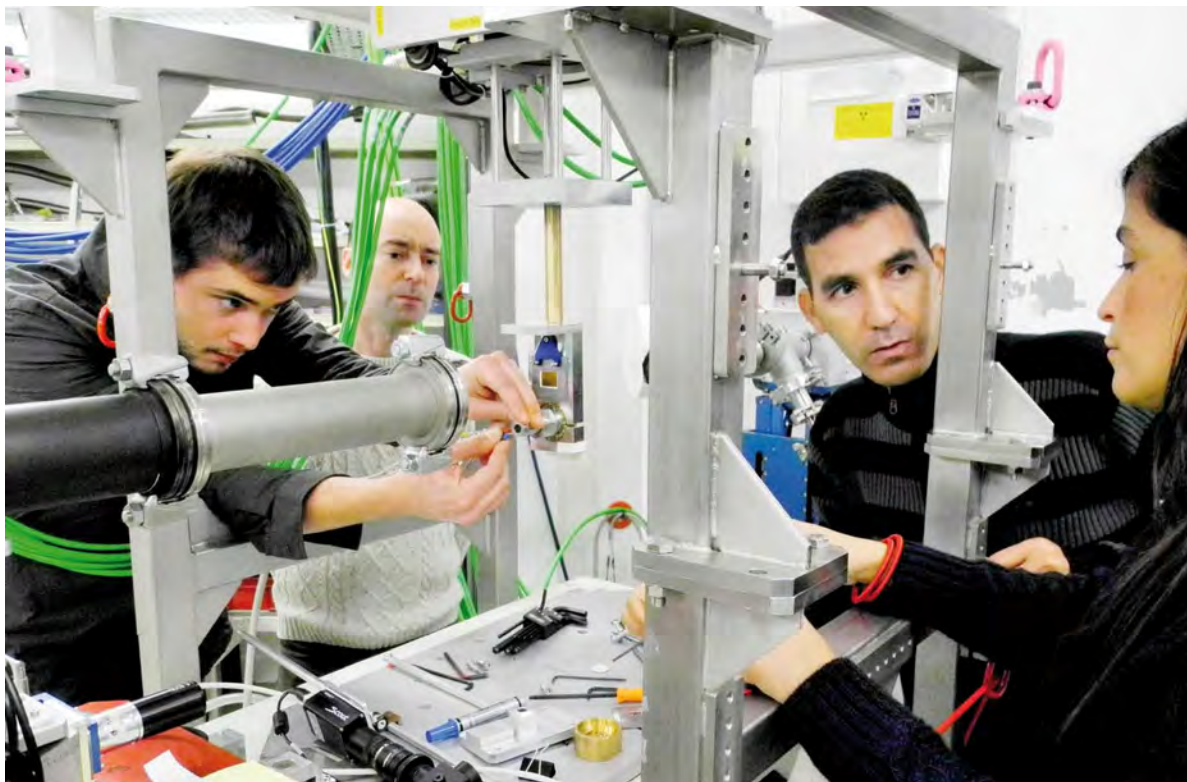


ÉNERGIE

Plongée au cœur des batteries au lithium

La question du stockage de l'énergie électrique est l'objet d'une intense activité de recherche 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. Une problématique qui rassemble notamment les chercheurs de quatre lignes de lumière de SOLEIL, l'Institut des Matériaux de Nantes et le Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides d'Amiens.



Mise en place de la cellule électrochimique sur la ligne ODE, par (de gauche à droite) : Stéphane Hamelet (Amiens), Patrick Soudan et Miloud Zerrouki (Nantes) et Stéphanie Belin (ligne SAMBA).»

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 (voir Rayon de SOLEIL n°16, page 14).

A l'arrêt ou « *operando* »

Des quantités considérables de travaux ont été menées afin de déterminer, aussi précisément que possible, les modifications structurales et électroniques des matériaux au cours du cyclage de la batterie lithium-ion, en charge ou en décharge. Parmi les méthodes utilisées on trouve des méthodes structurales, telles que la diffraction des rayons X ou des neutrons, et la microscopie électronique à transmission, des méthodes spec-

troscopiques, comme la spectroscopie infrarouge, le Raman, la spectroscopie de photoémission d'électrons, le Mössbauer, 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 étudié, 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.

Figure 2 : mesures de diffraction X réalisées sur CRISTAL au régime de cyclage C/2 sur le système $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$. Les compositions affichées correspondent à la composition moyenne de l'électrode.

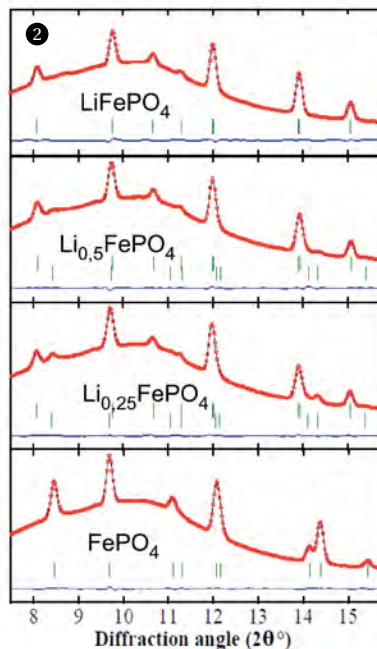


Figure 1 : la cellule électrochimique conçue pour les expériences operando

A 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. Il existe très peu de résultats permettant de coupler directement les performances électrochimiques de la batterie en fonctionnement et l'état structural et électronique de la matière active.

Pour combler cette lacune un projet a été initié en 2007, visant à caractériser les matériaux d'électrode pendant le fonctionnement de la batterie, par les méthodes de diffraction et d'absorption des rayons X, en utilisant le haut flux de photons X délivré par 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.

Le comportement des matériaux a ainsi pu être examiné précisément pendant le fonctionnement de la batterie (expériences *operando*) et particulièrement celui du matériau d'électrode positive LiFePO_4 , 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 LiFePO_4 et FePO_4 .

Une batterie « transparente »

La première étape de l'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, 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 est constituée d'un piston creux permettant les expériences en transmission. L'étanchéité est assurée par des joints toriques et des fenêtres de béryllium (Figure 1). Elle reproduit très exactement les courbes électrochimiques obtenues dans la littérature pour différents composés, quel que soit le régime de cyclage C/n*. 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.

Complémentarité des lignes de SOLEIL

Aborder 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 nécessite d'introduire la notion de diffusion de ces espèces, donc de possibles hétérogénéités au sein de l'électrode, et du 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, ce que permettent les différentes lignes de lumière impliquées dans ce projet.

Le système étudié possède un comportement électrochimique biphasé – les deux phases en question étant donc LiFePO_4 et FePO_4 – mis en évidence par des expériences de cyclage galvanostatique.

Sur CRISTAL, les mesures de diffraction X conduites à un régime de cyclage de C/2 ont permis de confirmer ce biphasage avec la présence de deux systèmes de raies bien identifiés. Il est cependant tout à fait clair (figure 2) 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 $\text{Li}_{0,5}\text{FePO}_4$ de l'électrode, 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.

L'importance de ce retard est d'autant plus marquée que le régime est élevé. 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 diffraction en raison de leur caractère amorphe, soit parce que 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 . La seule explication est alors une forte hétérogénéité de l'électrode.

Figure 3 : Exemple de combinaison linéaire calculée pour une composition moyenne $\text{Li}_{0,36}\text{FePO}_4$ à partir des spectres de FePO_4 . Spectres enregistrés au régime 2C sur ODE en XAS dispersif.

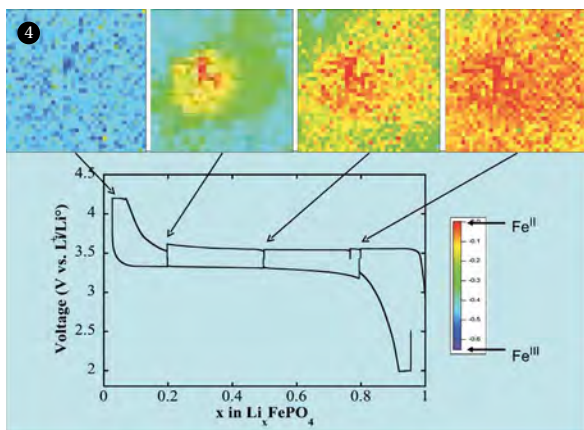
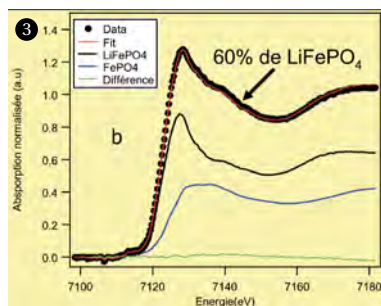


Figure 4 : Cartographie de la répartition du fer oxydé / réduit réalisée sur une surface d'électrode de $0,7 \times 0,7 \text{ cm}^2$, en 35×35 points espacés de $200 \mu\text{m}$. Conditions de mesure : charge à 1C, après relaxation de 15 min, pour les compositions moyennes en Li indiquées par les flèches. Mesures effectuées sur LUCIA.

Quand l'absorption confirme la diffraction

Afin de tester cette hétérogénéité, des expériences d'absorption X ont été réalisées sur SAMBA. Une électrode a été chargée jusqu'à la composition $\text{Li}_{0,5}\text{FePO}_4$, puis a été placée dans un porte échantillon étanche à l'air et permettant d'accéder à toute l'électrode, de façon à pouvoir enregistrer des spectres XANES sur des portions de l'électrode se trouvant sur les bords de la cellule électrochimique.

Le caractère biphasé du système électrochimique a bien été confirmé par ces mesures (présence de points isobestiques), chaque spectre étant la combinaison linéaire des spectres de FePO_4 et LiFePO_4 . Mais, information supplémentaire : on observe que certains spectres sont en retard ou en avance par rapport à la composition moyenne $\text{Li}_{0,5}\text{FePO}_4$, illustrant parfaitement l'hétérogénéité du système.

Une expérience d'absorption X dynamique a ensuite été réalisée au régime de 2C sur la ligne ODE. Une combinaison linéaire des spectres de FePO_4 et LiFePO_4 a été calculée à partir de chacun des spectres enre-

gistrés. Par exemple (figure 3) dans le cas de $\text{Li}_{0,36}\text{FePO}_4$, la combinaison linéaire donne une composition réelle de la zone analysée de 60 % de LiFePO_4 et 40 % FePO_4 , au lieu des 36 % de LiFePO_4 attendus. Le retard précédemment observé par diffraction est donc confirmé, et cette fois avec une surface d'électrode observée environ 1000 fois plus petite.

Or ce retard n'est pas spatialement uniforme, comme l'a montré la cartographie de la répartition de Fe^{II} et de Fe^{III} dans la fraction d'électrode observable en transmission. Effectuée sur la ligne LUCIA, grâce à un faisceau de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$, cette analyse est très précise : la signature du degré d'oxydation moyen a pu être analysée en chaque point de l'échantillon. Les mesures – qui ne prennent chacune que quelques secondes – ont été réalisées au maximum du seuil d'absorption pour LiFePO_4 . Au final, les chercheurs ont obtenu une cartographie de presque 1300 points de la répartition du fer dans ses états oxydés et réduits lorsque la batterie est au repos, ainsi que l'évolution de cette répartition sur une petite portion de cette surface pendant le fonctionnement de la batterie en cyclage (figure 4).

Ces résultats illustrent donc encore l'hétérogénéité de fonctionnement de l'électrode.

Une hétérogénéité inattendue

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 d'un comportement idéal. 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 compro-

mis sur la nature et les proportions des phases rentrant dans la formulation d'une électrode composite. Un point 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.

L'objectif initial de ces travaux était de démontrer les potentialités du rayonnement synchrotron pour la caractérisation des matériaux de batteries en mode *operando*. Les résultats obtenus dépassent les espérances, notamment grâce à la résolution spatiale des analyses. Les expériences de diffraction et absorption X, 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.

Des développements sont envisageables dans plusieurs directions. La première consistera à examiner le comportement d'autres matériaux d'électrode. Ensuite, il est tout à fait concevable de tester systématiquement sur synchrotron les très nombreuses combinaisons possibles des paramètres qui rentrent dans l'élaboration des électrodes et de corréler précisément hétérogénéité et performances électrochimiques. 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 ?

* régime de cyclage C/n : conditions (intensité du courant) appliquées pour effectuer la charge complète de la batterie en n heure(s). Dans le cas de 1C, pour LiFePO_4 , 100 % des ions Li^+ ont migré vers l'électrode positive en 1 heure – en 2 heures pour C/2, en 30 minutes pour 2C.

Recherches financées par l'ANR Stock-E dans le cadre du projet PULSSE

→ **Contacts :**
Guy.Ouvrard@cnsr-imn.fr;
stephanie.belin@synchrotron-soleil.fr

Références : Rossignol C. et al., J. Electrochem. Soc., 148 A869-877 (2001)
Leriche J. B. et al., J. Electrochem. Soc., 157 (5) A606-A610 (2010)