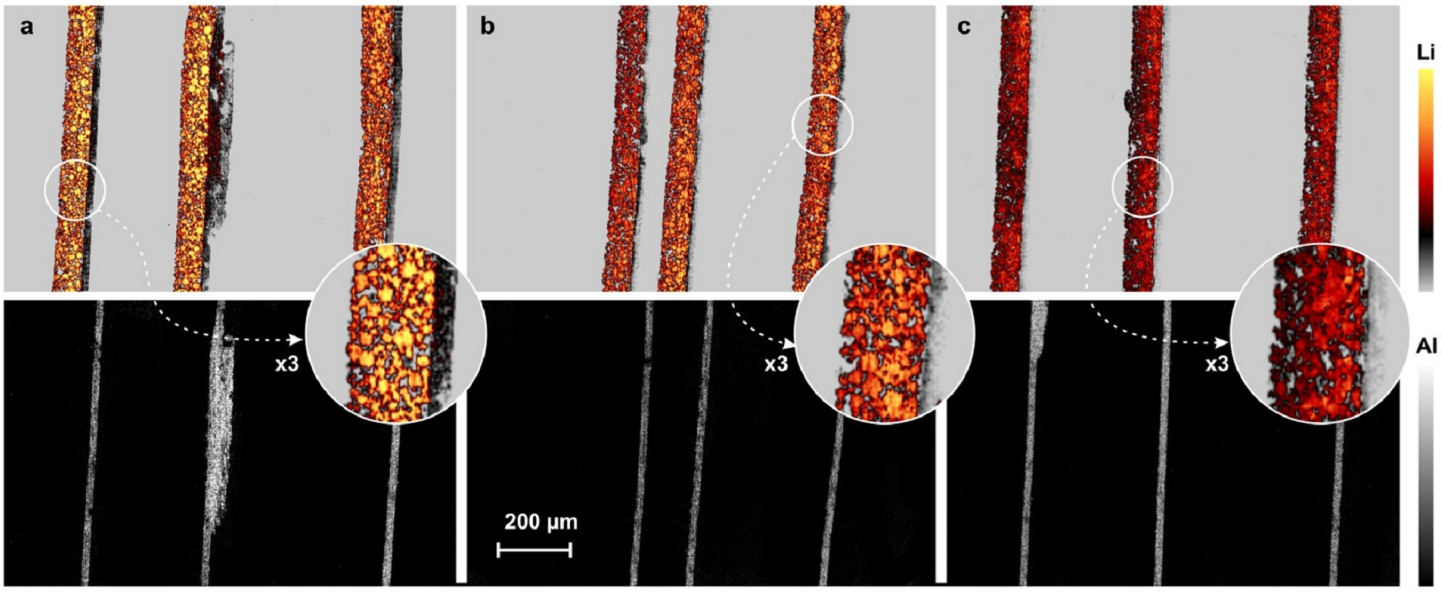

Rédigé le 21 février 2025

3 minutes de lecture

Actualités

Recherche fondamentale

Analyse chimique

Analyse structurale et imagerie

Ces dernières années, les batteries lithium-ion, utilisées dans divers appareils électroniques et véhicules, font face à des défis de durabilité et de disponibilité du lithium, nécessitant une meilleure compréhension de leurs mécanismes de vieillissement. A cette fin, le projet ANR Micro-Q-Li, en collaboration avec l'Institut Lumière Matière, a développé un prototype d'imageur LIBS amélioré qui atteint une résolution spatiale de 1,5 µm, surpassant les limitations des techniques analytiques traditionnelles pour l'imagerie du lithium.

REPOUSSER LES LIMITES DE L'IMAGERIE LIBS POUR LOCALISER LE LITHIUM

Ces dernières années, les batteries lithium-ion sont entrées dans notre vie quotidienne : dans nos téléphones, nos ordinateurs portables, nos outils portatifs et plus récemment nos véhicules électriques

et hybrides. Ces batteries ont toutefois une durée de vie limitée et **les enjeux de durabilité**, notamment sur la disponibilité de la ressource en lithium, imposent de chercher à améliorer leur longévité. Ceci passe par **la compréhension fine de leurs mécanismes de vieillissement** et nécessite en particulier de réaliser un bilan de la localisation du lithium, à l'échelle du micron, dans des électrodes vieillies.
Peu de techniques analytiques permettent une imagerie du lithium avec **une sensibilité et une résolution spatiale suffisantes**. C'est vrai aussi pour l'imagerie LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), certes très sensible au lithium mais qui demeure limitée par une résolution latérale de 10 µm, insuffisante pour résoudre la microstructure des électrodes [1].

Afin de lever ces limitations, le projet ANR Micro-Q-Li, mené en collaboration avec l'Institut Lumière Matière, avait pour ambition de diviser par 10 la résolution latérale de la technique. A cette fin, un prototype d'imageur LIBS, décrit Figure 1, a été conçu et fabriqué durant le projet. Il a démontré **une résolution de 1,5 µm** dans les cas les plus favorables.

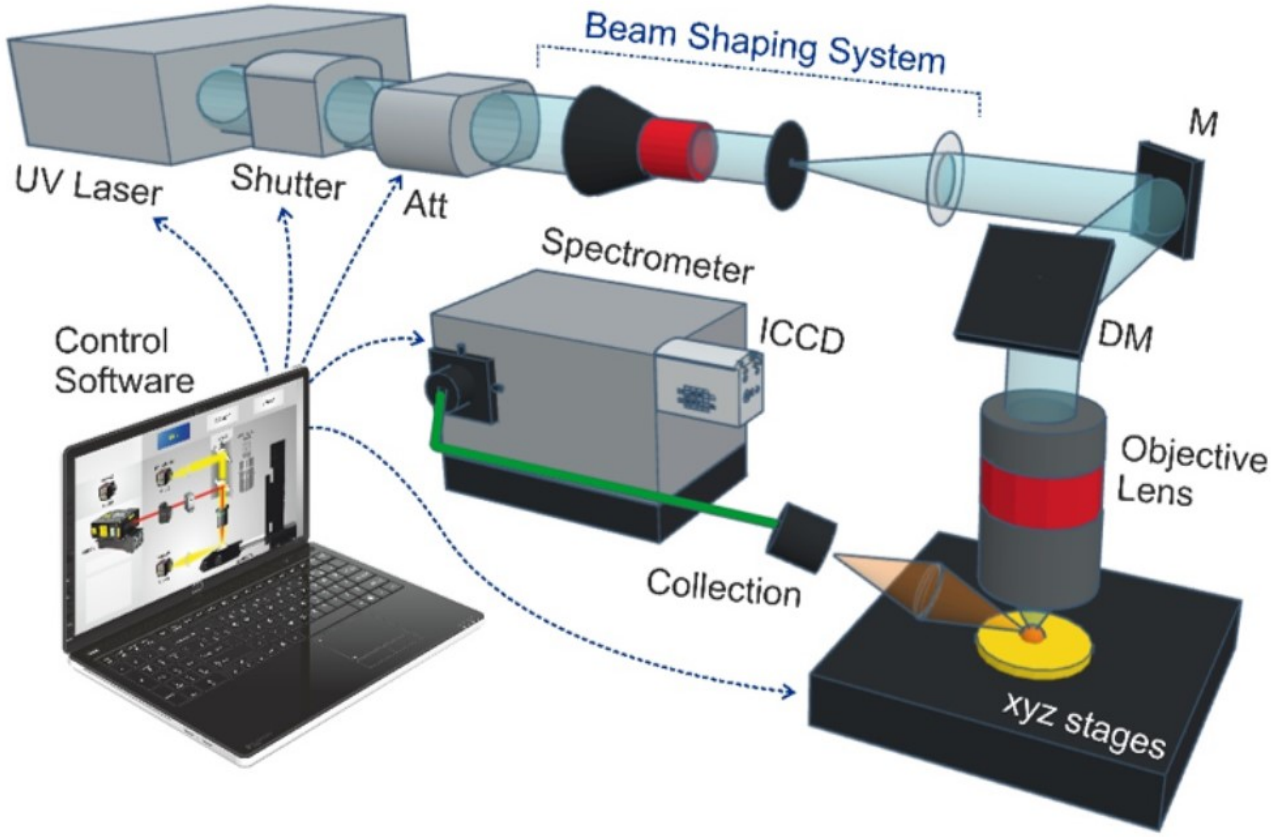

Figure 1 : Schéma du prototype d'imageur LIBS. Figure adaptée de [2].

UN IMAGEUR QUI SUIT L'ÉVOLUTION DU LITHIUM DANS LES ÉLECTRODES

Ce prototype a permis d'imager, avec **une résolution latérale de 2 µm**, des électrodes positives de type NMC (Nickel Manganèse Cobalt) extraites de batteries dans différents états de charge. Les résultats montrés Figure 2 confirment les performances attendues et l'intérêt de ce type d'imageur :

- d'une part sa résolution est suffisante pour pouvoir identifier les grains sphériques de NMC formant la couche active de l'électrode qui intercale et désintercale le lithium ;
- d'autre part, il permet d'observer **l'abondance décroissante en lithium** en fonction de **l'état de charge de la batterie** (l'électrode positive renfermant tout le lithium cyclable lorsque la batterie est déchargée et s'appauvrissant en cet élément au fur et à mesure de la charge de la batterie).

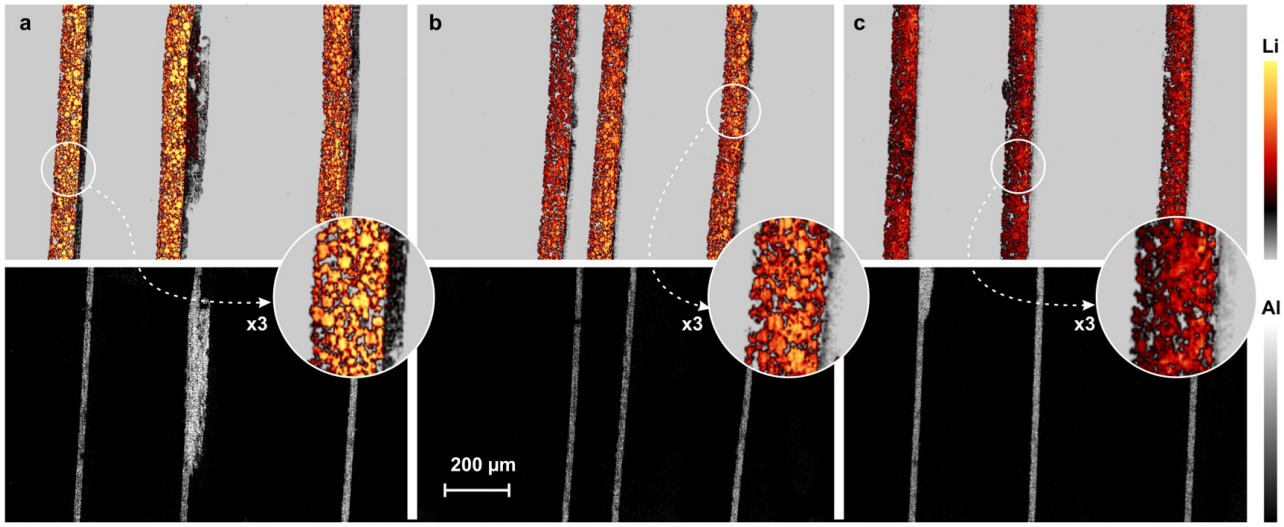

Figure 2 : Cartographies d'abondance du lithium (en haut) et de l'aluminium (en bas) dans des sections d'électrodes de type NMC à différents états de charge de la batterie [2]. (a) 0% (b) 50% (c) 100%

UNE MEILLEURE COMPRÉHENSION DES MÉCANISMES DE VIEILLISSEMENT DES BATTERIES

L'imageur a été également utilisé pour caractériser des électrodes issues de cellules commerciales ayant subi deux modes de vieillissement différents : calendaire (à pleine charge, à chaud) et en cyclage (charge rapide à froid) [3]. Ces résultats ont permis d'identifier **les mécanismes de vieillissement** à l'origine des pertes de performance, certains connus (piégeage de lithium dans les électrodes négatives par formation d'une interphase solide-électrolyte, lithium plating, déconnexion de grains), et d'autres qui n'étaient pas attendus comme un piégeage de lithium dans le collecteur en cuivre de l'électrode négative.

DES PERSPECTIVES PROMETTEUSES POUR LE FUTUR DES BATTERIES

Des verrous sur la préparation des échantillons et la gestion du transfert des échantillons sans contact avec l'air ont aussi été identifiés dans le cadre du projet. Enfin, le développement de cet imageur présente d'intéressantes perspectives concernant les batteries au lithium : aussi bien **pour améliorer la longévité des technologies actuelles** que **pour en développer de nouvelles**.

Références :

[1] L. Jolivet, M. Leprince, S. Moncayo, L. Sorbier, C.-P. Lienemann, V. Motto-Ros, Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging, Spectrochimica Acta Part B 151 41–53 (2019),
>> https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.11.008.

[2] J. Fernandes, L. Sorbier, S. Hermelin, J.-M. Benoit, C. Dujardin, C.-P. Lienemann, J. Bernard, V. Motto-Ros , Looking inside electrodes at the microscale with LIBS: Li distribution, Spectrochimica Acta Part B. 221 107047 (2024),
>> https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.107047

[3] J. Fernandes, Caractérisation du lithium : Applications aux systèmes de stockage électrochimiques, thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon 1, soutenue le 19/12/2024

Contact scientifique : Loic Sorbier

Visualisation du lithium dans les électrodes des batteries pour comprendre les mécanismes de leur vieillissement
21 février 2025

Lien vers la page web :