOI : 10.1149/1.1837571.
- [19] S. FRANGER, C. BOURBON et F. LE CRAS. « Optimized Lithium Iron Phosphate for High-Rate Electrochemical Applications ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 151.7 (2004), A1024. DOI : 10.1149/1.1758721.
- [20] K. COLBOW, J. DAHN et R. HAERING. « Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ». In : *Journal of Power Sources* 26.3-4 (1989), p. 397. DOI : 10.1016/0378-7753(89)80152-1.
- [21] T. OHZUKU, A. UEDA et N. YAMAMOTO. « Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 142.5 (1995), p. 1431–1435.
- [22] T.-F. YI, L.-J. JIANG, J. SHU, C.-B. YUE, R.-S. ZHU et H.-B. QIAO. « Recent development and application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material of lithium ion battery ». In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71.9 (2010), p. 1236. DOI : 10.1016/j.jpccs.2010.05.001.

- [23] M. BROUSSELY, P. BIENSAN, F. BONHOMME, P. BLANCHARD, S. HERREYRE, K. NECHEV et R. STANIEWICZ. « Main aging mechanisms in Li ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 146.1-2 (2005), p. 90. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2005.03.172.
- [24] J. VETTER, P. NOVÁK, M. WAGNER, C. VEIT, K.-C. MÖLLER, J. BESENHARD, M. WINTER, M. WOHLFAHRT-MEHRENS, C. VOGLER et A. HAMMOUCHE. « Ageing mechanisms in lithium-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 147.1-2 (2005), p. 269. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [25] S. C. NAGPURE, B. BHUSHAN et S. S. BABU. « Multi-Scale Characterization Studies of Aged Li-Ion Large Format Cells for Improved Performance : An Overview ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 160.11 (2013), A2111. DOI : 10.1149/2.001311jes.
- [26] A. BARRÉ, B. DEGUILHEM, S. GROLLEAU, M. GÉRARD, F. SUARD et D. RIU. « A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications ». In : *Journal of Power Sources* 241 (2013), p. 680. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.05.040.
- [27] D. AURBACH. « A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 143.12 (1996), p. 3809. DOI : 10.1149/1.1837300.
- [28] D. AURBACH, K. GAMOLSKY, B. MARKOVSKY, G. SALITRA, Y. GOFER, R. HEIDER U. and Oesten et M. SCHMIDT. « The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into Li_xMO_y Host Materials ($M = \text{Ni}, \text{Mn}$) ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 147.4 (2000), p. 1322. DOI : 10.1149/1.1393357.
- [29] C. L. CAMPION, W. LI et B. L. LUCHT. « Thermal Decomposition of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 152.12 (2005), A2327. DOI : 10.1149/1.2083267.
- [30] K. WU, J. YANG, Y. LIU, Y. ZHANG, C. WANG, J. XU, F. NING et D. WANG. « Investigation on gas generation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cells at elevated temperature ». In : *Journal of Power Sources* 237 (2013), p. 285. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.03.057.
- [31] M. HERSTEDT, M. STJERNDAL, A. NYTÉN, T. GUSTAFSSON, H. RENSMO, H. SIEGBAHN, N. RAVET, M. ARMAND, J. THOMAS et K. EDSTRÖM. « Surface Chemistry of Carbon-Treated LiFePO₄ Particles for Li-Ion Battery Cathodes Studied by PES ». In : *Electrochemical and Solid-State Letters* 6.9 (2003), A202. DOI : 10.1149/1.1594413.
- [32] A. V. PLAKHOTNYK, L. ERNST et R. SCHMUTZLER. « Hydrolysis in the system LiPF₆-propylene carbonate-dimethyl carbonate-H₂O ». In : *Journal of Fluorine Chemistry* 126.1 (2005), p. 27. DOI : 10.1016/j.jfluchem.2004.09.027.

Bibliographie

- [33] S. LUX, I. LUCAS, E. POLLAK, S. PASSERINI, M. WINTER et R. KOSTECKI. « The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes ». In : *Electrochemistry Communications* 14.1 (2012), p. 47. DOI : 10.1016/j.elecom.2011.10.026.
- [34] E. PELED. « The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems — The Solid Electrolyte Interphase Model ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 126.12 (1979), p. 2047.
- [35] P. VERMA, P. MAIRE et P. NOVÁK. « A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries ». In : *Electrochimica Acta* 55.22 (2010), p. 6332. DOI : 10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- [36] L. CASTRO, R. DEDRYVÈRE, J.-B. LEDEUIL, J. BRÉGER, C. TESSIER et D. GONBEAU. « Aging Mechanisms of LiFePO₄/Graphite Cells Studied by XPS : Redox Reaction and Electrode/Electrolyte Interfaces ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 159.4 (2012), A357. DOI : 10.1149/2.024204jes.
- [37] V. ESHKENAZI, E. PELED, L. BURSTEIN et D. GOLODNITSKY. « XPS analysis of the SEI formed on carbonaceous materials ». In : *Solid State Ionics* 170.1-2 (2004), p. 83. DOI : 10.1016/S0167-2738(03)00107-3.
- [38] M. B. PINSON et M. Z. BAZANT. « Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries : Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 160.2 (2012), A243. DOI : 10.1149/2.044302jes.
- [39] D. MAZOUZI, N. DELPUECH, Y. OUMELLAL, M. GAUTHIER, M. CERBELAUD, J. GAUBICHER, N. DUPRÉ, P. MOREAU, D. GUYOMARD, L. ROUÉ et B. LESTRIEZ. « New insights into the silicon-based electrode's irreversibility along cycle life through simple gravimetric method ». In : *Journal of Power Sources* 220 (2012), p. 180. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2012.08.007.
- [40] D. AURBACH, B. MARKOVSKY, Y. TALYOSSEF, G. SALITRA, H.-J. KIM et S. CHOI. « Studies of cycling behavior, ageing, and interfacial reactions of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and carbon electrodes for lithium-ion 5-V cells ». In : *Journal of Power Sources* 162.2 (2006), p. 780. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2005.07.009.
- [41] D. AURBACH, B. MARKOVSKY, G. SALITRA, E. MARKEVICH, Y. TALYOSSEF, M. KOLTYPIN, L. NAZAR, B. ELLIS et D. KOVACHEVA. « Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 165.2 (2007), p. 491. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2006.10.025.
- [42] N. DUPRÉ, J.-F. MARTIN, J. DEGRYSE, V. FERNANDEZ, P. SOUDAN et D. GUYOMARD. « Aging of the LiFePO₄ positive electrode interface in electrolyte ». In : *Journal of Power Sources* 195.21 (2010), p. 7415. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2010.05.042.
- [43] M. CUISINIER, J. F. MARTIN, P. MOREAU, T. EPICIER, R. KANNO, D. GUYOMARD et N. DUPRÉ. « Quantitative MAS NMR characterization of the LiMn_{1/2}Ni_{1/2}O₂ electrode/electrolyte interphase. » In : *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 42 (2012), p. 51–61. DOI : 10.1016/j.ssnmr.2011.09.001.

- [44] K. EDSTRÖM, T. GUSTAFSSON et J. THOMAS. « The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery ». In : *Electrochimica Acta* 50.2-3 (2004), p. 397. DOI : 10.1016/j.electacta.2004.03.049.
- [45] N. DUPRÉ, J.-F. MARTIN, J. OLIVERI, P. SOUDAN, D. GUYOMARD, A. YAMADA et R. KANNO. « Aging of the $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ Positive Electrode Interface in Electrolyte ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 156.5 (2009), p. C180. DOI : 10.1149/1.3098494.
- [46] D. ABRAHAM, E. REYNOLDS, E. SAMMANN, A. JANSEN et D. DEES. « Aging characteristics of high-power lithium-ion cells with $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ electrodes ». In : *Electrochimica Acta* 51.3 (2005), p. 502. DOI : 10.1016/j.electacta.2005.05.008.
- [47] D. P. ABRAHAM, E. M. REYNOLDS, P. L. SCHULTZ, A. N. JANSEN et D. W. DEES. « Temperature Dependence of Capacity and Impedance Data from Fresh and Aged High-Power Lithium-Ion Cells ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 153.8 (2006), A1610. DOI : 10.1149/1.2210668.
- [48] J. SHU. « Study of the Interface Between $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Electrodes and Standard Electrolyte Solutions in 0.0 – 0.5 V ». In : *Electrochemical and Solid-State Letters* 11.12 (2008), A238. DOI : 10.1149/1.2992706.
- [49] C. KOGA, S. WADA et M. NAKAYAMA. « All solid-state lithium polymer secondary batteries using spinel $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ as an active material ». In : *Electrochimica Acta* 55.7 (2010), p. 2561. DOI : 10.1016/j.electacta.2009.12.034.
- [50] M.-S. SONG, R.-H. KIM, S.-W. BAEK, K.-S. LEE, K. PARK et A. BENAYAD. « Is $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a solid-electrolyte-interphase-free electrode material in Li-ion batteries ? Reactivity between the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode and electrolyte ». In : *Journal of Materials Chemistry A* 2.3 (2014), p. 631. DOI : 10.1039/c3ta12728a.
- [51] Y.-B. HE, M. LIU, Z.-D. HUANG, B. ZHANG, Y. YU, B. LI, F. KANG et J.-K. KIM. « Effect of solid electrolyte interface (SEI) film on cyclic performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes for Li ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 239 (2013), p. 269. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.03.141.
- [52] M. KOLTYPIN, D. AURBACH, L. NAZAR et B. ELLIS. « On the Stability of LiFePO_4 Olivine Cathodes under Various Conditions (Electrolyte Solutions, Temperatures) ». In : *Electrochemical and Solid-State Letters* 10.2 (2007), A40. DOI : 10.1149/1.2403974.
- [53] M. KOLTYPIN, D. AURBACH, L. NAZAR et B. ELLIS. « More on the performance of LiFePO_4 electrodes – The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature ». In : *Journal of Power Sources* 174.2 (2007), p. 1241. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2007.06.045.
- [54] W. LI et B. L. LUCHT. « Inhibition of solid electrolyte interface formation on cathode particles for lithium-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 168.1 (2007), p. 258. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2007.02.055.

Bibliographie

- [55] J.-F. MARTIN. « Évolution de la surface de matériaux d'électrode positive pour accumulateurs au lithium au cours du vieillissement et du cyclage électrochimique ». Thèse de doct. Université de Nantes, 2008.
- [56] M. H. KJELL, S. MALMGREN, K. CIOSEK, M. BEHM, K. EDSTRÖM et G. LINDBERGH. « Comparing aging of graphite/LiFePO₄ cells at 22°C and 55°C – Electrochemical and photoelectron spectroscopy studies ». In : *Journal of Power Sources* 243 (2013), p. 290. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.06.011.
- [57] G. AMATUCCI. « The elevated temperature performance of the LiMn₂O₄/C system : failure and solutions ». In : *Electrochimica Acta* 45.1-2 (1999), p. 255. DOI : 10.1016/S0013-4686(99)00209-1.
- [58] K. AMINE, J. LIU et I. BELHAROUAK. « High-temperature storage and cycling of C-LiFePO₄/graphite Li-ion cells ». In : *Electrochemistry Communications* 7.7 (2005), p. 669. DOI : 10.1016/j.elecom.2005.04.018.
- [59] J.-F. MARTIN, M. CUISINIER, N. DUPRÉ, A. YAMADA, R. KANNO et D. GUYOMARD. « More on the reactivity of olivine LiFePO₄ nano-particles with atmosphere at moderate temperature ». In : *Journal of Power Sources* 196.4 (2011), p. 2155. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2010.09.120.
- [60] S. JOUANNEAU, A. LE GAL LA SALLE, A. VERBAERE et D. GUYOMARD. « The Origin of Capacity Fading upon Lithium Cycling in Li_{1.1}V₃O₈ ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 152.8 (2005), A1660. DOI : 10.1149/1.1945687.
- [61] K. ZAGHIB, A. MAUGER, F. GENDRON et C. M. JULIEN. « Relationship between local structure and electrochemical performance of LiFePO₄ in Li-ion batteries ». In : *Ionics* 14.4 (2008), p. 271. DOI : 10.1007/s11581-007-0181-0.
- [62] H.-F. JIN, Z. LIU, Y.-M. TENG, J.-k. GAO et Y. ZHAO. « A comparison study of capacity degradation mechanism of LiFePO₄-based lithium ion cells ». In : *Journal of Power Sources* 189.1 (2009), p. 445. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2008.12.124.
- [63] M. CUISINIER, N. DUPRÉ, P. MOREAU et D. GUYOMARD. « NMR monitoring of electrode/electrolyte interphase in the case of air-exposed and carbon coated LiFePO₄ ». In : *Journal of Power Sources* 243 (2013), p. 682. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.06.042.
- [64] J. MORALES, R. TRÓCOLI, S. FRANGER et J. SANTOS-PEÑA. « Cycling-induced stress in lithium ion negative electrodes : LiAl/LiFePO₄ and Li₄Ti₅O₁₂/LiFePO₄ cells ». In : *Electrochimica Acta* 55.9 (2010), p. 3075. DOI : 10.1016/j.electacta.2009.12.104.
- [65] J. MA, C. WANG et S. WROBLEWSKI. « Kinetic characteristics of mixed conductive electrodes for lithium ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 164.2 (2007), p. 849. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2006.11.024.
- [66] N. YABUCHI, Y. MAKIMURA et T. OHZUKU. « Solid-State Chemistry and Electrochemistry of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ for Advanced Lithium-Ion Batteries ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 154.4 (2007), A314. DOI : 10.1149/1.2455585.

- [67] M. N. OBROVAC et L. CHRISTENSEN. « Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction ». In : *Electrochemical and Solid-State Letters* 7.5 (2004), A93. DOI : 10.1149/1.1652421.
- [68] T. G. ZAVALIS, M. KLETT, M. H. KJELL, M. BEHM, R. W. LINDSTRÖM et G. LINDBERGH. « Aging in lithium-ion batteries : Model and experimental investigation of harvested LiFePO₄ and mesocarbon microbead graphite electrodes ». In : *Electrochimica Acta* 110 (2013), p. 335. DOI : 10.1016/j.electacta.2013.05.081.
- [69] S. WATANABE, M. KINOSHITA, T. HOSOKAWA, K. MORIGAKI et K. NAKURA. « Capacity fade of LiAl_yNi_{1-x-y}Co_xO₂ cathode for lithium-ion batteries during accelerated calendar and cycle life tests (surface analysis of LiAl_yNi_{1-x-y}Co_xO₂ cathode after cycle tests in restricted depth of discharge ranges) ». In : *Journal of Power Sources* 258 (2014), p. 210. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2014.02.018.
- [70] D. WANG, X. WU, Z. WANG et L. CHEN. « Cracking causing cyclic instability of LiFePO₄ cathode material ». In : *Journal of Power Sources* 140.1 (2005), p. 125–128. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2004.06.059.
- [71] A. UEDA et T. OHZUKU. « Solid-State Redox Reactions of LiNi_{1/2}Co_{1/2}O₂ ($R\bar{3}m$) for 4 Volt Secondary Lithium Cells ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 141.8 (1994), p. 2010.
- [72] J. SHU, M. SHUI, D. XU, D. WANG, Y. REN et S. GAO. « A comparative study of overdischarge behaviors of cathode materials for lithium-ion batteries ». In : *Journal of Solid State Electrochemistry* 16.2 (2012), p. 819. DOI : 10.1007/s10008-011-1484-7.
- [73] H. WU et Y. CUI. « Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries ». In : *Nano Today* 7.5 (2012), p. 414. DOI : 10.1016/j.nantod.2012.08.004.
- [74] D. P. ABRAHAM, J. LIU, C. H. CHEN, Y. E. HYUNG, M. STOLL, N. ELSSEN, S. MACLAREN, R. TWESTEN, R. HAASCH, E. SAMMANN, I. PETROV, K. AMINE et G. HENRIKSEN. « Diagnosis of power fade mechanisms in high-power lithium-ion cells ». In : *Journal of Power Sources* 119 (2003), p. 511–516. DOI : 10.1016/S0378-7753(03)00275-1.
- [75] K. SHAJU et P. G. BRUCE. « Macroporous LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ : A high-rate positive electrode for rechargeable lithium batteries ». In : *Journal of Power Sources* 174.2 (2007), p. 1201. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2007.06.091.
- [76] X. ZHANG, W. JIANG, X. ZHU, A. MAUGER, QILU et C. JULIEN. « Aging of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathode material upon exposure to H₂O ». In : *Journal of Power Sources* 196.11 (2011), p. 5102. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2011.02.009.
- [77] Y. ZENG. « Investigation of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathode particles after 300 discharge/charge cycling in a lithium-ion battery by analytical TEM ». In : *Journal of Power Sources* 183.1 (2008), p. 316. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2008.01.043.

Bibliographie

- [78] M. MACCARIO, L. CROGUENNEC, F. LE CRAS et C. DELMAS. « Electrochemical performances in temperature for a C-containing LiFePO_4 composite synthesized at high temperature ». In : *Journal of Power Sources* 183.1 (2008), p. 411. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2008.05.045.
- [79] S. PANERO, P. REALE, F. RONCI, V. R. ALBERTINI et B. SCROSATI. « Structural and electrochemical study on $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ anode material for lithium ion batteries ». In : *Ionics* 6.5-6 (2000), p. 461. DOI : 10.1007/BF02374167.
- [80] J. SHU. « Electrochemical behavior and stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in a broad voltage window ». In : *Journal of Solid State Electrochemistry* 13.10 (2009), p. 1535. DOI : 10.1007/s10008-008-0723-z.
- [81] F. SAUVAGE, L. LAFFONT, J.-M. TARASCON et E. BAUDRIN. « Factors affecting the electrochemical reactivity vs. lithium of carbon-free LiFePO_4 thin films ». In : *Journal of Power Sources* 175.1 (2008), p. 495. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2007.09.085.
- [82] D. AURBACH, B. MARKOVSKY, I. WEISSMAN, E. LEVI et Y. EIN-ELI. « On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries ». In : *Electrochimica Acta* 45.1-2 (1999), p. 67. DOI : 10.1016/S0013-4686(99)00194-2.
- [83] P. LIU, J. WANG, J. HICKS-GARNER, E. SHERMAN, S. SOUKIAZIAN, M. VERBRUGGE, H. TATARIA, J. MUSSER et P. FINAMORE. « Aging Mechanisms of LiFePO_4 Batteries Deduced by Electrochemical and Structural Analyses ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 157.4 (2010), A499. DOI : 10.1149/1.3294790.
- [84] L. BODENES, R. NATUREL, H. MARTINEZ, R. DEDRYVÈRE, M. MENETRIER, L. CROGUENNEC, J.-P. PÉRÈS, C. TESSIER et F. FISCHER. « Lithium secondary batteries working at very high temperature : Capacity fade and understanding of aging mechanisms ». In : *Journal of Power Sources* 236 (2013), p. 265. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.02.067.
- [85] M. KLETT, R. ERIKSSON, J. GROOT, P. SVENS, K. CIOSEK HÖGSTRÖM, R. W. LINDSTRÖM, H. BERG, T. GUSTAFSON, G. LINDBERGH et K. EDSTRÖM. « Non-uniform aging of cycled commercial LiFePO_4 /graphite cylindrical cells revealed by post-mortem analysis ». In : *Journal of Power Sources* 257 (2014), p. 126. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2014.01.105.
- [86] J. W. BRAITHWAITE. « Corrosion of Lithium-Ion Battery Current Collectors ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 146.2 (1999), p. 448. DOI : 10.1149/1.1391627.
- [87] T. C. HYAMS, J. GO et T. M. DEVINE. « Corrosion of Aluminum Current Collectors in High-Power Lithium-Ion Batteries for Use in Hybrid Electric Vehicles ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 154.8 (2007), p. C390. DOI : 10.1149/1.2742321.

- [88] K. STRIEBEL, J. SHIM, A. SIERRA, H. YANG, X. SONG, R. KOSTECKI et K. MCCARTHY. « The development of low cost LiFePO_4 -based high power lithium-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 146.1-2 (2005), p. 33. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2005.03.119.
- [89] J. SHIM et K. STRIEBEL. « Cycling performance of low-cost lithium ion batteries with natural graphite and LiFePO_4 ». In : *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), p. 955. DOI : 10.1016/S0378-7753(03)00297-0.
- [90] K. STRIEBEL, A. GUERFI, J. SHIM, M. ARMAND, M. GAUTHIER et K. ZAGHIB. « LiFePO_4 /gel/natural graphite cells for the BATT program ». In : *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), p. 951. DOI : 10.1016/S0378-7753(03)00295-7.
- [91] M. DUBARRY, C. TRUCHOT, B. LIAW, K. GERING, S. SAZHIN, D. JAMISON et C. MICHELbacher. « 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 ». In : *Journal of Power Sources* 196.23 (2011), p. 10336. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2011.08.078.
- [92] A. J. SMITH, J. C. BURNS, D. XIONG et J. R. DAHN. « Interpreting High Precision Coulometry Results on Li-ion Cells ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 158.10 (2011), A1136. DOI : 10.1149/1.3625232.
- [93] J. CHRISTENSEN et J. NEWMAN. « Effect of Anode Film Resistance on the Charge/Discharge Capacity of a Lithium-Ion Battery ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 150.11 (2003), A1416. DOI : 10.1149/1.1612501.
- [94] J. CHRISTENSEN et J. NEWMAN. « Cyclable Lithium and Capacity Loss in Li-Ion Cells ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 152.4 (2005), A818. DOI : 10.1149/1.1870752.
- [95] A. J. SMITH, H. M. DAHN, J. C. BURNS et J. R. DAHN. « Long-Term Low-Rate Cycling of LiCoO_2 /Graphite Li-Ion Cells at 55°C ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 159.6 (2012), A705. DOI : 10.1149/2.056206jes.
- [96] I. BLOOM, A. N. JANSEN, D. P. ABRAHAM, J. KNUTH, S. A. JONES, V. S. BATTAGLIA et G. L. HENRIKSEN. « Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells ». In : *Journal of Power Sources* 139.1-2 (2005), p. 295. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2004.07.021.
- [97] I. BLOOM, L. WALKER, J. BASCO, D. ABRAHAM, J. CHRISTOPHERSEN et C. HO. « Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. 4. Cells containing NMC ». In : *Journal of Power Sources* 195.3 (2010), p. 877. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2009.08.019.
- [98] C. DELACOURT et M. SAFARI. « Life Simulation of a Graphite/ LiFePO_4 Cell under Cycling and Storage ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 159.8 (2012), A1283. DOI : 10.1149/2.049208jes.

Bibliographie

- [99] J. E. HARLOW, D. A. STEVENS, J. C. BURNS, J. N. REIMERS et J. R. DAHN. « Ultra High Precision Study on High Capacity Cells for Large Scale Automotive Application ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 160.11 (2013), A2306. DOI : 10.1149/2.096311jes.
- [100] M. KASSEM et C. DELACOURT. « Postmortem analysis of calendar-aged graphite/LiFePO₄ cells ». In : *Journal of Power Sources* 235 (2013), p. 159. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.01.147.
- [101] Y. KOBAYASHI, T. KOBAYASHI, K. SHONO, Y. OHNO, Y. MITA et H. MIYASHIRO. « Decrease in Capacity in Mn-Based/Graphite Commercial Lithium-Ion Batteries : I. Imbalance Proof of Electrode Operation Capacities by Cell Disassembly ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 160.8 (2013), A1181. DOI : 10.1149/2.071308jes.
- [102] S. KRUEGER, R. KLOEPSCH, J. LI, S. NOWAK, S. PASSERINI et M. WINTER. « How Do Reactions at the Anode/Electrolyte Interface Determine the Cathode Performance in Lithium-Ion Batteries ? ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 160.4 (2013), A542. DOI : 10.1149/2.022304jes.
- [103] P. SVENS, R. ERIKSSON, J. HANSSON, M. BEHM, T. GUSTAFSSON et G. LINDBERGH. « Analysis of aging of commercial composite metal oxide - Li₄Ti₅O₁₂ battery cells ». In : *Journal of Power Sources* 270 (2014), p. 131. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2014.07.050.
- [104] J. WANG, S. SOUKIAZIAN, M. VERBRUGGE, H. TATARIA, D. COATES, D. HALL et P. LIU. « Active lithium replenishment to extend the life of a cell employing carbon and iron phosphate electrodes ». In : *Journal of Power Sources* 196.14 (2011), p. 5966. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2011.02.087.
- [105] UNITED STATES ADVANCED BATTERY CONSORTIUM. *Electric Vehicle Battery Test Procedures Manual, Revision 2*. 1996.
- [106] PARTNERSHIP FOR A NEW GENERATION OF VEHICLES. *Battery Test Manual, Revision 3*. 2001.
- [107] M. DUBARRY, M. BONNET, B. DAILLIEZ, A. TEETERS et B. Y. LIAW. « Analysis of Electric Vehicle Usage of a Hyundai Santa Fe Fleet in Hawaii ». In : *Journal of Asian Electric Vehicles* 3.1 (2005), p. 657.
- [108] B. Y. LIAW et M. DUBARRY. « From driving cycle analysis to understanding battery performance in real-life electric hybrid vehicle operation ». In : *Journal of Power Sources* 174.1 (2007), p. 76. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2007.06.010.
- [109] A. DEVIE, E. VINOT, S. PELISSIER et P. VENET. « Real-world battery duty profile of a neighbourhood electric vehicle ». In : *Transportation Research Part C : Emerging Technologies* 25 (2012), p. 122. DOI : 10.1016/j.trc.2012.05.003.

- [110] UNITED STATES DEPARTMENT OF TRANSPORTATION, RESEARCH AND INNOVATIVE TECHNOLOGY ADMINISTRATION, BUREAU OF TRANSPORTATION STATISTICS. *National Transportation Statistics*. http://www.rita.dot.gov/bts/sites/rita.dot.gov.bts/files/publications/national_transportation_statistics/index.html. Mar. 2014.
- [111] R. RAMASAMY, R. E. WHITE et B. POPOV. « Calendar life performance of pouch lithium-ion cells ». In : *Journal of Power Sources* 141.2 (2005), p. 298. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2004.09.024.
- [112] M. KASSEM, J. BERNARD, R. REVEL, S. PÉLISSIER, F. DUCLAUD et C. DELACOURT. « Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell ». In : *Journal of Power Sources* 208 (2012), p. 296. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2012.02.068.
- [113] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Dynamometer Drive Schedules*. <http://www.epa.gov/nvfel/testing/dynamometer.htm>. Mar. 2014.
- [114] UNITED NATIONS ECONOMIC COMMISSION FOR EUROPE. *Vehicle Regulations*. <http://www.unece.org/trans/main/welcwp29.html>. Mar. 2014.
- [115] W. LIU, C. DELACOURT, C. FORGEZ et S. PÉLISSIER. « Study of graphite/NCA Li-ion Cell Degradation During Accelerated Aging Tests - Data Analysis of the SimStock Project ». In : *IEEE* (2011).
- [116] P. GYAN, P. AUBRET, J. HAFSAOUI, F. SELIER, S. BOURLOT, S. ZINOLA et F. BADIN. « Experimental Assessment of Battery Cycle Life Within the SIMSTOCK Research Program ». In : *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles* 68.1 (2013), p. 137. DOI : 10.2516/ogst/2013106.
- [117] D. ANSEÁN, M. GONZÁLEZ, J. VIERA, V. GARCÍA, C. BLANCO et M. VALLEDOR. « Fast charging technique for high power lithium iron phosphate batteries : A cycle life analysis ». In : *Journal of Power Sources* 239 (2013), p. 9. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.03.044.
- [118] M. SAFARI et C. DELACOURT. « Aging of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 158.10 (2011), A1123. DOI : 10.1149/1.3614529.
- [119] I. BLOOM, S. A. JONES, V. S. BATTAGLIA, G. L. HENRIKSEN, J. P. CHRISTOPHERSEN, R. B. WRIGHT, C. D. HO, J. R. BELT et C. G. MOTLOCH. « Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells ». In : *Journal of Power Sources* 124.2 (2003), p. 538–550. DOI : 10.1016/S0378-7753(03)00806-1.
- [120] J. WANG, P. LIU, J. HICKS-GARNER, E. SHERMAN, S. SOUKIAZIAN, M. VERBRUGGE, H. TATARIA, J. MUSSER et P. FINAMORE. « Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells ». In : *Journal of Power Sources* 196.8 (2011), p. 3942. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2010.11.134.

Bibliographie

- [121] M. DUBARRY, V. SVOBODA, R. HWU et B. Y. LIAW. « Capacity and power fading mechanism identification from a commercial cell evaluation ». In : *Journal of Power Sources* 165.2 (2007), p. 566. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2006.10.046.
- [122] Z. LI, L. LU, M. OUYANG et Y. XIAO. « Modeling the capacity degradation of LiFePO₄/graphite batteries based on stress coupling analysis ». In : *Journal of Power Sources* 196.22 (2011), p. 9757. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2011.07.080.
- [123] W. PROCHAZKA, G. PREGARTNER et M. CIFRAIN. « Design-of-Experiment and Statistical Modeling of a Large Scale Aging Experiment for Two Popular Lithium Ion Cell Chemistries ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 160.8 (2013), A1039. DOI : 10.1149/2.003308jes.
- [124] M. DUBARRY, C. TRUCHOT, M. CUGNET, B. LIAW, K. GERING, S. SAZHIN, D. JAMISON et C. MICHELbacher. « Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part I : Initial characterizations ». In : *Journal of Power Sources* 196.23 (2011), p. 10328. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2011.08.077.
- [125] W. DREYER, J. JAMNIK, C. GUHLKE, R. HUTH, J. MOŠKON et M. GABERŠČEK. « The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries ». In : *Nature Materials* 9.5 (2010), p. 448–453. DOI : 10.1038/NMAT2730.
- [126] M. REICHERT, D. ANDRE, A. RÖSMANN, P. JANSSEN, H.-G. BREMES, D. SAUER, S. PASSERINI et M. WINTER. « Influence of relaxation time on the lifetime of commercial lithium-ion cells ». In : *Journal of Power Sources* 239 (2013), p. 45. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.03.053.
- [127] D. W. DEES, A. N. JANSEN et D. P. ABRAHAM. « Theoretical examination of reference electrodes for lithium-ion cells ». In : *Journal of Power Sources* 174.2 (2007), p. 1001. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2007.06.128.
- [128] W. XU, J. WANG, F. DING, X. CHEN, E. NASYBULIN, Y. ZHANG et J.-G. ZHANG. « Lithium metal anodes for rechargeable batteries ». In : *Energy & Environmental Science* 7.2 (2014), p. 513. DOI : 10.1039/c3ee40795k.
- [129] G. U. YULE et M. G. KENDALL. *An Introduction to the Theory of Statistics*. Sous la dir. de C. GRIFFIN. 14. 1950.
- [130] R PROJECT CONTRIBUTORS. *The R Project for Statistical Computing*. <http://www.r-project.org/>. Avr. 2014.
- [131] J. C. BURNS, N. N. SINHA, G. JAIN, H. YE, C. M. VAN ELZEN, E. SCOTT, A. XIAO, W. M. LAMANNA et J. R. DAHN. « The Impact of Intentionally Added Water to the Electrolyte of Li-Ion Cells : II. Cells with Lithium Titanate Negative Electrodes ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 161.3 (2014), A247. DOI : 10.1149/2.024403jes.

- [132] D. GUY, B. LESTRIEZ et D. GUYOMARD. « New Composite Electrode Architecture and Improved Battery Performance from the Smart Use of Polymers and Their Properties ». In : *Advanced Materials* 16.6 (2004), p. 553. DOI : 10.1002/adma.200306075.
- [133] A.-M. DORTHE. « Les plans d'expériences ». Cours à l'École Nationale Supérieure de Chimie, Biologie et Physique de Bordeaux. 2010.
- [134] B. WAHDAME, D. CANDUSSO, X. FRANCOIS, F. HAREL, J. KAUFFMANN et G. COQUERY. « Design of experiment techniques for fuel cell characterisation and development ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 34.2 (2009), p. 967. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2008.10.066.
- [135] K. ZAGHIB, M. DONTIGNY, A. GUERFI, P. CHAREST, I. RODRIGUES, A. MAUGER et C. JULIEN. « Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications ». In : *Journal of Power Sources* 196.8 (2011), p. 3949. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2010.11.093.
- [136] K. SMITH, T. MARKEL et A. PESARAN. *PHEV Battery Trade-off Study and Standby Thermal Control*. 26th International Battery Seminar & Exhibit, Fort Lauderdale, Florida, USA. 2009.
- [137] A. JAISWAL, C. R. HORNE, O. CHANG, W. ZHANG, W. KONG, E. WANG, T. CHERN et M. M. DOEFF. « Nanoscale LiFePO_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for High Rate Li-Ion Batteries ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 156.12 (2009), A1041. DOI : 10.1149/1.3223987.
- [138] G. ZHANG, C. E. SHAFFER, C.-Y. WANG et C. D. RAHN. « Effects of Non-Uniform Current Distribution on Energy Density of Li-Ion Cells ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 160.11 (2013), A2299. DOI : 10.1149/2.061311jes.
- [139] P. SVENS, M. KJELL, C. TENGSTEDT, G. FLODBERG et G. LINDBERGH. « Li-Ion Pouch Cells for Vehicle Applications – Studies of Water Transmission and Packing Materials ». In : *Energies* 6.1 (2013), p. 400. DOI : 10.3390/en6010400.
- [140] N. TAKAMI, H. INAGAKI, Y. TATEBAYASHI, H. SARUWATARI, K. HONDA et S. EGUSA. « High-power and long-life lithium-ion batteries using lithium titanium oxide anode for automotive and stationary power applications ». In : *Journal of Power Sources* 244 (2013), p. 469. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2012.11.055.
- [141] É. PRADA. « Modélisation du vieillissement et optimisation de la durée de vie des batteries Li-ion de technologie LiFePO_4 -graphite suivant l'usage véhicule ». Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie (Paris), 2013.
- [142] I. BLOOM, S. A. JONES, E. G. POLZIN, V. S. BATTAGLIA, G. L. HENRIKSEN, C. G. MOTLOCH, R. B. WRIGHT, R. G. JUNGST, H. L. CASE et D. H. DOUGHTY. « Mechanisms of impedance rise in high-power, lithium-ion cells ». In : *Journal of Power Sources* 111.1 (2002), p. 152–159. DOI : 10.1016/S0378-7753(02)00302-6.

Bibliographie

- [143] R. B. WRIGHT, J. P. CHRISTOPHERSEN, C. G. MOTLOCH, J. R. BELT, C. D. HO, V. S. BATTAGLIA, J. A. BARNES, T. Q. DUONG et R. A. SUTULA. « Power fade and capacity fade resulting from cycle-life testing of Advanced Technology Development Program lithium-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 119 (2003), p. 865–869. DOI : 10.1016/S0378-7753(03)00190-3.
- [144] R. DEDRYVÈRE, D. FOIX, S. FRANGER, S. PATOUX, L. DANIEL et D. GONBEAU. « Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Lithium-Ion Battery ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 114.24 (2010), p. 10999. DOI : 10.1021/jp1026509.
- [145] S. MALMGREN, K. CIOSEK, R. LINDBLAD, S. PLOGMAKER, J. KÜHN, H. RENSMO, K. EDSTRÖM et M. HAHLIN. « Consequences of air exposure on the lithiated graphite SEI ». In : *Electrochimica Acta* 105 (2013), p. 83. DOI : 10.1016/j.electacta.2013.04.118.
- [146] D. ABRAHAM, J. KNUTH, D. DEES, I. BLOOM et J. CHRISTOPHERSEN. « Performance degradation of high-power lithium-ion cells—Electrochemistry of harvested electrodes ». In : *Journal of Power Sources* 170.2 (2007), p. 465. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2007.03.071.
- [147] H. SHIIBA, M. NAKAYAMA et M. NOGAMI. « Ionic conductivity of lithium in spinel-type $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ - $\text{LiMg}_{1/2}\text{Ti}_{3/2}\text{O}_4$ solid-solution system ». In : *Solid State Ionics* 181.21-22 (2010), p. 994. DOI : 10.1016/j.ssi.2010.06.003.
- [148] C. DELACOURT, J. RODRÍGUEZ-CARVAJAL, B. SCHMITT, J.-M. TARASCON et C. MASQUELIER. « Crystal chemistry of the olivine-type Li_xFePO_4 system ($0 \leq x \leq 1$) between 25 and 370°C ». In : *Solid State Sciences* 7 (2005), p. 1506–1516. DOI : 10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.019.
- [149] Y. FUJII, H. MIURA, N. SUZUKI, T. SHOJI et N. NAKAYAMA. « Structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ - $\text{LiMg}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ solid solutions ». In : *Solid State Ionics* 178.11-12 (2007), p. 849. DOI : 10.1016/j.ssi.2007.03.002.
- [150] Y. ORIKASA, T. MAEDA, Y. KOYAMA, H. MURAYAMA, K. FUKUDA, H. TANIDA, H. ARAI, E. MATSUBARA, Y. UCHIMOTO et Z. OGUMI. « Direct observation of a metastable crystal phase of Li_xFePO_4 under electrochemical phase transition. » In : *Journal of the American Chemical Society* 135.15 (2013), p. 5497–5500. DOI : 10.1021/ja312527x.
- [151] M. KATAYAMA, K. SUMIWAKA, R. MIYAHARA, H. YAMASHIGE, H. ARAI, Y. UCHIMOTO, T. OHTA, Y. INADA et Z. OGUMI. « Inhomogeneous Electrode Reaction of LiFePO_4 Cathode in Lithium Ion Battery As Studied by XAFS Imaging Technique ». In : *Journal of Power Sources* (2014). DOI : 10.1016/j.jpowsour.2014.03.066.
- [152] N. DUPRÉ, J.-F. MARTIN, D. GUYOMARD, A. YAMADA et R. KANNO. « Detection of surface layers using ^7Li MAS NMR ». In : *Journal of Materials Chemistry* 18.36 (2008), p. 4266. DOI : 10.1039/b807778a.

- [153] N. DUPRÉ, M. CUISINIER et D. GUYOMARD. « Electrode/electrolyte interface studies in lithium batteries using NMR ». In : *Interface Fall* (2011), p. 61–67.
- [154] M. CUISINIER. « Caractérisation et contrôle de l'interface électrode / électrolyte d'électrodes positives pour accumulateurs Li-ion ». Thèse de doct. Université de Nantes, 2012.
- [155] N. DUPRÉ, J. OLIVERI, J. DEGRYSE, J.-F. MARTIN et D. GUYOMARD. « Characterization of the surface of positive electrodes for Li-ion batteries using ^7Li MAS NMR ». In : *Ionics* 14.3 (2008), p. 203. DOI : 10.1007/s11581-007-0189-5.
- [156] M. C. TUCKER, M. M. DOEFF, T. J. RICHARDSON, R. FIÑONES, J. A. REIMER et E. J. CAIRNS. « ^7Li and ^{31}P Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance of LiFePO_4 -Type Materials ». In : *Electrochemical and Solid-State Letters* 5.5 (2002), A95. DOI : 10.1149/1.1464505.
- [157] B. M. MEYER, N. LEIFER, S. SAKAMOTO, S. G. GREENBAUM et C. P. GREY. « High Field Multinuclear NMR Investigation of the SEI Layer in Lithium Rechargeable Batteries ». In : *Electrochemical and Solid-State Letters* 8.3 (2005), A145. DOI : 10.1149/1.1854117.
- [158] N. DELPUECH, N. DUPRÉ, D. MAZOUZI, J. GAUBICHER, P. MOREAU, J. BRIDEL, D. GUYOMARD et B. LESTRIEZ. « Correlation between irreversible capacity and electrolyte solvents degradation probed by NMR in Si-based negative electrode of Li-ion cell ». In : *Electrochemistry Communications* 33 (2013), p. 72. DOI : 10.1016/j.elecom.2013.05.001.
- [159] J. JONES, M. ANOUTI, M. CAILLON-CARAVANIER, P. WILLMANN et D. LEMORDANT. « Thermodynamic of LiF dissolution in alkylcarbonates and some of their mixtures with water ». In : *Fluid Phase Equilibria* 285.1-2 (2009), p. 62. DOI : 10.1016/j.fluid.2009.07.020.
- [160] C. TÄUBERT, M. FLEISCHHAMMER, M. WOHLFAHRT-MEHRENS, U. WIETELMANN et T. BUHRMESTER. « LiBOB as Electrolyte Salt or Additive for Lithium-Ion Batteries Based on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /Graphite ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 157.6 (2010), A721. DOI : 10.1149/1.3374666.
- [161] L. HU, Z. ZHANG et K. AMINE. « Fluorinated electrolytes for Li-ion battery : An FEC-based electrolyte for high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite couple ». In : *Electrochemistry Communications* 35 (2013), p. 76. DOI : 10.1016/j.elecom.2013.08.009.
- [162] P. NICOLET et M. NICOLET. « Traitement statistique des données en chimie analytique ». Cours à la Faculté des Sciences et Techniques de Nantes, Licence de Chimie. 2012.

RÉSUMÉ

Vieillessement d'accumulateurs aux ions lithium : influence des conditions d'utilisation et scénarios de dégradation

Le vieillissement d'accumulateurs aux ions lithium a été étudié en usage en véhicule électrique. Alors que les sollicitations du système de propulsion sont irrégulières et erratiques, au laboratoire, les matériaux d'électrode candidats sont habituellement testés lors de cycles de charge-décharge à courant constant. Ce travail s'est donc donné pour but d'examiner l'incidence du type de sollicitations sur les matériaux pour accumulateur. Un cadre technique et analytique rigoureux a été appliqué pour la fabrication des cellules, l'application des sollicitations et la mesure des performances. Cela a permis d'analyser de façon critique les résultats de vieillissement par des outils statistiques. L'évolution des performances durant le vieillissement a été diagnostiquée au moyen d'analyses spectroscopiques, microscopiques et électrochimiques complémentaires et à la lumière des mécanismes de dégradations publiés.

Mots-clés : accumulateur aux ions lithium, vieillissement, matériaux, plan d'expériences, véhicule électrique

ABSTRACT

Aging of Li-ion batteries: influence of use conditions and degradation scenarios

The aging of Li-ion batteries for electric vehicle was studied. Although the power demand profile is uneven and complex, the candidate electrode materials are tested in the laboratory under constant-current conditions. This work targeted to analyze the effect of use conditions on battery materials. A rigorous technical and analytical frame was used for manufacturing and aging the cells and measuring their performance. This was the key to objectively analyze the results of aging using statistical tools. The evolution of performance in aging was diagnosed using complementary spectroscopic, microscopic and electrochemical analyses and in the light of the published degradation mechanisms.

Keywords: Li-ion battery, aging, materials, design of experiments, electric vehicle