



HAL
open science

Formulation d'électrolytes haut potentiel pour la caractérisation d'électrodes positives innovantes : batteries lithium-ion pour le véhicule électrique

Elise Nanini-Maury

► **To cite this version:**

Elise Nanini-Maury. Formulation d'électrolytes haut potentiel pour la caractérisation d'électrodes positives innovantes : batteries lithium-ion pour le véhicule électrique. Chimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066417 . tel-01127521

HAL Id: tel-01127521

<https://theses.hal.science/tel-01127521>

Submitted on 7 Mar 2015

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre – ED 388

Par **Elise Nanini-Maury**

Pour obtenir le grade de **Docteur de l'Université Paris VI**

Spécialité : Electrochimie

Renault S.A.S / UET DE-SGE2 Innovations Batteries

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris / LECIME et LPCS

Formulation d'électrolytes à haut potentiel pour la caractérisation d'électrodes positives innovantes

Batteries lithium-ion pour le véhicule électrique

Thèse dirigée par Michel Cassir et Philippe Marcus

Soutenue publiquement le 21 Février 2014

Devant un jury composé de :

| | | |
|-------------------------------------|---|--------------------|
| M. Didier Devilliers | Professeur, UPMC (PECSA) | Président |
| M. Jean-Pierre Pereira-Ramos | Directeur de Recherche, CNRS (ICMPE) | Rapporteur |
| M. Rémi Dedryvère | Professeur, Université de Pau (IPREM) | Rapporteur |
| M. Stéphane Laruelle | Professeur, Université de Picardie Jules Verne (LRCS) | Examineur |
| Mme. Jolanta Świątowska | Chargée de Recherche, CNRS (LPCS) | Examineur |
| M. Pierre Tran-Van | Ingénieur de Recherche, Renault (DE-SGE2) | Examineur |
| M. Philippe Marcus | Directeur de Recherche, CNRS (LPCS) | Directeur de thèse |
| M. Michel Cassir | Professeur, ENSCP (LECIME) | Directeur de thèse |

« Le pessimisme est d'humeur ; l'optimisme est de volonté »

Alain, Propos (1920).

Remerciements

Ce travail a été réalisé conjointement au Technocentre Renault dans l'équipe Batteries Avancées ainsi qu'à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris au sein du Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie (LECIME) et du Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (LPCS).

Je remercie Monsieur Didier Devilliers d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à Monsieur Jean-Pierre Pereira Ramos, Monsieur Rémi Dedryvère et Monsieur Stéphane Laruelle pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour le temps qu'ils y ont accordé pour l'évaluer et le juger. Je les remercie également pour les discussions qui ont découlé de ce travail.

Je remercie Monsieur Philippe Marcus pour son accueil au sein de son laboratoire et pour ses réflexions sur ce travail.

Je remercie grandement Michel Cassir de m'avoir acceptée au sein de son équipe. Sa présence à chaque instant m'a permis de grandir au sein d'un laboratoire riche en thématiques mais également riche humainement. Je garderai un excellent souvenir de mon passage ici.

Mes remerciements vont également à mon encadrante universitaire, Jolanta Światowska, qui a su être présente à chaque étape importante de cette thèse, aussi bien dans les mauvais que dans les meilleurs moments. Sa bonne humeur, son intérêt, ses idées, sa ténacité face à mon « caractère très franco-français », et tant de choses encore mais les qualificatifs seraient trop nombreux pour dire à quel point son soutien a été précieux.

Je remercie profondément mon tuteur industriel, Pierre Tran-Van mon « maître Jedi », qui s'est toujours impliqué tout au long de cette thèse. Je n'ai pas perdu la visée industrielle de ce travail ni sa « vulgarisation » grâce à l'ensemble des communications que nous avons faites au sein de l'entreprise. Sa présence, son soutien, son humour sont les trois grandes qualités dont il a fait preuve durant ces trois années et qui ont rendu cette thèse agréable.

Je remercie Valérie Cabuil d'avoir permis que cette thèse se réalise au sein des locaux de l'ENSCP. Merci également pour les échanges fructueux que nous avons eus au CHS qui montrent l'écoute et l'attention portée aux doctorants au sein de cette école.

Je remercie l'ensemble des personnels de l'ENSCP et de Renault pour avoir fait que mon environnement de travail soit agréable au quotidien.

Je remercie les différentes équipes avec qui j'ai travaillé chez Renault. Merci à Nathalie « la Boss », Frédérique « la Maman », Christophe « le Merveilleux », Fabrice « le Papa », David « le Hacker », Aurélien « le Prélithié », Lucas « Mômeur Boîte à gants », Delphine « la collègue », Philippe « le Musicien », Michel « l'Ancien », les doctorants Nicolas, Guilherme et Lucie (courage), l'UET de départ (Alain, Sylvie, Ali, Anna, Cécile, Van, An, Nathalie B.).

Je remercie également l'équipe « rose » du LECIME : Armelle qui m'a soutenue (supportée ?) ainsi que la Polo et la Golf qui m'ont raccompagnée, Elisabeth qui a su être là pour mes billets d'avion et qui a pris le temps d'écouter la doctorante en détresse que j'étais, Marine dont la bonne humeur a égayé mes journées passées devant l'ordinateur, Valérie qui m'a toujours proposé son aide dans les moments de « rush » (ie. l'article), Cyrine qui a été patiente et présente, Sylvie, Bianca, Virginie et son gâteau d'anniversaire, Quentin « le géographe », Aziz mon collègue de Champomy (courage, c'est bientôt fini, accroche toi), Amandine « la petite dernière » qui assure correctement la relève dans cette équipe. Les personnes associées à cette équipe m'ont aussi apporté beaucoup. Je pense à Guy qui continue son escapade à vélo, Geoffrey (et sa moto, ne l'oublions pas), Lionel et son double Gilles de l'atelier mécanique, Marie-Agnès (merci pour le café), Christel, Roxane et Isabelle. Je remercie aussi les stagiaires qui sont passés dans ce labo, à savoir Rahma, Linda, Arturo (qui n'est plus stagiaire maintenant) et Adrien. Une pensée toute particulière à ma stagiaire Meriem Belhadj dont la curiosité, la persévérance et l'envie d'apprendre m'ont permis d'obtenir une grande partie du chapitre 4.

Une pensée pour les gens du LECIME de l'autre côté du sous-sol Réka, Athénaïs, Denis, Gauthier, Matthieu, ainsi que pour les personnes du « couloir de la mort » Victoire, Constance et Julie.

Le LECIME étant une grande famille, je remercie aussi les modélisateurs qui ont eu la patience d'expliquer leur art aux expérimentateurs. Merci à Carlo et Ilaria d'avoir accepté mes visites dans leur équipe. Je ne me mets pas à la modélisation mais j'ai pu y goûter de vrais cafés et d'excellents gâteaux italiens. Je remercie tout particulièrement Stefania di T., Vinca, Eric, Stefania C, Aurélie.

Je remercie également le LPCS de m'avoir accueillie. Merci à Catarina, Isabelle, Blanca, Maud, Sophie, Thomas, Carole, Antoine. Merci à Sandrine qui a toujours trouvé le temps de faire passer mes échantillons XPS et de m'expliquer le mystère des spectres.

Je remercie le LCMCP de m'avoir acceptée. Je remercie Gilles, Patrick G., Andréas, Mathieu, Anaël, Simon, Meriem, Yann, Jean-Claude, Ikrame, Catherine, Patrick A. Un énorme merci à Laurent et à Xavier.

Je remercie tout particulièrement Philippe Barboux de m'avoir encouragée au cours de cette thèse et de m'avoir aidée lors de la production des matières actives. Les précieuses discussions que nous avons eues m'ont aidée à avancer dans la bonne direction. Je remercie également Domitille pour sa gentillesse et ses discussions et Marie « le Ninja » avec qui j'ai fait tous ces allers-retours à Amiens pour monter nos premières Swagelok.

En effet, cette thèse a aussi été possible grâce à l'accueil qui m'a été réservé au LRCS. Je remercie Mathieu Morcrette de m'avoir initiée à l'étude des poudres et d'avoir pris le temps de répondre à mes questions existentielles concernant la lactone. Christine Surcin a également été très importante à Amiens aussi bien expérimentalement qu'humainement. Je remercie Kevin, Johnny, Mohammad.

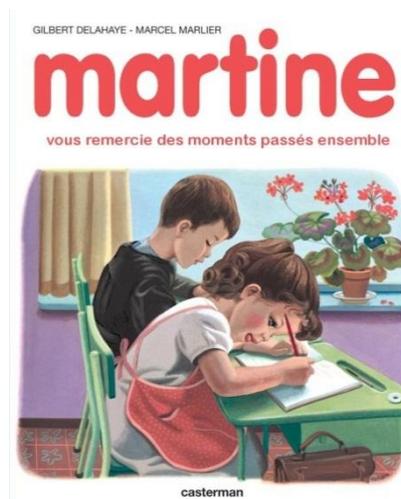
J'adresse mes remerciements à tous mes amis de m'avoir soutenue. Je pense au club des 5 et plus du GM, aux Mineurs et à nos marathons de la bouffe, et à mes amis qui m'ont connue plus jeune (Aline, Audrey, Donia).

Merci à Marie de m'avoir rappelé mes « origines » bretonnes et merci de ta patience, surtout après de longues heures au téléphone. On passe à l'étape suivante : le post-doc 😊.

Merci à Diane qui m'a mis le pied à l'étrier et m'a aidée à rester en selle, surtout au moment de la rédaction. Ses conseils et nos pauses m'ont permis de passer les obstacles de cette étape difficile.

Evidemment, cette thèse a surtout été possible grâce à la présence de mes proches et de ma famille. Inutile de mettre de longues phrases pour vous dire à quel point je vous remercie.

Merci à Louis d'avoir été mon premier supporter, de m'avoir motivée, d'avoir été là.



Sommaire

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 3 |
| CHAPITRE 1 – CONTEXTE DE L’ETUDE | 9 |
| 1. CAHIER DES CHARGES EXPERIMENTAL LIE A L’ETUDE DE BATTERIES LITHIUM-ION | 9 |
| 2. LES BATTERIES LITHIUM-ION | 9 |
| 2.1. DESCRIPTION ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT | 9 |
| 2.2. MATERIAUX D’ELECTRODE NEGATIVE | 11 |
| 2.3. MATERIAUX D’ELECTRODE POSITIVE | 12 |
| 2.3.1. <i>Oxydes de métaux de transition</i> | 12 |
| 2.3.2. <i>Phosphates de métaux de transition</i> | 13 |
| 2.3.3. <i>Effet de l’électrode sur la tenue en potentiel de l’électrolyte</i> | 14 |
| 3. ELECTROLYTES POUR BATTERIES A HAUT POTENTIEL D’OXYDATION | 15 |
| 3.1. QUELS SELS POUR LE HAUT POTENTIEL ? | 15 |
| 3.1.1. <i>Propriétés requises</i> | 15 |
| 3.1.2. <i>Sels halogénés</i> | 16 |
| 3.2. QUELS SOLVANTS POUR LES HAUTS POTENTIELS ? | 21 |
| 3.2.1. <i>Carbonates organiques</i> | 22 |
| 3.2.2. <i>Ethers</i> | 24 |
| 3.2.3. <i>Lactones</i> | 25 |
| 3.2.4. <i>Sulfones</i> | 25 |
| 3.2.5. <i>Nitriles</i> | 26 |
| 3.2.6. <i>Phosphates</i> | 28 |
| 3.3. CAS DES LIQUIDES IONIQUES | 30 |
| 4. MECANISMES ET FACTEURS LIMITANTS POUR LE HAUT POTENTIEL | 31 |
| 4.1. INTERACTIONS AVEC LES ELEMENTS CONSTITUTIFS DE LA CELLULE | 31 |
| 4.1.1. <i>Agir sur l’électrode positive : cas de $LiMn_2O_4$</i> | 31 |
| 4.1.2. <i>Protection du collecteur de courant</i> | 33 |
| 4.1.3. <i>Stabilisation du sel : exemple de $LiPF_6$</i> | 36 |
| 4.1.4. <i>Noir de carbone et liant</i> | 36 |
| 4.2. DEGRADATION DES CARBONATES | 39 |
| 5. CONCLUSIONS ET CHOIX DES CONDITIONS POUR CETTE ETUDE | 41 |

| | |
|---|-----------|
| CHAPITRE 2 – TECHNIQUES EXPERIMENTALES..... | 49 |
| 1. INTRODUCTION..... | 49 |
| 2. CELLULES ELECTROCHIMIQUES..... | 49 |
| 3. PREPARATION DES ELECTRODES ET DES ELECTROLYTES | 52 |
| 3.1. FORMULATION DES ELECTRODES | 52 |
| 3.2. FORMULATION DES ELECTROLYTES..... | 54 |
| 4. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES | 57 |
| 4.1. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE..... | 57 |
| 4.2. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE | 59 |
| 5. ANALYSES DE SURFACE..... | 62 |
| 5.1. SPECTROMETRIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS) | 62 |
| 5.1.1. <i>Appareillage et préparation des échantillons</i> | <i>62</i> |
| 5.1.2. <i>Analyse des résultats obtenus : décomposition des spectres.....</i> | <i>64</i> |
| 5.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE | 69 |

| | |
|--|------------|
| CHAPITRE 3 – EFFET DE LA FONCTION NITRILE : CAS DU SEBACONITRILE UTILISE COMME COSOLVANT D'UN ELECTROLYTE CLASSIQUE | 75 |
| 1. INTRODUCTION..... | 75 |
| 2. CARACTERISATIONS PREALABLES DES ELECTROLYTES | 76 |
| 2.1. MESURES DE CONDUCTIVITE IONIQUE | 76 |
| 2.2. FENETRE DE STABILITE ELECTROCHIMIQUE SUR CARBONE VITREUX..... | 77 |
| 3. COMPATIBILITE D'UNE ELECTRODE « BAS POTENTIEL » LICOO₂ AVEC LE SEBACONITRILE | 79 |
| 3.1. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES..... | 79 |
| 3.2. ANALYSES DE SURFACE | 86 |
| 4. COMPORTEMENT DU SEBACONITRILE VIS-A-VIS D'UNE ELECTRODE « HAUT POTENTIEL » : LICOP₄ | 91 |
| 4.1. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES..... | 91 |
| 4.2. ANALYSES DE SURFACE | 100 |
| 5. MISE EN EVIDENCE DE L'IMPORTANCE DU TEMPS SUR LA DEGRADATION DES ELECTROLYTES | 105 |
| 5.1. EFFET DU CONTACT ELECTROLYTE/LICOO ₂ | 105 |
| 5.2. EFFET DU CONTACT ELECTROLYTE/LICOP ₄ | 112 |
| 6. CONCLUSIONS..... | 120 |

| | |
|---|------------|
| CHAPITRE 4 – ETUDE DE LA DEGRADATION DE L’ELECTROLYTE : CAS DE LA GAMMA-BUTYROLACTONE (GBL) | 129 |
| 1. INTRODUCTION | 129 |
| 2. CARACTERISATIONS PREALABLES DES ELECTROLYTES | 131 |
| 2.1. MESURES DE CONDUCTIVITE IONIQUE | 131 |
| 2.2. FENETRE DE STABILITE ELECTROCHIMIQUE SUR CARBONE VITREUX | 132 |
| 3. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE LA GBL SUR MATERIAUX ELECTROACTIFS | 135 |
| 3.1. CAS DE L’ELECTRODE « BAS POTENTIEL » LiCoO_2 | 135 |
| 3.2. CAS DE L’ELECTRODE « HAUT POTENTIEL » LiCoPO_4 | 144 |
| 4. EVOLUTION TEMPORELLE DES ELECTROLYTES A BASE DE LACTONE | 149 |
| 4.1. ANALYSE DE L’EFFET DU TEMPS ECOULE DEPUIS LA FORMULATION D’UN ELECTROLYTE | 149 |
| 4.2. EVOLUTION AU COURS DU TEMPS DE L’IMPEDANCE DU SYSTEME ELECTRODE ELECTROLYTE ELECTRODE | 151 |
| 5. ANALYSES DE SURFACE | 166 |
| 6. AUTRES ANALYSES DES LACTONES : GAMMA-BUTYROLACTONE COMME COSOLVANT | 173 |
| 7. CONCLUSIONS | 175 |
| CONCLUSION GENERALE | 183 |
| ANNEXE 1 : RESULTATS OBTENUS POUR LE PHOSPHATE DE TRIETHYLE (TEP) | 187 |
| ANNEXE 2 : RESULTATS DES TESTS GALVANOSTATIQUES OBTENUS POUR LA GAMMA-BUTYROLACTONE (GBL) SUR LiCoO_2 | 193 |
| ANNEXE 3 : TABLEAUX RECAPITULATIFS DES RESULTATS OBTENUS PAR SPECTROSCOPIE D’IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE POUR LA GAMMA-BUTYROLACTONE (GBL) EN CONTACT AVEC LiCoO_2 | 195 |
| ANNEXE 4 : MISE EN PLACE DE L’INSTALLATION | 197 |
| 5.2. BOITE A GANTS | 197 |
| 5.3. POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT/IMPEDANCEMETRE | 200 |

Glossaire

- CSP** : noir de carbone sp (percolateur de charges)
- DMC** : carbonate de diméthyle
- DOL** : dioxolane
- EC** : carbonate d'éthylène
- EMS** : éthyl-méthylsulfone
- GBL** ou **γ-BL** : γ-butyrolactone
- HFIP** : phosphate de tris(hexafluoro-iso-propyl) $(C_3HF_6O)_3PO$
- HOMO** : *highest occupied molecular orbital* (orbitale moléculaire la plus haute occupée)
- LiAsF₆** : hexafluoroarsenate de lithium
- LiBETI** : imidure de lithium bis(pentafluoroéthane sulfone) $Li[N(SO_2CF_2CF_3)_2]$
- LiBF₂(C₂O₄)** : difluorooxalatoborate de lithium
- LiBF₄** : tétrafluoroborate de lithium
- LiBOB** : bis(oxalate)borate de lithium
- LiClO₄** : perchlorate de lithium
- LiPF₆** : hexafluorophosphate de lithium
- LiTf** : triflate de lithium ou trifluorométhane sulfonate de lithium $xLiSO_3CF_3$
- LiTFSI** : imidure de lithium bis(trifluorométhane sulfone) $Li[N(SO_2CF_3)_2]$
- LUMO** : *lowest unoccupied molecular orbital* (orbitale moléculaire la plus basse vacante)
- MA** : matière active
- MEMS** : méthoxy-éthyl-méthylsulfone
- NMP** : N-méthylpyrrolidinone
- PC** : carbonate de propylène
- PVdF** : polyfluorure de vinylidène (liant)
- RMN** : résonance magnétique nucléaire
- SEI** : *solid electrolyte interphase* (couche de passivation sur l'électrode négative)
- SPI** : *solid permeable interphase* (couche de passivation sur l'électrode positive)
- SS** : *stainless steel* (acier inoxydable)
- TEOS** : tétraéthoxysilane $Si(OC_2H_5)_4$
- THF** : tétrahydrofurane
- TMS** : tétraméthylsulfone
- XPS** : *X-ray photoelectronic spectrometry* (spectrométrie photoélectronique X)

Chapitre 1 – Contexte de l'étude

Dans ce chapitre nous définissons l'ensemble des outils nécessaires pour l'étude qui sera menée au cours de cette thèse. Par la suite, le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion et la description des électrodes négatives et positives seront présentés. Enfin nous présenterons les propriétés requises pour les différents sels et solvants pour répondre au problème qui est la possibilité de formuler un électrolyte liquide à haut potentiel d'oxydation, permettant de caractériser des électrodes positives dites « haut potentiel ».

Introduction générale

La demande croissante en autonomie conduit à l'amélioration de systèmes de stockage électrique portatifs (de petite taille et de faible masse). Depuis quelques années, le secteur automobile s'intéresse au développement de véhicules électriques (EVs) et hybrides (HEVs) afin de réduire l'impact environnemental tout en augmentant l'utilisation d'énergie [1]. Les batteries à ions lithium conviennent pour ces applications grâce à leur faible densité d'énergie massique et volumique (Figure 1-1). Ces batteries sont actuellement utilisées en tant que source d'énergie dans des appareils mobiles (téléphone, ordinateur portable, ...) [2,3]. Il existe différents types de batteries (Figure 1-1 [4]) :

- les batteries Plomb / Acide sulfurique (Pb / H₂SO₄) ;
- les batteries Nickel / Cadmium (principalement utilisées dans le domaine aéronautique) ;
- les batteries Nickel / Métal hydrure (Ni-MH) ;
- les batteries au lithium [5].

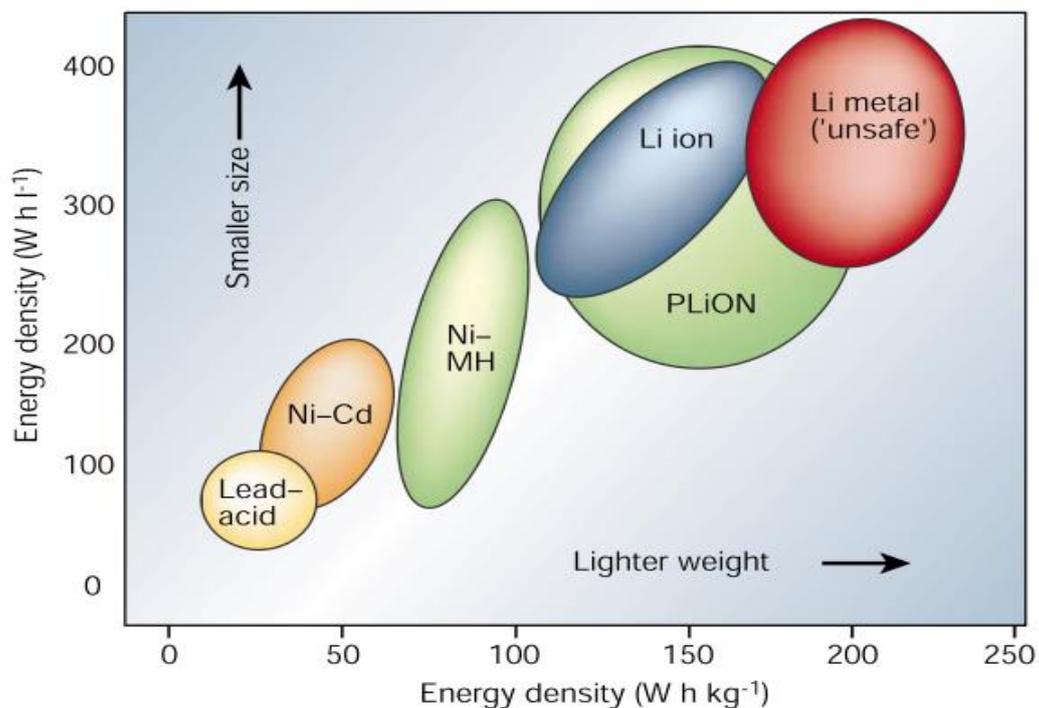


Figure 1-1: Comparaison de différents systèmes en fonction de leur densité d'énergie volumique et massique [4].

Néanmoins, malgré son attractivité, le système lithium métallique / électrolyte liquide est peu sûr comme l'ont montré les systèmes développés par l'entreprise MoLi dans les années 80 du fait d'une croissance dendritique du lithium métal lors de son électrodépôt au cours de la charge. Ces dendrites peuvent percer le séparateur puis entrer en contact avec l'électrode positive, provoquant ainsi un court-circuit et entraînant une augmentation soudaine de la température de la cellule, ce qui peut ensuite conduire à une explosion de la batterie.

Par ailleurs, ces dendrites peuvent aussi se désolidariser de l'électrode et causer des pertes de capacité ainsi que des problèmes de sécurité dus à la présence de lithium pulvérulent très réactif vis-à-vis de l'électrolyte utilisé. Pour résoudre ces problèmes de sécurité, deux solutions ont alors été envisagées. La première est de conserver le lithium métallique comme électrode négative et éviter la croissance dendritique en jouant sur la nature physique de l'électrolyte. Dans ce cas, l'électrolyte liquide est substitué par un électrolyte polymère ou encore solide. Les recherches sur les électrolytes polymères n'ont pas cessé depuis la première publication en 1973 par Fenton *et al.* [6]. Toutefois, il a été montré que ces dendrites pouvaient encore se développer et percer certains électrolytes polymères (Figure 1-2), ce qui conduit à des problèmes de sécurité [7, 8].

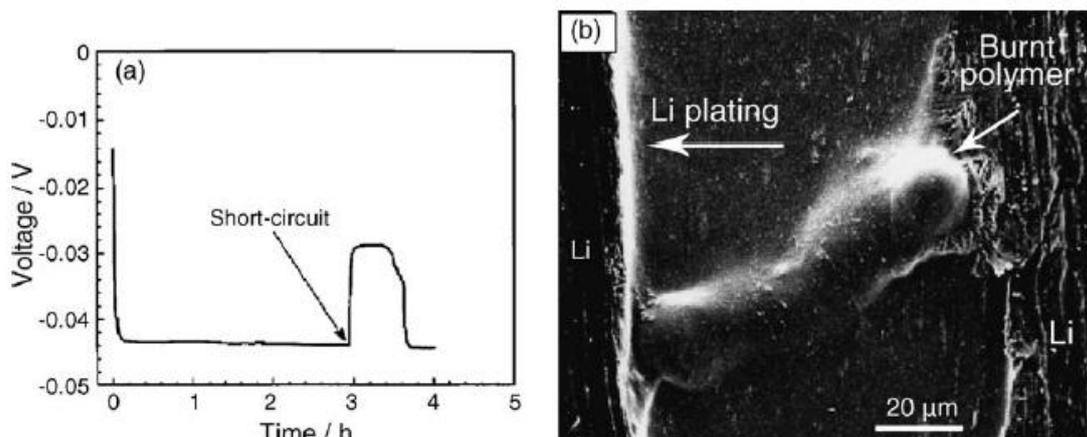


Figure 1-2 : Observation d'un phénomène de court-circuit provoqué par la formation d'une dendrite au sein d'une cellule. (a) courbe d'évolution temporelle du potentiel ; (b) cliché MEB d'une dendrite juste après la perforation de l'électrolyte polymère [8].

Une autre solution pour éviter la formation de dendrites a été d'abandonner l'utilisation du lithium métallique comme électrode négative. En 1991, l'entreprise Sony a commercialisé les premières batteries à ions lithium dites batteries « *rocking chair* ». Ces batteries ne fonctionnent plus avec une négative en lithium métallique mais avec un matériau d'insertion. Le système présente, certes, de moins bonnes performances que les batteries lithium métallique mais les densités énergétiques volumique et massique restent suffisamment élevées (Figure 1-1).

Les travaux de recherche se sont ensuite concentrés sur l'amélioration des matériaux actifs pour les systèmes portatifs comme les téléphones ou les ordinateurs portables et, depuis peu, le développement de batteries pour des véhicules électriques semble être un des principaux challenges pour les années à venir. La technologie lithium-ion semble à ce jour la plus appropriée pour le véhicule électrique car elle apporte le meilleur compromis en termes de coût, de sécurité, et de longévité. Les véhicules électriques réclament des accumulateurs très efficaces. Aujourd'hui, les batteries à ions lithium possèdent des énergies spécifiques de l'ordre de 160 - 180 W·h/kg alors que l'énergie spécifique théorique des systèmes électrochimiques comme les systèmes lithium/soufre, peut atteindre 2 600 W·h/kg [5, 31], ou encore les technologies lithium/air avec 11 680 W·h/kg [9]. Les technologies au lithium ont donc un avenir certain pour une application dans le véhicule électrique.

Dans le domaine des véhicules électriques, le désir d'indépendance vis-à-vis des énergies fossiles, la demande croissante en systèmes autonomes et de haute densité énergétique pour des véhicules légers orientent la recherche vers un développement de batteries 5 V dites haute tension (*high voltage lithium ion batteries*). Pour ce type de batteries, il est nécessaire d'utiliser des matériaux d'électrode positive capables de supporter des tensions élevées. Néanmoins, si de tels matériaux sont en voie de développement, il se révèle nécessaire de développer en parallèle des électrolytes qui ne se décomposent pas dans la fenêtre électrochimique d'utilisation de la cellule.

Ce travail de la thèse s'inscrit dans le contexte de l'engagement de Renault pour la production de masse de véhicules électriques. Lors de cette thèse nous avons essayé de comprendre et de caractériser l'activité **du système électrode positive/électrolyte à haute tension avec différentes formulations d'électrolytes**.

En effet, le secteur automobile a développé une activité importante au cours de ces dernières années dans le domaine des véhicules électriques et hybrides dans le but de diminuer l'impact environnemental tout en améliorant les performances en énergie. A l'heure actuelle, une des solutions est l'utilisation de batteries lithium-ion dont le potentiel est supérieur à 4,7 V vs. Li⁺/Li. Pour cela, de nouvelles électrodes positives (LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O₄, LiCoPO₄) fonctionnant à un potentiel plus élevé ont été développées. Toutefois, il n'est pas encore possible de tirer avantage de ces nouveaux matériaux. En effet, les électrolytes liquides développés jusqu'à présent se dégradent à partir de 4,7 V, induisant une durée de vie limitée du système.

C'est pour répondre à cette problématique que cette thèse a été mise en place. Il s'agit tout d'abord d'essayer de **comprendre et d'interpréter les phénomènes aux interfaces électrolyte/électrode à potentiel élevé**. L'objectif est de mettre en œuvre de nouvelles stratégies au niveau de l'électrolyte liquide afin d'améliorer sa stabilité à haut potentiel.

Ainsi, de nouveaux électrolytes liquides stables au-delà de 4,7 V vs. Li^+/Li ont été formulés afin de pouvoir caractériser par la suite des électrodes positives innovantes permettant d'obtenir des batteries dites 5 V. Pour cela, des mesures électrochimiques classiques ont été mises en place et ont été couplées à des analyses de surface pour permettre la compréhension de la nature chimique des produits de dégradation de l'électrolyte à l'interface électrode/électrolyte. Les cellules électrochimiques utilisées dans ce travail sont soit à trois électrodes pour déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes, soit à deux électrodes pour la majorité des tests.

Dans cette première partie, nous présenterons un cahier des charges lié à l'étude de batteries lithium-ion ainsi que les différents électrolytes liquides qui ont été étudiés dans la littérature. Pour cela, nous définirons les propriétés requises aussi bien pour les solvants que pour les sels puis nous étudierons selon quels critères certaines familles peuvent être privilégiées pour une utilisation à haut potentiel d'oxydation. Nous nous intéresserons ensuite aux additifs qui peuvent être utilisés pour résoudre des problèmes que peuvent rencontrer ces électrolytes lorsqu'ils sont soumis à des potentiels élevés (*ie.* ≥ 5 V vs. Li^+/Li). Ces additifs - habituellement présents dans le mélange à des quantités inférieures à 5 % - pourront, si nécessaire, être utilisés dans des proportions plus importantes.

Le deuxième chapitre décrira la mise en œuvre expérimentale des études réalisées pour les différents électrolytes au cours de cette thèse.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude du sébaconitrile comme cosolvant dans des mélanges ternaires de carbonates. Ce solvant a été remarqué par les récentes recherches comme étant prometteur vis-à-vis des hauts potentiels grâce à la présence de deux fonctions nitriles. Les différentes formulations seront étudiées et les analyses de surface mettront en avant la formation d'une nouvelle interface à la surface de l'électrode suite à la dégradation de cet électrolyte.

Le quatrième chapitre s'intéressera à l'effet du nombre d'atomes d'oxygène présents dans la structure des solvants de l'électrolyte sur la tenue en potentiel de l'électrolyte. Pour cela, la gamma-butyrolactone sera étudiée à la fois en tant que cosolvant du carbonate de diméthyle ainsi qu'en tant que seul solvant constitutif de l'électrolyte. Des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique mettront en avant l'importance du temps de contact entre l'électrode et l'électrolyte sur l'évolution de l'impédance du système.

Enfin, le phosphate de triéthyle a été envisagé comme solvant d'électrolyte dans les batteries lithium-ion. Outre leurs propriétés extractantes, les phosphates sont déjà utilisés dans les batteries lithium-ion en tant qu'additif pour leurs propriétés d'ignifugation. Toutefois, cette partie ne sera développée qu'en annexe de ce manuscrit. Le phosphate de triéthyle y sera étudié comme cosolvant voire comme solvant seul pour la formulation des électrolytes.

Références

- [1] Y.-J. Choi, Y.-D. Chung, C.-Y. Baek, K.-W. Kim, Effects of carbon coating on the electrochemical properties of sulphur cathode for lithium/sulphur cell, *J. Power Sources* 184 (2008) 548.
- [2] H.-S. Ryu, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, K.-K. Cho, T.-H. Nam, J.-U. Kim, G.-B. Cho, Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature, *J. Power Sources* 163 (2006) 201.
- [3] V. S. Kolosnitsyn, E.V. Karaseva, Lithium-sulfur batteries: Problems and solutions, *Russian J. Electrochem.* 44 (5) (2006) 548.
- [4] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 (2001) 359.
- [5] Y.-J. Cheon, K.-S. Ko, J.-H. Cho, S.W. Kim, E.Y. Chin, H.T. Kim, Rechargeable lithium sulphur battery: I. Structural change of sulphur cathode during discharge and charge, *J. Electrochem. Soc.* 150 (6) (2003) A796.
- [6] D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright, Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), *Polymer* 14 (1973) 589.
- [7] M. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, J.-M. Tarascon, Live scanning electron microscope observations of dendritic growth in lithium/polymer cells, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A289.
- [8] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J.-M. Tarascon, R. Bouchet, S. Lascaud, Dendrite short-circuit fuse effect on Li/polymer/Li cells, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5334.
- [9] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, Lithium-air battery: promise and challenges, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2193.

Chapitre 1 – Contexte de l'étude

1. Cahier des charges expérimental lié à l'étude de batteries lithium-ion

Différentes considérations majeures sont à prendre en compte lors de l'étude de batteries lithium-ion. Le point le plus important dans un tel système est la contamination de ses éléments constitutifs par l'eau et d'autres impuretés. Différents aspects expérimentaux sont alors à prendre en compte, comme l'ont rappelé Aurbach et Zaban [1]. La pureté des produits utilisés pour la préparation de l'électrolyte est cruciale. L'utilisation de produits de grade batterie est à privilégier car ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés dans un environnement approprié sans prétraitement particulier. Il faut toutefois noter que même des composés type batterie dont le stockage est jugé convenable peuvent facilement être contaminés. Deux solutions peuvent être envisagées pour conserver des électrolytes purs. La première est de repurifier les différents solvants et sels avant utilisation. La seconde solution est de diminuer les quantités de produits utilisés lors de leur commande auprès des fournisseurs. Malgré son coût, cette solution peut s'avérer profitable pour des raisons de reproductibilité, en s'assurant que le fournisseur est capable d'atteindre le même niveau d'exigence d'un lot à un autre (certificat d'analyse).

2. Les batteries lithium-ion

2.1. Description et principe de fonctionnement

Une batterie lithium-ion est un système de stockage électrochimique constitué de deux électrodes, positive et négative, de potentiel différent (Figure 2-1). La différence de potentiel entre ces deux électrodes va permettre de définir le potentiel total de la cellule. Lors de la charge et de la décharge du système, des réactions électrochimiques se produisent aux électrodes. Lorsque le système est en fonctionnement, une des électrodes va s'oxyder en libérant des électrons dans le circuit externe et des ions lithium vont se désinsérer de la maille du matériau pour transiter *via* l'électrolyte vers la seconde électrode qui va se réduire en consommant les électrons et en insérant des ions lithium en son sein. Ainsi, pour les électrodes de batterie lithium-ion, il va falloir promouvoir le passage des électrons et des ions. Il faut donc considérer à la fois la structure cristallographique de l'électrode - qui accueillera les ions - et la structure électronique des bandes électroniques. C'est pourquoi des matériaux mixtes aux propriétés ioniques et électroniques optimales pour le fonctionnement de la batterie ont été développés.

Au cours de la décharge, les électrons transitant dans le circuit externe vont alimenter le véhicule électrique.

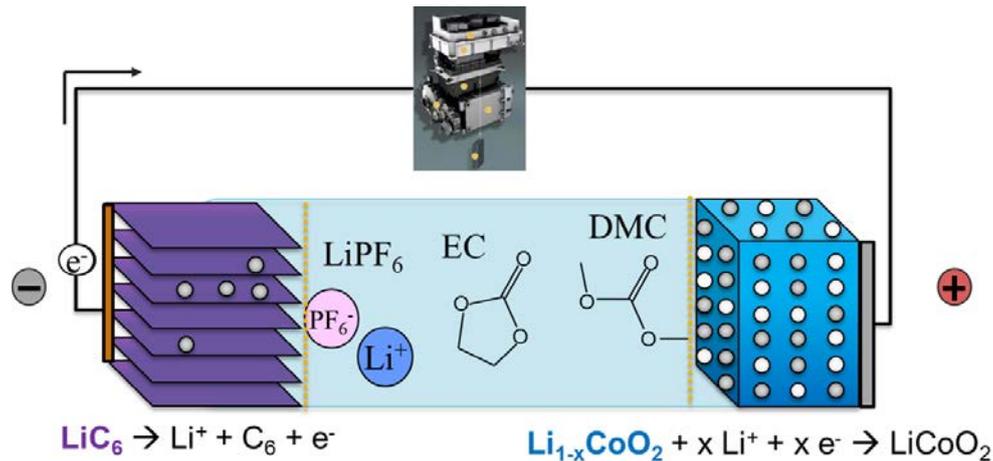


Figure 2-1 Schéma de fonctionnement d'une batterie lithium-ion type Sony (en décharge).

Afin d'éviter un court-circuit au sein du système, les électrodes ne doivent pas être en contact entre elles. Lorsque l'électrolyte est liquide, les courts circuits sont évités en utilisant un séparateur qui isolera physiquement les deux électrodes (représentés en pointillés jaunes dans la Figure 2-1). Enfin, des collecteurs de courant sont nécessaires pour assurer un bon transfert d'électron avec le circuit externe. L'aluminium est le collecteur privilégié à l'électrode positive pour des raisons de coût et de poids. A l'électrode négative, le cuivre est le matériau utilisé pour le collecteur de courant. En effet, l'aluminium ne peut être utilisé à l'électrode négative à cause des alliages qu'il peut former à bas potentiel. Ainsi, l'aluminium est à proscrire dans le choix des collecteurs de courant pour des électrodes négatives nécessitant un fonctionnement à un potentiel inférieur à 1 V.

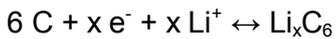
Les électrodes quant à elles ne sont pas uniquement composées de matériau (matière active) capables d'échanger des ions lithium. En effet, une électrode de batterie n'a pas toujours une conductivité électronique suffisante pour permettre un fonctionnement optimal. Pour remédier à cela, différentes solutions ont été envisagées. L'une d'elles est l'utilisation de noir de carbone qui est un excellent conducteur électronique. Il est donc mélangé à la matière active et va constituer jusqu'à 10 % de la masse de l'électrode. Par ailleurs, la bonne tenue mécanique et la mise en forme de l'électrode est assurée par un liant (tel que le polyfluorure de vinylidène PVdF, $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-$) qui peut représenter jusqu'à 5 % de la masse de l'électrode totale. Ce liant est dissout dans différents solvants organiques pour homogénéiser le mélange entre la matière active, le noir de carbone et le liant. Enfin, une bonne porosité de l'électrode composite est nécessaire. En effet, pour assurer un fonctionnement optimal du système, l'électrolyte doit recouvrir la plus grande surface active électrochimiquement, ce qui est favorisé par l'utilisation d'une électrode poreuse.

Ainsi une batterie lithium-ion est un système complexe qui nécessite une bonne compatibilité entre tous ses éléments constitutifs.

2.2. Matériaux d'électrode négative

Différents matériaux sont utilisés pour assurer le rôle d'électrode négative dans une batterie lithium-ion, mais les plus courants sont le graphite C_6 et le spinelle $Li_4Ti_5O_{12}$.

Le graphite est capable d'intercaler des ions lithium entre ses feuillets entre 0 V et 0,2 V vs. Li^+/Li selon la réaction suivante :



Au cours de la première charge de la batterie, le graphite va être complètement lithié. Cette lithiation donne également lieu à des réactions de réduction des espèces présentes dans l'électrolyte à la surface de l'électrode et s'accompagne d'une consommation irréversible de lithium. Les produits issus de la réduction de l'électrolyte vont précipiter à la surface de l'électrode dans la zone 0,8 V à 0,6 V et former une couche de passivation hétérogène appelée SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) [2]. Cette couche possède une bonne conductivité ionique, assurant ainsi les échanges des ions lithium entre le graphite et l'électrolyte. Par ailleurs, il a été largement montré que ce film empêche les réactions de réduction de l'électrolyte qui auraient pu se poursuivre au cours des différentes phases de charge. Les mécanismes associés à la réduction de l'électrolyte ont été très étudiés [2-7].

Le titanate de lithium $Li_4Ti_5O_{12}$ (~ 150 mAh/g) est utilisé comme électrode négative pour s'affranchir des réactions chimiques qui peuvent se produire entre la négative et l'électrolyte, en particulier lorsque l'électrolyte contient des solvants ayant des fonctions nitriles. Cette électrode se situe dans la fenêtre de stabilité des électrolytes organiques principalement utilisés, son potentiel d'insertion-désinsertion du lithium étant situé à 1,55 V. Bien que la tension d'une cellule constituée de titanate de lithium soit inférieure à celle obtenue avec des électrodes négatives à base carbone, cette électrode permet d'ouvrir la voie à la formulation d'électrolytes qui ne contiennent pas de solvant ou de sel favorisant la formation d'une couche de passivation de bonne qualité.

$Li_4Ti_5O_{12}$ est un matériau de structure spinelle où tous les sites sont occupés à l'exception des sites octaédriques 16c. A la fin du processus d'intercalation, les ions lithium (maximum 8) sont insérés dans la maille dans les sites octaédriques 16c. Simultanément, les atomes de lithium qui étaient situés initialement dans les sites tétraédriques 8a se déplacent vers les sites octaédriques 16c. Cela n'entraîne pas de changement structural au cours du cyclage impliquant alors une tension de d'insertion-désinsertion stable. Le principal défaut de ce matériau est la faible conductivité

électronique ($\sim 10^{-10}$ mS/cm). Celle-ci est due à l'état d'énergie 3d vide pour le titane associé à un gap d'énergie de 2 à 3 eV.

2.3. Matériaux d'électrode positive

En prenant en compte les différents paramètres de sélection de matériaux énoncés précédemment, les matériaux d'électrode positive sont idéalement des oxydes formés à partir de métaux 3d.

Il a été découvert que les électrodes positives de la forme LiMO_2 de structure lamellaire (où M représente Co, Ni ou encore Mn) réagissent spontanément avec des espèces présentes en solution, comme l'acide fluorhydrique, en formant un film en surface. Aurbach *et al.* [8] indiquent que ces électrodes positives sont du « type SEI », en ce sens que, tout comme les négatives de carbone, elles forment une couche de passivation appelée SPI [9]. Cette couche formée sur l'électrode positive possède certaines limites liées à la passivation de la surface car elle est principalement constituée de composés organiques [10].

2.3.1. Oxydes de métaux de transition

Actuellement, les électrodes positives les plus utilisées dans les batteries commerciales à ions lithium sont des oxydes de métaux de transition LiCoO_2 ou LiNiO_2 . Quoique l'électrode au cobalt présente une capacité spécifique inférieure (~ 137 mAh/g) et qu'elle soit plus chère que celle au nickel (192 mAh/g), c'est cette cathode qui a été commercialisée par l'entreprise Sony en 1991 car elle présentait les « meilleures » stabilités chimique et électrochimique. Le phénomène d'intercalation-désintercalation des ions lithium dans cette électrode s'opère à une tension d'environ 4 V [1112, 13]. Cependant, il faut noter que le cobalt est plus coûteux et moins disponible que d'autres métaux de transition comme le manganèse, le nickel ou le fer. De plus, il n'est pas aussi stable que d'autres matériaux car la présence du cobalt seul peut conduire à une dégradation des performances de la cellule en cas de surcharge. En effet, pour que les échanges de lithium soient réversibles entre la charge et la décharge du système, l'extraction maximale ne doit pas excéder 0,5 mol de lithium par maille de LiCoO_2 . Au-delà, un changement de structure a lieu entre $\text{Li}_{1-x}>0.5}\text{CoO}_2$ (structure lamellaire facilitant les échanges de lithium) et $\text{Li}_{0<x<0.5}\text{CoO}_2$ (structure hexagonale compacte dans le cas où $x=0$). Une des raisons possibles à cette perte de performance peut être la dissolution du cobalt dans l'électrolyte au cours de la charge, dissolution provoquée lors de la désinsertion des ions lithium. Cette dissolution a pour conséquence une modification de la structure du matériau et de l'interface électrode/électrolyte conduisant à une baisse de sa capacité lors des cycles suivants. Par ailleurs, le paramètre de maille change fortement lors du cyclage. Cela conduit à la formation de microfissures et donc au vieillissement prématuré de l'électrode pouvant aller jusqu'à sa destruction totale au bout d'un certain nombre de cycles.

L'électrode LiNiO_2 présente la même structure cristallographique que l'électrode de cobalt précédemment citée (structure $\alpha\text{-NaFeO}_2$). Elle est certes moins coûteuse et présente une meilleure densité énergétique (l'énergie volumique est supérieure de 15 % alors que l'énergie massique est supérieure de 20 %). Le problème majeur de cette électrode réside dans sa stabilité chimique et électrochimique. LiNiO_2 est une électrode moins ordonnée que l'électrode de cobalt car des ions nickel occupent des sites cristallographiques qui devraient être occupés par les ions lithium. C'est pourquoi, pour tirer le meilleur parti des deux électrodes précédemment citées, des électrodes de type $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x \sim 0,2$) ont été développées [14].

De même que le nickel, le manganèse est un élément peu cher par rapport au cobalt. LiMn_2O_4 a été envisagé comme matériau d'électrode positive. Ce matériau présente une structure spinelle dans laquelle les ions lithium occupent les sites tétraédriques et les ions manganèse les sites octaédriques. Ceci implique que l'insertion-désinsertion se fait au sein d'un réseau à trois dimensions (plutôt qu'à deux dimensions dans le cas des électrodes présentées précédemment). L'inconvénient de cette structure par rapport aux électrodes de structure $\alpha\text{-NaFeO}_2$ réside dans la capacité, plus faible dans le cadre du spinelle (148 mAh/g). Un autre problème posé par cette électrode est la dissolution du manganèse dans l'électrolyte lors du stockage de la batterie [15], entraînant ainsi une perte de capacité. Pour pallier ce problème, une addition de nickel est généralement effectuée, comme pour le spinelle $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (147 mAh/g). Par ailleurs, cette électrode peut être utilisée comme cathode pour un système 5 V car le potentiel d'insertion / désinsertion du lithium se situe autour de 4,7 V vs. Li^+/Li (contre 4 V vs. Li^+/Li pour LiMn_2O_4).

2.3.2. Phosphates de métaux de transition

Les phosphates LiMPO_4 (M représentant un métal de transition) sont des matériaux qui ont la particularité de présenter une structure de type olivine dans laquelle les ions phosphore occupent les sites tétraédriques, le métal de transition les sites octaédriques et les ions lithium forment une chaîne selon la direction [010]. Le phosphate le plus utilisé est le LiFePO_4 (160 mAh/g) [16]. Délithié, il forme FePO_4 ce qui implique que l'ion fer (II) est oxydé en ion fer (III). Une partie des ions fer occupent alors des sites de lithium et, pour respecter l'électroneutralité, des lacunes d'ions lithium se créent. Dans le cadre de ce projet, cette électrode présente l'inconvénient d'être une électrode « 3 V ».

D'autres phosphates comme LiCoPO_4 (167 mAh/g) ont été étudiés comme matériaux pour électrodes positives [16]. Cette électrode a un potentiel d'oxydo-réduction associé au couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ de 4,8 V vs. Li^+/Li , ce qui en fait une électrode de départ pour l'étude des électrodes positives dites 5 V. De plus, ce matériau présente une structure stable lors du cyclage de la batterie car la variation de volume liée au processus d'insertion/désinsertion du lithium est de 2 %. Dans les premières études, ce matériau présentait une capacité expérimentale de 70 mAh/g qui a pu être

améliorée à 100 mAh/g voire 125 mAh/g en modifiant l'électrolyte et en optimisant les conditions de cyclage ou encore les voies de synthèse [17-20]. Comme la plupart des phosphates, le phosphate de cobalt possède une conductivité électronique faible ($\sim 10^{-9}$ mS/cm) qui peut être contournée en ajoutant du carbone lors de la préparation de l'électrode pour obtenir une électrode composite [21], soit en réalisant un revêtement de carbone [22] ou encore en réalisant un dopage du matériau par un cation divalent dans les sites Li^+ ou Co^{2+} [23].

2.3.3. Effet de l'électrode sur la tenue en potentiel de l'électrolyte

Xu *et al.* ont étudié la validité des méthodes de détermination des limites de stabilité électrochimiques des électrolytes [24]. La Figure 2-2 compare les domaines d'électroactivité de EMC (carbonate d'éthyle méthyle) et de DMC (carbonate de diméthyle) avec LiPF_6 sur le carbone vitreux qui est un matériau non poreux et sur $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ qui est poreux. Ils ont mis en évidence le fait que le matériau actif a une stabilité anodique inférieure d'au moins 2 V à celle du carbone vitreux. Cela pourrait provenir du phénomène d'électrocatalyse amplifié par le matériau actif qui présenterait une plus grande surface spécifique que le carbone vitreux à cause de la porosité. Néanmoins, cette porosité est nécessaire pour favoriser la diffusion des ions lithium au sein de la structure de l'électrode.

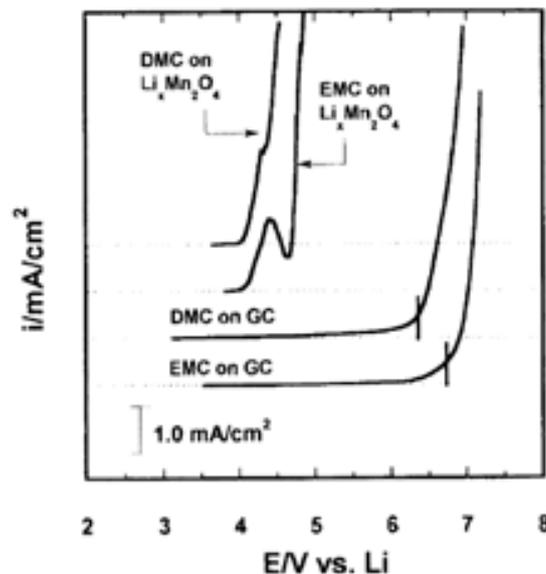


Figure 2-2: Influence du matériau d'électrode (ici $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ou carbone vitreux) sur la stabilité anodique du solvant 1 M LiPF_6/EMC et 1M LiPF_6/DMC [24].

Pour confirmer que l'électrolyte permet de cycliser avec des électrodes dont la charge et la décharge se situent au-delà de 5 V (haute tension), le matériau actif de la positive doit avoir les propriétés suivantes :

- il doit conduire à une insertion réversible du lithium;
- il doit être stable au-delà de 5 V ;
- il ne doit pas catalyser l'oxydation de l'électrolyte ;
- il doit se charger/décharger à plus de 5 V.

3. Electrolytes pour batteries à haut potentiel d'oxydation

La plupart des électrolytes liquides anhydres utilisés dans les batteries à ions lithium sont composés d'un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques dipolaires aprotiques. Les solvants pour les batteries au lithium doivent avoir une faible viscosité, une constante diélectrique élevée afin de favoriser la dissociation du sel de lithium, et rester liquide sur une large gamme de température. Le sel de lithium dissous dans le solvant doit être le plus conducteur possible et l'électrolyte doit être stable sur un large domaine d'électroactivité. Aucun solvant ne permet à lui seul d'atteindre toutes ces propriétés et il est souvent nécessaire de mélanger plusieurs solvants pour arriver à satisfaire la totalité du cahier des charges fixé pour les électrolytes utilisés dans les batteries au lithium. Toutefois, le choix d'un électrolyte passe aussi par le sel utilisé.

3.1. Quels sels pour le haut potentiel ?

3.1.1. Propriétés requises

Un sel de lithium doit présenter les propriétés suivantes pour entrer dans la composition des électrolytes utilisables dans les batteries lithium-ion :

- il doit avoir une solubilité suffisante dans le solvant, généralement au moins 1 mol/L à température ambiante, et il doit aussi être soluble aux basses températures ;
- les ions doivent pouvoir circuler à travers la solution avec une mobilité élevée (en particulier les ions lithium) [30] ;
- l'anion et le cation (Li^+) doivent être inertes vis-à-vis des composants de la cellule ;
- l'enthalpie libre de dissociation du sel de lithium doit être aussi faible que possible ;
- il doit avoir un potentiel d'oxydation supérieur et un potentiel de réduction inférieur à celui du solvant.

L'anion quant à lui doit présenter les caractéristiques suivantes :

- il ne doit pas être toxique et doit rester stable thermiquement dans les conditions de travail de la batterie ;
- il doit être stable vis-à-vis des décompositions oxydantes à l'électrode positive ;

- l'anion doit être inerte vis-à-vis des solvants constituant l'électrolyte.

3.1.2. Sels halogénés

Le Tableau 3-1 présente différentes propriétés des sels de lithium halogénés les plus utilisés dans les batteries au lithium. Il met également en avant l'influence de ce sel sur le collecteur de courant en indiquant s'il peut être responsable ou non de la corrosion de l'aluminium.

Tableau 3-1 : Propriétés de sels de lithium halogénés "classiques" [30].

| Sel | M (g/mol) | T _{fus} (°C) | T _d en solution (°C) | Al corrosion Oui : O/ Non : N | σ _{ion} (mS/cm) | |
|--------------------|--------------|--------------------------|------------------------------------|--|--------------------------|-------------|
| | | | | | 1,0 M ; 25 °C | |
| | | | | | Dans PC | Dans EC-DMC |
| LiClO ₄ | 106,4 | 236 | > 100 | N | 5,6 | 8,4 |
| LiPF ₆ | 151,9 | 200 | ~ 80 (EC-DMC) | N | 5,8 | 10,7 |
| LiAsF ₆ | 195,9 | 340 | > 100 | N | 5,7 | 11,1 |
| LiBF ₄ | 93,9 | 293 | > 100 | N | 5,6 | 8,4 |
| LiTf | 155,9 | > 300 | > 100 | O | 1,7 | |
| LiTFSI | 286,9 | 234 | > 100 | O | 5,1 | 9,0 |
| LiBETI | 387,1 | | | O | | |

M : masse molaire, T_{fus} : température de fusion, T_d : température de décomposition, σ_{ion} : conductivité ionique.

Perchlorate de lithium LiClO₄

Ce sel a été tout d'abord privilégié car il présente à la fois une solubilité et une conductivité ionique satisfaisantes dans le mélange EC/DMC (8,4 mS/cm à 25 °C pour une concentration à 1 M). De plus, il est stable en potentiel jusqu'à 5,1 V par rapport au lithium sur une électrode positive de structure spinelle Li_{1+x}Mn₂O₄ dans ce même mélange de solvants. Cependant, le perchlorate de

lithium est explosif et c'est pourquoi il ne peut pas être utilisé industriellement dans la composition des batteries au lithium.

Hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆)

L'hexafluorophosphate de lithium est le sel le plus largement utilisé dans la formulation des électrolytes des systèmes commerciaux actuels. L'utilisation de LiPF₆ entraîne nécessairement une contamination du système par l'acide fluorhydrique qui est nuisible aux performances des électrodes.

Sun et Angell ont étudié l'influence de ce sel sur la stabilité anodique des sulfones. Il en résulte que lorsque LiPF₆ est substitué à LiTFSI dans le mélange 1 M LiTFSI / MEMS, la fenêtre de stabilité électrochimique passe de 5,6 V à 5,2 V par rapport au lithium. Ceci permet donc de conclure que le sel joue un rôle important dans la stabilité électrochimique de l'électrolyte [43].

Néanmoins, l'utilisation de LiPF₆ peut se révéler problématique à haute tension. En effet, il est connu que ce sel s'hydrolyse pour former LiF – une couche solide augmentant l'impédance du système si elle est présente en grande quantité, mais aussi constituant nécessaire de la couche de passivation – et PF₅ qui est un acide de Lewis fort. PF₅ est un élément responsable de la décomposition des carbonates.

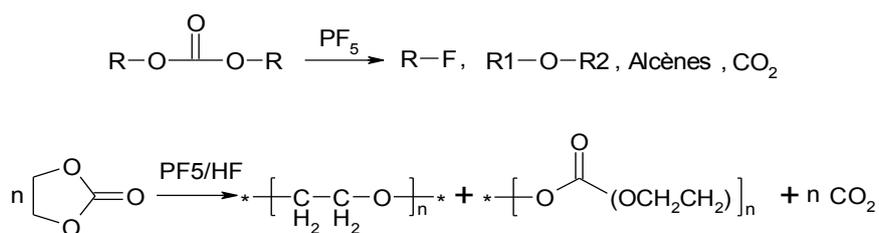


Schéma 3-1: Réaction de décomposition des carbonates par PF₅ [30].

Comme l'illustre le Schéma 3-1, l'acide de Lewis PF₅ peut être responsable de la dégradation des carbonates ou encore de l'ouverture des carbonates cycliques, conduisant alors à une polymérisation avec la formation de CO₂.

Outre la présence de PF₅, l'hydrolyse de l'hexafluorophosphate de lithium conduit également à la formation d'acide fluorhydrique en présence d'eau (ses effets seront détaillés dans la partie 4.1.3. Stabilisation du sel : exemple de LiPF₆).

Hexafluoroarsenate de lithium (LiAsF₆)

Depuis la fin des années 1970, les systèmes LiAsF₆/solvants à base d'éther ont été étudiés.

Bien qu'ayant des propriétés plus intéressantes que LiPF₆ en matière de conductivité ionique ou encore de résistance à l'humidité, **ce sel ne sera pas envisagé au cours de l'étude** à cause de sa toxicité due à la présence d'arsenic. En effet, bien que l'arsenic soit sous la forme As(V) dans ce sel – forme non toxique – il peut, après dégradation conduire à As(III) voire As(0). La toxicité de cet élément est inversement proportionnelle à son degré d'oxydation. Cela signifie que As(0) > As(III) > As(V) en matière de toxicité.

Tetrafluoroborate de lithium (LiBF₄)

Bien que ce sel présente une plus faible conductivité ionique dans des solvants organiques en présence d'éthers, il présente une plus faible toxicité que LiAsF₆ et est plus sûr que LiClO₄. De plus, ce sel présente une plus faible tendance à l'hydrolyse que LiPF₆. Les premières recherches sur ce sel de lithium ont été effectuées lorsqu'une amélioration de LiPF₆ en termes de stabilité thermique et chimique a été souhaitée. Bien que ce sel n'ait pas les meilleurs atouts en terme de conductivité ionique ou encore pour la formation d'une SEI stable sur l'électrode négative, il a l'avantage de présenter une bonne tenue en température de l'électrolyte.

Triflate de lithium (LiTf)

Le triflate de lithium ne sera pas étudié car, en plus de conduire à une faible conductivité ionique dans les solvants organiques, il a l'inconvénient de ne pas favoriser la formation d'une couche de passivation à la surface du collecteur de courant en aluminium. Ce défaut majeur rend ce sel inapproprié pour une étude à de hauts potentiels.

Sels d'imidures

Les sels d'imidures les plus utilisés à l'échelle du laboratoire sont l'imidure de bis(trifluorométhane sulfone) de lithium (LiTFSI) et l'imidure de bis(pentafluoroéthane sulfone) de lithium (LiBETI) car ils présentent des propriétés intrinsèques adaptées comme une solubilité ou une stabilité thermique plus élevées que celles de LiPF_6 dans les solvants carbonates. Ces sels sont responsables d'une corrosion de l'aluminium à partir de 4,4 V vs. Li^+/Li ce qui limite leur utilisation dans les batteries 4 V.

En résumé, le Tableau 3-2 classe les sels présentés précédemment selon différents critères en partant du sel le moins intéressant à gauche vers le sel le plus intéressant à droite. En considérant l'ensemble des critères, il en résulte que le sel LiPF_6 offre le meilleur compromis.

Tableau 3-2 : Classement des sels de lithium en fonction de différentes propriétés [25].

| Propriété | Meilleur | | | | | Pire |
|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------------------|--------|
| Mobilité ionique | LiBF_4 | LiClO_4 | LiPF_6 | LiAsF_6 | LiTf | LiTFSI |
| Paire d'ions | LiTFSI | LiAsF_6 | LiPF_6 | LiClO_4 | LiBF_4 | LiTf |
| Solubilité | LiTFSI | LiPF_6 | LiAsF_6 | LiBF_4 | LiTf | |
| Stabilité thermique | LiTFSI | LiTf | LiAsF_6 | LiBF_4 | LiPF_6 | |
| Stabilité chimique | LiTf | LiTFSI | LiAsF_6 | LiBF_4 | LiPF_6 | |
| Aide à la formation de la SEI | LiPF_6 | LiAsF_6 | LiTFSI | LiBF_4 | | |
| Corrosion d'aluminium | LiAsF_6 | LiPF_6 | LiBF_4 | LiClO_4 | LiTf | LiTFSI |
| Sureté | LiBF_4 | LiPF_6 | LiAsF_6 | LiClO_4 | | |

Par ailleurs, le critère qui nous intéresse tout particulièrement est la stabilité électrochimique du milieu. Bien que la fenêtre de stabilité électrochimique d'un électrolyte soit principalement due à la stabilité des solvants qui le constituent, elle dépend également du ou des sels dissous. Les calculs effectués par la théorie des orbitales moléculaires ou encore la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) montrent que le potentiel d'oxydation de l'anion utilisé dans le sel de lithium est corrélé avec son énergie d'ionisation (Figure 3-1) [29].

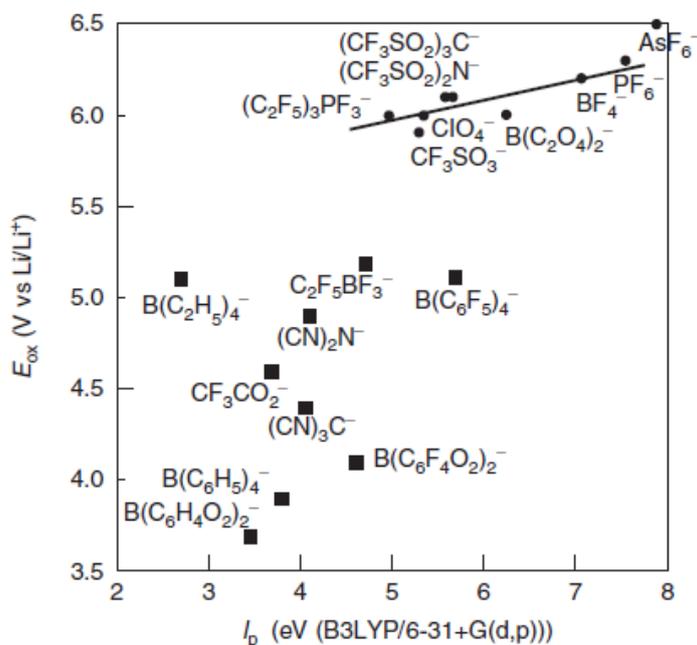


Figure 3-1: Evolution du potentiel d'oxydation de l'anion calculée par la théorie des orbitales moléculaires ou par DFT en fonction de l'énergie d'ionisation I_p [29].

Selon les calculs effectués, l'anion AsF_6^- conduit à une meilleure stabilité en oxydation que PF_6^- ou BF_4^- . Cette tendance n'est pas vérifiée expérimentalement (Figure 3-2) lorsque l'on prend en compte la dissolution du sel de lithium dans un mélange de carbonates [26].

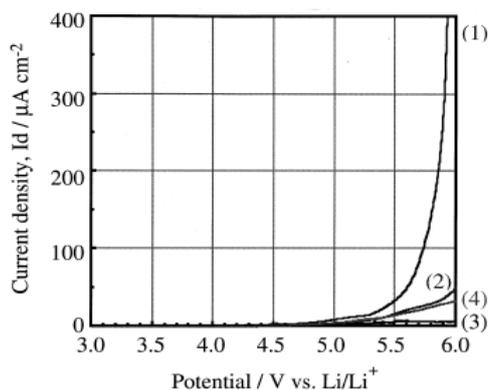


Figure 3-2 : Courbes courant potentiel sur carbone vitreux d'électrolytes de composition 1.0 M Sel / EC-DMC 1:1. (1) $LiClO_4$, (2) $LiBF_4$, (3) $LiPF_6$, (4) $LiAsF_6$ [26].

En effet, on constate sur ces courbes que le potentiel d'oxydation de ces électrolytes suit l'ordre de stabilité suivant : $LiPF_6 > LiAsF_6 > LiBF_4 > LiClO_4$.

C'est pourquoi, au cours de cette étude, les sels $LiPF_6$ et $LiBF_4$ seront considérés.

3.2. Quels solvants pour les hauts potentiels ?

Les solvants utilisés pour les batteries lithium-ion pouvant fonctionner entre -20 °C et 60 °C sont principalement des solvants aprotiques et polaires. Cela signifie des solvants qui ne possèdent pas de proton afin d'éviter la libération de dihydrogène en présence de lithium métallique et qui possèdent un moment dipolaire afin de favoriser la dissolution des sels de lithium. Ainsi, les solvants protiques comme l'eau, les acides carboxyliques, les alcools, les cétones ayant des hydrogènes en alpha de la fonction cétone, les amines primaires et secondaires, les aldéhydes, les amides avec des liaisons N-H ainsi que tout solvant contenant une liaison hydrogène faiblement labile sont à exclure pour une utilisation dans les batteries.

La formulation d'un électrolyte pour les hauts potentiels nécessite de faire les bons choix de fonctions présentes dans les solvants constitutifs. Toutefois, comme évoqué par Yaakov *et al.* [27], les stabilités anodiques et cathodiques des différents électrolytes sont très souvent antagoniques. Ceci est expliqué par le degré d'oxydation des atomes constitutifs des solvants. En effet, si un solvant possède une haute stabilité anodique, cela signifie que ses atomes constitutifs possèdent un état d'oxydation élevé ce qui signifie également que leur potentiel de réduction est lui-même élevé comme schématisé par la Figure 3-3.

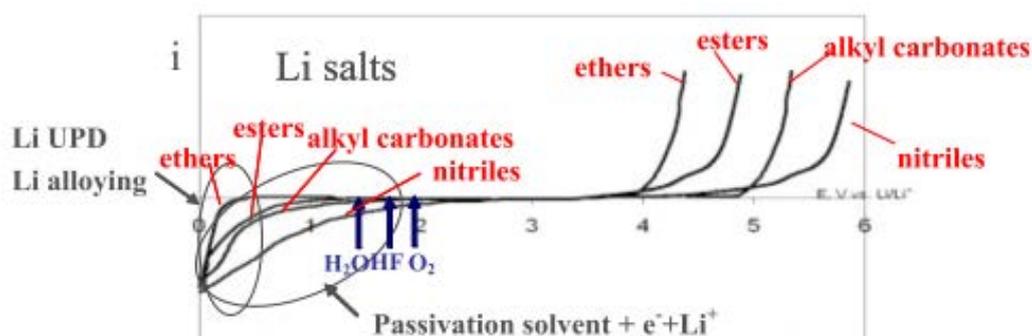


Figure 3-3: Représentation schématique des fenêtres de stabilité électrochimique pour les solvants les plus utilisés dans les électrolytes en présence de sel de lithium [27].

Ce phénomène peut également s'expliquer au niveau orbitalaire. En effet, une oxydation électrochimique d'un composé correspond à un transfert d'électron de son orbitale occupée la plus haute (HOMO) pour interagir avec la plus basse occupée (LUMO) d'une espèce électrophile. Ainsi, la HOMO peut être reliée au potentiel d'oxydation et la LUMO au potentiel de réduction de la molécule. C'est pourquoi, comme le montre la Figure 3-4, plus la HOMO d'une molécule est basse en énergie, plus cela correspond à un potentiel d'oxydation élevé pour cette molécule, et inversement pour sa LUMO [28, 29].

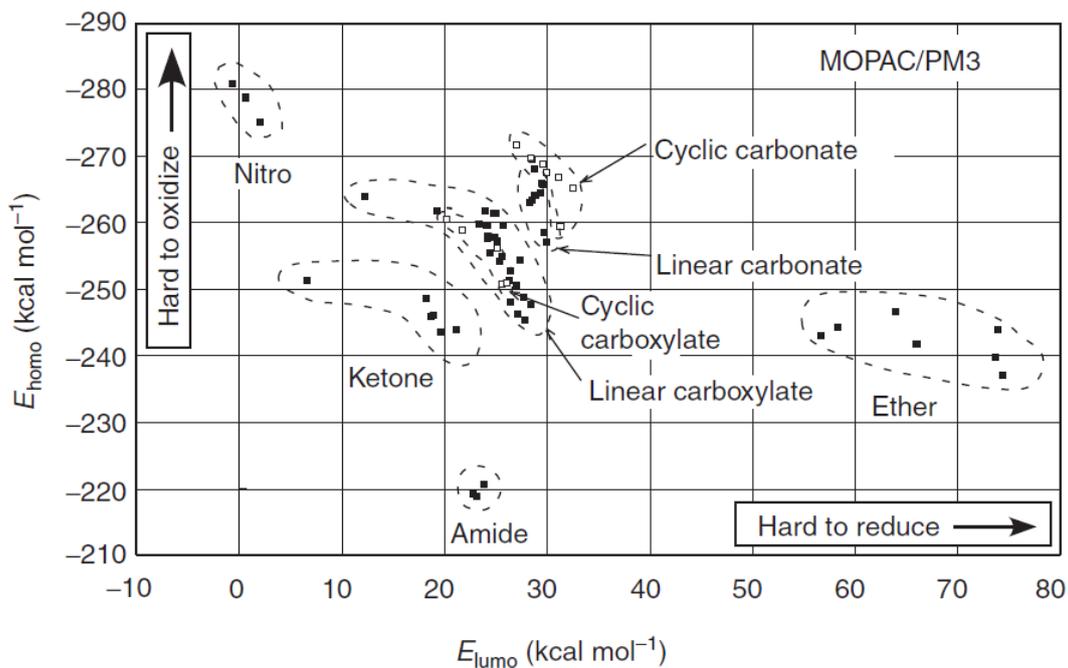


Figure 3-4 : Représentation de l'énergie des orbitales frontière HOMO et LUMO des différentes familles de solvants utilisées dans les électrolytes pour batteries lithium-ion [29].

3.2.1. Carbonates organiques

Le Tableau 3-3 regroupe les propriétés physicochimiques des carbonates organiques les plus utilisés dans les électrolytes pour les batteries au lithium. Il apparaît que les carbonates cycliques ont une constante diélectrique élevée mais également une viscosité importante, alors que les carbonates linéaires sont moins visqueux et ont une constante diélectrique faible. Jusqu'à présent, les carbonates d'alkyle ont été privilégiés pour leur stabilité acceptable vis-à-vis des électrodes positives dites 4 V.

Tableau 3-3 : Propriétés de solvants carbonates [30].

| Solvant | M (g/mol) | T _{fus} (°C) | T _{éb} (°C) | η à 25 °C (cP) | ε à 25 °C | μ (D) | T _F (°C) | ρ à 25 °C (g/cm ³) |
|---------|--------------|--------------------------|-------------------------|-------------------|-----------|----------|------------------------|-----------------------------------|
| EC | 88 | 36,4 | 248 | 1,90 (à 40 °C) | 89,78 | 4,61 | 160 | 1,321 |
| PC | 102 | - 48,8 | 242 | 2,53 | 64,92 | 4,81 | 132 | 1,200 |
| BC | 116 | - 53 | 240 | 3,2 | 53 | 4,23 | 97 | 1,199 |
| DMC | 90 | 4,6 | 91 | 0,59 (à 20 °C) | 3,107 | 0,76 | 18 | 1,063 |
| DEC | 118 | - 74,3 | 126 | 0,75 | 2,805 | 0,96 | 31 | 0,969 |
| EMC | 104 | - 53 | 110 | 0,65 | 2,958 | 0,89 | | 1,006 |

M : masse molaire, T_{fus} : température de fusion, T_{éb} : température d'ébullition, η : viscosité dynamique, ε : constante diélectrique, μ : moment dipolaire, T_F : point flash, ρ : masse volumique.

Le carbonate d'éthylène (EC) est un cristal solide transparent à température ambiante. Par rapport aux solvants communs, il présente une constante diélectrique plus élevée ($\epsilon = 89,78$ à 40 °C) couplée à une viscosité assez faible ($\eta = 1,90$ cP à 40 °C). Ce composé entre dans la plupart des formulations des électrolytes pour les batteries au lithium car il permet de former une couche de passivation de bonne qualité sur les électrodes négatives en graphite, permettant ainsi d'éviter l'exfoliation du graphite lors de l'insertion du lithium en son sein [31,32].

Néanmoins, EC ne peut pas être utilisé seul à cause de son point de fusion élevé ($T_M = 36$ °C). Il est donc systématiquement mélangé avec un cosolvant, généralement de la famille des carbonates, comme le DMC qui possède une faible viscosité (0,59 cP à 20 °C) ou le PC qui est plus visqueux que le DMC mais qui possède une constante diélectrique élevée.

Il est donc clair que les mélanges de carbonates cycliques et acycliques présentent des propriétés intéressantes pour les batteries au lithium [31]. Ces mélanges ont montré une conductivité ionique élevée, une toxicité relativement faible, des conditions de sécurité acceptables et une fenêtre de température d'utilisation raisonnable [33].

3.2.2. Ethers

Les éthers sont des composés organiques comportant au moins une liaison C-O-C. Au cours des années 1980, les recherches se sont orientées sur l'étude des éthers car ils représentaient alors une meilleure alternative à l'utilisation du carbonate de propylène (PC) car ces solvants mènent à une meilleure tenue en cyclage.

Tableau 3-4 : Propriétés de solvants étherés [30].

| Solvant | M (g/mol) | T _{fus} (°C) | T _{éb} (°C) | η à 25 °C (cP) | ε à 25 °C | μ (D) | T _F (°C) | ρ à 25 °C (g/cm ³) |
|-------------|--------------|--------------------------|-------------------------|-------------------|-----------|----------|------------------------|-----------------------------------|
| DMM | 76 | - 105 | 41 | 0,33 | 2,7 | 2,41 | - 17 | 0,86 |
| DME | 90 | - 58 | 84 | 0,46 | 7,2 | 1,15 | 0 | 0,86 |
| DEE | 118 | - 74 | 121 | | | | 20 | 0,84 |
| THF | 72 | - 109 | 66 | 0,46 | 7,4 | 1,7 | - 17 | 0,88 |
| 2-Me-THF | 86 | - 137 | 80 | 0,47 | 6,2 | 1,6 | - 11 | 0,85 |
| 1,3-DL | 74 | - 95 | 78 | 0,59 | 7,1 | 1,25 | 1 | 1,06 |
| 4-Me-1,3-DL | 88 | - 125 | 85 | 0,60 | 6,8 | 1,43 | - 2 | 0,983 |
| 2-Me-1,3-DL | 88 | | | 0,54 | 4,39 | | | |

M : masse molaire, T_{fus} : température de fusion, T_{éb} : température d'ébullition, η : viscosité dynamique, ε : constante diélectrique, μ : moment dipolaire, T_F : point flash, ρ : masse volumique.

Comme on peut le voir dans le Tableau 3-4, les solvants étherés ont une faible viscosité (inférieure à 0,5 cP à 25 °C) et une faible température de fusion par rapport aux solvants carbonates. Certains présentent toutefois une température d'ébullition pouvant se révéler problématique pour une application automobile (comme par exemple le DMM et le THF). En outre, les éthers peuvent s'oxyder à des tensions supérieures à 4 V vs. Li⁺/Li [34] tandis que le carbonate de propylène reste stable jusque 5 V vs. Li⁺/Li sur une électrode de platine [35].

3.2.3. Lactones

La fonction lactone provient d'une cyclisation d'une fonction acide carboxylique. Au sein des électrolytes pour les accumulateurs à ions lithium, la lactone la plus largement utilisée est la gamma-butyrolactone (GBL ou encore γ -BL).

La GBL est un solvant incolore peu visqueux par rapport aux carbonates cycliques ($\eta = 1,73$ cP à 25 °C), qui présente un point de fusion bas ($T_M = -43,5$ °C), une température d'ébullition ($T_B = 204$ °C) et un point flash élevés ($T_F = 98$ °C) [30]. Par ailleurs, sa constante diélectrique à 25 °C ($\epsilon = 39$) facilite la dissolution des sels de lithium. Par exemple, selon J.-y. Huang *et al.* [36], la GBL peut être utilisée seule pour dissoudre le bis(oxalate)borate de lithium (LiBOB), sel qui présente une plus faible solubilité que l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6).

De plus, ce solvant permet d'atteindre des conductivités suffisamment élevées ($\sigma_{\text{ion}} = 6,04$ mS/cm pour le mélange 1,5 M $\text{LiBF}_4/\text{EC:GBL}$ 1:3 à 20 °C) pour une application dans les batteries au lithium lorsque du tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4) est utilisé comme sel [37,38]. Par contre, des études ont montré qu'une perte importante de la capacité au cours des cycles (« *fading* ») est observée sur électrode de graphite lorsque la GBL est utilisée avec LiPF_6 même en présence de EC. Il faut tout de même noter que la fenêtre électrochimique du système LiBF_4/GBL peut atteindre 5,8 V par rapport au lithium sur une électrode de platine [39].

L'ensemble de ces propriétés ainsi que sa structure proche du carbonate d'éthylène rendent ce solvant potentiellement intéressant pour une application dans le cadre des batteries au lithium.

3.2.4. Sulfones

La stabilité anodique et la conductivité ionique élevée des sulfones expliquent que l'utilisation de solvants les contenant soit envisagée par différentes équipes pour formuler des électrolytes stables à haute tension (Y. Watanabe *et al.* [40], X. Sun et C.A. Angell [41] ou encore A. Abouimrane *et al.* [42]).

Par exemple, Abouimrane *et al.* [42] ont montré que des électrolytes constitués d'une sulfone et de LiTFSI à 1 M peuvent se révéler appropriés pour caractériser électrochimiquement des électrodes positives à haute tension. Une étude par voltampérométrie cyclique a montré que des électrolytes contenant soit de l'éthyl-méthylsulfone (EMS), soit du tétraméthylsulfone (TMS) en présence de LiTFSI présentent une stabilité anodique légèrement supérieure à 5 V par rapport au lithium sur électrode de platine.

Sun et Angell [43] ont également étudié ces solvants. Ils avancent qu'un électrolyte contenant 1 M LiTFSI dissous dans MEMS (méthoxy-éthyl-méthylsulfone) possède une tension d'oxydation de 5,6 V par rapport au lithium sur une électrode $\text{LiCr}_{0,015}\text{Mn}_{1,985}\text{O}_4$.

Toutefois, ces solvants ne conduiraient pas à la formation d'une SEI stable à la surface d'électrodes en graphite [43]. C'est pourquoi une électrode négative ne nécessitant pas la présence d'une SEI pour fonctionner peut être utilisée en présence d'un électrolyte à base de sulfone - comme par exemple des électrodes à base de soufre telles que LiVS_2 ou des oxydes comme $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dont le potentiel d'insertion du lithium se situe à 1,5 V vs. Li^+/Li , donc à un potentiel bien supérieur à la réduction de l'électrolyte ($\sim 0,7$ V vs. Li^+/Li).

3.2.5. Nitriles

Les solvants nitriles présentent une viscosité plus élevée que les solvants carbonates ainsi qu'une grande stabilité anodique (jusqu'à près de 6,3 V par rapport au lithium) comme présenté par Yaakov *et al.* [27]. Les électrolytes contenant des dinitriles à 50 % en volume possèdent une fenêtre électrochimique d'environ 2 V plus large que celle des électrolytes conventionnels, comme par exemple le mélange EC:DMC 50:50 vol. %. Cependant, le choix du sel permet de varier la taille de cette fenêtre jusqu'à 5 V par rapport au lithium. L'ensemble des propriétés des dinitriles symétriques $\text{CN}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ est présenté dans le Tableau 3-5 et comparé avec l'acétonitrile.

Les nitriles et dinitriles ont pendant longtemps été écartés de la liste des candidats pour les électrolytes pour batteries rechargeables à cause du potentiel de réduction élevé du groupement nitrile qui ne permet pas d'obtenir une bonne SEI (dense et conductrice ionique). Ceci rend les nitriles difficilement utilisables dans une cellule complète ayant pour électrode négative soit du lithium métallique ou encore du graphite où une bonne SEI est indispensable au fonctionnement de la batterie. Abu-Lebdeh et Davidson ont montré qu'il était possible d'y remédier en formulant des électrolytes contenant également du carbonate d'éthylène [32,44]. En 2010, Nagahama *et al.* [45] ont proposé d'ajouter du DMC à cette formulation afin de diminuer la viscosité du mélange électrolytique et augmenter la conductivité ionique. Il apparaît que ces électrolytes possèdent un potentiel d'oxydation de près de 7 V vs. Li^+/Li sur carbone vitreux. Ces résultats ont été déterminés par voltampérométrie cyclique sur des électrodes de carbone vitreux pour des solutions électrolytiques contenant 1 M de LiBF_4 dissous dans un mélange EC:DMC:Dinitrile (25:25:50 vol %). La fenêtre électrochimique la plus large (~ 6 V) a été obtenue pour un mélange 1 M LiBF_4 /EC:DMC:Sébaconitrile (5:5:90 vol %) sur électrode de carbone vitreux. De plus, il semblerait que le même mélange en rapport volumique de 25:25:50 présente une bonne compatibilité électrochimique avec des matériaux d'électrodes couramment utilisés ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMn_2O_4 , LiCoPO_4) mais uniquement pour quelques cycles.

Tableau 3-5: Propriétés de solvants nitriles.

| Solvant | M (g/mol) | T _{fus} (°C) | T _{éb} (°C) | η à 25 °C (cP) | ε à 25 °C | T _F (°C) | ρ à 25 °C (g/cm ³) |
|----------------|--------------|--------------------------|-------------------------|----------------------|---------------|------------------------|-----------------------------------|
| Acétonitrile | 41 | -48 | 81 | 0,3 | 37 | 2 | 0,786 |
| Malononitrile | 66 | 31 | 220 | | 48 (30 °C) | 86 | 1,049 |
| Succinonitrile | 80 | 54 | 266 | 2,7 (60 °C) | 55 (55 °C) | 113 | 0,985 |
| Glutaronitrile | 94 | -29 | 287 | 5,3 | 37 | 113 | 0,995 |
| Adiponitrile | 108 | 1 | 295 | 6,1 | 30 | 163 | 0,951 |
| Pimélonitrile | 122 | -31 | 175 (14 mmHg) | 7,6 | 28 | 112 | 0,951 |
| Subéronitrile | 136 | -4 | 325 | 8,2 | 25 | 110 | 0,954 |
| Azélanitrile | 150 | -18 | 209 (33 mmHg) | 8,7 | 23 | >110 | 0,929 |
| Sébaconitrile | 164 | 8 | 200 | 10,7 | 22 | >113 | 0,915 (20 °C) |

M : masse molaire, T_{fus} : température de fusion, T_{éb} : température d'ébullition, η : viscosité dynamique, ε : constante diélectrique, T_F : point flash, ρ : masse volumique.

Enfin plus récemment, Duncan *et al.* ont testé électrochimiquement jusqu'à 4,9 V pendant 50 cycles et caractérisé par XPS des systèmes Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ ayant pour électrolyte des sels de lithium LiBF₄+LiBOB dissous dans des systèmes binaires EC:Dinitrile 1:1 ainsi que des systèmes ternaires EC:DMC:Dinitrile 1:1:2 [46]. Dans un premier temps, ils constatent qu'une meilleure capacité réversible est obtenue pour des électrolytes contenant des dinitriles à chaîne courte (adiponitrile, pimélonitrile) que pour les solvants à chaîne longue (sébaconitrile, subéronitrile). Ceci peut s'expliquer par un changement de l'interface électrolyte/électrode positive. En effet, il apparaît à l'œil nu dans les systèmes binaires qu'une couche se forme à la surface de l'électrode positive, matérialisée selon les auteurs par un dépôt de pâte noire à la surface du séparateur et du lithium

[46]. Il est possible de supposer que la présence à l'œil nu de ce dépôt noir est due au noir de carbone qui est un élément constitutif de l'électrode. Dans tous les cas, l'analyse de surface par XPS combinée à une étude par spectroscopie infra-rouge met en évidence la dégradation sacrificielle du carbonate de diméthyle pour prévenir la décomposition oxydante du sel de lithium LiBF_4 .

3.2.6. Phosphates

Les phosphates organiques ont couramment été utilisés comme additifs pour améliorer la sécurité des batteries à ions lithium, leur rôle principal étant d'agir comme retardateurs de flamme [47-50]. Une des principales sources de dangers provient de l'oxydation des solvants qui composent l'électrolyte à la surface de l'électrode positive. Cela conduit à une formation excessive de chaleur et provoque ainsi une fuite thermique de la cellule.

Deux mécanismes sont généralement proposés pour expliquer l'effet retardateur de flamme. Le premier est une carbonisation physique qui tend à créer une couche isolante entre les phases condensées et les phases gazeuses afin d'arrêter le procédé de combustion. Le second est un procédé visant à terminer les réactions en chaîne des radicaux responsables de la réaction de combustion des gaz.

Par ailleurs, les phosphates sont des composés ayant un fort pouvoir complexant vis-à-vis du lithium. Cela signifie que cette classe de solvants peut conduire à une bonne dissolution des sels de lithium. En étudiant la faisabilité de solvants sûrs à partir de solvants phosphate, Feng *et al.* [51] rapportent qu'il est possible d'utiliser le phosphonate de diméthyle-méthyle (DMMP) comme solvant seul dans les batteries à ions lithium. Ce solvant est présenté comme un liquide polaire de faible viscosité (1,75 cP à 25 °C) restant liquide sur un grand domaine de température (de -50 °C à 181 °C). Jusqu'à présent, quelques études seulement ont été réalisées sur ce liquide pour une utilisation comme solvant. Comme le montrent les études de Xiang *et al.* [52] (Figure 3-5), la réaction d'oxydo-réduction dans le domaine de potentiel situé entre 4,5 V et 5 V vs. Li^+/Li est réversible quel que soit l'électrolyte étudié ici. L'auteur conclut que l'électrolyte contenant du DMMP comme solvant est stable électrochimiquement au moins jusque 5 V vs. Li^+/Li .

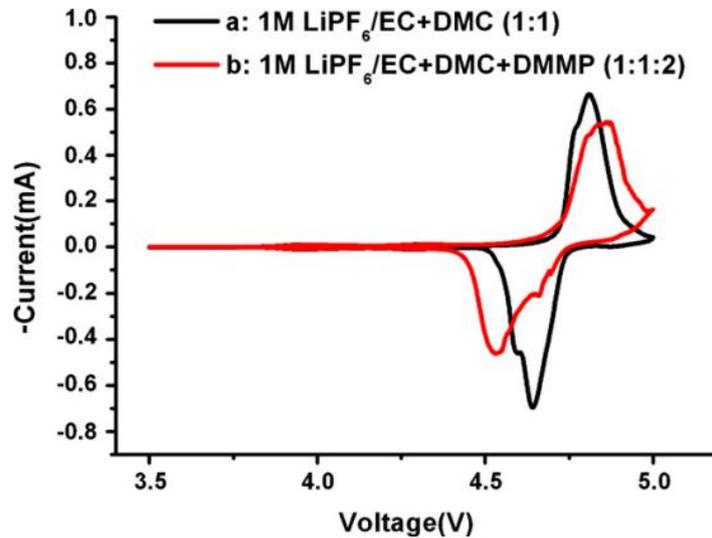


Figure 3-5: Comparaison de deux électrolytes par voltampérométrie cyclique sur demi-cellules en pile bouton $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4|\text{Li}$ entre 3.5 V et 5.0 V vs. Li^+/Li (à 0.1 mV/s), (a) : 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (1:1), (b) : 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC:DMC:DMMP}$ (1:1:2) [52].

On constate sur cette figure que les pics d'insertion et de désinsertion s'éloignent l'un de l'autre lorsque le phosphate est présent dans l'électrolyte. Ceci peut signifier une diminution des cinétiques de réaction mises en jeu dans ce système ou la présence d'une surtension apportées par le DMMP, ce qui favoriserait la tenue en potentiel de l'électrolyte. Cependant, dans cette étude, l'auteur ne présente qu'un cycle du voltampérogramme, probablement le premier. En cas de légère dégradation de l'électrolyte, on peut supposer que l'effet ne serait visible qu'après quelques cycles.

Le phosphonate de diméthyle(2-méthoxy-éthoxy)méthyle (DMMEMP) a été étudié par Wu *et al.* [47] car il présente des propriétés équivalentes au DMMP. L'électrolyte a été préparé en dissolvant le sel LiTFSI à 1 M dans du DMMEMP. La stabilité électrochimique de cet électrolyte sur acier inoxydable est présentée sur la Figure 3-6.

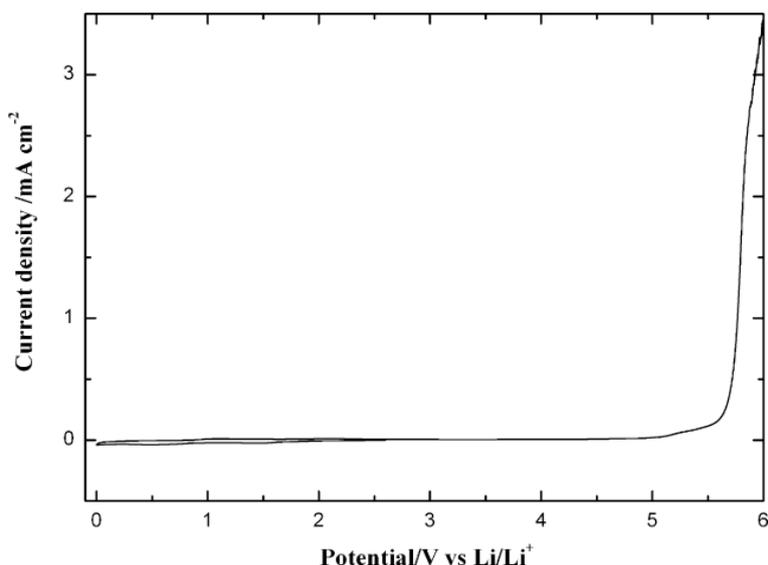


Figure 3-6: Détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique par voltampérométrie cyclique entre 0 V et 6 V vs. Li⁺/Li sur acier inoxydable de l'électrolyte 1 M LiTFSI/DMMEMP (1 mV/s, 20 °C) [50].

L'électrolyte présente une stabilité électrochimique jusque 5,5 V vs. Li⁺/Li et ne semble pas présenter de courant de réduction sur acier inoxydable. Cependant, cet électrolyte est habituellement utilisé dans des gels à base d'oxyde d'éthylène.

3.3. Cas des liquides ioniques

La recherche de systèmes plus sécuritaires a remis en question le choix des carbonates et du sel LiPF₆ comme éléments constitutifs de l'électrolyte. L'inconvénient des solvants usuels est leur oxydation à haut potentiel qui peut conduire à la formation de gaz inflammables. En parallèle, l'utilisation de sels comme LiPF₆ a l'inconvénient de conduire à la formation de produits toxiques tels que l'acide fluorhydrique HF. C'est pourquoi les recherches se sont alors tournées vers l'utilisation de liquides ioniques qui pourraient répondre aux problèmes de sécurité posés par les électrolytes classiques.

Les liquides ioniques sont définis comme étant des sels (donc constitués uniquement d'ions) dont le point de fusion est inférieur à 100 °C dans des conditions normales de pression. Cette définition par rapport à la température de fusion n'a en réalité qu'un sens historique lorsque l'objectif était de trouver des sels pouvant être liquides une fois chauffés au bain-marie. Par rapports aux électrolytes traditionnels, les liquides ioniques ont l'avantage de présenter une grande stabilité thermique, une faible inflammabilité, une faible volatilité et une fenêtre de stabilité électrochimique plus large [53]. De plus, de par leur nature, certains liquides ioniques peuvent avoir dans de très rares cas une conductivité ionique à température ambiante de 16 mS/cm [54]. La première application de cette

famille de composés d'électrolyte se fait avant tout dans le domaine de la sécurité. En effet, sa faible inflammabilité et sa résistance à l'oxydation sont les premiers atouts mis en avant. Comme cela a été montré, alors que la nature du cation joue un rôle sur la tenue en réduction, c'est la nature de l'anion qui va favoriser la stabilité en oxydation de l'électrolyte [55 ; 56]. C'est pourquoi un travail sur l'anion devrait *a priori* être effectué lors de l'étude des liquides ioniques comme électrolytes pour de plus hauts potentiels d'oxydation. Il a été rapidement observé sur électrode inerte puis sur électrode active telle que $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ que les anions à base de TFSI ou FSI sont les seuls permettant d'obtenir des potentiels anodiques supérieurs à 4,5 V [57].

Néanmoins, les interactions existantes entre l'anion et le cation peuvent également jouer un rôle sur la stabilité en oxydation [56]. D'autres freins à l'utilisation des liquides ioniques peuvent être les viscosités élevées pouvant être atteintes et, dans la plupart des cas, des conductivités ioniques faibles (de 10^{-3} à 10^{-4} mS/cm) [54]. Pour remédier à cela, le compromis a alors été de réaliser des mélanges d'éthers ou de carbonates avec des liquides ioniques afin d'avoir une synergie des propriétés entre les conductivités et la viscosité d'un côté et la sécurité de l'autre [58-60].

Bien que ces composés soient intéressants pour une étude à haut potentiel, le travail effectué lors de cette étude se porte essentiellement sur la nature des solvants d'électrolytes que sur celles des sels. C'est pourquoi les liquides ioniques ne seront plus abordés par la suite.

4. Mécanismes et facteurs limitants pour le haut potentiel

4.1. Interactions avec les éléments constitutifs de la cellule

Avant de considérer les différents composés intervenant dans la formulation des électrolytes pour résoudre le problème de sa tenue à haut potentiel, il est nécessaire de bien comprendre comment les électrolytes peuvent interagir avec les différents éléments de la cellule (matériaux actifs, collecteur de courant, noir de carbone).

4.1.1. Agir sur l'électrode positive : cas de LiMn_2O_4

La détérioration de l'électrode positive provient de différents facteurs à savoir la présence de quelques ppm d'eau générant de l'acide fluorhydrique ou encore la formation de produits d'oxydation de l'électrolyte interférant dans le fonctionnement du système [61]. Wang *et al.* ont étudié les pertes de capacité liées à un stockage à 60 °C. Ils indiquent que les solvants peuvent être oxydés chimiquement, comme le montre la Figure 4-1 [62].

A l'état chargé, une dissolution des ions manganèse (+II) se produirait selon une réaction d'échange d'ions conduisant ainsi à un mélange de cation Mn^{2+} en présence d'eau et de dioxyde de manganèse MnO_2 .



L'eau résultant de ce mécanisme est capable d'hydrolyser indirectement les sels de lithium fluorés comme $LiPF_6$ via PF_5 pour conduire à la formation de HF et de POF_3 .



Or, HF serait un des composés responsables de la dissolution de l'électrode positive. Par ailleurs, $\lambda\text{-}Mn_2O_4$, c'est-à-dire l'électrode positive $LiMn_2O_4$ à l'état délithié, peut oxyder des solvants organiques comme les carbonates ou les éthers soit directement, soit en générant des intermédiaires radicalaires issus du sel de lithium [62, 63], comme le présente la Figure 4-1.

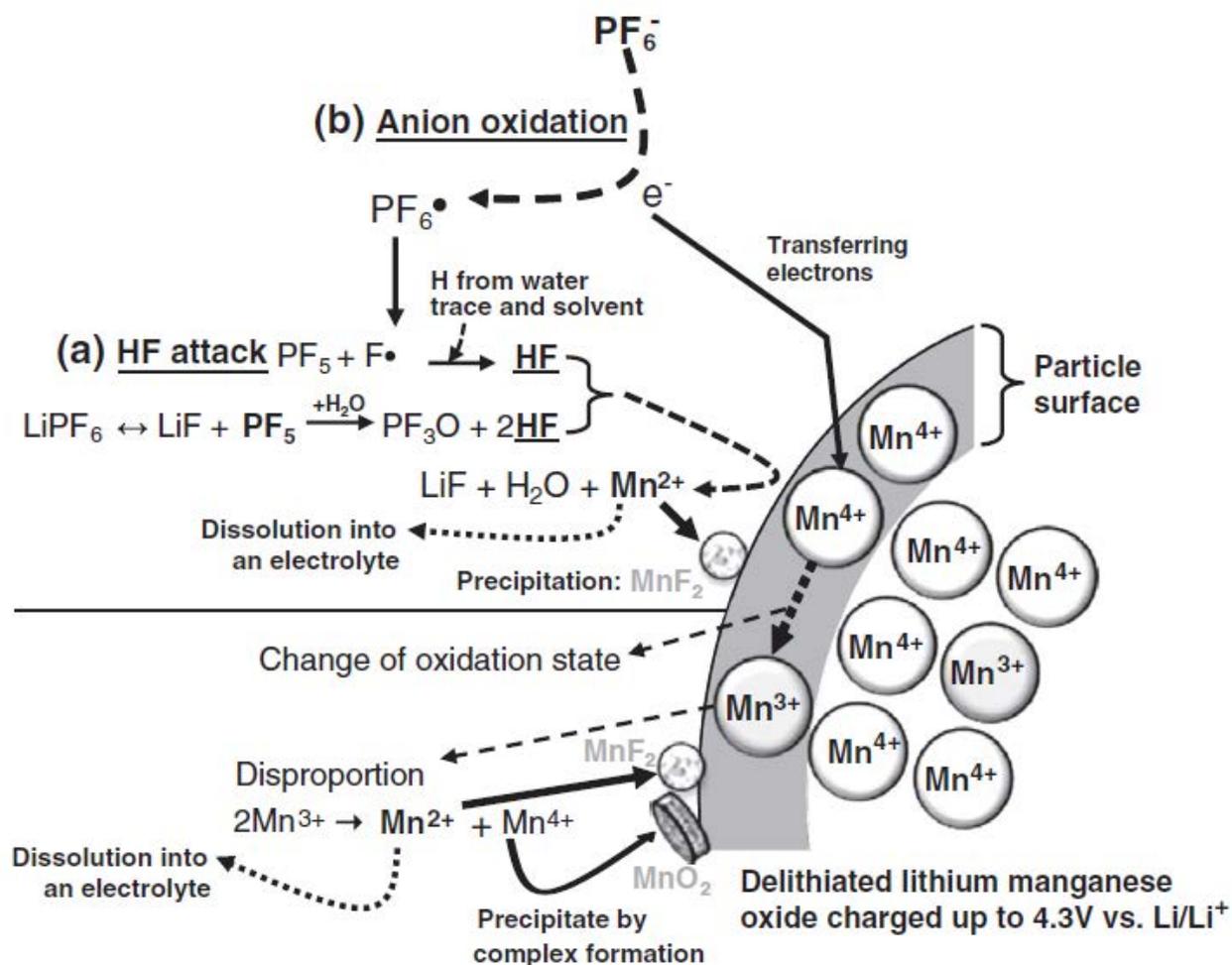


Figure 4-1 : Mécanisme de dégradation de l'électrolyte lors du stockage de la cellule à 60 °C en présence de matériau actif [63].

Une solution proposée pour diminuer la réactivité de l'électrolyte vis-à-vis de l'électrode serait d'introduire des additifs sacrificiels dans l'électrolyte capables de former une couche de passivation à la surface de l'électrode positive. Dans leur étude, Yang *et al.* rapportent l'ajout d'additifs inorganiques tels que du bisoxalato borate de lithium (LiBOB), du difluororoxalato borate de lithium ($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$) ou encore du tétraméthoxytitanium (TMTi) dans un électrolyte 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}:\text{DMC}$ (1:1:1) permettent d'améliorer les performances d'une cellule Li/électrolyte/ $\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ [64]. Par ailleurs, du tétraéthoxysilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) comme additif s'est montré inapproprié pour améliorer les performances de la batterie car celles-ci se sont avérées pires que la batterie témoin. Par ailleurs, tous ces additifs entraînent une diminution d'impédance, en particulier pour LiBOB, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ et le TEOS.

Ainsi, lorsque la présence d'une telle couche à la surface de l'électrode positive sera obtenue, des mesures d'impédance électrochimique seront réalisées pour déterminer la variation des résistances caractéristiques du système et seront accompagnées d'analyses de surface pour déterminer les produits responsables de sa formation.

4.1.2. Protection du collecteur de courant

Le collecteur de courant utilisé pour les électrodes positives est un collecteur en aluminium, car ce métal est plus stable aux tensions habituellement utilisées dans les batteries à ions lithium. Par ailleurs, l'aluminium est un métal dit passif dont la résistance à la corrosion est liée à sa capacité à former une couche d'oxyde protectrice. En cas de polarisation anodique (augmentation de la densité de courant anodique), le milieu corrosif peut provoquer la formation de piqûres et augmenter leur densité et leur profondeur ce qui entraîne une dissolution du matériau.

L'oxydation anodique des solvants est liée à la stabilité du film de passivation présent sur le collecteur de courant, lui-même dépendant du type d'anion comme le montrent les études de Kanamura [65] (Figure 4-2). Comme indiqué par les auteurs, les courbes présentées sur la Figure 4-2 montrent un courant anodique au premier cycle plus important dans le cas de LiClO_4 que dans celui de LiPF_6 . Pour le premier sel, la densité de courant augmente rapidement à partir de 5,8 V vs. Li^+/Li . A partir de 6,2 V vs. Li^+/Li , la courbe densité de courant en fonction de la différence de potentiel appliquée montre une rupture de pente : la variation de la densité de courant en fonction de la différence de potentiel appliquée est plus faible que précédemment ce qui laisse penser qu'un film passivant se forme à la surface du collecteur de courant. Le balayage des potentiels en sens inverse et le second cycle sont caractérisés par une densité de courant plus faible qui confirme la présence d'une couche passivante. La comparaison entre LiPF_6 et LiClO_4 montre que LiPF_6 permet d'obtenir une couche de passivation de meilleure qualité puisque c'est avec ce sel que les plus basses densités de courant sont obtenues.

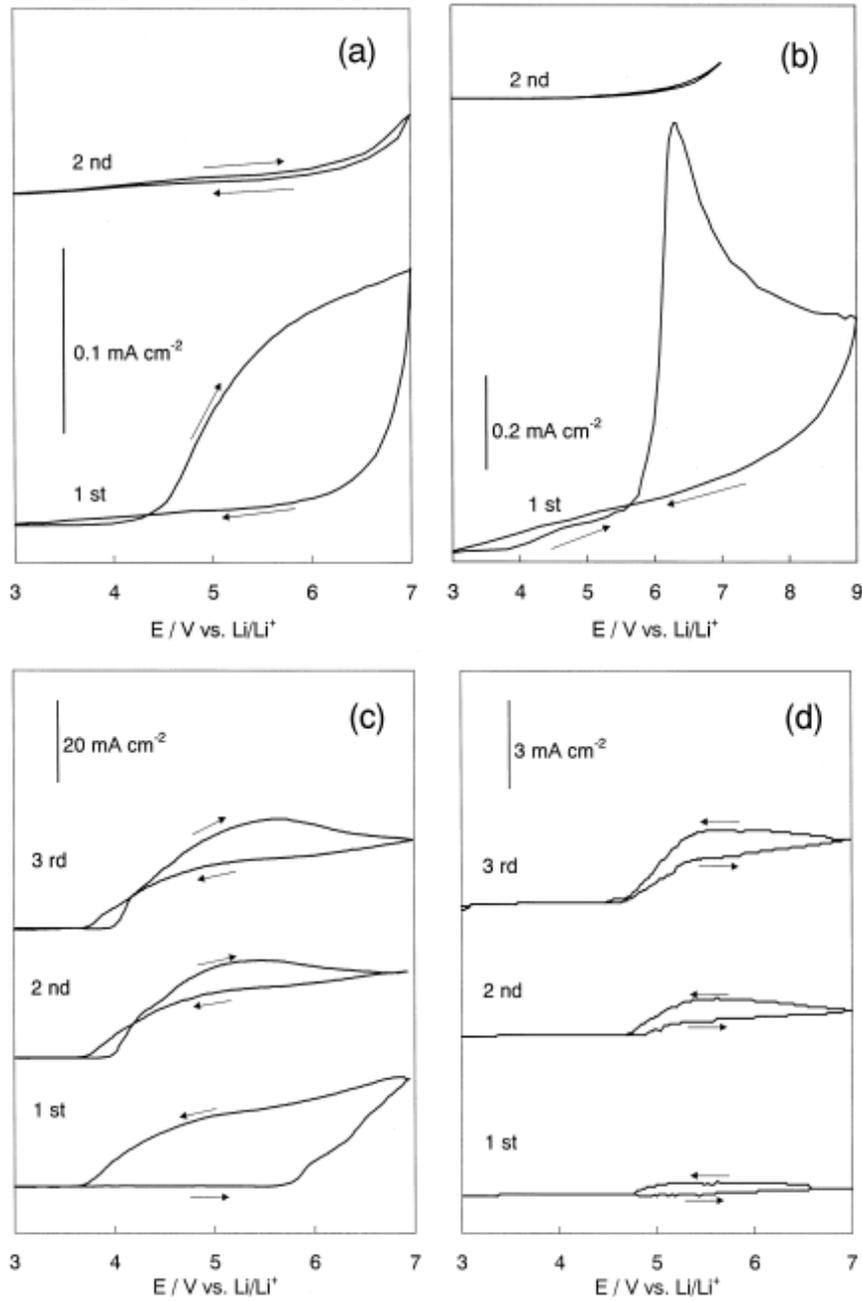


Figure 4-2: Etude par voltampérométrie cyclique de l'influence du sel dissous dans PC à 1 M sur la stabilité du collecteur de courant en aluminium (à 50 mV/s). (a) LiClO_4 entre 3 V et 7 V, (b) LiPF_6 entre 3 V et 9 V, (c) LiTFSI entre 3 V et 7 V, (d) $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}$ entre 3 V et 7 V [65].

Dans le cas de LiTFSI , la densité de courant anodique maximale observée est d'environ 20 mA/cm^2 . Une telle densité de courant est caractéristique d'un phénomène de corrosion de l'aluminium par le mélange électrolytique. Pour des tensions supérieures à 4,5 V vs. Li^+/Li , Kanamura indique qu'un courant anodique supérieur de 100 à 1 000 fois celui de LiPF_6 et LiClO_4 est observé [65]. Il en déduit que le phénomène de corrosion de l'aluminium a lieu lors de la polarisation anodique. Pour confirmer cette hypothèse, l'auteur a observé la surface du collecteur

de courant par microscopie électronique à balayage après l'avoir maintenu à un potentiel d'oxydation de 5 V vs. Li⁺/Li durant une heure. Cette étude montre alors que la corrosion du collecteur se fait dans ce cas par piqûre, comme on peut le voir sur la micrographie de la Figure 4-3. Ainsi, ce sel ne permet pas d'obtenir une passivation suffisante de la surface du collecteur de courant.

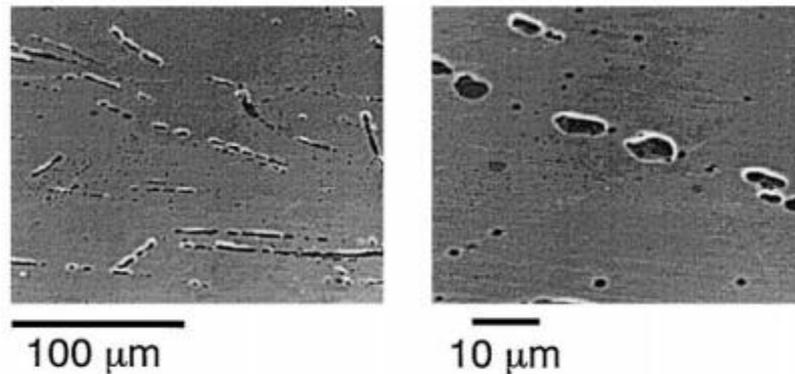


Figure 4-3: Micrographie du collecteur de courant en aluminium après une oxydation anodique à 5 V pendant une heure dans 1 M LiTFSI / PC réalisée par microscopie électronique à balayage [65].

Dans le cas de l'utilisation de Li(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)N, les courants anodiques observés sont moins élevés qu'avec LiTFSI. Ce sel permet donc de former à la surface du matériau une couche passivante protectrice vis-à-vis de la corrosion, comme le montre la Figure 4-4. De plus, l'utilisation de ce sel tendrait également à éviter l'oxydation du PC sur l'électrode d'aluminium. Les différences de comportement observées entre les deux sels d'imidures pourraient provenir de leur acidité et/ou de leur structure.

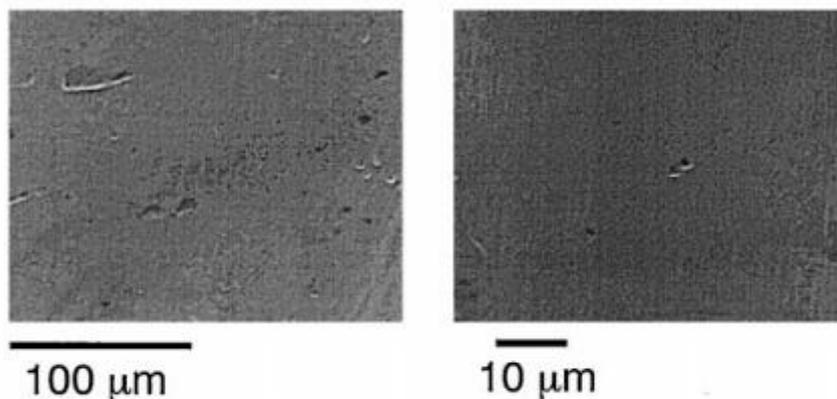


Figure 4-4: Micrographie du collecteur de courant en aluminium après une oxydation anodique à 5 V pendant une heure dans 1 M Li(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)N/PC réalisée par microscopie électronique à balayage [65].

4.1.3. Stabilisation du sel : exemple de LiPF_6

Selon Xu [30], l'anion PF_6^- présent dans LiPF_6 aurait une limite anodique de 4,94 V par rapport au lithium sur une électrode de carbone vitreux. Du fait d'un équilibre acido-basique, cet anion a tendance à se dissocier en solution :



En fonction du milieu dans lequel se trouve cet anion, cet équilibre peut se déplacer. Dans le cas où le milieu contient de l'eau, cet équilibre se déplace vers la droite et conduit à la consommation d'eau et amène à la formation de HF. En présence d'eau, l'hydrolyse du sel donne :

On note que PF_5 est un acide de Lewis très réactif vis-à-vis des solvants organiques ce qui mène à de nombreuses réactions parasites [66]. Selon Sloop, ce composé peut jouer le rôle de catalyseur et favoriser la polymérisation de EC [67]. G. Gachot *et al.* montrent que la présence de traces d'eau, du sel LiPF_6 ou de ses sous-produits peut également être responsable de la décomposition de DMC [68].

D'autres mécanismes d'hydrolyse de LiPF_6 ont été suggérés comme celui proposé par Ishikawa *et al.* [69] :

Les produits issus de ces réactions d'hydrolyse peuvent également être responsables de la perte de performance de la cellule, et il donc est important de stabiliser le sel de lithium pour améliorer le fonctionnement de la cellule.

4.1.4. Noir de carbone et liant

Un des éléments indispensable d'une batterie lithium-ion est le noir de carbone. En effet, les différents matériaux d'électrodes positives dites « haut potentiel » ne sont pas de bons conducteurs électroniques. C'est pourquoi du noir de carbone est introduit dans la formulation des électrodes, car ce matériau va agir comme percolateur de charges et ainsi augmenter la conductivité électronique de l'électrode finale. Néanmoins, le noir de carbone est une poudre de très grande surface spécifique qui peut favoriser la dégradation de l'électrolyte [70-73]. La Figure 4-5 présente

l'évolution du voltampérogramme obtenu sur du noir de carbone dans l'électrolyte 1 M LiPF₆ (ou LiBF₄)/EC:DMC 1:2.

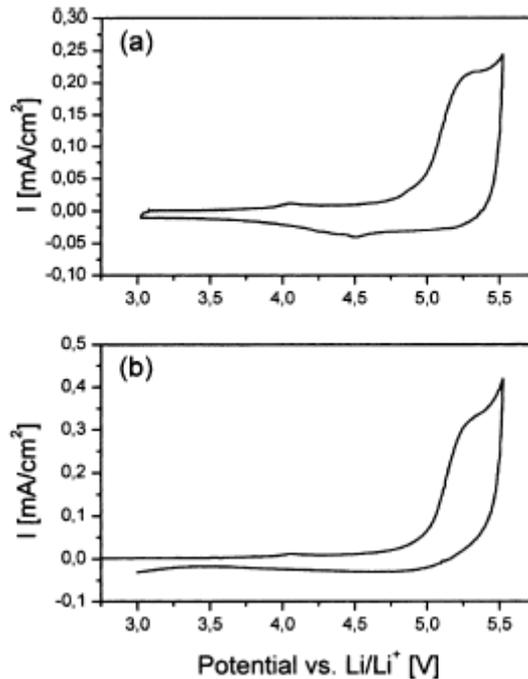


Figure 4-5 : Voltampérométrie cyclique à 1 mV/s effectuée entre 3 V et 5,5 V sur une électrode noir de carbone:PVdF 90:10 (wt.%) dans 1 M Sel/EC:DMC 2:1 (a) LiPF₆ et (b) LiBF₄ (d'après [70]).

Il apparaît ici que l'électrolyte ne semble pas se dégrader avant 5,0 V. Le sel LiBF₄ conduit à des densités de courant plus importantes mais également à un « pic » anodique moins large que LiPF₆ dans les mêmes solvants. Une explication possible serait la sensibilité plus importante du sel LiPF₆ vis-à-vis des impuretés présentes dans l'électrolyte (eau, ...). Celles-ci conduisent à des réactions parasites qui peuvent alors se retrouver dans le pic élargi du voltampérogramme. Par ailleurs, la substitution du liant fluoré PVdF par un liant non fluoré tel que le Kraton (élastomère thermoplastique) ou l'EPDM (élastomère amorphe) conduit à un potentiel d'oxydation de l'électrolyte plus faible (Figure 4-6).

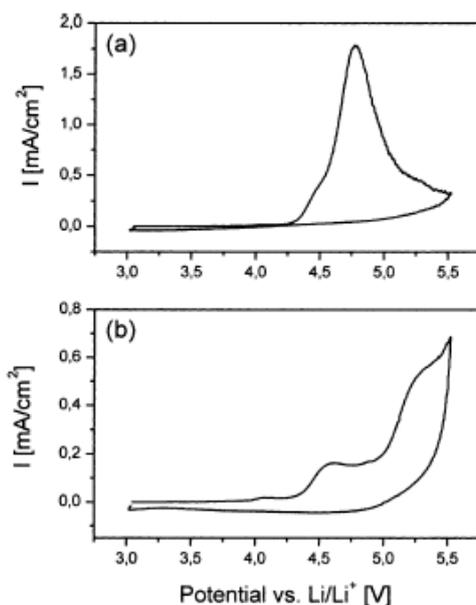


Figure 4-6 : Voltampérométrie cyclique à 1 mV/s effectuée entre 3 V et 5,5 V sur une électrode de noir de carbone:EPDM 90:10 (wt.%) dans 1 M Sel/EC:DMC 2:1 (a) LiPF_6 et (b) LiBF_4 [70].

C'est pourquoi, au cours de cette étude, le liant utilisé sera le PVdF. La présence de fluor dans la formulation de l'électrode conduirait à une meilleure tenue en potentiel de l'électrolyte. Néanmoins, la dégradation présentée ne fait pas état de l'intercalation des anions PF_6^- dans le noir de carbone.

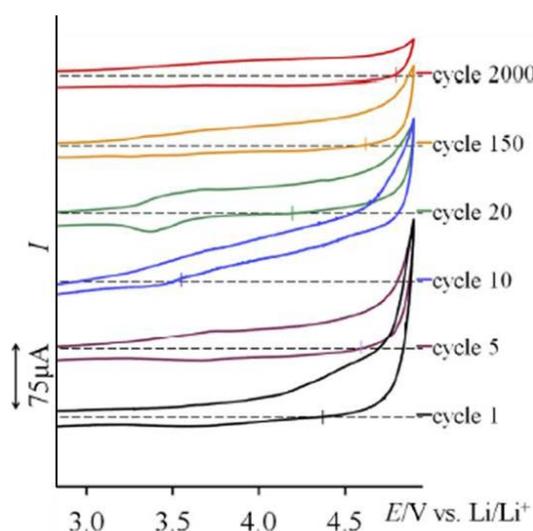


Figure 4-7 : Voltampérométrie cyclique à 1 mV/s effectuée entre 2,5 V et 5,0 V dans 1 M LiPF_6 /EC:DEC 3:7 (vol.%).

En effet, comme cela a été constaté, les anions PF_6^- peuvent s'intercaler à haut potentiel dans le noir de carbone aux premiers cycles (Figure 4-7), ce qui conduit, selon l'électrolyte, à une exfoliation du carbone et donc à une perte de capacité prématurée du système [71-73].

4.2. Dégradation des carbonates

Enfin, la partie la plus délicate dans la formulation d'électrolytes à haut potentiel d'oxydation est le choix des solvants et la compréhension de leurs mécanismes d'oxydation. Comme cela a été présenté plus haut, plusieurs familles de solvants sont envisageables. Toutefois, lorsque les molécules constitutives de l'électrolyte se dégradent, les produits qui en sont issus peuvent être un atout comme un frein.

Ainsi, la dégradation de l'électrolyte peut conduire à la formation d'une interface protectrice qui limite les effets liés à la dégradation de l'électrolyte au cours des cycles de charge et décharge. La configuration obtenue à la surface du matériau pourra alors être comparable à celle de l'électrode négative avec formation d'une SEI, jouant un rôle favorable.

Cependant, les solvants carbonates présents dans les électrolytes classiques se décomposent sous l'effet d'un phénomène d'électrocatalyse au contact des électrodes positives dont les mécanismes seront développés au cours du chapitre 3 [74-78]. La dégradation de ces solvants peut conduire à la formation d'oligomères voire de polymères à la surface de l'électrode. La formation de ces composés par des processus chimiques/électrochimiques est impossible lorsque les carbonates d'alkyles cycliques (tels que PC ou EC) ou linéaires (DMC ou DEC) sont les seuls carbonates présents dans l'électrolyte [68]. En effet, comme cela est expliqué par Gachot *et al.* [68] (voir le schéma récapitulatif présenté Figure 4-8), la formation de composés ROLi (comme MeOLi) est réalisable lorsqu'un carbonate linéaire (comme DMC) est présent dans l'électrolyte tout comme l'obtention de l'intermédiaire A ($\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$) n'est possible qu'en présence d'un carbonate cyclique (comme EC). La formulation d'un électrolyte à base de carbonates ne se fait qu'avec une bonne synergie des propriétés des carbonates cycliques (constante diélectrique élevée) et linéaires (faible viscosité). Ainsi, la dégradation de l'électrolyte conduisant à la formation d'oligomères est donc un paramètre à prendre en compte lors de l'étude à haut potentiel. Mais, ce qui n'apparaît pas ici est la possible formation de gaz lors de la dégradation de l'électrolyte (O_2 , CO_2 , ...). En effet, il a déjà été observé par ailleurs que la dégradation de l'électrolyte peut conduire à la formation de tels gaz pouvant générer des problèmes de sécurité [74-78].

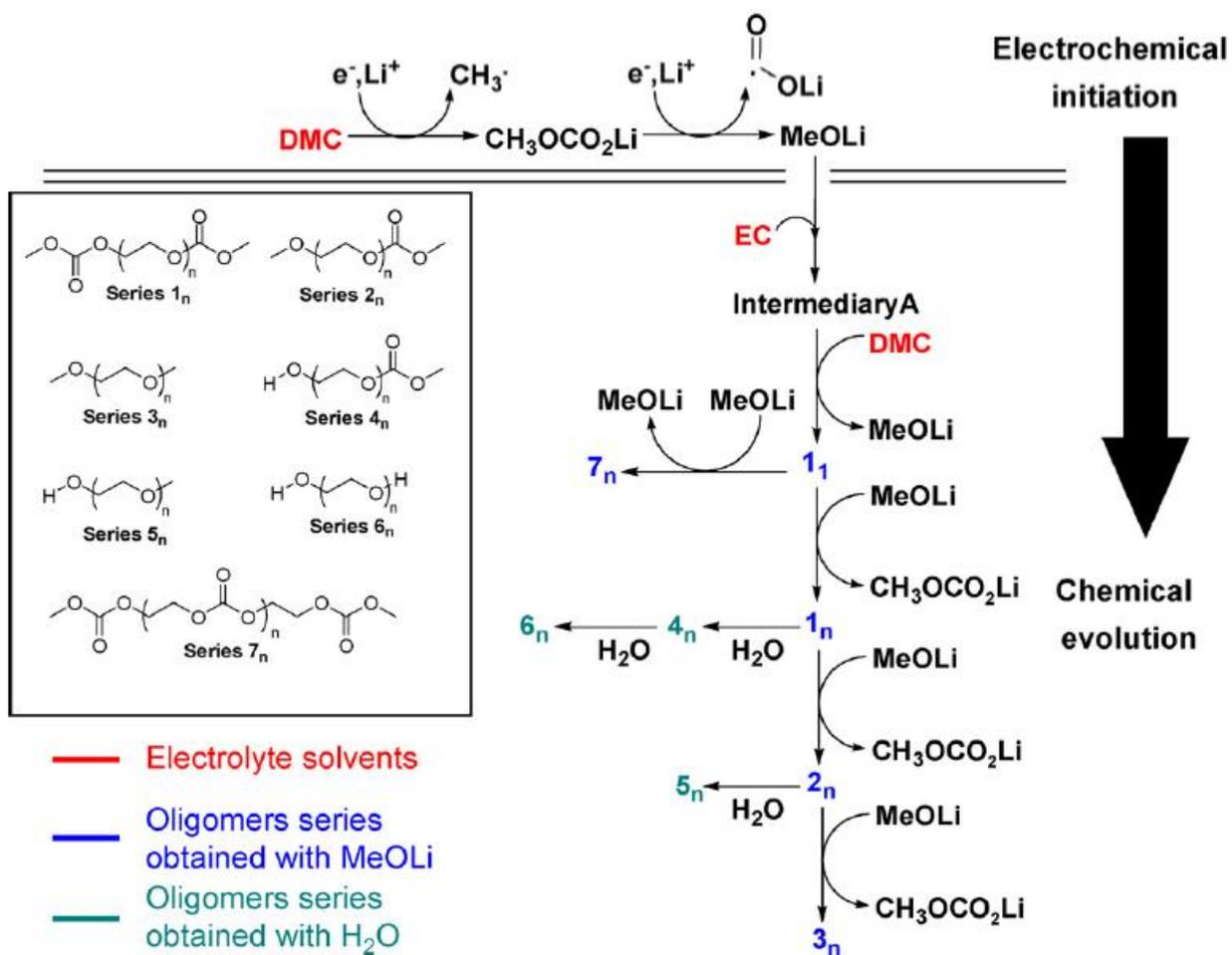


Figure 4-8 : Schéma récapitulatif des dégradations chimiques et électrochimiques des carbonates EC et DMC dans l'électrolyte classique 1 M LiPF₆/EC:DMC 1:1 (wt.%) [68].

5. Conclusions et choix des conditions pour cette étude

Comme cela est recommandé dans la littérature, les études doivent trouver une alternative à l'utilisation du sel LiPF_6 qui a été choisi avant tout par compromis. En effet, la trop grande présence d'acide de Lewis PF_5 et HF est responsable de la majorité des réactions néfastes vis-à-vis des carbonates [79]. Toutefois, l'ensemble de l'étude menée ici se focalisera sur l'analyse de certains solvants pour l'amélioration des électrolytes dans le cadre de la problématique liée au haut potentiel. C'est pourquoi, bien que les limites de ce sel soient connues, LiPF_6 (voire LiBF_4) sera le sel dissous dans les mélanges de solvants réalisés.

Sachant que la fonction nitrile est une fonction difficile à oxyder, elle sera envisagée comme cosolvant des carbonates EC et DMC constitutifs de l'électrolyte classique 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (commercialisé par Merck sous le nom LP30). Les dinitriles sont étudiés pour conserver des conditions symétriques et diminuer les risques de polymérisation d'une partie de la molécule sur elle-même. Suite à l'étude réalisée par Nagahama *et al.* [45], le sébaconitrile serait le dinitrile le plus prometteur pour augmenter le potentiel d'oxydation de l'électrolyte. C'est pourquoi cette molécule sera étudiée. Ensuite, la pertinence de la gamma-butyrolactone sera analysée tout d'abord comme solvant seul de l'électrolyte puis comme cosolvant du carbonate de diméthyle. Enfin, le phosphate de triéthyle sera abordé comme solvant seul, car il possède de bonnes propriétés comme inhibiteur de flammes ainsi que pour l'extraction du lithium présent dans l'électrode.

Pour la préparation des électrodes, le noir de carbone Super P et le liant PVdF seront privilégiés. Le noir de carbone est utilisé comme percolateur de charges, ce qui signifie qu'il favorise la conductivité électronique de l'électrode, et le PVdF permet de conserver une cohésion mécanique de l'électrode pour des analyses de surface. Puis, dans le système électrochimique, le séparateur utilisé est du Whatman contenant des fibres de silice. La présence de ces fibres permet de piéger l'acide fluorhydrique présent dans l'électrolyte.

Références

- [1] D. Aurbach, A. Zaban, « Nonaqueous electrochemistry », Chapitre 3, D. Aurbach (Ed), Marcel Dekker, Inc., New-York (1999) 81.
- [2] D. Aurbach, H. Gottlieb, The electrochemical behavior of selected polar aprotic systems, *Electrochim. Acta* 34 (2) (1989) 141.
- [3] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, E. Granot, Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems, *J. Power Sources* 68 (1997) 91.
- [4] D. Aurbach, Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries, *J. Power Sources* 89 (2000) 206.
- [5] P. Verma, P. Maire, P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6332.
- [6] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, EIS study on the formation of solid electrolyte interface in li-ion battery, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1636.
- [7] T. Sato, T. Maruo, S. Marukane, K. Takagi, Ionic liquids containing carbonate solvent as electrolytes for lithium ion cells, *J. Power Sources* 138 (2004) 253.
- [8] D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3024.
- [9] B. P. Balbuena, X. Wuang, Lithium-ion batteries – Solid electrolyte interphase (2004) Imperial College Press, London.
- [10] M. D. Levi, G. Salitra, B. Markovsky, H. Teller, D. Aurbach, U. Heider, L. Heider, Solid-state electrochemical kinetics of Li-ion intercalation into $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$: simultaneous application of electroanalytical techniques SSCV, PITT, and EIS, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1279.
- [11] B. Garcia, J. Farcy, J.-P. Pereira-Ramos, N. Baffier, Electrochemical properties of low temperature crystallized LiCoO_2 , *J. Electrochem. Soc.* 144 (4) (1997) 1179.
- [12] A. Nyten. Thèse de doctorat. « Low-Cost Iron-Based Cathode Materials for Large Scale Battery Applications » , Faculty of Science and technology (2006), Uppsala, Suède.
- [13] S. Tintignac, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, R. Salot, High performance sputtered LiCoO_2 thin films obtained at a moderate annealing treatment combined to a bias effect, *Electrochim. Acta* 60 (2012) 121.
- [14] A. W. Moses, H. G. Garcia Flores, J.-G. Kim, M. A. Langell, Surface properties of LiCoO_2 , LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 4782.
- [15] Y. Liu, X. Li, H. Guo, Z. Wang, Q. Hu, W. Peng, Y. Yang, Electrochemical performance and capacity fading reason of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{graphite}$ batteries stored at room temperature, *J. Power Sources* 189 (2009) 721.

- [16] M. S. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials, *Chem; Rev.* 104 (2004) 4271.
- [17] K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, Olivine LiCoPO_4 as 4.8 V electrode material for lithium batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (2000) 178.
- [18] S. Okada, S. Sawa, M. Egashira, J.-I. Yamaki, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Konishi, A. Yoshino, Cathode properties of phospho-olivine LiMPO_4 for lithium secondary batteries, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 430.
- [19] J. M. Lloris, C. Pérez Vicente, J. L. Tirado, Improvement of the electrochemical performance of LiCoPO_4 5 V material using a novel synthesis procedure, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A234.
- [20] N. N. Bramnik, K. G. Bramnik, T. Buhrmester, C. Baetz, H. Ehrenberg, H. Fuess, Electrochemical and structural study of LiCoPO_4 -based electrodes, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 558.
- [21] M.E. Rabanal, M.C. Gutierrez, F. Garcia-Alvarado, E.C. Gonzalo, M.E. Arroyo-de Dompablo, Improved electrode characteristics of olivine- LiCoPO_4 processed by high energy milling, *J. Power Sources* 160 (2006) 523.
- [22] J. Yang, J.-J. Xu, Synthesis and characterization of carbon-coated lithium transition metal phosphates LiMPO_4 (M=Fe, Mn, Co, Ni) prepared via a nonaqueous sol-gel route, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A716.
- [23] D.-W. Han, Y.-M. Kang, R. Z. Yin, M.-S. Song, H.-S. Kwon, Effects of Fe doping on the electrochemical performance of LiCoPO_4/C composites for high power-density cathode materials, *Electrochem. Comm.* 11 (2009) 137.
- [24] K. Xu, S.P. Ding, T.R. Jow, Toward reliable values of electrochemical stability limits for electrolytes, *J. Electrochem Soc.* 146 (11) (1999) 4172.
- [25] D. Lemordant, G. Bossier, B. Carré, A. Chagnes, F. Blanchard, B. Montigny, « Fluorinated materials for energy conversion », T. Nakajima et H. Groult (Eds), Elsevier, Amsterdam, 2005, 137.
- [26] K. Hayashi, Y. Nemoto, S. Tobishima, J. Yamaki, Mixed solvent electrolyte for high voltage lithium metal secondary cells, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2337.
- [27] D. Yaakov, Y. Gofer, D. Aurbach, I. C. Halalay, On the study of electrolyte solutions for Li-ion batteries that can work over a wide temperature range, *J. Electrochem Soc.* 157 (12) (2010) A1383.
- [28] M. Ue, T. Fujii, Z.-B. Zhou, M. Takeda, S. Kinoshita, Electrochemical properties of $\text{Li}[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{BF}_3]$ as electrolyte salts for lithium-ion cells, *Solid State Ionics* 177 (2006) 323.
- [29] M. Ue, « Encyclopedia of electrochemical power sources », SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS | Electrolytes: Nonaqueous, J. Garch (Ed.), Amsterdam (2009) 71.
- [30] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303.
- [31] L. Wang, Y. Huang, D. Jia, $\text{LiPF}_6\text{-EC-MPC}$ electrolyte for LiMn_2O_4 cathode in lithium-ion battery, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1477.

- [32] Y. Abu-Lebdeh, I.J. Davidson, New electrolytes based on glutaronitrile for high energy/power Li-ion batteries, *J. Power Sources* 189 (2009) 576.
- [33] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, Y. Markevitch, E. Zinigrad, L. Asraf, and J. S. Gnanaraj, Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 247.
- [34] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources* 165 (2007) 491.
- [35] S.A. Campbell, C. Bowes, R.S. McMillan, The electrochemical behaviour of tetrahydrofuran and propylene carbonate without added electrolyte, *J. Electroanal. Chem.* 284 (1990) 195.
- [36] J.-Y. Huan, X.-J. Liu, X.-L. Kang, Z.-X. Yu, T.-T. Xu, W.-H. Qiu, Study on γ -butyrolactone for LiBOB-based electrolytes, *J. Power Sources* 189 (2009) 458.
- [37] M. Lanz, P. Novák, DEMS study of gas evolution at thick graphite electrodes for lithium-ion batteries: the effect of γ -butyrolactone, *J. Power Sources* 102 (2001) 277.
- [38] N. Takami, M. Sekino, T. Ohsaki, M. Kanda, M. Yamamoto, New thin lithium-ion batteries using liquid electrolyte with thermal stability, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 677.
- [39] A. Chagnes, H. Allouchi, B. Carré, G. Odou, P. Willmann, D. Lemordant, γ -butyrolactone-ethylene carbonate based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 589.
- [40] Y. Watanabe, S.-I. Kinoshita, S. Wada, K. Hoshino, H. Morimoto, S.-I. Tobishima, Electrochemical properties and lithium ion solvation behavior of sulfone-ester mixed electrolytes for high-voltage rechargeable lithium cells, *J. Power Sources* 179 (2008) 770.
- [41] X. Sun, C.A. Angell, Doped sulfone electrolytes for high voltage Li-ion cell applications, *Electrochem. Comm.* 11 (2009) 1418.
- [42] A. Abouimrane, I. Belharouak, K. Amine, Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries, *Electrochem. Comm.* 11 (2009) 1073.
- [43] X.-G. Sun, C.A. Angell, New sulfone electrolytes Part II. Cyclo alkyl group containing sulfone, *Solid State Ionics* 175 (2004) 257.
- [44] Y. Abu-Lebdeh, I. Davidson, High-voltage electrolytes based on adiponitrile for Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 156 (1) (2009) A60.
- [45] M. Nagahama, N. Hasegawa, S. Okada, High voltage performances of $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ cathode with dinitrile-based electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 157 (6) (2010) A748.
- [46] H. Duncan, N. Salem, Y. Abu-Lebdeh, Electrolyte formulations based on dinitrile solvents for high voltage Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 160 (6) (2013) A838.
- [47] X. Wang, E. Yasukawa, S. Kasuya, Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolytes for lithium-ion batteries: I. Fundamental properties, *J. Electrochem. Soc.* 148 (10) (2001) A1058.

- [48] M. S. Ding, K. Xu, T. R. Jow, Effects of tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphate as a flame-retarding cosolvent on physicochemical properties of electrolytes of LiPF_6 in EC-PC-EMC of 3:3:4 weight ratios, *J. Electrochem. Soc.* 149 (11) (2002) A1489.
- [49] Y. Shigematsu, M. Ue, J.-I. Yamaki, Thermal behavior of charged graphite and Li_xCoO_2 in electrolytes containing alkyl phosphate for lithium-ion cells, *J. Electrochem. Soc.* 156 (3) (2009) A176.
- [50] L. Wu, Z. Song, L. Liu, X. Guo, L. Kong, H. Zhan, Y. Zhou, Z. Li, A new phosphate-based nonflammable electrolyte solvent for Li-ion batteries, *J. Power Sources* 188 (2009) 570.
- [51] J. K. Feng, X. P. Ai, Y. L. Cao, H. X. Yang, Possible use of non-flammable phosphonate ethers as pure electrolyte solvent for lithium batteries, *J. Power Sources* 177 (2008) 194.
- [52] H.F. Xiang, Q.Y. Jin, R. Wang, C.H. Chen, X.W. Ge, Nonflammable electrolyte for 3-V lithium-ion battery with spinel materials $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, *J. Power Sources* 179 (2008) 351.
- [53] E. Markevich, V. Baranchugov, D. Aurbach, On the possibility of using ionic liquids as electrolyte for rechargeable 5 V Li ion batteries, *Electrochem. Comm.* 8 (2006) 1331.
- [54] A. Unemoto, H. Ogawa, Y. Gambe, I. Honma, Development of lithium-sulfur batteries using room temperature ionic liquid-based quasi-solid-state electrolytes, *Electrochim. Acta* 125 (2014) 386.
- [55] H. Sakaebe, H. Matsumoto, N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13-TFSI) – novel electrolyte base for Li battery, *Electrochem. Comm.* 5 (2003) 594.
- [56] H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, Preparation of room temperature ionic liquids based on aliphatic onium cations and asymmetric amide anions and their electrochemical properties as a lithium battery electrolyte, *J. Power Sources* 146 (2005) 45.
- [57] V. Borgel, E. Markevich, D. Aurbach, G. Semrau, M. Schmidt, On the application of ionic liquids for rechargeable Li batteries: High voltage systems, *J. Power Sources* 189 (2009) 331.
- [58] M. Wang, Z. Shan, J. Tian, K. Yang, X. Liu, H. Liu, K. Zhu, Mixtures of unsaturated imidazolium based ionic liquid and organic carbonate as electrolyte for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* 95 (2013) 301.
- [59] R. A. Di Leo, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, E. S. Takeuchi, Battery electrolytes based on saturated ring ionic liquids: Physical and electrochemical properties, *Electrochim. Acta* 109 (2013) 27.
- [60] H. Nakamoto, Y. Suzuki, T. Shiotsuki, F. Mizuno, S. Higashi, K. Takeuchi, T. Asaoka, H. Nishikoori, H. Iba, Ether-functionalized ionic liquid electrolytes for lithium-air batteries, *J. Power Sources* 243 (2013) 19.
- [61] G. Pistoia, A. Antonini, R. Rosati, D. Zane, Storage characteristics of cathodes for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2683.
- [62] E. Wang, D. Ofer, W. Bowden, N. Iltchev, R. Moses, K. Brandt, Stability of lithium-ion spinel cells. III. Improved life of charged cells, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4023.
- [63] N.-S. Choi, J.-T. Yeon, Y.-W. Lee, J.-G. Han, K. T. Lee, S.-S. Kim, Degradation of spinel lithium manganese oxides by low oxidation durability of LiPF_6 -based electrolyte at 60 °C, *Solid State Ionics* 219 (2012) 41.

- [64] L. Yang, T. Markmaitree, B.L. Lucht, Inorganic additives for passivation of high voltage cathode materials, *J. Power Sources* 196 (2011) 2251.
- [65] K. Kanamura, Anodic oxidation of nonaqueous electrolytes on cathode materials and current collectors for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 123.
- [66] S.S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 162 (2006) 1379.
- [67] S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr, K. Kinoshita, Chemical reactivity of PF_5 and LiPF_6 in ethylene carbonate/dimethyl carbonate solutions, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A42.
- [68] G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, S. Laruelle, Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries, *J. Power Sources* 178 (2008) 409.
- [69] M. Ishikawa, S.-I. Machino, M. Morita, Electrochemical control of a Li metal anode interface: improvement of Li cyclability by inorganic additives compatible with electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 473 (1999) 279.
- [70] L. Fransson, T. Eriksson, K. Erdström, T. Gustafsson, J.O. Thomas, Influence of carbon black and binder on Li-ion batteries, *J. Power Sources* 101 (2001) 1.
- [71] W. Märkle, N. Tran, D. Goers, M. E. Spahr, P. Novák, The influence of electrolyte and graphite type on the PF_6^- intercalation behavior at high potentials, *Carbon* 47 (2009) 2727.
- [72] M. Hu, X. Pang, Z. Zhou, Recent progress in high-voltage lithium ion batteries, *J. Power Sources* 237 (2013) 229.
- [73] J. Syzdek, M. Marcinek, R. KostECKI, Electrochemical activity of carbon blacks in LiPF_6 -based organic electrolytes, *J. Power Sources* 245 (2014) 739.
- [74] Z. Wang, X. Huang, L. Chen, Performance improvement of surface-modified LiCoO_2 cathode materials – An infrared absorption and X-ray photoelectron spectroscopic investigation, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2) (2003) A199.
- [75] Z. Wang, X. Huang, L. Chen, Characterization of spontaneous reactions of LiCoO_2 with electrolyte solvent for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 151 (10) (2004) A1641.
- [76] D. Aurbach, Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries, *J. Power Sources* 89 (2000) 206.
- [77] D. Takamatsu, Y. Koyama, Y. Orikasa, S. Mori, T. Nakatsutsumi, T. Hirano, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, First in situ observation of the LiCoO_2 electrode/electrolyte interface by total-reflection X-ray absorption spectroscopy, *Angw. Chem.* 124 (2012) 11765.
- [78] M. Moshkovich, M. Cojocar, H.E. Gottlieb, D. Aurbach, The study of the anodic stability of alkyl carbonate solutions by in situ FTIR spectroscopy, EQCM, NMR and MS, *J. Electroanal. Chem.* 497 (2001) 84.
- [79] L. Niedzicki, S. Grugeon, S. Laruelle, P. Judeinstein, M. Bukowska, J. Prejzner, P. Szczeciński, W. Wiczorek, M. Armand, New covalent salts of the 4+V class for Li batteries, *J. Power Sources* 196 (2011) 8696.

Chapitre 2 – Techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous présentons la méthode de préparation des électrodes LiCoO_2 et LiCoPO_4 , des électrolytes à base de sébaconitrile, de gamma-butyrolactone et de phosphate de triéthyle ainsi que la configuration des cellules électrochimiques utilisées. De plus, nous définissons les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux. Les caractérisations mise en œuvre sont d'une part électrochimiques (voltampérométrie cyclique, cyclage galvanostatique, spectroscopie d'impédance électrochimique) et d'autre part de surface (XPS) et de morphologie (MEB).

Chapitre 2 – Techniques expérimentales

1. Introduction

Dans ce chapitre sont décrites et argumentées les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Le premier objectif a été de définir, acquérir, installer et assurer la maintenance de tout le matériel nécessaire à l'activité de recherche dans le domaine des batteries lithium-ion au sein du laboratoire d'accueil (boite à gants, cycleur, cellules de test, Karl-Fisher, balance, four sous vide, étuve, ...). C'est pourquoi une partie est consacrée en annexe à la mise en place de l'installation et à la description de certains appareils. Le second objectif recouvre l'ensemble des techniques de préparation des électrodes et des électrolytes ainsi que les caractérisations mises en œuvre pour mener à bien la résolution de la problématique liée au développement d'électrolytes pour électrodes positives haut potentiel. Pour cela nous avons scindé en deux parties les techniques les plus utilisées. D'une part seront présentées les techniques électrochimiques incluant la voltampérométrie cyclique, le cyclage galvanostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. D'autre part seront abordées les méthodes d'analyses de surface abordées dans ce travail : la microscopie électronique à balayage pour l'analyse morphologique et la spectrométrie photoélectronique X pour l'analyse chimique de la surface.

2. Cellules électrochimiques

Deux types de cellules sont utilisés. La première est une cellule électrochimique classique en verre, ouverte en boite à gants grâce aux connexions possibles entre le cycleur et l'enceinte. Elle sert à l'évaluation de la fenêtre de stabilité des électrolytes. Il a été supposé que sur la durée de l'expérimentation, la silice présente dans le verre n'allait pas être dissoute par les traces d'acide fluorhydrique HF présentes dans le milieu. Le montage réalisé est à trois électrodes, l'électrode de travail étant du carbone vitreux enrobé de Téflon au centre de la cellule, la contre-électrode et l'électrode de référence en lithium et sont diamétralement opposées dans cette cellule. Ceci permet de conserver les mêmes distances de diffusion des espèces d'une mesure à l'autre.

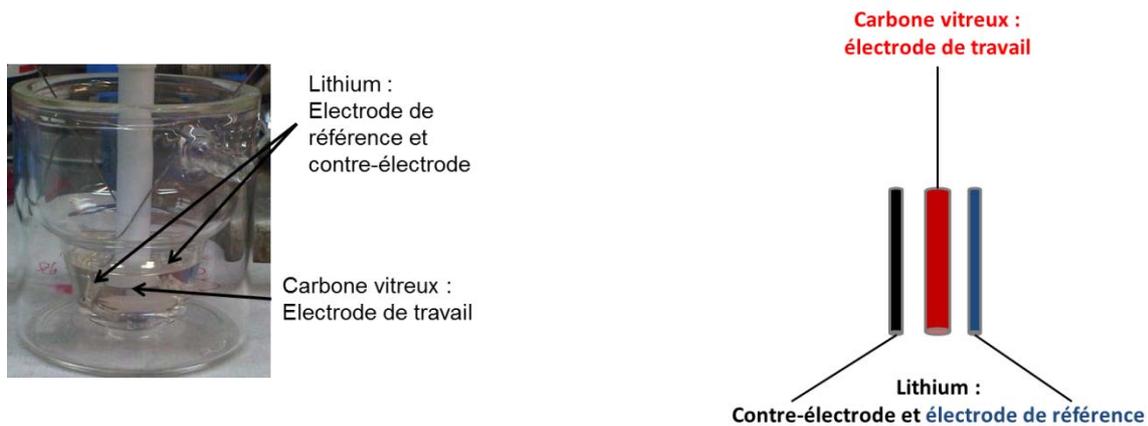


Figure 2-1: Photo du montage à trois électrodes dans une cellule électrochimique classique et schéma du positionnement des électrodes.

Le second type de cellule est une cellule type Swagelok (Figure 2-2).

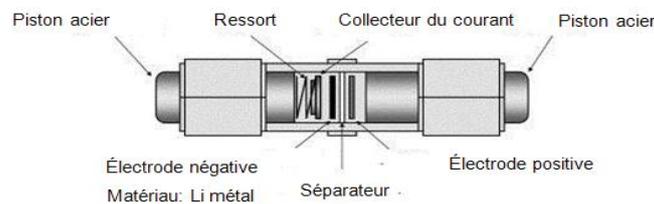


Figure 2-2 : Schéma d'une cellule Swagelok.

Cette configuration est issue d'un raccord de gaz union droit en acier inoxydable 316 modifié. L'intérieur du raccord est évidé pour avoir un cylindre creux d'un diamètre de 12,1 mm. Un film en polyéthylène téréphtalate (Mylar, Micel Electro) d'une épaisseur de 75 μm est utilisé comme isolant électrique en chemisant l'intérieur de la cellule. Il est important que ce matériau recouvre complètement l'intérieur de la cellule sans pour autant trop se recouvrir lui-même pour ne pas perdre le diamètre intérieur de la cellule. Il est important de noter que la stabilité chimique du Mylar est très bonne vis-à-vis des sels minéraux et de la plupart des solvants organiques mais qu'elle est assez limitée en milieu fortement acide ou basique. Deux cylindres en acier inoxydable 316 de 12 mm de diamètre (piston) sont utilisés comme contacts électriques et ont été percés à une extrémité pour pouvoir y brancher les câbles de connexion du cycleur. Les écrous sont élargis car leur diamètre intérieur de 12 mm provoque des courts-circuits dans la cellule quand ils entrent en contact avec les pistons. Il est également possible de réaliser des cellules utilisant un raccord en Téflon, mais cette solution doit être envisagée en dernier lieu quand l'utilisation du Mylar

(polyéthylène téréphtalate) doit être évitée et que la cellule en acier ne convient pas comme expliqué ci-après dans le choix des bagues d'étanchéité.

Les cellules en acier inoxydable sont livrées avec des bagues d'étanchéité également en acier inoxydable pour remplir la fonction première de ce raccord de gaz – l'étanchéité. Dans cette étude, de telles bagues conduisent à des courts-circuits qui sont évités en changeant le matériau des bagues d'étanchéité. Différents matériaux de remplacement sont possibles comme le Téflon (poly(tétrafluoroéthylène) ou le Nylon (poly(amide)6,6). Le Téflon est très peu approprié pour cette fonction pour diverses raisons. Les premières objections sont mécaniques. En effet, l'unique mise en œuvre possible pour cette matière est le frittage de poudres car sa faible température de fusion cristalline (327 °C) empêche toute autre mise en forme telles que l'injection ou l'extrusion. Or, cette technique provoque la formation de porosités et de microvides au sein du matériau ce qui rend par la suite le Téflon très sensible au fluage, que ce soit en traction ou, comme c'est le cas ici, en compression. Par ailleurs, ses propriétés électriques peuvent également poser problème pour l'étude de batteries. Ce matériau possède de bonnes propriétés électrostatiques exacerbées en milieu sec comme en boîte à gants. Les propriétés électrostatiques sont également préjudiciables pour les systèmes étudiés ici car la surface de Téflon se charge et cela peut alors conduire à l'attraction de poudres et poussières. Enfin, le Téflon présente un changement de structure cristalline autour de 19 °C ce qui conduit à une variation de volume. En comparaison, les poly(amides) sont les thermoplastiques les plus résistants mécaniquement et de très bons isolants électriques. Néanmoins, les poly(amides) sont très sensibles à l'humidité environnante et doivent conserver une humidité normale de l'ordre de 2,5 %. Une atmosphère trop sèche peut rendre ce matériau cassant et trop humide les plastifie ce qui abaisse leur résistance mécanique. Bien que la stabilité chimique soit bonne à température ambiante, ils restent très sensibles aux sels métalliques. Comme les bagues sont séchées à l'étuve à 60 °C pendant deux heures avant utilisation et que les électrolytes contiennent des sels de lithium, les bagues en Nylon doivent régulièrement être changées (entre 4 et 6 mois suivant l'utilisation).

La moitié de la cellule est montée hors boîte à gants pour faciliter les manipulations à l'intérieur de la boîte. L'électrode de travail (WE) est déposée sur le piston en acier surmontée de deux disques de séparateur imbibé d'électrolyte ($\sim(30\pm 10)$ μL) (Whatman ou Celgard selon l'étude réalisée). Un disque de lithium est collé sur un disque en acier inoxydable, et l'ensemble est refermé à l'aide d'un ressort pour maintenir sous pression la cellule et ainsi favoriser le contact au sein du système.

Les séparateurs Whatman (séparateur à microfibrilles de verre sans liant GF/D, 70 mm de diamètre, catégorie 1823 070) sont séchés à l'étuve à 110 °C pendant une nuit avant d'être introduits en boîte à gants où ils seront prélevés à l'emporte-pièce. Les séparateurs Celgard sont prélevés à l'emporte-

pièce en dehors de la boîte à gants puis séchés à l'étuve à 50 °C pendant vingt-quatre heures et laissés dans le sas sous vide une nuit.

3. Préparation des électrodes et des électrolytes

3.1. Formulation des électrodes

Les matières actives ont été synthétisées par voie solide. Cette technique de synthèse a été privilégiée pour obtenir des composés purs tout en ayant une taille de grain importante pour limiter les phénomènes d'électrocatalyse qui peuvent intervenir lors de la dégradation de l'électrolyte. La taille de grain des matériaux a par la suite été évaluée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Micromeritics ASAP 2001) en utilisant le gaz krypton en adsorption-désorption sur les matériaux après avoir laissé les poudres à dégazer sous vide à 110 °C une nuit. Deux matières actives ont été synthétisées : LiCoO_2 et LiCoPO_4 . Le carbonate de lithium Li_2CO_3 (Sigma Aldrich, 99 %) est le précurseur utilisé dans tous les cas pour apporter le lithium dans la phase. Dans tous les cas, un broyage a été réalisé avant et après traitement thermique à l'aide d'un pilon et dans un mortier en agate, les traitements thermiques des poudres ont été réalisés dans un creuset en alumine et l'air emprisonné au sein de la poudre est chassé pour favoriser le contact entre les grains et améliorer la réaction. Pour la synthèse de LiCoO_2 , du carbonate de cobalt hydraté $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ (Solvay) est broyé dans un mortier en agate en proportion stœchiométrique avec le carbonate de lithium [1]. L'ensemble est placé dans un creuset en alumine et calciné pendant 24 h à 850 °C sous air puis rebroyé et caractérisé par diffraction de rayons X pour confirmer la présence de la phase attendue (JCPDS 04-006-4906).

LiCoPO_4 est obtenu en broyant en proportion stœchiométrique le carbonate de lithium Li_2CO_3 , le carbonate de cobalt $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ et le phosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Alfa Aesar, 99 %) [2]. Le matériau est obtenu après 15 h de calcination à 450 °C sous air suivies de 22 h de calcination à 750 °C sous air (JCPDS 01-089-6192).

Deux types majeurs de caractérisation sont effectués sur les matériaux : des caractérisations électrochimiques et des caractérisations de surface. Les tests électrochimiques sans analyse de surface sont réalisés sur poudre. Cela signifie que l'électrode de travail est issue d'un broyage entre la matière active et du noir de carbone CSP (Timcal) dans les proportions en pourcentage massique 80:20. Les échantillons préparés de cette manière seront ensuite dénommés « poudre ». Le choix de travailler avec des poudres a été réalisé afin de s'affranchir de la présence du liant dans les électrodes conventionnelles pour caractériser au mieux la relation électrolyte/matière active. Il n'a pas été possible de s'affranchir du noir de carbone à cause de la faible conductivité électronique des matériaux utilisés. Le prélèvement des poudres s'est fait à l'aide de la partie la plus évasée

d'une pipette pasteur. Cette technique s'est avérée efficace pour pouvoir correctement déposer la poudre sur le piston et faciliter également la mesure de la masse de poudre introduite dans une cellule. Nos tests préalables ont mis en évidence qu'il fallait introduire une quantité de poudre de l'ordre de 30 mg dans la cellule Swagelok afin de recouvrir parfaitement le piston et d'éliminer ainsi la réponse de l'acier lors des tests électrochimiques. Pour rester cohérent entre les types d'électrodes (poudre/pastille), il a été fixé à 80 % massique la teneur en matière active. Dans ce système, deux disques de Whatman avec fibres de silice ont été utilisés comme séparateur. Un tel matériau a permis d'assurer une bonne mouillabilité quelle que soit la formulation électrolytique utilisée.

Pour les analyses de surface, une électrode composite est formulée. Pour cela la matière active et le noir de carbone sont broyés ensemble dans des proportions massiques 80:15 puis mélangés à l'aide d'un mélangeur ultrason dans une mixture préalablement préparée au laboratoire contenant 5 % massique de PVdF dissous dans du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et du dibutylphtalate (DBP). L'encre ainsi obtenue est déposée sur une feuille d'aluminium (Alfa Aesar, pureté 99,45 %, épaisseur 0,025 mm) avec une épaisseur contrôlée de 50 µm puis placée à l'étuve durant 15 minutes à 120 °C afin d'évaporer la NMP. Puis des disques d'électrodes sont prélevés à l'emporte-pièce et pressés à chaud à 5 tonnes. Le DBP est ôté de l'électrode grâce à deux bains successifs à l'éther, puis l'échantillon est placé une nuit à l'étuve à 60 °C avant d'être conservé en boîte à gants. Ce type d'échantillon est dénommé par la suite « pastille ». Dans cette configuration, il a été constaté que le séparateur Whatman ne pouvait pas être utilisé car il conduisait à une trop grande adhérence avec le matériau après les tests électrochimiques. En conséquence, du Celgard 2100 a été utilisé comme séparateur. Celui-ci n'a pas pu être utilisé avec les poudres car l'électricité statique présente à cause de ce séparateur faisait « s'envoler » la poudre dans la Swagelok. Des solutions ont été essayées pour être à iso-séparateur comme par exemple humidifier la poudre avec quelques gouttes d'électrolyte. La chute de la goutte sur la poudre conduisait à son éparpillement sur le piston. Par ailleurs, utiliser un disque de Celgard en contact avec l'électrode de travail composite et surmonté d'un disque de Whatman conduisait dans la majorité des cas à un repliement du séparateur polymère ; c'est pourquoi il a été fait l'hypothèse au cours de cette étude que le séparateur n'avait pas d'influence sur l'évolution du système, bien qu'en réalité ce ne soit pas tout à fait le cas.

3.2. Formulation des électrolytes

La formulation de l'électrolyte doit prendre en compte la pureté des produits utilisés ainsi que la netteté du matériel utilisé lors de sa préparation et de son stockage. L'ensemble du matériel utilisé à la fois pour la préparation et le stockage a été placé en cuve à ultrasons durant quinze minutes pour être nettoyé avec de l'eau ultra pure MilliQ et de l'éthanol de lavage. L'éthanol a ensuite été évacué et l'ensemble du matériel placé à l'étuve à 60 °C pour au moins deux heures et jusqu'à séchage complet avant d'être introduit en boîte à gants. Comme les sels utilisés dans cette étude sont des sels fluorés qui conduisent indéniablement à la formation d'acide fluorhydrique HF, il n'a pas été possible de travailler avec de la verrerie. Le verre constitutif de la verrerie étant principalement constitué de silice SiO₂, l'acide fluorhydrique présent dans le mélange, même à l'état de trace, l'aurait dissout ce qui aurait dans un premier temps modifié la composition de l'électrolyte et, dans un second temps, aurait posé des problèmes de stockage. C'est pourquoi les récipients utilisés pour le stockage des électrolytes sont des flacons en polypropylène. L'inconvénient d'un tel matériau est sa sensibilité aux ultraviolets en présence d'air, mais ce problème est évité grâce à un stockage en boîte à gants. Ce polyoléfine est insoluble jusqu'à 60 °C et possède une bonne inertie chimique car il n'est attaqué ni par les acides (sauf oxydants), ni par les bases, ni par les solutions de sels et est hydrophobe. Les électrolytes ont été préparés à l'aide de spatules en acier inoxydable, de pipettes Eppendorf autoclavables (50-5 000µL), d'éprouvettes graduées en polyéthylène, d'agitateurs magnétiques quand cela a été nécessaire.

Trois solvants ont été étudiés : le sébaconitrile (Seb ; Acros Organics, purity 98 %), la gamma butyrolactone (GBL) et le phosphate de triéthyle (TEP). L'influence du sel de lithium de grade batterie a aussi été observée en utilisant soit de l'hexafluorophosphate de lithium LiPF₆ (Sigma Aldrich, purity > 99.99 %), soit du tetraborate de lithium LiBF₄ (Sigma Aldrich, purity > 99.998 %). Enfin, pour comparer avec un électrolyte classique commercialisé par Merck sous le nom de LP30, il a été préparé le même mélange au laboratoire en utilisant du carbonate d'éthylène EC de grade batterie (Alfa Aesar, purity 99 %) et du carbonate de diméthyle DMC anhydre (Sigma Aldrich, purity > 99 %).

Le sébaconitrile a été étudié comme cosolvant à partir de l'électrolyte classique 1 M LiPF₆/EC:DMC 1:1 (wt. %). Il a d'abord été purifié à 70 °C dans un four à boules sous vide. Les différents tests préalables ont permis de conclure que la formulation de l'électrolyte n'était efficace que lorsque le mélange EC:DMC est préalablement préparé. Puis le sel est dissous à la concentration finale souhaitée et enfin le dinitrile est ajouté au mélange. En effet, le sébaconitrile pur ne conduit pas à une dissolution du sel mais au contraire à une agglomération de celui-ci, comme cela a plus tard été confirmé [3], et l'ajout de carbonate ne permet pas de le dissoudre. De même, dissoudre le carbonate d'éthylène dans le sébaconitrile s'avère très compliqué sans une étape de chauffage.

Par ailleurs, obtenir un électrolyte possédant une concentration volumique en sébaconitrile de plus de 50 % s'avère très complexe sans une étape de chauffage. Afin d'avoir le même protocole pour tous les électrolytes, les formulations au sébaconitrile n'ont donc pas excédé une teneur de 50 % en dinitrile.

Les électrolytes utilisant le sébaconitrile comme cosolvant présentés dans ce travail sont les suivants (Tableau 3-1) :

Tableau 3-1 : Dénomination des électrolytes à base de sébaconitrile.

| Sel de lithium | Nom | Mélange (EC:DMC) 1:1 en masse (vol. %) | Sébaconitrile (vol. %) |
|-----------------------------|--|--|------------------------|
| 1 M LiPF₆ | Seb 0%, LiPF ₆ Type LP30 (classique) | 100 | 0.0 |
| | Seb 5%, LiPF ₆ | 95 | 5.0 |
| | Seb 15%, LiPF ₆ | 85 | 15.0 |
| | Seb 20%, LiPF ₆ | 80 | 20.0 |
| | Seb 50%, LiPF ₆ | 50 | 50.0 |
| 1 M LiBF₄ | Seb 50%, LiBF ₄ Type Nagahama | 50 | 50.0 |

L'influence de la GBL sur le potentiel d'oxydation de l'électrolyte a été étudiée. Ce solvant a d'abord été utilisé seul avec LiPF₆ ou LiBF₄. Puis la GBL a été utilisée comme cosolvant dans l'électrolyte 1 M LiPF₆/GBL:DMC 1:1 (wt.%) pour observer la substitution par la GBL du solvant EC dans l'électrolyte classique. Contrairement au sébaconitrile, l'ordre d'introduction des produits n'avait aucun effet sur le mélange final souhaité. Les électrolytes étudiés pour l'influence de la GBL sur la tenue en potentiel sont les suivants (Tableau 3-2) :

Tableau 3-2 : Dénomination des électrolytes à base de gamma butyrolactone.

| Sel de lithium | Nom | DMC (wt. %) | GBL (wt. %) |
|-----------------------------|--------------------------------|-------------|-------------|
| 1 M LiPF₆ | 1 M LiPF ₆ /GBL | 0 | 100 |
| | 1 M LiPF ₆ /GBL:DMC | 50 | 50 |
| 1 M LiBF₄ | 1 M LiBF ₄ /GBL | 0 | 100 |
| | 1 M LiBF ₄ /GBL:DMC | 50 | 50 |

Puis le phosphate de triéthyle comme solvant a été abordé en l'utilisant comme seul solvant constitutif de l'électrolyte, puis comme cosolvant de l'électrolyte classique. Les électrolytes formulés pour le phosphate de triéthyle sont présentés dans le Tableau 3-3 :

Tableau 3-3 : Dénomination des électrolytes à base de phosphate de triéthyle.

| Sel de lithium | Nom | Mélange (EC:DMC) 1:1 en masse (vol. %) | TEP (vol. %) |
|--------------------------------|----------------------------|--|--------------|
| 1 M LiPF₆ | TEP 0%, LiPF ₆ | 100 | 0 |
| 1 M LiPF₆ | TEP 20%, LiPF ₆ | 80 | 20 |
| 0,75 M LiPF₆ | 0.75 PTEP | 0 | 100 |
| 1,0 M LiPF₆ | 1.0 PTEP | 0 | 100 |
| 1,5 M LiPF₆ | 1.5 PTEP | 0 | 100 |

La teneur en eau de ces électrolytes a été évaluée après formulation par cinq mesures successives de 4 à 5 mL du mélange à l'aide d'un Karl Fisher coulométrique (Mettler Toledo, C20). Pour cela, une grande quantité d'électrolyte est préparée et placée dans un erlenmeyer en verre surmonté d'un septum préalablement lavé et séché. Cette préparation permet d'éviter au maximum tout contact avec l'air et l'humidité ambiante avant la mesure. Par la suite, tous les électrolytes ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique en cellule Swagelok vide (blancs) pour tester leur compatibilité avec tous les éléments de la cellule. Pour cela, le piston en acier inoxydable ou le disque en acier inoxydable sont utilisés comme électrode de travail et quelques cycles sont

effectués par voltampérométrie cyclique à 5 mV/s et à 0,1 mV/s dans une cellule Swagelok où du lithium métallique collé à un disque en acier inoxydable tient lieu à la fois d'électrode de référence et de contre-électrode. Puis avec un disque d'aluminium a été utilisé comme électrode de travail pour comparer les réponses que l'on peut obtenir lorsque le test est réalisé sur poudre ou sur pastille. Enfin le noir de carbone a été le dernier élément à tenir le rôle d'électrode de travail pour connaître sa réponse avant qu'il soit mélangé avec la matière active. Il en ressort qu'au premier cycle de voltampérométrie cyclique, le piston d'acier inoxydable présente un pic anodique autour de 4 V correspondant à l'oxydation du fer (+II) en fer (+III) [4], ce pic étant plus intense si le piston est poli avant le test, car la couche de passivation protectrice du matériau est altérée.

4. Caractérisations électrochimiques

4.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique de caractérisation rapide à mettre en place et riche en information. Le principe de cette technique électrochimique est de balayer linéairement une plage de potentiel entre l'électrode de travail (WE) et la contre électrode (CE) à partir du potentiel de circuit ouvert (OCV), puis de mesurer le courant qui traverse ces deux électrodes. L'objectif du tracé des courbes courant-potentiel est d'étudier les relations qui lient l'intensité du courant au potentiel qui traverse l'électrode de travail, ce qui permet d'avoir des informations sur les processus électrochimiques mis en jeu.

Tout d'abord, cette méthode est utilisée pour évaluer les murs de potentiel d'un électrolyte sur une électrode inerte (carbone vitreux). Puis cette technique de caractérisation est mise à contribution pour étudier les phénomènes d'insertion-désinsertion du lithium dans les matériaux actifs étudiés. Les vitesses et les fenêtres de potentiel utilisées lors des mesures par voltampérométrie cyclique ont été très dépendantes de l'électrode de travail.

Sur carbone vitreux, électrode choisie pour sa stabilité électrochimique, la voltampérométrie cyclique a permis de déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte. Avant utilisation, l'électrode est polie avec de la pâte de diamant 6 µm pendant cinq minutes puis rincée en cuve à ultrasons à l'eau puis à l'éthanol avant d'être placée à l'étuve.

Les tests sont réalisés suivant un montage à trois électrodes entre 3 V et 8 V avec une vitesse de 5 mV/s (Figure 2-1). Comme le courant traduit la libération d'électrons dans le circuit externe, cela signifie que la variation de courant enregistrée au cours du balayage en potentiel croissant ne peut résulter que d'une oxydation de l'électrolyte selon l'équation simplifiée $\text{Electrolyte} \rightarrow \text{Electrolyte}^+ + e^-$.

Les électrolytes retenus sont ensuite confrontés aux matériaux actifs. En effet, comme indiqué par Xu [5], il est nécessaire de confronter un électrolyte à une électrode qu'il qualifie de « réelle » car ils apportent des phénomènes d'électrocatalyse au sein du système, ce qui conduit à une dégradation prématurée des électrolytes en comparaison avec le carbone vitreux. De plus, étant électroactives, ces électrodes produisent une réponse en courant associée à des mécanismes d'oxydo-réduction au sein du matériau. L'ensemble des informations que l'on peut tirer d'une voltampérométrie cyclique dans le cadre de cette étude est illustré sur la Figure 4-1. Lors de la charge, on relève différents phénomènes dans la partie anodique. Le premier est la désinsertion du lithium contenu dans la maille du matériau (zone verte à ~ 5 V). Puis, lorsque le potentiel continue à augmenter, on note la présence d'une réponse en courant attribuée à la dégradation de l'électrolyte (zone rouge à $E > 5,5$ V). Enfin, au cours de la décharge, on relève les phénomènes cathodiques associés à la réinsertion du lithium dans la maille du matériau (zone jaune à ~ 4,4 V).

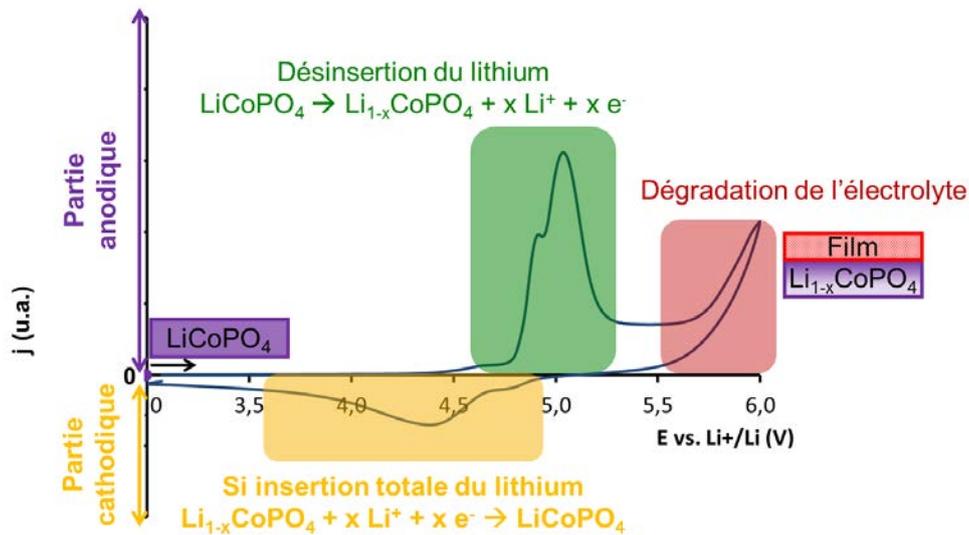


Figure 4-1 : Illustration du comportement en voltampérométrie cyclique d'un matériau électroactif. Cas de LiCoPO_4 cyclé entre 3 V et 6 V à 0,1 mV/s dans l'électrolyte Seb 20%, LiPF_6 .

Pour l'étude de la tenue en potentiel des électrolytes, cette méthode de caractérisation électrochimique est privilégiée car, contrairement au cyclage galvanostatique, le temps passé à chaque potentiel est constant.

4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour deux aspects. Le premier est la mesure de la conductivité ionique des électrolytes grâce à une cellule de conductivité Schott de constante de cellule $K = 0,91 \text{ cm}^{-1}$. Le second est l'observation de l'évolution des phénomènes présents à l'interface électrode/électrolyte au cours des différentes études. En effet, un processus électrochimique global peut être décomposé en plusieurs processus élémentaires. La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique de caractérisation non stationnaire qui permet de distinguer les différents phénomènes élémentaires présents dans le système dans la mesure où ceux-ci possèdent des constantes de temps distinctes. Sachant que la plupart des systèmes électrochimiques ne sont généralement pas linéaires ni stables dans le temps, il est impératif avant de commencer les mesures de déterminer le domaine de linéarité et de stabilité du système. Pour le domaine de linéarité, il faut évaluer l'amplitude maximale de la sinusoïde à appliquer pour rester dans le domaine où le tracé de la fonction $I = f(E)$ est une droite. Expérimentalement, le même système est caractérisé sur une gamme de fréquence fixée mais en appliquant une amplitude de potentiel croissante d'une mesure à l'autre. Une autre manière est de tracer le voltampérogramme associé au système étudié et de déterminer, au point où la mesure sera faite, quelle amplitude de potentiel peut être appliquée sans entraîner une variation du courant.

Dans cette étude, l'impédance électrochimique est déterminée au potentiel à circuit ouvert (OCV) en mode potentiostatique, cela signifie qu'une perturbation du potentiel $E(t)$ est appliquée au système à l'OCV et que la réponse en courant $I(t)$ est mesurée (Figure 4-2), avec les expressions suivantes pour un système linéaire :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \text{ avec } \Delta E(t) = |\Delta E| \cdot \sin(\omega t)$$

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \text{ avec } \Delta I(t) = |\Delta I| \cdot \sin(\omega t - \Phi)$$

où ω représente la pulsation (rad/s) telle que $\omega = 2\pi \cdot f$ avec f la fréquence (Hz), et Φ le déphasage entre le potentiel et le courant (également appelé l'argument de l'impédance).

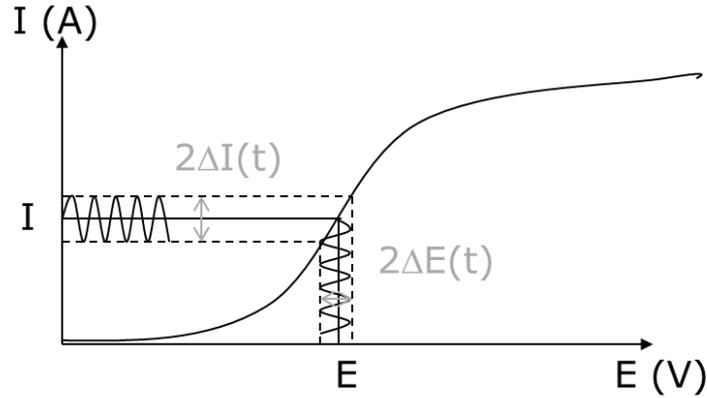


Figure 4-2 : Etude potentiodynamique d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement de la courbe intensité-potentiel stationnaire.

L'impédance complexe du système est déterminée selon la relation suivante :

$$\frac{\Delta I(t)}{\Delta E(t)} = \frac{I}{E} \left(1 - j\omega Z \right) \quad \text{où } j^2 = -1$$

Ce nombre complexe est constitué d'un module $|Z|$ et d'un argument Φ représentés en fonction de la fréquence dans un diagramme de Bode, mais également d'une partie réelle Z' et imaginaire Z'' représentées dans un diagramme de Nyquist dont l'unité est en ohm.cm^2 pour prendre en compte la surface de l'électrode.

L'impédance du système est déterminée dans une gamme de fréquence allant de 1 GHz à 10 mHz en imposant une amplitude de potentiel $V_a = 5 \text{ mV}$. Les spectres d'impédance obtenus sont ensuite modélisés à l'aide de deux circuits équivalents en fonction du signal obtenu. Comme cela a été montré par Barsoukov *et al.* [6,7], l'ensemble constitué par les réactions électrochimiques, la formation d'une double couche associée à des transferts de charge et les phénomènes d'adsorption est responsable de l'impédance mesurée à la surface de la particule. De plus, les espèces adsorbées peuvent diffuser dans le cœur de la matière active qui est solide. Une couche de passivation peut se former à la surface du matériau, ce qui peut conduire à la présence d'une nouvelle contribution à haute fréquence dans le spectre d'impédance (Figure 4-3).

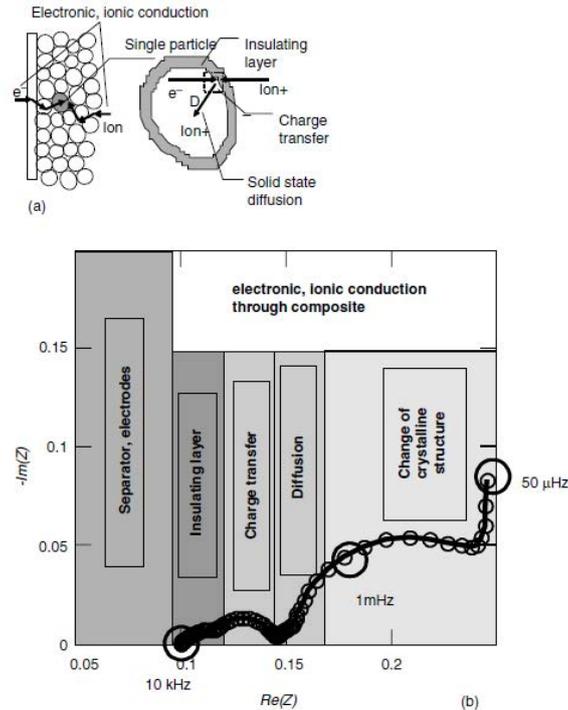


Figure 4-3 : a) Principales étapes cinétiques rencontrées dans les batteries lithium-ion et b) spectre d'impédance typique obtenu sur un matériau d'intercalation (LiCoO_2) [7].

C'est pourquoi, pour modéliser les phénomènes d'impédance à la surface d'une particule, un circuit de Randles $R_{\text{SER}}+(R_{\text{CT}}+Z_{\text{W}})/C_{\text{dl}}$ modifié est mis à contribution (Figure 4-4a).

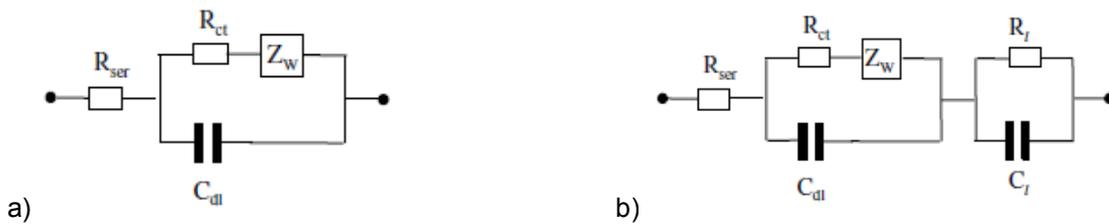


Figure 4-4 : a) Circuit de Randles modifié et b) Circuit de Randles modifié en série avec un circuit modélisant la formation d'une couche de passivation. R_{SER} : résistance de l'électrolyte ; R_{CT} : résistance double couche liée aux transferts de charge ; Z_{W} : impédance de Warburg (diffusion des espèces adsorbées) ; C_{dl} : Capacité double couche ; R_i : résistance de la couche de passivation ; C_i : capacité de la couche de passivation.

La présence d'une couche de passivation conduit à modifier le modèle utilisé en ajoutant un circuit (R/C) en série avec le circuit de Randles modifié (Figure 4-4b). Au cours de ces travaux, la nature de l'électrode impose de modifier les capacités C par des éléments à angle de phase constant Q (aussi appelés CPE) pour prendre en compte l'état de surface de l'échantillon. Par soucis de simplification, ces CPE seront abusivement dénommés capacités.

5. Analyses de surface

5.1. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

5.1.1. Appareillage et préparation des échantillons

La surface des matériaux avant et après les tests électrochimiques est étudiée par la spectrométrie photoélectronique X (XPS) pour identifier les produits d'oxydation éventuels de l'électrolyte formés à la surface de l'électrode positive. Pour cela, les cellules sont ouvertes et les échantillons préparés en boîte à gants. Cette technique est utilisée pour compléter les premières informations obtenues par spectroscopie d'impédance sur l'interface électrode-électrolyte qui avaient donné accès à la résistivité de la couche de passivation. Le laboratoire d'accueil possède un spectromètre VG Escalab 250 travaillant à une pression de l'ordre de 10^{-9} mbar et disposant d'une chambre de préparation UHV (Ultra high vacuum) directement connectée à une boîte à gants Jacomex ayant été usinée pour cela, ce qui permet de ne jamais exposer l'échantillon à l'air (Figure 5-1).

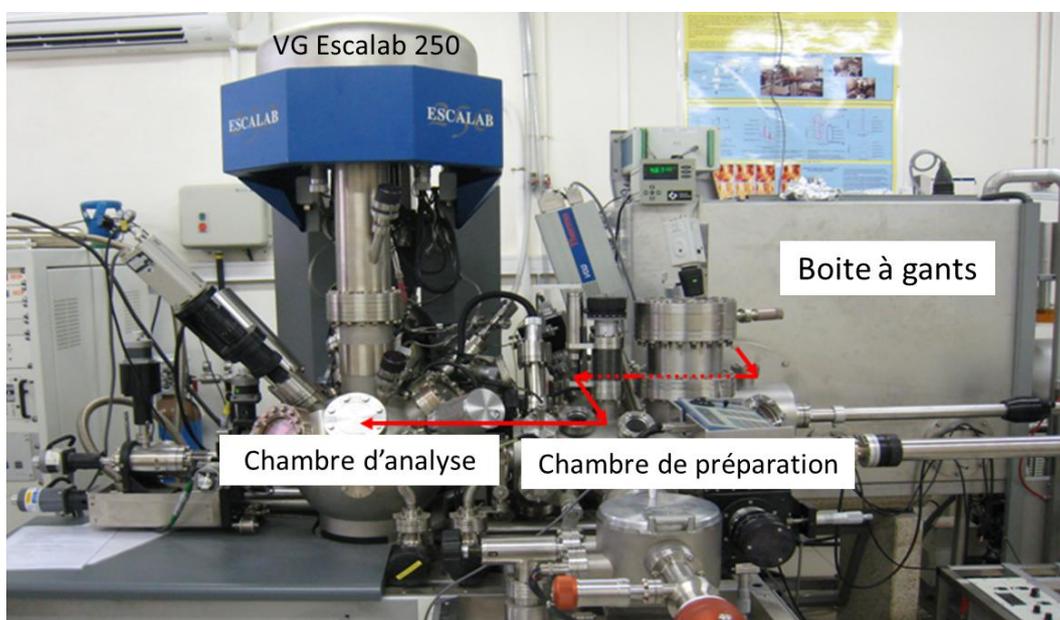


Figure 5-1: Photo du spectromètre de photoélectrons induits par rayons X connecté à la boîte à gants.

L'ensemble du matériel utilisé pour préparer l'échantillon (excepté le scotch de carbone) est nettoyé à l'eau pure et à l'alcool avant d'être séché puis introduit en boîte à gants. Les tests préliminaires effectués au laboratoire montrent qu'il est plus facile d'analyser les pastilles que les poudres.

En effet, pour analyser un matériau par XPS, il est nécessaire dans cette étude de rincer la surface afin d'éliminer le sel de lithium qui donnerait la réponse principale dans le signal. Ainsi, la première difficulté pour l'analyse des poudres apparaît lors du rinçage. De plus, pour être sûr d'analyser

l'interface électrode/électrolyte, il est primordial de soumettre cette surface au faisceau d'analyse. Il est donc indispensable de prélever la poudre dans l'état dans laquelle elle se trouve. C'est pourquoi la poudre, qui est compactée grâce à la pression appliquée par le ressort, est prélevée et déposée sur un disque de Celgard qui jouera le rôle de filtre. Ce filtre est découpé de façon à être légèrement plus grand que le filtre à seringue qui est utilisé. Puis le rinçage s'effectue en deux fois avec 5 mL de solvant de rinçage choisi à l'aide d'une seringue. Enfin, la poudre est prélevée et collée sur un scotch de carbone lui-même collé sur le porte-échantillon. Enfin le tout est mis à dégazer dans le sas de préparation avant d'être analysé. Néanmoins, bien qu'il soit possible d'analyser les poudres ainsi préparées, une telle méthode ne pourra fournir qu'une analyse qualitative de la surface. Une première limite peut être soulevée quant à la façon de rincer l'échantillon. En effet, le fait d'envoyer un jet de solvant sur la surface à l'aide d'une seringue peut altérer, quand il y en a une, la couche de dégradation formée lorsque l'électrode est en contact avec l'électrolyte. Idéalement, il faudrait que la poudre soit rincée dans des bains de solvants, avec une faible action mécanique pour conserver autant que possible son état de surface. Mais bien que la poudre soit compacte une fois récupérée, elle se délite dans le bain de solvant ce qui rend impossible la détermination de l'interface électrode/électrolyte.

Le second problème lié à l'étude de poudre par XPS est l'adhérence que peut avoir le séparateur Whatman avec le matériau, principalement dans les cas des électrolytes à base de sébacitrile et de lactone. Comme le montre le cliché MEB (Figure 5-2), l'interface électrode/électrolyte est polluée par la présence des renforts en fibre de silice du séparateur Whatman qui adhèrent à la poudre, mais également par la matrice du séparateur riche en carbone.

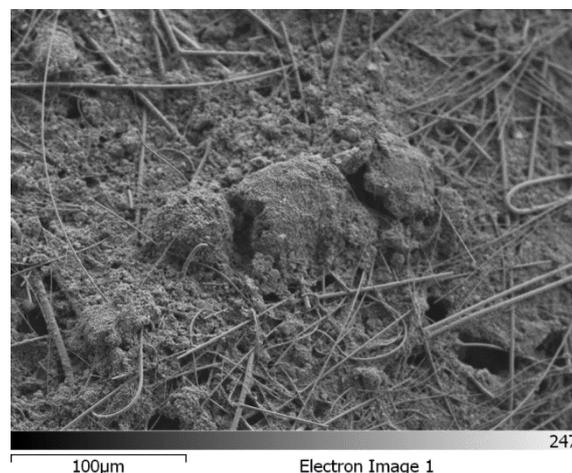


Figure 5-2: Mise en évidence de la présence du séparateur lors de l'analyse de surface des poudres (Cliché MEB sur LiCoPO_4 cyclé dans Seb 50%, LiPF_6).

De par la résolution de l'XPS, une telle contamination conduit indéniablement à un résultat difficilement exploitable, notamment pour le pic de carbone C 1s, car il est devenu compliqué d'évaluer la contribution du séparateur et celle de la surface réellement étudiée. C'est pourquoi la solution a été de formuler des pastilles. Bien que l'ajout de liant soit nécessaire, sa contribution est facilement identifiable par XPS car le liant utilisé est le PVdF $-(CH_2-CF_2)_n-$. Contrairement aux poudres, l'étape de nettoyage est réalisée grâce à deux bains successifs de 5 mL de solvant tout en veillant à ne pas mettre la surface d'étude en contact avec le récipient. Puis l'échantillon est récupéré, découpé et une partie est fixée au porte-échantillon à l'aide du scotch de carbone alors que l'autre est conservée en boîte à gants.

5.1.2. Analyse des résultats obtenus : décomposition des spectres

L'analyse des résultats XPS peut être qualitative en comparant l'allure des spectres d'un échantillon à l'autre, ou semi-quantitative voire quantitative grâce à la décomposition des spectres. La décomposition des spectres consiste à décomposer en pic chacune des contributions relatives à un élément et à un état chimique. La somme de l'ensemble des pics décomposés permet de reconstituer l'enveloppe spectrale du signal. Pour certains éléments, les interactions rayonnement-matière présentes peuvent perturber le signal, ce qui conduit à la formation d'une structure secondaire (par exemple, pic satellite du cobalt). Différents paramètres entrent dans la décomposition :

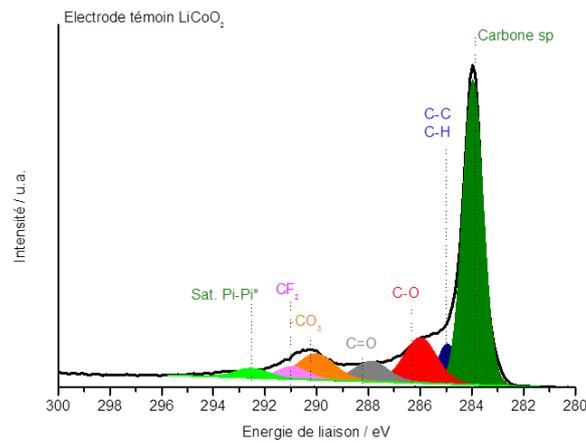
- la position ;
- la hauteur ;
- la largeur à mi-hauteur ;
- la forme, déterminée par le rapport lorentzien sur gaussien qui est fixée dans notre cas ;
- la fonction d'asymétrie ;
- le nombre de contributions répondant à une réalité chimique.

Lors de l'étude du spectre d'un élément obtenu par XPS, la première étape consiste à déterminer sa ligne de base. Une calibration est ensuite nécessaire pour pouvoir comparer l'ensemble des systèmes entre eux. Pour cela, l'énergie de liaison de 285 eV associée à la liaison C-C pour le niveau de cœur C 1s est prise comme référence, ce qui crée un décalage entre le spectre brut et le spectre modifié.

L'étude du spectre obtenu pour le niveau de cœur C 1s est majeure pour l'analyse des produits de dégradation de l'électrolyte à la surface de l'électrode. L'étude de l'électrode préparée et n'ayant subi aucun test (électrode témoin) permet de mettre en évidence l'ensemble des contributions apportées par l'électrode avant tout traitement. Pour les deux électrodes $LiCoO_2$ (Figure 5-3) et

LiCoPO₄ (Figure 5-4), on note la présence du noir de carbone utilisé dans l'électrode et matérialisé par une liaison graphite à basse énergie de liaison (carbone sp ~284,0 eV) qui possède un satellite *shake-up* à haute énergie de liaison (noté Sat. Pi-Pi* à ~292,0 eV). Le liant PVdF est observable par une contribution à haute énergie de liaison (-CF₂- ~291 eV) et à basse énergie de liaison (C-H à 285 eV).

a)



b)

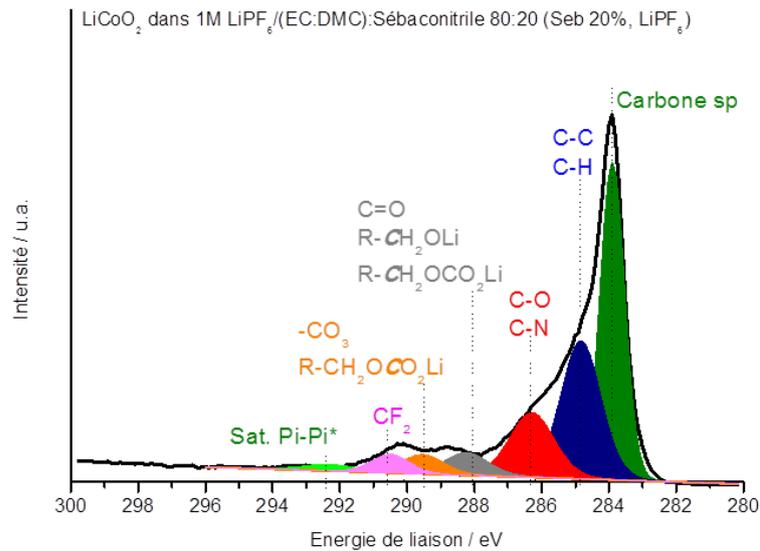


Figure 5-3 : Spectres C 1s obtenus par XPS pour l'électrode LiCoO₂. a) LiCoO₂ témoin, b) LiCoO₂ après un cycle de voltampérométrie cyclique à 10 μV/s entre 3,5 V et 4,2 V.

Toutefois, des espèces de contamination naturellement présentes à la surface de l'électrode sont également observables pour les deux matériaux témoins par une contribution C-H (Figure 5-3a et Figure 5-4), c'est pourquoi le liant PVdF ne sera analysé dans le spectre XPS de C 1s que par la contribution de la liaison $-\text{CF}_2-$. D'autres contaminants se retrouvent à la surface du matériau (C-O à 286,4 eV et C=O à 288,0 eV). Par ailleurs, on note la présence de liaisons carbonates $-\text{CO}_3$ (~290,0 eV) à la surface du matériau. Bien que la vérification par diffraction de rayons X confirme l'obtention de la phase, la présence de carbonates à la surface du matériau s'explique néanmoins par la présence de « restes » de précurseurs à la surface du matériau ou par une contamination à l'air de l'électrode lors de sa préparation.

Lorsque le matériau LiCoO_2 est cyclé dans un électrolyte contenant des carbonates (Figure 5-3b), ces derniers se dégradent et conduisent à la formation de nouvelles espèces à la surface du matériau [8-19]. Ceci se traduit par des liaisons carbonates ($-\text{CO}_3$ et des liaisons $\text{R-CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$) à haute énergie de liaison (~290 eV) et des liaisons alkyles ($\text{R-CH}_2\text{OLi}$ et $\text{R-CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$) à plus basse énergie de liaison (288,6 eV). Puis, quand l'électrode LiCoO_2 est cyclée dans l'électrolyte Seb 20%, LiPF_6 , une nouvelle contribution associée à la liaison C-N apparaît dans le spectre XPS de C 1s à la même énergie de liaison que C-O. Les mêmes composés en quantités différentes se retrouvent à la surface de LiCoPO_4 (Figure 5-4).

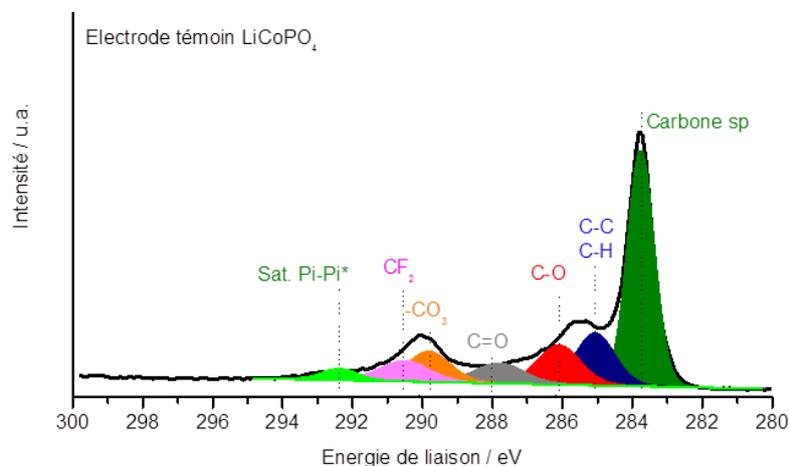
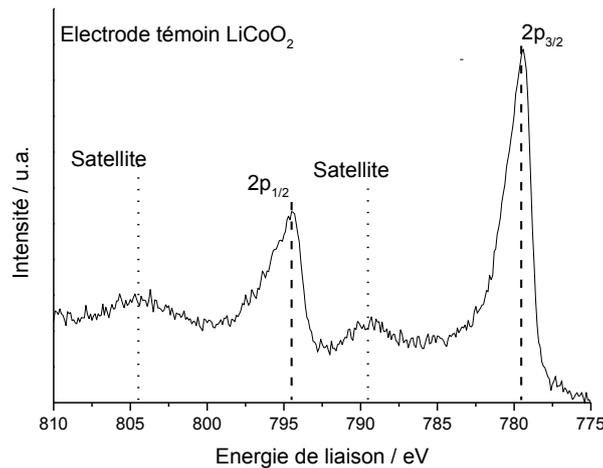


Figure 5-4 : Spectre C 1s obtenu par XPS pour l'électrode témoin LiCoPO_4 .

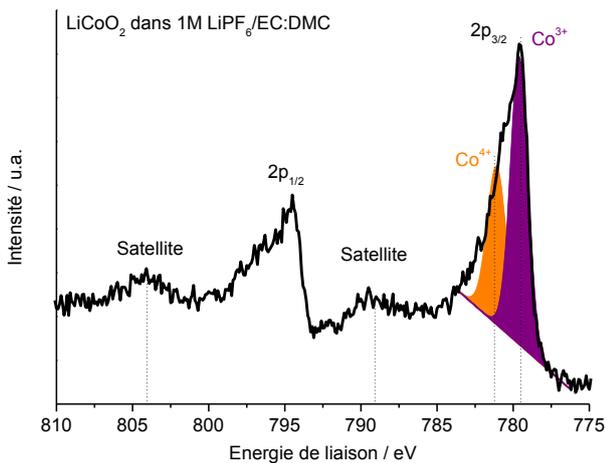
Enfin, le niveau de cœur Co 2p est caractéristique du métal présent dans les deux électrodes. C'est pourquoi les spectres obtenus pour ce niveau sont analysés. Le spectre Co 2p présente deux pics

$2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ ainsi qu'un satellite pour chaque pic positionné à une énergie de liaison plus élevée. Dans le cas du matériau LiCoO_2 témoin (Figure 5-5a), les deux pics $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ sont respectivement positionnés à ~ 780 eV et ~ 795 eV ($\pm 0,1$ eV) et le satellite de chaque pic est situé à une énergie de liaison plus élevée (~ 9 eV). La position de ces pics ainsi que leur forme indique que le cobalt est trivalent [20-26]. La même analyse est effectuée pour des électrodes cyclées et/ou mises en contact avec les différents électrolytes (Figure 5-5b et c). Il peut apparaître une modification dans l'allure du pic avec une dissymétrie, laissant supposer alors que du cobalt (IV) est présent à la surface, et que le matériau LiCoO_2 serait modifié en $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x^{(\text{IV})}\text{Co}_{1-x}^{(\text{III})}\text{O}_2$ [20].

a)



b)



c)

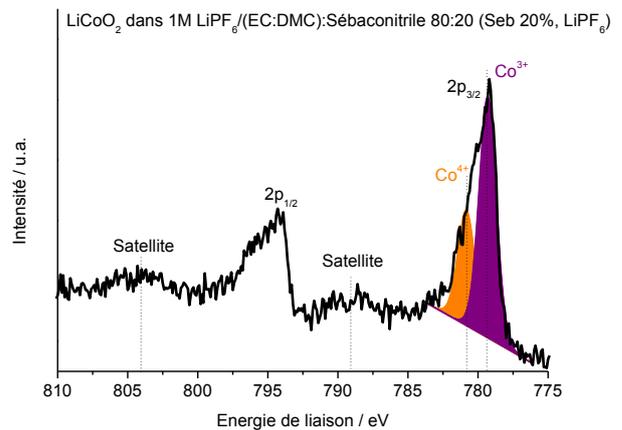
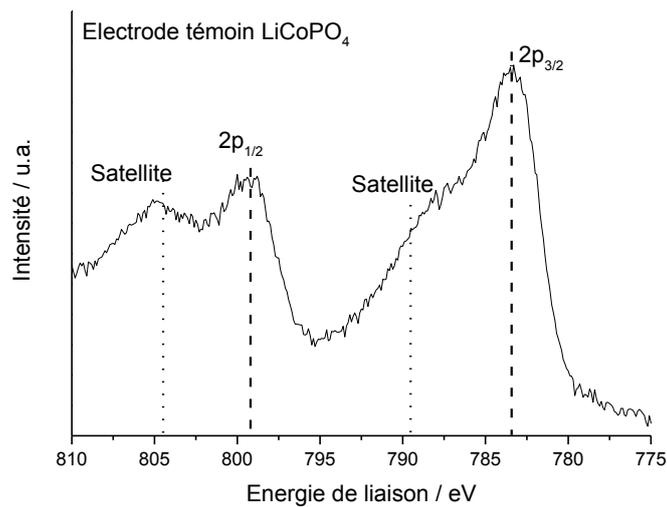


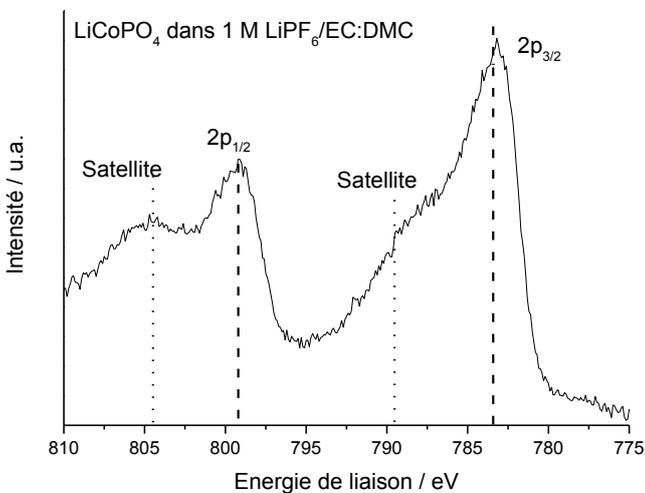
Figure 5-5 : Spectres Co 2p obtenus par XPS pour l'électrode LiCoO_2 a) témoin, b) après un cycle dans 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$, c) après un cycle dans Seb 20%, LiPF_6 .

L'analyse du spectre Co 2p est plus difficile pour LiCoPO_4 (Figure 5-6) à cause de la présence du pic satellite dans le pic principal. Le spectre présente deux pics $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ situés respectivement à 783 eV et 798 eV ($\pm 0,1$ eV). La position et la forme des pics principaux indiquent que le cobalt présent à la surface de l'électrode est divalent [27, 28]. A chaque pic principal est associé un pic satellite situé à une énergie supérieure de ~ 6 eV du pic principal. Comme les pics satellites peuvent être inclus dans le pic associé aux nombres d'oxydation du métal, les pics du spectre Co 2p obtenu pour le matériau LiCoPO_4 ne sera pas décomposé mais seule l'allure générale sera observée.

a)



b)



c)

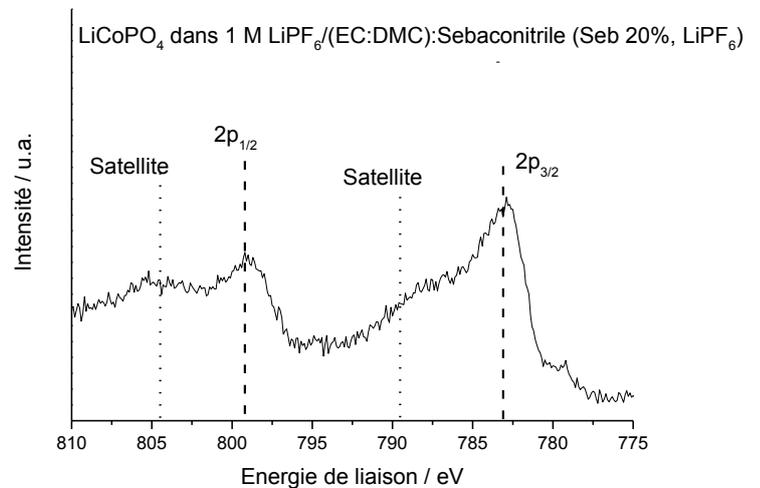


Figure 5-6 : Spectres Co 2p obtenus par XPS pour l'électrode LiCoPO_4 a) témoin, b) après un cycle dans 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$, c) après un cycle dans Seb 20%, LiPF_6 .

Lorsque le sébaconitrile est un des solvants constitutifs de l'électrolyte, le pic d'azote N 1s est également analysé par XPS (Figure 5-7). Ce niveau de cœur montre la présence de liaisons C≡N, issues du solvant sébaconitrile, à la surface du matériau. On note également la formation de nouvelles liaisons -NH₃⁺ et C-N issues de la dégradation du dinitrile [29].

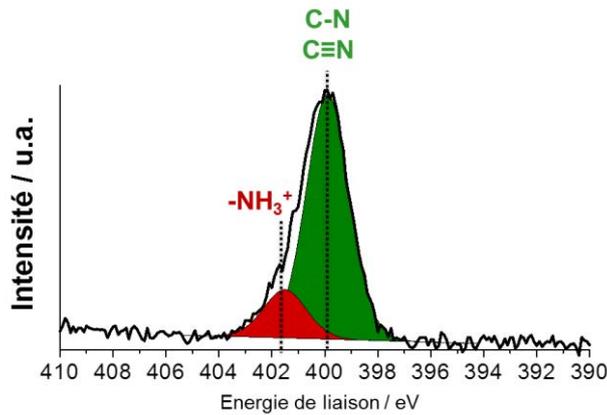


Figure 5-7 : Spectres N 1s obtenu par XPS pour l'électrode LiCoPO₄.

Bien que cette technique d'analyse permette de donner la composition chimique de la surface d'un échantillon, le sens critique et la prudence vis-à-vis de la surinterprétation sont nécessaires pour l'attribution d'une contribution plutôt qu'une autre.

5.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet d'avoir accès à la morphologie de l'échantillon. Après avoir analysé les échantillons par XPS, les matériaux sont observés au MEB (ZEISS Ultra 55), ce qui implique un contact des échantillons avec l'air ambiant. Cette technique de caractérisation est utilisée ici de manière qualitative afin d'avoir un aperçu de la surface de l'échantillon. Dans un premier temps, les poudres sont observées puis les pastilles sans autre traitement que celui subi pour les analyses XPS. Le LiCoPO₄ ayant tendance à charger sous l'action du canon à électrons du MEB, il est donc nécessaire de le métalliser. Pour cela, un brouillard de carbone est généré par un évaporateur sous vide et une fine couche de carbone est déposée sur l'échantillon. Le choix du carbone est fait car, contrairement à l'or, il ne sera pas observé lors des forts grossissements.

Références

- [1] T. Ohzuku, A. Ueda, Solid-state redox reactions of LiCoO_2 (R-3m) for 4 volt secondary lithium cells, *J. Electrochem. Soc.* 141 (11) (1994) 2972.
- [2] J. Wolfenstine, U. Lee, B. Poese, J. L. Allen, Effect of oxygen partial pressure on the discharge capacity of LiCoPO_4 , *J. Power Sources* 144 (2005) 226.
- [3] D. M. Seo, O. Borodin, S.-D. Han, P. D. Boyle, W. A. Henderson, Electrolyte solvation and ionic association - II. Acetonitrile-lithium salt mixtures: highly dissociated salts, *J. Electrochem. Soc.* 159 (9) (2012) A1489.
- [4] A. Kocijan, C. Donik, M. Jenko, Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions, *Corrosion Science* 49 (2007) 2083.
- [5] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303.
- [6] E. Barsoukov, J.H. Kim, D.H. Kim, K.S. Hwang, C.O. Yoon, H. Lee, Parametric analysis using impedance spectroscopy: relationship between material properties and battery performance, *J. New Mat. Electrochem. Systems* 3 (2000) 301.
- [7] E. Barsoukov, Impedance spectroscopy – Theory, experiment, and applications, E. Barsoukov, J.R. Macdonald Eds., U.S.A. (2005) 444.
- [8] R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan, D. Gonbeau, Surface film formation on electrodes in a LiCoO_2 /graphite cell : a step by step XPS study, *J. Power Sources* 174 (2007) 462.
- [9] M. Herstedt, A.M. Andersson, H. Rensmo, H. Siegbahn, K. Edstrom, Characterisation of the SEI formed on natural graphite in PC-based electrolytes, *Electrochim.Acta* 49 (2004) 4939.
- [10] A. Benayad, H. Martinez, A. Gies, B. Pecquenard, A. Levasseur, D. Gonbeau, XPS investigations achieved on the first cycle of V_2O_5 thin films used in lithium microbatteries, *J. Electron. Spectrosc.* 150 (2006) 1.
- [11] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixtures, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3809.
- [12] J. Światowska, V. Lair, C. Pereira-Nabais G. Cote, P. Marcus, A. Chagnes, XPS, XRD and SEM characterization of a thin ceria layer deposited onto graphite electrode for application in lithium-ion batteries, *App. Surf. Sci.* 257 (2011) 9110– 9119.
- [13] G.R. Zhuang, K. Wang, Y. Chen, P.N. Ross Jr., Study of the reactions of Li with tetrahydrofuran and propylene carbonate by photoemission spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 3041.
- [14] J. Swiatowska-Mrowiecka, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, P. Marcus, XPS study of Li ion intercalation in V_2O_5 thin films prepared by thermal oxidation of vanadium metal, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5644.

- [15] J. Światowska-Mrowiecka, S. de Diesbach, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, E. Briand, I. Vickridge, P. Marcus, Li-ion intercalation in thermal oxide thin films of MoO_3 as studied by XPS, RBS, and NRA, *J. Phys. Chem. C* 112 (29) (2008) 11050.
- [16] R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, XPS identification of the organic and inorganic components of the electrode/electrolyte interface formed on a metallic cathode, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A689.
- [17] R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, 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, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10999.
- [18] L. Castro, R. Dedryvère, J.-B. Ledeuil, J. Bréger, C. Tessier, D. Gonbeau, Aging mechanisms of LiFePO_4 // graphite cells Studied by XPS: redox reaction and electrode/electrolyte interfaces, *J. Electrochem. Soc.* 159 (4) (2012) A357.
- [19] I.C. Jang, H.H. Lim, S.B. Lee, K. Karthikeyan, V. Aravindan, K.S. Kang, W.S. Yoon, W.I. Cho, Y.S. Lee, Preparation of LiCoPO_4 and LiFePO_4 coated LiCoPO_4 materials with improved battery performance, *J. Alloys Compd.* 497 (2010) 321.
- [20] J.C. Dupin, D. Gonbeau, H. Benqlilou-Moudden, Ph. Vinatier, A. Levasseur, XPS analysis of new lithium cobalt oxide thin-films before and after lithium deintercalation, *Thin Solid Films* 384 (2001) 23.
- [21] A. T. Appapillai, A. N. Mansour, J. Cho, Y. Shao-Horn, Microstructure of LiCoO_2 with and without « AlPO_4 » nanoparticle coating: combined STEM and XPS studies, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5748.
- [22] N. Kosova, E. Devyatkina, A. Slobodyuk, V. Kaichev, Surface chemistry study of LiCoO_2 coated with alumina, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1745.
- [23] L. Dahéron, R. Dedryvère, H. Martinez, M. Ménétrier, C. Denage, C. Delmas, D. Gonbeau, Electron transfer mechanisms upon lithium deintercalation from LiCoO_2 to CoO_2 investigated by XPS, *Chem. Mater.* 20 (2008) 583.
- [24] Y.-C. Lu, A. N. Mansour, N. Yabuuchi, Y. Shao-Horn, Probing the origin of enhanced stability of « AlPO_4 » nanoparticle coated LiCoO_2 during cycling to high voltages: combined XRD and XPS studies, *Chem. Mater.* 21 (2009) 4408.
- [25] L. Dahéron, R. Dedryvère, H. Martinez, D. Flahaut, M. Ménétrier, C. Delmas, D. Gonbeau, Possible explanation for the efficiency of Al-based coatings on LiCoO_2 : surface properties of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ solid solution, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5607.
- [26] L. Dahéron, H. Martinez, R. Dedryvère, I. Baraille, M. Ménétrier, C. Denage, C. Delmas, D. Gonbeau, Surface properties of LiCoO_2 investigated by XPS analyses and theoretical calculations, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 5843.
- [27] L. Dimesso, G. Cherkashinin, C. Spanheimer, W. Jaegermann, *J. Alloys Compd.* 516 (2012) 119.

[28] L. Tan, Z. Luo, H. Liu, Y. Yu, Synthesis of novel high-voltage cathode material LiCoPO_4 via rheological phase method, *J. Alloys Compd.* 502 (2010) 407.

[29] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of organic polymers* (1992).

Chapitre 3 – Effet de la fonction nitrile : Cas du sébaconitrile utilisé comme cosolvant d'un électrolyte classique

Dans ce chapitre nous étudions l'influence des deux fonctions nitriles présentes dans le sébaconitrile sur la stabilité à haut potentiel d'oxydation des électrolytes. Le sébaconitrile est utilisé comme cosolvant de l'électrolyte classique 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ 1:1 (wt.%) auquel il est comparé. La fenêtre de stabilité des électrolytes est étudiée sur carbone vitreux pour différents taux volumiques de sébaconitrile puis confrontée aux matières actives « bas potentiel » (LiCoO_2) et « haut potentiel » (LiCoPO_4). L'évaluation du système électrolyte/électrode est réalisée par voltampérométrie cyclique couplée à des analyses effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimique, des observations morphologiques réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et des caractérisations de surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).

Chapitre 3 – Effet de la fonction nitrile : Cas du sébaconitrile utilisé comme cosolvant d'un électrolyte classique

1. Introduction

Grâce aux deux fonctions nitrile constitutives de cette molécule, le sébaconitrile est un dinitrile prometteur pour les études à haut potentiel des batteries lithium-ion. Cette fonction conduit à des orbitales moléculaires HOMO de haute énergie (~ -280 eV) ce qui permet à la molécule d'avoir un haut potentiel d'oxydation électrochimique. En s'appuyant sur les résultats reportés dans la littérature [1, 2], le sébaconitrile (Seb, ) est une molécule envisageable pour des problématiques d'électrolyte à haut potentiel d'oxydation. C'est pourquoi une démarche systématique est utilisée pour caractériser des électrolytes formulés à partir du sébaconitrile. Tout d'abord, une mesure de conductivité ionique est effectuée afin d'évaluer l'influence de ce solvant visqueux sur cette propriété essentielle. Ensuite, la fenêtre de stabilité électrochimique des mélanges est évaluée sur carbone vitreux. Cette électrode inerte électrochimiquement permet d'effectuer une première évaluation de l'électrolyte avant de le confronter à des électrodes réellement utilisées au sein des batteries lithium-ion. Puis, deux mélanges, EC:DMC (Seb 0%) et (EC:DMC):Sébaconitrile 80:20 vol.% (Seb 20%), seront retenus pour des caractérisations par voltampérométrie cyclique sur LiCoO_2 (électrode ~ 4 V) et LiCoPO_4 (électrode ~ 5 V). Dans le cas du matériau phosphate, les tests seront volontairement réalisés jusqu'à 6 V pour pouvoir observer au mieux les conséquences de la dégradation du mélange sur l'interface électrode positive/électrolyte.

Différentes techniques de caractérisation (spectroscopie d'impédance électrochimique EIS, spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X XPS, microscopie électronique à balayage MEB) sont mises en œuvre pour étudier l'interface électrode positive/électrolyte pour l'électrolyte classique et le mélange contenant 20 % de sébaconitrile.

2. Caractérisations préalables des électrolytes

2.1. Mesures de conductivité ionique

Dans cette étude, le sébaconitrile est utilisé comme cosolvant de l'électrolyte classique 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC:DMC}$ 1:1 en masse. Une mesure de conductivité à 25 °C est effectuée pour certains mélanges uniquement pour vérifier leur bonne compatibilité avec une utilisation comme électrolyte pour batteries lithium-ion et également à titre comparatif par rapport à des mesures déjà effectuées sur certains mélanges dans la littérature. Dans le cas de l'électrolyte classique, une conductivité de 13,4 mS/cm est obtenue, ce qui est cohérent avec la littérature [3, 4]. L'ajout de sébaconitrile dans ce mélange conduit à une diminution de la conductivité ionique (8,1 mS/cm pour Seb 20 %, LiPF_6 et 4,4 mS/cm pour Seb 50%, LiPF_6). Cette baisse de conductivité s'explique par une viscosité élevée du sébaconitrile (10,7 cP à 25 °C) par rapport au mélange de carbonates à la même température. Or, un des pré-requis dans le choix des solvants pour la formulation d'électrolytes pour batteries lithium-ion est sa faible viscosité pour faciliter le transport ionique au sein de l'électrolyte [5]. Bien que l'électrolyte classique devienne plus visqueux avec l'ajout de sébaconitrile, il sera tout de même évalué dans la suite de cette étude en analysant l'effet de sa proportion dans le mélange. En substituant le sel de lithium LiPF_6 par LiBF_4 , la conductivité du mélange Seb 50%, LiBF_4 est plus faible (1,8 mS/cm), ce qui est cohérent avec les propriétés intrinsèques de ce sel ainsi qu'avec la valeur de 1,9 mS/cm obtenue par Nagahama *et al.* [1].

Aucune mesure n'a pu être effectuée en utilisant le sébaconitrile comme seul solvant constitutif de l'électrolyte car il ne conduit pas à une bonne dissociation des sels utilisés. En effet, il a été constaté, lors de la préparation à température ambiante, que le sel cristallise au sein du solvant et que l'ensemble conduit à un emprisonnement du solvant au sein d'une structure solide. Ceci a déjà été observé dans la littérature avec de l'acétonitrile [6]. Il a été montré que des mélanges acétonitrile/ LiPF_6 cristallisent rapidement à température ambiante et que le cristal formé possède une température de fusion élevée (de l'ordre de 70 °C). Dans le cas du mélange (acétonitrile)₆/ LiPF_6 (soit le ratio molaire 6/1), un cristal se forme selon la structure suivante : des cations Li^+ sont coordonnés avec quatre molécules d'acétonitrile tandis que les anions PF_6^- et deux molécules d'acétonitrile ne sont pas coordonnés mais se situent entre les cations solvatés par les quatre molécules d'acétonitrile.

2.2. Fenêtre de stabilité électrochimique sur carbone vitreux

Le potentiel d'oxydation des électrolytes constitués d'un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de diméthyle (DMC) et de sébaconitrile dans lequel est dissous de l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) ou du tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4) a été évalué sur carbone vitreux par voltampérométrie cyclique entre 3 V et 8 V à 5 mV/s (Figure 2-1).

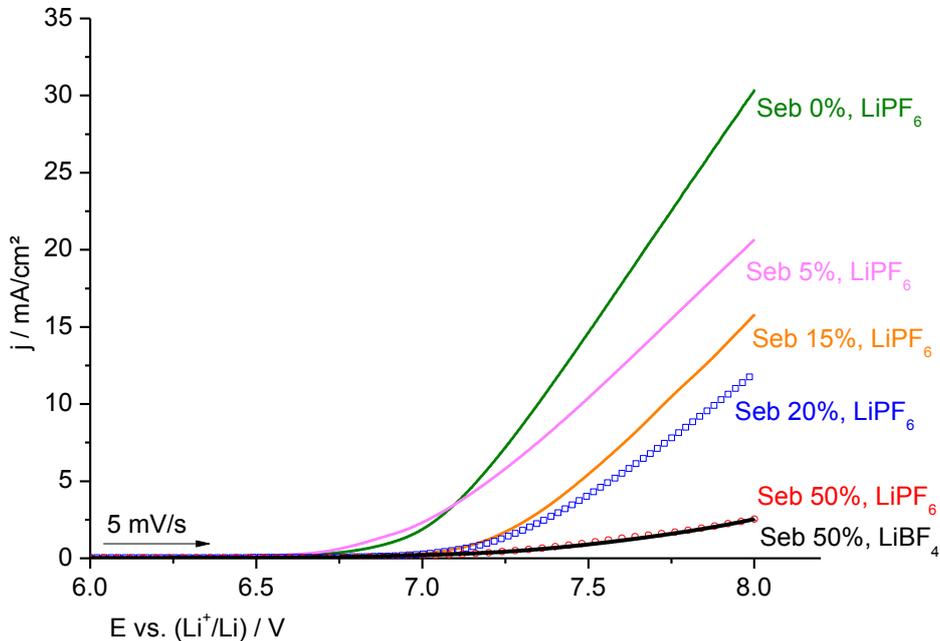


Figure 2-1 : Détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes à différentes teneurs en sébaconitrile. Voltampérométrie cyclique entre 3 V et 8 V à 5 mV/s sur carbone vitreux dans différents électrolytes.

Tout d'abord, l'effet d'ajout du sébaconitrile dans le mélange EC:DMC est étudié, puis l'effet du sel de lithium dans le mélange contenant Seb 50% est examiné en substituant LiPF_6 par LiBF_4 . Arbitrairement, le potentiel d'oxydation correspondant à une réponse en courant de 1 mA/cm² est mesuré pour tous les électrolytes lors du premier balayage aller (Tableau 2-1). On constate alors une augmentation du potentiel d'oxydation de 6,9 V pour l'électrolyte ne contenant pas de sébaconitrile à 7,5 V pour le mélange contenant 50 % de sébaconitrile.

Tableau 2-1 : Potentiels d'oxydation des électrolytes contenant du sébaconitrile mesurés à 1 mV/s par voltampérométrie sur carbone vitreux.

| Sel de lithium | Nom | Mélange (EC:DMC) 1:1 en masse (vol. %) | Sébaconitrile (vol. %) | Potentiel d'oxydation à 1 mA/cm ² (V) |
|-----------------------------|----------------------------|--|------------------------|--|
| | Seb 0%, LiPF ₆ | 100 | 0 | 6,9 |
| | Seb 5%, LiPF ₆ | 95 | 5 | 6,8 |
| 1 M LiPF₆ | Seb 15%, LiPF ₆ | 85 | 15 | 7,2 |
| | Seb 20%, LiPF ₆ | 80 | 20 | 7,2 |
| | Seb 50%, LiPF ₆ | 50 | 50,0 | 7,5 |
| 1 M LiBF₄ | Seb 50%, LiBF ₄ | 50 | 50,0 | 7,5 |

Lorsque le taux de sébaconitrile augmente dans le mélange électrolytique, cela conduit à une réponse en courant de plus en plus faible dans le domaine de potentiel situé entre 6,6 V et 8 V. Cette diminution de courant peut être expliquée par différents facteurs. Le premier facteur est une dégradation moins importante du sébaconitrile par rapport aux carbonates. C'est pourquoi, indépendamment du sel, le potentiel d'oxydation des différents mélanges augmente avec le taux de sébaconitrile. Le deuxième facteur est induit par l'utilisation du sébaconitrile. Il a déjà été observé, dans le cas des carbonates, que la viscosité d'un électrolyte serait un des facteurs de la tenue à haut potentiel d'un électrolyte. En effet, un électrolyte plus visqueux conduit à des cinétiques de réaction plus lentes, cela signifie que le courant résultant est plus faible, ce qui est le cas lorsque le sébaconitrile est utilisé comme cosolvant. Enfin, le troisième facteur est l'augmentation de la résistance de l'électrolyte avec le taux de sébaconitrile, comme cela a déjà été constaté lors des mesures de conductivité (voir 2.1. Mesures de conductivité ionique).

3. Compatibilité d'une électrode « bas potentiel » LiCoO_2 avec le sébaconitrile

3.1. Caractérisations électrochimiques

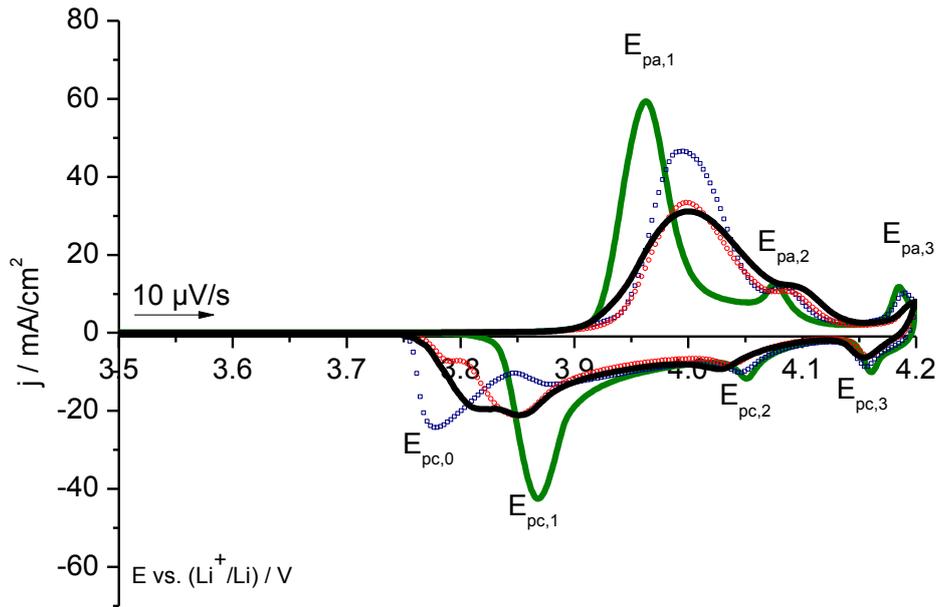
Les voltampérométries cycliques sur LiCoO_2 ont été réalisées entre 3,5 V et 4,2 V à $10 \mu\text{V/s}$ à la fois sur des mélanges de poudre LiCoO_2 :CSP pour des analyses purement électrochimiques ainsi que sur des électrodes LiCoO_2 :CSP:PVdF pour des études de surface (XPS). Cette faible vitesse de balayage a été privilégiée pour permettre aux ions lithium Li^+ de diffuser correctement au sein de la maille du matériau. Des expériences préalables réalisées au laboratoire ont montré qu'une vitesse plus élevée (jusqu'à $0,1 \text{ mV/s}$) ne permettait pas d'extraire correctement la quantité de lithium attendue pour un tel système. En effet, pour que les échanges de lithium soient réversibles entre la charge et la décharge du système, l'extraction maximale ne doit pas excéder 0,5 mol de lithium par maille de LiCoO_2 . Ceci s'explique par le changement de structure entre $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (structure lamellaire facilitant les échanges de lithium) et $\text{Li}_{0<x<0,5}\text{CoO}_2$ (structure hexagonale compacte dans le cas où $x=0$). Cette faible vitesse de balayage nécessaire ici peut s'expliquer par le choix d'une synthèse par voie solide qui conduit à une taille des grains plus importante que lors de synthèses par d'autres voies (Pecchini) [7-10].

Les voltampérogrammes de la Figure 3-1 présentent trois pics anodiques ($E_{\text{pa},1} = (3,96 \pm 0,01) \text{ V}$, $E_{\text{pa},2} = (4,07 \pm 0,01) \text{ V}$ et $E_{\text{pa},3} = (4,18 \pm 0,01) \text{ V}$). Les pics $E_{\text{pa},1}$ et $E_{\text{pc},1}$ sont respectivement associés à la déinsertion et la réinsertion du lithium dans la maille de LiCoO_2 selon l'équation (Eq. 3-1) :



Les pics $E_{\text{pa},2}$; $E_{\text{pa},3}$; $E_{\text{pc},2}$; $E_{\text{pc},3}$ sont attribués à la transformation de phase d'ordre et de désordre au sein de la maille cristalline et seraient donc intrinsèques au matériau plutôt qu'à son caractère de stockage électrochimique [11, 12]. Lors de l'ajout de sébaconitrile, on constate que le pic $E_{\text{pa},1}$ est positionné à un potentiel plus élevé ($(4,0 \pm 0,01) \text{ V}$) que le même pic obtenu avec l'électrolyte classique ($(3,96 \pm 0,01) \text{ V}$). Le pic $E_{\text{pc},1}$ est positionné à un potentiel plus faible que celui obtenu avec l'électrolyte sans sébaconitrile et donne lieu à la formation d'un nouveau pic.

a)



b)

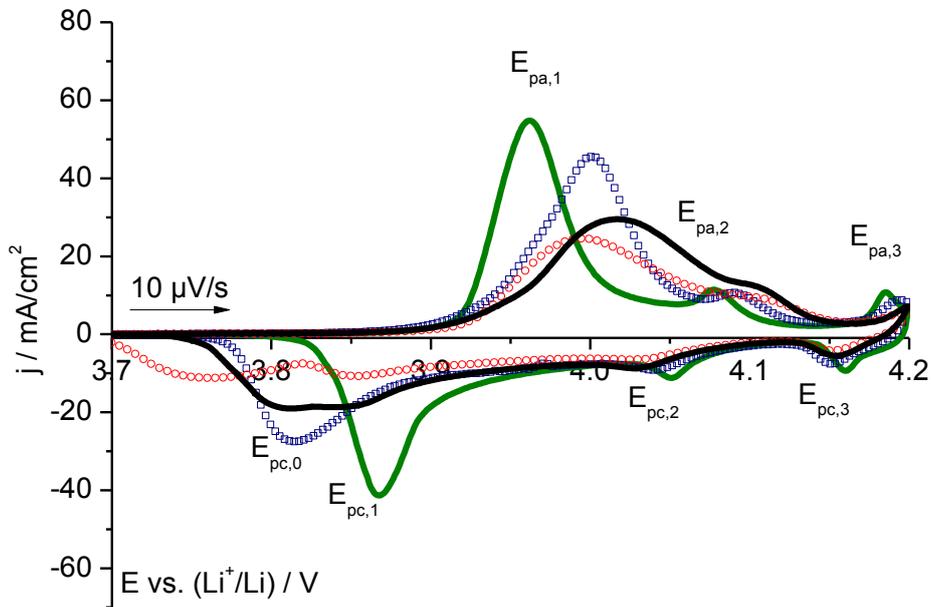


Figure 3-1 : Voltampérométrie cyclique sur LiCoO_2 . (a) 1er Cycle (b) 2nd cycle dans 1 M LiPF_6 (ou LiBF_4) dissous dans EC:DMC:sébaconitrile à (—) 0 %, (□) 20 %, et 50 % de sébaconitrile (LiPF_6 ○; LiBF_4 —). Vitesse de balayage: 10 $\mu\text{V/s}$. $E_{\text{max}} = 4,2 \text{ V}$.

Ainsi, si l'on compare l'écart $\Delta E_p = E_{\text{pa},1} - E_{\text{pc},1}$, on constate que les cinétiques associées aux mécanismes d'échange de lithium au sein de la maille cristalline sont plus lentes lorsque le taux de sébaconitrile augmente. Quel que soit le sel, ceci conduit à l'obtention d'un système plus lent avec l'augmentation du taux de sébaconitrile (Tableau 3-1). Cette diminution de la cinétique de réaction d'insertion/désinsertion du lithium au sein de la maille provoquée par la présence du sébaconitrile

est probablement due à une augmentation de la résistance de l'électrolyte lorsque le dinitrile entre dans sa composition. Ceci conduit, dans le cas de l'utilisation d'une électrode active, à une légère surtension anodique et cathodique. Cette nouvelle résistance peut s'expliquer par le fait que le sébaconitrile rend le milieu plus visqueux et la percolation plus mauvaise, donc la diffusion moins bonne et ainsi un système plus lent.

Tableau 3-1 : Evolution de l'écart ΔE_p entre les pics anodique $E_{pa,1}$ et cathodique $E_{pc,1}$ en fonction de l'électrolyte au premier et second cycle.

| Electrolyte | Cycle 1 | | | Cycle 2 | | |
|----------------------------------|----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|------------------|
| | $E_{pa,1}$ (V) | $E_{pc,1}$ (V) | ΔE_p (V) | $E_{pa,1}$ (V) | $E_{pc,1}$ (V) | ΔE_p (V) |
| Seb 0%, LiPF₆ | 3,96 | 3,87 | 0,09 | 3,96 | 3,87 | 0,09 |
| Seb 20%, LiPF₆ | 3,99 | 3,78 | 0,21 | 3,99 | 3,81 | 0,18 |
| Seb 50%, LiPF₆ | 3,99 | 3,85 | 0,14 | 3,99 | 3,85 | 0,14 |
| Seb 50%, LiBF₄ | 3,99 | 3,85 | 0,14 | 4,01 | 3,85 | 0,16 |

Toutefois, la position des pics dans le cas des électrolytes contenant du sébaconitrile s'avère difficile à déterminer à cause de la formation d'un nouveau pic cathodique. *A priori*, la dégradation de l'électrolyte sur l'électrode LiCoO₂ n'est pas observée car elle aurait lieu à des potentiels supérieurs à ceux utilisés ici (>~5 V pour 1 M LiPF₆ (or LiBF₄)/EC:DMC [13]). Néanmoins, ce nouveau pic cathodique peut s'expliquer par la présence d'une dégradation de l'électrolyte ou d'un changement de l'interface électrode/électrolyte. L'élargissement du pic anodique $E_{pa,1}$ avec la présence de sébaconitrile peut laisser supposer la présence d'une contribution superposée aux phénomènes de désinsertion du lithium et associée à la dégradation de l'électrolyte. Cette nouvelle contribution peut alors expliquer l'existence du nouveau pic cathodique observé. En effet, comme cela sera analysé par la suite lors de l'évaluation de l'influence du temps, la mise en contact de l'électrode avec le mélange Seb 20%, LiPF₆ conduit à la formation de produits pouvant être assimilés à des produits de dégradation à la surface de l'électrode.

L'intégration sous les pics $E_{pa,1}$ et $E_{pc,1}$ permet d'obtenir la charge associée aux échanges de lithium Q_{Li^+} et donc la quantité de lithium échangée au sein de la maille de matériau LiCoO₂ pour l'ensemble des systèmes (Figure 3-2).

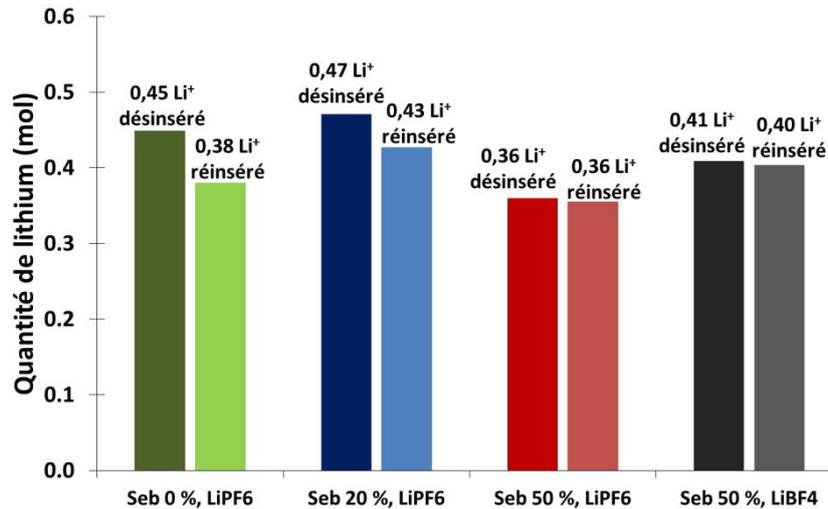


Figure 3-2 : Evaluation au premier cycle de la quantité de lithium désinséré lors de la charge et réinséré lors de la décharge par maille de LiCoO_2 en fonction de l'électrolyte.

Ces résultats ont permis d'estimer les taux de réversibilité ainsi que les capacités en charge et en décharge des différents systèmes (Tableau 3-2). Plus le taux de sébaconitrile augmente dans l'électrolyte, plus la réversibilité entre charge et décharge est favorisée au premier cycle. Ceci signifie qu'un compromis doit être trouvé entre la réversibilité, la stabilité à haut potentiel apportée par le sébaconitrile et la conductivité ionique de l'électrolyte. Cette dernière est diminuée par la viscosité de l'électrolyte ce qui conduit à de faibles capacités lors de la charge et de la décharge (Tableau 3-2) et donc à peu de lithium échangé (Figure 3-2).

Tableau 3-2 : Évaluation de la capacité lors de la charge et de la décharge au premier cycle et du taux de réversibilité associé à chaque système.

| Electrolyte | Q_{charge} (mAh/g) | $Q_{\text{décharge}}$ (mAh/g) | Réversibilité |
|----------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------|
| Seb 0%, LiPF ₆ | 123 | 104 | 93 % |
| Seb 20%, LiPF ₆ | 129 | 118 | 96 % |
| Seb 50%, LiPF ₆ | 99 | 99 | 100 % |
| Seb 50%, LiBF ₄ | 112 | 110 | 99,5 % |

Par la suite, les résultats ont été analysés en comparant l'évolution de la charge en fonction de l'électrolyte. Dans un premier temps, l'évolution de charge Q_{Li^+} du pic associé aux échanges de

lithium au sein de la maille de LiCoO_2 ($E_{\text{pa},1}$ et $E_{\text{pc},1}$) a été évaluée et normalisée avec la valeur $Q_{0\%,a}$ correspondant à la charge associée au pic $E_{\text{pa},1}$ dans le cas de l'électrolyte sans sébaconitrile (en rouge). Pour cela, la charge massique sous le pic anodique a été évaluée entre $(3,90 \pm 0,01)$ V et $(4,06 \pm 0,01)$ V et celle sous le pic cathodique entre $(4,00 \pm 0,01)$ V et $(3,75 \pm 0,01)$ V pour prendre en compte le dédoublement du pic cathodique. La ligne de base a été ajustée pour suivre l'évolution du voltampérogramme. La deuxième grandeur consiste en l'évaluation de la capacité résiduelle. Pour cela, la charge totale Q_{Total} est calculée en intégrant l'aire sous la courbe anodique et cathodique délimitée par l'axe des abscisses comme ligne de base. Puis la charge associée aux échanges de lithium Q_{Li^+} est retranchée pour obtenir la charge résiduelle associée aux effets capacitifs Q_{res} ($Q_{\text{res}} = Q_{\text{Total}} - Q_{\text{Li}^+}$). Afin de comparer les électrolytes entre eux, la valeur obtenue est normalisée en la divisant par la charge anodique de l'électrolyte sans sébaconitrile $Q_{\text{res},0\%}$. On suppose ici que les pics associés aux transitions de phase sont liés à des propriétés intrinsèques du matériau et sont alors jugés indépendants de l'électrolyte.

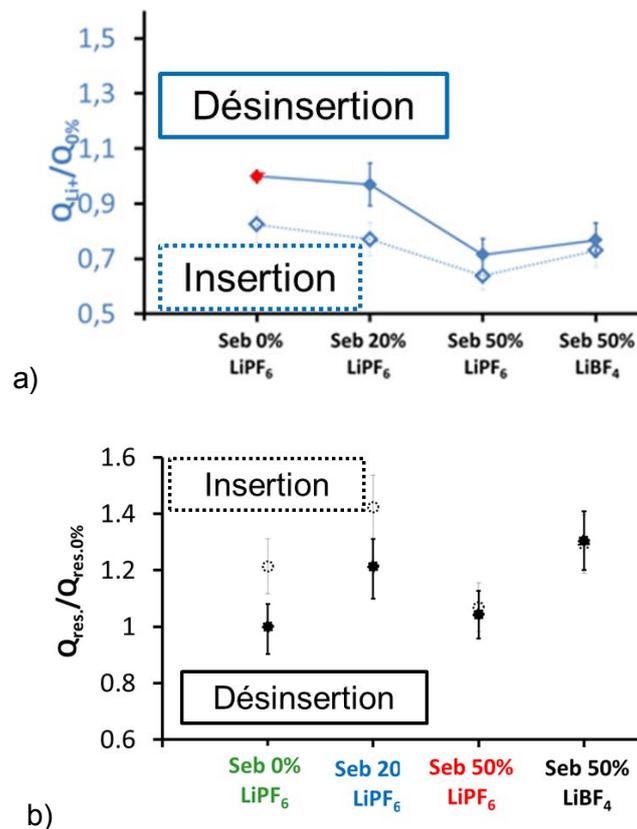


Figure 3-3 : Évolution au premier cycle de la capacité a) $Q_{\text{Li}^+}/Q_{0\%}$ associée au transfert de lithium dans la maille et b) $Q_{\text{res}}/Q_{\text{res},0\%}$ associée aux charges résiduelles en fonction de l'électrolyte. (les droites tracées sont une aide à la lecture du point).

Lors du premier cycle en l'absence de sébaconitrile, il n'est pas observé de perte significative de capacité associée aux échanges de lithium entre la charge (courbe anodique, $Q_{Li+}/Q_{0\%}$, charge) et la décharge (courbe cathodique, $Q_{Li+}/Q_{0\%}$, décharge), ce qui signifie que la quantité de lithium désinsérée au cours de la charge de la cellule est pratiquement complètement réinsérée dans la maille de $LiCoO_2$. L'ajout de sébaconitrile dans l'électrolyte conduit à une diminution de la quantité de lithium échangé dans la maille, très certainement lié à la différence de conductivité ionique de l'électrolyte, mais améliore la réversibilité du système en ce sens que plus l'électrolyte est enrichi en sébaconitrile, plus les quantités de lithium désinséré et réinséré sont proches. On constate que la quantité la plus faible de lithium désinséré et la plus faible réversibilité sont obtenues pour l'électrolyte contenant 20 % de sébaconitrile. Il ressort également que l'électrolyte menant à la meilleure réversibilité est celui contenant 50 % de sébaconitrile, quel que soit le sel.

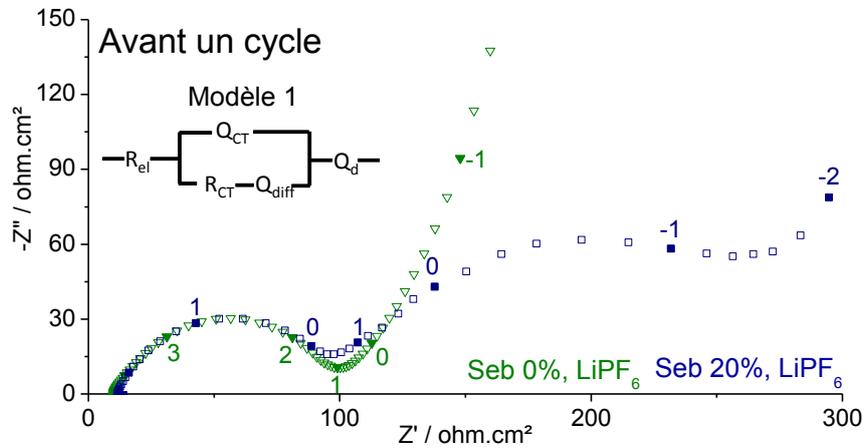
Comme le montre leur évolution, les charges liées aux effets capacitifs $Q_{capa}/Q_{capa0\%}$ ne semblent pas influencées par la présence de sébaconitrile dans la formulation de l'électrolyte, bien que la substitution de $LiPF_6$ par $LiBF_4$ dans l'électrolyte contenant 50 % de sébaconitrile montre une légère charge résiduelle (sans la contribution des échanges de lithium) supérieure aux autres. Cela signifie que l'électrolyte est relativement stable quelle que soit la quantité de nitrile utilisée dans sa formulation, en conservant l'hypothèse d'indépendance de la transformation de phase vis-à-vis de l'électrolyte.

Au cours du second cycle de voltampérométrie cyclique, seul l'électrolyte Seb 50 %, $LiPF_6$ montre une allure différente par rapport au premier cycle. Le pic cathodique $E_{pc,1}$ est certes dédoublé comme lors du premier cycle mais la forme de ces deux pics est modifiée de manière à ce que le pic de plus bas potentiel soit le plus intense. Ceci peut être dû à une dégradation de l'électrolyte et sera discuté plus loin en comparant le cas de $LiCoPO_4$ cyclé jusque 5,3 V et jusque 6 V.

Pour évaluer la modification du système avant et après un cycle, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées au potentiel de circuit ouvert avant et après un cycle de voltampérométrie cyclique avec les électrolytes Seb 0%, $LiPF_6$ et Seb 20%, $LiPF_6$ (Figure 3-4). Les résultats obtenus ont ensuite été modélisés selon deux modèles en fonction de l'électrolyte. Le premier est un circuit de Randles modifié et permet d'expliquer l'évolution du système électrolyte| $LiCoO_2$. Ce modèle contient trois composantes en série où la première modélise l'impédance de l'électrolyte (ici, sa résistance R_{el}), la deuxième l'impédance à la surface de la particule et la troisième les phénomènes de diffusion qui ont lieu au sein du matériau. La deuxième composante de ce circuit modélise tous les phénomènes se produisant à la surface de la particule et se subdivise en une résistance de transfert de charge (R_{CT}), une capacité de transfert de charge (Q_{CT}) et la diffusion à l'état solide des espèces adsorbées à la surface des particules en prenant en compte la géométrie et la rugosité de la surface (Q_{diff}) [14, 15]. Enfin, la composante Q_d prend en

compte d'autres phénomènes de diffusion. Les courbes ont été tracées en multipliant les impédances réelles et imaginaires par la surface géométrique de l'électrode. Les points remarquables sur les spectres correspondent ici au logarithme de la fréquence en ce point.

a)



b)

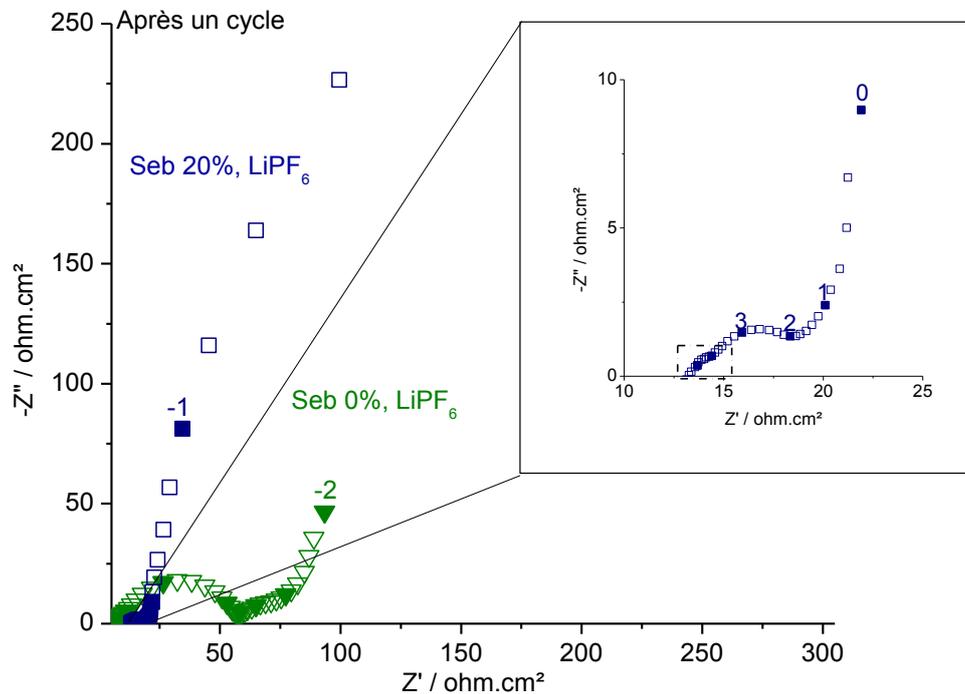


Figure 3-4 : Spectres d'impédance électrochimique à l'OCV a) avant et b) après un cycle sur LiCoO₂. V_a = 5 mV.

A l'état initial (Figure 3-4a), c'est-à-dire lorsque la cellule est montée et laissée en pause une heure, on constate que l'allure du spectre d'impédance est différente entre les deux électrolytes. Dans le

cas du système classique sans sébaconitrile, l'allure obtenue est celle attendue d'après les résultats existant dans la littérature [15]. Comme cela est attendu, la résistance de l'électrolyte R_{ei} mesurée pour l'électrolyte classique Seb 0%, LiPF_6 (9 ohm.cm²) est plus faible que celle relevée pour l'électrolyte Seb 20%, LiPF_6 (11 ohm.cm²). Ces résistances restent dans le même ordre de grandeur après un cycle de voltampérométrie. Lorsque l'on observe la résistance de transfert de charge R_{CT} du premier arc de cercle associée aux phénomènes intervenant à l'interface électrode/électrolyte, on note qu'elle est du même ordre dans le cas de l'électrolyte classique (100 ohm.cm²) que dans celui contenant du sébaconitrile (95 ohm.cm²). Mais la présence d'un nouvel arc de cercle pour l'électrolyte Seb 20%, LiPF_6 à basse fréquence indique qu'une nouvelle interface est présente dans ce système ce qui permet d'expliquer la diminution des cinétiques matérialisée par un positionnement du pic $E_{pa,1}$ à un potentiel plus élevé dans le cas des électrolytes contenant du sébaconitrile.

Après un cycle, on note la présence de phénomènes diffusifs pour l'électrolyte Seb 0%, LiPF_6 et une prédominance des phénomènes de diffusion pour l'électrolyte Seb 20%, LiPF_6 . Ceci peut s'expliquer par l'importance des phénomènes de diffusion provoqués par une dégradation du système suite à la voltampérométrie cyclique. L'agrandissement réalisé autour des hautes fréquences (Figure 3-4b) montre, dans le cas de l'électrolyte Seb 20%, LiPF_6 , une nouvelle contribution (voir encadré). Ce nouvel arc de cercle à haute fréquence a déjà été observé et interprété dans la littérature comme étant lié à la résistance d'une couche isolante qui se forme à la surface des particules et provoquée par les phénomènes de transfert de charge qui opèrent dans le système [15]. Cela signifie que les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance sur LiCoO_2 cyclé dans Seb 20%, LiPF_6 révèlent la présence d'une couche isolante à la surface des particules. Cette observation est cohérente avec ce qui a déjà été constaté dans la littérature à 80 °C [2]. Cette équipe a montré que le groupement nitrile est capable de se greffer à la surface d'une électrode positive et favorise la formation d'une couche à la surface qui vient masquer les sites actifs de la surface. On constate ici que cette couche peut également être obtenue à température ambiante après un cycle.

3.2. Analyses de surface

Des analyses de surface par XPS ont été réalisées sur LiCoO_2 cyclé dans les électrolytes Seb 0%, LiPF_6 et Seb 20%, LiPF_6 . La Figure 3-5 présente le spectre général obtenu pour l'électrode témoin ainsi que pour les électrodes cyclées dans les deux électrolytes. L'allure de ce spectre semble similaire quel que soit le système avec l'apparition du pic P 2p à la surface des électrodes cyclées. La présence de ce pic est nécessairement due au sel de lithium qui est le seul composé du système contenant du phosphore. Ceci laisse supposer la présence de sel à la surface de l'électrode qui se

justifie par un rinçage peu efficace et/ou par la présence de produits issus de la dégradation du sel de lithium.

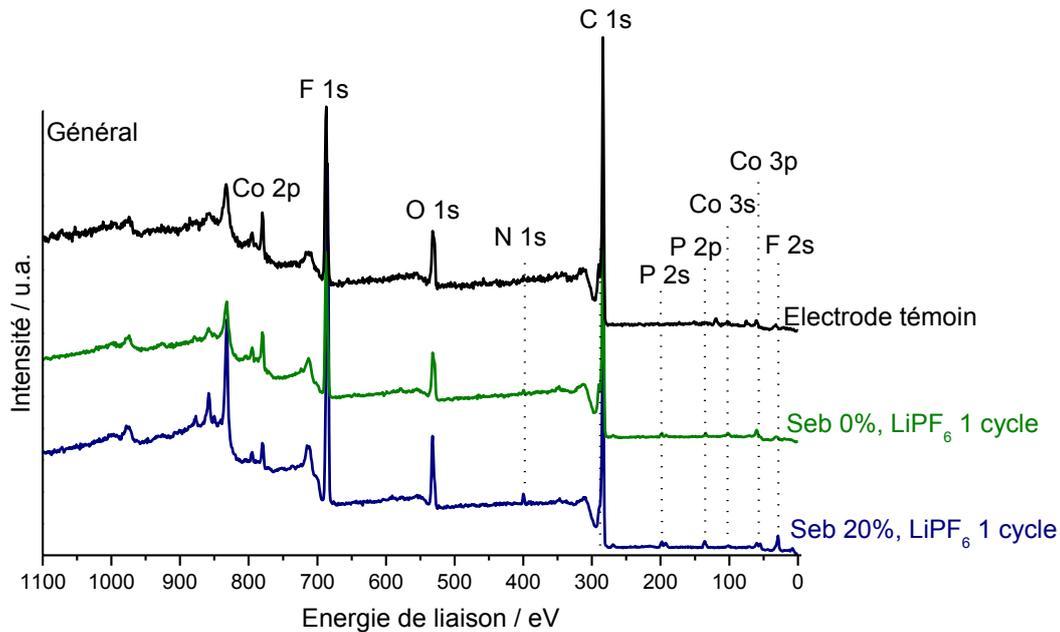


Figure 3-5 : Spectre général obtenu par XPS sur LiCoO_2 avant et après un cycle de voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte sans et avec 20 vol.% de sébaconitrile.

La seconde différence à noter entre les spectres généraux est la présence d'un pic N 1s uniquement lorsque l'électrolyte contient du sébaconitrile. Il n'est pas surprenant de noter son absence à la surface des deux autres électrodes car les mesures XPS sont réalisées sans que les électrodes soient contaminées à l'air. La présence de ce pic dans le cas de l'utilisation de l'électrolyte Seb 20%, LiPF_6 laisse supposer soit un mauvais rinçage, soit la présence de produits de dégradation formés à partir du sébaconitrile.

Le spectre de haute résolution du pic Co 2p, dont la présence est caractéristique du matériau, ne montre pas d'évolution significative en position et en allure avant et après un cycle (Figure 3-6). Ce spectre a été analysé en prenant comme référence l'écart en énergie de liaison (15 eV) entre les deux doublets de spin 3/2 et 1/2. Chacun de ces pics présente deux contributions correspondant à des états d'oxydation différents pour le cobalt. Les pics à basse énergie de liaison (779,5 eV et 794,5 eV) correspondent au Co^{3+} et celles à haute énergie de liaison (780,9 eV et 796,0 eV) au Co^{4+} [16-19]. On note également la présence de deux satellites « shake-up » à des énergies de liaison plus élevées que celles des pics auxquels ils sont associés, à savoir $2p_{3/2}$ (788,5 eV) et $2p_{1/2}$ (803,8 eV).

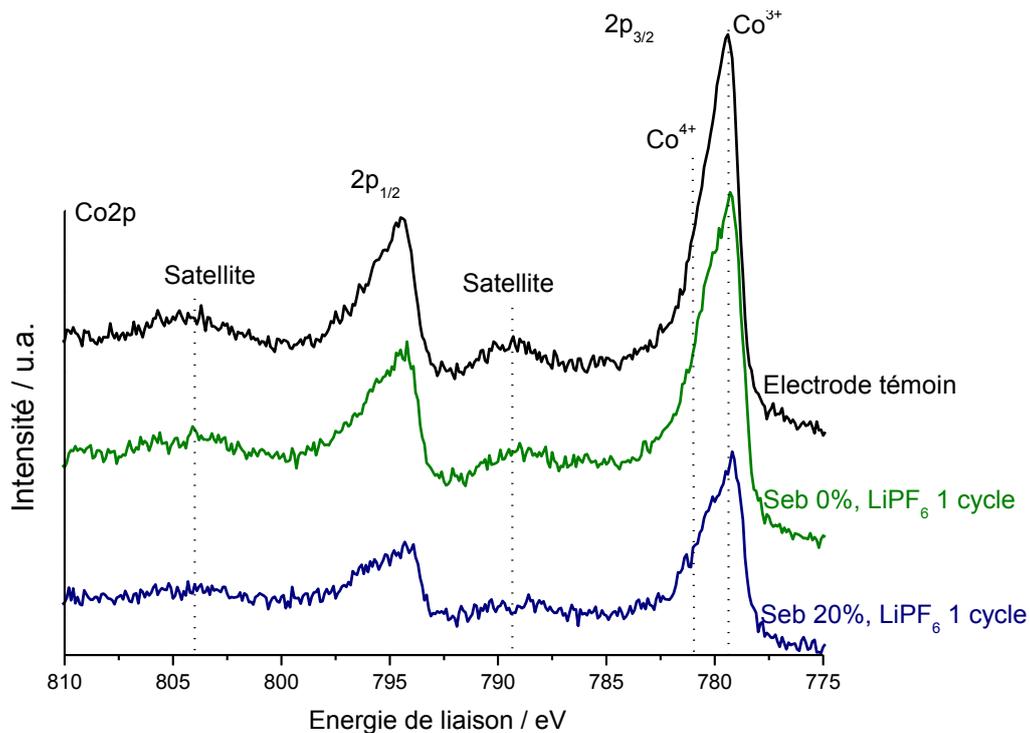


Figure 3-6 : Pic Co 2p obtenu par XPS sur LiCoO_2 avant et après un cycle de voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte sans et avec 20 vol.% de sébaconitrile.

On constate que quel que soit l'électrolyte, il n'y a pas de modification de la forme ou de la position des pics et donc pas de modification chimique de cet élément. Néanmoins, on peut noter que les pics sont atténués lorsque le matériau est cyclé avec l'électrolyte contenant 20 % de sébaconitrile. L'atténuation de ce pic caractéristique du matériau peut laisser penser qu'une couche se forme à la surface de l'électrode après un cycle suite à la dégradation de l'électrolyte. Les signes de cette dégradation se confirment par l'analyse des pics caractéristiques des autres éléments analysés.

Le premier élément analysé est le fluor, élément présent initialement dans le liant PVdF (constituant présent dans toutes les électrodes) et dans le sel de lithium LiPF_6 (commun aux échantillons cyclés). Le spectre associé au pic F 1s (Figure 3-7) présente trois zones. La première, située à haute énergie de liaison (687,5 eV), est associée à la liaison $-\text{CF}_2-$ du liant [20] et sa présence sera confirmée lors de l'analyse du pic C 1s. L'atténuation de cette contribution au cours du cyclage marque la présence d'une couche à la surface des électrodes cyclées.

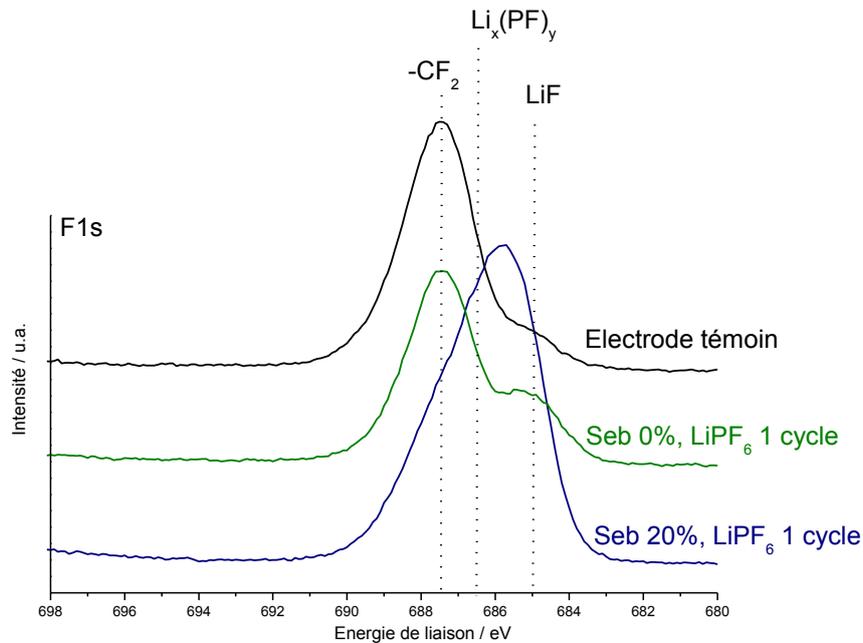


Figure 3-7 : Pic F 1s obtenu par XPS sur LiCoO₂ avant et après un cycle de voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte sans et avec 20 vol.% de sébaconitrile.

Dans le cas des électrodes cyclées, une nouvelle contribution par rapport à l'échantillon témoin apparaît vers 686,4 eV et est attribuée à la formation de Li_x(PF)_y. Ce composé est issu de la décomposition du sel de lithium, décomposition exaltée d'abord par la présence de sébaconitrile (décomposition chimique, Figure 5-3). Ceci a pu être observé lors de la préparation de l'électrolyte contenant 1 M de LiPF₆ dissous dans du sébaconitrile pur. Il a alors été constaté qu'un précipité se forme rapidement dans le flacon avec emprisonnement du solvant au bout de 24 h [6]. La formation d'un tel composé est évitée ici lors de la préparation des électrolytes en dissolvant correctement le sel utilisé dans le mélange EC:DMC puis en ajoutant le volume approprié de sébaconitrile. Enfin, un pic à basse énergie (684,9 eV) est présent pour les électrodes cyclées et est associé au composé LiF. La présence de LiF à la surface de l'électrode cyclée peut avoir deux origines [21]. La première source de ce composé peut tout d'abord s'expliquer par les réactions d'hydrolyse du sel LiPF₆ provoquées par la présence de traces d'eau dans l'électrolyte selon la réaction :



Dedryvère *et al.* ont étudié au cours de la première charge à différents potentiels l'évolution de l'interface électrode/électrolyte et la formation du film de surface sur LiCoO₂ et ont montré que la présence du composé LiF augmente avec le potentiel [21].

Selon ces mêmes auteurs, la deuxième origine du composé LiF peut être due à la désinsertion de lithium provoquée par le contact entre l'électrode et l'électrolyte. Par ailleurs, des ions fluorures F⁻

peuvent être présents dans l'électrolyte comme produit de la réaction $\text{PF}_6^- = \text{PF}_5 + \text{F}^-$ et migrer à la surface de l'électrode positive. Ceci peut donc entraîner la formation de LiF par recombinaison entre les ions F^- présents dans l'électrolyte et les ions Li^+ . On constate alors ici que le décalage du signal F 1s vers les plus basses énergies de liaisons pour l'électrode cyclée dans l'électrolyte contenant du sébaconitrile est dû à la présence d'éléments issus de sa décomposition.

Afin de confirmer la dégradation des électrolytes, l'analyse du pic C 1s est effectuée (Figure 3-8). En effet, le carbone est un élément constitutif des électrolytes (composés organiques) mais également de l'électrode (liant PVdF et noir de carbone). L'analyse du spectre obtenu avec l'électrode témoin met en évidence les pics caractéristiques du matériau :

- le carbone sp situé à basse énergie de liaison ($\sim 284,0$ eV) et matérialisé par une liaison de type graphite ainsi que son satellite Pi-Pi* ($\sim 292,0$ eV) ;
- le liant PVdF constitué par des liaisons $-\text{CF}_2-$ présentes à haute énergie de liaison (290,5 eV) ;
- les espèces de contamination représentées par des liaisons C-H (285,0 eV) et C-O (286,4 eV) [22].

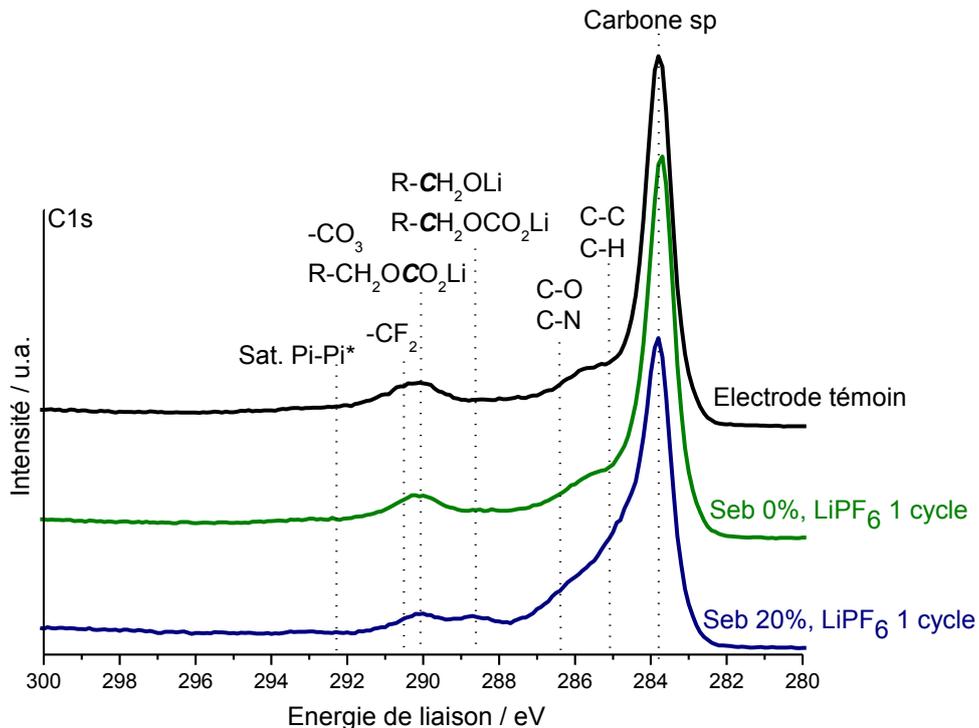


Figure 3-8 : Spectre XPS de C 1s sur LiCoO_2 avant et après un cycle de voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte sans et avec 20 vol.% de sébaconitrile.

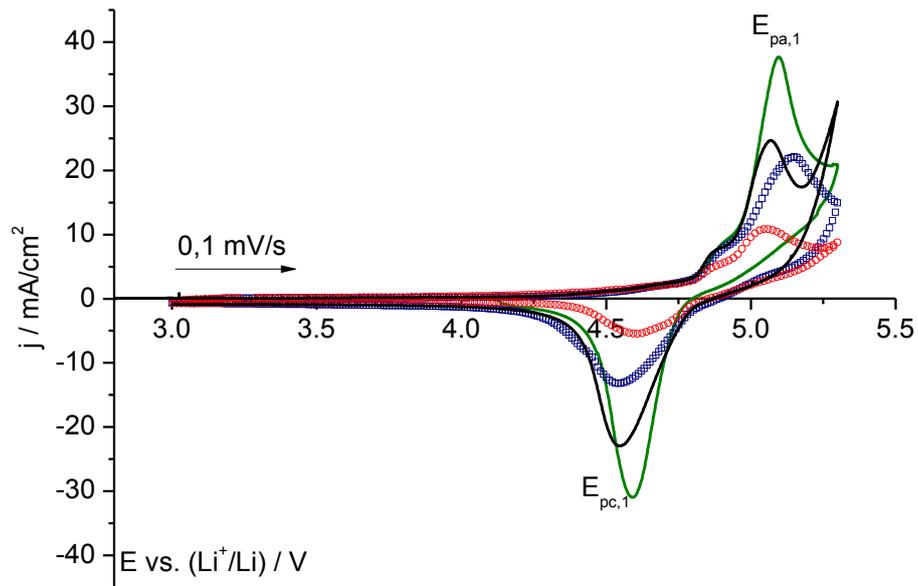
Après un cycle effectué en voltampérométrie cyclique, de nouveaux composés apparaissent à la surface de l'électrode. Des liaisons carbonates ($-\text{CO}_3$ et des liaisons $\text{R-CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$) apparaissent à haute énergie de liaison (~ 290 eV) et des liaisons alkyles ($\text{R-CH}_2\text{OLi}$ et $\text{R-CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$) se forment à plus basse énergie de liaison (288,6 eV). Ces espèces sont déjà connues car elles ont été identifiées comme les espèces majoritaires de la couche de SEI formée à la surface de l'électrode de graphite lors de la décomposition réductrice des solvants EC et DMC constitutifs de l'électrolyte [22-27]. Néanmoins, leur présence à la surface de l'électrode positive a déjà été observée [28-32] comme produit de dégradation de l'électrolyte, bien que le potentiel de dégradation ne soit pas atteint. Dans le cas de l'électrolyte contenant du sébaconitrile, un nouveau pic superposé au pic correspondant à la liaison C-O apparaît à 286,4 eV et correspond à la liaison C-N caractéristique de la fonction nitrile. La présence de cette liaison entre le carbone et l'azote est confirmée lors de l'étude du pic d'azote N 1s.

4. Comportement du sébaconitrile vis-à-vis d'une électrode « haut potentiel » : LiCoPO_4

4.1. Caractérisations électrochimiques

Les voltampérométries cycliques à 0,1 mV/s sur LiCoPO_4 ont été réalisées tout d'abord entre 3 V et 5,3 V pour vérifier la bonne compatibilité des différents électrolytes avec le matériau. Les voltampérogrammes obtenus (Figure 4-1a et b) montrent un pic anodique principal ($E_{\text{pa},1} = (5,1 \pm 0,1)$ V) et un pic cathodique principal ($E_{\text{pc},1} = (4,6 \pm 0,1)$ V) associés respectivement à la désinsertion et la réinsertion du lithium au sein de la maille de LiCoPO_4 [33]. On constate ici qu'aucune augmentation en densité de courant n'est observée après le pic anodique associé à la désinsertion du lithium pour les électrolytes formulés avec LiPF_6 , ce qui met en avant la bonne stabilité électrochimique de ces systèmes jusqu'à au moins 5,3 V. En comparaison, le système contenant l'électrolyte formulé avec le sel de lithium LiBF_4 laisse apparaître une augmentation de la densité de courant à partir de 5,2 V qui peut être associée à une première étape de dégradation de l'électrolyte. Si l'on compare l'allure des voltampérogrammes des systèmes élaborés avec les électrolytes contenant LiPF_6 , on constate que les pics $E_{\text{pa},1}$ et $E_{\text{pc},1}$ ont les mêmes hauteurs en densité de courant en valeur absolue. Ceci permet alors de conclure que les procédés mis en jeu lors des échanges de lithium au sein de la maille sont importants avec un bon taux de réversibilité. Néanmoins, on observe une diminution de la hauteur des pics avec l'augmentation du taux de sébaconitrile dans les électrolytes formulés avec LiPF_6 , qui s'explique par l'augmentation de résistance apportée par le sébaconitrile.

a)



b)

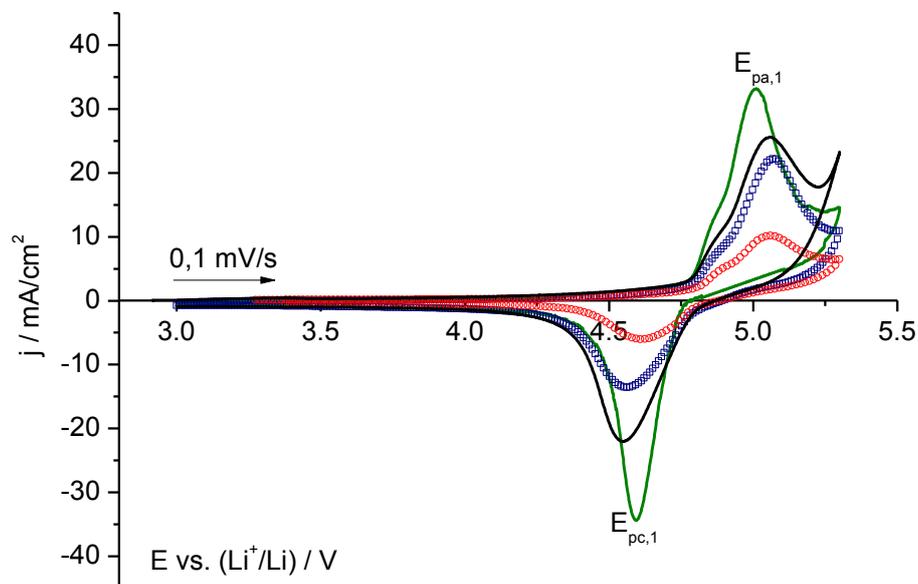


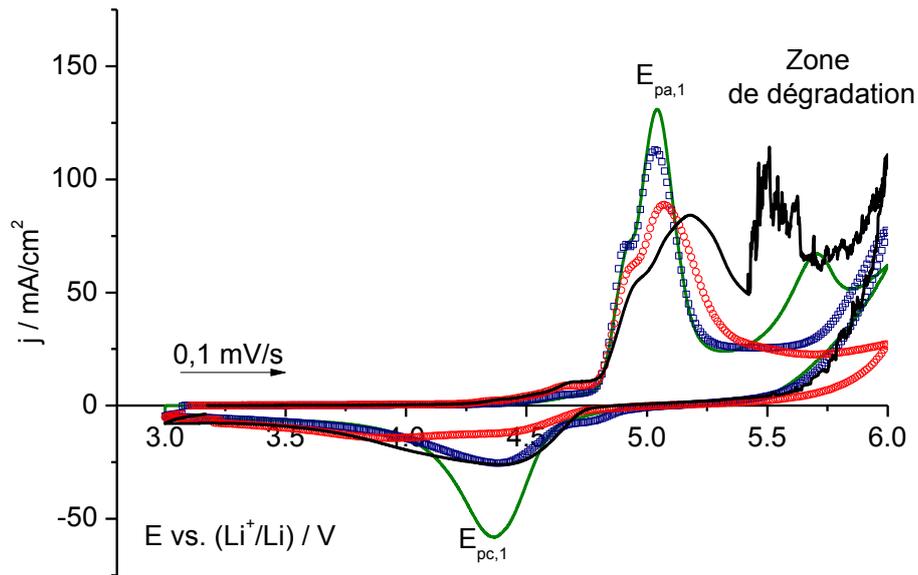
Figure 4-1 : Voltampérométrie cyclique sur LiCoPO_4 (a) 1er Cycle (b) 2nd cycle dans 1 M LiPF_6 (ou LiBF_4) dissous dans EC:DMC:sebaconitrile à (—) 0 %, (---) 20 %, et (····) 50 % de sebaconitrile (LiPF_6 ○; LiBF_4 —). Vitesse de balayage: 0,1 mV/s. $E_{\text{max}} = 5,3$ V.

L'analyse du second cycle obtenu par voltampérométrie cyclique (Figure 4-1b) montre la même tendance que le premier cycle avec, dans le cas de l'électrolyte Seb 50%, LiPF_6 , un décalage du pic anodique $E_{\text{pa},1}$ à un potentiel plus élevé au second cycle. Ce décalage peut provenir d'une résistance du système plus importante entre le premier et le second cycle qui pourrait provenir d'une dégradation de l'électrolyte. Pour l'ensemble des électrolytes étudiés, la présence d'un

courant à la suite du pic de désinsertion de lithium peut être due à la dégradation des électrolytes dans la région située autour de 5,3 V. C'est pourquoi les voltampérométries cycliques ont été réalisées par la suite sur ces systèmes en augmentant le potentiel maximal.

Les voltampérométries cycliques ont été retracées entre 3 V et 6 V à la fois sur le mélange de poudre $\text{LiCoPO}_4\text{:CSP}$ 80:20 pour les caractérisations électrochimiques et sur les pastilles $\text{LiCoPO}_4\text{:CSP:Pvdf}$ 80:15:5 qui serviront par la suite aux analyses de surface. Le potentiel $E_{\text{max}} = 6 \text{ V}$ a volontairement été choisi élevé afin de former suffisamment de produits de dégradation de l'électrolyte pour les analyser ensuite par spectroscopie photoélectronique à rayons X. On observe que les voltampérogrammes réalisés sur les différents électrolytes (Figure 4-2) présentent un pic anodique majoritaire ($E_{\text{pa},1} = (5,0 \pm 0,1) \text{ V}$) relié à la désinsertion de lithium lors de la charge et un pic cathodique ($E_{\text{pc},1} = (4,4 \pm 0,1) \text{ V}$) correspondant à la réinsertion de lithium lors de la décharge de la cellule. Lors de la première charge, le pic anodique $E_{\text{pa},1}$ est précédé d'un épaulement à 4,9 V qui est largement observé dans la littérature mais dont l'existence est aujourd'hui interprétée comme étant une désinsertion de lithium selon un mécanisme en deux étapes [34-36]. On note également une augmentation de la densité de courant débutant à 4,25 V, qui correspond à celui de l'oxydation de l'eau, suivi d'un pic centré autour de 4,6 V. Ce pic est plus intense pour les électrolytes Seb 50%, LiPF_6 et Seb 50%, LiBF_4 lors de la première charge. Ceci a déjà été observé dans la littérature mais jamais analysé [37-40]. Ceci signifie que quel que soit le degré de pureté de l'électrolyte, la moindre trace d'eau conduit ici à une réponse électrochimique lors de la première charge qui peut alors être en partie responsable de la non stabilité de ce système.

a)



b)

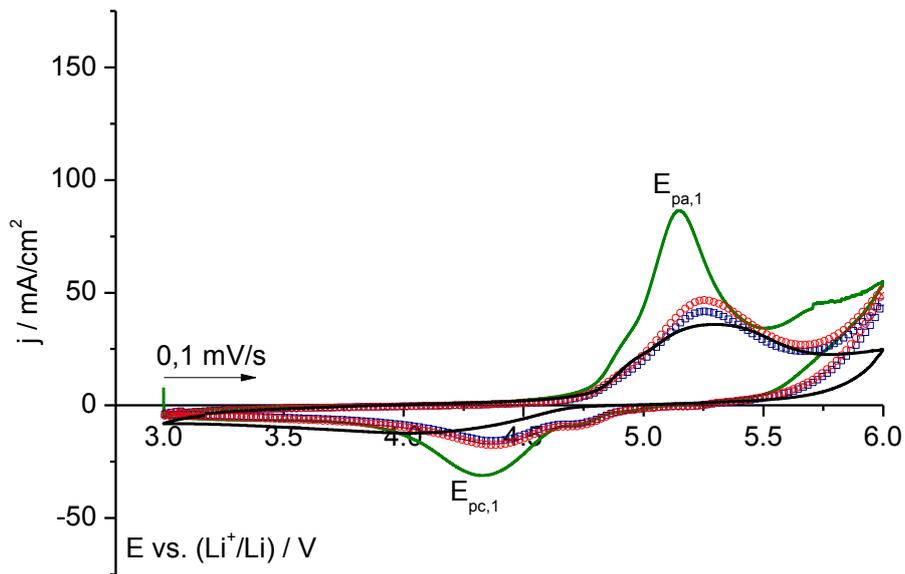


Figure 4-2 : Voltampérométrie cyclique sur LiCoPO_4 (a) 1er Cycle (b) 2nd cycle dans 1 M LiPF_6 (ou LiBF_4) dissous dans EC:DMC:sebaconitrile à (—) 0 %, (□) 20 %, et 50 % de sebaconitrile (LiPF_6 ○; LiBF_4 —) . Vitesse de balayage: 0,1 mV/s. $E_{\text{max}} = 6,0$ V.

Dans le cas de l'électrolyte classique (Seb 0 %, LiPF_6), une augmentation du courant anodique au premier cycle entre 5,3 V et 5,7 V indique que cet électrolyte se dégrade sous l'action du potentiel. Malgré l'oxydation de l'électrolyte, ce système semble réversible lors des deux premiers cycles sans perte apparente de capacité. L'ajout de sébaconitrile comme cosolvant dans le mélange 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ conduit à un courant anodique plus faible mais non nul, laissant supposer que l'électrolyte se dégrade en moindre proportion que l'électrolyte classique, ou que le système est devenu plus résistif à cause de la formation d'une couche de passivation à la surface de l'électrode. On note également que plus le volume de sébaconitrile est important, moins l'insertion/désinsertion de lithium est réversible (Figure 4-4). Dans le cas de l'électrolyte formulé avec un volume de 50 % de sébaconitrile, on constate que la substitution du sel LiPF_6 par LiBF_4 conduit à un signal différent. Lors du premier cycle, on note la présence d'un signal bruité lors de la charge à partir de 5,4 V. Ceci s'interprète dans un premier temps comme une formation de gaz suite à la dégradation de l'électrolyte. Mais ce signal n'apparaît qu'au premier cycle dans la zone marquée comme « zone de dégradation » (Figure 4-2a).

Outre le courant anodique mesuré au-delà de 5,3 V pour l'électrolyte classique, l'insertion/désinsertion du lithium au sein de la maille de LiCoPO_4 présente une bonne réversibilité, de l'ordre de 91 %, et la perte de capacité est négligeable entre le premier et le second cycle. Bien que l'ajout de sébaconitrile dans le mélange 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ diminue le courant anodique lié à la dégradation de l'électrolyte, l'intégration des pics $E_{pa,1}$ et $E_{pc,1}$ indique que ce solvant conduit à un plus faible taux de désinsertion et de réinsertion de lithium dans le matériau comme le montre la Figure 4-3 et l'évolution de la courbe $Q_{\text{Li}^+}/Q_{0\%}$ (Figure 4-4).

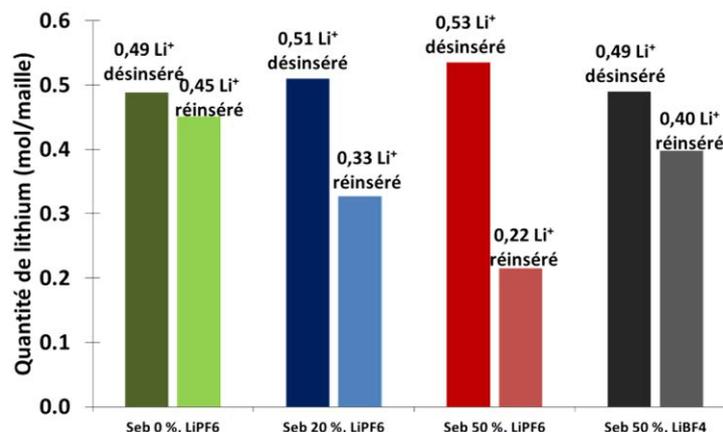


Figure 4-3 : Évaluation au premier cycle de la quantité de lithium désinséré lors de la charge et réinséré lors de la décharge par maille de LiCoPO_4 en fonction de l'électrolyte.

En ne considérant que les électrolytes contenant LiPF_6 , on remarque également que la quantité de lithium désinséré dans la maille de LiCoPO_4 est du même ordre quel que soit le taux de sébaconitrile. Le taux de lithium réinséré au premier cycle puis échangé au deuxième cycle dépend

de l'électrolyte. Ceci s'interprète donc par un changement de conductivité du système initial avec la formation d'une nouvelle résistance dans le système lorsque le matériau est cyclé jusqu'à 6 V.

L'étude de la charge résiduelle lors de la première charge ($Q_{\text{capa}}/Q_{\text{capa0\%}}$ anodique) montre que plus le taux de sébaconitrile augmente au sein de l'électrolyte, plus ces effets diminuent, la charge résiduelle $Q_{\text{capa}}/Q_{\text{capa0\%}}$ anodique la plus faible étant obtenue avec l'électrolyte Seb 50%, LiBF_4 . Cette charge résiduelle est ici liée aux phénomènes de dégradation de l'électrolyte qui conduisent à la formation d'une surface passive à l'interface électrode/électrolyte, ce qui sera confirmé par les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique présentés ci-après. Lorsque l'on compare la charge résiduelle lors de la décharge de la cellule ($Q_{\text{capa}}/Q_{\text{capa0\%}}$ cathodique), on constate que l'ajout de 20 % de sébaconitrile dans l'électrolyte classique conduit à une valeur légèrement supérieure, puisque cette valeur reste la même quel que soit l'électrolyte formulé avec du sébaconitrile.

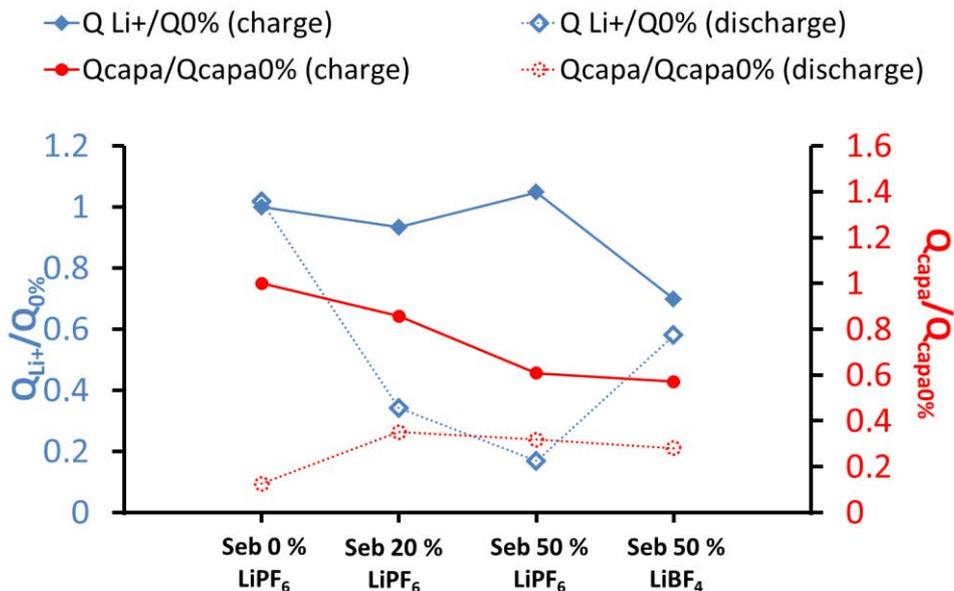


Figure 4-4 : Evolution au premier cycle de la capacité (—) $Q_{\text{Li}^+}/Q_0\%$ associée au transfert de lithium dans la maille (ordonnée à gauche) et (---) $Q_{\text{capa}}/Q_{\text{capa0\%}}$ associée aux effets capacitifs (ordonnée à droite) en fonction de l'électrolyte.

L'étude de cette nouvelle interface est complétée par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique effectuées au potentiel de circuit ouvert avant et après un cycle de voltampérométrie cyclique pour les systèmes constitués des électrolytes Seb 0%, LiPF_6 et Seb 20%, LiPF_6 (Figure 4-5). Les résultats obtenus ont été interprétés à l'aide de deux circuits équivalents. Le premier modèle (Modèle 1) est un circuit de Randles modifié associant la résistance de l'électrolyte (R_{el}), une résistance de transfert de charge (R_{CT}) et une capacité de transfert de

charge (Q_{CT}) qui peut être attribué aux effets capacitifs qui interviennent à l'interface électrode/électrolyte, et enfin une capacité limitée traduisant les effets limités par diffusion à l'interface électrode/électrolyte (Q_d) [14]. Le modèle 1 a été utilisé pour expliquer les diagrammes d'impédance obtenus avant cyclage (état initial) pour les deux électrolytes ainsi que celui obtenu avec l'électrolyte sans sébaconitrile après un cycle. Le second modèle (Modèle 2) tient compte de la formation d'une nouvelle interface (formation d'une couche) en ajoutant un élément de Randles qui comprend la résistance de la nouvelle couche (R_i) et la capacité de transfert de charge qui s'y produit (Q_i) [15]. Ce second modèle est utilisé pour interpréter l'évolution du diagramme d'impédance obtenu après un cycle sur LiCoPO_4 dans l'électrolyte Seb 20%, LiPF_6 .

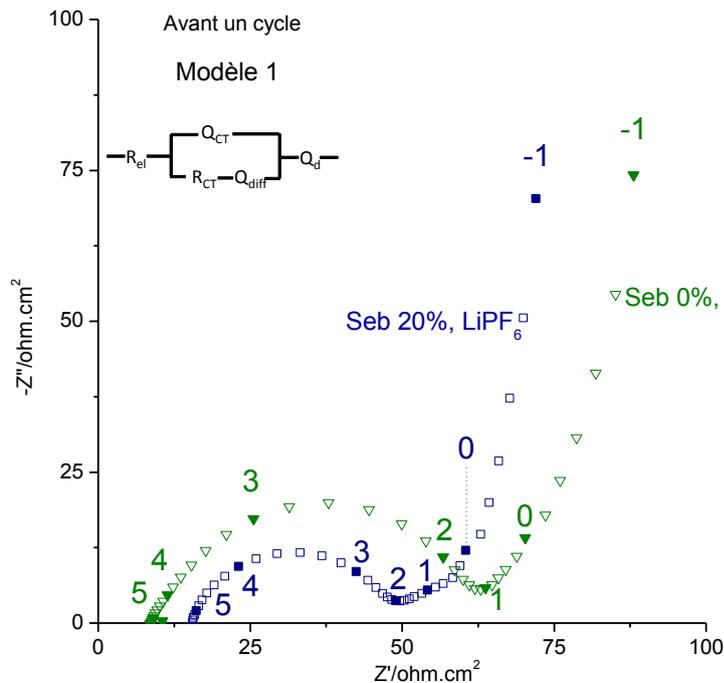


Figure 4-5 : Spectre d'impédance électrochimique à l'OCV avant cyclage sur LiCoPO_4 dans différents électrolytes. $V_a = 5 \text{ mV}$.

Avant cyclage, on observe que la résistance R_{ei} de l'électrolyte de Seb 20%, LiPF_6 est plus élevée ($15,6 \text{ ohm.cm}^2$) que celle de l'électrolyte sans sébaconitrile ($8,8 \text{ ohm.cm}^2$), ce qui reste cohérent avec les mesures de conductivité effectuées lors des caractérisations préalables, l'ajout de sébaconitrile entraînant une augmentation de la résistance de l'électrolyte. Ceci s'explique par une viscosité plus importante [41] et par une diminution de la mouillabilité avec le séparateur, et donc de percolation, observée lors de la préparation des cellules. Le premier arc de cercle présent dans le domaine haute fréquence est ici caractéristique du transfert de charge qui se produit à l'interface électrode/électrolyte. Cette valeur est plus faible dans le cas de l'électrolyte contenant du sébaconitrile (34 ohm.cm^2) que dans $1 \text{ M LiPF}_6/\text{EC:DMC}$ ($56,4 \text{ ohm.cm}^2$). Cette faible valeur de

transfert de charge signifie que le sébaconitrile a un effet positif sur les cinétiques de diffusion à l'interface électrode/électrolyte.

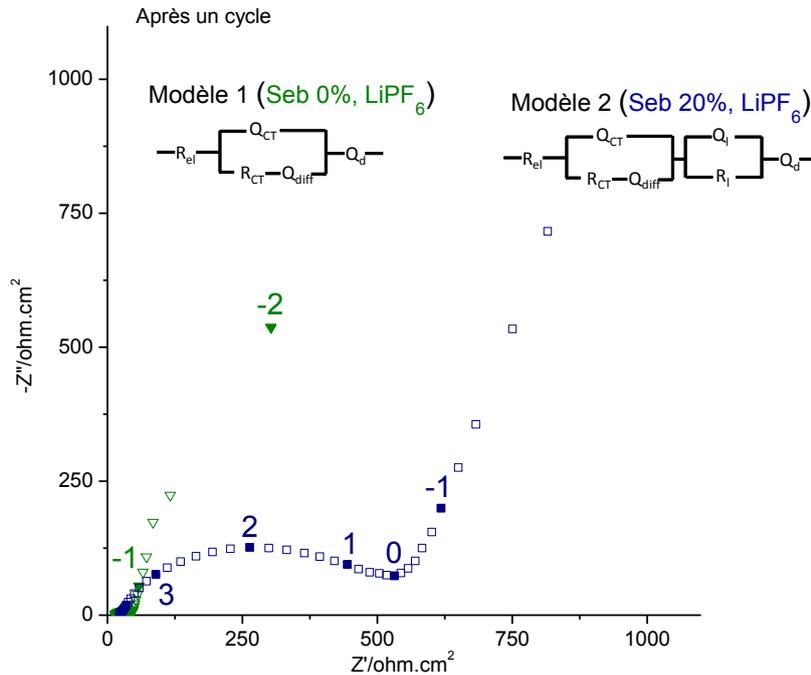


Figure 4-6 : Spectre d'impédance électrochimique à l'OCV après un cycle sur LiCoPO₄ dans différents électrolytes. $V_a = 5$ mV.

Après un cycle (Figure 4-6), le diagramme de Nyquist obtenu avec Seb 20%, LiPF₆ met en évidence l'existence d'une nouvelle interface dans la région à moyenne fréquence. Celle-ci est attribuée à la formation d'une couche de passivation à la surface de l'électrode, ce qui confirme les premières conclusions réalisées lors de la voltampérométrie cyclique. La résistance R_i de cette nouvelle interface est estimée à 94 ohm.cm² et vient s'ajouter à la résistance de transfert de charge qui est plus importante après un cycle ($R_{CT} = 463$ ohm.cm²) à cause de la dégradation de l'interface électrode/électrolyte. Cette augmentation de transfert de charge, et donc de la résistance globale du système, peut donc expliquer la difficulté rencontrée par le lithium pour se réinsérer dans la maille de LiCoPO₄ au cours de la première décharge.

En résumé des mesures électrochimiques réalisées sur le matériau dit « haut potentiel », le sébaconitrile n'influence pas la désinsertion de lithium au sein de LiCoPO₄ lors de la première charge (courbe anodique) mais sa réinsertion au cours de la décharge (courbe cathodique) est d'autant plus difficile que le taux de sébaconitrile augmente dans l'électrolyte formulé à partir de LiPF₆. Ce faible taux de réinsertion s'explique principalement par la formation d'une nouvelle

interface plus résistive à la surface de l'électrode qui possède donc un effet bloquant sur la diffusion du lithium et dont la nature sera analysée ci-après par XPS.

Des observations morphologiques ont été réalisées par microscopie électronique à balayage sur les mêmes échantillons LiCoPO_4 après préparation, après un cycle dans Seb 0%, LiPF_6 et après un cycle dans Seb 20%, LiPF_6 (Figure 4-7).

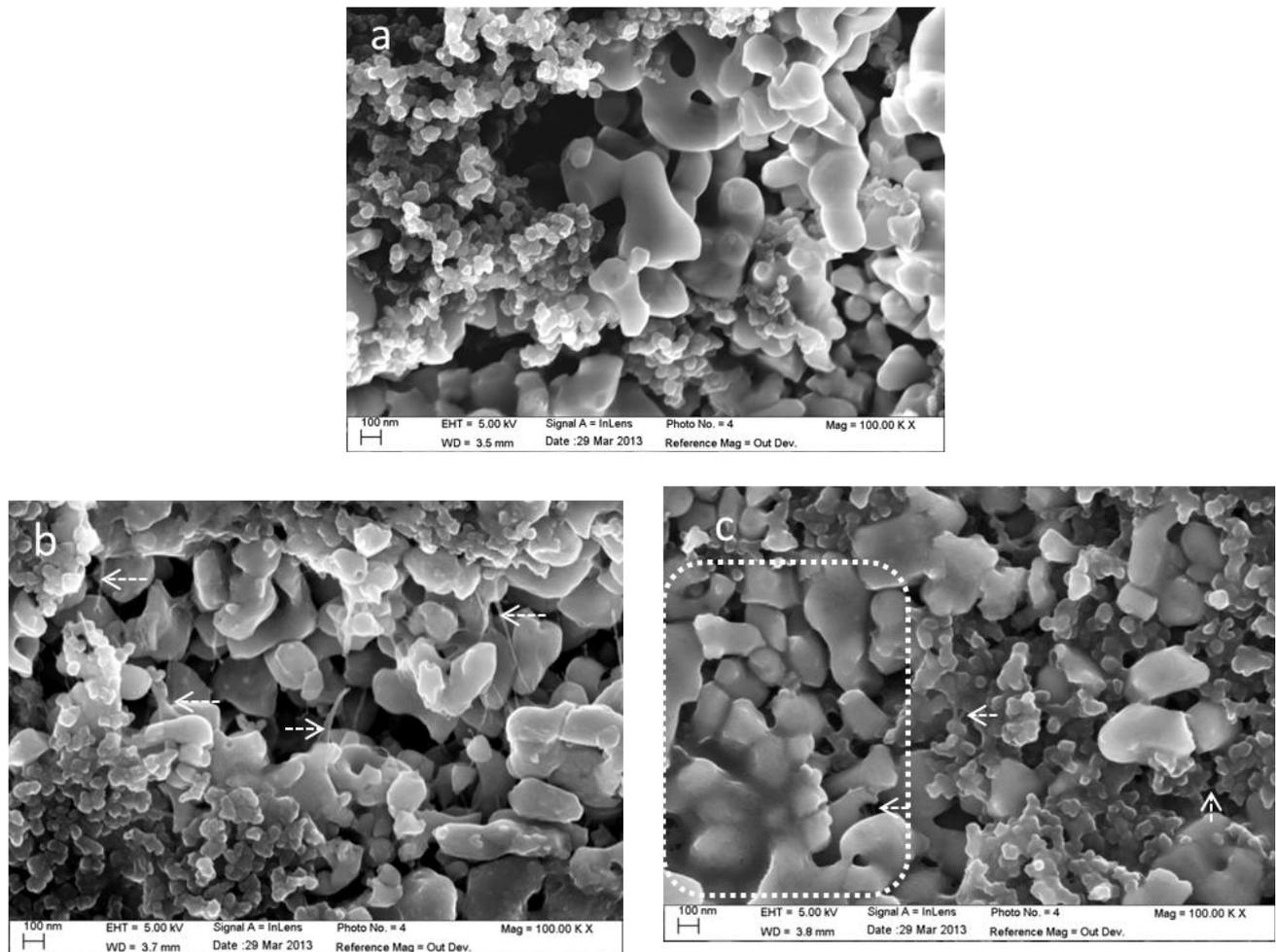


Figure 4-7 : Clichés MEB de LiCoPO_4 (a) témoin, (b) après un cycle dans Seb 0%, LiPF_6 , (c) après un cycle dans Seb 20%, LiPF_6 .

L'électrode témoin montre que la morphologie initiale du matériau présente de petites particules nanométriques d'une taille moyenne de 70 nm sur 450 nm. Le cyclage dans les deux électrolytes conduit à la formation de fils à la surface de l'électrode (indiqués par des flèches sur les clichés). Néanmoins, les modifications morphologiques les plus significatives sont obtenues avec l'électrolyte contenant du sébaconitrile. En effet, on constate qu'une couche (indiquée par un rectangle) se forme à la surface du matériau et recouvre principalement les plus grosses particules. Il est

supposé en première approximation que les grosses particules sont des sites préférentiels pour l'initiation de la croissance de fils et, dans le cas du sébaconitrile, pour la formation d'une surface couvrante. Cette nouvelle surface pourrait être constituée de composés isolants responsables de la chute de courant observée lors de la décharge de la batterie.

4.2. Analyses de surface

L'analyse de l'électrode par XPS permet de déterminer la nature chimique des composés présents à sa surface. Comme le montre le spectre général (Figure 4-8), les mêmes types d'éléments sont présents à la surface de l'électrode sans modification apparente avant ou après cyclage dans les deux électrolytes (Seb 0% , LiPF_6 et Seb 20%, LiF_6). La différence la plus importante entre l'électrode témoin et les électrodes cyclées est l'apparition d'un pic d'azote N 1s attribué, dans le cas du système contenant du sébaconitrile, à la dégradation de l'électrolyte à haut potentiel, et dans le cas de l'électrolyte classique à une contamination ayant eu lieu au sein de la chambre d'analyse ou à une dégradation des bagues en Nylon utilisées pour l'étanchéité de la cellule.

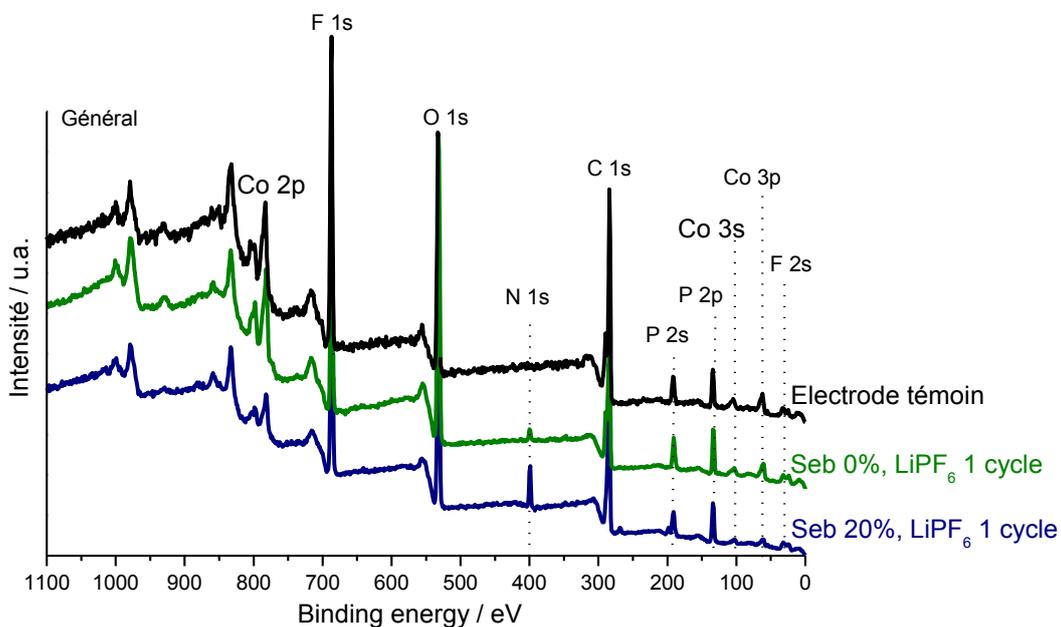


Figure 4-8 : Spectre général obtenu par XPS sur LiCoPO_4 avant et après un cycle de voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte sans et avec 20 vol.% de sébaconitrile.

L'analyse du pic Co 2p (Figure 4-9) ne montre pas de modification importante entre les différentes électrodes. On distingue la présence d'un pic Co $2p_{3/2}$ à une énergie de liaison de 783 eV et la présence d'un pic satellite à une énergie plus élevée de 6 eV du pic principal. L'analyse de l'énergie de liaison indique que le cobalt est sous forme de Co^{2+} au sein du matériau [42, 43] et que toutes les électrodes possèdent le même état d'oxydation. Ceci laisse donc supposer que le matériau n'est

pas modifié lorsque il est cyclé jusqu'à 6 V, ce qui est un résultat encourageant quant au comportement du matériau à haut potentiel. Tout comme LiCoO_2 , l'analyse du pic $\text{Co } 2p$ de LiCoPO_4 cyclé dans Seb 20%, LiPF_6 montre une atténuation des pics, caractéristique de la présence de composés à la surface de l'électrode qui couvrent en partie le matériau. Ces composés peuvent provenir de la dégradation des solvants constitutifs de l'électrolyte (analyse du pic $\text{C } 1s$ et $\text{N } 1s$), de la dégradation du sel de lithium (analyse du pic $\text{F } 1s$) voire de la dégradation des éléments constitutifs du système (liant, Mylar, ...).

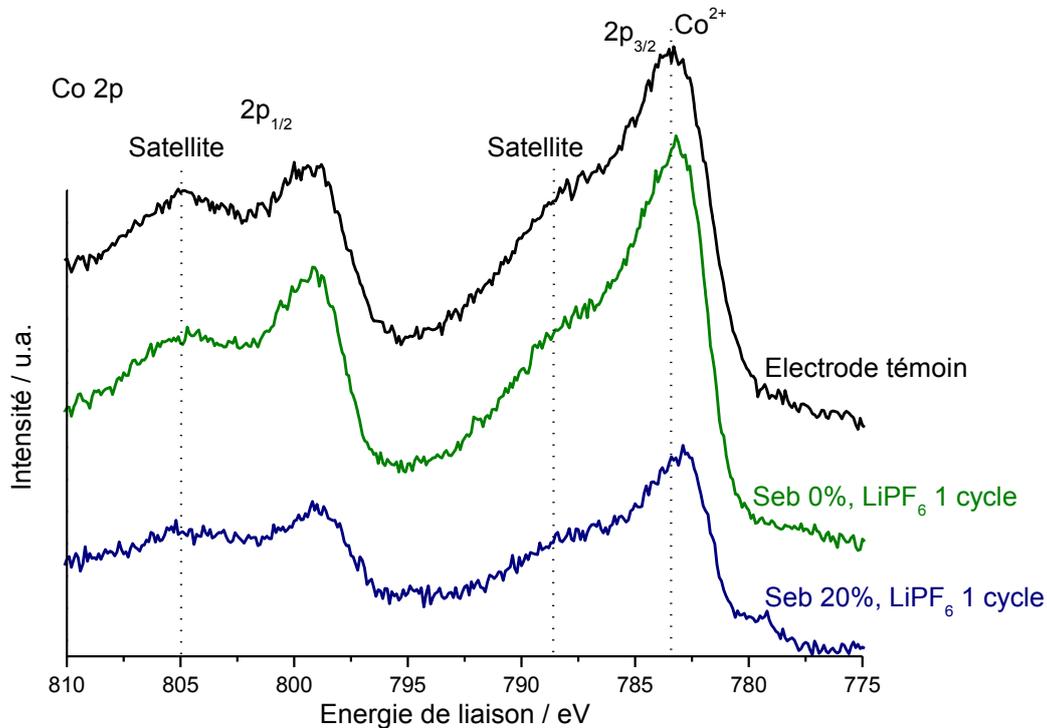


Figure 4-9 : Spectres de $\text{Co } 2p$ obtenus par XPS sur LiCoPO_4 avant et après un cycle de voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte sans et avec 20 vol.% de sébaconitrile.

L'analyse du pic $\text{F } 1s$ est donc effectuée pour déterminer la présence ou non de produits de décomposition liés à l'utilisation de LiPF_6 ainsi que pour vérifier la bonne intégrité du liant PVdF caractéristique de l'électrode (Figure 4-10). Quelle que soit l'électrode, on note la présence d'un seul pic. Pour l'électrode témoin, ce pic est symétrique et ne se décompose qu'en une seule contribution située à l'énergie de liaison 687,5 eV caractéristique de la liaison $-\text{CF}_2-$ du PVdF. Comme cela est attendu, aucun autre composé fluoré n'est observé pour l'électrode témoin, ce qui confirme l'absence de produits de décomposition du sel à sa surface, ce qui indique également qu'elle n'a pas été contaminée lors de la mesure. Dans le cas des deux électrodes cyclées, le pic est plus large que celui de l'électrode témoin et l'est d'autant plus que le sébaconitrile est présent dans la formulation de l'électrolyte (Seb 20%, LiPF_6). Cet élargissement de pic serait alors dû à la

présence d'autres composés que le liant. On note la présence de liaisons $\text{Li}_x(\text{PF})_y$ ou encore LiF provoquées par la dégradation du sel de lithium au cours du cyclage. Néanmoins, la présence d'autres liaisons ne sont pas à exclure. En effet, des liaisons issues de la polymérisation des molécules de solvant avec le sel ne sont pas à exclure car elles se situeraient alors à la même énergie de liaison que celles attribuée au PVdF [44-47].

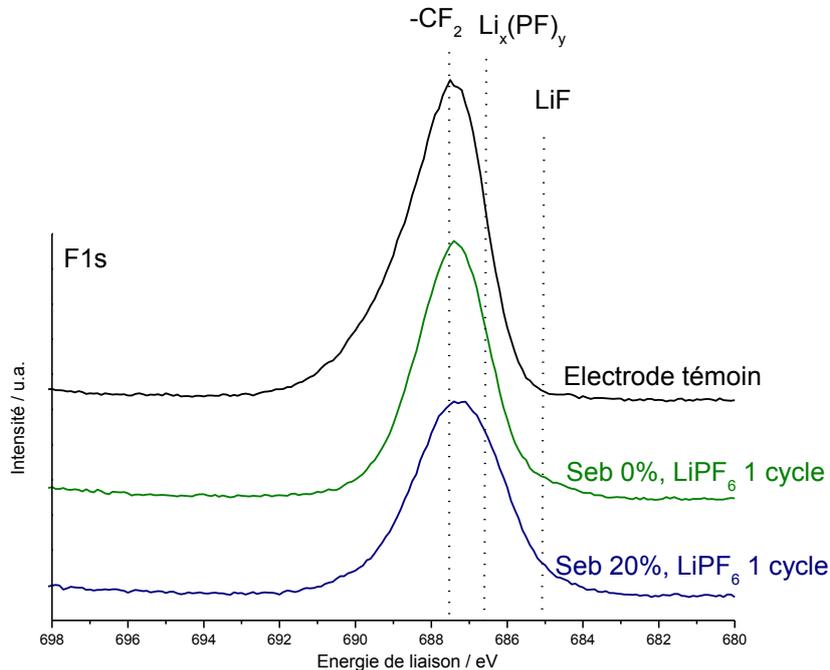


Figure 4-10 : Spectres de F 1s obtenus par XPS sur LiCoPO_4 avant et après un cycle de voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte sans et avec 20 vol.% de sébaconitrile.

De même, d'autres composés peuvent être présents à la surface de l'électrode mais présentent une énergie de liaison proche de $\text{Li}_x(\text{PF})_y$. En effet, entre le premier et le second cycle, on note en voltampérométrie cyclique une perte significative de capacité. Comme cela a été démontré [38, 48], cette perte de capacité peut être induite par la présence d'acide fluorhydrique au sein de l'électrolyte conduisant à la destruction de la liaison P-O du matériau suite à l'attaque de l'atome de phosphore P par l'anion F^- créant ainsi des composés de type PO_xF_y à une énergie de liaison pour F 1s proche de 687 eV. Selon les auteurs, ceci peut être évité en utilisant des séparateurs en fibre de verre car l'acide fluorhydrique sera alors engagé dans une réaction avec la silice présente dans les fibres de verre. Les auteurs indiquent également que ce type de composé est détectable après plusieurs cycles par XPS. C'est pourquoi conclure quant à la présence ou non d'un composé *via* l'analyse du pic F 1s est relativement compliqué ici, même si l'analyse de F 1s est complétée par celle du phosphore P 2p.

L'analyse du pic de carbone C 1s montre que la surface de LiCoPO_4 présente plus de produits de décomposition carbonés que LiCoO_2 . Ceci est très certainement dû à une décomposition oxydante plus importante des solvants de l'électrolyte liée à la limite de 6 V pour le potentiel. On distingue les éléments caractéristiques de l'électrode grâce à l'analyse de l'électrode témoin. Ainsi, on peut déterminer la présence du noir de carbone (carbone sp) à l'énergie de liaison 284,0 eV (liaison type graphite) et son satellite Pi-Pi* (~292,0 eV), les liaisons du liant PVdF $-\text{CF}_2-$ présentes à haute énergie de liaison (290,5 eV) ainsi que les espèces de contamination représentées par des liaisons C-H (285,0 eV) et C-O (286,4 eV) [22].

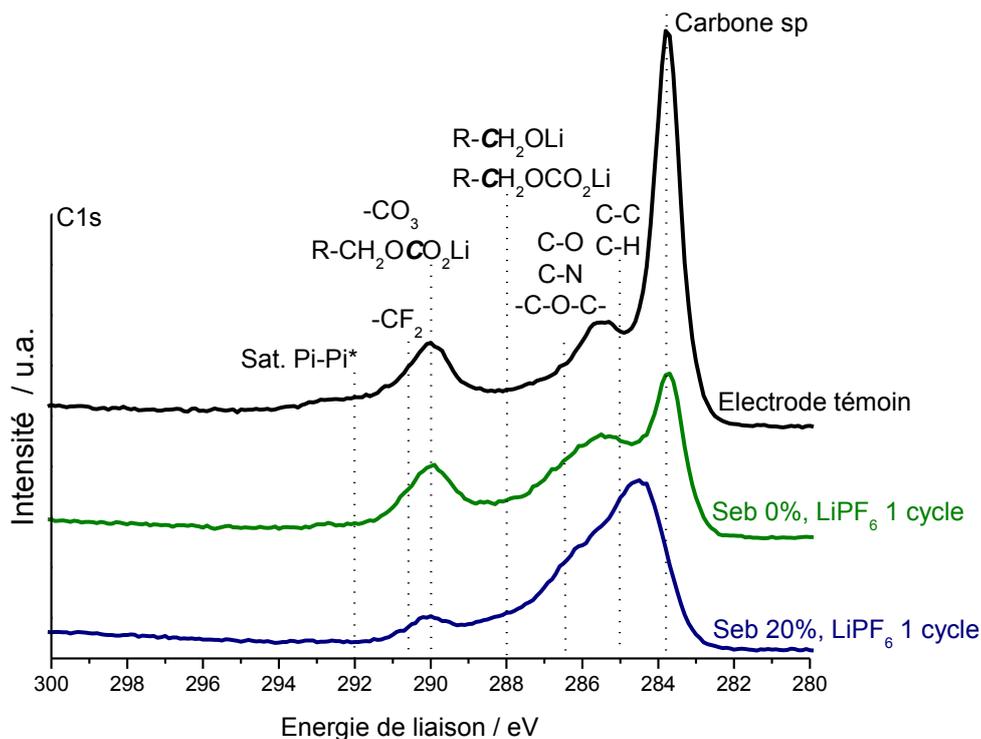


Figure 4-11 : Spectres de C 1s obtenus par XPS sur LiCoPO_4 avant et après un cycle de voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte sans et avec 20 vol.% de sébaconitrile.

Dans le cas des électrodes cyclées, on observe une atténuation des pics associés à l'électrode (noir de carbone et liant), manifestant ainsi la présence de composés à sa surface. Dans le cas de l'électrode LiCoPO_4 cyclée dans le sébaconitrile (Seb 20%, LiPF_6), on constate que cette atténuation est beaucoup plus importante, indiquant que les produits liés à la dégradation des solvants sont plus importants. On note alors la présence d'un pic plus intense à l'énergie de liaison 286,4 eV associé aux liaisons C-O, C-N et $-\text{C-O-C}-$. L'analyse du pic d'azote N 1s (Figure 4-12) a confirmé la présence de la liaison C-N attribuée ici à la décomposition du sébaconitrile. En effet,

comme cela sera étudié plus tard (6. Conclusions), l'analyse de ce pic a permis de mettre en évidence la liaison C-N à une énergie de liaison 400,0 eV et également la présence de liaisons NH_3 à une énergie de liaison de 401,6 eV.

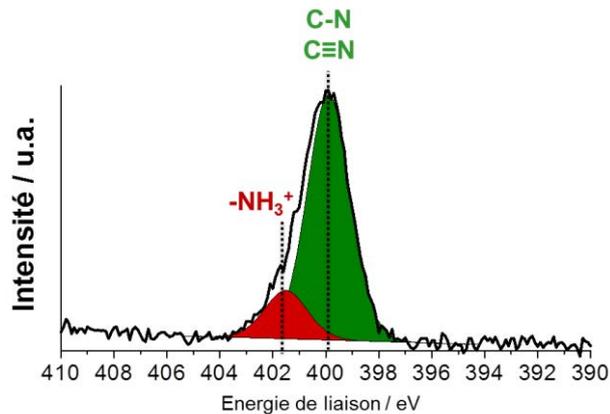


Figure 4-12 : Spectres N 1s obtenu par XPS pour l'électrode LiCoPO_4 après un cycle de voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte avec 20 vol.% de sébaconitrile.

Il a également été vérifié l'absence du pic N 1s dans le cas où l'électrode est simplement immergée dans l'électrolyte durant un temps égal à celui passé lors de la voltampérométrie cyclique, ce qui confirme que le sébaconitrile s'est dégradé sous l'effet du potentiel et non sous l'effet de la seule mise en contact de l'électrode avec l'électrolyte (5. Mise en évidence de l'importance du temps sur la dégradation des électrolytes).

5. Mise en évidence de l'importance du temps sur la dégradation des électrolytes

5.1. Effet du contact électrolyte/LiCoO₂

Le matériau LiCoO₂ est un oxyde qui fonctionne jusqu'à 4,2 V. Les études réalisées ci-dessus ont montré que le temps nécessaire pour tracer un cycle en voltampérométrie cyclique dans nos conditions est de trois jours. Comme cette durée s'avère être non négligeable en comparaison des temps réels requis pour charger une batterie, il a été décidé d'évaluer quel serait l'impact de cette durée sur l'interface électrode/électrolyte en analysant la surface des électrodes par XPS. Différentes électrodes ont été analysées. Tout d'abord, les électrodes témoin et cyclées un cycle dans Seb 0%, LiPF₆ et Seb 20%, LiPF₆ sont prises en compte en partant des résultats exploités précédemment. Elles ont été ensuite comparées aux électrodes LiCoO₂ qui ont été immergées durant trois jours soit dans Seb 0%, LiPF₆, soit dans Seb 20%, LiPF₆.

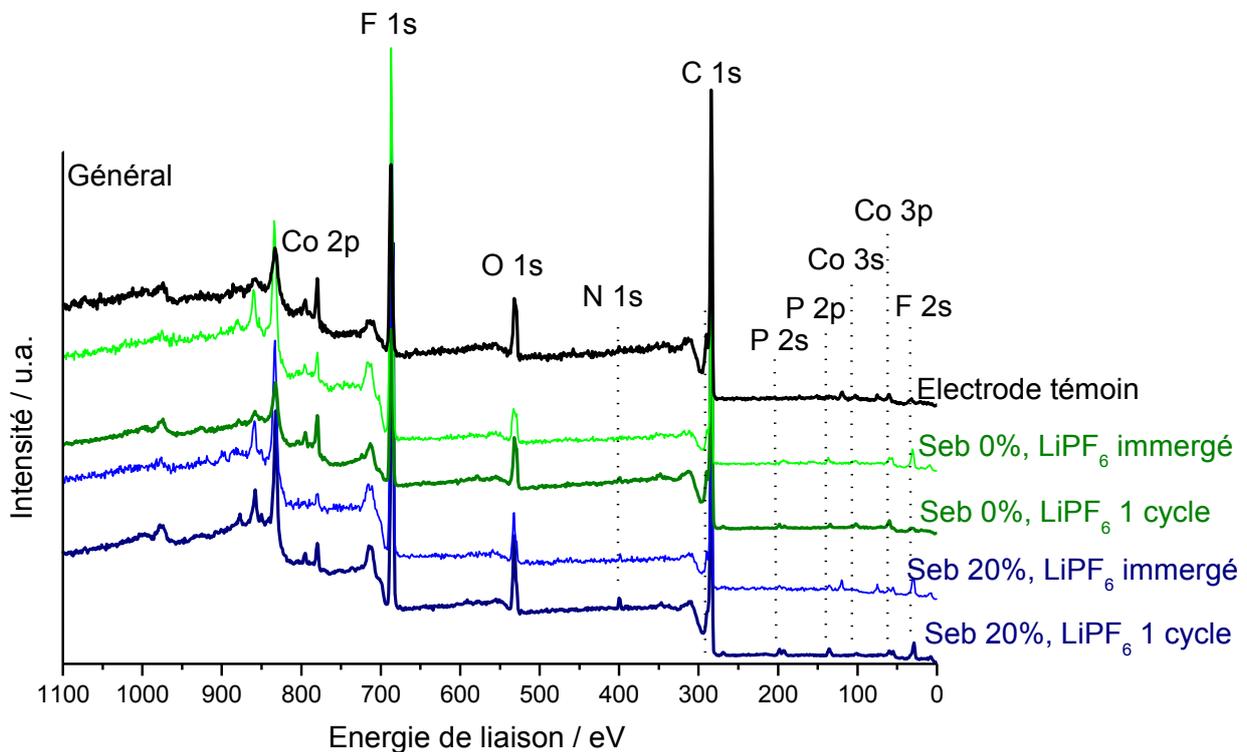


Figure 5-1 : Spectre général obtenu par XPS sur LiCoO₂ immergé 3 jours (courbes fines) ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à 10 µV/s entre 3,0 V et 4,2 V (courbes épaisses) dans différents électrolytes.

L'analyse du spectre général ne montre pas de différence majeure entre les électrodes (Figure 5-1). On note la présence d'un pic N 1s et d'un léger pic P 2p dans le cas de l'électrode cyclée dans l'électrolyte contenant du sébaconitrile. La présence du pic N 1s a déjà été discutée et attribuée à la

dégradation du dinitrile et le pic du phosphore a été associé au sel de lithium. On note également que l'électrode immergée dans l'électrolyte Seb 20%, LiPF_6 présente le signal Co 2p le moins intense.

L'analyse du spectre de Co 2p, caractéristique du matériau, ne montre pas de différence majeure dans son allure générale quelle que soit la configuration (Figure 5-2). Comme cela avait été observé, le cyclage par voltampérométrie dans le sébaconitrile conduit à une atténuation du pic de cobalt.

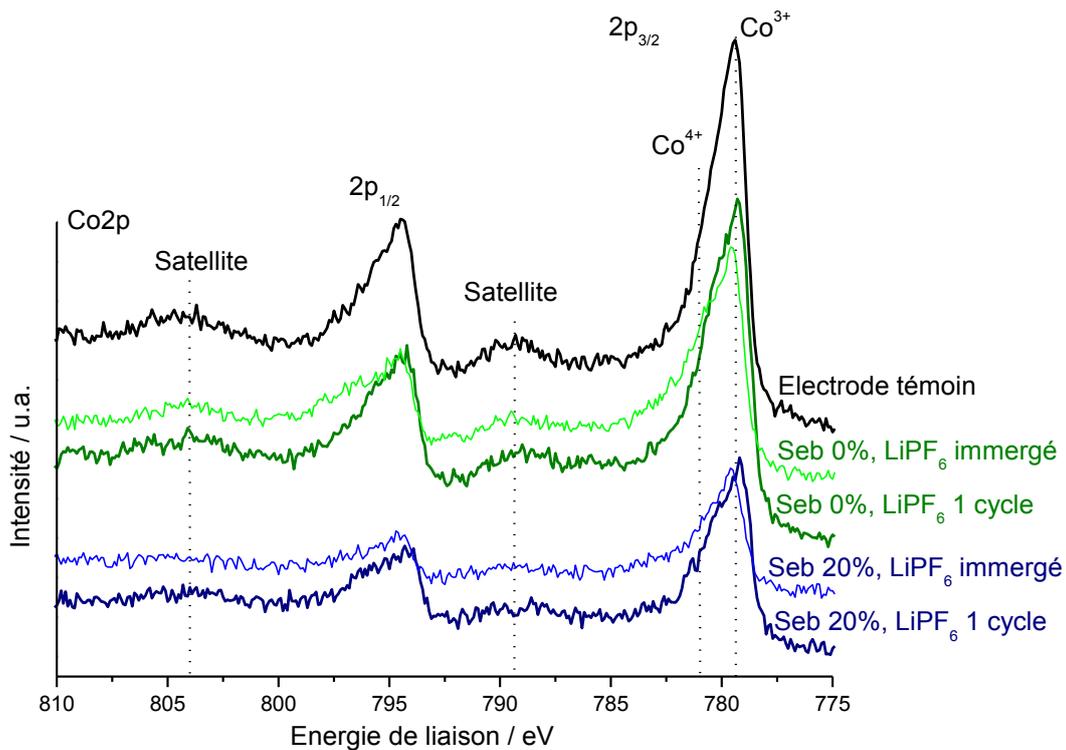


Figure 5-2 : Spectres de Co 2p obtenus par XPS sur LiCoO_2 immergé 3 jours (courbes fines) ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à $10 \mu\text{V/s}$ entre 3,0 V et 4,2 V (courbes épaisses) dans différents électrolytes.

Ce qu'il est important d'observer ici est la plus forte atténuation du pic lorsque l'électrode est immergée dans l'électrolyte Seb 20%, LiPF_6 durant trois jours. Cela signifie que la nouvelle interface qui se forme est avant tout le résultat d'un processus chimique avant d'être celui d'un processus activé par la variation de potentiel.

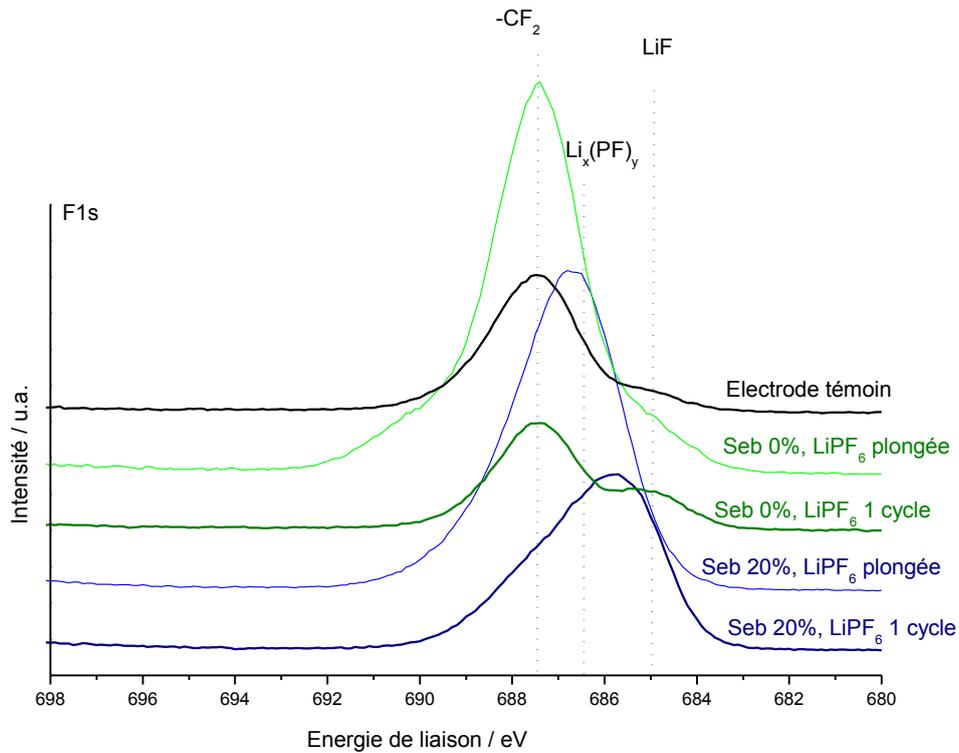


Figure 5-3 : Spectres de F 1s obtenus par XPS sur LiCoO₂ plongé 3 jours (courbes fines) ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à 10 μ V/s entre 3,0 V et 4,2 V (courbes épaisses) dans différents électrolytes.

Les spectres obtenus pour le fluor F 1s sont présentés sur la Figure 5-3. On constate que la présence de sébaconitrile dans l'électrolyte conduit à la diminution de la contribution associée à la liaison $-CF_2-$, aussi bien sur l'électrode immergée dans l'électrolyte Seb 20%, LiPF₆ que sur celle cyclée dans ce même électrolyte. Cela signifie que l'électrode, représentée dans le pic de fluor par la liaison $-CF_2-$ du liant, est alors recouverte par une fine couche d'éléments à sa surface ce qui confirme les observations faites lors de l'analyse du pic Co 2p, caractéristique lui aussi de l'électrode.

Par ailleurs, des éléments issus de la dégradation du sel se retrouvent à la surface des électrodes. Dans le cas des électrodes immergées dans les électrolytes, une contribution importante de type Li_x(PF)_y est observée. En comparaison, les électrodes cyclées contiennent préférentiellement du fluorure de lithium LiF. Comme cela a été supposé lors de l'analyse du pic de cobalt Co 2p, le processus mis en jeu lors de la formation de la couche peut en partie être chimique *via* la formation de LiF [21] et Li_x(PF)_y lorsque l'électrode est simplement en contact avec l'électrolyte. Comme cela avait été évoqué lors de l'étude de la surface de LiCoPO₄ au cours du cyclage, des composés issus de la décomposition du sel LiPF₆ peuvent interagir avec le matériau afin de former de nouvelles liaisons [38, 48]. Ici, la contribution importante en liaisons Li_x(PF)_y laisse supposer qu'en l'absence

de variation de potentiel, ces produits de dégradation peuvent également interagir entre eux pour former ce nouveau complexe.

Afin de confirmer la présence de produits issus de la dégradation des solvants de l'électrolyte, l'analyse du pic C 1s est effectuée (Figure 5-4). On retrouve sur l'échantillon témoin les contributions caractéristiques l'électrode (carbone sp, satellite Pi-Pi*, $-\text{CF}_2^-$, C-H et C-O).

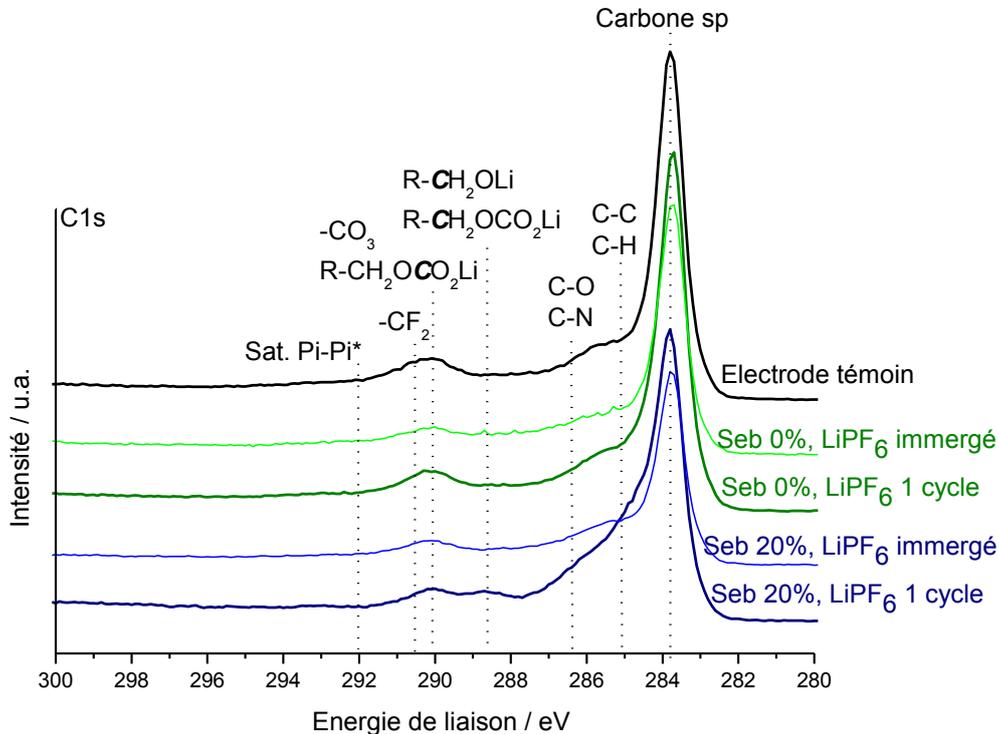


Figure 5-4 : Spectres de C 1s obtenus par XPS sur LiCoO_2 immergé 3 jours (courbes fines) ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à $10 \mu\text{V/s}$ entre 3,0 V et 4,2 V (courbes épaisses) dans différents électrolytes.

Dans le cas des électrodes cyclées, on retrouve également les composés déjà identifiés (carbonates $-\text{CO}_3$, carbonates d'alkyles $\text{R-CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$, alkoxydes $\text{R-CH}_2\text{OLi}$). On note que ces mêmes composés sont présents à la surface des électrodes immergées dans les deux électrolytes contenant le sel de lithium LiPF_6 . La présence de ces composés sur la surface des échantillons immergés dans les différents électrolytes confirme l'hypothèse selon laquelle la dégradation de l'électrolyte observée lors du cyclage n'est pas uniquement due à l'augmentation du potentiel mais également à des réactions se produisant à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Ces réactions ont lieu lorsque l'électrode est immergée dans l'électrolyte et consistent soit en l'oxydation de DMC [49, 50], soit en la réduction de EC à la surface de LiCoO_2 [50]. D'après les réactions proposées par Aurbach [51], la réduction de EC s'opère à cause de la dissolution d'ions lithium présents dans

l'électrode. Ainsi, en contact avec une électrode positive les réactions de réduction de EC sont les suivantes :



On retrouve sur le spectre XPS des électrodes immergées dans les électrolytes la présence de tous les précipités issus des réactions proposées par Aurbach. On constate ici que la réduction de EC conduit principalement à la formation de carbonates d'alkyles ((Eq. 5-2 et (Eq. 5-3) et que la présence de traces d'eau dans l'électrolyte conduit à la formation de gaz ((Eq. 5-1 et (Eq. 5-5), de carbonates d'alkyles (Eq. 5-4) et de carbonates (Eq. 5-5) qui eux-mêmes engendrent la formation de carbonates ((Eq. 5-4 à (Eq. 5-6).

La réaction de dégradation de DMC (Eq. 5-7 à Eq.5-10) au contact de l'électrode est possible du fait de la présence d'ions Co^{3+} au sein de ce matériau qui va alors se réduire en Co^{2+} lorsqu'il est en contact avec les solvants organiques de l'électrolyte tels que DMC (Figure 5-5), avec élimination de dioxygène issu du matériau (réaction (10)). L'ion Co^{3+} va alors attaquer et oxyder les solvants carbonates grâce à ses propriétés nucléophiles et acides et se réduire en Co^{2+} . Par la suite, au cours de cycles de charge et décharge, le couple $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ entre en jeu au sein du matériau pour assurer les réactions d'insertion/désinsertion de lithium au sein du matériau [49, 50, 52] tandis que le couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ intervient à l'interface électrode/électrolyte. Néanmoins, au cours d'un cyclage prolongé, la perte de performances peut s'expliquer par l'enrichissement en Co^{2+} et l'appauvrissement en Co^{3+} , ce qui entraîne une distorsion de la maille de LiCoO_2 responsable des mauvais échanges ultérieurs en ions lithium.

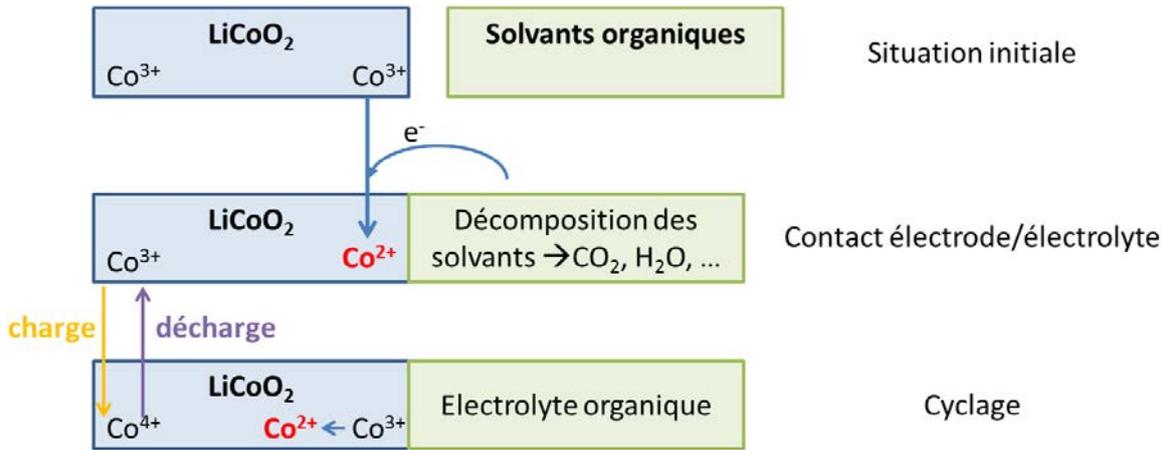


Figure 5-5 : Schéma explicatif de la dégradation de l'électrolyte lorsque les solvants sont au contact de l'électrode LiCoO₂ et évolution du matériau au cours du cyclage (d'après [52]).



Néanmoins, la réaction (Eq. 5-9) décrite par Wang *et al.* [50] pour la réduction de DMC s'explique

par l'existence du composé $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}^+}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ proposé par Moshkovich *et al.* [53] lorsqu'un électron est arraché au solvant DMC (Eq. 5-10) comme cela peut se produire lors de la mise en présence de l'électrolyte avec le matériau LiCoO₂.



Par analogie, l'existence des réactions (Eq. 5-7) et (Eq. 5-8) ne s'expliquerait que si les charges sont délocalisées sur les groupes méthyle en bout de chaîne du DMC selon les réactions (Eq. 5-11) et (Eq. 5-12) respectivement.



Ainsi, lorsque l'on compare les électrodes LiCoO₂ avant et après cyclage dans Seb 20%, LiPF₆ avec l'électrode initiale LiCoO₂, on retrouve l'augmentation relative en composés hydrocarbonés, en

carbonates d'alkyles de lithium et alkoxydes de lithium issus des différents mécanismes d'oxydo-réduction de solvants carbonates à la surface de l'électrode (Figure 5-6).

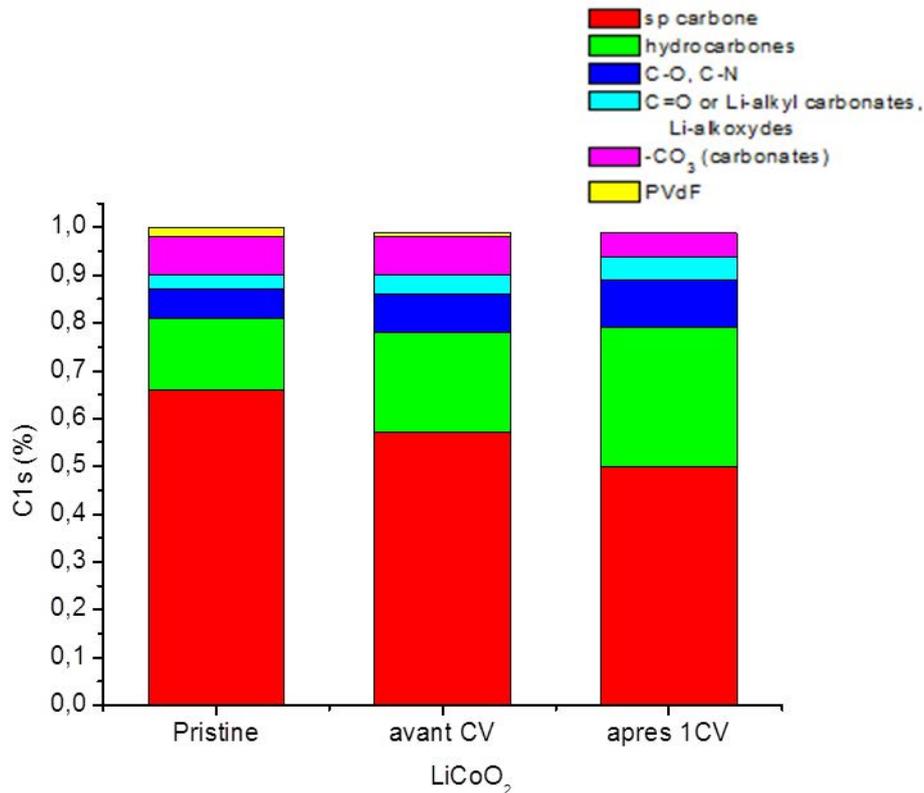


Figure 5-6 : Composition de la surface de LiCoO_2 sur électrode témoin ; avant CV immergée pendant 3 jours avec Seb20%, LiPF_6 ; après une CV dans Seb20%, LiPF_6 d'après les spectres XPS de C 1s.

Toutefois, l'augmentation relative de la contribution en liaisons C-N/C-O ne se confirme ici qu'en observant le pic d'azote N 1s de cette analyse (Figure 5-13). Ce pic montre la présence de liaisons C-N qui peuvent provenir directement du solvant sébaconitrile non dégradé, soit également à une polymérisation de ce dinitrile conduisant à la formation d'oligomères de type « poly(sébaconitrile) » mais ceci n'a pas été clairement mis en évidence.

L'étude menée ici a permis de mettre en évidence l'importance de la durée lors de l'exposition de l'électrode LiCoO_2 à l'électrolyte. Cela permet de conclure ici que les mécanismes de dégradation de l'électrolyte observés après un cycle de voltampérométrie cyclique, entraînant la formation d'une nouvelle interface entre l'électrode positive et l'électrolyte, s'expliquent par des réactions d'oxydo-réduction de ces solvants en présence de l'électrode et non pas uniquement par un potentiel de travail trop élevé pour les nouveaux électrolytes formulés. Ces produits de dégradation peuvent alors être responsables des cinétiques de désinsertion/insertion plus faibles.

5.2. Effet du contact électrolyte/LiCoPO₄

Les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique avec LiCoPO₄ ont montré que le système est stable jusqu'à 5,2 V aussi bien dans l'électrolyte 1 M LiPF₆/EC:DMC (Seb 0%, LiPF₆) que dans celui contenant 20 % de sébaconitrile (Seb 20%, LiPF₆). Tout comme avec LiCoO₂, nous avons observé l'influence du temps sur la dégradation de l'électrolyte. Afin de pouvoir comparer les résultats de dégradation obtenus avec LiCoO₂ et LiCoPO₄, le parti a été pris d'observer la surface de l'électrode LiCoPO₄ immergée durant trois jours dans les deux électrolytes sélectionnés, bien que ce temps soit plus important que le temps nécessaire pour faire un cycle de charge/décharge. Les résultats XPS obtenus précédemment avec LiCoPO₄ ayant un cycle seul jusqu'à 6 V dans Seb 0%, LiPF₆ et Seb 20%, LiPF₆ sont réexaminés ici à la lumière des résultats obtenus lorsque LiCoPO₄ est mis en contact prolongé avec ces mêmes électrolytes.

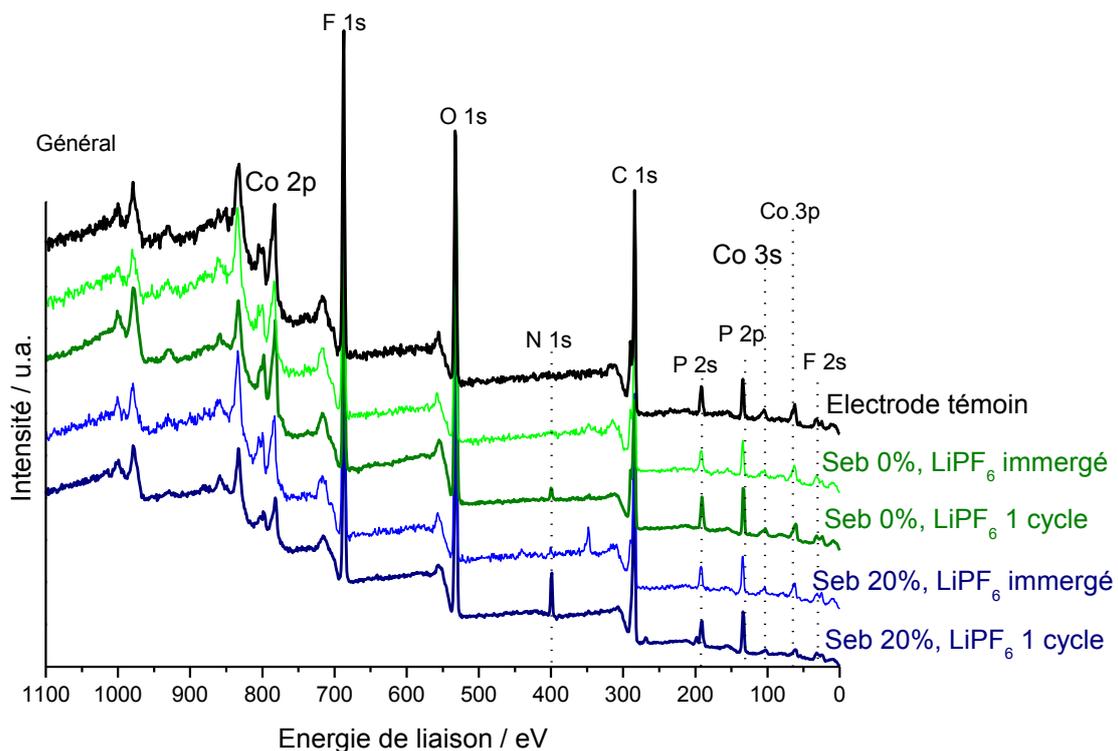


Figure 5-7 : Spectre général obtenu par XPS sur LiCoPO₄ immergé 3 jours (courbes fines) ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à 0,1 mV/s entre 3,0 V et 6,0 V (courbes épaisses) dans différents électrolytes.

L'analyse du spectre général met en évidence certaines différences majeures entre les électrodes (Figure 5-7). On note la présence d'un pic N 1s de grande intensité uniquement dans le cas de l'électrode cyclée dans Seb 20%, LiPF₆ (la présence de ce pic dans le cas de l'électrode cyclée dans Seb 0%, LiPF₆ ayant été attribuée à une contamination). Il est important de noter dès à

présent que ce pic est absent de la surface de LiCoPO_4 ayant été laissé en contact avec l'électrolyte contenant du sébaconitrile durant trois jours. De la même manière, le spectre général met en évidence le fait que le pic P 2p présente un dédoublement uniquement dans le cas de l'électrode cyclée dans l'électrolyte Seb 20%, LiPF_6 . Cette différence permet d'indiquer que ce dédoublement est provoqué par la présence du dinitrile au cours du cyclage jusqu'à 6 V (*ie.* par un effet du potentiel) et non par une réaction chimique entre la surface et l'électrolyte comme cela avait été observé avec LiCoO_2 . De plus, le pic Co 2p observé sur le spectre général semble moins intense uniquement dans le cas du matériau cyclé dans Seb 20%, LiPF_6 , ce qui est dû à la présence d'une couche de passivation à la surface de l'électrode comme cela a déjà été démontré. Les quantifications effectuées à partir du spectre général sont reportées sur la Figure 5-8.

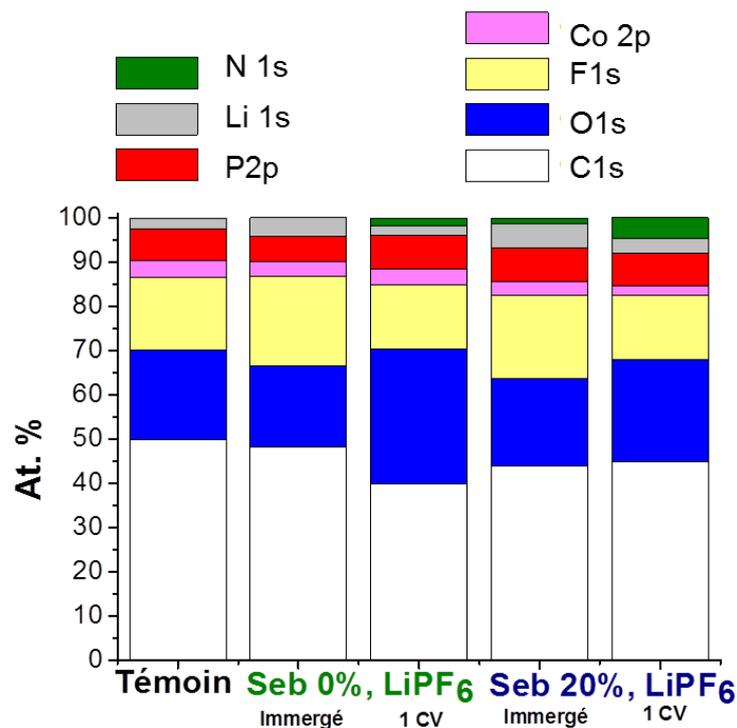


Figure 5-8 : Quantification des éléments présents à la surface de LiCoPO_4 témoin, immergé pendant 3 jours ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à 0,1 mV/s entre 3,0 V et 6,0 V (1 CV) dans différents électrolytes.

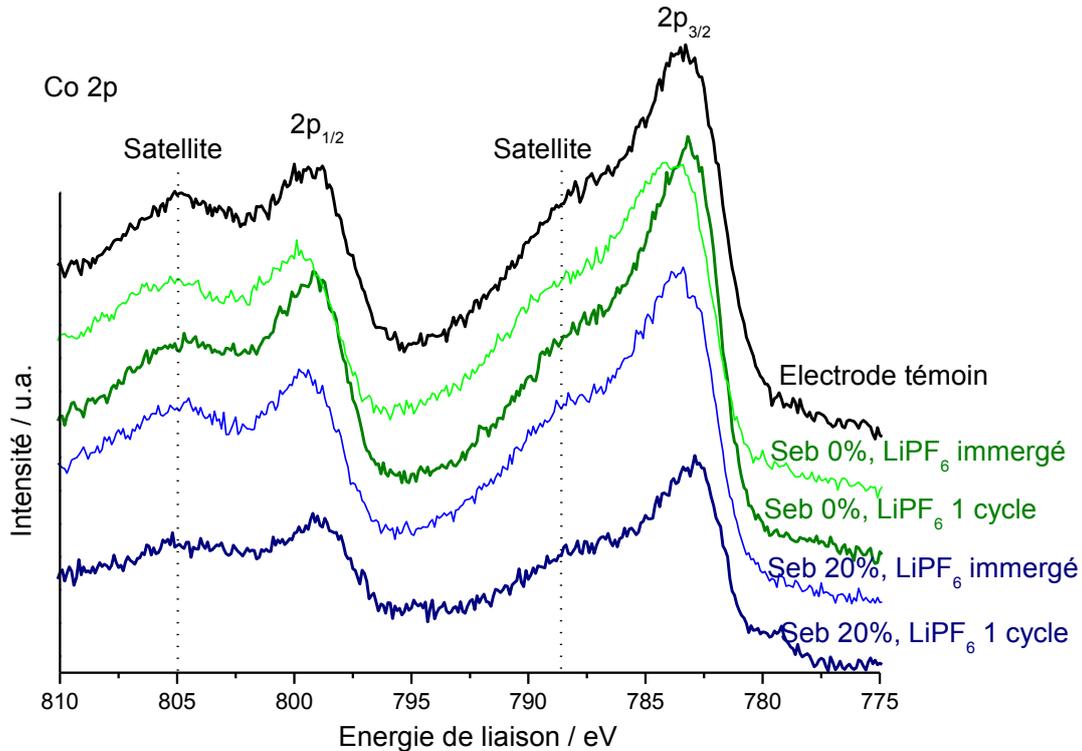


Figure 5-9 : Spectres XPS de Co 2p de LiCoPO_4 immergé 3 jours (courbes fines) ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à 0,1 mV/s entre 3,0 V et 6,0 V (courbes épaisses) dans différents électrolytes.

L'analyse plus approfondie du spectre de Co 2p confirme bien la perte d'intensité dans le cas de l'électrolyte cyclé dans Seb 20%, LiPF_6 (Figure 5-9). On constate également que l'électrode mise en contact dans le même électrolyte durant trois jours présente une intensité de pic plus importante que l'électrode cyclée. Par ailleurs, l'allure de la courbe montre que ce matériau se rapproche de l'électrode témoin, laissant supposer ici que la mise en contact avec l'électrolyte contenant du sébaconitrile ne semble pas affecter chimiquement la surface de l'électrode.

Lorsque l'on considère l'électrolyte ne contenant pas de sébaconitrile (Seb 0%, LiPF_6), on constate que le signal correspondant à la mise en contact avec l'électrolyte est moins intense que celui obtenu dans le cas du même matériau cyclé jusqu'à 6 V. Comme cela a été montré [38, 48], la présence d'ions F^- au sein de l'électrolyte peut provoquer l'attaque du centre PO_4 du matériau menant à la création de composés de type PO_xF_y . Dans le cas de l'électrolyte ne contenant pas de sébaconitrile, la mise en contact prolongée de l'électrode avec l'électrolyte peut donner lieu à cette réaction chimique entre le matériau et l'électrolyte. Cela peut également signifier que le sébaconitrile protégerait l'électrode des effets des ions fluorure soit en ralentissant la cinétique de cette réaction, soit en participant à la précipitation de ces ions. En effet, lors des analyses préliminaires, nous avons constaté qu'il n'était pas possible de dissoudre le sel LiPF_6 dans le

solvant sébaconitrile seul. Ainsi, il est possible que le sébaconitrile ait un rôle de stabilisateur vis-à-vis de l'attaque des fluorures sur le matériau.

On constate à travers l'analyse du pic F 1s que les pics ne sont pas centrés autour de la même position selon que l'électrode est cyclée ou simplement mise en contact prolongé avec l'électrolyte (Figure 5-10). Dans le cas des électrodes immergées dans les électrolytes, on constate que les pics sont centrés autour de la position attribuée à la liaison du liant $-CF_2-$ et plus larges que le pic de l'électrode témoin, laissant alors supposer la présence de composés du type $Li_x(PF)_y$ et PO_xF_y . Ceci confirme, dans le cas de l'électrolyte sans sébaconitrile, la forte probabilité d'attaque des liaisons P-O par les ions F^- comme étant un processus chimique et non seulement induit uniquement par l'effet du cyclage à haut potentiel. On note également la faible présence de composé LiF, composé probablement formé au cours de réactions d'hydrolyse du sel par les traces d'eau présentes dans l'électrolyte.

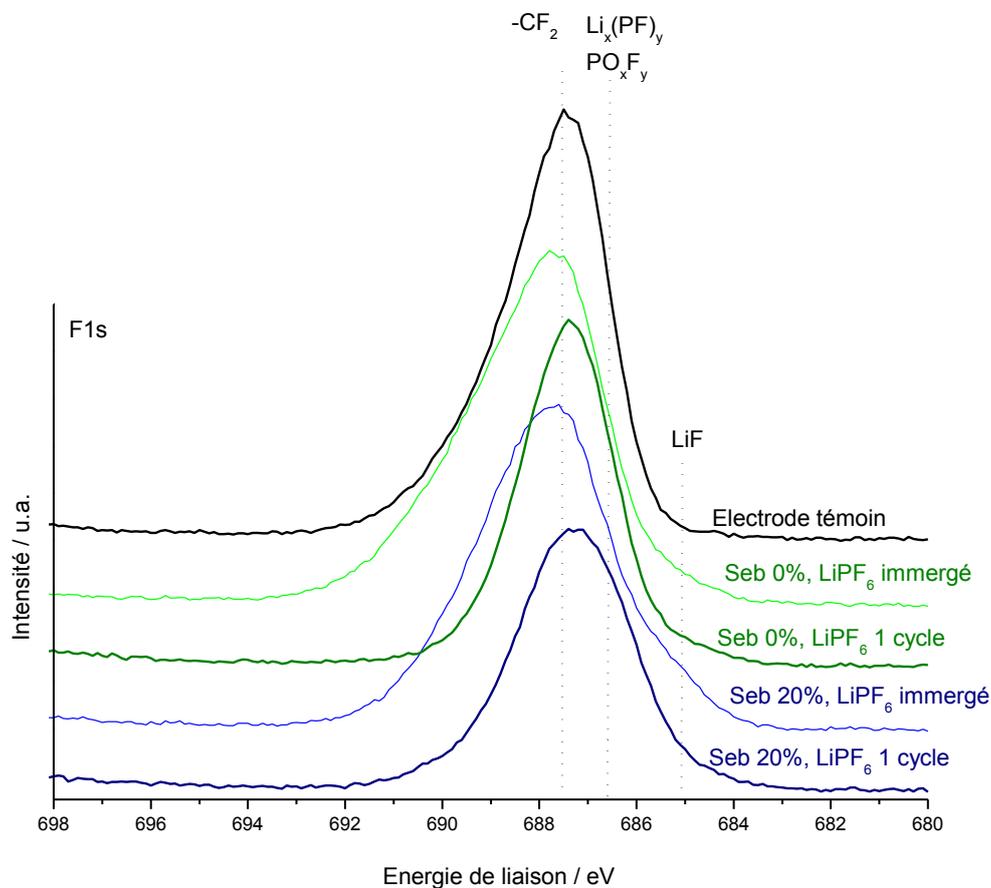


Figure 5-10 : Spectres de F 1s obtenu par XPS sur LiCoPO₄ immergé 3 jours (courbes fines) ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à 0,1 mV/s entre 3,0 V et 6,0 V (courbes épaisses) dans différents électrolytes.

Enfin, l'analyse du pic de carbone C 1s permet de mettre en évidence les modifications de composition chimique à la surface de l'électrode provoquées par les solvants (Figure 5-11). On constate que les pics associés au matériau (carbone sp et CF_2) ne sont pas atténués lorsque les électrodes sont mises en contact avec les électrolytes, contrairement aux électrodes cyclées jusqu'à 6 V (Figure 5-12).

Cela signifie ici que les composés carbonés présents à la surface de LiCoPO_4 après cyclage ne sont pas chimiquement initiés mais induits par la variation de potentiel. Néanmoins, une étude plus approfondie, analysant les électrodes à différents potentiels, pourrait indiquer à partir de quel potentiel les composés présents à la surface de l'électrode se forment.

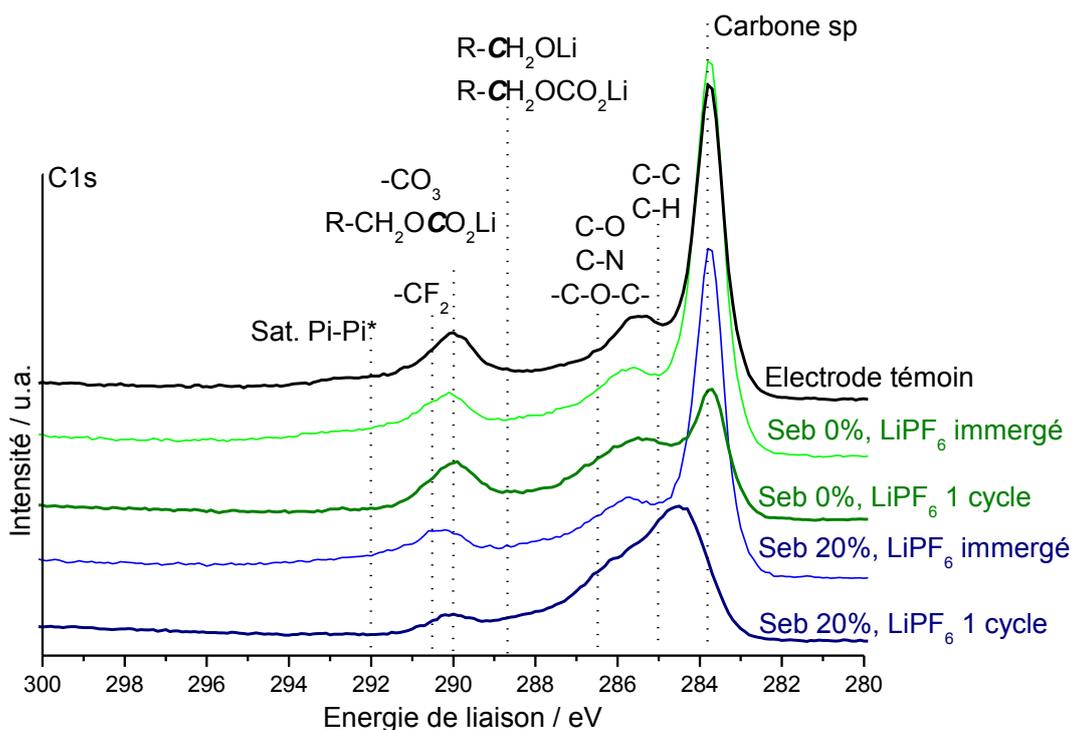


Figure 5-11 : Spectres de C 1s obtenu par XPS sur LiCoPO_4 immergé 3 jours (courbes fines) ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à 0,1 mV/s entre 3,0 V et 6,0 V (courbes épaisses) dans différents électrolytes.

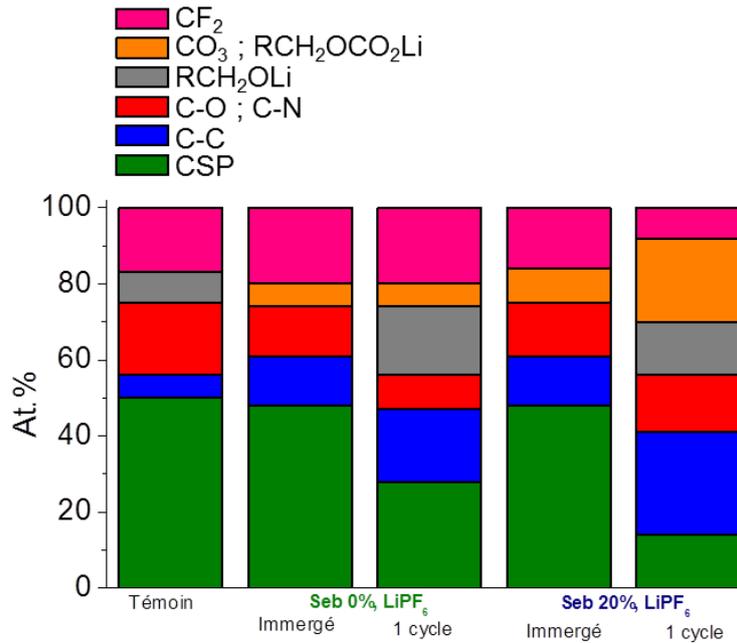


Figure 5-12 : Composition en composés carbonés de la surface de LiCoPO₄ sur électrode témoin, immergée 3 jours ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à 0,1 mV/s entre 3,0 V et 6,0 V dans différents électrolytes.

Quelle que soit l'électrode, il a été montré que la couche de dégradation possède des éléments constitués d'azote lorsque le sébaconitrile est utilisé. La présence de liaisons azote autres que la liaison C-N (issue du sébaconitrile) sur LiCoPO₄ montre que le sébaconitrile se dégrade lui aussi, mais que cette dégradation est principalement due à l'effet du potentiel. En effet, comme on peut le constater sur la Figure 5-13, la surface du matériau LiCoPO₄ cyclé jusqu'à 6 V présente plus de produits issus de la dégradation du sébaconitrile que LiCoO₂ cyclé jusqu'à 4,2 V. Ceci se retrouve également dans les spectres généraux obtenus pour LiCoO₂ et LiCoPO₄ lors de l'étude de l'influence du temps avec l'absence de contribution N 1s lorsque l'électrode est seulement mise au contact de l'électrolyte.

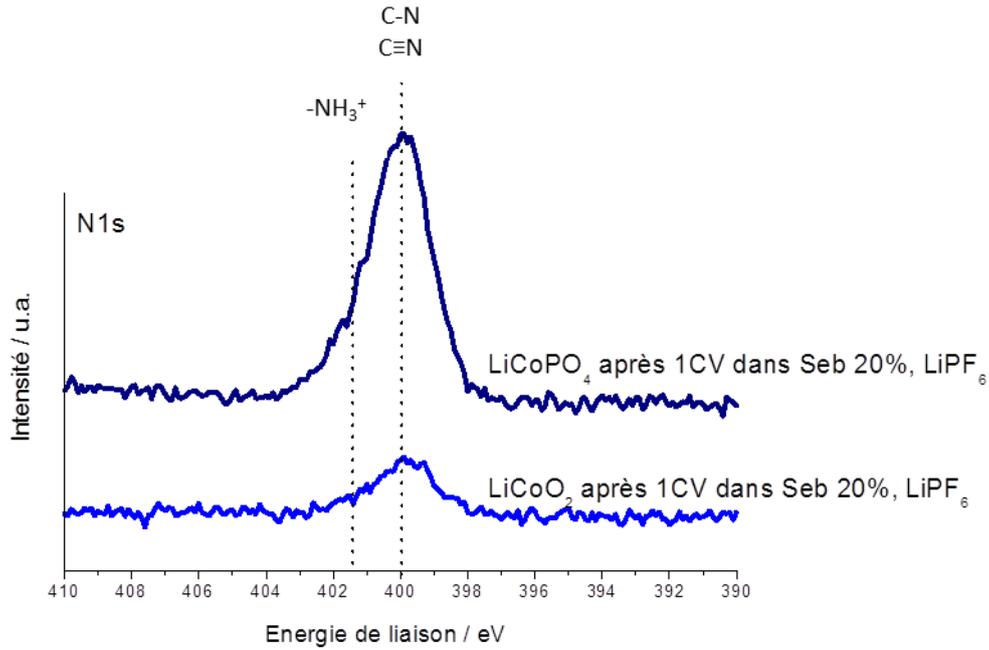
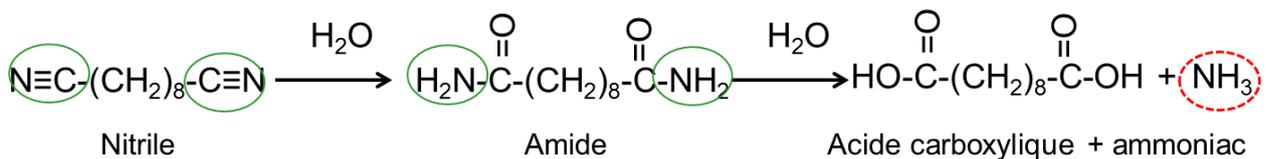


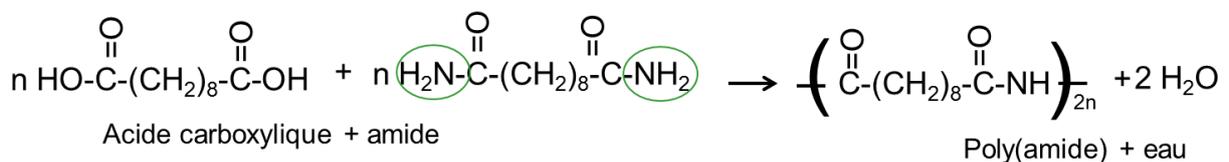
Figure 5-13 : Spectres de N 1s obtenu par XPS après un cycle de voltampérométrie cyclique dans Seb 20%, LiPF₆ (—) sur LiCoO₂ ; (—) sur LiCoPO₄.

L'analyse plus poussée du spectre d'azote N 1s sur LiCoPO₄ révèle la présence de produits probablement issus de la décomposition du sébaconitrile -NH₃⁺ et C-N [54].

La présence de composés NH₂ à la même énergie de liaison que C-N et C≡N peut s'expliquer par l'hydrolyse des fonctions nitriles du sébaconitrile permettant l'obtention d'un amide qui, hydrolysé, peut conduire à la formation d'un acide carboxylique et d'ammoniac selon les réactions suivantes :



Par ailleurs, la présence conjointe d'un amide et d'un acide carboxylique pourrait conduire à la formation d'un polyamide selon la réaction suivante :



6. Conclusions

L'influence du sébaconitrile comme cosolvant a été étudiée dans les électrolytes formulés à partir du mélange EC:DMC dans lequel est dissous soit LiPF_6 , soit LiBF_4 . Les résultats ont montré que ce cosolvant permettait, sur carbone vitreux, d'élargir la fenêtre de stabilité électrochimique à de plus hauts potentiels. Cet élargissement s'explique ici par une augmentation de la viscosité de l'électrolyte avec l'augmentation de la concentration en sébaconitrile accompagnée d'une plus faible conductivité ionique. Ainsi, le système est rendu plus résistif, ce qui conduit à un courant plus faible. Par ailleurs, il a été constaté que la substitution du sel LiPF_6 par LiBF_4 n'a aucun effet sur la tenue en potentiel sur électrode inerte bien que la conductivité ionique soit plus faible avec LiBF_4 . Enfin, bien que le sébaconitrile permette d'augmenter le potentiel d'oxydation de l'électrolyte formulé, il sera nécessaire par la suite d'ajouter d'autres cosolvants ou de modifier les cosolvants carbonates afin de diminuer la viscosité du milieu pour augmenter la conductivité ionique de l'électrolyte.

Des caractérisations ont été réalisées par voltampérométrie cyclique sur matériau d'électrode positive électroactif (LiCoO_2 ou LiCoPO_4) dans leur domaine de fonctionnement, entre 3,0 V et 4,2 V pour LiCoO_2 et entre 3,0 V et 5,3 V pour LiCoPO_4 . Les résultats ont montré que le sébaconitrile est utilisable dans un système lithium-ion, et que le processus d'insertion/désinsertion du lithium dans la maille du matériau est réalisable. Dans le cas de l'électrode LiCoO_2 (4 V), on a pu constater que la présence du sébaconitrile ralentit les cinétiques de réaction du système, ce qui conduit à un pic de désinsertion décalé vers un plus haut potentiel lors de la charge ainsi qu'à une efficacité d'insertion/désinsertion plus faible. Ceci s'explique par la modification de la surface de LiCoO_2 lorsque le matériau est mis en contact avec un électrolyte constitué par un mélange de carbonates avec la présence de LiPF_6 . En effet, comme cela a été montré par spectroscopie d'impédance électrochimique et par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), une nouvelle interface est créée au cours du cycle et est constituée de produits de dégradation de l'électrolyte suite à des mécanismes d'oxydo-réduction qui sont activés lorsque le matériau est laissé au contact de l'électrolyte.

L'analyse du système constitué du matériau LiCoPO_4 cyclé jusqu'à 6,0 V montre que les mêmes produits de dégradation de l'électrolyte se forment à la surface de l'électrode. Comme cela est montré dans l'étude de l'effet du temps d'exposition, on remarque que, dans le cas du matériau LiCoPO_4 , la formation d'une nouvelle interface est un processus provoqué par l'augmentation de potentiel et non plus un processus chimique comme cela a été montré lorsque l'électrode est laissée au contact de l'électrolyte durant trois jours. La dégradation s'effectue ici à partir de 5,3 V pour l'électrolyte classique. Dans le cas de l'utilisation du sébaconitrile, le comportement vis-à-vis de l'oxydation est amélioré quand la concentration en sébaconitrile augmente. La formation d'une nouvelle interface issue de la décomposition des solvants de l'électrolyte à la surface de LiCoPO_4

est responsable ici de la perte d'efficacité dans les mécanismes d'insertion/désinsertion du lithium. La substitution de LiPF_6 par LiBF_4 a été étudiée. Bien que l'oxydation des solvants carbonates puisse conduire à la formation de gaz (CO_2 , O_2 , ...), seul le signal du mélange Seb 50%, LiBF_4 est impacté en laissant apparaître un signal bruité au cours de la première charge à partir de 5,3 V. Cela montre que ce mélange n'est pas capable de dissoudre convenablement les gaz formés au cours de la dégradation des solvants, ce qui peut conduire lors de la première charge à des problèmes de sécurité.

Les mesures réalisées par XPS montrent, quelle que soit l'électrode (LiCoO_2 ou LiCoPO_4) et les conditions de cyclage, que le matériau n'est pas modifié (pics Co 2p, CSP et $-\text{CF}_2-$). Une légère atténuation des pics caractéristiques de ces matériaux et la formation de nouveaux composés ont démontré la présence d'une fine couche de passivation à la surface de l'électrode. Cette formation de couche avait déjà été observée sur d'autres électrodes [28-32]. Sa faible épaisseur marque un contraste avec ce qui est déjà connu sur l'électrode négative dont la formation d'une couche dense de passivation à sa surface (SEI de plus de 10 nm) est due à la réduction de l'électrolyte au premier cycle. Il a déjà été démontré que la formation de cette SEI permettait de prévenir de la réduction de l'électrolyte aux cycles suivants et ainsi d'améliorer les performances du système.

Contrairement à la SEI formée sur l'électrode négative, la nouvelle interface qui se forme sur l'électrode positive est appelée interface perméable solide (SPI) et a des propriétés différentes [55, 56]. Ici, l'interface formée peut limiter les performances de la cellule au cours des cycles en consommant l'électrolyte au fur et à mesure. Ce phénomène se confirme ici lorsque l'on analyse les voltampérométries cycliques obtenues sur LiCoO_2 et LiCoPO_4 , où la quantité de charge correspondant à l'oxydation est supérieure à celle associée à la réduction ce qui implique qu'une réaction autre que les échanges de lithium au sein du matériau a lieu dans le système (dégradation, voire oxydation de l'électrolyte). Bien que l'interface soit différente en fonction de la teneur en sébaconitrile et du matériau étudié, la perte d'efficacité dans les échanges de lithium est plus importante dans le cas du matériau LiCoPO_4 .

Si cette nouvelle interface est bien contrôlée, elle pourrait s'avérer être un atout majeur dans la protection de l'électrode positive au cours des cycles comme l'est la SEI sur l'électrode négative. Le sébaconitrile a été utilisé comme additif dans des électrolytes car il conduit à la protection du système en température grâce à la formation d'une couche à la surface de l'électrode [2]. Il a été montré ici que cette couche se forme également à température ambiante à la surface des électrodes. Bien que la réinsertion soit freinée par la formation de cette couche de passivation, les électrolytes formulés avec du sébaconitrile et contenant LiPF_6 sont des mélanges adaptés pour caractériser des électrodes positives à haut potentiel tout en prenant en compte un aspect sécurité.

Références

- [1] M. Nagahama ; N. Hasegawa ; S. Okada. J. Electrochem. Soc. 157 (6) (2010) A748.
- [2] D.-M. Kim, J.-M. Yoon, Y.-J. Kim, B. Cho, J.-Y. Jeong, D.-J. Jeong, J.-S. Bae, Additives for lithium-secondary battery. Brevet EP 1 766 717 B1. 31-03-2010.
- [3] J.-M. Tarascon, D. Guyomard, New electrolytes stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon Li-ion cells, Solid State Ionics 69 (1994) 293.
- [4] X. Cui, H. Zhang, S. Li, Y. Zhao, L. Mao, W. Zhao, Y. Li, X. Ye, Electrochemical performances of a novel high-voltage electrolyte based upon sulfolane and γ -butyrolactone, J. Power Sources 240 (2013) 476.
- [5] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, CHem. Rev. 104 (2004) 4303.
- [6] D. M. Seo, O. Borodin, S.-D. Han, P. D. Boyle, W. A. Henderson, Electrolyte solvation and ionic association - II. Acetonitrile-lithium salt mixtures: highly dissociated salts, J. Electrochem. Soc. 159 (9) (2012) A1489.
- [7] K. Nakamura, H. Hirano, D. Nishioka, S. Endou, K. Itsuki, Y. Michihiro, T. Moriga, N. Kuwata, J. Kawamura, Ionic diffusion and structural changes in lithium compounds, Solid State Ionics 180 (2009) 621.
- [8] J. W. Fergus, Recent developments in cathode materials for lithium-ion batteries, J. Power Sources 195 (2010) 939.
- [9] L. Li, R. Chen, F. Sun, F. Wu, J. Liu, Preparation of LiCoO films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process, Hydrometallurgy 108 (2011) 220.
- [10] I. Uchida, H. Sato, Preparation of binder-free, thin film LiCoO_2 and its electrochemical responses in a propylene carbonate solution, J. Electrochem. Soc. 142 (9) (1995) L139.
- [11] E.I. Santiago, A.V.C. Andrade, C.O. Paiva-Santos, L.O.S. Bulhoes, Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis, Solid State Ionics 158 (2003) 91.
- [12] M. Antaya, K. Cearns, J.S. Preston, J.N. Reimers, J.R. Dahn, In situ growth of layered, spinel, and rock-salt LiCoO_2 by laser ablation deposition, J. Appl. Phys. 76(1994) 2799.
- [13] I. Geoffroy, A. Chagnes, B. Carre, D. Lemordant, P. Biensan, S. Herreyre, Electrolytic characteristics of asymmetric alkyl carbonates solvents for lithium batteries, J. Power Sources 112 (2002) 191
- [14] E. Barsoukov, J.H. Kim, D.H. Kim, K.S. Hwang, C.O. Yoon, H. Lee, Parametric analysis using impedance spectroscopy: relationship between material properties and battery performance, J. New Mat. Electrochem. Systems 3 (2000) 301.
- [15] E. Barsoukov, Impedance spectroscopy –Theory, experiment, and applications, E. Barsoukov, J.R. Macdonald Eds., U.S.A. (2005) 444.

- [16] N.V. Kosova, V.V. Kaichev, V.I. Bukhtiyarov, D.G. Kellerman, E.T. Devyatkina, T. Larina, Electronic state of cobalt and oxygen ions in stoichiometric and nonstoichiometric $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ before and after delithiation according to XPS and DRS, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 669.
- [17] J.C. Dupin, D. Gonbeau, H. Benqilou-Moudden, Ph. Vinatier, A. Levasseur, XPS analysis of new lithium cobalt oxide thin-films before and after lithium deintercalation, *Thin Solid Films* 384 (2001) 23.
- [18] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin–Elmer, Eden Praire, 1979.
- [19] R. Alcántara, G. F. Ortiz, P. Lavela, J. L. Tirado, W. Jaegermann, A. Thißen, Rotor blade grinding and re-annealing of LiCoO_2 : SEM, XPS, EIS and electrochemical study, *J. Electroanal. Chem.* 584 (2005) 147.
- [20] S. Dapoz, N. Betz, M.-J. Guittet, A. Le Moel, *Nucl. Instruments Methods in Phys. Res. Sec. B* 105, (1995) 120.
- [21] R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan, D. Gonbeau, Surface film formation on electrodes in a LiCoO_2 /graphite cell : a step by step XPS study, *J. Power Sources* 174 (2007) 462.
- [22] H. Bryngelsson, M. Stjernthal, T. Gustafsson, K. Erdström, How dynamic is the SEI ?, *J. Power Sources* 174 (2007) 970.
- [23] M. Herstedt, A.M. Andersson, H. Rensmo, H. Siegbahn, K. Edstrom, Characterisation of the SEI formed on natural graphite in PC-based electrolytes, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4939.
- [24] A. Benayad, H. Martinez, A. Gies, B. Pecquenard, A. Levasseur, D. Gonbeau, XPS investigations achieved on the first cycle of V_2O_5 thin films used in lithium microbatteries, *J. Electron. Spectrosc.* 150 (2006) 1.
- [25] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixtures, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3809.
- [26] J. Światowska, V. Lair, C. Pereira-Nabais G. Cote, P. Marcus, A. Chagnes, XPS, XRD and SEM characterization of a thin ceria layer deposited onto graphite electrode for application in lithium-ion batteries, *App. Surf. Sci.* 257 (2011) 9110– 9119.
- [27] G.R. Zhuang, K. Wang, Y. Chen, P.N. Ross Jr., Study of the reactions of Li with tetrahydrofuran and propylene carbonate by photoemission spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 3041.
- [28] J. Swiatowska-Mrowiecka, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, P. Marcus, XPS study of Li ion intercalation in V_2O_5 thin films prepared by thermal oxidation of vanadium metal, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5644.
- [29] J. Światowska-Mrowiecka, S. de Diesbach, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, E. Briand, I. Vickridge, P. Marcus, Li-ion intercalation in thermal oxide thin films of MoO_3 as studied by XPS, RBS, and NRA, *J. Phys. Chem. C* 112 (29) (2008) 11050.

- [30] R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, XPS identification of the organic and inorganic components of the electrode/electrolyte interface formed on a metallic cathode, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A689.
- [31] R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, 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, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10999.
- [32] L. Castro, R. Dedryvère, J.-B. Ledeuil, J. Bréger, C. Tessier, D. Gonbeau, Aging mechanisms of $\text{LiFePO}_4//$ graphite cells studied by XPS: redox reaction and electrode/electrolyte interfaces, *J. Electrochem. Soc.* 159 (4) (2012) A357.
- [33] I.C. Jang, H.H. Lim, S.B. Lee, K. Karthikeyan, V. Aravindan, K.S. Kang, W.S. Yoon, W.I. Cho, Y.S. Lee, Preparation of LiCoPO_4 and LiFePO_4 coated LiCoPO_4 materials with improved battery performance, *J. Alloys Compd.* 497 (2010) 321.
- [34] N.N. Bramnik, K.G. Bramnik, T.Buhmester, C. Baetz, H. Ehrenberg, H. Fuess, Electrochemical and structural study of LiCoPO_4 -based electrodes, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 558.
- [35] T. N. L. Doan, I. Taniguchi, Preparation of LiCoPO_4/C nanocomposite cathode of lithium batteries with high rate performance, *J. Power Sources* 196 (2011) 5679.
- [36] S. Theil, M. Fleischhammer, P. Axmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, Experimental investigations on the electrochemical and thermal behavior of LiCoPO_4 -based cathode, *J. Power Sources* 222 (2013) 72.
- [37] H.H. Li, J. Jin, J.P. Wei, Z. Zhou, J. Yan, Fast synthesis of core-shell LiCoPO_4/C nanocomposite via microwave heating and its electrochemical Li intercalation performances, *Electrochem. Comm.* 11 (2009) 95.
- [38] E. Markevich, R. Sharabi, H. Gottlieb, V. Borgel, K. Fridman, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M.A. Schmidt, N. Schall, C. Bruenig, Reasons for capacity fading of LiCoPO_4 cathodes in LiPF_6 containing electrolyte solutions, *Electrochem. Comm.* 15 (2012) 22.
- [39] S.M.G. Yang, V. Aravindan, W.I. Cho, D.R. Chang, H.S. Kim, Y.S. Lee, Realizing the performance of LiCoPO_4 cathodes by Fe substitution with off-stoichiometry, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1013.
- [40] L. Hu, Z. Zhang, K. Amine, Electrochemical investigation of carbonate-based electrolytes for high-voltage lithium-ion cells, *J. Power Sources* 236 (2013) 175.
- [41] H. Duncan, N. Salem, Y. Abu-Lebdeh, Electrolyte formulations based on dinitrile solvents for high voltage Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 160 (6) (2013) A838.
- [42] L. Dimesso, G. Cherkashinin, C. Spanheimer, W. Jaegermann, Preparation and characterization of carbon foams- LiCoPO_4 composites, *J. Alloys Compd.* 516 (2012) 119.
- [43] L. Tan, Z. Luo, H. Liu, Y. Yu, Synthesis of novel high-voltage cathode material LiCoPO_4 via rheological phase method, *J. Alloys Compd.* 502 (2010) 407.
- [44] A.M. Andersson, K. Edstrom, Chemical composition and morphology of the elevated temperature SEI on graphite, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1100.

-
- [45] M. Herstedt, D.P. Abraham, J.B. Kerr, K. Edstrom, X-ray photoelectron spectroscopy of negative electrodes from high-power lithium-ion cells showing various levels of power fade, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 5097.
- [46] T. Eriksson, A.M. Andersson, A.G. Bishop, C. Gejke, T. Gustafsson, J.O. Thomas, Surface analysis of LiMn_2O_4 electrodes in carbonate-based electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A69.
- [47] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database*, 1992.
- [48] R. Sharabi, E. Markevich, V. Borgel, G. Salitra, G. Gershinsky, D. Aurbach, G. Semrau, M.A. Schmidt, N. Schall, C. Stinner, Raman study of structural stability of LiCoPO_4 cathodes in LiPF_6 containing electrolytes, *J. Power Sources* 203 (2012) 109.
- [49] Z. Wang, X. Huang, L. Chen, Performance improvement of surface-modified LiCoO_2 cathode materials – An infrared absorption and X-ray photoelectron spectroscopic investigation, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2) (2003) A199.
- [50] Z. Wang, X. Huang, L. Chen, Characterization of spontaneous reactions of LiCoO_2 with electrolyte solvent for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 151 (10) (2004) A1641.
- [51] D. Aurbach, Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries, *J. Power Sources* 89 (2000) 206.
- [52] D. Takamatsu, Y. Koyama, Y. Orikasa, S. Mori, T. Nakatsutsumi, T. Hirano, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, First in situ observation of the LiCoO_2 electrode/electrolyte interface by total-reflection X-ray absorption spectroscopy, *Angw. Chem.* 124 (2012) 11765.
- [53] M. Moshkovich, M. Cojocar, H.E. Gottlieb, D. Aurbach, The study of the anodic stability of alkyl carbonate solutions by in situ FTIR spectroscopy, EQCM, NMR and MS, *J. Electroanal. Chem.* 497 (2001) 84.
- [54] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of organic polymers* (1992).
- [55] A. Chagnes, J. Swiatowska, *Lithium Ion Batteries - New Developments INTECH*, in: I. Belharouak (Ed.), *Electrolyte and solid-electrolyte interphase layer in lithium-ion batteries*, 2012, pp. 145–172
- [56] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 147 (2005) 269

Chapitre 4 – Etude de la dégradation de l'électrolyte : Cas de la gamma-butyrolactone (GBL)

Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'effet de la gamma-butyrolactone (GBL) sur la tenue en potentiel de l'électrolyte. La GBL est d'abord étudiée en tant que seul solvant constitutif de l'électrolyte, puis en tant que cosolvant du carbonate de diméthyle (DMC). Des mesures de conductivité sont réalisées pour déterminer la quantité de sel à dissoudre, puis la fenêtre de stabilité électrochimique est évaluée sur carbone vitreux. Enfin, les différents électrolytes sont confrontés aux matières actives (LiCoO_2 et LiCoPO_4). Pour évaluer le système électrolyte/électrode, des mesures électrochimiques par voltampérométrie cyclique, des analyses de vieillissement par spectroscopie d'impédance électrochimique et des caractérisations de surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ont été réalisées.

Chapitre 4 – Etude de la dégradation de l'électrolyte : cas de la gamma-butyrolactone (GBL)

1. Introduction

L'étude d'un électrolyte stable à haut potentiel d'oxydation est proposée en considérant les fonctions des solvants mis en jeu dans sa formulation. Dans les électrolytes dits classiques comme 1 M LiPF₆/EC:DMC 1:1, des mélanges d'au moins deux carbonates sont utilisés, ce qui conduit à la présence de six atomes d'oxygène au sein des molécules. Comme cela a déjà été montré par ailleurs *via* l'analyse des orbitales frontières, les fonctions nitrile C≡N et carbonate –CO₃ sont de bons candidats pour parvenir à atteindre de hauts potentiels d'oxydation [1]. Le passage d'une fonction à l'autre s'effectue en diminuant le nombre d'atomes d'oxygène présents dans les molécules de solvant. Ainsi, le choix d'un solvant lactone (deux atomes d'oxygène) à la place d'un solvant carbonate (trois atomes d'oxygène) permettrait d'augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte. On note dans la littérature que l'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO ainsi que l'énergie totale associée à la gamma-butyrolactone (GBL, , |E_{HOMO}| = 0,27959 Ha) sont plus favorables à la tenue en oxydation que celles associées aux carbonates comme le carbonate de diméthyle (DMC, , |E_{HOMO}| = 0,29984 Ha) [2]. C'est pourquoi la GBL sera utilisée ici en solvant seul en substitution des carbonates pour, d'une part, réduire la quantité d'oxygène présente dans l'électrolyte et, d'autre part, augmenter l'énergie de l'orbitale moléculaire.

Dans un premier temps, la bonne compatibilité de la GBL avec l'électrode dite bas potentiel représentée pour LiCoO₂ a été vérifiée par voltampérométrie cyclique en substituant le carbonate d'éthylène (EC, ) présent dans l'électrolyte classique par la GBL, donnant ainsi l'électrolyte 1 M LiPF₆/GBL:DMC 1:1 (Figure 1-1). On constate que l'on retrouve la même courbe que dans le cas du système classique qui sera étudié plus loin, avec trois pics d'oxydation et trois pics de réduction caractéristiques du matériau.

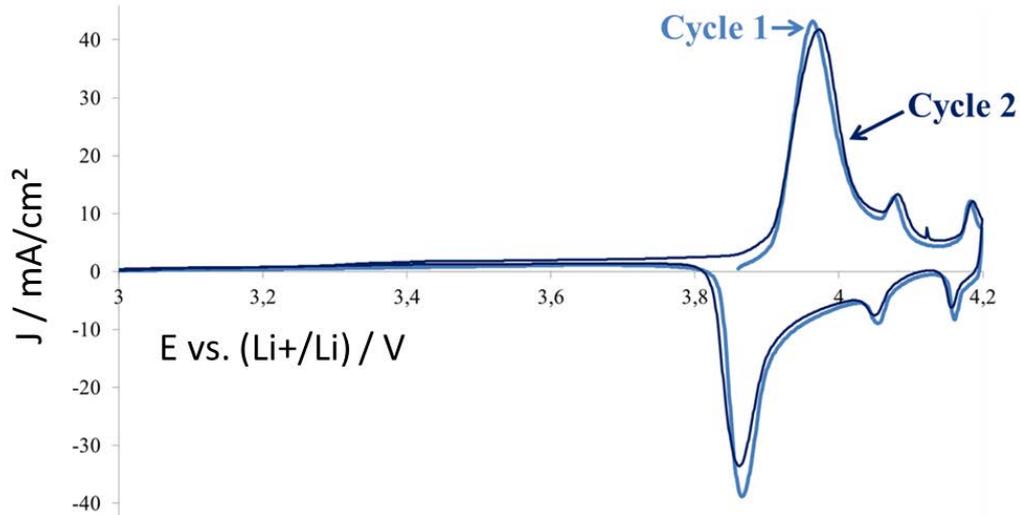


Figure 1-1 : Voltampérométrie cyclique à 10 $\mu\text{V/s}$ sur LiCoO_2 dans 1 M $\text{LiPF}_6/\text{GBL}:\text{DMC}$ entre 3,0 V et 4,2 V.

La bonne compatibilité électrolyte/électrode étant vérifiée ici, une démarche de caractérisation systématique d'électrolytes à base de GBL est donc entreprise. En premier lieu, une caractérisation de GBL seul (sans carbonates) dans laquelle est dissous LiPF_6 ou LiBF_4 est réalisée pour déterminer sa conductivité ionique et sa fenêtre de stabilité électrochimique sur carbone vitreux - matériau inerte électrochimiquement. Puis, lorsque la fenêtre de stabilité est jugée satisfaisante, les électrolytes sont ensuite confrontés à des matériaux actifs. Dans un premier temps les caractérisations sont faites avec LiCoO_2 comme électrode « bas potentiel » puis LiCoPO_4 comme « haut potentiel ». Pour cela, la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la caractérisation de surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (5. Analyses de surface) et, dans une moindre mesure, le cyclage galvanostatique (Annexe) sont mis à contribution.

Par ailleurs, nous avons constaté que l'électrolyte contenant LiPF_6 dissous dans la gamma-butyrolactone évoluait dans le temps lors de son stockage en boîte à gants. Cette évolution chimique est alors étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (voir 4. Evolution temporelle des électrolytes à base de lactone).

2. Caractérisations préalables des électrolytes

2.1. Mesures de conductivité ionique

Dans cette étude, la gamma-butyrolactone est utilisée en tant que solvant seul pour étudier l'influence de cette molécule sur la stabilité électrochimique sans oublier pour autant que la formulation d'électrolytes passe par une synergie des propriétés comme cela a déjà été évoqué par Xu *et al.* [3]. Au préalable, une mesure de conductivité ionique est réalisée à 25 °C en faisant varier de 0,1 M à 2 M la quantité de sel (LiPF_6 ou LiBF_4) dans l'électrolyte afin de déterminer la concentration optimale en sel à dissoudre dans la solution (Figure 2-1). On peut constater que la courbe de conductivité ionique présente un maximum correspondant à la concentration optimale en sel. Ce point permet de délimiter le graphe en deux régions classiques. Ici la première région est celle où la conductivité ionique augmente avec la concentration (de la concentration la plus faible à la concentration optimale - zone 1) et la seconde celle où la conductivité ionique diminue avec la concentration en sel dissous (de la concentration optimale à la concentration maximale - zone 2). On définit la zone 1 comme la zone de dissociation des ions et la zone 2 comme la zone de formation de paires d'ions [4]. Quel que soit le sel, le maximum de conductivité est atteint pour une concentration de 1,1 M correspondant à une conductivité ionique de 9,4 mS/cm pour LiPF_6 et de 7,8 mS/cm pour LiBF_4 . La plus basse conductivité entraînée par la présence de LiBF_4 dans la gamma-butyrolactone est due au fait que ce sel se dissocie moins que LiPF_6 dans un même solvant.

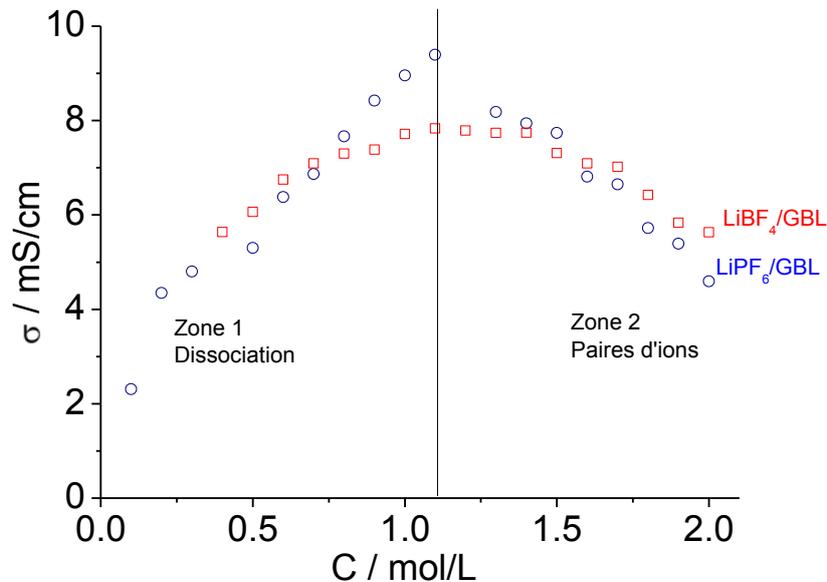


Figure 2-1 : Evolution de la conductivité ionique des électrolytes à base de GBL mesurée à 26 °C en fonction de la quantité de sel dissous. (○) LiPF_6 ; (□) LiBF_4 .

La gamma-butyrolactone conduit certes à une conductivité ionique plus faible que celle observée dans le cas du mélange de référence 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (13 mS/cm) mais reste tout à fait acceptable dans le cadre de l'étude. Par ailleurs, l'ensemble de l'étude cherche à améliorer l'électrolyte classique. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec 1 M de sel dissous pour ne comparer que l'influence des solvants (carbonates vs. lactones) vis-à-vis de la stabilité électrochimique.

2.2. Fenêtre de stabilité électrochimique sur carbone vitreux

Le choix des électrolytes étant fixé à l'utilisation des sels LiPF_6 ou LiBF_4 dissous à 1 M dans le(s) solvant(s), la fenêtre de stabilité électrochimique sur carbone vitreux a été déterminée le jour même de la formulation des électrolytes suivants, en comparaison avec l'électrolyte classique 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (Figure 2-2) :

- 1 M LiPF_6 (ou LiBF_4)/GBL ;
- 1 M LiPF_6 (ou LiBF_4)/DMC:GBL 1:1 (wt.%).

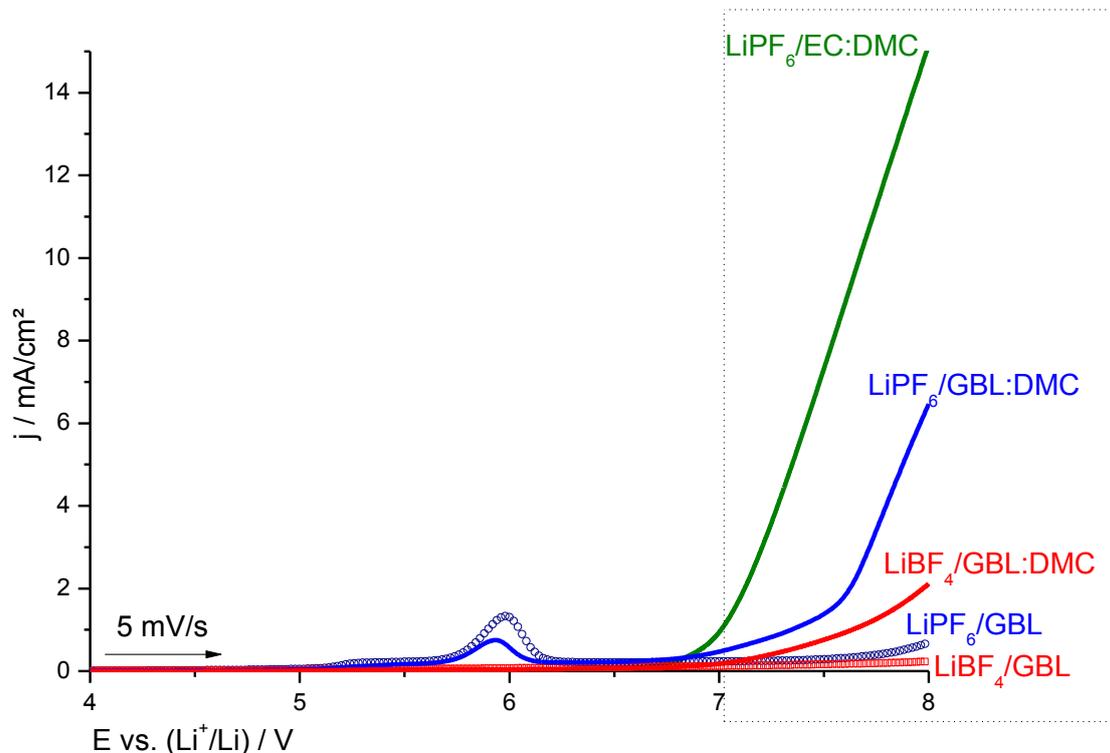
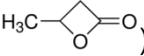


Figure 2-2 : Détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes étudiés par voltampérométrie cyclique entre 3 V et 8 V à 5 mV/s sur carbone vitreux.

Dans le cas de la lactone utilisée comme cosolvant, le carbonate de diméthyle a été choisi pour comparer l'influence de l'absence d'un atome d'oxygène dans le cycle du carbonate d'éthylène sur la tenue en potentiel de l'électrolyte. De manière générale, on constate que les électrolytes contenant la GBL présentent une meilleure stabilité électrochimique en oxydation que l'électrolyte classique, ce qui se traduit par un domaine élargi en potentiel, matérialisé par un rectangle sur la Figure 2-2. Le comportement observé dans cette zone de potentiel peut être lié au fait que l'électrolyte est plus résistif que l'électrolyte classique, comme cela a été observé lors de la mesure de conductivité ionique, ou à une meilleure stabilité de la molécule de solvant.

Seuls les voltampérogrammes du premier balayage aller des électrolytes 1 M LiPF₆/GBL et 1 M LiPF₆/GBL:DMC présentent un phénomène d'oxydation qui débute à 5,2 V suivi d'un pic à 5,9 V. Comme cela n'est pas observé avec LiBF₄ ou lorsque la lactone est absente du mélange, on peut supposer que la présence du sel LiPF₆ favorise la formation de nouvelles espèces. D'autres études sur la bêta-butyrolactone (BBL, ) ont été réalisées, car cette lactone présente la même formule brute que GBL. L'ajout du sel LiPF₆ a conduit au cours des premières heures à une prise en masse du mélange ainsi qu'à une polymérisation de la lactone en poly(lactone) favorisée par le sel [5]. Ainsi, bien que la molécule soit différente, la polymérisation rapide de cette lactone en poly(lactone) sous l'action du sel permettrait d'expliquer la présence du pic d'oxydation observé sur le voltampérogramme.

Toutefois, lorsque l'on compare les différents électrolytes à base de lactone en fixant le sel (1 M LiPF₆/GBL avec 1 M LiPF₆/GBL:DMC ou 1 M LiBF₄/GBL avec 1 M LiBF₄/GBL:DMC), on constate que la présence des carbonates abaisse le potentiel d'oxydation de l'électrolyte. Une hypothèse plausible est que la lactone stabiliserait les carbonates en repoussant leur potentiel de dégradation. On peut également noter que le sel LiBF₄ dissous dans la lactone seule conduit à une meilleure stabilité électrochimique des électrolytes considérés.

La détermination du potentiel d'oxydation de l'électrolyte est arbitrairement choisie en fixant la densité de courant associée à 1 mA/cm². Les valeurs sont reportées ci-dessous (Tableau 2-1).

Ainsi, la stabilité des électrolytes en oxydation suit l'ordre : 1 M LiBF₄/GBL > 1 M LiPF₆/GBL > 1 M LiBF₄/GBL:DMC > 1 M LiPF₆/GBL:DMC > 1 M LiPF₆/EC:DMC. Rappelons ici que la GBL contient deux atomes d'oxygène, que le mélange GBL:DMC en contient cinq et enfin EC:DMC en comporte six. On a déjà remarqué plus haut que le sel LiBF₄ est plus stable que LiPF₆, mais on constate également que les électrolytes contenant le moins d'atomes d'oxygène sont les plus stables vis-à-vis de l'oxydation, ce qui confirme l'hypothèse initiale selon laquelle la réduction du nombre d'oxygène du milieu permet d'obtenir de meilleures performances en potentiel.

Tableau 2-1 : Potentiels d'oxydation des électrolytes contenant GBL mesurés à 1 mA/cm² par voltampérométrie sur carbone vitreux.

| Electrolyte | Potentiel d'oxydation à 1 mA/cm² (V) |
|----------------------------|--|
| LiPF ₆ /EC:DMC | 6,9 |
| LiPF ₆ /GBL:DMC | 7,3 |
| LiBF ₄ /GBL:DMC | 7,6 |
| LiPF ₆ /GBL | > 8,0 |
| LiBF ₄ /GBL | > 8,0 |

Ces électrolytes étant plus stables sur carbone vitreux que l'électrolyte classique, ils sont maintenant confrontés aux électrodes électro-actives « bas potentiel » LiCoO₂ puis « haut potentiel » LiCoPO₄. Tout d'abord le cas GBL comme solvant seul est étudié puis celui de GBL comme cosolvant du DMC est abordé.

3. Comportement électrochimique de la GBL sur matériaux électroactifs

Pour s'affranchir du liant présent dans les électrodes conventionnelles, le matériau (MA) est d'abord testé sous forme de poudre mélangée avec le noir de carbone (CSP) comme percolateur de charge selon le ratio massique MA:CSP 80:20.

3.1. Cas de l'électrode « bas potentiel » LiCoO_2

Les électrolytes 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC:DMC}$, 1 M LiPF_6/GBL et 1 M LiBF_4/GBL sont caractérisés par voltampérométrie cyclique entre 3 V et 4,2 V à $10 \mu\text{V/s}$ sur LiCoO_2 (Figure 3-1).

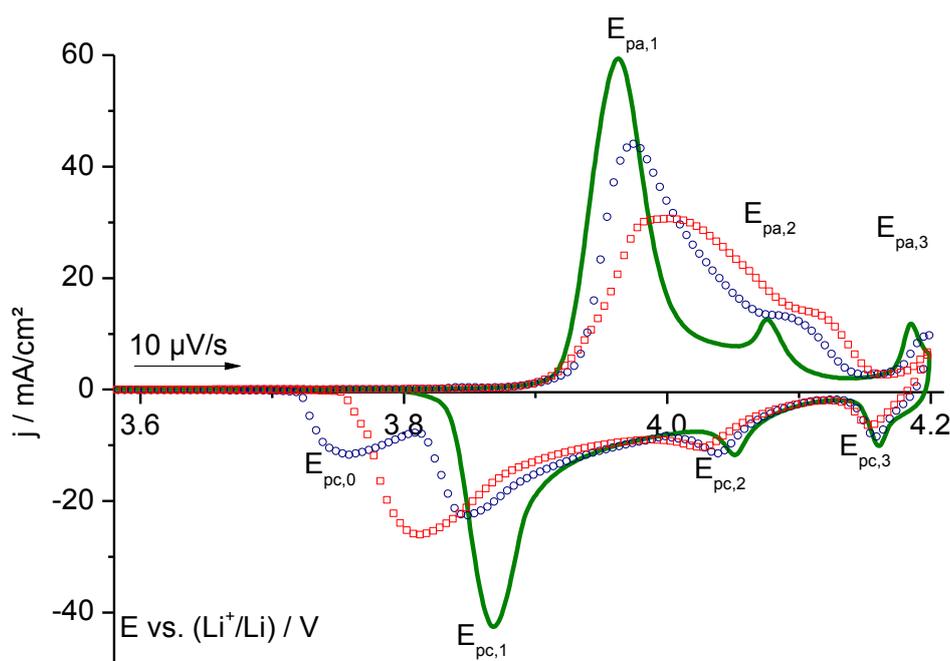


Figure 3-1 : 1^{er} cycle obtenu par voltampérométrie cyclique à $10 \mu\text{V/s}$ sur LiCoO_2 poudre dans (—) 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC:DMC}$, (○) 1 M LiPF_6/GBL et (□) 1 M LiBF_4/GBL entre 3 V et 4,2 V vs. Li^+/Li .

Au premier cycle, le système classique constitué de l'électrolyte 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC:DMC}$ présente trois pics anodiques lors de la charge ($E_{pa,1} = (3,96 \pm 0,01) \text{ V}$, $E_{pa,2} = (4,07 \pm 0,01) \text{ V}$ et $E_{pa,3} = (4,18 \pm 0,01) \text{ V}$) et trois pics cathodiques lors de la décharge ($E_{pc,1} = (3,87 \pm 0,01) \text{ V}$, $E_{pc,2} = (4,05 \pm 0,01) \text{ V}$ et $E_{pc,3} = (4,15 \pm 0,01) \text{ V}$). Les pics $E_{pa,1}$ et $E_{pc,1}$ sont respectivement associés à la déinsertion lors de la charge et à la réinsertion du lithium dans la maille de LiCoO_2 lors de la décharge selon : $\text{LiCoO}_2 = \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^-$. Les pics $E_{pa,2}$, $E_{pa,3}$, $E_{pc,2}$, $E_{pc,3}$ sont quant à eux associés à des transformations de phase d'ordre et de désordre au sein de la maille cristalline du matériau [6, 7]. Ces pics sont liés à la nature du matériau plus qu'à son caractère de stockage électrochimique.

Tableau 3-1 : Evolution au premier cycle de l'écart ΔE_p entre les pics anodique $E_{pa,1}$ et cathodique $E_{pc,1}$ en fonction de l'électrolyte.

| Electrolyte | $E_{pa,1}$ (V) | $E_{pc,1}$ (V) | ΔE_p (V) |
|-------------------------------|----------------|----------------|------------------|
| 1 M LiPF ₆ /EC:DMC | 3,96 | 3,87 | 0,09 |
| 1 M LiPF ₆ /GBL | 3,97 | 3,85 | 0,12 |
| 1 M LiBF ₄ /GBL | 4,03 | 3,79 | 0,24 |

Dans le cas du système LiPF₆/GBL, on note que la substitution des carbonates par la lactone conduit à une allure différente du voltampérogramme. On observe une légère modification de la cinétique des réactions d'oxydo-réduction au sein du matériau comme le montre l'écart entre les pics d'oxydation et de réduction (Tableau 3-1). On peut aussi noter la formation d'un nouveau pic cathodique $E_{pc,0}$ à plus bas potentiel (3,76 V). Différentes hypothèses, liées à la dégradation de l'électrolyte, peuvent être avancées pour expliquer la présence de ce pic :

- la mise en contact prolongée du matériau avec l'électrolyte pourrait conduire à la formation de nouvelles espèces se réduisant à ce potentiel ;
- l'action du sel LiPF₆ sur le solvant GBL pourrait former des produits de dégradation au cours du temps comme cela sera étudié par la suite.

Par ailleurs, lors des analyses sur carbone vitreux, un pic d'oxydation apparaît à 5,9 V. Sur le matériau actif LiCoO₂, les réactions d'électrocatalyse peuvent conduire aux mêmes phénomènes à plus bas potentiel. On note également que le pic $E_{pa,1}$ associé à la désinsertion des ions lithium est plus large avec 1 M LiPF₆/GBL qu'avec 1 M LiPF₆/EC :DMC. L'ensemble de ces éléments laisse donc penser que le pic $E_{pa,1}$ de l'électrolyte 1 M LiPF₆/GBL n'est pas seulement lié à la désinsertion du lithium mais à l'oxydation d'autres espèces issues d'une réaction entre LiPF₆ avec GBL qui, lors de la décharge, conduisent à des phénomènes de réduction.

L'intégration sous les pics $E_{pa,1}$ et $E_{pc,1}$ permet d'obtenir la quantité de lithium échangée au sein de la maille de matériau LiCoO₂ pour l'ensemble des systèmes (Figure 3-2) ainsi que le taux de réversibilité, la capacité en charge et en décharge (Tableau 3-2).

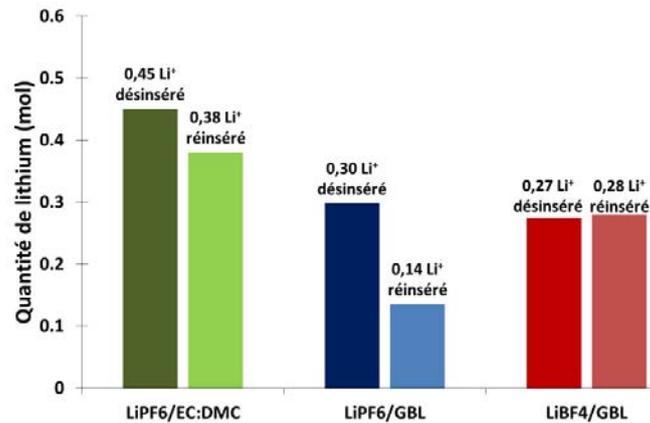


Figure 3-2 : Evaluation au premier cycle de la quantité de lithium désinséré lors de la charge et réinséré lors de la décharge par maille de LiCoO₂ en fonction de l'électrolyte.

On constate que les quantités de lithium échangées sont plus faibles avec la lactone que dans le cas du système classique, comme cela sera discuté par la suite. Par ailleurs, bien que les taux de lithium échangés soient les plus faibles, on constate un meilleur taux de réversibilité lorsque le sel LiBF₄ est dissous dans la GBL. Ceci peut s'expliquer par une aire d'intégration cathodique plus large que pour les autres électrolytes.

Tableau 3-2 : Evaluation de la capacité lors de la charge et de la décharge au premier cycle et du taux de réversibilité associé à chaque système.

| Electrolyte | Q _{charge} (mAh/g) | Q _{décharge} (mAh/g) | Réversibilité |
|---------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------|
| LiPF ₆ /EC:DMC | 123 | 104 | 93 % |
| LiPF ₆ /GBL | 82 | 39 | 84 % |
| LiBF ₄ /GBL | 74 | 77 | 100 % |

Tout comme cela a été développé dans le chapitre précédent (Chapitre 3), les résultats ont été analysés en comparant l'évolution de la charge en fonction de l'électrolyte. L'évolution de charge Q_{Li+} du pic associé aux échanges de lithium au sein de la maille de LiCoO₂ (E_{pa,1} et E_{pc,1}) est calculée en intégrant l'aire sous ces pics puis le résultat obtenu est normalisé avec la valeur obtenue dans le cas de l'électrolyte classique 1 M LiPF₆/EC :DMC.

Contrairement au cas du sébaconitrile, la fenêtre d'évaluation pour l'intégration des pics a été difficile à paramétrer car le pic $E_{pa,1}$ associé au processus de désinsertion des ions lithium est plus large dans le cas de la GBL que dans l'électrolyte classique. Ainsi, bien que ce pic puisse contenir l'information liée aux échanges de lithium, on ne peut pas exclure que d'autres phénomènes puissent également être mis en jeu. C'est pourquoi, comme pour le sébaconitrile, la charge massique sous le pic anodique a été évaluée entre $(3,90 \pm 0,01)$ V et $(4,06 \pm 0,01)$ V et celle sous le pic cathodique entre $(4,00 \pm 0,01)$ V et $(3,75 \pm 0,01)$ V pour prendre en compte l'élargissement du pic cathodique avec LiBF_4/GBL et la formation du pic $E_{pc,0}$ avec $1 \text{ M LiPF}_6/\text{GBL}$. La ligne de base a été ajustée pour suivre l'évolution du voltampérogramme.

L'évaluation de la capacité résiduelle Q_{capa} a été calculée en intégrant l'aire sous la courbe anodique et cathodique délimitée par l'axe des abscisses comme ligne de base afin d'obtenir la charge totale Q_{Total} . La capacité résiduelle Q_{capa} est alors obtenue en soustrayant la charge associée aux échanges de lithium Q_{Li^+} à la charge totale Q_{Total} ($Q_{\text{capa}} = Q_{\text{Total}} - Q_{\text{Li}^+}$). Afin de comparer les électrolytes entre eux, la valeur obtenue est normalisée en la divisant par la charge anodique de l'électrolyte classique $Q_{\text{capa},0\%}$ en admettant que les pics associés aux transitions de phase sont liés à des propriétés intrinsèques du matériau, donc indépendantes de l'électrolyte.

Cette dégradation de l'électrolyte $1 \text{ M LiPF}_6/\text{GBL}$ pourrait alors être responsable de la perte d'efficacité au cours des cycles, de l'augmentation des effets capacitifs présents dans le voltampérogramme et de la perte de réversibilité lors du premier cycle (Figure 3-3). En effet, bien que la quantité de lithium désinsérée lors de la première charge soit du même ordre que dans le système classique $1 \text{ M LiPF}_6/\text{EC:DMC}$, on note une perte d'efficacité d'échange de lithium de près de 50 % entre la charge et la décharge et une augmentation des effets capacitifs de 35 %.

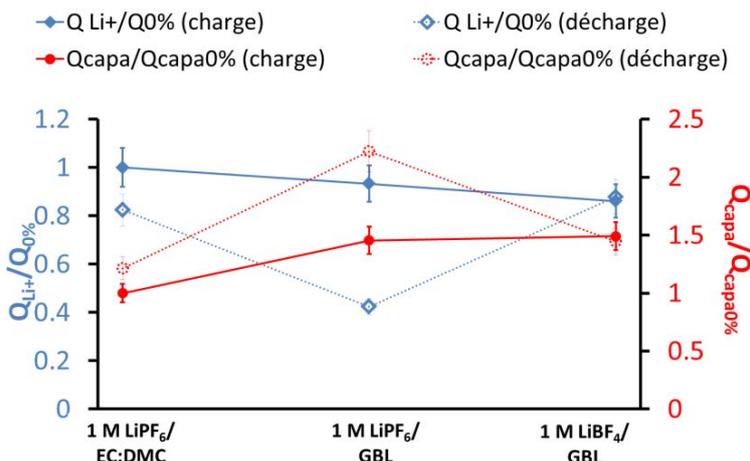


Figure 3-3 : Evolution en fonction de l'électrolyte de la capacité associée aux échanges de lithium Q_{Li^+} au sein de la maille de $LiCoO_2$ et des effets capacitifs Q_{capa} au cours de la charge et de la décharge.

La substitution du sel $LiPF_6$ par $LiBF_4$ dissous dans la GBL montre que l'utilisation de $LiBF_4$ ralentit les cinétiques associées aux réactions d'insertion/désinsertion du lithium au sein du matériau (Tableau 3-1). Ceci se traduit par un décalage à un potentiel plus élevé du pic anodique et à un potentiel plus faible du pic cathodique. Le ralentissement des cinétiques des réactions d'insertion/désinsertion du système peut être due à une modification de l'interface entre la surface de l'électrode et l'électrolyte qui ralentirait la diffusion des ions lithium. On constate également que le pic $E_{pa,1}$ pour ce système est moins intense mais plus large qu'avec $LiPF_6$, ce qui se traduit par la même quantité de lithium échangée au cours de la première charge. La diminution de la densité de courant associée à ce pic peut s'expliquer par la moins bonne conductivité de l'électrolyte 1 M $LiBF_4/GBL$ par rapport à l'électrolyte 1 M $LiPF_6/GBL$. Mais, contrairement à $LiPF_6$, la réinsertion de lithium est ici quasi réversible (Figure 3-3). Cela peut être attribué à une meilleure stabilité de l'électrolyte 1 M $LiBF_4/GBL$ sur $LiCoO_2$ comme l'avaient montré les résultats précédemment obtenus sur carbone vitreux.

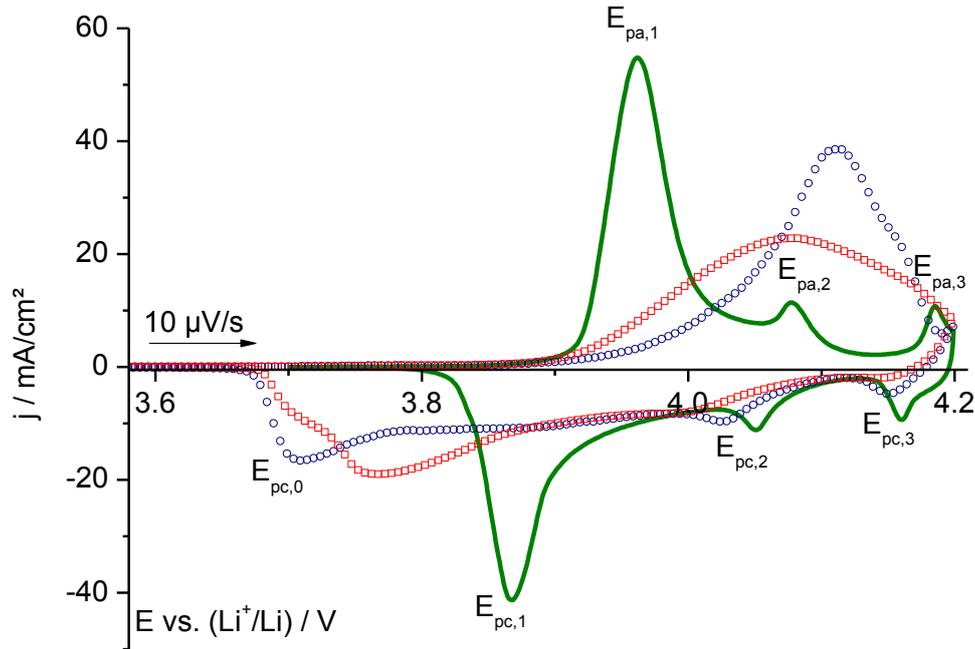


Figure 3-4 : 2^{ème} cycle obtenu par voltampérométrie cyclique à 10 $\mu\text{V/s}$ sur LiCoO_2 poudre dans (—) 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC:DMC}$, (○) 1 M LiPF_6/GBL et (□) 1 M LiBF_4/GBL entre 3 V et 4,2 V vs. Li^+/Li .

L'étude du second cycle (Figure 3-4) montre, au cours de la décharge, un seul pic anodique élargi autour de 4,1 V pour les électrolytes avec la gamma-butyrolactone et la conservation des pics cathodiques $E_{pc,2}$ et $E_{pc,3}$ associés aux transformations de phase du matériau. Dans le cas de l'électrolyte 1 M LiPF_6/GBL , la disparition des seuls pics $E_{pa,1}$ et $E_{pc,1}$ peut s'interpréter comme une perte de l'activité électrochimique associée aux échanges de lithium dans la maille de LiCoO_2 tout en conservant les transformations de phase du matériau ayant lieu à partir de 4,1 V. De plus, on note que ce pic anodique présente une densité de courant plus importante que celles des pics associés aux transformations de phases du matériau ($j_{pa,2}$ et $j_{pa,3}$). Ceci revient à dire qu'une dégradation de l'électrolyte s'ajoute à ces transformations de phases. Parallèlement, la courbe cathodique montre la disparition du pic associé à l'insertion du lithium ($E_{pc,1}$) et la présence d'un pic cathodique ($E_{pc,0}$) probablement dû à la dégradation de l'électrolyte sans action de l'électrode, mais cette hypothèse doit encore être confirmée. De même, la présence d'un pic cathodique $E_{pc,0}$ à 3,75 V pour LiBF_4/GBL indique une dégradation de l'électrolyte au cours du temps lorsqu'il est en contact avec LiCoO_2 , comme cela sera confirmé plus loin (4.2. Evolution au cours du temps de l'impédance du système électrode|électrolyte|électrode).

Les mesures réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique sur LiCoO_2 dans les trois électrolytes, avant (Figure 3-5) et après (Figure 3-6) un cycle effectué par voltampérométrie cyclique sont présentées ci-dessous. Ceci a été mis en œuvre afin d'élucider la disparition des pics

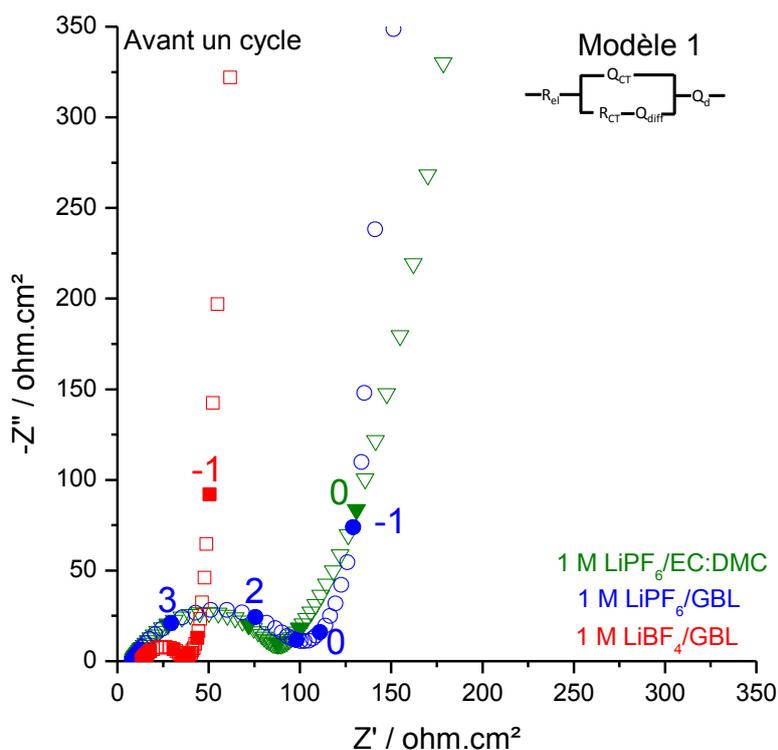
$E_{pa,1}$ et $E_{pc,1}$ au second cycle. Chacune des figures est constituée d'une représentation de Nyquist, où le logarithme des fréquences est reporté en certains points, et d'une représentation de Bode associée.

À l'état initial, les systèmes ont été modélisés à l'aide du modèle 1 qui est un circuit de Randles modifié où R_{el} représente la résistance de l'électrolyte, R_{CT} la résistance de transfert de charge, Q_{CT} la capacité de double couche de type CPE associée au transfert de charge, Q_{diff} la CPE représentant la diffusion des espèces adsorbées à l'état solide tout en prenant en compte la rugosité de la surface et les effets liés à la géométrie, et Q_d la CPE associée aux phénomènes de diffusion relevés à basse fréquence. Avant un cycle, l'électrolyte classique 1 M $LiPF_6/EC:DMC$ et 1 M $LiPF_6/GBL$ présentent le même comportement. Ils possèdent une résistance R_{el} du même ordre de grandeur ($\sim 9 \text{ ohm.cm}^2$) tandis que l'électrolyte 1 M $LiBF_4/GBL$ possède une résistance légèrement plus élevée (13 ohm.cm^2), comme cela est attendu d'après les mesures de conductivité. De la même manière, leur résistance associée au transfert de charge est du même ordre de grandeur (95 ohm.cm^2 pour 1 M $LiPF_6/EC:DMC$ et 91 ohm.cm^2 pour 1 M $LiPF_6/GBL$) alors qu'en comparaison l'électrolyte 1 M $LiBF_4/GBL$ semble favoriser ces mêmes phénomènes ($R_{CT} \sim 23 \text{ ohm.cm}^2$). Cette plus faible résistance pourrait alors expliquer la quasi réversibilité des échanges de lithium au sein de la maille comme cela a été présenté sur la Figure 3-3.

Après un cycle, seul le système classique contenant l'électrolyte 1 M $LiPF_6/EC:DMC$ a été interprété à l'aide du circuit équivalent appelé modèle 1 alors que le modèle 2 a été utilisé pour les électrolytes 1 M $LiPF_6/GBL$ et 1 M $LiBF_4/GBL$ (voir Figure 3-6). Le digramme de Nyquist de l'électrolyte 1 M $LiPF_6/GBL$ présente un large arc qui, dans le diagramme de Bode représentant la phase, se retrouve sous la forme d'un pic entre 10^6 et 10^1 Hz. La largeur du pic, la forme ellipsoïdale de l'arc associé dans le diagramme de Nyquist et la présence d'une nouvelle interface à la surface de l'électrode (voir 5. Analyses de surface) conduit à prendre en compte la présence d'une nouvelle contribution. C'est pourquoi le modèle 2 est employé ici. Ce modèle fait intervenir un nouvel élément de circuit et prend en compte la formation d'une nouvelle interface à la surface de l'électrode positive de résistance R_i . Dans ce système, on note que la résistance de l'électrolyte n'est pas modifiée, la résistance de transfert de charge R_{CT} augmente légèrement (108 ohm.cm^2) et celle associée à la nouvelle interface est évaluée à $R_i = 453 \text{ ohm.cm}^2$. Cette nouvelle résistance peut alors expliquer l'absence d'échange de lithium au cours du second cycle (Figure 3-4).

Dans le cas de l'électrolyte 1 M $LiBF_4/GBL$, on note dans le diagramme de Nyquist un premier arc de cercle à haute fréquence attribué à la formation d'une couche isolante à la surface de l'électrode ($R_i = 54 \text{ ohm.cm}^2$) puis un arc de cercle lié aux transferts de charge ($R_{CT} = 150 \text{ ohm.cm}^2$) [12]. Ces nouvelles valeurs de résistance obtenues après un cycle peuvent également expliquer l'allure du voltampérogramme obtenu pour le second cycle.

a)



b)

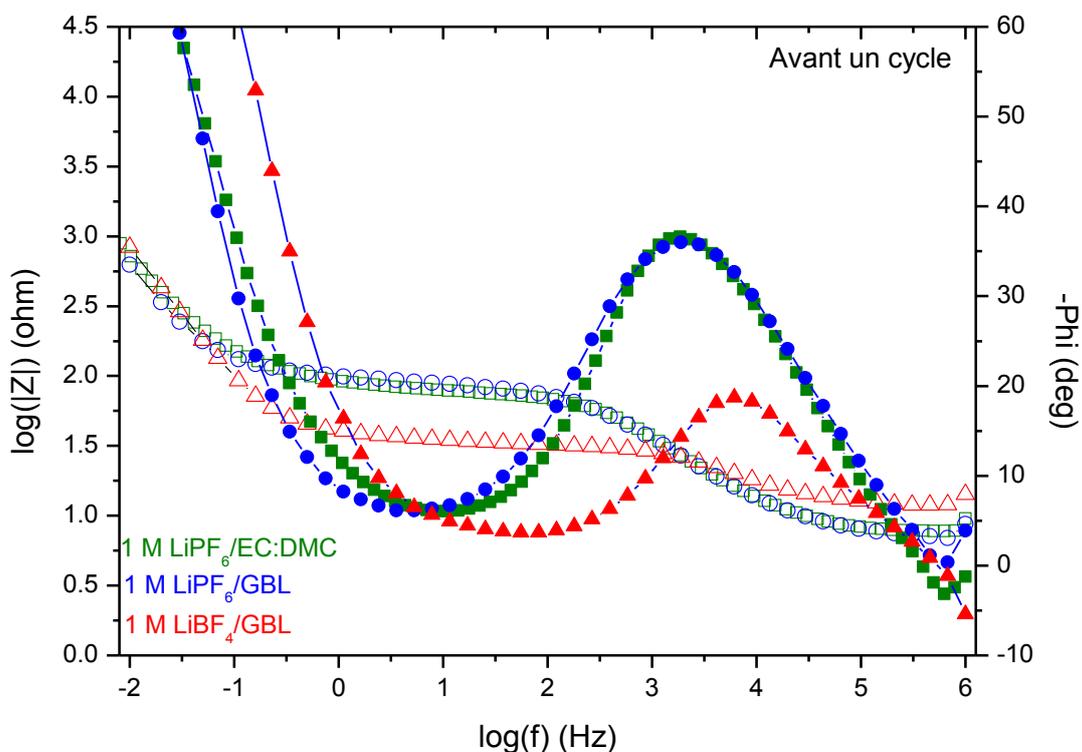
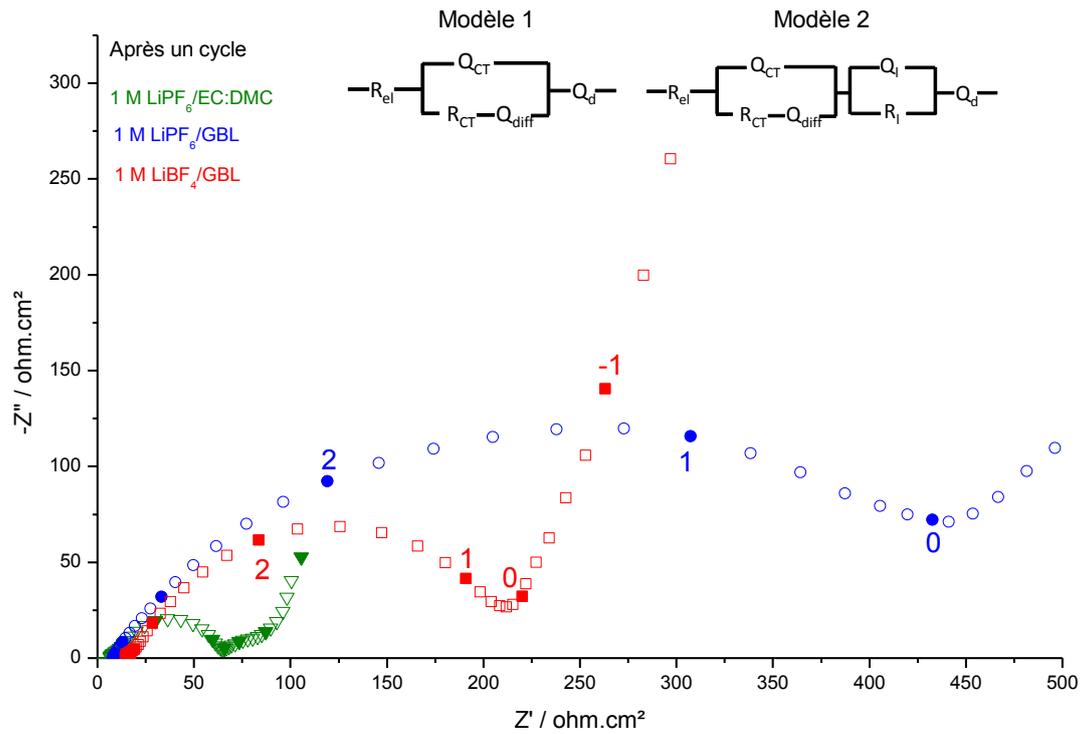


Figure 3-5 : Spectroscopie d'impédance électrochimique sur LiCoO_2 à l'état initial à l'OCV dans différents électrolytes. a) diagramme de Nyquist ; b) diagramme de Bode obtenus pour le système (creux : évolution du module ; plein : évolution de la phase). $V_a=5$ mV.

a)



b)

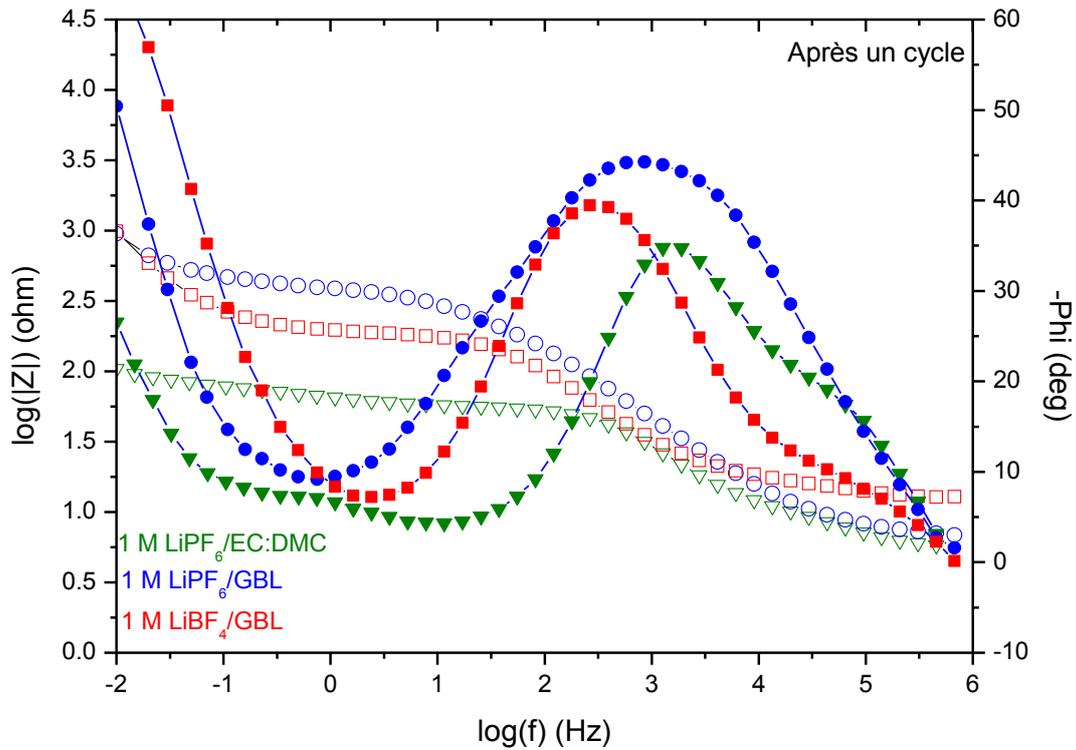


Figure 3-6 : Spectroscopie d'impédance électrochimique à l'OCV sur LiCoO₂ après un cycle dans différents électrolytes. a) diagramme de Nyquist ; b) diagramme de Bode obtenus pour le système (creux : évolution du module ; plein : évolution de la phase). V_a=5 mV.

3.2. Cas de l'électrode « haut potentiel » LiCoPO_4

Les mélanges électrolytiques sont à présent évalués par voltampérométrie cyclique à 0,1 mV/s sur le matériau d'électrode positive LiCoPO_4 entre 3 V et 6 V (Figure 3-7). Le voltampérogramme obtenu avec l'électrolyte classique 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ présente un pic $E_{\text{pa},1}$ à 5,0 V précédé d'un épaulement à 4,9 V et un pic cathodique principal $E_{\text{pc},1}$ situé à 4,6 V, associés respectivement à la désinsertion et à l'insertion du lithium au sein de la maille du matériau [8]. La présence des deux pics très proches en potentiel dans la partie anodique de la courbe est pour le moment interprétée dans la littérature comme étant caractéristique d'un mécanisme de désinsertion en deux étapes du lithium [9-11] et non comme étant une réaction parasite.

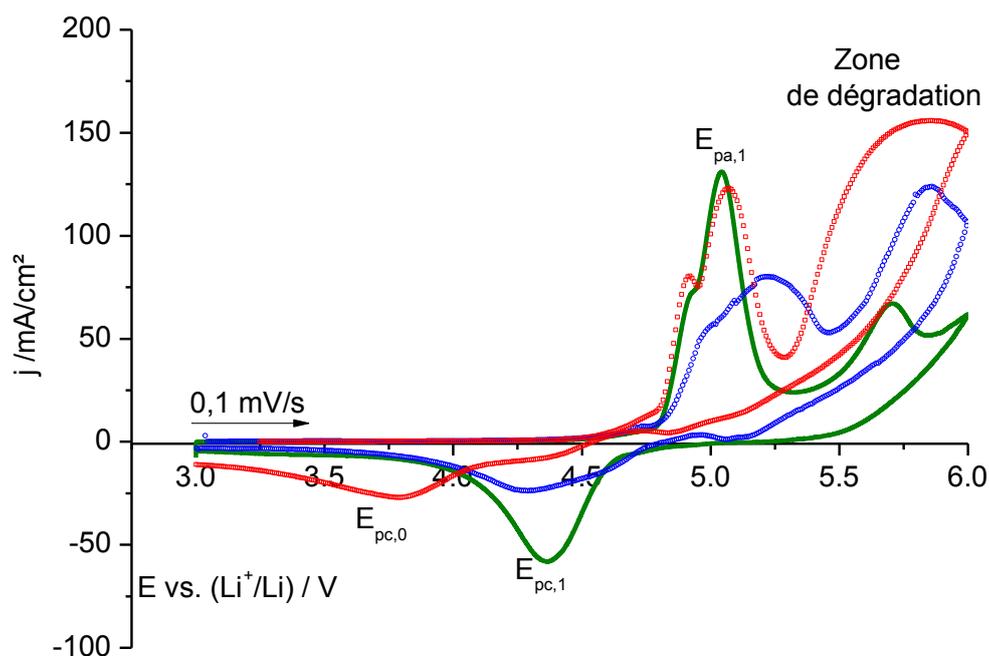


Figure 3-7 : 1^{er} cycle obtenu par voltampérométrie cyclique sur LiCoPO_4 dans (—) 1 M LiPF_6 dissous dans EC:DMC, (○) 1 M LiPF_6/GBL et (□) 1 M LiBF_4/GBL . Vitesse de balayage: 0,1 mV/s. $E_{\text{max}} = 6,0$ V.

Dans le cas de l'électrolyte classique 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$, la densité de courant ne revient pas à 0 mA/cm² à l'issue du pic $E_{\text{pa},1}$, ce qui montre la présence d'effets capacitifs dans le système. De plus, on note une augmentation de la densité de courant à 5,4 V au cours de la première charge qui traduit une dégradation de l'électrolyte. Contrairement à ce qui a été observé sur carbone vitreux, l'analyse du premier cycle sur matériau d'électrode montre ici que la lactone est mieux stabilisée en potentiel avec LiPF_6 qu'avec LiBF_4 . En effet, on constate que la dégradation de l'électrolyte, traduite par une augmentation de la densité de courant, se produit à plus haut potentiel (5,40 V) avec 1 M LiPF_6/GBL qu'avec 1 M LiBF_4/GBL (5,25 V). Toutefois, on note que le pic de désinsertion des ions lithium est décalé à plus haut potentiel et est plus large avec 1 M LiPF_6/GBL (5,25 V) qu'avec 1 M

LiBF₄/GBL ou 1 M LiPF₆/EC:DMC. A l'inverse, le pic de réinsertion des ions lithium est moins intense et moins large avec 1 M LiBF₄/GBL qu'avec 1 M LiPF₆/GBL. Bien que le pic de désinsertion $E_{pa,1}$ soit comparable à celui obtenu avec 1 M LiPF₆/EC:DMC, le système contenant l'électrolyte 1 M LiBF₄/GBL présente également un nouveau pic cathodique $E_{pc,0}$ qui peut être lié soit aux phénomènes de réinsertion de lithium, soit plus probablement aux phénomènes de dégradation observés au cours de la première charge. De plus, on remarque que le pic de désinsertion des matériaux cyclés dans la GBL est décalé vers de plus bas potentiels par rapport au système de référence.

On note que la quantité de lithium désinsérée est inférieure à celle du système classique lorsque la GBL est utilisée (Figure 3-8). L'électrolyte 1 M LiPF₆/GBL conduit au même taux de réversibilité que l'électrolyte classique. L'importance des effets capacitifs et la forte densité de courant associée à la dégradation de l'électrolyte 1 M LiPF₆/GBL montre que ce dernier est moins performant que l'électrolyte classique.

Lorsque le sel LiPF₆ est substitué par LiBF₄ pour obtenir l'électrolyte 1 M LiBF₄/GBL, on constate que le système obtenu conduit à une forte irréversibilité de réinsertion des ions lithium au sein de la maille de LiCoPO₄.

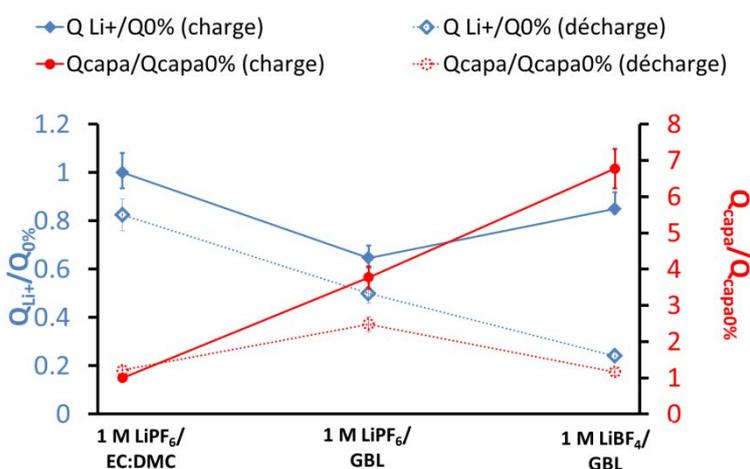


Figure 3-8 : Evolution en fonction de l'électrolyte de la capacité associée aux échanges de lithium Q_{Li^+} au sein de la maille de LiCoPO₄ et des effets capacitifs Q_{capa} au cours de la charge et de la décharge.

Comme le montre le voltampérogramme, une forte densité de courant est mesurée dans la partie dénommée « Zone de dégradation ». Ainsi, la dégradation de l'électrolyte conduit à la formation d'espèces à la surface de l'électrode qui empêchent la réinsertion des ions lithium lors de la décharge de la cellule. Comme la charge associée aux effets capacitifs est obtenue en retranchant la charge associée à la désinsertion des ions lithium de la charge anodique totale. Cette grandeur

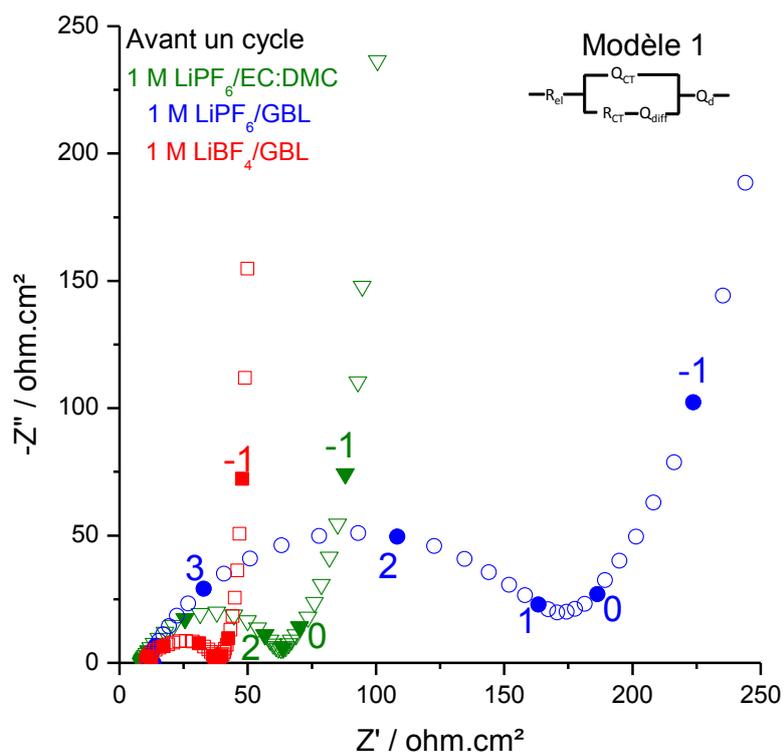
traduit la forte dégradation de l'électrolyte 1 M LiPBF₄/GBL. Mais ce calcul étant réalisé de la même manière pour tous les systèmes, on peut conclure que l'électrolyte 1 M LiBF₄/GBL conduit à un taux de dégradation de l'électrolyte plus important, rendant cet électrolyte moins performant avec LiCoPO₄. Notons ici que l'on retrouve la tendance obtenue avec le sébaconitrile, à savoir que le sel LiBF₄ présent dans l'électrolyte face à l'électrode LiCoPO₄ conduit à un plus fort taux de dégradation que LiPF₆ dans le même solvant.

L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée sur les trois systèmes avant (Figure 3-9) et après (Figure 3-10) un cycle de voltampérométrie. On rappelle ici que la résistance de l'électrolyte classique avant un cycle dans ce système est de l'ordre de 9 ohm.cm² et de 15 ohm.cm² après un cycle tandis que la résistance de transfert de charge R_{CT} est de 56 ohm.cm² avant un cycle et 41 ohm.cm² après un cycle.

Avant un cycle, l'électrolyte 1 M LiBF₄/GBL présente dans ce système une résistance légèrement inférieure (R_{ei} = 10 ohm.cm²) à l'électrolyte 1 M LiPF₆/GBL (R_{ei} = 11 ohm.cm²). Cette tendance pourrait peut-être s'expliquer par une différence de percolation dans ce nouveau système entre les deux électrolytes. Par ailleurs, pour l'électrolyte 1 M LiBF₄/GBL, le diagramme de Bode en phase montre un plateau au sommet du pic à haute fréquence situé entre 10^{3,5} Hz et 10^{4,5} Hz qui peut révéler une nouvelle contribution. Cette dernière provient de la mise en contact entre l'électrode et l'électrolyte, comme cela sera confirmé dans la partie 4.2. Evolution au cours du temps de l'impédance du système électrode|électrolyte|électrode. De plus, le diagramme de Nyquist présente deux arcs de cercle, dont celui situé à haute fréquence peut s'apparenter à la présence d'une couche isolante. C'est pourquoi ce système a été interprété à l'aide du Modèle 2 qui prend en compte une nouvelle contribution en plus du transfert de charge. Ainsi, la résistance associée au transfert de charge R_{CT} = 27 ohm.cm² et celle de la couche isolante est R_i = 10 ohm.cm². Pour l'électrolyte 1 M LiPF₆/GBL, le modèle 1 a été utilisé car le diagramme de Nyquist présente un arc de cercle (R_{CT} = 155 ohm.cm²) et la mise en contact électrode/électrolyte ne produit pas de nouvelle contribution.

Après un cycle, le pic du diagramme de phase de l'électrolyte 1M LiPF₆/GBL est inchangé mais l'arc de cercle du diagramme de Nyquist est plus large qu'avant un cycle et de forme elliptique. Les analyses de surface par XPS révèlent la présence d'une couche à la surface de l'électrode (R_i = 34 ohm.cm²), c'est pourquoi le modèle 2 a été utilisé ici. A cause de sa dégradation, la résistance de l'électrolyte augmente après un cycle (15 ohm.cm²), tout comme la résistance de transfert de charge (276 ohm.cm²). La même tendance est observée pour l'électrolyte 1 M LiBF₄/GBL qui se dégrade également (R_{ei} = 12 ohm.cm² ; R_{CT} = 401 ohm.cm² ; R_i = 21 ohm.cm²).

a)



b)

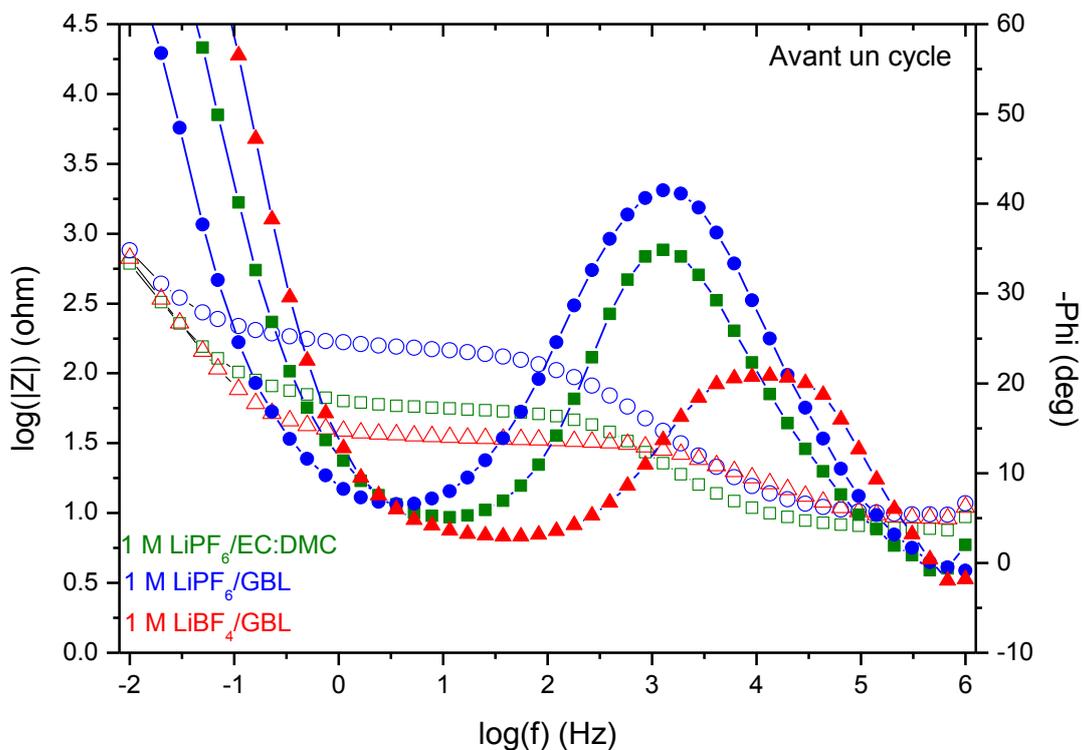
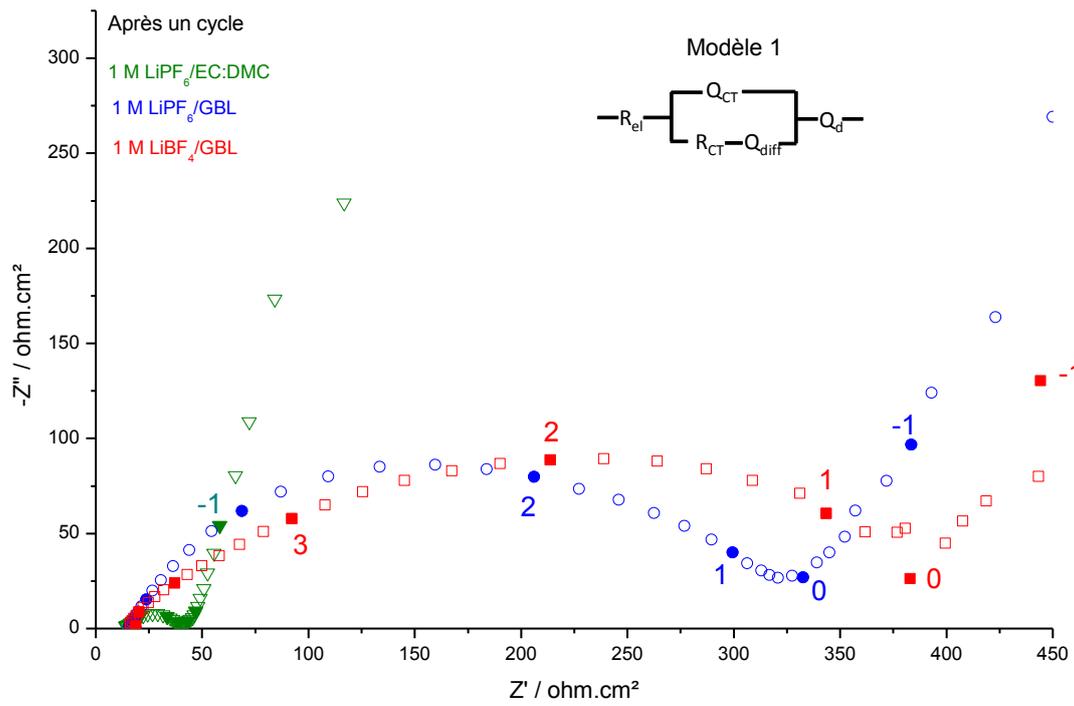


Figure 3-9 : Spectroscopie d'impédance électrochimique sur LiCoPO₄ à l'état initial à l'OCV dans différents électrolytes. a) diagramme de Nyquist ; b) diagramme de Bode obtenus pour le système (creux : évolution du module ; plein : évolution de la phase). $V_a=5 \text{ mV}$.

a)



b)

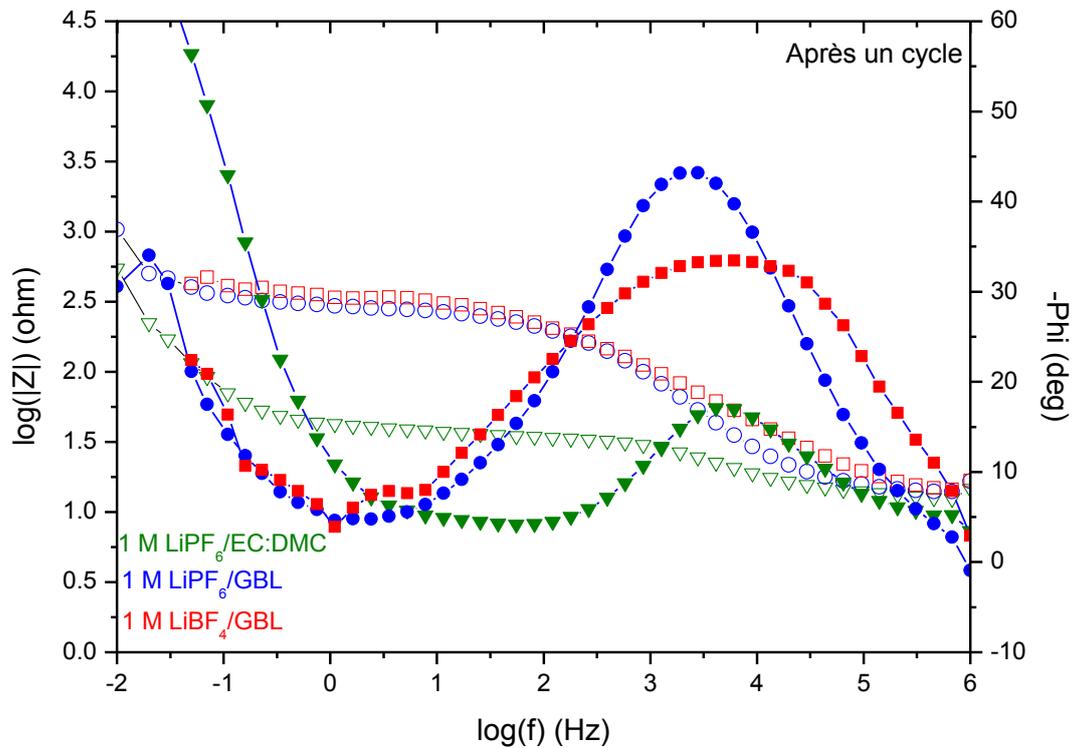


Figure 3-10 : Spectroscopie d'impédance électrochimique à l'OCV sur LiCoPO₄ après un cycle dans différents électrolytes. a) diagramme de Nyquist ; b) diagramme de Bode obtenus pour le système (creux : évolution du module ; plein : évolution de la phase). $V_a=5 \text{ mV}$.

4. Evolution temporelle des électrolytes à base de lactone

Les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique, aussi bien sur LiCoO_2 que sur LiCoPO_4 dans des électrolytes à base de lactone ont révélé que ce solvant conduisait à des phénomènes capacitifs plus importants que lors de l'utilisation de l'électrolyte classique, révélant l'existence possible d'une nouvelle interface entre l'électrode positive et l'électrolyte, issue de la dégradation de l'électrolyte. Si on observe attentivement les mesures réalisées sur LiCoO_2 , on note que le temps nécessaire pour effectuer un cycle est de l'ordre de trois jours. Or, le temps est un des paramètres essentiels à prendre en compte lors de l'étude des phénomènes de dégradation de l'électrolyte. Dans un premier paragraphe, nous analyserons l'importance du temps entre la formulation de l'électrolyte et son utilisation. Puis, dans un second paragraphe nous étudierons par spectroscopie d'impédance électrochimique l'évolution du système symétrique constitué soit de LiCoO_2 , soit de LiCoPO_4 avec les différents électrolytes abordés au cours du chapitre.

4.1. Analyse de l'effet du temps écoulé depuis la formulation d'un électrolyte

Lors de la préparation des électrolytes, il a été observé que le mélange LiPF_6/GBL change de couleur dès la première semaine de formulation alors qu'en comparaison LiBF_4/GBL semble stable. La Figure 4-1 présente des photographies de l'électrolyte 1 M LiPF_6/GBL le jour de sa préparation, après six jours et trente-cinq jours. On observe que cet électrolyte se colore en jaune au cours de la première semaine pour atteindre une couleur marron après un mois passé en boîte à gants. L'analyse au Karl-Fisher coulométrique réalisée sur l'électrolyte le jour de sa formulation a montré une teneur en eau de l'ordre de 50 ppm, qui n'évolue pas au cours du temps. Cette faible teneur en eau, proche de la teneur des électrolytes classiques, permet d'indiquer que l'eau n'est pas le principal responsable de la dégradation de cet électrolyte. Ainsi, bien que cet électrolyte soit plus stable que l'électrolyte classique à l'échelle d'une mesure sur carbone vitreux (15 minutes), on constate que le sel LiPF_6 réagit avec le solvant lactone conduisant donc à sa dégradation.

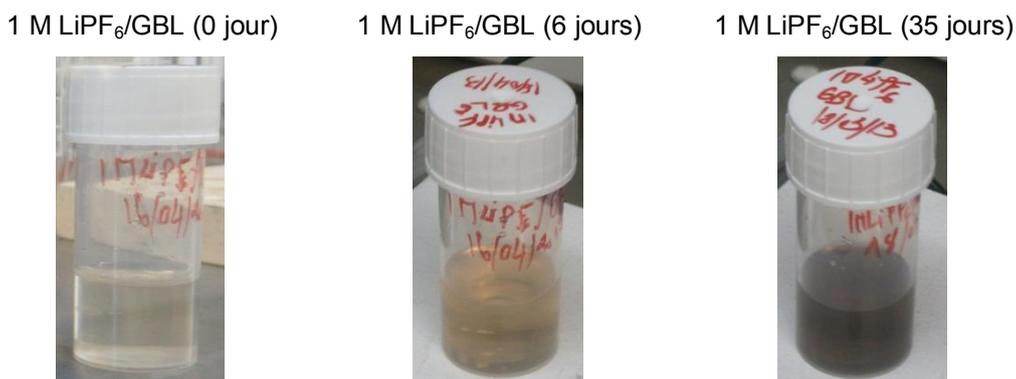


Figure 4-1 : Evolution de l'électrolyte 1 M LiPF₆/GBL en boîte à gants sous argon au cours du premier mois suivant sa préparation.

De la même manière, l'électrolyte 1 M LiBF₄/GBL est photographié (Figure 4-2) le jour de sa préparation et après deux mois de stockage en boîte à gants. L'analyse Karl-Fisher a également révélé une teneur en eau de l'ordre de 50 ppm dans cet électrolyte aussi bien le jour de sa préparation que soixante jours après et on constate ici que ce mélange semble stable au cours des deux premiers mois suivant sa préparation. Ainsi, lors de l'analyse par voltampérométrie cyclique sur LiCoO₂, le changement cinétique observé peut s'expliquer par la formation d'une nouvelle interface lorsque le matériau est présent dans le système étudié et non à la seule dégradation de l'électrolyte sous l'action du sel sur le solvant.

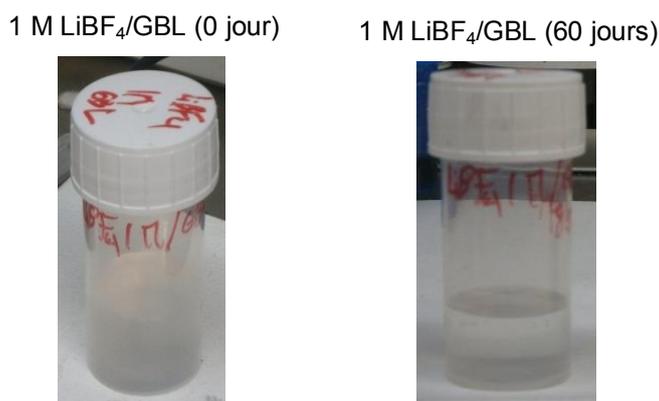


Figure 4-2 : Evolution de l'électrolyte 1 M LiBF₄/GBL en boîte à gants sous argon au cours des deux premiers mois suivant sa préparation.

Pour confirmer l'influence des matériaux sur la dégradation des électrolytes, l'analyse des systèmes a ensuite été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique en cellules Swagelok symétriques.

4.2. Evolution au cours du temps de l'impédance du système électrode|électrolyte|électrode

Les analyses temporelles par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées avec l'électrolyte classique 1 M LiPF₆/EC:DMC et les électrolytes à base de GBL 1 M LiPF₆/GBL et 1 M LiBF₄/GBL. Les matériaux d'électrodes positives sont ceux déjà utilisés au cours de cette étude - LiCoO₂ et LiCoPO₄. Pour cela, une cellule symétrique a été montée et des mesures ont été réalisées toutes les heures au cours des premières vingt-quatre heures de contact, puis tous les jours au cours de la première semaine et enfin toutes les semaines au cours du premier mois. Les mesures sont effectuées entre $1 \cdot 10^6$ Hz et $1 \cdot 10^{-2}$ Hz avec une amplitude en tension $V_a=5$ mV. Cette méthode a permis de montrer l'évolution et la formation d'une nouvelle interface pour les deux électrolytes formulés à partir de la GBL. On distingue ici l'immersion, qui sera réalisée pour les études de surface par XPS, du contact, qui est effectué ici pour la spectroscopie d'impédance. Contrairement à l'immersion, où l'électrode est simplement plongée dans l'électrolyte d'étude, ici l'électrode est en contact avec les 30 μ l utilisés dans le montage classique d'une batterie et sous pression en appuyant fortement sur les pistons pour fermer la cellule Swagelok, mais sans utilisation de ressort pour conserver la symétrie du système ainsi que la configuration vue par l'électrode en montage non symétrique. Le système peut se schématiser de la façon suivante (Figure 4-3):

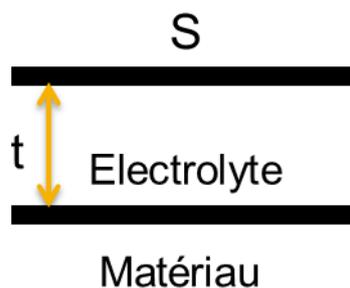


Figure 4-3 : Schéma du système symétrique utilisé pour l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique. t : distance entre les électrode ; S : surface d'échange.

L'analyse des résultats d'impédance a été réalisée en considérant à la fois les diagrammes de Bode et les diagrammes de Nyquist (sur lesquels sont reportées les valeurs correspondant au logarithme des fréquences de certains points : Figure 4-6 à Figure 4-14). Les arcs de cercle obtenus dans la représentation de Nyquist ont été modélisés grâce au logiciel EC-Lab avec les circuits équivalents du modèle 1 lorsqu'une seule contribution apparaît et par le modèle 2 lorsque deux contributions sont présentes. Dans cette étude, une contribution se matérialise par un arc de

cercle dans les diagrammes de Nyquist correspondant, dans la même plage fréquence, à un pic dans le tracé de la courbe de la phase en fonction du logarithme de la fréquence dans le diagramme de Bode.

Différentes interprétations peuvent être obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique en fonction du phénomène étudié. Rappelons ici que cette technique consiste à faire varier l'amplitude du potentiel et de mesurer la variation du courant qui en résulte avec un déphasage Φ (Figure 4-4).

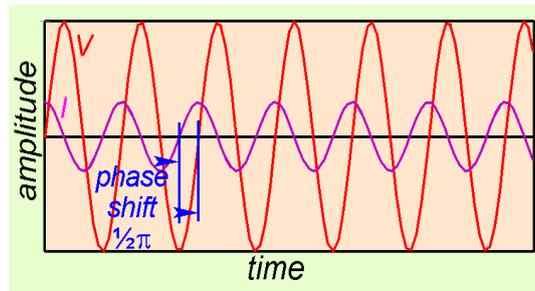


Figure 4-4 : Représentation de l'évolution temporelle du potentiel et du courant associé avec un déphasage d'angle Φ lors d'une mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Une fréquence de relaxation f_0 est associée à un phénomène électrochimique qui se manifeste par un arc de cercle dans le diagramme de Nyquist dont le sommet est la fréquence f_0 (Figure 4-5) ainsi que par un pic dans le diagramme de Bode représentant l'évolution de la phase en fonction de la fréquence.

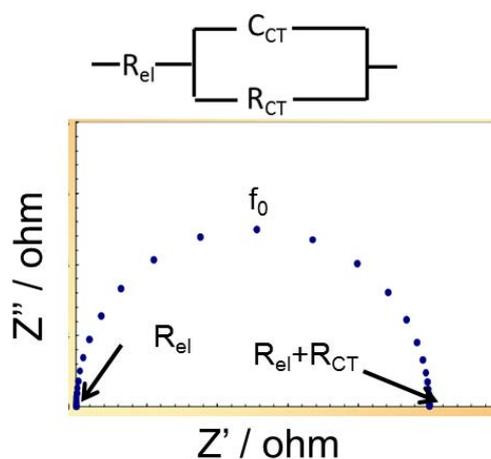


Figure 4-5 : Courbe d'impédance obtenue dans le cas d'une cellule symétrique de capacité pure C_{CT} et de résistance R_{CT} séparée par un électrolyte de résistance R_{el} .

Une première interprétation des résultats obtenus peut consister à étudier l'évolution de la résistance de l'électrolyte R_{el} , dont l'expression est la suivante :

$$R_{el} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{t}{S}$$

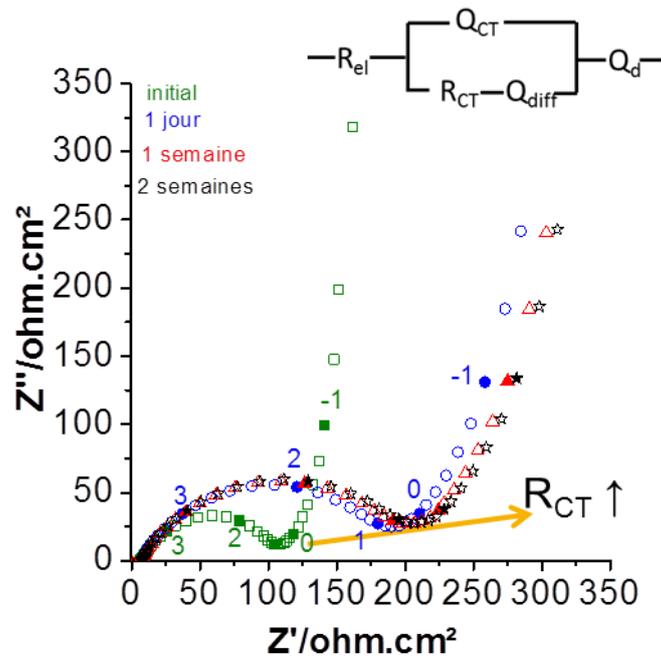
Où σ est la conductivité ionique de l'électrolyte que l'on considère comme étant constante, t la distance entre les électrodes et S la surface d'échange entre l'électrode et l'électrolyte.

Une seconde interprétation peut consister à observer l'évolution de la capacité de transfert de charge C_{CT} , donnée par l'expression suivante :

$$C_{CT} = \varepsilon \cdot \frac{S^*}{t}$$

avec S^* la surface active, t la distance entre les électrodes supposée constante et ε la permittivité diélectrique du système considérée constante. Les paramètres (R_{CT} , C_{CT}) utilisés pour modéliser la courbe d'impédance obtenue doivent également remplir l'égalité suivante $2\pi R_{CT} C_{CT} f_0 = 1$.

a)



b)

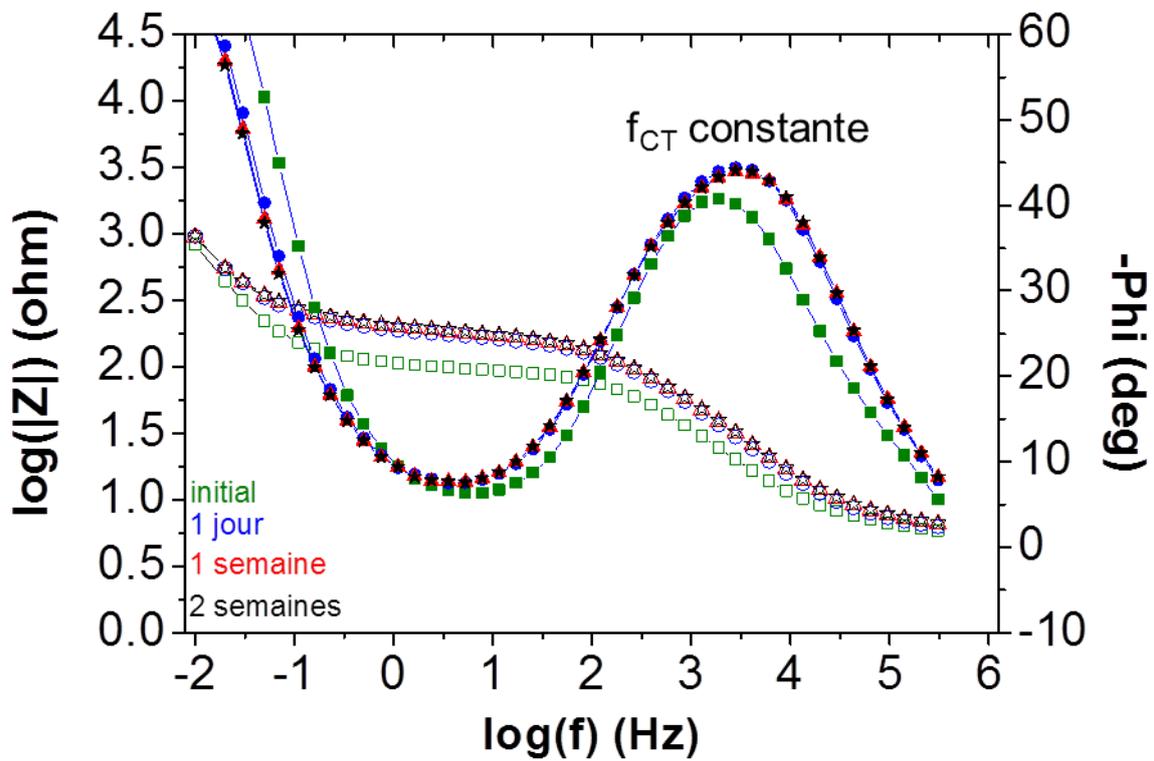


Figure 4-6 : Suivi de l'évolution du système $\text{LiCoO}_2|\text{LiPF}_6/\text{EC:DMC}|\text{LiCoO}_2$ au cours du temps. a) diagramme de Nyquist ; b) diagramme de Bode obtenus pour le système (creux : évolution du module ; plein : évolution de la phase). $V_a=5$ mV.

Quelle que soit l'électrode utilisée, les résultats montrent que dans le cas de l'électrolyte classique 1 M LiPF₆/EC:DMC, une seule contribution liée au transfert de charge se produisant à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte est présente au cours des trois premières semaines de contact entre l'électrode et l'électrolyte (LiCoO₂ : Figure 4-6 et LiCoPO₄ : Figure 4-8). Un certain état stationnaire est atteint au bout de sept heures de contact. Bien qu'ils ne soient pas représentés, les résultats obtenus au bout de sept heures sont les mêmes que ceux obtenus après un jour et évoluent peu durant les semaines d'étude au niveau de la résistance de l'électrolyte R_{el} qui reste quasi constante ($\sim 6 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Le phénomène associé à la fréquence notée f_{CT} autour de 10^2 Hz est matérialisé par un arc de cercle dans le diagramme de Nyquist (Figure 4-6a) et par un pic dans le diagramme de Bode (Figure 4-6b) est associé à un unique phénomène de transfert de charge. La résistance de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte R_{CT} augmente au cours du premier jour pour atteindre une valeur de $175 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique à $10 \mu\text{V/s}$ et par XPS montrent la présence de produits de dégradation à la surface de l'électrode LiCoO₂, ce qui expliquerait l'augmentation de la résistance de transfert de charge R_{CT} au cours du premier jour. Une pseudo-capacité C_{CT} peut être calculée à partir des paramètres définissant la capacité CPE Q_{CT} du système (avec $C_{CT} = R^{(1-\alpha)/\alpha} \cdot Q^{1/\alpha}$ où α est la constante définissant la CPE). Les mesures montrent une diminution de cette capacité C_{CT} de $7 \mu\text{F}$ à $4 \mu\text{F}$ au cours de ce même laps de temps, ce qui signifie que la surface active S^* diminue (diminution schématisée en violet Figure 4-7). Cette diminution de surface active peut alors signifier qu'un blocage électronique de cette surface a lieu et/ou que des phénomènes d'adsorption (des traces d'eau par exemple) à la surface de l'électrode ont lieu.



Figure 4-7 : Schéma de l'évolution de l'interface électrode/électrolyte au cours du temps.

Les mêmes conclusions peuvent également être faites pour le système constitué de l'électrolyte classique 1 M LiPF₆/EC:DMC face au matériau LiCoPO₄ (Figure 4-8). En effet, on constate que la résistance de l'électrolyte reste constante au cours du temps et qu'un phénomène de transfert de charge est présent à une fréquence de l'ordre de 10^2 Hz (un arc de cercle dans le diagramme de Nyquist et un pic dans le diagramme de Bode à cette fréquence de relaxation) alors que la résistance de transfert de charge R_{CT} double au cours des deux premières semaines (de $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $220 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et que la pseudo-capacité C_{CT} calculée diminue.

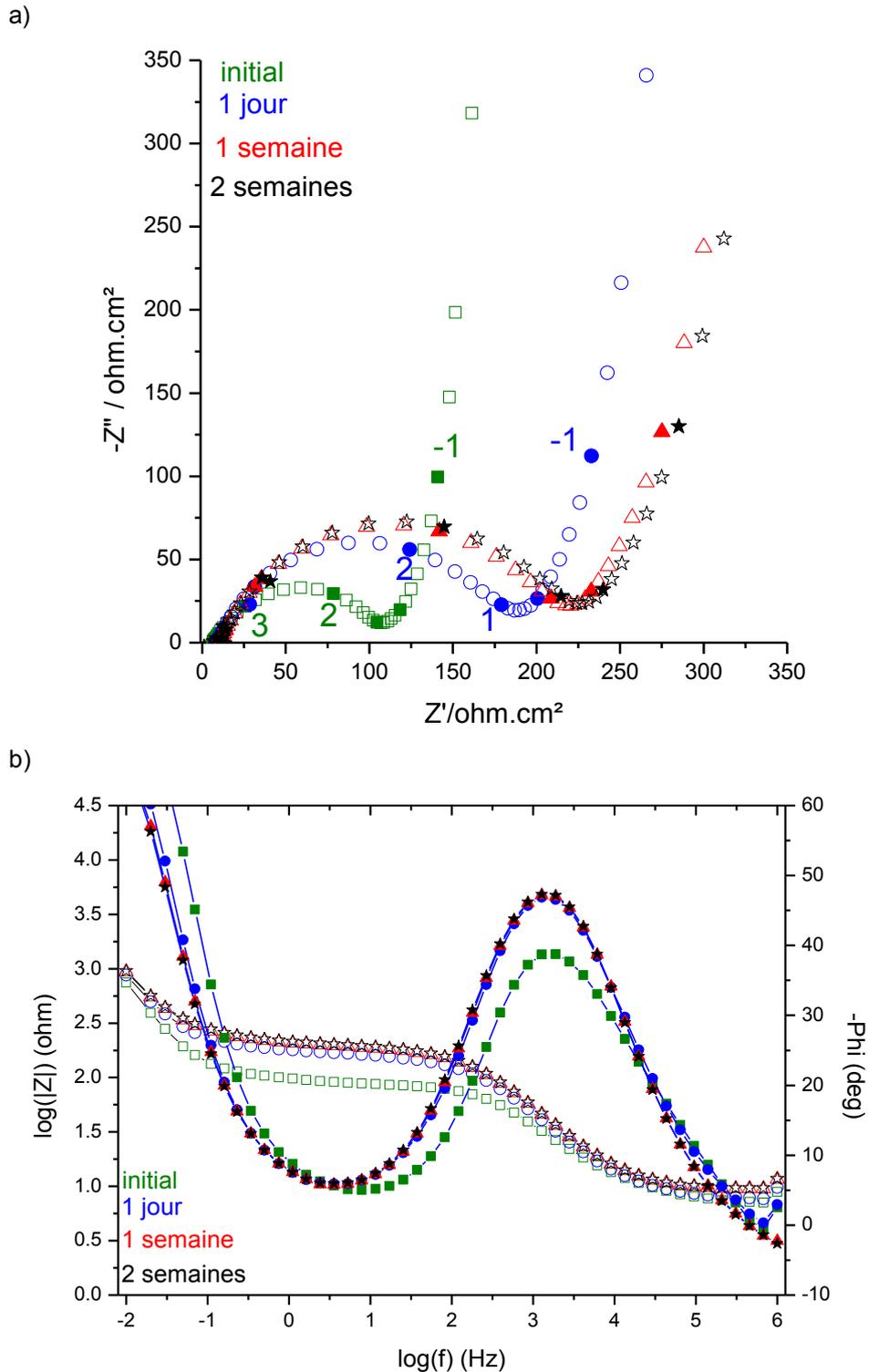


Figure 4-8 : Suivi de l'évolution du système $\text{LiCoPO}_4|\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}|\text{LiCoPO}_4$ au cours du temps. a) diagramme de Nyquist ; b) diagramme de Bode obtenus pour le système (creux : évolution du module ; plein : évolution de la phase). $V_a=5\text{ mV}$.

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrolyte 1 M LiPF_6/GBL sur LiCoO_2 (Figure 4-10) et LiCoPO_4 (Figure 4-11) montre qu'une seule contribution est présente

immédiatement après la préparation de l'électrolyte et la mise en contact de l'électrode avec l'électrolyte, et qu'elle est associée au transfert de charge se produisant entre l'électrode et l'électrolyte. Tout comme dans le système classique, la résistance de l'électrolyte reste du même ordre de grandeur ($\sim 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$), alors qu'une première contribution majoritaire à haute fréquence montre une augmentation de la résistance de transfert de charge (de $60 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $115 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en deux semaines pour LiCoO_2) et une diminution de la capacité C_{CT} (de $6 \mu\text{F}$ à $3 \mu\text{F}$ en deux semaines pour LiCoO_2), donc à une diminution de la surface active S^* . Ceci peut indiquer qu'un blocage électronique de la surface active a lieu et/ou que des phénomènes d'adsorption (des traces d'eau par exemple) à la surface de l'électrode opèrent.

Dans le cas de LiCoO_2 (Figure 4-10), une nouvelle contribution centrée sur 10 Hz apparaît trois jours après la mise en contact de l'électrode avec l'électrolyte (voir annexe 3). Elle se manifeste par un nouvel arc de cercle dans le diagramme de Nyquist associé à un nouveau pic de phase dans le diagramme de Bode et matérialise la présence d'une nouvelle interface dans le système modélisée par le circuit de CPE Q_i et de résistance R_i (modèle 2). Ce phénomène possède une résistance R_i qui augmente de $600 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ entre la première semaine et la deuxième semaine. Ce deuxième phénomène majoritaire à plus basse fréquence peut être associé aux échanges de lithium qui se produisent à l'interface électrode/électrolyte. La diminution de la capacité C_i et l'augmentation de la résistance R_i , indiquent que des espèces bloquantes empêchent les échanges de lithium.

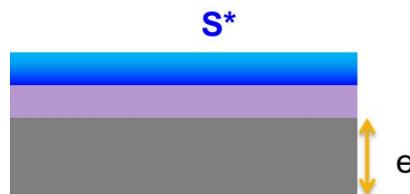
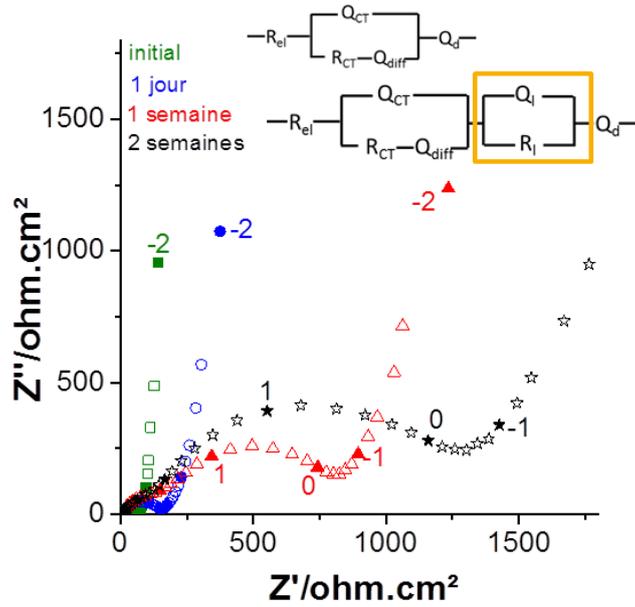


Figure 4-9 : Schéma de l'évolution de l'interface électrode/électrolyte au cours du temps sous l'action du premier phénomène (violet) puis du second phénomène majoritaire (bleu).

Cette nouvelle contribution peut alors expliquer le comportement du système observé par voltampérométrie cyclique. En effet, lors de cette analyse, un nouveau pic de réduction $E_{pc,0}$ a été observé au cours de la décharge du matériau et, lors du second cycle, l'insertion de lithium semblait impossible, laissant place uniquement à des phénomènes capacitifs. Cette nouvelle contribution devient de plus en plus importante au cours du temps, ce qui traduit donc la dégradation de l'électrolyte LiPF_6/GBL .

a)



b)

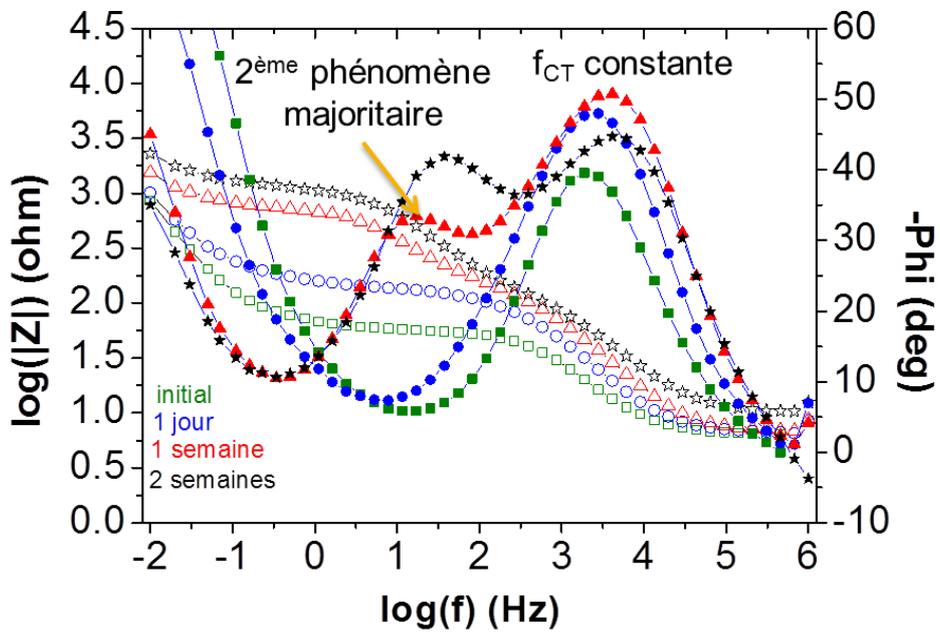


Figure 4-10 : Suivi de l'évolution du système $\text{LiCoO}_2|\text{LiPF}_6/\text{GBL}|\text{LiCoO}_2$ au cours du temps. a) diagramme de Nyquist ; b) diagramme de Bode obtenus pour le système (creux : évolution du module ; plein : évolution de la phase). $V_a=5$ mV.

L'analyse des diagrammes obtenus avec LiCoPO_4 (Figure 4-11) montre également une nouvelle contribution autour de 10 Hz après deux jours de mise en contact. Tout comme le système précédent, on peut supposer que ce phénomène est lié à la dégradation de l'électrolyte. Mais, contrairement à LiCoO_2 , cette deuxième contribution est atténuée après quinze jours de contact entre l'électrolyte et LiCoPO_4 et une troisième contribution apparaît à haute fréquence (10^5 Hz) qui peut ici s'apparenter à la formation d'une couche isolante comme cela a été déjà montré [12]. En parallèle, le diagramme de Nyquist semble présenter un début d'arc de cercle à haute fréquence. Bien qu'il n'ait pas été étudié ici, ce nouveau phénomène pourrait s'apparenter à la formation d'une couche isolante à la surface de l'échantillon comme cela a été expliqué par Barsoukov *et al.* [12].

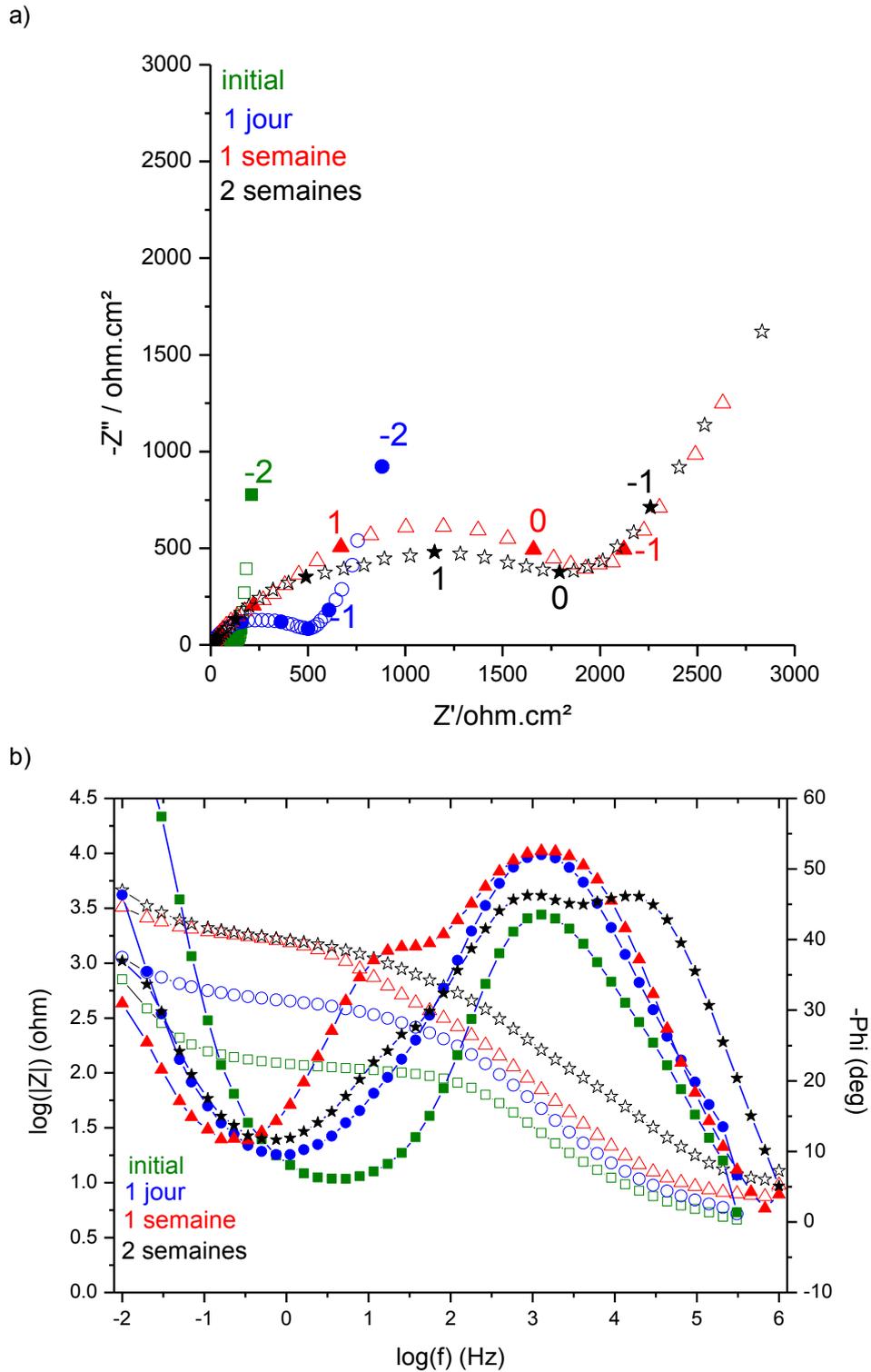
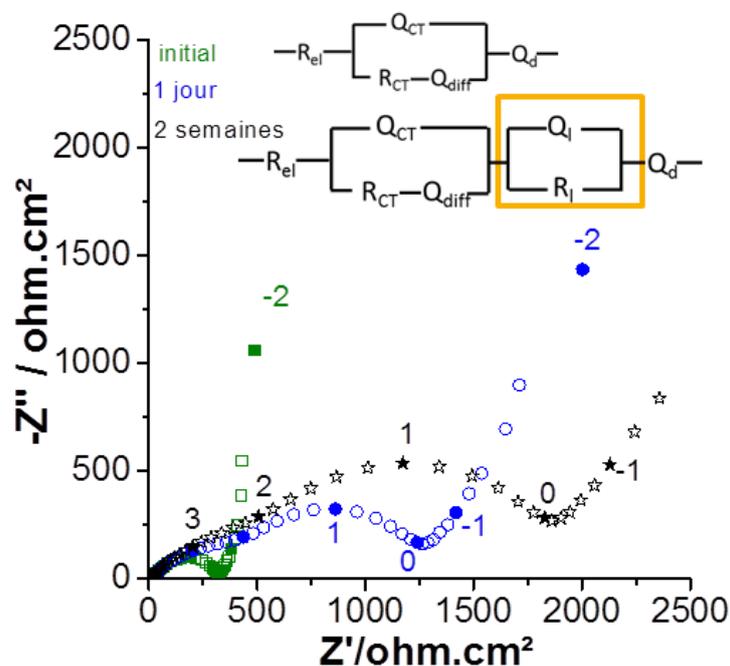


Figure 4-11 : Suivi de l'évolution du système $\text{LiCoPO}_4|\text{LiPF}_6/\text{GBL}|\text{LiCoPO}_4$ au cours du temps. a) diagramme de Nyquist ; b) diagramme de Bode obtenus pour le système (creux : évolution du module ; plein : évolution de la phase). $V_a=5$ mV.

L'électrolyte LiBF_4/GBL présentait le meilleur comportement lors de son stockage en boîte à gants et sur carbone vitreux. On constate que sur LiCoO_2 la résistance de l'électrolyte diminue en un jour de 15Ω à 10Ω , ce qui signifie que le système deviendrait plus conducteur (Figure 4-12).

a)



b)

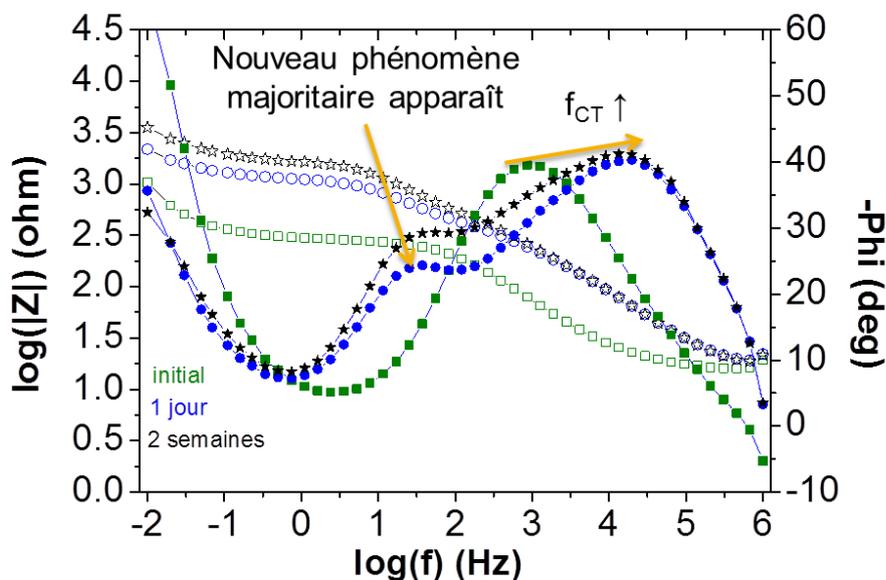


Figure 4-12 : Suivi de l'évolution du système $\text{LiCoO}_2|\text{LiBF}_4/\text{GBL}|\text{LiCoO}_2$ au cours du temps. a) diagramme de Nyquist ; b) diagramme de Bode obtenus pour le système (creux : évolution du module ; plein : évolution de la phase). $V_a=5 \text{ mV}$.

En supposant que la conductivité σ du système reste inchangée, la résistance de l'électrolyte est directement proportionnelle à l'épaisseur de la surface d'échange t et inversement proportionnelle à la surface d'échange électrode/électrolyte S comme le montre l'équation suivante :

$$R_{el} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{t}{S}$$

La diminution de résistance au cours du temps peut signifier que l'épaisseur d'échange diminue, ce qui traduirait la présence d'un recouvrement à la surface du matériau. De même, la diminution de la résistance peut indiquer que la surface d'échange augmente ce qui signifierait que le recouvrement opéré à la surface de l'électrode n'est pas uniforme (Figure 4-13). Ainsi, la mise en contact de LiCoO_2 avec l'électrolyte 1 M LiBF_4/GBL conduirait après un jour à la présence ou à la croissance d'un matériau conducteur électrique avec augmentation de la surface spécifique.



Figure 4-13 : Schéma de l'évolution de l'interface électrode (LiCoO_2)/électrolyte (LiBF_4/GBL) au cours du premier jour. Possible recouvrement *via* une nouvelle interface conductrice augmentant la surface spécifique.

L'analyse du diagramme de Bode (Figure 4-12b) révèle qu'une contribution est présente dès le début (le jour de la préparation) et est translatée vers de plus hautes fréquences au cours du temps. Cette première contribution a été analysée dans les électrolytes précédents comme étant un transfert de charge électronique. En parallèle, une seconde contribution apparaît dans la première journée de mise en contact (Figure 4-12) à plus basse fréquence, ce qui a été modélisé par un circuit $Q//R_I$ dans le modèle 2. On note une diminution de la pseudo-capacité C_1 calculée de $0,7 \mu\text{F}$ à $0,5 \mu\text{F}$ en deux semaines. En supposant que la distance t entre les électrodes et que la permittivité ε du système est constante, la relation suivante montre que cette capacité est proportionnelle à la surface active S^* :

$$C_1 = \varepsilon \cdot \frac{S^*}{t}$$

Ce phénomène a été analysé précédemment dans l'électrolyte LiPF_6/GBL et attribué aux échanges ioniques entre le matériau et l'électrolyte. Ainsi, la diminution de la pseudo-capacité C_i pourrait alors provenir d'un blocage ionique au cours du temps à la surface du matériau qui rendrait les échanges de lithium impossible. Bien que les photographies ne montrent pas de dégradation de cet électrolyte au cours de son stockage, les résultats obtenus ici et la cinétique lente constatée par voltampérométrie cyclique par rapport au système classique pourraient confirmer qu'une nouvelle interface se crée au cours de la première journée lorsque l'électrolyte est en contact avec le matériau. Les valeurs élevées d'impédance obtenues après deux semaines peuvent correspondre à la présence de cette couche bloquante ionique, formée de produits de dégradation de l'électrolyte, à la surface de l'électrode.

L'influence du matériau dans la dégradation de l'électrolyte est d'autant plus flagrante lorsque l'on observe les résultats obtenus avec LiCoPO_4 (Figure 4-14). Tout comme LiCoO_2 , une seule contribution caractéristique du système est présente le jour de la mise en contact. Toutefois, au cours de la première journée, le diagramme de Nyquist présente un seul arc de cercle tandis que le diagramme de Bode révèle au niveau de la phase un pic déformé et décalé vers de plus basses fréquences, de 10^4 Hz à 10^3 Hz. Cette translation peut indiquer que le système n'atteint son état stationnaire qu'au bout d'une journée de contact mais la déformation de ce pic au niveau de la phase n'est pas encore expliquée. Ceci se confirme au cours du temps, la première contribution restant centrée autour de la même fréquence et devenant également plus importante. Au bout d'une semaine de contact, une seconde contribution apparaît qui devient plus marquée après deux semaines de contact. Ceci permet d'indiquer que, tout comme LiCoO_2 , la mise en contact de l'électrode LiCoPO_4 avec l'électrolyte 1 M LiBF_4/GBL conduit à la formation d'une nouvelle interface dans le système.

a)

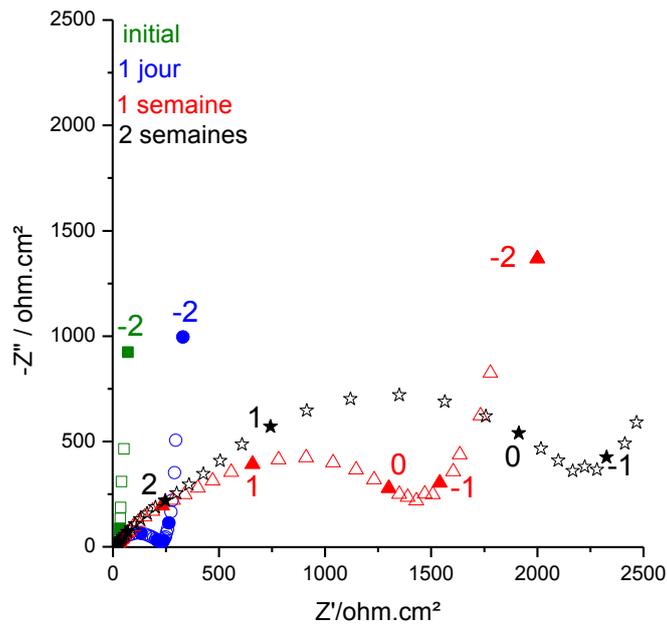


Figure 4-14a : Suivi de l'évolution du système $\text{LiCoPO}_4|\text{LiBF}_4/\text{GBL}|\text{LiCoPO}_4$ au cours du temps. Diagramme de Nyquist. $V_a=5$ mV.

b)

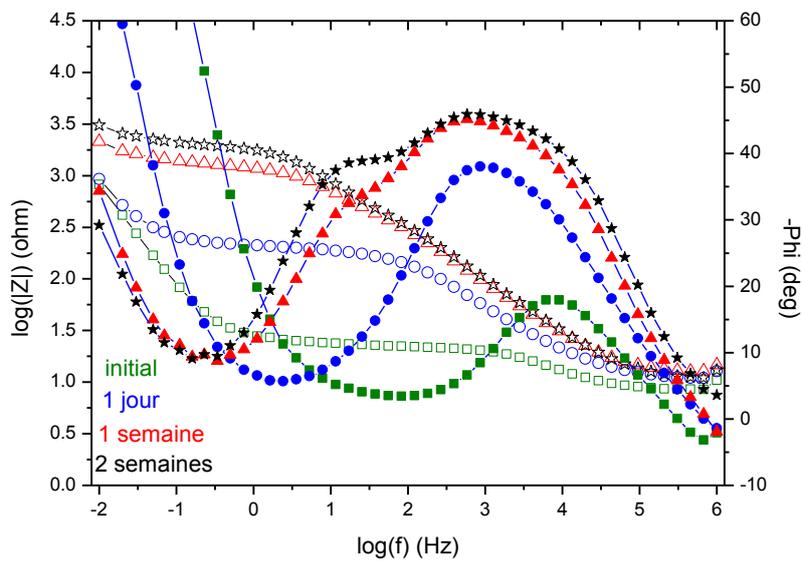


Figure 4-14b : Suivi de l'évolution du système $\text{LiCoPO}_4|\text{LiBF}_4/\text{GBL}|\text{LiCoPO}_4$ au cours du temps. Diagramme de Bode obtenu pour le système (creux : évolution du module ; plein : évolution de la phase). $V_a=5$ mV.

Les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique effectuées au cours du temps montrent que les électrolytes à base de lactone ne sont pas stables au contact des électrodes, créant ainsi de nouvelles interfaces, et donc de nouvelles résistances, responsables des difficultés d'échange de lithium dans la maille du matériau.

Lorsque l'électrolyte est constitué du sel LiPF_6 , on constate que la diminution de la capacité de transfert de charge pourrait être due à l'apparition d'un blocage électronique ou à la présence de phénomènes d'adsorption à la surface du matériau (représenté en violet et en police d'écriture normale sur la Figure 4-15). Par ailleurs, la présence de GBL dans l'électrolyte semblerait responsable d'un phénomène de blocage ionique apparaissant après un jour de mise en contact de LiCoO_2 avec 1 M LiBF_4/GBL et après trois jours de contact avec 1 M LiPF_6/GBL (représenté en bleu et en gras sur la Figure 4-15). Enfin, la présence du sel LiBF_4 conduirait à l'évolution d'une nouvelle couche ayant une structure de grande surface spécifique (îlots) qui serait responsable de l'augmentation de la conductivité électronique (en italique Figure 4-15).

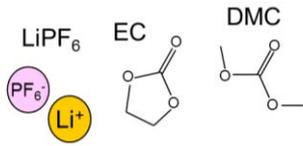
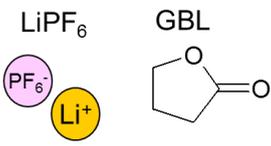
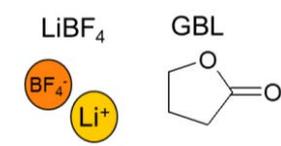
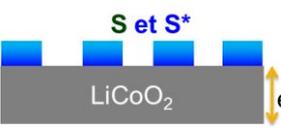
| 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC:DMC}$ | 1 M LiPF_6/GBL | 1 M LiBF_4/GBL |
|--|--|--|
|  |  |  |
|  <ul style="list-style-type: none"> • Blocage électronique • Adsorption |  <ul style="list-style-type: none"> • Blocage électronique • Adsorption • Blocage ionique |  <ul style="list-style-type: none"> • <i>Couche en îlots</i> • <i>Conduction électronique</i> • Blocage ionique |

Figure 4-15 : Schéma récapitulatif de l'évolution de l'interface électrode/électrolyte au cours du temps d'après les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Pour confirmer la présence de ces nouvelles interfaces, des analyses par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ont été réalisées sur les électrodes LiCoO_2 et LiCoPO_4 cyclées dans les différents électrolytes ainsi que sur LiCoO_2 plongée dans les électrolytes.

5. Analyses de surface

Des analyses de surface ont été réalisées à la fois sur LiCoO_2 et LiCoPO_4 après exposition aux électrolytes 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC:DMC}$, 1 M LiPF_6/GBL et 1 M LiBF_4/GBL . Les électrodes utilisées sont des électrodes composites ayant le ratio massique suivant MA:CSP:PVdF 80:15:5. L'étude a été effectuée sur des échantillons après un cycle de voltampérométrie ainsi qu'après cinq jours d'immersion dans les électrolytes formulés à partir de la GBL. L'analyse du spectre général (non montré ici) révèle l'absence du pic de cobalt, caractéristique du matériau, après un cycle dans l'électrolyte 1 M LiPF_6/GBL , comme cela est confirmé par le spectre de haute résolution Co 2p (Figure 5-1). Comme cela avait déjà été observé lors de l'étude de l'influence du sébaconitrile, l'électrolyte classique 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC:DMC}$ ne conduit pas à des modifications majeures du matériau lorsque le cobalt est considéré. Lorsque la GBL est utilisée comme solvant dans l'électrolyte, les pics associés au matériau sont atténués lorsque l'échantillon y est plongé durant cinq jours. Cette atténuation s'explique dans un premier temps par une dégradation de l'électrolyte au cours du temps, comme cela a été étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique (4.2. Evolution au cours du temps de l'impédance du système électrode|électrolyte|électrode).

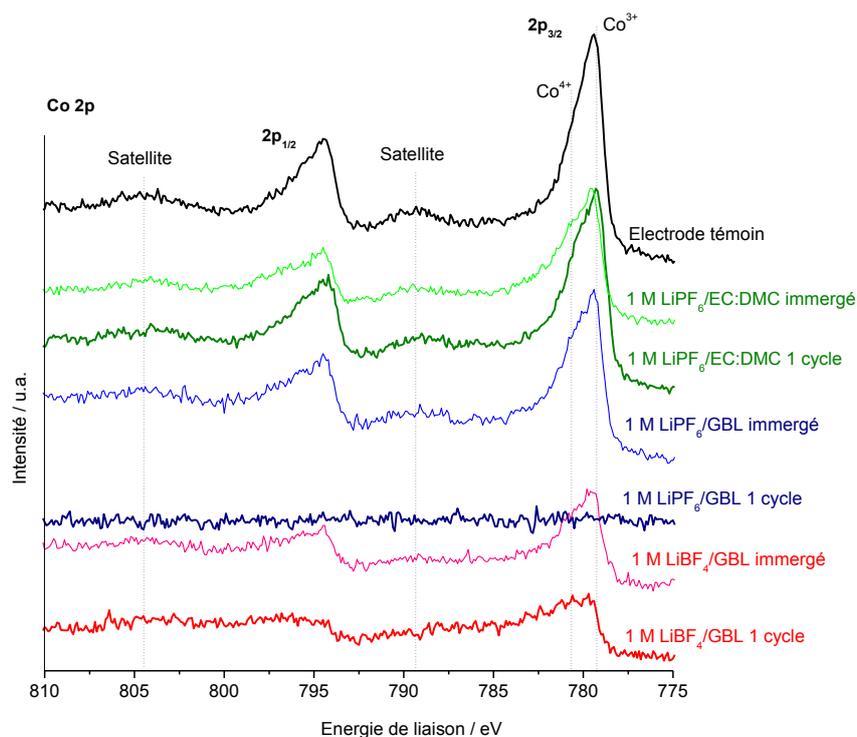


Figure 5-1 : Spectres de Co 2p obtenus par XPS sur LiCoO_2 immergé 5 jours ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à $10 \mu\text{V/s}$ entre 3,0 V et 4,2 V dans différents électrolytes.

En comparaison, l'analyse des échantillons ayant subi un cycle de voltampérométrie cyclique montrent un signal de cobalt très atténué dans le cas de l'électrolyte 1 M LiBF₄/GBL voire quasi inexistant dans le cas où LiPF₆ est utilisé. Cette faible réponse signifie que de nouveaux composés se sont formés à la surface du matériau lors du cycle effectué par voltampérométrie cyclique. Ces composés seraient alors responsables de la disparition des trois pics anodiques lors de la seconde charge du matériau. La formation de composés isolants issus de la dégradation de l'électrolyte à base de GBL, principalement avec 1 M LiBF₄/GBL, viennent se déposer sur le matériau, empêchant ainsi le passage des ions lithium tout en masquant la réponse électrochimique de la transformation de phase de LiCoO₂ au cours de la seconde charge.

Les spectres de O 1s (Figure 5-2) ont été enregistrés sur les mêmes échantillons, et leur analyse montre la formation de composés carbonates à la surface du matériau quel que soit l'électrolyte utilisé et quel que soit l'essai effectué. Dans le cas de l'électrolyte classique 1 M LiPF₆/EC:DMC, la formation de tels composés a déjà été observée par ailleurs aussi bien sur des électrodes négatives que positives [13-23]. Comme cela a été montré au cours du chapitre précédent, ces carbonates sont issus de la décomposition des solvants organiques lorsqu'ils sont mis en contact avec la matière active LiCoO₂ avec formation d'eau comme cela se retrouve dans le cas de la mise en contact de l'électrode avec l'électrolyte 1 M LiPF₆/EC:DMC (535,5 eV) [24-26]. De plus, une contribution hydroxyde est présente à la surface de tous les échantillons à 532,0 eV qui peut s'expliquer par une contamination lors de la préparation de l'échantillon [27].

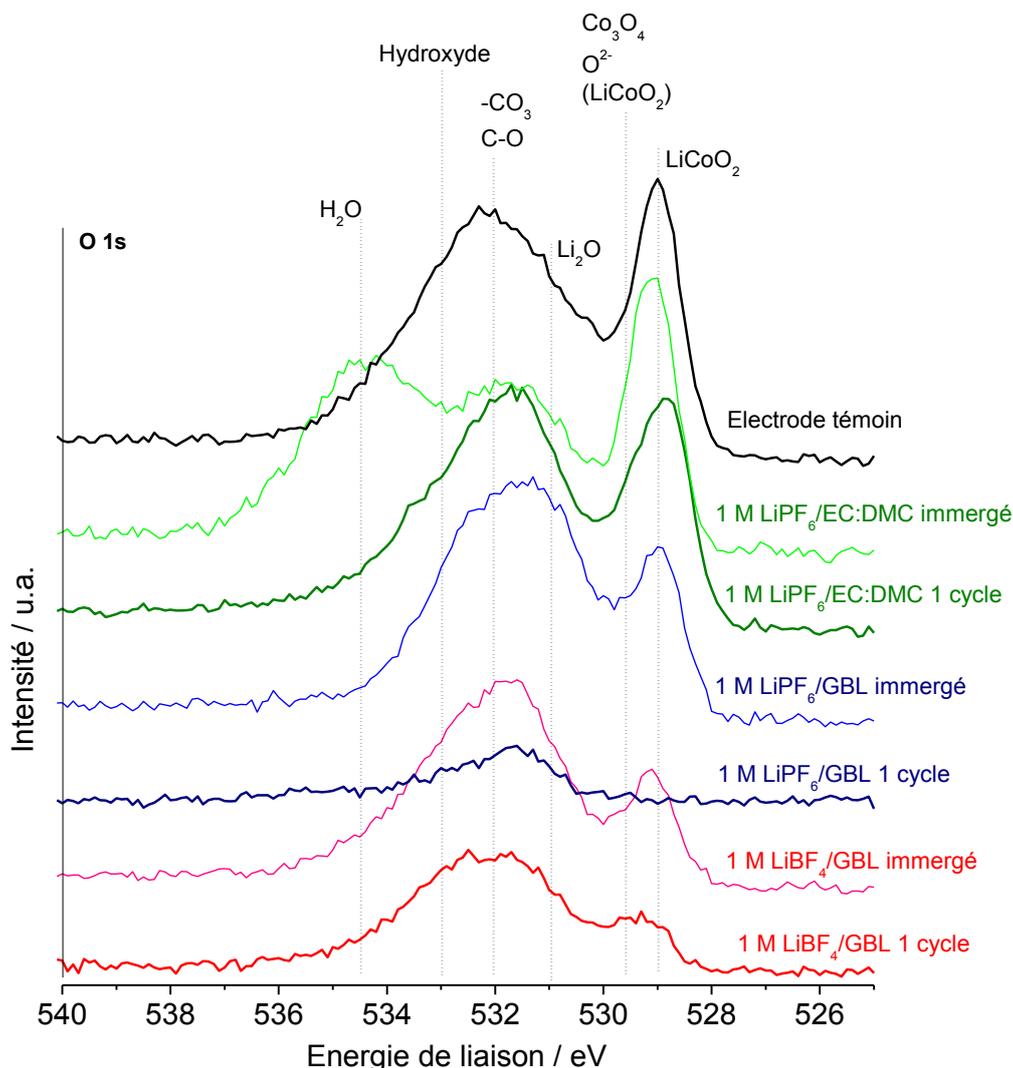


Figure 5-2 : Spectres de O 1s obtenus par XPS sur LiCoO₂ immergé 5 jours ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à 10 μ V/s entre 3,0 V et 4,2 V dans différents électrolytes.

De façon analogue, la GBL en contact avec le matériau peut également conduire à la formation de composés de types alkyles carbonates ou encore alkoxydes. Dans le cas des électrodes plongées dans l'électrolyte 1 M LiPF₆ (ou LiBF₄)/GBL, la mise en contact de ces mélanges avec l'électrode conduit à la formation de composés tels que Co₃O₄ [24] comme le montre la nouvelle contribution observée à 529,7 eV en comparaison avec l'électrode témoin. Ce composé se retrouve en moindre quantité par la suite dans le système constitué de l'électrolyte 1 M LiPF₆ (ou LiBF₄)/GBL ayant subi un cycle de voltampérométrie cyclique car il est possible qu'il soit recouvert par la couche de dégradation formée au cours du cycle comme le montre la quantification effectuée (Figure 5-3).

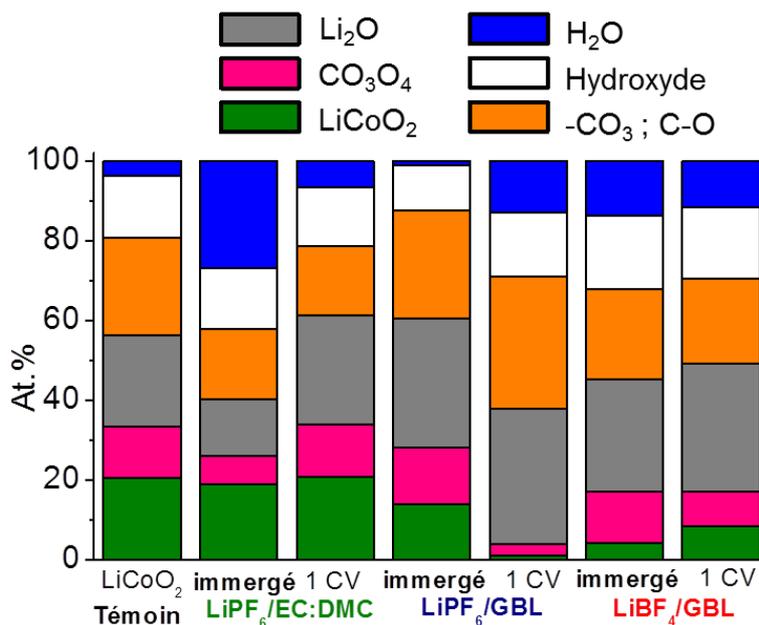


Figure 5-3 : Quantification du pic O 1s des éléments présents à la surface de LiCoO₂ témoin, immergé 3 jours (immergé) ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à 10 μ V/s entre 3,0 V et 4,2 V (1 CV) dans différents électrolytes.

Comme cela a été observé lors de l'analyse du pic de cobalt, la surface de l'électrode cyclée dans l'électrolyte 1 M LiPF₆/GBL est recouverte de produits issus de la dégradation de l'électrolyte qui écrantent le signal de l'électrode. Ceci est confirmé ici lors de l'analyse du pic O 1s où la contribution associée au matériau (pic LiCoO₂ à 529,1 eV) n'est pas présente. Néanmoins, contrairement aux autres électrolytes, 1 M LiPF₆/GBL ne semble pas conduire à une modification du matériau comme le montre l'absence de la contribution assignée à la formation du composé Co₃O₄. Ceci signifie que les carbonates d'une part et le sel LiBF₄ d'autre part sont plus susceptibles de conduire à des réactions chimiques entre le matériau et le mélange électrolytique. Toutefois, l'électrolyte LiPF₆/GBL montre une importante contribution à 531,5 eV associée à la formation de liaisons doubles C=O. Cette liaison s'interprète ici comme une dégradation du solvant GBL sous l'action du sel LiPF₆ au cours du temps. En effet, il a été observé au laboratoire que cet électrolyte n'était pas stable au cours du temps, conduisant à une modification de sa couleur et de sa conductivité. Ainsi, il peut déjà être affirmé ici que l'utilisation du sel LiPF₆ dans la GBL seule entraîne une dégradation des performances du système à cause d'une mauvaise compatibilité du sel et du solvant. Ceci peut se résoudre en utilisant un carbonate linéaire comme DMC en cosolvant de l'électrolyte comme cela a déjà été étudié par ailleurs et présenté plus loin (6. Autres analyses des lactones : Gamma-butyrolactone comme cosolvant).

Afin de confirmer la présence de produits de dégradation des solvants de l'électrolyte, l'analyse du pic C 1s (Figure 5-4) est effectuée sur les mêmes échantillons. L'électrode témoin présente les contributions caractéristiques de l'électrode (carbone sp, C-H, C-O et $-\text{CF}_2$). A la surface des électrodes cyclées ou immergées, on retrouve les produits de dégradation déjà identifiés lors de l'étude du sébaconitrile (alkoxydes tels que $\text{R-CH}_2\text{OLi}$, carbonates d'alkyles comme $\text{R-CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$ et carbonates $-\text{CO}_3$).

Ce qui diffère entre les échantillons est l'importance de certaines contributions vis-à-vis d'autres. Dans le cas de l'électrolyte 1 M LiPF_6/GBL , on relève la présence des contributions à la fois du matériau et des produits dégradés lorsque le matériau est immergé. Mais, lorsque l'électrode subit un cycle dans ce même électrolyte, on constate la disparition des contributions de l'électrode (Figure 5-5). Comme cela sera constaté lors de l'analyse du pic de fluor, l'ensemble des composés détectables à la surface de cette électrode sont issus de la dégradation du solvant. Lorsque le sel LiPF_6 est substitué par LiBF_4 , on constate que le matériau est encore détectable. Lorsque l'électrode est cyclée, on note une plus grande contribution en carbonates d'alkyles et en liaisons C=O que lorsque l'électrode est simplement immergée dans le même électrolyte. Mais, comme cela a été constaté précédemment (4.2. Evolution au cours du temps de l'impédance du système électrode|électrolyte|électrode), la mise en contact de l'électrode avec l'électrolyte 1 M LiBF_4/GBL montre la présence d'une nouvelle contribution par spectroscopie d'impédance et l'immersion durant cinq jours dans l'électrolyte conduit à la formation d'une couche issue des produits de dégradation de l'électrolyte à la surface de l'électrode.

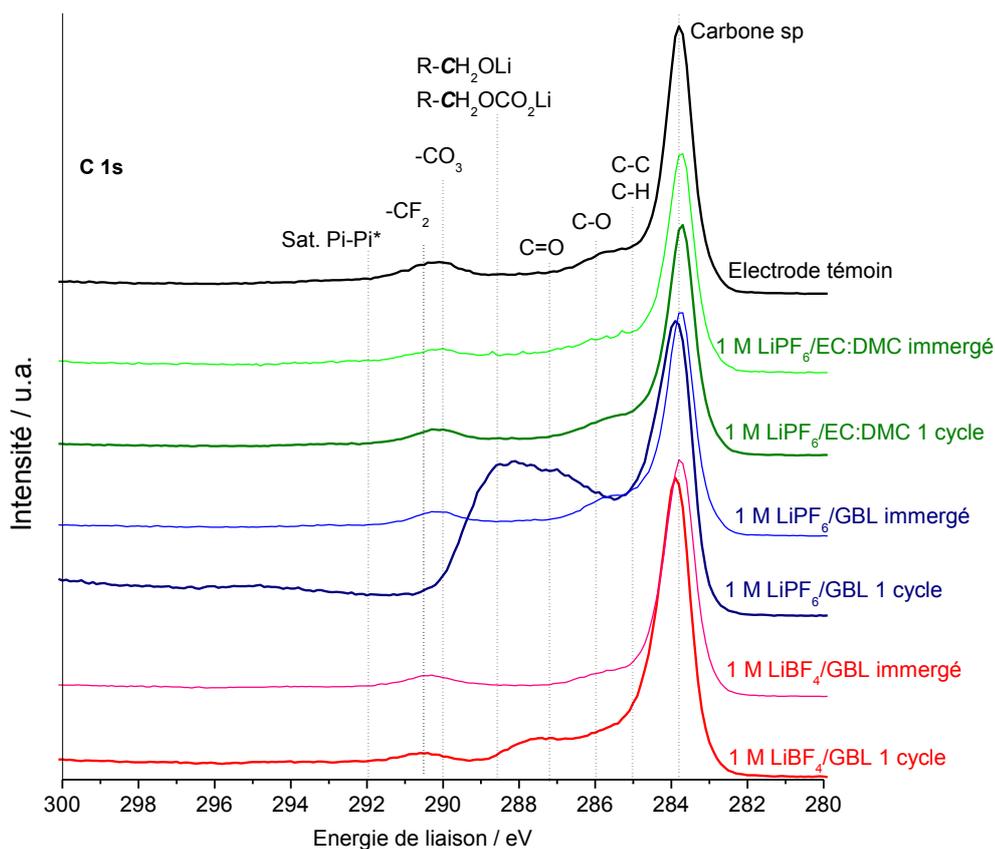


Figure 5-4 : Spectres de C 1s obtenus par XPS sur LiCoO₂ immergé 5 jours ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à 10 μV/s entre 3,0 V et 4,2 V dans différents électrolytes.

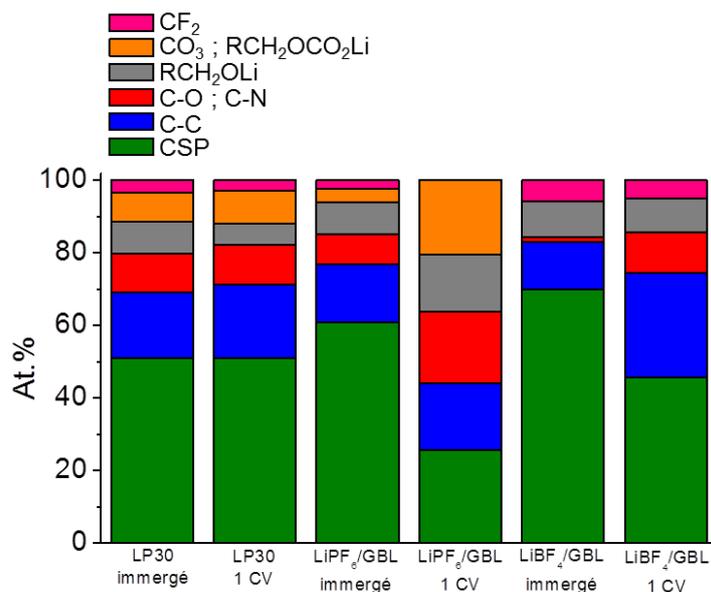


Figure 5-5 : Composition en composés carbonés de la surface de LiCoPO₄ sur électrode témoin, immergée 3 jours ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à 0,1 mV/s entre 3,0 V et 6,0 V dans différents électrolytes.

L'analyse des contributions présentes dans le pic F 1s (Figure 5-6) montre que le sel de lithium se dégrade aussi bien au cours du cyclage que de l'immersion du matériau, quel que soit l'électrolyte, pour former du fluorure de lithium LiF (685,1 eV) [13]. On note aussi la présence de composés de type $\text{Li}_x(\text{PF})_y$ ou $\text{Li}_x(\text{BF})_y$ issus de la décomposition des sels LiPF_6 et LiBF_4 , respectivement, et nommés dans Sel (687,3 eV) sur la figure.

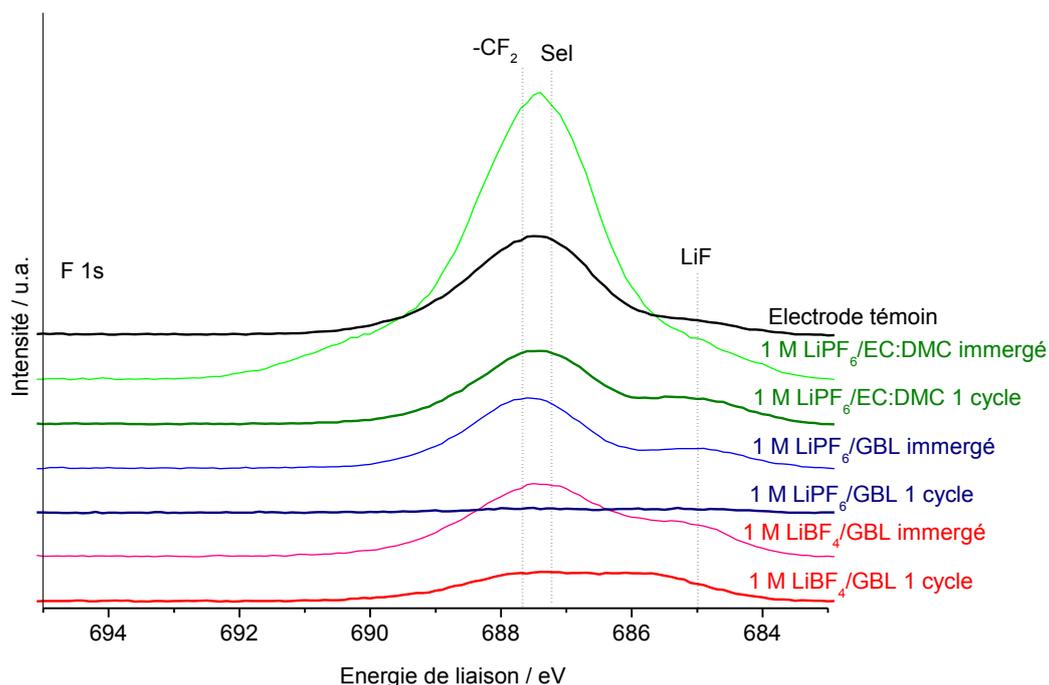


Figure 5-6 : Spectres de F 1s obtenus par XPS sur LiCoO_2 immergé 5 jours ou après un cycle de voltampérométrie cyclique à $10 \mu\text{V/s}$ entre 3,0 V et 4,2 V dans différents électrolytes.

L'observation la plus flagrante ici est la réponse très faible dans le cas de l'électrode cyclée dans l'électrolyte 1 M LiPF_6/GBL , alors que l'électrode plongée dans ce même électrolyte présente des produits issus de la dégradation du sel. Ceci vient d'une part confirmer la présence de produits de dégradation à la surface de l'électrode, et d'autre part indiquer que les produits issus de la dégradation du sel peuvent être recouverts d'une couche plus épaisse en produits carbonés issus de la dégradation du solvant. Dans le cas du système contenant 1 M LiBF_4/GBL , l'atténuation de la contribution en liaisons $-\text{CF}_2$ caractéristiques du liant utilisé dans l'électrode qui a été cyclée dans l'électrolyte rejoint l'atténuation du pic Co 2p du matériau (Figure 5-1) et confirme également la présence de produits de dégradations liés à la variation de potentiel pour cet électrolyte.

Les analyses de surface réalisées par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont révélé que l'immersion de l'électrode LiCoO_2 dans l'électrolyte 1 M LiPF_6/GBL et 1 M LiBF_4/GBL conduit à la formation d'une nouvelle couche à la surface du matériau dont la partie superficielle est

majoritairement liée à la présence de produits issus de la dégradation du sel de lithium et, dans une moindre mesure, à la dégradation du solvant. Dans le cas de LiCoO_2 dans 1 M LiPF_6/GBL après un cycle de voltampérométrie cyclique, la surface du matériau est entièrement recouverte d'une couche dont la partie superficielle est majoritairement composée de produits issus de la dégradation du solvant. Dans le cas de l'électrolyte LiBF_4/GBL , cette couche semble plus fine car les produits de dégradation du sel sont également détectables par XPS.

6. Autres analyses des lactones : Gamma-butyrolactone comme cosolvant

La gamma-butyrolactone a avant tout été utilisée comme solvant de substitution du carbonate d'éthylène dans les électrolytes pour batteries lithium-ion. Comme cela a été montré en début de chapitre, l'électrolyte contenant GBL (1 M $\text{LiPF}_6/\text{GBL}:\text{DMC}$ 1:1) se dégrade à plus haut potentiel que 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$. La lactone semble donc stabiliser l'électrolyte. De la même manière, on a observé que le mélange GBL:DMC se dégrade à plus bas potentiel sur carbone vitreux que l'électrolyte constitué du même sel et ne contenant que la GBL. Néanmoins, il a été constaté que les carbonates conduisent à un meilleur comportement de l'électrolyte sur matière active que la lactone seule. GBL comme cosolvant du carbonate d'éthylène EC ayant déjà été très largement étudié électrochimiquement sur LiCoO_2 , et le bon comportement du mélange GBL:DMC sur LiCoO_2 ayant été vérifié en introduction de ce chapitre, nous avons comparé les électrolytes GBL:DMC avec LiCoPO_4 qui est une électrode de plus haut potentiel. Au cours de ce travail, il est important de préciser que, bien que le matériau LiCoPO_4 ait été préparé en suivant la même procédure, et que les résultats DRX aient confirmé la présence de la phase par voie solide, le matériau présentait une couleur violette plus marquée. La surface BET de ce lot n'ayant pu être vérifiée, on peut penser qu'elle est différente de celle du lot utilisé dans tout le reste de cette étude ; c'est pourquoi, dans un souci d'homogénéité, les densités de courant sont calculées en considérant la surface géométrique du matériau et non la surface active réelle qui ferait intervenir la surface BET. Ceci permet d'expliquer les fortes densités de courant obtenues ici ($\sim \times 10$) en comparaison avec les résultats déjà observés au cours de l'étude de GBL utilisée comme unique solvant de l'électrolyte. (3.2. Cas de l'électrode « haut potentiel » LiCoPO_4).

Les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique à 0,1 mV/s sur LiCoPO_4 entre 3 V et 6 V dans les électrolytes 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$, 1 M $\text{LiPF}_6/\text{GBL}:\text{DMC}$ et 1 M $\text{LiBF}_4/\text{GBL}:\text{DMC}$ sont présentés sur la Figure 6-1. Tout comme dans le cas de la lactone seule, on constate que les systèmes constitués des électrolytes 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ et 1 M $\text{LiBF}_4/\text{GBL}:\text{DMC}$ présentent un pic de désinsertion principal situé à 5,1 V et une dégradation de l'électrolyte au cours de la première charge à partir de 5,5 V pour l'électrolyte classique et 5,3 V pour l'électrolyte 1 M $\text{LiBF}_4/\text{GBL}:\text{DMC}$. Ainsi, on peut

constater que l'utilisation de GBL en cosolvant ne modifie pas le comportement du système du point de vue de la charge. Dans le cas de l'électrolyte $\text{LiBF}_4/\text{GBL}:\text{DMC}$, on note également la disparition du pic $E_{pc,0}$ qui était présent dans le voltampérogramme à 3,8 V.

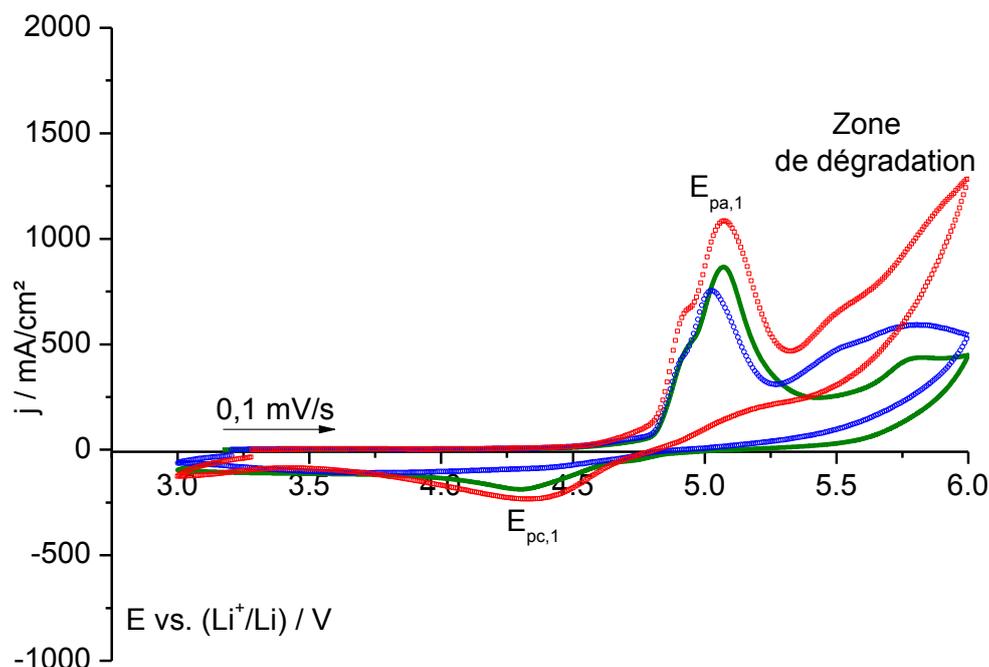


Figure 6-1 : Voltampérométrie cyclique sur LiCoPO_4 dans (—) 1 M LiPF_6 dissous dans $\text{EC}:\text{DMC}$, (---) 1 M $\text{LiPF}_6/\text{GBL}:\text{DMC}$ et (····) 1 M $\text{LiBF}_4/\text{GBL}:\text{DMC}$. Vitesse de balayage: 0,1 mV/s. $E_{\text{max}} = 6,0$ V.

Par ailleurs, ce même système présente moins d'effets capacitifs lorsque DMC est présent dans l'électrolyte que lorsque l'électrolyte est 1 M LiBF_4/GBL . Ceci semble confirmer que la présence du pic $E_{pc,0}$ lors de la décharge est bien corrélée au phénomène de dégradation de l'électrolyte observé lors de la première charge.

Dans le cas de l'électrolyte 1 M $\text{LiPF}_6/\text{GBL}:\text{DMC}$, on note que le pic principal de désinsertion du lithium $E_{pa,1}$ est mieux défini et centré autour de 5,0 V. Cela signifie que les carbonates favorisent ici la bonne désinsertion du lithium en diminuant les effets capacitifs qui étaient supposés dans le cas de l'étude par voltampérométrie cyclique de l'électrolyte 1 M LiPF_6/GBL sur le même matériau. On note également que l'électrolyte 1 M $\text{LiPF}_6/\text{GBL}:\text{DMC}$ semble se dégrader à plus bas potentiel que 1 M LiPF_6/GBL au cours de la première charge - à partir de 5,3 V par rapport à 5,5 V. Cependant, la densité de courant associée à la dégradation du mélange $\text{GBL}:\text{DMC}$ est proportionnellement plus faible, ce qui signifie que le carbonate atténuerait légèrement les phénomènes de dégradation, alors que c'est le cas contraire sur carbone vitreux.

A ce stade, nous n'avons pas encore réalisé les analyses complémentaires (impédance et analyses de surface) pour pouvoir identifier les produits obtenus suite à la dégradation des deux nouveaux électrolytes. Toutefois, les produits de dégradation pourraient être similaires à ceux déjà analysés. Dans le cas de l'électrolyte 1 M $\text{LiPF}_6/\text{GBL}:\text{DMC}$, la présence du DMC permettrait d'obtenir une couche à la surface du matériau plus fine que celle obtenue avec 1 M LiPF_6/GBL . Ceci serait confirmé par la présence de contributions du matériau ($\text{Co } 2p$ et $\text{pic } -\text{CF}_2$).

7. Conclusions

Alors que les résultats sont concluants et conformes à la littérature sur LiCoO_2 pour l'électrolyte 1 M $\text{LiPF}_6/\text{GBL}:\text{DMC}$, il apparaît que la présence de carbonates face à un matériau de plus haut potentiel tel que LiCoPO_4 conduit certes à une meilleure réinsertion de lithium au sein de la maille mais également à une dégradation prématurée qui apparaît autour de 5,4 V. C'est pourquoi, bien que les lactones permettent d'aller à plus haut potentiel sur électrode inerte et que les carbonates conduisent à de meilleurs taux d'échange de lithium au sein de la maille d'un matériau actif, le choix d'un tel électrolyte lactone:carbonate ne peut s'avérer bénéfique vis-à-vis de l'électrolyte classique 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ en termes de potentiel. La mise en contact prolongé des matériaux avec un électrolyte contenant la lactone seule entraîne une modification de l'impédance du système à partir d'une semaine de contact (1 M LiPF_6/GBL) voire après une journée (1 M LiBF_4/GBL). Ceci se traduit par l'apparition d'une nouvelle contribution dans le spectre d'impédance qui peut être associée à la formation d'une nouvelle interface dans le système.

Dans le cas de l'électrolyte 1 M LiPF_6/GBL sur l'électrode « bas potentiel » LiCoO_2 , la perte de réversibilité et l'importance des effets capacitifs observés au cours du cycle effectué par voltampérométrie cyclique proviennent de la dégradation de la lactone sous l'action du sel. La nouvelle interface obtenue par voltampérométrie cyclique semble plus épaisse que celle détectée dans tous les autres systèmes, ce qui se traduit par une résistance de transfert de charge R_{CT} plus élevée. De plus, les produits issus de la dégradation du solvant GBL sont détectés alors que ceux issus de la dégradation du sel ne le sont pas, bien que ceux-ci existent selon les résultats XPS obtenus sur l'électrode immergée dans ce même électrolyte. LiPF_6 ne semble pas approprié ici pour conduire à une bonne stabilité du système sel/solvant.

L'étude de l'électrolyte 1 M LiBF_4/GBL sur LiCoO_2 montre en voltampérométrie cyclique une forte réversibilité des échanges de lithium au sein du matériau et la présence des mêmes effets capacitifs aussi bien au cours de la charge que de la décharge. Contrairement à LiPF_6 , LiBF_4 dissout dans la lactone conduit certes à la formation d'une couche en surface de l'électrode après une mise en contact d'une journée avec l'électrolyte, son immersion durant cinq jours ou encore

après un cycle, mais la couche formée semble plus fine que celle obtenue avec 1 M LiPF_6/GBL cyclé. Les éléments présents à la surface de l'électrode LiCoO_2 lorsque LiBF_4 est présent sont à la fois issus de la dégradation du sel et du solvant et l'électrode reste détectable.

Lors du passage à une électrode de plus haut potentiel (LiCoPO_4), les mêmes phénomènes sont observés. Bien que les résultats d'analyses de surface n'aient pas été montrés ici, on retrouve la même tendance qu'avec l'électrode LiCoO_2 , à savoir la formation d'une couche à la surface du matériau plus importante avec 1 M LiPF_6/GBL qu'avec 1 M LiBF_4/GBL . Par ailleurs, les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique montrent que les électrolytes contenant la lactone se dégradent plus que l'électrolyte classique. Bien que l'électrolyte 1 M LiBF_4/GBL ait un comportement proche de l'électrolyte classique au cours de la première charge de LiCoPO_4 , sa dégradation plus importante entraîne une faible réversibilité dans les échanges de lithium. Ceci se produit de même avec le système formé de l'électrolyte 1 M LiPF_6/GBL mais conduit à des cinétiques plus faibles. Les résultats d'impédance obtenus après un cycle pour ces deux électrolytes sur LiCoPO_4 montrent une résistance de transfert de charge du même ordre et largement supérieure à celle obtenue pour l'électrolyte classique.

Finalement, les électrolytes 1 M LiPF_6 (ou LiBF_4)/GBL permettent une diminution du nombre d'atomes d'oxygène dans les molécules constitutives de l'électrolyte, mais conduisent par rapport à l'électrode classique à la formation d'une couche plus épaisse constituée de produits isolants à la surface du matériau. Une des possibilités serait d'évaluer le bénéfice de cette couche en termes de protection de l'électrode en la formant à l'aide des lactones puis en cyclant la nouvelle électrode dans l'électrolyte classique. En effet, les limites de l'électrolyte classique viennent de son interaction avec LiCoPO_4 comme cela a déjà été montré [28, 29]. Alors que ces auteurs utilisent FEC comme additif de l'électrolyte classique, on peut envisager, dans le cas des lactones, de former une couche de protection à la surface de l'électrode. Ceci permettrait d'éviter l'attaque du matériau avec LiPF_6 et de limiter les interactions néfastes qui ont lieu entre l'électrolyte et le noir de carbone qui, actuellement, est un élément constituant indispensable de l'électrode.

Références

- [1] M. Ue, « Encyclopedia of electrochemical power sources », SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS | Electrolytes: Nonaqueous, J. Garch (Ed.), Amsterdam (2009) 71.
- [2] X. Cui, H. Zhang, S. Li, Y. Zhao, L. Mao, W. Zhao, Y. Li, X. Ye, Electrochemical performances of a novel high-voltage electrolyte based upon sulfolane and γ -butyrolactone, *J. Power Sources* 240 (2013) 476.
- [3] K. Xu, S.P. Ding, T.R. Jow, Toward reliable values of electrochemical stability limits for electrolytes, *J. Electrochem Soc.* 146 (11) (1999) 4172.
- [4] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303.
- [5] M. Kawalec, M. Śmiga-Matuszowicz, P. Kurcok, Counterion and solvent effects on the anionic polymerization of β -butyrolactone initiated with acetic salts, *European Polymer Journal* 44 (2008) 3556.
- [6] E.I. Santiago, A.V.C. Andrade, C.O. Paiva-Santos, L.O.S. Bulhoes, Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis, *Solid State Ionics* 158 (2003) 91.
- [7] M. Antaya, K. Cearns, J.S. Preston, J.N. Reimers, J.R. Dahn, In situ growth of layered, spinel, and rock-salt LiCoO_2 by laser ablation deposition, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2799.
- [8] I.C. Jang, H.H. Lim, S.B. Lee, K. Karthikeyan, V. Aravindan, K.S. Kang, W.S. Yoon, W.I. Cho, Y.S. Lee, Preparation of LiCoPO_4 and LiFePO_4 coated LiCoPO_4 materials with improved battery performance, *J. Alloys Compd.* 497 (2010) 321.
- [9] N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baetz, K. G. Bramnik, H. Ehrenberg, Phase transitions occurring upon lithium insertion-extraction of LiCoPO_4 , *Chem. Mater.* 19 (2007) 908.
- [10] S. Theil, M. Fleischhammer, P. Axmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, Experimental investigations on the electrochemical and thermal behavior of LiCoPO_4 -based cathode, *J. Power Sources* 222 (2013) 72.
- [11] T. N. L. Doan, I. Taniguchi, Preparation of LiCoPO_4/C nanocomposite cathode of lithium batteries with high rate performance, *J. Power Sources* 196 (2011) 5679.
- [12] E. Barsoukov, Impedance spectroscopy –Theory, experiment, and applications, E. Barsoukov, J.R. Macdonald Eds., U.S.A., Wiley-Interscience (2005) 444.
- [13] R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan, D. Gonbeau, Surface film formation on electrodes in a $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ cell : a step by step XPS study, *J. Power Sources* 174 (2007) 462.
- [14] M. Herstedt, A.M. Andersson, H. Rensmo, H. Siegbahn, K. Edstrom, Characterisation of the SEI formed on natural graphite in PC-based electrolytes, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4939.

- [15] A. Benayad, H. Martinez, A. Gies, B. Pecquenard, A. Levasseur, D. Gonbeau, XPS investigations achieved on the first cycle of V_2O_5 thin films used in lithium microbatteries, *J. Electron. Spectrosc.* 150 (2006) 1.
- [16] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixtures, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3809.
- [17] J. Światowska, V. Lair, C. Pereira-Nabais G. Cote, P. Marcus, A. Chagnes, XPS, XRD and SEM characterization of a thin ceria layer deposited onto graphite electrode for application in lithium-ion batteries, *App. Surf. Sci.* 257 (2011) 9110–9119.
- [18] G.R. Zhuang, K. Wang, Y. Chen, P.N. Ross Jr., Study of the reactions of Li with tetrahydrofuran and propylene carbonate by photoemission spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 3041.
- [19] J. Swiatowska-Mrowiecka, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, P. Marcus, XPS study of Li ion intercalation in V_2O_5 thin films prepared by thermal oxidation of vanadium metal, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5644.
- [20] J. Światowska-Mrowiecka, S. de Diesbach, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, E. Briand, I. Vickridge, P. Marcus, Li-ion intercalation in thermal oxide thin films of MoO_3 as studied by XPS, RBS, and NRA, *J. Phys. Chem. C* 112 (29) (2008) 11050.
- [21] R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, XPS identification of the organic and inorganic components of the electrode/electrolyte interface formed on a metallic cathode, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A689.
- [22] R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, D. Gonbeau, Electrode/electrolyte interface reactivity in high-voltage spinel $LiMn_{1.6}Ni_{0.4}O_4/Li_4Ti_5O_{12}$ lithium-ion battery, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10999.
- [23] L. Castro, R. Dedryvère, J.-B. Ledeuil, J. Bréger, C. Tessier, D. Gonbeau, Aging mechanisms of $LiFePO_4$ // graphite cells Studied by XPS: redox reaction and electrode/electrolyte interfaces, *J. Electrochem. Soc.* 159 (4) (2012) A357.
- [24] R. Alcántara, G. F. Ortiz, P. Lavela, J. L. Tirado, W. Jaegermann, A. Thißen, Rotor blade grinding and re-annealing of $LiCoO_2$: SEM, XPS, EIS and electrochemical study, *J. Electroanal. Chem.* 584 (2005) 147.
- [25] Z. Wang, X. Huang, L. Chen, Characterization of spontaneous reactions of $LiCoO_2$ with electrolyte solvent for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 151 (10) (2004) A1641.
- [26] M. Moshkovich, M. Cojocar, H.E. Gottlieb, D. Aurbach, The study of the anodic stability of alkyl carbonate solutions by in situ FTIR spectroscopy, EQCM, NMR and MS, *J. Electroanal. Chem.* 497 (2001) 84.
- [27] J. Światowska, V. Lair, C. Pereira-Nabais, G. Cote, P. Marcus, A. Chagnes, XPS, XRD and SEM characterization of a thin ceria layer deposited onto graphite electrode for application in lithium-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 9110.

[28] E. Markevich, R. Sharabi, H. Gottlieb, V. Borgel, K. Fridman, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M.A. Schmidt, N. Schall, C. Bruenig, Reasons for capacity fading of LiCoPO_4 cathodes in LiPF_6 containing electrolyte solutions, *Electrochem. Comm.* 15 (2012) 22.

[29] R. Sharabi, E. Markevich, V. Borgel, G. Salitra, G. Gershinsky, D. Aurbach, G. Semrau, M.A. Schmidt, N. Schall, C. Stinner, Raman study of structural stability of LiCoPO_4 cathodes in LiPF_6 containing electrolytes, *J. Power Sources* 203 (2012) 109.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de cette thèse a été de développer un électrolyte liquide stable à haut potentiel d'oxydation pour la caractérisation d'électrodes positives dites à « haut potentiel ».

Dans un premier temps, nous avons analysé les données bibliographiques afin de déterminer la voie à suivre pour la formulation d'un électrolyte pour les hauts potentiels. Il apparaît très rapidement que la formulation d'un électrolyte n'a de sens que si elle est confrontée à une électrode positive dite « réelle » qui entre en jeu dans les systèmes de batterie lithium-ion. C'est pourquoi, après avoir étudié les différentes électrodes possibles, le choix s'est porté sur LiCoO_2 pour des analyses de validation à « bas potentiel » et sur LiCoPO_4 à « haut potentiel ». Bien que ces deux matériaux soient de structure cristallographique différente, ce choix a été fait afin de conserver le même métal d'une électrode à l'autre. Puis nous nous sommes intéressés aux sels de lithium à dissoudre pour constituer le mélange électrolytique. Il en résulte que les sels fluorés permettent d'obtenir le meilleur compromis pour la poursuite de notre objectif. Par la suite, notre attention s'est portée sur les carbonates. Ces solvants sont utilisés dans les électrolytes dits classiques mais ne parviennent pas à être stables à haut potentiel en présence d'une électrode « réelle » utilisée dans les batteries lithium-ion. C'est pourquoi d'autres solvants ont alors été envisagés pour différentes raisons.

Le sébaconitrile, dinitrile symétrique dont l'intérêt a déjà été mentionné dans la littérature, permet d'augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique vers les hauts potentiels lorsqu'il est utilisé comme cosolvant de l'électrolyte classique 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (1:1 wt.%). Les résultats que nous avons obtenus sur carbone vitreux montrent que l'ajout de sébaconitrile augmente bien la fenêtre de stabilité en oxydation de l'électrolyte. De plus, quel que soit l'électrolyte considéré (classique ou modifié), sa dégradation conduit à la formation d'une couche passive à la surface de l'électrode positive. Toutefois, contrairement à l'électrolyte classique, les électrolytes 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{Sébaconitrile}$ (Seb 50%, LiPF_6) et 1 M $\text{LiBF}_4/\text{EC}:\text{DMC}:\text{Sébaconitrile}$ (Seb 50%, LiBF_4) ne montrent pas de signe de dégradation lorsqu'ils sont cyclés jusqu'à 5,3 V avec LiCoPO_4 . Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence que la présence de sébaconitrile modifie la nature de la couche de passivation obtenue à la surface de l'électrode positive lors de la dégradation de l'électrolyte à des potentiels supérieurs à 5,3 V. En effet, lorsqu'elle est formée à un potentiel trop élevé ($> 5,3$ V), la présence de composés azotés au sein de cette couche à la surface du matériau peut entraîner une perte de performance du système, voire à un problème de sécurité dans le cas de l'utilisation du sel LiBF_4 . Ainsi, par analogie avec la SEI qui se forme à la surface des électrodes négatives, cette nouvelle interface sur l'électrode positive est nommée interface

perméable solide (SPI). La morphologie de l'électrode cyclée à haut potentiel et l'impédance du système sont également modifiées par cette nouvelle interface comme l'ont montré les analyses par microscopie électronique à balayage et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Alors que la réinsertion des ions lithium dans le matériau est limitée par la présence de cette nouvelle couche, les électrolytes formulés avec du sébaconitrile comme cosolvant de l'électrolyte classique 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ sont adaptés pour caractériser des électrodes positives dites à haut potentiel. De plus, si l'interface formée est correctement maîtrisée, elle peut s'avérer un atout majeur pour la sûreté du système grâce à une protection de l'électrode positive.

La gamma-butyrolactone (GBL) a ensuite été envisagée pour réduire le nombre d'atomes d'oxygène présents dans les molécules constitutives de l'électrolyte. Alors que les résultats sur carbone vitreux montrent que l'utilisation de la GBL seule améliore la tenue en potentiel de l'électrolyte, les résultats électrochimiques obtenus sur matière active ont révélé que la GBL diminuait les performances du système. Ceci est dû à un recouvrement important de l'électrode positive suite à la dégradation de l'électrolyte contenant la GBL. Par ailleurs, le choix du sel est crucial pour la stabilité de l'électrolyte. Nous avons pu constater dans cette étude que la mise en présence du sel LiPF_6 avec le solvant GBL conduit à la dégradation de l'électrolyte formulé.

Ainsi, quels que soient les solvants considérés (sébaconitrile, gamma-butyrolactone), il a été mis en évidence que le temps est un paramètre important lors de l'étude des électrolytes. Pour ces deux solvants, le temps de contact ou d'immersion joue un rôle majeur dans l'étude des interfaces électrode/électrolyte. Le temps écoulé depuis la formulation de l'électrolyte est également à considérer lors de l'étude de la GBL. Nous constatons que la mise en contact prolongé ou l'immersion de LiCoO_2 dans des électrolytes à base de sébaconitrile ou de GBL conduisent à la dégradation de l'électrolyte. Ceci n'a pas été observé pour l'électrode « haut potentiel ». Nous avons pu en déduire que l'immersion de LiCoPO_4 dans des mélanges contenant du sébaconitrile et LiPF_6 ne provoque pas de dégradation spontanée de l'électrolyte.

En perspective, il serait utile de prolonger les efforts réalisés sur le sébaconitrile pour aboutir à une couche de dégradation conductrice des ions lithium à la surface du matériau. En effet, une telle couche de passivation, comparable à la SEI sur l'électrode négative, permettrait de limiter les dégradations successives de l'électrolyte au cours des cycles. De plus, une analyse par spectroscopie infra-rouge des électrolytes avant et après cyclage serait envisageable. Une telle technique de caractérisation compléterait les résultats obtenus par XPS pour obtenir plus d'informations quant aux produits formés au sein de l'électrolyte suite à sa dégradation. Ceci pourrait également être complété par des analyses RMN si les produits de dégradation présentent un taux détectable par rapport aux éléments constitutifs de l'électrolyte. Mais, les électrolytes étant sensibles à l'air, il faudrait alors trouver un mode de transfert satisfaisant pour réaliser ces mesures.

Enfin, si des radicaux se forment au cours de la dégradation de l'électrolyte et si le protocole est réalisable, il pourrait être envisagé de réaliser des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) à la surface de l'électrode voire au sein de l'électrolyte.

Il est important de rappeler ici que toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante sur des demi-cellules. Cela signifie que l'électrode négative est du lithium métallique. Les électrolytes proposés dans cette thèse nous ont surtout permis de comprendre le fonctionnement à haut potentiel des électrolytes liquides confrontés à des électrodes réelles, mais ne sont pas encore optimisés pour un système lithium-ion complet. En effet, le comportement à bas potentiel de ces mélanges n'a pas été abordé ici. D'après les premières observations, il apparaît que le sébaconitrile se réduit à des potentiels inférieurs à 5 V vs. Li^+/Li , ce qui pourrait être bénéfique pour le système si cela conduit à la formation d'une SEI adaptée, ou néfaste si cela nuit aux performances du système.

La poursuite de ces travaux pourrait être réalisée sur des systèmes dits complets en opposant une électrode négative appropriée au lithium-ion. En fonction du choix de l'électrode négative, d'autres paramètres sont à prendre en compte. Si l'électrode négative conduit à la formation d'une SEI à sa surface, il sera donc essentiel d'en maîtriser la formation et la stabilité. La présence de deux couches de passivation au sein du système, à la fois sur la négative et sur la positive, peut être soit un inconvénient, soit un atout pour le système. En effet, ces couches contiennent des éléments issus de la dégradation de l'électrolyte à la surface des électrodes. Au cours des différents cycles, ceci peut conduire à la migration d'espèces d'une électrode à l'autre, ce qui pourrait affaiblir ou renforcer les propriétés des nouvelles interfaces formées.

D'un point de vue sécurité, les électrolytes liquides sont actuellement très controversés. Un des compromis réalisable est l'utilisation d'électrolytes gels constitués d'un électrolyte liquide au sein d'une matrice polymère. Toutefois, le point essentiel pour la sécurité est la stabilité des électrolytes vis-à-vis de la température. C'est pourquoi, après la validation à température ambiante des électrolytes liquides à haut potentiel d'oxydation, il devient nécessaire de réaliser des essais à plus haute température (60 °C) pour valider la sûreté d'un système formé à partir de ce mélange. De plus, pour approuver son application au véhicule électrique, ces mêmes mesures doivent également être réalisées à plus basse température (-30 °C) pour être valable face à la vie calendaire du système.

Annexe 1 : Résultats obtenus pour le phosphate de triéthyle (TEP)

Le phosphate de triéthyle est un solvant connu en hydrométallurgie pour ses propriétés extractantes qui peuvent être bénéfiques pour les échanges de lithium au sein du matériau. De plus, de par sa nature, ce solvant a aussi de bonnes propriétés d'ignifugation. C'est pourquoi, pour des aspects d'échange et de sécurité, ce solvant a été envisagé comme choix d'électrolyte pour cette étude, mais nous n'avons pas pu développer en profondeur son comportement et sa faisabilité.

Tout comme pour la lactone, la quantité de sel à dissoudre a été déterminée par des mesures de conductivité ionique réalisées à 25 °C en faisant varier de 0,1 M à 1,6 M la quantité de sel dissous (LiPF_6 ou LiBF_4) afin de déterminer la quantité optimale de sel dans l'électrolyte. On retrouve sur la courbe, représentée sur la Figure 5-1, une conductivité maximale qui correspond à la quantité optimale de sel à dissoudre pour atteindre la plus haute conductivité ionique et qui permet de délimiter le graphe en deux régions [1]. La zone 1 correspond à la zone de dissociation du sel tandis que la zone 2 est associée au phénomène de formation de paires d'ions. Quel que soit le sel, la conductivité ionique maximale est atteinte pour 0,8 M de sel dissous. Elle est de 7,2 mS/cm pour LiPF_6 et 6,3 mS/cm pour LiBF_4 , ce qui est acceptable en comparaison de la conductivité de l'électrolyte classique mesurée dans les mêmes conditions.

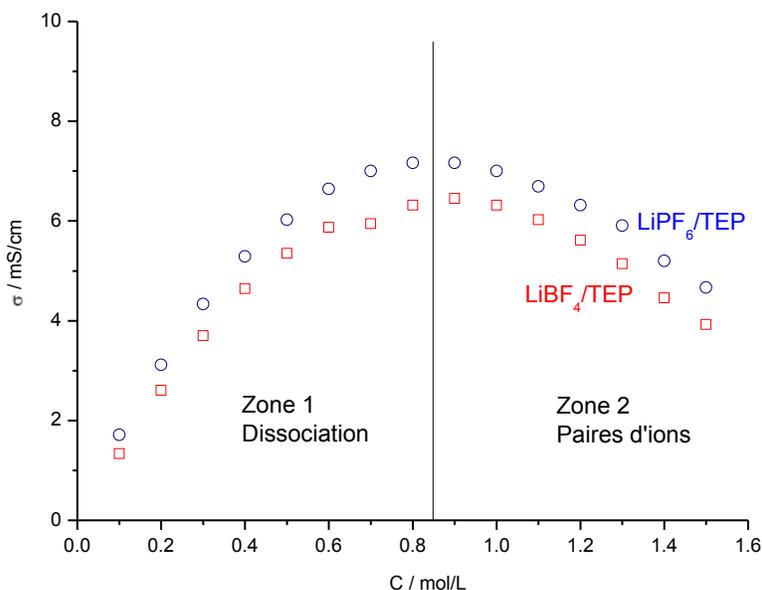
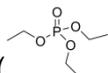


Figure 5-1 : Evolution de la conductivité ionique des électrolytes à base de TEP mesurée à 26 °C en fonction de la quantité de sel dissous.

La fenêtre de stabilité électrochimique a ensuite été évaluée par voltampérométrie cyclique entre 3 V et 8 V sur carbone vitreux (Figure 1-2), avec une vitesse de balayage de 5 mV/s pour les électrolytes suivants :

- TEP 0%, LiPF₆ (électrolyte classique 1 M LiPF₆/EC:DMC) ;
- TEP 20%, LiPF₆ (mélange 1 M LiPF₆/(EC:DMC):TEP 80:20) ;
- 0.75 PTEP (0,75 M LiPF₆/GBL) ;
- 1.0 PTEP (1 M LiPF₆/GBL) ;
- 1.50 PTEP (1,5 M LiPF₆/GBL).

Les mesures sur le mélange TEP 20%, LiPF₆ ont été réalisées pour comparer l'effet du solvant phosphate avec les résultats obtenus sur le sébaconitrile. Contrairement au sébaconitrile, la présence du phosphate dans le mélange de carbonate conduit à un potentiel d'oxydation plus faible que le sébaconitrile. Ceci pourrait s'expliquer par la quantité d'atomes d'oxygène présents

dans les molécules constitutives de l'électrolyte qui, en présence du TEP (, est de dix atomes.

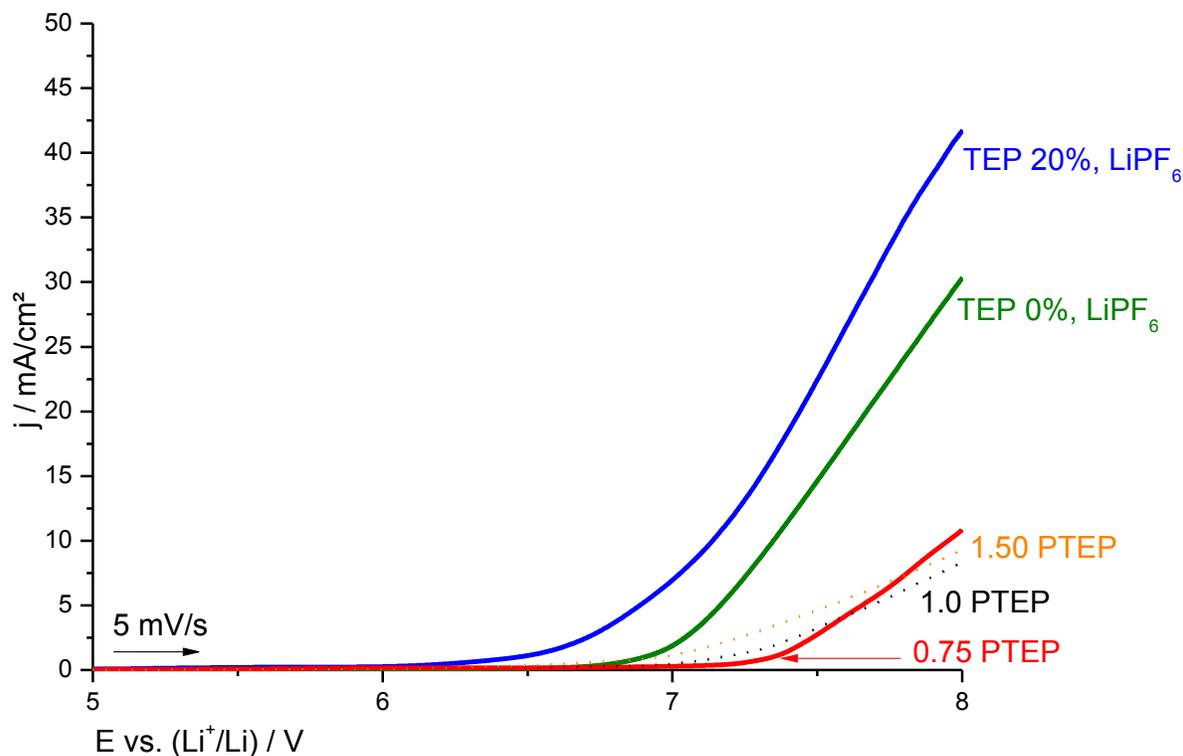


Figure 1-2 : Détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes étudiés par voltampérométrie cyclique (courbe aller) entre 3 V et 8 V à 5 mV/s sur carbone vitreux.

Pour diminuer le nombre d'atomes d'oxygène présents dans l'électrolyte, des mesures sur le phosphate seul ont été effectuées. On note que l'électrolyte contenant 0,75 M de sel LiPF_6 dissous est le seul présentant une surtension par rapport à l'électrolyte classique. Sachant que l'objectif de ce travail est d'obtenir un électrolyte à haut potentiel d'oxydation, ce phénomène de surtension est profitable dans cet objectif. Lorsque la quantité de sel dissous augmente, passant de 1 M à 1,5 M, on note une baisse du potentiel d'oxydation et une diminution de la valeur de la pente par rapport à l'électrolyte 0.75 PTEP, ce qui peut être dû à la présence de paires d'ions au sein de l'électrolyte.

L'ensemble des potentiels d'oxydation des électrolytes ont été déterminés en fixant arbitrairement la densité de courant associée à 1 mA/cm^2 et reportés dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Potentiels d'oxydation des électrolytes contenant TEP mesurés à 1 mA/cm² par voltampérométrie sur carbone vitreux.

| Sel de lithium | Nom | Mélange (EC:DMC) 1:1 en masse (vol. %) | TEP (vol. %) | Potentiel d'oxydation à 1 mA/cm ² (V) |
|--------------------------|----------------------------|--|-----------------|---|
| 1 M LiPF ₆ | TEP 0%, LiPF ₆ | 100 | 0 | 6,9 |
| 1 M LiPF ₆ | TEP 20%, LiPF ₆ | 80 | 20 | 6,5 |
| 0,75 M LiPF ₆ | 0.75 PTEP | 0 | 100 | 7,3 |
| 1,0 M LiPF ₆ | 1.0 PTEP | 0 | 100 | 7,2 |
| 1,5 M LiPF ₆ | 1.5 PTEP | 0 | 100 | 7,0 |

On constate que le phosphate de triéthyle améliore très légèrement le potentiel d'oxydation de l'électrolyte. Afin d'étudier l'effet du solvant dans l'électrolyte, l'électrolyte 1.0 PTEP est d'abord confronté à l'électrode « bas potentiel » LiCoO₂ et comparé à l'électrolyte classique contenant également 1 M de sel LiPF₆ dissous dans le mélange de carbonates EC:DMC (Figure 1-3).

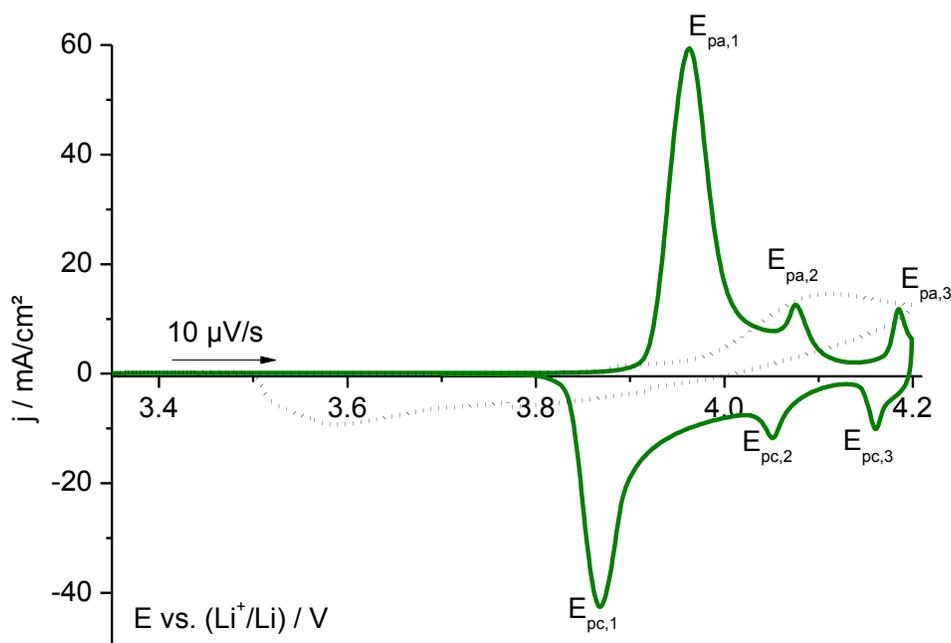


Figure 1-3 : 1^{er} cycle obtenu par voltampérométrie cyclique à 10 µV/s sur LiCoO₂ poudre dans (—) 1 M LiPF₆/EC:DMC et (●●) 1.0 PTEP entre 3 V et 4,2 V vs. Li⁺/Li.

On rappelle ici que le système classique, constitué de l'électrolyte 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$, présente trois pics anodiques lors de la charge ($E_{\text{pa},1} = (3,96 \pm 0,01) \text{ V}$, $E_{\text{pa},2} = (4,07 \pm 0,01) \text{ V}$ et $E_{\text{pa},3} = (4,18 \pm 0,01) \text{ V}$) et trois pics cathodiques lors de la décharge. Les pics $E_{\text{pa},1}$ et $E_{\text{pc},1}$ sont associés à la déinsertion lors de la charge et à la réinsertion du lithium dans la maille de LiCoO_2 lors de la décharge, alors que les pics $E_{\text{pa},2}$; $E_{\text{pa},3}$; $E_{\text{pc},2}$; $E_{\text{pc},3}$ sont liés à la nature du matériau car ils sont associés à des transformations de phase d'ordre et de désordre au sein de la maille cristalline du matériau [2, 3]. Dans le cas de l'électrolyte 1.0 PTEP, le signal est complètement différent. En effet, on ne note pas la présence des différents pics liés aussi bien aux échanges de lithium ($E_{\text{pa},1}$ et $E_{\text{pc},1}$) que ceux du matériau ($E_{\text{pa},2}$; $E_{\text{pa},3}$; $E_{\text{pc},2}$; $E_{\text{pc},3}$). L'analyse post-mortem des cellules cyclées dans cet électrolyte ont révélé que le film Mylar qui tapisse la cellule Swagelok en acier est détérioré après un cycle, probablement dû à une mauvaise compatibilité entre le solvant et les éléments constitutifs de la cellule Swagelok acier.

Ainsi, bien que les résultats soient positifs sur carbone vitreux, le passage à une électrode électroactive telle que LiCoO_2 n'est pas concluant. En effet, il reste à optimiser la cellule de test en passant soit à une configuration en pile bouton (aluminium), soit à une Swagelok téflon. Mais comme cela a été évoqué dans le Chapitre 2, une telle Swagelok ne peut être appropriée dans une problématique de développement d'électrolyte à haut potentiel d'oxydation à cause des problèmes d'étanchéité qui peuvent être rencontrés. C'est pourquoi il est envisagé d'enrober les pistons en acier de la cellule Swagelok avec du Téflon pour s'affranchir de la présence du Mylar dans la cellule tout en conservant les bonnes propriétés d'étanchéité associées à l'utilisation d'une cellule en acier.

Références

- [1] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303.
- [2] E.I. Santiago, A.V.C. Andrade, C.O. Paiva-Santos, L.O.S. Bulhoes, Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis, *Solid State Ionics* 158 (2003) 91.
- [3] M. Antaya, K. Cearns, J.S. Preston, J.N. Reimers, J.R. Dahn, In situ growth of layered, spinel, and rock-salt LiCoO_2 by laser ablation deposition, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2799.

Annexe 2 : Résultats des tests galvanostatiques obtenus pour la gamma-butyrolactone (GBL) sur LiCoO_2

Le cyclage galvanostatique est une technique consistant à charger et décharger une électrode en fixant la valeur du courant appliqué pour suivre la réponse en potentiel au cours du temps du système. Le régime de charge-décharge est défini par $I = C / n$, où I représente la valeur absolue du courant, C la capacité théorique de l'électrode et n le temps en heures pour une charge ou une décharge complète ($C/2$ indique qu'un cycle de charge ou de décharge s'effectue en 2 heures et $2C$ qu'un cycle de charge ou décharge s'effectue en 30 minutes). Cette technique permet d'obtenir les performances en capacité d'une électrode dans un électrolyte donné pour un régime donné.

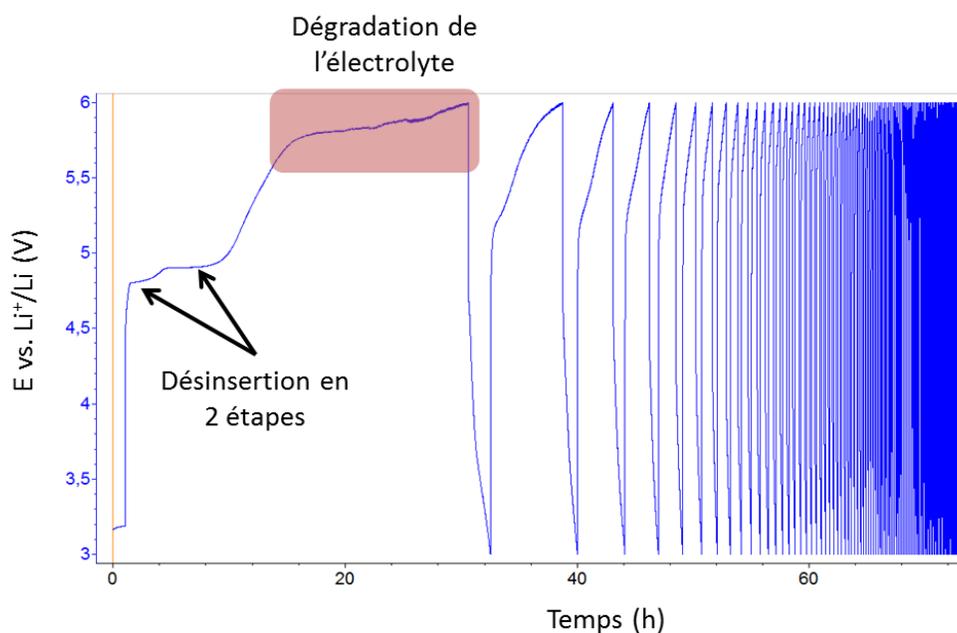


Figure 1-4 : Exemple de cyclage galvanostatique à $C/10$ obtenu sur LiCoPO_4 dans Seb 20%, LiPF_6 .

Contrairement à la voltampérométrie cyclique, le temps passé à chaque potentiel varie. En effet, tant qu'il n'y a pas de phénomène électrochimique, le potentiel varie avec le temps. Au contraire, à partir du moment où un phénomène électrochimique entre en jeu (échanges de lithium, dégradation de l'électrolyte, ...), ceci se traduit par un plateau dans la courbe de potentiel en fonction du temps durant tout le processus (Figure 1-4). Ainsi, dans cette étude, cette technique n'est que peu utilisée car elle s'apparente à de la « chronoampérométrie » et conduit, lorsqu'elle a lieu, à une dégradation totale de l'électrolyte avant la fin du premier cycle.

Dans la figure ci-dessous ne sont présentés que les résultats obtenus pour LiCoO_2 dans l'électrolyte classique et les électrolytes 1 M LiPF_6/GBL et 1 M LiBF_4/GBL . On constate que les capacités anodique (charge) et cathodique (décharge) du matériau sont constantes au cours des premiers cycles effectués à C/10 dans l'électrolyte classique 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC:DMC}$.

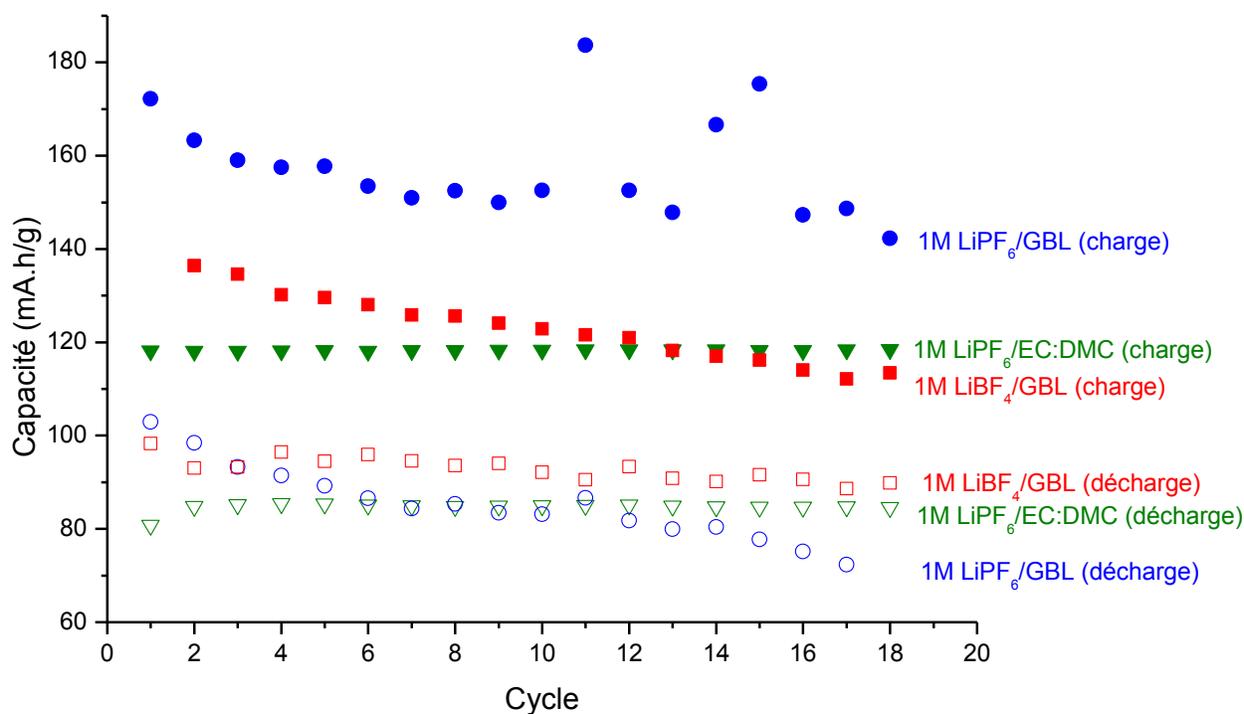


Figure 1-5 : Evolution de la capacité au cours des premiers cycles obtenus à C/10 sur LiCoO_2 dans différents électrolytes.

Annexe 3 : Tableaux récapitulatifs des résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique pour la gamma-butyrolactone (GBL) en contact avec LiCoO₂

L'ensemble des spectres d'impédance électrochimique ont été modélisés à l'aide du logiciel EC-Lab en utilisant deux circuits équivalents différents en fonction du système étudié comme précisé précédemment :

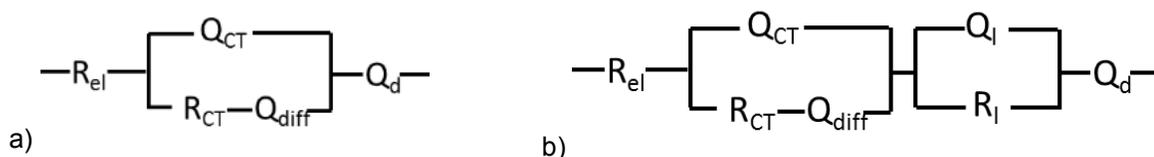


Figure 1-6 : Circuits de Randles modifiés utilisés pour modéliser les différents systèmes. a) Modèle 1 et b) Modèle 2.

Les valeurs de pseudo-capacité (notées C) sont calculées à partir des valeurs des CPE associées (notées Q_{CT} ou Q_l), du coefficient α définissant les CPE et de la résistance mise en parallèle avec la CPE étudiée (R_{CT} ou R_l) selon la relation suivante

$$C_{CT} = R^{(1-\alpha)/\alpha} \cdot Q^{1/\alpha}$$

L'ensemble des valeurs obtenues dans le cadre de l'évolution temporelle des électrolytes LiPF₆/EC:DMC (Tableau 1-2) ; LiPF₆/GBL (Tableau 1-3) et LiBF₄/GBL (Tableau 1-4) en contact avec LiCoO₂ sont présentées ci-dessous :

Tableau 1-2 : Valeurs obtenues pour le système LiCoO₂||1 M LiPF₆/EC:DMC||LiCoO₂ modélisé par le modèle 1.

| R _{el} /ohm | Q _{CT} /μF.s ^(α-1) | α _{CT} | R _{CT} /ohm | pseudoC _{CT} ./μF | f _{0,CT} (Hz) | Temps (jours) |
|----------------------|--|-----------------|----------------------|----------------------------|---------------------------|------------------|
| 5,7 | 67 | 0,7 | 95 | 6,7 | 251 | 0 |
| 5,7 | 48 | 0,7 | 167 | 4,8 | 199 | 1 |
| 5,9 | 49 | 0,7 | 178 | 4,7 | 192 | 7 |
| 6,0 | 48 | 0,7 | 182 | 4,6 | 191 | 15 |
| 6,2 | 49 | 0,7 | 166 | 4,4 | 220 | 21 |

Tableau 1-3 : Valeurs obtenues pour le système LiCoO₂||1 M LiPF₆/GBL||LiCoO₂ modélisé par le modèle 1 (jour 0 et jour 1) puis par le modèle 2.

| R _{el} ohm | Q _{CT} μF.s ^(α-1) | α _{CT} | R _{CT} ohm | C _{CT} μF | f _{0,CT} Hz | Q _i μF.s ^(α-1) | α _i 10 ⁻⁴ | R _i ohm | C _i μF | f _{0,i} (Hz) | Temps (jours) |
|------------------------|--|-----------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|---|------------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|------------------|
| 6,3 | 32 | 0,8 | 51 | 5,9 | 6,3 | - | - | - | - | - | 0 |
| 6,5 | 24 | 0,8 | 126 | 4,3 | 6,5 | - | - | - | - | - | 1 |
| 6,7 | 13 | 0,8 | 98 | 2,9 | 6,7 | 170 | 0,7 | 290 | 50 | 11 | 3 |
| 6,7 | 13 | 0,8 | 111 | 2,7 | 6,7 | 125 | 0,7 | 677 | 50 | 4,7 | 7 |
| 9,7 | 54 | 0,8 | 1078 | 2,2 | 9,7 | 14 | 0,8 | 91 | 1,7 | 997 | 15 |
| 7,4 | 18 | 0,6 | 205 | 0,71 | 7,4 | 125 | 0,6 | 703 | 32 | 7 | 21 |

Tableau 1-4 : Valeurs obtenues pour le système LiCoO₂||1 M LiBF₄/GBL||LiCoO₂ modélisé par le modèle 1 (jour 0) puis par le modèle 2.

| R _{el} ohm | Q _{CT} μF.s ^(α-1) | α _{CT} | R _{CT} ohm | C _{CT} μF | f _{0,CT} Hz | Q _i μF.s ^(α-1) | α _i 10 ⁻⁴ | R _i ohm | C _i μF | f _{0,i} (Hz) | Temps (jours) |
|------------------------|--|-----------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|---|------------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|------------------|
| 16 | 43 | 0,7 | 293 | 4,5 | 122 | - | - | - | - | - | 0 |
| 19 | 66 | 0,5 | 468 | 3,6 | 95 | 82 | 0,9 | 268 | 43 | 14 | 1 |
| 19 | 16 | 0,6 | 522 | 0,70 | 435 | 28 | 0,8 | 1153 | 13 | 10 | 15 |
| 18 | 9,5 | 0,6 | 376 | 0,44 | 954 | 27 | 0,8 | 1913 | 10 | 8 | 21 |
| 19 | 17 | 0,6 | 623 | 0,73 | 352 | 17 | 1 | 677 | 15 | 15 | 28 |

Annexe 4 : Mise en place de l'installation

5.2. Boite à gants

La pureté de l'environnement de travail est primordiale pour l'étude de batteries à base de lithium, autant pour des raisons de sécurité que pour des raisons de reproductibilité. Pour cela, l'utilisation d'une boîte à gants quatre gants sous argon et dont le taux d'oxygène et d'humidité est contrôlé est le moyen le plus habituel pour parvenir à une étude convenable. Dans cette étude, une boîte à gants avec plate-forme de purification de gaz MBraun MB 20 en acier inoxydable est utilisée (

Figure 1-7). De par la configuration du lieu d'installation, les sas ont été fabriqués à gauche de l'appareil et un passage étanche pour les mesures électrochimiques et un autre pour une prise de courant ont été placés sur la paroi du fond de la boîte à gants.



Figure 1-7: Photographie de la boîte à gants lors de son installation dans l'environnement de travail.

Les sas servent à transférer le matériel dans ou hors de la boîte sans la contaminer. L'atmosphère y est évacuée grâce à la pompe à vide et remplie par l'atmosphère présente dans la boîte à gants. La pompe à vide a également le rôle d'abaisseur de pression au sein de la boîte à gants. Il est nécessaire de remplacer l'huile de la pompe après chaque régénération car une régénération produit de l'eau qui vient se condenser dans le réservoir d'huile de la pompe.

Le taux en oxygène y est contrôlé grâce au capteur d'oxygène MB-OX-SE1 qui est constitué d'un élément capteur et d'un boîtier étanche à l'air contenant l'électronique de l'appareil qui délivre un signal de tension entre 0 V et 10 V (avec une précision de ± 10 mV) en courant continu proportionnel à la concentration d'oxygène mesurée dans le milieu (Figure 1-8). Le capteur est connecté à la partie électronique *via* une traversée étanche à l'air.

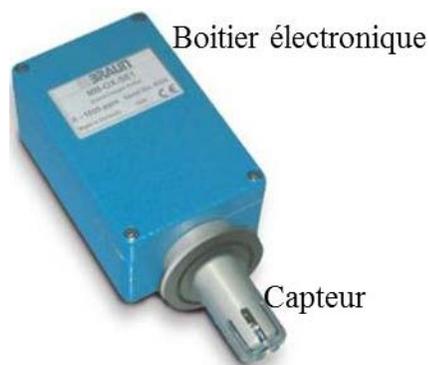


Figure 1-8: Photo du capteur d'oxygène MB-OX-SE1.

Il est possible de contrôler des taux de dioxygène compris entre 0.1 ppm et 1000 ppm grâce à la présence d'un semi-conducteur en zircone au niveau du capteur. Ce matériau présente l'avantage de conduire l'électricité à haute température grâce au déplacement des ions oxygène à l'intérieur de la maille cristallographique. Le taux d'humidité est quant à lui déterminé à l'aide de l'hygromètre MB-MO-SE-1 qui est également composé d'un capteur relié à un boîtier électronique étanche à l'air (Figure 1-9).

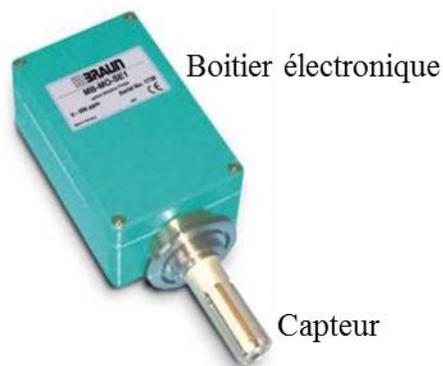


Figure 1-9 : Photo de l'hygromètre MB-MO-SE1.

L'élément capteur est constitué de céramique de pression spéciale. L'enroulement est humidifié avec de l'acide orthophosphorique déshydrogéné. Les molécules d'eau dans le gaz sont absorbées dans l'acide phosphorique. La tension électrique des électrodes de capteur permet de faire une électrolyse de l'eau. Le courant qui en découle sert de mesure directe pour la pression partielle de vapeur d'eau dans le gaz présent dans la boîte à gants. Ce capteur doit être nettoyé toutes les 2 000 heures de fonctionnement en utilisant pour cela de l'eau distillée pour le rincer et de l'acide phosphorique (3-4 gouttes) pour le régénérer.

Deux pièges sont présents dans le système et constituent le système de purification de gaz : un catalyseur de cuivre et un piège à solvants contenant du charbon actif (tamis moléculaire) dans lesquels circule l'atmosphère de la boîte à gants. Le rôle principal de la colonne de cuivre est d'éliminer l'oxygène et la vapeur d'eau de l'atmosphère de la boîte à gants. Les molécules d'eau et d'oxygène sont adsorbées et seront ensuite retirées lors de la régénération de la boîte à gants. Cette étape est réalisée tous les trois mois et consiste à faire passer un flux de gaz régénérant contenant de l'hydrogène (ici un mélange Ar : H₂ 95 : 5 vol.%) dont le débit est contrôlé par le débitmètre à bille Kobold. La colonne est chauffée pour réduire l'oxyde de cuivre présent en cuivre métal *via* la formation d'eau qui est soit piégée par le tamis moléculaire, soit condensée en sortie de gaz régénérant, soit se retrouve dans le compartiment d'huile de la pompe à vide. Le rôle du tamis moléculaire est d'éliminer les vapeurs de solvant présents dans l'atmosphère de la boîte. Il a été indispensable car des solvants volatils ont été utilisés. Ils peuvent être absorbés par toutes les parties polymères présentes dans le système à savoir les gants butyle, les ronds de gants en plastique contenant du polycarbonate ou encore la vitre de protection ce qui diminue les performances du système. Le charbon actif constitutif du piège à solvants est changé toutes les trois régénérations et ce quelques jours avant régénération suivante. En effet, lors de la régénération de la colonne de cuivre, l'augmentation de

température va faire également chauffer les solvants piégés dans le charbon actif et leurs vapeurs peuvent conduire à un craquage du cuivre et conduire au remplacement des cinq kilos de cuivre constitutifs de la colonne.

Après son installation et sa mise en route, la boîte à gants a été équipée d'une balance de précision (Mettler-Toledo). Il a été nécessaire de prendre des précautions avec l'écran de cet appareil car il est constitué de cristaux liquides. L'étape d'insertion par le sas sous vide peut disperser tous les cristaux liquides au niveau de l'écran et le rendre alors inutilisable. C'est pourquoi le sas n'a jamais été mis totalement sous vide et a été régulièrement rempli d'argon, en s'appuyant sur le fait que l'argon soit un gaz plus lourd que l'air et qu'ainsi l'air serait chassé de l'enceinte en multipliant les cycles.

Pour s'assurer du bon réglage de la boîte à gants, des cellules tests ont été réalisées dans une boîte à gants du même modèle et comparées avec celles montées dans le laboratoire. Ce test a permis de valider le montage de la boîte à gants après quelques mois de mise en route. Par la suite, il a été indispensable de conserver cet environnement de travail dans de bonnes conditions pour favoriser la reproductibilité des résultats en dépit des produits utilisés (poudres, liquides, ...). Pour éviter toute contamination d'une expérimentation à une autre, des gants nitriles XL sont en permanence utilisés en sur-gants. Ces gants nitriles ont été séchés à l'étuve à 60 °C pendant au moins vingt-quatre heures avant utilisation en prenant soin de les décoller les uns des autres, puis laissés sous vide dans le sas de la boîte à gants une nuit. L'ordre de manipulation des produits a également une importance pour ne pas contaminer les cellules. Avant tout, les séparateurs utilisés sont prélevés à l'emporte-pièce, puis les disques de lithium sont collés sur les collecteurs en acier inoxydable, enfin les matériaux sont prélevés et les électrolytes sont manipulés.

5.3. Potentiostat/Galvanostat/Impédancemètre

Les tests électrochimiques sont effectués sur un potentiostat/galvanostat multivoies Biologic VMP3 (versatile multichannel potentiostat). Ce cycleur est piloté en connexion directe par ordinateur et non par réseau pour ne pas affaiblir ce dernier. Chaque voie possède six câbles de connexion. Le contrôle et la mesure de potentiel est assuré par les câbles de référence REF1, REF2 et REF3 qui sont respectivement associés à l'électrode de travail, de référence et la contre-électrode. Les câbles de contrôle et mesure du courant CA1 et CA2 permettent de

mesurer le courant qui passe à travers la contre-électrode et l'électrode de travail respectivement. Le sixième câble GND est une masse qui peut être connectée au câble REF1 quand un montage contre-électrode relié à la masse est nécessaire. Cette configuration particulière s'effectue en connectant la contre-électrode (CA1) et sa référence (REF3) à l'électrode de travail, la contre-électrode étant connectée *via* le câble REF1 et GND, le câble CA2 n'étant pas connecté. Cette configuration particulière est utilisée lorsque plusieurs électrodes de travail sont utilisées avec la même contre-électrode. Seules des connexions standards à deux voire trois électrodes seront utilisées ici. Pour un montage à deux électrodes, l'électrode de référence REF2 est connectée à la contre-électrode. Bien que toutes les voies permettent de faire toutes les mesures électrochimiques classiques, quatre voies ont spécialement été paramétrées pour réaliser des essais de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les mesures de potentiel peuvent être réalisées avec une fenêtre de potentiel d'une largeur maximale de 20 V avec une résolution maximale de 0,0015 % de la gamme à partir de 75 μ V avec un écart inférieur à 0,1 % en régime continu sur la gamme. Les mesures de courant sont réalisables sur sept gammes de mesure allant en valeur absolue de 10 μ A à 400 mA avec une résolution maximale de 0,004 % et un écart inférieur à 0,1 % en régime continu sur la gamme de mesure.

Les mesures d'impédance sont réalisables sur une gamme de fréquence comprise entre 10 μ Hz et 1 MHz avec une amplitude de potentiel pic à pic pouvant aller de 1 mV à 1 V. L'écart de mesure est de 1 ° pour l'angle de phase et inférieur à 1 % pour les autres mesures.

Formulation d'électrolytes haut potentiel pour la caractérisation d'électrodes positives innovantes : Batteries lithium-ion pour le véhicule électrique.

Résumé : La mise en œuvre de nouvelles formulations d'électrolytes adaptées à des électrodes positives à haut potentiel pour batterie lithium-ion est un défi majeur pour des systèmes à haute densité d'énergie. Afin d'obtenir une stabilité en oxydation supérieure à 5 V vs. Li^+/Li , différents solvants (dinitriles, lactones, phosphates) ont été analysés. Nous avons montré par voltampérométrie cyclique que des électrolytes contenant du sébaconitrile sont stables jusqu'à 5,3 V vs. Li^+/Li sur LiCoPO_4 . Toutefois, les résultats obtenus par impédance électrochimique et spectroscopie photoélectronique X ont révélé la présence d'une nouvelle interface à l'électrode positive issue de la dégradation de l'électrolyte. Bien que cette dégradation limite la cyclabilité, une optimisation de l'interface formée pourrait s'avérer un atout du point de vue de la sûreté du système grâce à une protection de l'électrode positive.

Mots-clefs : batterie lithium-ion, électrolyte, haut potentiel, analyse interface électrode/électrolyte

Formulation of high potential electrolytes to characterize innovating positive electrodes: Lithium-ion batteries for electrical vehicles.

Abstract: Implementation of new electrolyte formulations adapted to high potential positive electrodes for lithium-ion battery is a key challenge for high energy density systems. In order to obtain stability in oxidation greater than 5 V vs. Li^+/Li , various solvents (dinitriles, lactones, phosphates) were analyzed. We have shown by cyclic voltammetry that electrolytes containing sebaconitrile are stable up to 5.3 V vs. Li^+/Li on LiCoPO_4 . Nonetheless, the results obtained by electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy revealed the presence of a new interface onto the positive electrode due to electrolyte degradation. Even though this degradation limits the cycle ability, optimization of the formed interface could be an asset in view of the system safety through the protection of the positive electrode.

Keywords: lithium-ion batteries, electrolyte, high potential, electrode/electrolyte interface analysis

Renault S.A.S., 1 avenue du Golf, 78288 Guyancourt, France

Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie, Chimie ParisTech - CNRS (LECIME - UMR 7575) et Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, Chimie ParisTech - CNRS (LPCS - UMR 7045), ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005, Paris, France