

Étude *operando* de batteries au lithium

Guy Ouvrard

Résumé

Les batteries au lithium sont le siège de processus d'oxydoréduction et de transformations structurales qui conditionnent leurs performances en termes d'énergie, de capacité, réversibilité et durée de vie. De nombreuses méthodes de caractérisation sont utilisées pour expliquer ce comportement. La plupart d'entre elles sont mises en œuvre après le retour à l'équilibre de la batterie, voire l'extraction complète du matériau. Cet article montre comment les hautes performances des sources de rayonnement synchrotron permettent de réaliser une telle caractérisation pendant le fonctionnement de la batterie, en utilisant la diffraction et l'absorption des rayons X. Il est alors possible de relier directement les caractéristiques structurales et électroniques de l'électrode étudiée et ses performances électrochimiques.

Mots-clés

Lithium, batteries, rayonnement synchrotron, rayons X, diffraction, absorption.

Abstract

Operando study of lithium batteries

Lithium battery materials evidence redox processes and structural changes directly related to the electrochemical performances: energy, capacity, reversibility and life time. Many characterization techniques are used in order to explain the general behaviour. Most of them are only operating after equilibrium of the battery, and even after withdrawal of the material under study. This paper shows how the high performances of synchrotron sources allow the materials characterization during the functioning of the battery, in using X-ray diffraction and absorption. In doing so, it is possible to directly correlate the structural and electronic characteristics of an electrode and its electrochemical performances.

Keywords

Lithium, batteries, synchrotron radiation, X-rays, diffraction, absorption.

Stockage de l'énergie et batteries au lithium

La question du stockage de l'énergie électrique est l'objet d'une intense activité économique et scientifique pour répondre à la problématique planétaire de la croissance de la demande énergétique, de la diversification des sources d'énergie et des changements dans les modes de transport individuels. De par le monde, des milliers de chercheurs s'activent pour trouver les batteries qui permettront de stocker le plus d'énergie possible, à de faibles coûts et dans des conditions de sécurité optimales. Les travaux de recherche les plus nombreux dans ce domaine portent actuellement sur les batteries au lithium.

Les batteries lithium-ion sont constituées de deux électrodes séparées par un électrolyte contenant des ions lithium (*figure 1*). Ces électrodes contiennent des matériaux capables d'insérer de façon réversible des atomes de lithium, à savoir les ions Li^+ qui circulent à travers l'électrolyte et les électrons qui empruntent le circuit électrique externe. Ces matériaux, représentés sur la *figure 1* par le graphite à l'électrode négative et LiFePO_4 à l'électrode positive, constituent ce que l'on appelle la matière active des électrodes. Ces matériaux d'électrodes sont donc des centres d'oxydation et de réduction qui acceptent, au cours du fonctionnement de la batterie, des quantités variables d'électrons et d'ions lithium. De ce fait, ils sont continuellement l'objet de changements structuraux et électroniques qui conditionnent directement les performances intrinsèques de ces matériaux en termes de capacité électrique, de potentiel, de cyclabilité et de

stabilité. Comme le montre la *figure 1*, la structure d'une électrode est complexe puisqu'elle doit assurer tout à la fois la conduction des électrons du collecteur de courant vers les particules de matière active *via* un réseau conducteur percolant, et la migration des ions lithium de l'électrolyte vers ces mêmes particules à travers la porosité de l'électrode. Dans le cas de la décharge de la batterie représentée sur la *figure 1*,

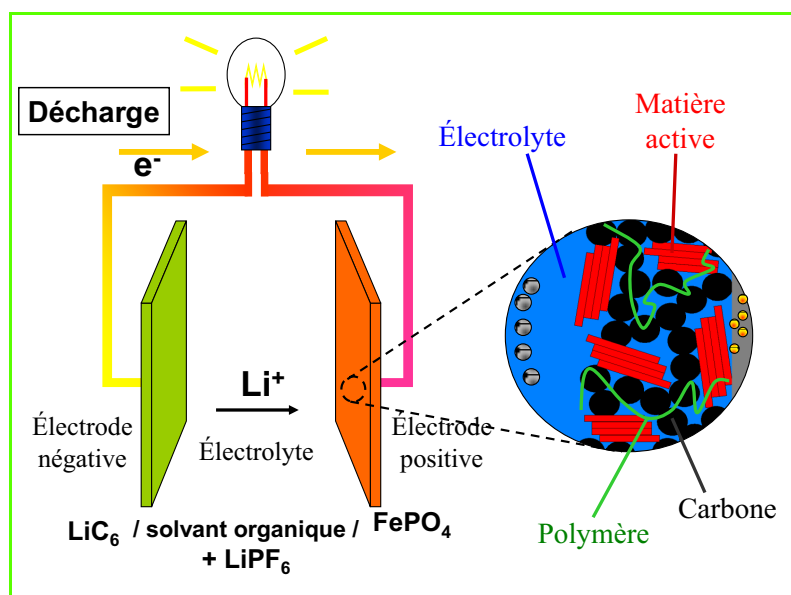


Figure 1 - Schéma de fonctionnement d'une batterie au lithium.

La partie de droite met en évidence la structure composite des électrodes qui doit assurer à la fois une excellente diffusion des électrons et des ions lithium jusqu'à la matière active.

les espèces chargées circulent de l'électrode négative vers l'électrode positive ; cette dernière est donc l'objet d'un processus de réduction et doit accepter structurellement des atomes de lithium supplémentaires.

De très nombreux travaux ont été menés afin de déterminer, aussi précisément que possible, les modifications structurales et électroniques des matériaux au cours du cyclage de la batterie, en charge ou en décharge. Parmi les méthodes utilisées, on trouve des méthodes structurales telles que la diffraction des rayons X (DRX) ou des neutrons et la microscopie électronique à transmission (MET), et des méthodes spectroscopiques comme l'infrarouge, le Raman, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), le Mössbauer et la RMN. Parmi les spectroscopies, la spectroscopie d'absorption X (XAS) tient une place à part, à la fois parce qu'elle permet, en fonction de la partie du spectre étudiée, de caractériser les états électroniques (XANES) ou la structure du matériau à l'échelle locale (EXAFS) et parce qu'elle nécessite l'utilisation du rayonnement synchrotron.

Observation des électrodes en fonctionnement

À ce jour, la quasi-totalité des expériences mentionnées ci-dessus sont réalisées sur des batteries à l'arrêt, donc à l'équilibre, voire sur des matériaux qui ont été extraits des batteries après leur cyclage. Cette approche est explicitée sur la *figure 2* qui représente la courbe de cyclage d'une batterie Li/FePO₄. Le comportement réel de la batterie est représenté par les courbes du potentiel en fonction de la teneur en lithium. Le point bleu correspond au comportement à un moment donné du cyclage alors que le point vert représente l'état de la batterie après qu'elle ait été mise hors circuit et rendue inopérante. Cette situation provient de la grande difficulté ou de l'incapacité des techniques ci-dessus à s'appliquer à des batteries (expériences sous ultravide ou en milieu contraint) ou à pouvoir suivre en temps réel les modifications induites par le cyclage (*figure 2*). Il existe donc très peu de résultats permettant de coupler directement les performances électrochimiques de la batterie en fonctionnement et la nature structurale et électronique de la matière active.

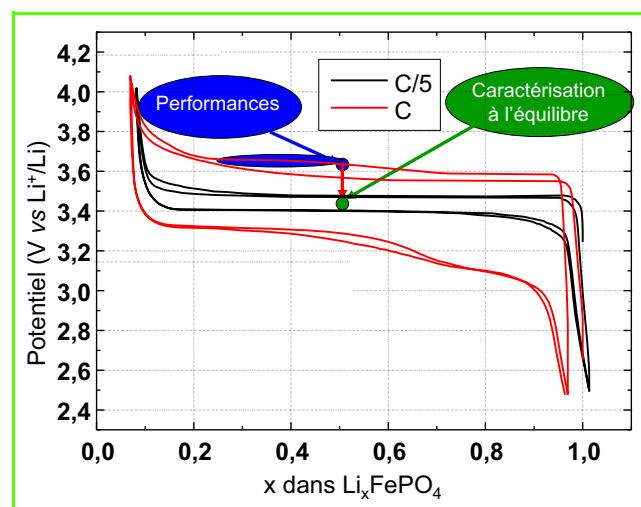


Figure 2 - Courbe de cyclage électrochimique d'une batterie Li/LiFePO₄ à deux vitesses différentes (1 h et 5 h).

Le point vert correspond à l'état d'équilibre de la batterie où la plupart des caractérisations sont effectuées, alors que le point bleu correspond à son état de fonctionnement. L'ellipse bleue montre l'évolution de composition en 15 min.

Pour combler cette lacune, un projet soutenu par l'ANR a été initié en 2007 afin de caractériser les matériaux d'électrode pendant le fonctionnement de la batterie par les méthodes de diffraction et d'absorption des rayons X (DRX et XAS), en utilisant le haut flux de rayons X délivré par la source de rayonnement synchrotron SOLEIL. Ces techniques ont déjà démontré leur capacité à analyser les changements structuraux et les transferts de charge apparaissant au sein du matériau, en fonction de la teneur en lithium. Nous avons ainsi pu examiner précisément le comportement des matériaux pendant le fonctionnement de la batterie (expériences *operando*) et particulièrement celui du matériau d'électrode positive LiFePO₄, considéré actuellement comme l'un des matériaux les plus prometteurs pour les électrodes positives de batteries au lithium. Ce matériau est connu pour fonctionner majoritairement selon un système biphasé entre LiFePO₄ et FePO₄.

La diffraction des rayons X est connue depuis presque un siècle pour sa capacité à déterminer avec précision la structure atomique à longue distance des composés cristallisés. Depuis une trentaine d'années, la spectroscopie d'absorption X a prouvé ses capacités à caractériser également la structure des composés, mais cette fois-ci à courte distance. L'EXAFS permet en effet de déterminer les coordinences et les distances interatomiques pour un atome donné à des distances inférieures à 5 Å. Ces courtes distances et son caractère spécifique en font une technique structurale très complémentaire de la DRX. La partie du spectre d'absorption X près du seuil d'absorption peut être vue comme une photographie des états vides de la structure électronique du matériau. En particulier, il a été très tôt remarqué que la position du seuil d'absorption est en lien étroit avec le degré d'oxydation de l'élément étudié [1].

Pour se développer, la XAS a eu besoin de la création et de l'expansion de sources de rayonnement synchrotron, ce qui explique son apparition relativement récente. De plus, la très grande brillance de ces sources actuelles, au moins 10⁸ fois plus intenses qu'une source de rayons X de laboratoire, autorise la collection de données expérimentales dans des temps très courts et ouvre donc l'accès à des expériences résolues temporellement. Enfin, l'environnement expérimental peu contraignant autorise le développement et l'ajustement de dispositifs expérimentaux complexes.

La première étape de notre étude a consisté à mettre au point une cellule électrochimique permettant la collection de données de diffraction et d'absorption en réflexion et en transmission. Cette cellule devait bien évidemment, comme toute batterie au lithium, être totalement étanche à l'air et à l'humidité et reproduire très fidèlement le comportement électrochimique des matériaux étudiés. La cellule ainsi conçue dérive des cellules de laboratoire de type Swagelok. Elle est constituée d'un piston creux permettant les expériences en transmission [2] et l'étanchéité est assurée par des joints toriques et des fenêtres de béryllium (*figure 3*). Elle reproduit très exactement les courbes électrochimiques obtenues dans la littérature pour différents composés, quel que soit le régime de cyclage. L'un des intérêts majeurs du dispositif expérimental reste qu'il fournit, si le comportement électrochimique de la batterie devenait anormal, la signature corrélative du comportement du matériau.

En abordant la question du fonctionnement réel d'un matériau de batterie vis-à-vis de quantités variables d'électrons et d'ions lithium au sein d'une électrode, nous introduisons la notion de diffusion de ces espèces, donc de possibles hétérogénéités au sein de l'électrode, et du



Figure 3 - La cellule électrochimique permet des mesures *operando* par transmission et réflexion des rayons X.

comportement des matériaux en dehors de l'état d'équilibre et au cours des processus de polarisation et de relaxation. Il est donc important de pouvoir étudier les batteries à plusieurs échelles de temps et d'espace. Pour ce qui concerne la diffraction, cette variabilité des paramètres n'a pas été mise en œuvre. Nous avons seulement utilisé la bonne résolution temporelle qui nous a permis de collecter un diagramme de diffraction en trois secondes sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL [3]. Par contre pour l'absorption, en utilisant trois lignes de lumière différentes de SOLEIL, nous avons pu accéder à des résolutions temporelles et spatiales différentes. Pour ce qui concerne la résolution temporelle, les lignes SAMBA, en mode QuickXAS, et ODE, ligne de XAS dispersif, autorisent des temps de collection de données de 100 ms à 1 s, la ligne LUCIA n'étant pas prévue pour des expériences résolues en temps. Cependant pour cette dernière, des expériences à énergie fixe (voir plus loin) ont permis de collecter des données toutes les secondes. La résolution spatiale est très variable puisque les tailles de spots utilisés ont été respectivement de $3\,000 \times 200 \mu\text{m}^2$ sur SAMBA, de $30 \times 50 \mu\text{m}^2$ sur ODE et de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ sur LUCIA.

Le vrai comportement du matériau

La signature électrochimique du biphasage entre LiFePO_4 et FePO_4 est un large plateau de potentiel (figure 2), les variations extrêmes pouvant correspondre à des domaines de solutions solides plus ou moins étendus. Les mesures de diffraction des rayons X sur la ligne CRISTAL (figure 4) conduites à un régime de cyclage de C/2 (un lithium par mole extrait ou introduit en 2 h) confirment ce biphasage avec la présence de deux systèmes de raies bien identifiés [2]. Il est cependant tout à fait clair (figure 5a) que l'apparition des raies de FePO_4 lors de la charge se produit avec retard par rapport à la quantité de lithium extrait électrochimiquement, puisque pour la composition globale $\text{Li}_{0,5}\text{FePO}_4$, on attendrait des quantités identiques des deux phases LiFePO_4 et FePO_4 , alors que sur le diagramme, la phase initiale LiFePO_4 est nettement majoritaire. Ce retard est quantifié sur la figure 5b, par comparaison avec les intensités attendues. L'importance de ce retard est d'autant plus marquée que le régime est élevé.

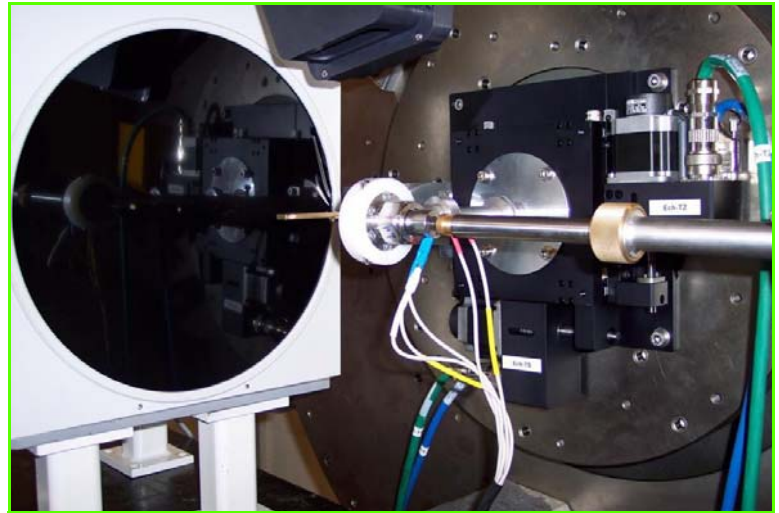


Figure 4 - Expérience *operando* de diffraction X sur la ligne CRISTAL.

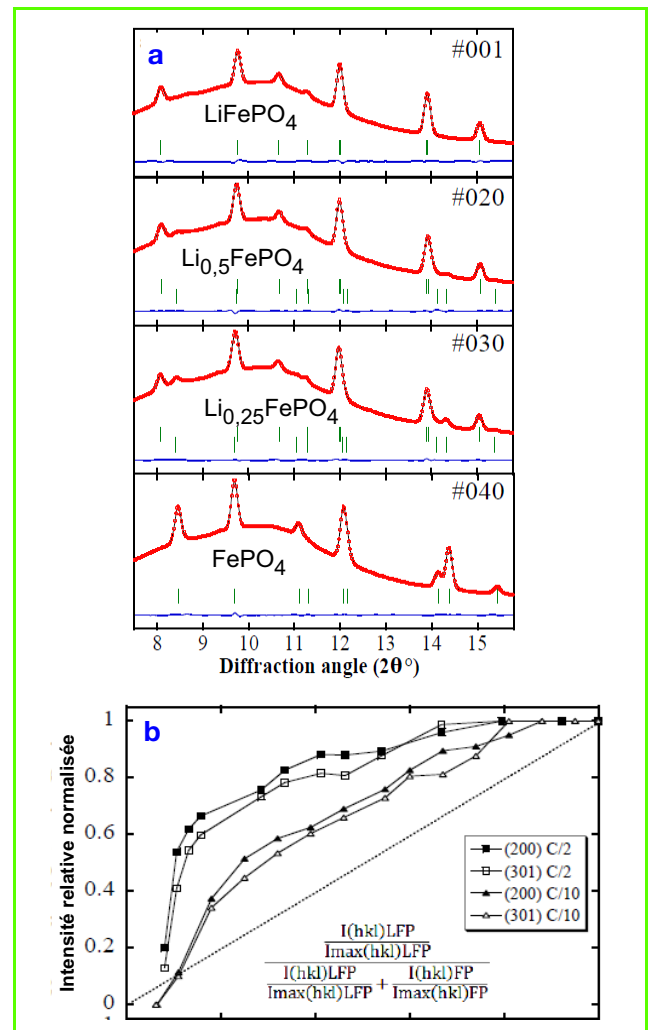


Figure 5 - a) Évolution du diagramme de diffraction X de Li_xFePO_4 pendant une charge à C/2 (en 2 h). b) Variation de l'intensité relative de certains pics de diffraction. La ligne en pointillés représente l'évolution attendue en l'absence de retard.

Puisque la composition globale de l'électrode est connue électrochimiquement, ce retard apparent peut s'expliquer soit par la formation d'une ou plusieurs phases non détectées en DRX en raison de leur caractère amorphe, soit parce que

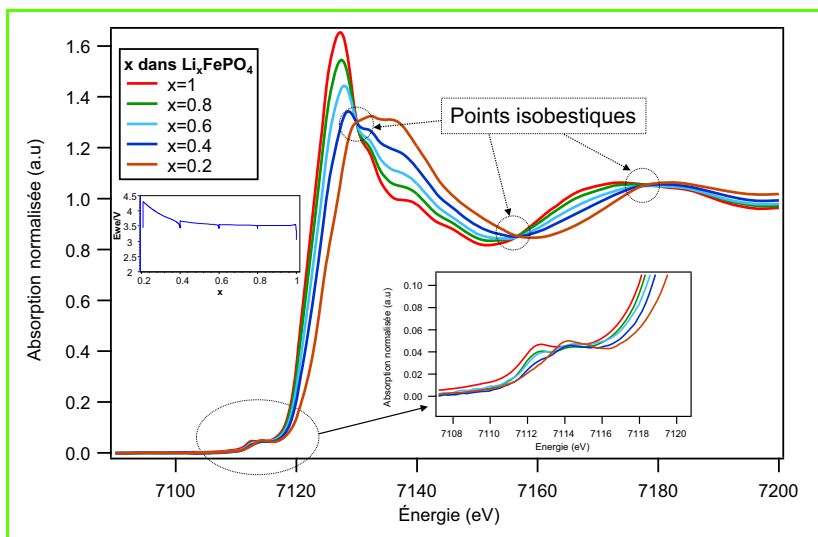


Figure 6 - Évolution des spectres d'absorption X de Li_xFePO_4 au seuil K du fer en fonction de x .

Les points isobestiques sont la signature d'un processus biphasé.

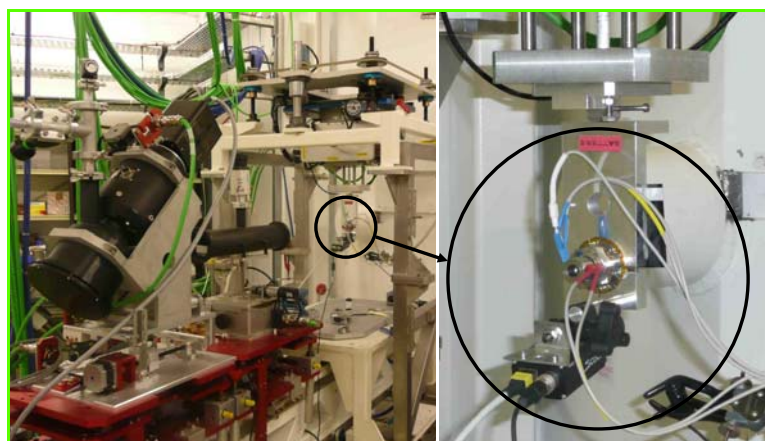


Figure 7 - Expérience *operando* d'absorption X en mode dispersif sur la ligne ODE.

d'autres portions de l'électrode se trouvent en avance, c'est-à-dire plus chargées et pauvres en lithium que la moyenne de l'électrode. La première hypothèse est exclue par le fait que la formation de FePO_4 se produit corrélativement à la disparition de LiFePO_4 [2]. Nous nous trouverions donc en présence d'une forte hétérogénéité de l'électrode.

Afin de tester cette hétérogénéité, nous avons réalisé des expériences d'absorption X sur la ligne SAMBA. La variation du signal de XANES est très significative et la présence de points isobestiques confirme le caractère biphasé du système électrochimique (figure 6). Chaque spectre peut donc être analysé comme la combinaison linéaire des spectres de FePO_4 et LiFePO_4 , et les coefficients de la combinaison linéaire correspondent aux proportions de chacune des phases. Une expérience dynamique a été réalisée au régime de 2C (charge en 30 min) sur la ligne ODE (figure 7). À partir de chacun des spectres enregistrés, dont la variation est représentée sur la figure 8a, on peut calculer une combinaison linéaire des spectres de FePO_4 et LiFePO_4 comme le montre la figure 8b pour la composition globale de l'électrode $\text{Li}_{0,36}\text{FePO}_4$. Pour cette composition, la combinaison linéaire correspond à une composition réelle de la zone analysée de 60 % de LiFePO_4 et 40 % de FePO_4 , au lieu des 36 % de LiFePO_4 attendus. On confirme donc le retard précédemment observé en DRX (figure 8c) avec une zone d'électrode observée environ mille fois plus petite. Une analyse spatiale de la fraction d'électrode observable en transmission montre que ce retard n'est pas uniforme.

L'hétérogénéité spatiale des deux espèces a été confirmée par une analyse de la répartition de Fe^{II} et de Fe^{III} sur la ligne LUCIA, spécialement conçue pour réaliser des cartographies. On a pu remarquer sur la figure 6 la grande différence de forme et de position des spectres du Fe^{II} dans LiFePO_4 et du Fe^{III} dans FePO_4 . Ici, la collecte des spectres complets n'est pas indispensable et nous avons uniquement besoin d'une signature du degré d'oxydation moyen en chaque point. Puisque les spectres expérimentaux sont, à toutes les énergies, la même combinaison linéaire des spectres des compositions extrêmes, il suffit de mesurer la variation de l'intensité de l'absorption à une énergie fixe. Nous l'avons choisie au maximum d'absorption pour LiFePO_4 (voir figure 6). Cette intensité a été normalisée par l'absorption initiale afin de tenir compte de la densité d'atomes de fer en chaque point de la mesure. Une telle mesure à énergie fixe ne prend que quelques secondes au lieu d'une dizaine de minutes pour un spectre complet. Nous avons ainsi pu réaliser une cartographie, de plus de 300 points, de la répartition du fer dans ses états oxydés et réduits lorsque la batterie est au repos et une évolution de cette répartition sur une petite portion de cette surface (18 points) pendant le fonctionnement de la batterie en cyclage.

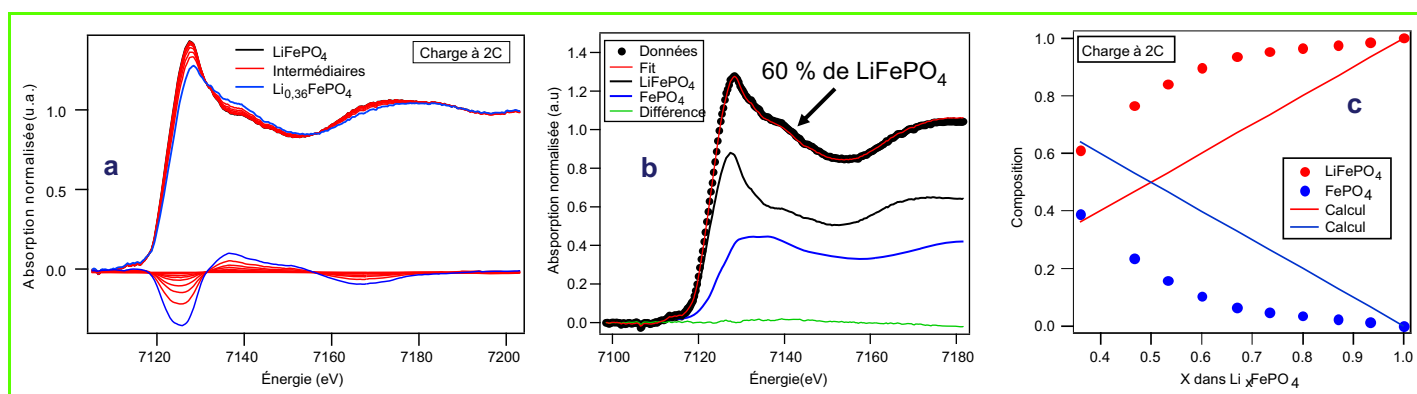


Figure 8 - a) Évolution des spectres d'absorption X de Li_xFePO_4 pendant une charge à 2C (en 30 minutes). b) Modélisation du signal de la composition $\text{Li}_{0,36}\text{FePO}_4$ comme une combinaison linéaire des spectres de LiFePO_4 et FePO_4 . c) Variations des proportions des deux phases. Les lignes en pointillés représentent l'évolution attendue en l'absence de retard.

L'hétérogénéité de fonctionnement d'une telle électrode est illustrée sur la *figure 9*. Selon le code de couleur variant du rouge pour du Fe^{II} pur dans LiFePO₄ au violet pour Fe^{III} dans FePO₄, on note à la fois un retard de transformation et une forte hétérogénéité. Ainsi, pour la composition Li_{0,5}FePO₄, on devrait observer une couleur uniformément verte dans le cas d'un comportement homogène, alors qu'une majorité de zones rouges et jaunes sont observées, signatures d'un retard important, à côté de quelques points bleus correspondant à des zones en avance de transformation.

Le modèle du matériau d'électrode issu de nos résultats

L'ensemble des résultats obtenus démontre que la réalité du comportement d'une électrode de batterie, d'un point de vue structural et électronique, est assez loin de l'idéalité. Si cette conclusion n'est pas totalement surprenante au vu de la complexité de la structure composite des électrodes, elle bouscule les raisonnements classiques basés sur une complète homogénéité des systèmes. De nombreux paramètres ont pu être pris en compte, dont certains permettent de corréler comportement électrochimique et hétérogénéité : vitesse de cyclage, taille des particules de matière active, pression sur les électrodes, préparation des électrodes. Ce dernier point semble tout à fait déterminant et corrobore des mesures électrochimiques qui démontrent que les meilleures performances résultent d'un bon compromis sur la nature et les proportions des phases rentrant dans la formulation d'une électrode composite. Il est essentiel pour les développements industriels qui visent à l'optimisation de la formulation pour une matière active donnée et un procédé de mise en forme préalablement choisi.

Conclusion et perspectives

L'objectif initial de ces travaux était de démontrer les potentialités du rayonnement synchrotron pour la caractérisation des matériaux de batteries au cours du fonctionnement (mode *operando*). Les résultats obtenus dépassent les espérances, notamment grâce à la résolution spatiale des expériences. Les expériences de DRX et XAS, par leur facilité de mise en œuvre, semblent d'excellentes méthodes pour caractériser les électrodes, au moins à l'échelle de quelques microns pertinente pour les composites. On peut envisager des développements dans plusieurs directions. La première consistera à examiner le comportement d'autres matériaux d'électrode. Ensuite, il est tout à fait envisageable de tester systématiquement au synchrotron les très nombreuses combinaisons possibles des paramètres qui rentrent dans l'élaboration des électrodes, et de corréler précisément hétérogénéité et performances électrochimiques. On peut alors, de façon quasi exhaustive, corréler le fonctionnement, bon ou mauvais, d'une électrode de batterie à tous les paramètres

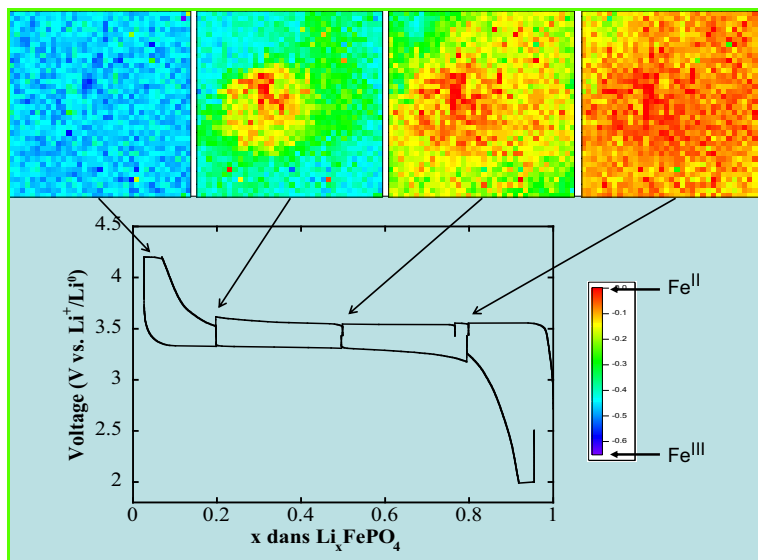


Figure 9 - Cartographie du degré d'oxydation moyen du fer dans une électrode Li_xFePO₄.

Chaque pixel fait 200 μm de côté, la taille réelle du faisceau étant de 7 x 7 μm².

de sa fabrication, en dépassant la seule caractérisation *post mortem* qui ne permet que son « autopsie ». Enfin, peut-on imaginer l'époque où des échantillons tests puis des éléments de production industriels seront examinés au rayonnement synchrotron, avant d'arriver dans nos ordinateurs portables ou nos voitures électriques ?

Ces résultats sont le fruit d'une collaboration entre l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), le Laboratoire de Réactivité et de Chimie du Solide (LRCS) d'Amiens et le synchrotron SOLEIL. Les travaux sont soutenus financièrement par l'ANR Stock-E dans le cadre du projet PULSSE. L'auteur remercie les principaux acteurs de cette collaboration : M. Zerrouki, P. Soudan et B. Lestriez de l'IMN, J.B. Leriche, S. Hamelet, C. Masquelier, M. Morcrette et J. Shu du LRCS, et S. Belin, A.M. Flank, E. Elkaim et F. Baudalet de SOLEIL.

Références

- [1] Rossignol C., Ouvrard G., Baudrin E., X-ray absorption spectroscopy study of the structural and electronic changes upon cycling of LiNiVO₄ as battery electrode, *Journal of the Electrochemical Society*, **2001**, *148*, p. A869.
- [2] Leriche J.B., Hamelet S., Shu J., Morcrette M., Masquelier C., Ouvrard G., Zerrouki M., Soudan P., Belin S., Elkaim E., Baudalet F., An electrochemical cell for *operando* study of lithium batteries using synchrotron radiation, *Journal of The Electrochemical Society*, **2010**, *157*(5), p. A606.
- [3] www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere



Guy Ouvrard

est professeur Université de Nantes*.

* Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN),
2 rue de la Houssinière, BP 32229, F-44322
Nantes Cedex 3.
Courriel : guy.ouvrard@cnsr-immn.fr



Société Chimique de France



La SCF sur Facebook, vous aimez ?

Parlez-en autour de vous,
et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

• www.facebook.com/pages/Soci%C3%A9t%C3%A9-Chimique-de-France/114534205270205