



**HAL**  
open science

## **Caractérisation d'une batterie commerciale Li-ion par Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Imaging Microscopy**

Jordan Fernandes, Loïc Sorbier, Sylvain Hermelin, Christophe Dujardin,  
Charles-Philippe Lienemann, Julien Bernard, V. Motto-Ros

### ► **To cite this version:**

Jordan Fernandes, Loïc Sorbier, Sylvain Hermelin, Christophe Dujardin, Charles-Philippe Lienemann, et al..  
Caractérisation d'une batterie commerciale Li-ion par Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Imaging  
Microscopy. Journées LIBS France, Jun 2022, Marseille, France. <hal-04960359>

**HAL Id: hal-04960359**

**<https://ifp.hal.science/hal-04960359v1>**

Submitted on 21 Feb 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons CC BY-NC 4.0 - Attribution - Non-commercial use - International License

# Caractérisation d'une batterie commerciale Li-ion par Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Imaging Microscopy

**Jordan Fernandes<sup>1</sup>, Loïc Sorbier<sup>2</sup>, Sylvain Hermelin<sup>1</sup>, Christophe Dujardin<sup>1</sup>, Charles-Philippe Lienemann<sup>2</sup>, et Vincent Motto-Ros<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institut Lumière Matière UMR5306, Université Lyon 1 – CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne, France*

<sup>2</sup>*IFP Energies nouvelles, Rond-Point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France*

\*[jordan.fernandes@univ-lyon1.fr](mailto:jordan.fernandes@univ-lyon1.fr)

L'amélioration des batteries Li-ion constitue un enjeu majeur pour la décarbonation des moyens de transport individuels. Dans ce contexte, les batteries NMC (Nickel Manganèse Cobalt) sont prometteuses par leurs capacités à fournir des hautes puissances, des hautes énergies tout en restant thermiquement stables. Le lithium étant la pièce maîtresse du fonctionnement des batteries, son étude est nécessaire. Aujourd'hui, peu de méthodes sont capables d'imager sa répartition au sein de la batterie. La LIBS dispose d'une très bonne sensibilité au lithium mais sa résolution spatiale est plus basse que les autres techniques. Elle reste néanmoins employée dans l'étude d'électrodes positives [1,2] et négatives [3]. Dans ce poster, nous démontrons la pertinence de l'utilisation du LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy). Des cartographies du lithium ont été réalisées avec une résolution de 10  $\mu\text{m}$  sur une électrode commerciale négative et positive. L'observation d'une couche de passivation au niveau de l'électrode négative appelée SEI (Solid Electrolyte Interface) montre le potentiel de la méthode. Cette couche est en partie responsable du vieillissement des batteries. Son étude permet d'améliorer les performances de la batterie. Le développement d'une méthode analytique permettant de rendre les images quantitatives devra être mené.

## Références

1. Susumu Imashuku, Hiroyuki Taguchi, Toru Kawamata, Shun Fujieda, Shunsuke Kashiwamura, Shigeru Suzuki, and Kazuaki Wagatsuma, *Journal of Power Sources*, pages 186–191, September 2018.
2. P. Smyrek, Y. Zheng, J.-H. Rakebrandt, H.J. Seifert, W. Pfleging, P. Smyrek, and W. Pfleging, In 2017 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO), pages 65–68, Shanghai, August 2017. IEEE.
3. Susumu Imashuku, Hiroyuki Taguchi, Shun Fujieda, Shigeru Suzuki, and Kazuaki Wagatsuma, *Electrochimica Acta*, 293 :78–83, January 2019.

# Caractérisation d'une batterie commerciale Li-ion par Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Imaging Microscopy

Jordan Fernandes<sup>1,2</sup>, Loïc Sorbier<sup>2</sup>, Sylvain Hermelin<sup>1</sup>, Christophe Dujardin<sup>1</sup>, Charles-Phillipe Lienemann<sup>2</sup>, Julien Bernard<sup>2</sup> et Vincent Motto-Ros<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut Lumière Matière UMR5306, Université Lyon 1 – CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne, France

<sup>2</sup>IFP Energies nouvelles, Rond-Point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France

## Introduction

Les batteries Li-ion jouent un rôle majeur dans l'amélioration des voitures électriques. En effet, les politiques gouvernementales de décarbonation des moyens de transport accélèrent ce développement. L'amélioration des performances et la production de batteries plus sûres faciliteront ce changement. Il devient alors nécessaire d'étudier la distribution du lithium présent dans les batteries pour notamment comprendre les divers phénomènes liés à celui-ci tel que les mécanismes de vieillissement. L'imagerie LIBS est une technique très sensible au lithium et a démontré ses capacités dans l'analyse d'électrodes [1, 2]. Dans ce poster, nous avons réalisé des cartes multi élémentaires avec une résolution spatiale de 30  $\mu\text{m}$  d'électrodes du type NMC 111, LFP, LTO et graphite artificiel. Nous avons aussi effectué une carte élémentaire avec une résolution spatiale de 10  $\mu\text{m}$  de la même électrode NMC 111. Le gain de la normalisation des spectres a aussi été étudié.

## Méthode expérimentale

Le dispositif expérimental LIBS est composé de la manière suivante :

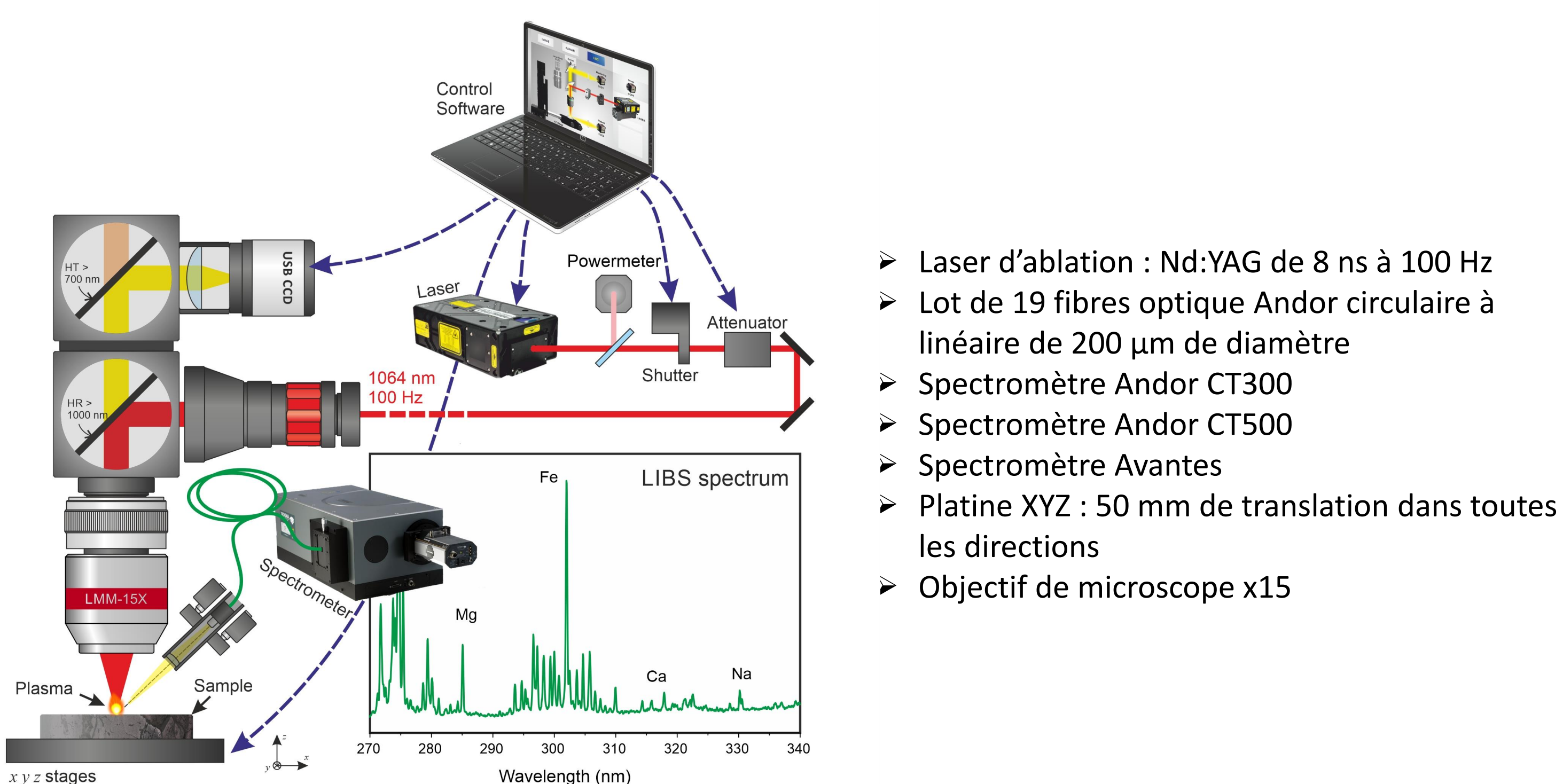


Figure 1 : Dispositif expérimental LIBS.

Les échantillons analysés par ce système sont des électrodes positives et négatives provenant de batteries commerciales. Elles sont neuves et ont leurs caractéristiques présentées dans le tableau 1.

Électrodes positives (cathodes)			
NMC		LFP	
Matériaux	Concentration (%)	Matériaux	Concentration (%)
Feuille d'aluminium	100 (substrat)	Feuille d'aluminium	100 (substrat)
Carbone	1 – 10	Carbone	1 – 10
Binder PVDF	1 – 5	Binder PVDF	1 – 5
NMC	90 – 96	LFP	90 – 96
Électrodes négatives (anodes)			
Graphite artificiel		LTO	
Matériaux	Concentration (%)	Matériaux	Concentration (%)
Feuille de cuivre	100 (substrat)	Feuille d'aluminium	100 (substrat)
Carbone	1 – 10	Carbone	1 – 10
Binder CMC	1 – 5	Binder CMC	1 – 5
Binder SBR	1 – 3	Binder SBR	1 – 3
Graphite	90 – 96	LTO	90 – 96

Tableau 1 : Tableau des concentrations des éléments présents dans les électrodes positives et négatives.

Au vu de leurs concentrations, il est intéressant d'imager la répartition du lithium, du cobalt, du nickel, du manganèse, du fer, du phosphore, du carbone, du titane ainsi que de l'oxygène. Les gammes de longueurs d'ondes des spectromètres sont choisies en conséquence et les spectres moniteurs sont représentés dans la figure 2.

## Carte de l'électrode NMC 111

- Carte de 248 par 124 pixels avec une résolution spatiale de 10  $\mu\text{m}$  et une énergie de 0.2 mJ.
- Le carbone est distribué de façon très hétérogène dans la zone étudiée.
- Le lithium et le carbone sont anti-corrélés.

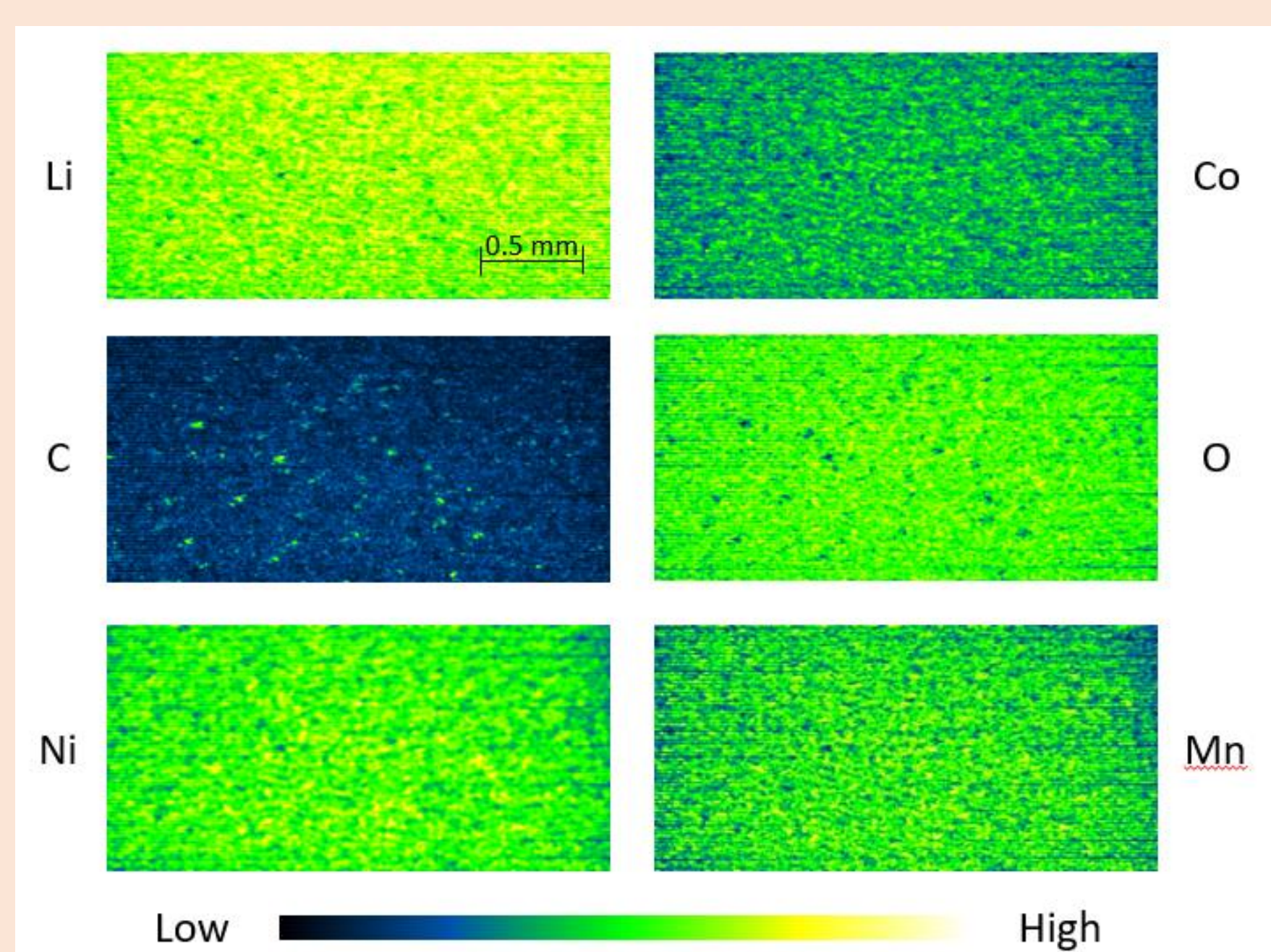


Figure 4 : Cartographie du Li, Co, C, O, Ni et Mn de l'échantillon NMC 111 à une résolution de 10  $\mu\text{m}$

## Résultats

- Le spectromètre CT300 permet l'observation des raies comprises entre 239 et 284.99 nm. Les raies de C, Co, P et Mn sont visibles.
- Le spectromètre CT500 a pour gamme spectrale 339 à 357.69 nm. Les éléments tels que le Ni, le Fe et le Ti sont présents.
- Le spectromètre Avantes de gamme spectrale 647 à 975 nm et permet d'avoir des informations sur le Li et le Co

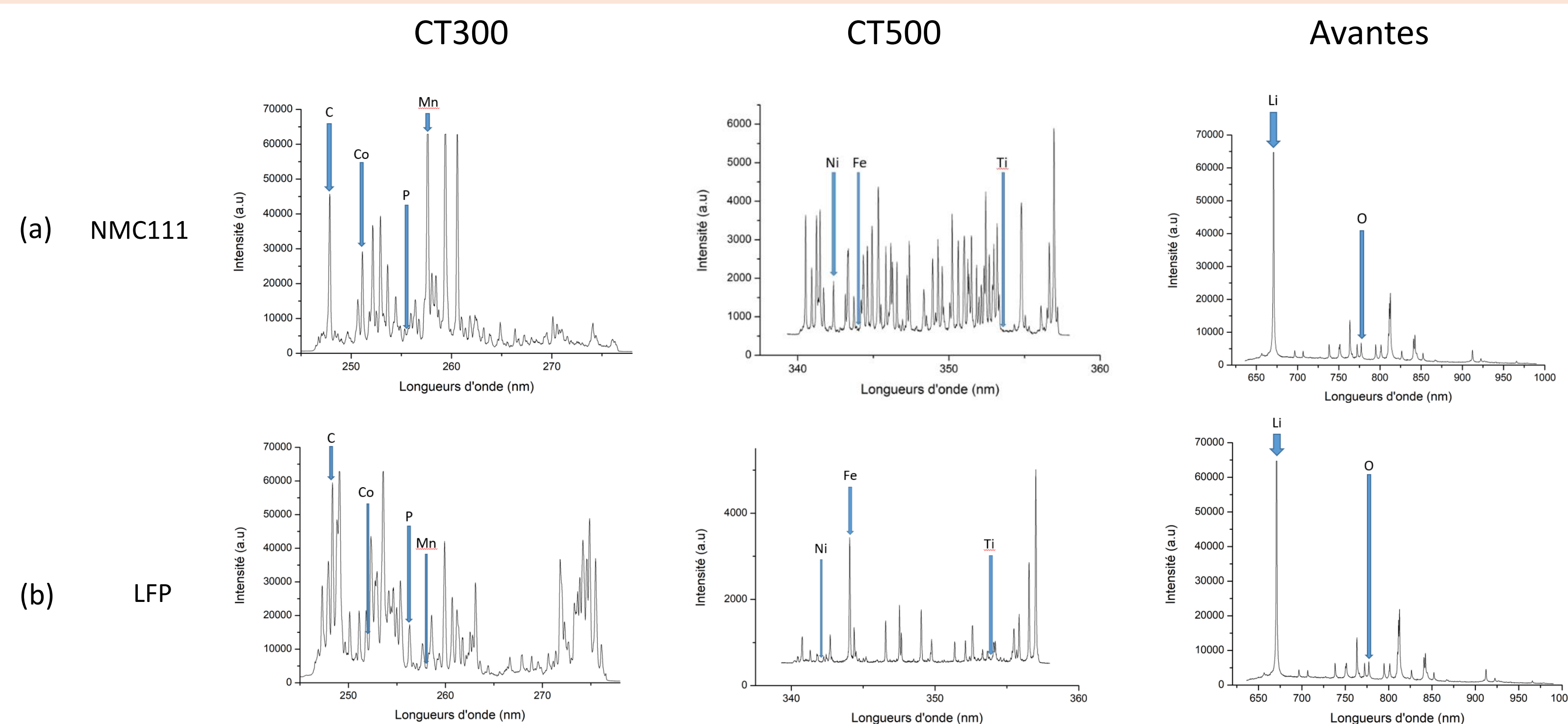


Figure 2 : Spectres moniteurs des électrodes positives (a) NMC 111 et (b) LFP suivant les spectromètres CT300, CT500 et Avantes.

## Cartographies des électrodes positives et négatives

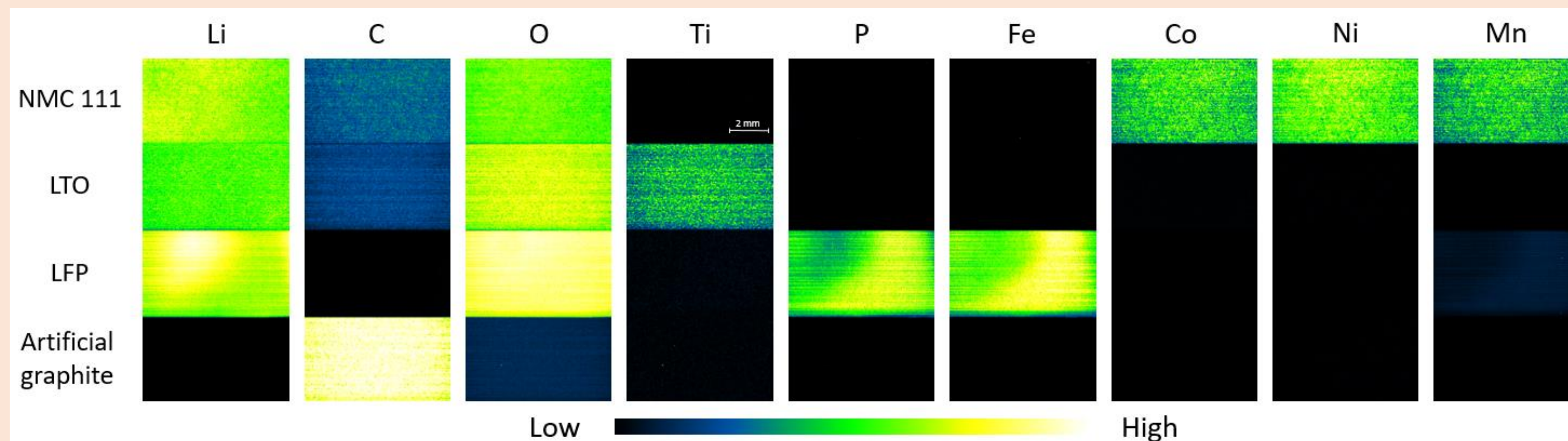


Figure 3 : Cartographies du Li, C, O, Ti, P, Fe, Co, Ni et Mn des échantillons NMC 111, LTO, LFP et graphite artificiel à une résolution de 30  $\mu\text{m}$ .

- Les cartes ont été réalisées avec une résolution de 30  $\mu\text{m}$  et une énergie de 1 mJ et ont une taille de 248 par 496 pixels.
- Le lithium présent dans l'échantillon LFP et NMC 111 est distribué de façon hétérogène.
- Une baisse de signal de phosphore et de fer est observée quand le lithium est haut dans l'échantillon LFP. Le phosphore et le fer seraient anti-corrélés avec le lithium.
- Une plus grande résolution pourrait faire apparaître d'autres hétérogénéités.

## Cartes Normalisées

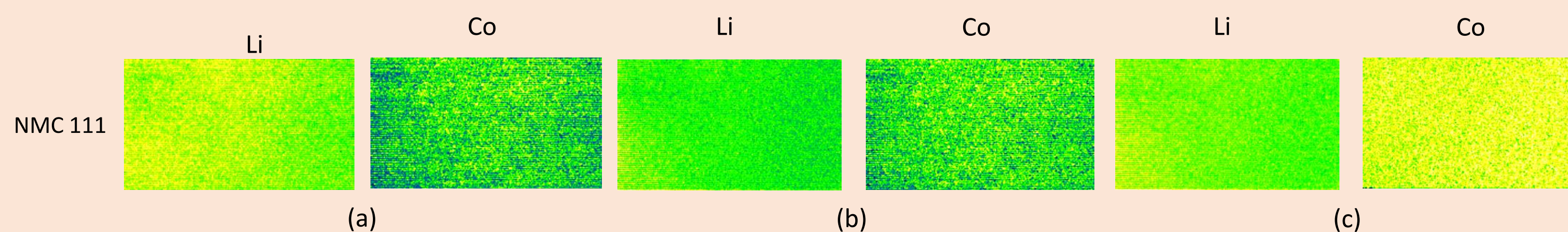


Figure 5 : (a) Images brutes des électrodes NMC 111. Images normalisées par (b) la raie d'argon à 763.5 nm (c) l'intégrale du spectre des électrodes NMC 111.

- La normalisation par rapport à la raie d'argon située à 763.5 nm n'améliore pas spécialement la qualité de l'image brute.
- La normalisation par rapport à l'intégrale du spectre améliore sensiblement la qualité de l'image.

Normalisation	Coefficient de variation (%)	
	Li	Co
/		
Images brutes	12.72	35.56
Raie d'argon 763.5 nm	13.8	33
Intégrale du spectre	10.58	14.63

Tableau 2 : Tableau du coefficient de variation selon les normalisations appliquées.

## Conclusion

- ❑ Les cartes à 30  $\mu\text{m}$  permettent de reconnaître le type de batterie analysé. On remarque à cette résolution quelques hétérogénéités dans la répartition des éléments tels que le lithium dans les batteries NMC 111 et LFP.
- ❑ Les cartes à 10  $\mu\text{m}$  montrent des hétérogénéités supplémentaires sur des éléments tels que le carbone, qui semble anti-corrélé avec le lithium.
- ❑ La normalisation par rapport à la raie d'argon n'apporte aucun gain significatif par rapport à l'image brute. Cependant, la normalisation par rapport à l'intégrale du spectre semble améliorer la qualité de l'image.
- ❑ La résolution de 10  $\mu\text{m}$  apporte des informations sur les électrodes pertinentes mais est encore trop faible pour étudier la microstructure des électrodes. L'amélioration de la résolution spatiale sera réalisée prochainement avec un montage combinant la LIBS et la LIF. Il sera composé d'un objectif de microscope ayant un plus grand pouvoir de focalisation.

## Remerciements

- ❖ Les expériences ont été réalisées sur la plateforme Optolyse@ILMTech