



HAL
open science

Batteries à forte densité d'énergie utilisant un électrolyte gélifié, présentant une longue durée de vie et une sécurité renforcée

Gaël Coquil

► To cite this version:

Gaël Coquil. Batteries à forte densité d'énergie utilisant un électrolyte gélifié, présentant une longue durée de vie et une sécurité renforcée. Autre. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONT069 . tel-02475734

HAL Id: tel-02475734

<https://theses.hal.science/tel-02475734>

Submitted on 12 Feb 2020

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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche UMR 5253 – Institut Charles Gerhardt de Montpellier

Equipe : Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Énergie

**Batteries à forte densité d'énergie utilisant un électrolyte
gélifié, présentant une longue durée de vie et une sécurité
renforcée**

Présentée par Gaël COQUIL

Le 27 Novembre 2019

Sous la direction de Laure MONCONDUIT

Devant le jury composé de

Dr. Camélia MATEI GHIMBEU, IS2M - CNRS

Dr. Bernard LESTRIEZ, IMN - Université de Nantes

Dr. Fannie ALLOIN, MIEL - LEPMI

Pr. Lorenzo STIEVANO, ICGM - Université de Montpellier

Dr. Stéphane BISCAGLIA, ADEME

Dr. David AYME-PERROT, TOTAL

Dr. Vincent LAPINTE, ICGM - Université de Montpellier

Dr. Laure MONCONDUIT, ICGM – CNRS

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Président du jury

Invité

Invité

Co-encadrant

Directeur de thèse



**UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER**

Remerciements

Ce (magnifique) travail de thèse, réalisé en collaboration avec l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (IGCM), l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) ainsi que l'entreprise Total, n'aurait jamais été possible sans la contribution et l'investissement de nombreuses personnes qui doivent être remerciées !

Avant tout, la rolls-royce des chefs, Laure (IGCM-AIME), sans qui toute cette belle aventure n'aurait pas eu lieu. Voilà maintenant quasiment 4 ans que l'on travaille ensemble lorsque tu m'as recrutée pour que j'effectue mon stage de Master 2. À l'époque (et encore aujourd'hui) je voulais absolument m'investir dans la recherche et le développement des batteries. Tu m'as donné l'opportunité de réaliser cet objectif et c'est grâce à toi si j'en suis là aujourd'hui. Malgré un emploi du temps over-surchargé, tu t'es toujours rendu disponible et j'ai énormément appris en discutant avec toi. Pour tout cela, un grand merci !

Je remercie également mon co-encadrant Vincent (AIME-IAM), pour son implication dans l'étude et le développement des électrolytes polymères pour les batteries Li / Na⁻ion. Expert chevronné des polymères, c'est aussi grâce à ton aide précieuse que j'ai pu acquérir cette double compétence sur les électrodes négatives et les électrolytes polymères. Ça n'a pas toujours été évident mais finalement on s'en est pas trop mal sorti !

Je tiens aussi à remercier mes collaborateurs : Stéphane (ADEME), David et Philippe (Total), qui ont permis la naissance de ce projet et ont contribué à la qualité scientifique de travail au travers de nos nombreuses discussions et de leurs conseils avisés.

Merci aux membres du jury, Camélia Matei-Ghimbeu, Bernard Lestriez et Fannie Alloin pour avoir accepté d'évaluer ce travail, permettant l'achèvement de ces trois années de thèse. Sans oublier le président du jury, Mr. Lorenzo, toujours de bonne humeur et présent aussi bien pour discuter science que pour participer à un match de volley / futsal.

Toute ma reconnaissance à Julien, Bernard, Moulay, Romain, Dominique, Françoise, Laurent, Nicolas et Pierre. Une équipe permanente de choc, toujours disponible pour mettre en place une expérience, analyser et/ou comprendre des résultats, donner des conseils, discuter de science ou simplement de la vie. Vous avez été géniaux durant ce séjour prolongé et j'ai eu beaucoup de plaisir à vous côtoyer ! Un *Big up* à ma canaille, nos *fêtes* quotidiens que ce soit au labo ou sur le terrain, vont énormément me manquer ! Je formerais la relève à l'art de la pichenette dans le cou afin que tu n'oublies pas tous ces bons moments.

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes qui ont participé à l'aboutissement des différents projets menés durant ces années, à commencer par Lénaïc, Jean-Bernard, Hervé, Grégory, Antonella, Jean-Jacques et Nicolas D. Ainsi que la plateforme d'analyse de Montpellier (la PAC) et plus spécifiquement Erwan, Joël et Didier.

Heureux d'avoir rencontré et supporté mes acolytes de labo Aude, Vincent, Jeethu et Youn. Très belle équipe de champions qui a travaillé dans la joie et la bonne humeur, et qui s'est soutenue jusqu'au bout. J'ai vraiment apprécié tous les moments que l'on a partagés ensemble que ce soit dans le bureau du fond en face to face (#Lapinou), en congrès ou simplement et surtout autour d'une bière. Un pincement au cœur de vous quitter, vous allez me manquer !

Philippe et Frabrizio, un grand merci pour votre accueil au top mais aussi pour m'avoir formé, aidé et conseillé durant ces 6 premiers mois. C'est toujours un plaisir d'avoir de vos nouvelles ou de vous revoir. Aliou, Antonio, Justine, Bastien, Mohamed, Zhen, Cherazade et Yawen, très content de vous avoir côtoyé, aussi bien au labo qu'à l'extérieur. On s'est bien amusé. C'est maintenant l'heure de la nouvelle génération : Lucie, Clément, Khaled et Nam, bon courage à vous, ça va bien se passer... Enfin j'espère ^^

Je remercie également mes stagiaires, Mathieu, Andrés et Hélios qui m'ont beaucoup aidé à démarrer l'étude sur les électrolytes polymères. Il y avait tout à faire et à comprendre, ce n'était pas tous les jours faciles mais on a fait du mieux que l'on pouvait.

Une pensée pour toutes les personnes du labo, permanents, doctorants, postdocs, stagiaires, avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à partager une tartiflette, bière, discussion... : Charlotte, Alia, Pietro, Khalid, Léonard, Francesco, Pierre, Chandra, Rafa, Filippo, Hao, Alice, Marie-Pierre, Fabrice, Anne-Marie, Cathy, Fred, Olivier, Steven, Pierre-Yves, Nicolas B., Nicolas D., Gilles, Mélanie, Bénédicte, Sara, Gaëlle, Jacques, Déborah, Mouna, Marie-Liesse, Mathieu ...

Un dernier mot pour mes amis : Bruno, Jason, Lauriane, David, Fayçal, Chloé, Nyny, Jeanne, Ben, Gab, Max, Hugo, Laura, Marie et toute la bande, vous comptez énormément pour moi. Et Finalement, le meilleur pour la fin, à ma famille, en particulier mes parents et ma petite sœur, sans oublier mon mimus ! Je vous aime.

Merci à vous tous, c'était rigolo !

Table des matières

Introduction

Chapitre 1 : État de l'art

1. Un regard sur l'histoire et l'évolution des accumulateurs.....	20
2. Le miracle de la technologie Li-ion.....	24
3. Les spécificités de l'électrolyte.....	30
1. Les électrolytes organiques.....	32
2. La couche de passivation (SEI).....	35
3. Les électrolytes polymères.....	38
4. Les matériaux d'électrodes positives.....	42
1. Les oxydes métalliques.....	42
2. Les composés polyanioniques.....	43
5. Les matériaux d'électrodes négatives.....	45
1. Les matériaux d'intercalation.....	46
2. Les matériaux d'alliage et de conversion.....	48
6. Problématique.....	58

Chapitre 2 : Les électrodes négatives de composition MSnSb pour les batteries Li-ion

1. Introduction.....	64
----------------------	----

2. Évaluation des performances électrochimiques de NbSnSb en tant que matériau d'électrode négative pour les batteries Li-ion à haute température	65
3. Étude du mécanisme électrochimique de NbSnSb par des techniques <i>operando</i>	74
4. Influence de l'électrolyte sur NbSnSb: comment évolue la SEI à la surface de l'électrode.....	95
5. ZnSnSb ₂ comme matériau d'électrode négative prometteur pour les batteries Li-ion : performance et mécanisme	103
6. Conclusion & perspectives.....	111

Chapitre 3 : Électrolytes polymères à base de carbonate cyclique pour les accumulateurs au lithium

1. Introduction	117
2. Synthèse des gels polymères réticulés	123
3. Caractérisation et propriétés physico-chimiques des polymères.....	126
1. Suivi de la réticulation par spectroscopie infrarouge	126
2. Homogénéité des échantillons par microscopie optique.....	128
3. Stabilité thermique des membranes par analyse thermogravimétrique	129
4. La conductivité ionique des électrolytes polymères	131
4. Stabilité électrochimique des électrolytes gélifiés.....	133
1. Le dépôt et la dissolution du lithium	133
2. La tenue en cyclage	135
3. Investigation de la réactivité des électrolytes polymères.....	137
1. Étude structurale des électrolytes polymères	137

2. Suivi d'une interface améliorée par spectroscopie d'impédance <i>in situ</i>	139
3. Évaluation de la morphologie et des interphases des membranes	141
4. Réversibilité du mécanisme de lithiation / delithiation	142
5. Vers une interprétation du phénomène de défaillance des membranes 144	
1. Électrolyte gélifié sans agent réticulant	144
2. Élaboration des électrolytes polymères tout solide	146
1. Synthèse et caractérisation du PGCM	146
2. Préparation des électrolytes polymères tout solide	150
3. Propriétés physico-chimiques des électrolytes solides	151
3. Électrolytes gélifiés réticulés pour les accumulateurs au sodium	157
1. Élaboration des membranes	157
2. Évaluation des propriétés électrochimiques	158
6. Conclusion & perspectives.....	163

Conclusion et perspectives

Productions scientifiques

Références

Annexes

1. Chapitre 2 : Les électrodes négatives de composition MSnSb pour les batteries Li-ion.....	204
1. Évaluation des performances électrochimiques de NbSnSb en tant que matériau d'électrode négative pour les batteries Li-ion à haute température ...	204

2. Étude du mécanisme électrochimique de NbSnSb par des techniques <i>operando</i>	209
3. Influence de l'électrolyte sur NbSnSb: comment évolue la SEI à la surface de l'électrode.....	213
4. ZnSnSb ₂ comme matériau d'électrode négative prometteur pour les batteries Li-ion : performance et mécanisme	219
2. Chapitre 3 : Électrolytes polymères à base de carbonate cyclique pour les accumulateurs au lithium	223
3. Techniques de caractérisations spécifiques	229
1. Les analyses structurales <i>operando</i>	229
1. La cellule <i>in situ</i>	229
2. La spectroscopie Mössbauer de l'étain	229
3. La spectrométrie d'absorption des rayons-X.....	231
2. Les analyses de surfaces.....	232
1. La spectroscopie photoélectronique X.....	232
2. La spectroscopie des électrons Auger	233

Introduction

En 2017, 85,2 % de la consommation mondiale d'énergie primaire provenait de l'utilisation des ressources d'origine fossile telle que le pétrole, le gaz et le charbon.¹ Ce mode de vie insouciant et périlleux a pour conséquence l'épuisement des réserves naturelles, l'accentuation de l'effet de serre, l'accroissement de la pollution atmosphérique ainsi que le dérèglement climatique prématuré (réchauffement planétaire, acidification des océans...).² D'autre part, une augmentation de la consommation énergétique de plus de 28 % est prévue, en lien avec le développement de la population mondiale d'ici 2040.³ La Figure 1 résume l'ensemble de ces données.

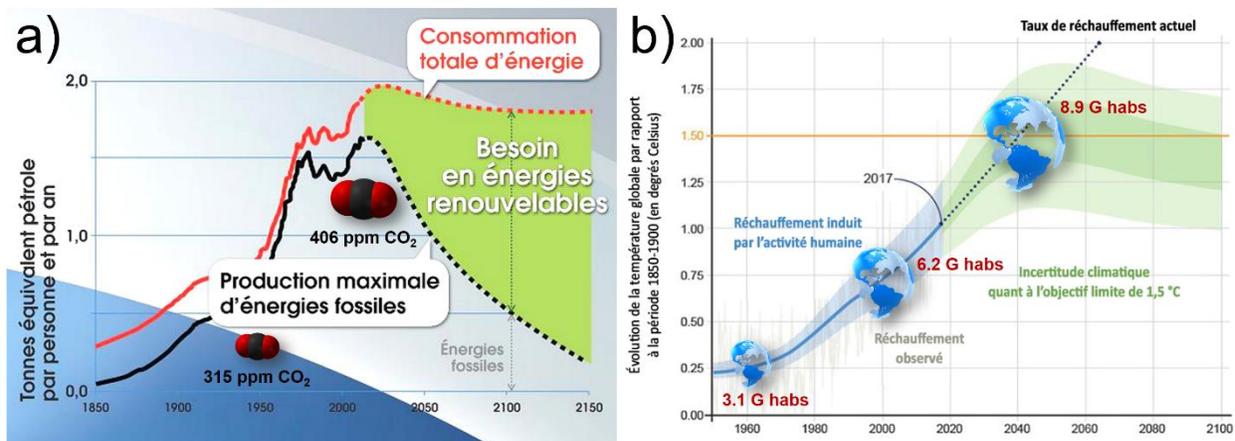


Figure 1 : Consommation d'énergie totale mondiale en lien avec la production d'énergie fossile et la concentration atmosphérique en ppm de CO₂ a). Evolution de la température globale en relation avec la croissance de la population mondiale b).⁴

À l'heure où de nombreuses organisations comme le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat), l'AIE (Agence Internationale de l'Énergie), l'ONU (Organisation des Nations Unis) ; conférences (Les COP, Le Sommet Action Climat...) et personnalités (Aurélien Barrau, Greta Thunberg...) déclarent l'urgence climatique, il est impératif d'opter pour une transition énergétique efficace.⁴⁻⁷ En effet, à l'instant où j'écris ces mots, l'humanité vit à crédit depuis qu'elle a franchi, le 29 juillet 2019, « le jour du dépassement de la

Terre » (date où l'ensemble des ressources régénérables en 1 an ont été consommées).⁸ En France, 4 associations, soutenues par 2 359 829 citoyens (chiffre en constante évolution), se sont regroupées pour attaquer l'État français en justice : c'est « l'affaire du siècle ». ⁹ L'objectif de cette démarche est d'inciter le gouvernement à ce qu'il respecte ses engagements climatiques, qu'il prenne enfin conscience de son implication / responsabilité environnementale et fasse une priorité au développement des sources d'énergie alternatives et renouvelables pour la production et le stockage d'électricité.

Il existe différents types d'énergies renouvelables comme l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, géothermique et issue de la biomasse. Cependant, bien que l'énergie solaire et éolienne provienne de ressources inépuisables, elles ne fonctionnent que de manière intermittente nécessitant alors des moyens de la stocker. Le stockage électrochimique de l'énergie est le moyen le plus répandu et le plus efficace pour conserver et convertir l'énergie électrique en énergie chimique. Plusieurs systèmes de stockage électrochimique tels que, les supercondensateurs, les piles à combustible et les batteries existent et sont utilisés préférentiellement en fonction de la puissance et de l'autonomie que nécessite l'application (Figure 2).¹⁰

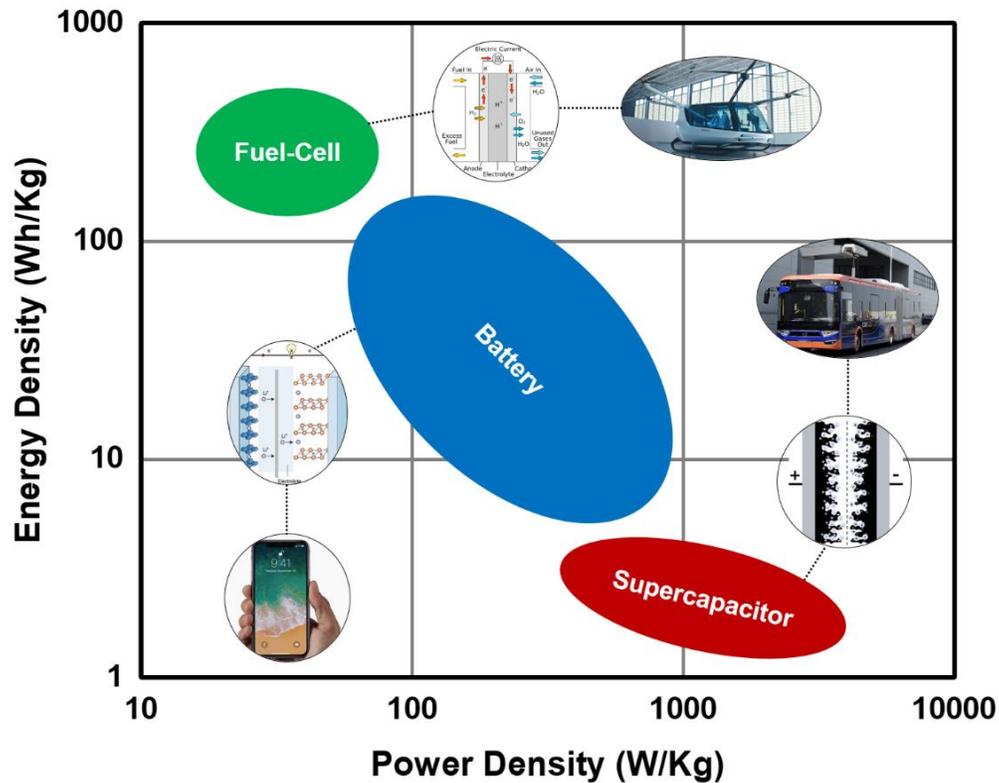


Figure 2 : Diagramme de Ragone.

Les batteries représentent cependant le système de stockage électrochimique le plus largement employé. En effet, elles présentent un bon compromis entre les piles à combustible et les supercondensateurs permettant une densité d'énergie et de puissance importante. Leur succès s'explique également par la mobilité et la maniabilité de ces systèmes. Ainsi, cela leur a permis d'équiper et d'alimenter de nombreuses applications portables comme les téléphones, les ordinateurs, les vélos électriques... De plus, en raison de leur cyclabilité élevée et de leur rendement énergétique supérieur à 97 %, les batteries sont aussi particulièrement attrayantes pour le stockage stationnaire de l'énergie.¹¹

Les transports (voitures, trains, bateaux...) consomment environ 30 % de la production d'énergie mondiale, principalement au travers de la combustion d'hydrocarbures et seulement 2 à 3 % sont alimentés à partir de l'électricité.¹² De plus cette énergie électrique ne provient que très peu d'énergies renouvelables non carbonées. Pour développer les transports électriques, il apparaît donc nécessaire d'améliorer les systèmes de stockages électrochimiques afin de proposer une alternative compétitive aux modèles thermiques.

En France, le Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (**RS2E**), coordonné par le Pr. Jean-Marie Tarascon et le Pr. Patrice Simon, organise la recherche et le développement de ces technologies. Bien que les batteries, et notamment les batteries Li-ion, se soient développées depuis plus de trente ans et alimentent la quasi-totalité des systèmes électriques portatifs, elles demeurent au cœur d'une recherche intensive. En effet, la demande croissante d'énergie, d'autonomie, de miniaturisation, de sécurité... nécessite des optimisations permanentes.

C'est dans ce contexte que ces travaux de thèse ont été programmés et cofinancés par l'entreprise **Total** et l'**ADEME** (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie). Par ailleurs la recherche autour des accumulateurs Li-ion se situe aujourd'hui à un tournant de son histoire. En effet, il apparaît que la batterie conventionnelle ait atteint ses limites en termes de performances et représente un système dont la sécurité nécessite d'être renforcée, étant donné le déploiement massif de cette technologie. Sachant que les performances des accumulateurs Li-ion dépendent fortement des matériaux utilisés, il est nécessaire d'accroître leurs propriétés intrinsèques.

La première partie de ce manuscrit est donc dédiée à l'état de l'art, avec l'histoire et l'évolution des accumulateurs jusqu'à l'émergence de la technologie Li-ion, suivie de la problématique associée à cette thèse.

Le **chapitre 2** est construit autour du développement des matériaux d'électrodes négatives dans l'optique d'optimiser la densité énergétique des accumulateurs, avec l'étude des propriétés électrochimiques des matériaux de conversion de type MSnSb. Ces derniers sont capables de stocker beaucoup d'électrons dans un volume réduit et ont la faculté (pour certains d'entre eux) de fonctionner à des températures de cyclage élevées. Cela présente donc des avantages sérieux pour leur utilisation dans des systèmes embarqués spécifiques. Ainsi, au travers de ce chapitre, nous avons principalement exploré les performances électrochimiques et les mécanismes réactionnels de deux matériaux : NbSnSb et ZnSnSb₂. Un intérêt particulier a également été porté sur l'évolution de l'électrode et de l'interface électrode - électrolyte au cours des cyclages.

Le **chapitre 3** est consacré à la conception d'électrolytes polymères avec pour objectif d'améliorer la cyclabilité et la sécurité des dispositifs. En effet, les systèmes actuels utilisent majoritairement des électrolytes liquides organiques permettant le bon fonctionnement des cellules électrochimiques, mais qui est aussi à l'origine de leur vieillissement prématuré, du fait de leur instabilité dans la fenêtre de potentiel de travail des batteries. De plus le risque d'écoulement lors de ruptures accidentelles de la batterie augmente la dangerosité de ces dispositifs.¹³ De plus, ces phénomènes sont exacerbés avec l'augmentation de la température de fonctionnement de l'accumulateur. De ce fait, nous nous sommes intéressés dans ce chapitre, à la synthèse, la mise en forme et la caractérisation des propriétés physico-chimiques / électrochimiques de nouveaux électrolytes polymères développés à partir du glycérol carbonate méthacrylate (GCM).

Pour terminer ce manuscrit, les principaux résultats et les perspectives de cette thèse seront abordés au travers de la conclusion générale.

Chapitre 1

État de l'art

1. Un regard sur l'histoire et l'évolution des accumulateurs	20
2. Le miracle de la technologie Li-ion	24
3. Les spécificités de l'électrolyte	30
1. Les électrolytes organiques.....	32
2. La couche de passivation (SEI)	35
3. Les électrolytes polymères	38
4. Les matériaux d'électrodes positives	42
1. Les oxydes métalliques	42
2. Les composés polyanioniques	43
5. Les matériaux d'électrodes négatives	45
1. Les matériaux d'intercalation.....	46
2. Les matériaux d'alliage et de conversion	48
6. Problématique.....	58

1. Un regard sur l'histoire et l'évolution des accumulateurs

Le physicien italien Alessandro Volta développe en 1800, le premier système électrochimique capable de transformer une énergie chimique en énergie électrique, grâce à un empilement successif de disques de cuivre et de zinc séparés par une solution saline.¹⁴ La découverte de la pile Volta entraîna de nombreuses recherches permettant l'invention de la pile Becquerel en 1829, la pile Daniell en 1836 ainsi que la pile Leclanché en 1866. La pile ou accumulateur primaire est un système électrochimique capable de restituer l'énergie stockée lors de la seule et unique décharge. Lorsque le système électrochimique est rechargeable, on parle alors d'accumulateur secondaire.

Ce n'est qu'en 1859, que le français Gaston Planté développe le premier accumulateur rechargeable au plomb, actuellement utilisé dans nos véhicules thermiques.¹⁵ Ces batteries ont l'avantage d'avoir un coût de fabrication relativement faible, cependant elles souffrent d'un manque d'énergie / puissance et d'une cyclabilité limitée. Dans les années 1900, d'autres accumulateurs secondaires, comme le système Ni-Cd et ses dérivés (Ni-Zn, Ni-Fe...), sont développés. Comparée aux batteries Plomb-Acide, la technologie Ni-Cd possède une énergie massique et volumique accrue. Néanmoins, en raison de leur autodécharge, de leur effet mémoire (diminution progressive de la quantité d'énergie stockée au fur et à mesure des cycles) et de leur toxicité élevée, elles sont finalement remplacées par les batteries Ni-MH en 1988. L'évolution simplifiée des accumulateurs est représentée [Figure 3](#).

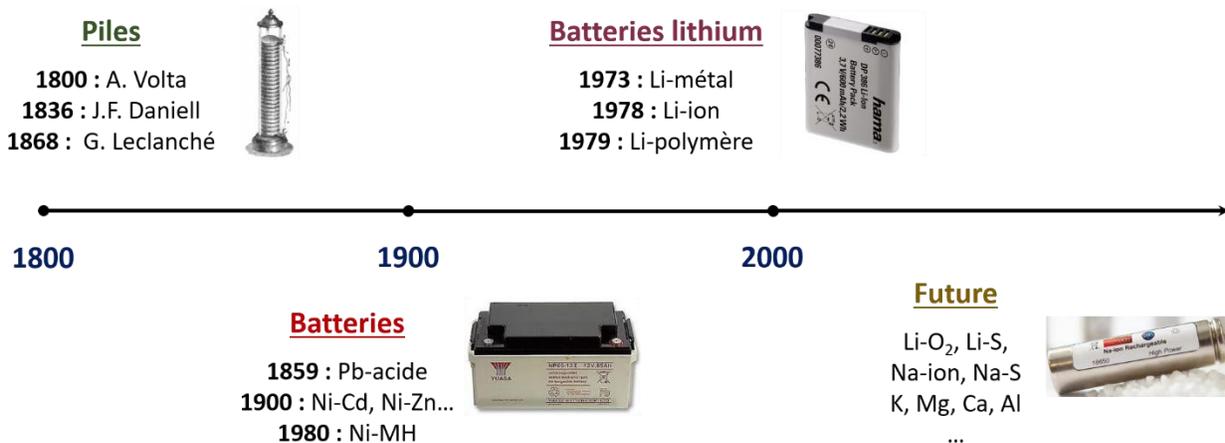


Figure 3 : Frise chronologique de l'évolution des batteries.

J. Hajek imagine pour la première fois, en 1949, l'utilisation du lithium métallique comme matériau d'électrode négative dans les systèmes électrochimiques. Par la suite, son concept se répand et de nombreuses recherches sont menées aux États-Unis à partir des années 60.¹⁶ Le premier accumulateur au lithium naît au début des années 1970.¹⁷ Il est alors constitué d'une cathode en TiS_2 (ou MoS_2) permettant l'intercalation du Li et d'une anode en lithium métallique, séparées par un électrolyte liquide composé de perchlorate de lithium dissout dans le dioxolane.^{18,19} Cependant, la combinaison d'une électrode en Li-métal et d'un électrolyte liquide a très vite rencontrée des problèmes de sécurité. En effet, lors des cycles de charge / décharge, le Li-métal va se redéposer sur lui-même conduisant à la formation de dendrites.²⁰ Cette croissance dendritique va traverser le séparateur et atteindre l'électrode positive. Cela va conduire à un court-circuit interne avec une élévation de la température pouvant provoquer l'inflammation et/ou l'explosion de la batterie.

Afin de remédier à ce problème, deux solutions ont été imaginées dans les années 1980. Le premier concept a été introduit par D.W Murphy et B. Scrosati qui proposent de substituer le lithium métallique par un matériau d'intercalation du Li faisant office d'électrode négative.^{21,22} C'est le début de la technologie Li-ion ou « rocking-chair ».^{23,24} En passant du lithium métallique à son état ionique, les batteries Li-ion résolvent / limitent le problème de sécurité lié à la croissance dendritique. A. Hérold est le premier à avoir démontré la possibilité d'insérer du lithium dans les feuillets de graphite formant ainsi la phase LiC_6 .²⁵ De plus, pour pallier à l'augmentation du potentiel de travail de l'électrode négative (qui entraîne une diminution de la densité d'énergie de la batterie), d'autres matériaux d'intercalation pour les électrodes positives ont été envisagés. Ainsi, en raison d'un caractère plus ionique de la liaison M-O par rapport à la liaison M-S, les composés disulfures (TiS_2 / MoS_2) ont été remplacés par les oxydes métalliques développés par J.B. Goodenough.²⁶ Finalement, grâce à l'ensemble de ces différents travaux de recherche, Sony Corporation commercialise en 1991 le premier accumulateur Li-ion composé d'une anode en graphite et d'une cathode en oxyde de cobalt lithié. Cette cellule est alors capable de délivrer une tension de 3.6 V avec une densité d'énergie massique supérieure à 120 Wh/kg durant 1000 cycles.

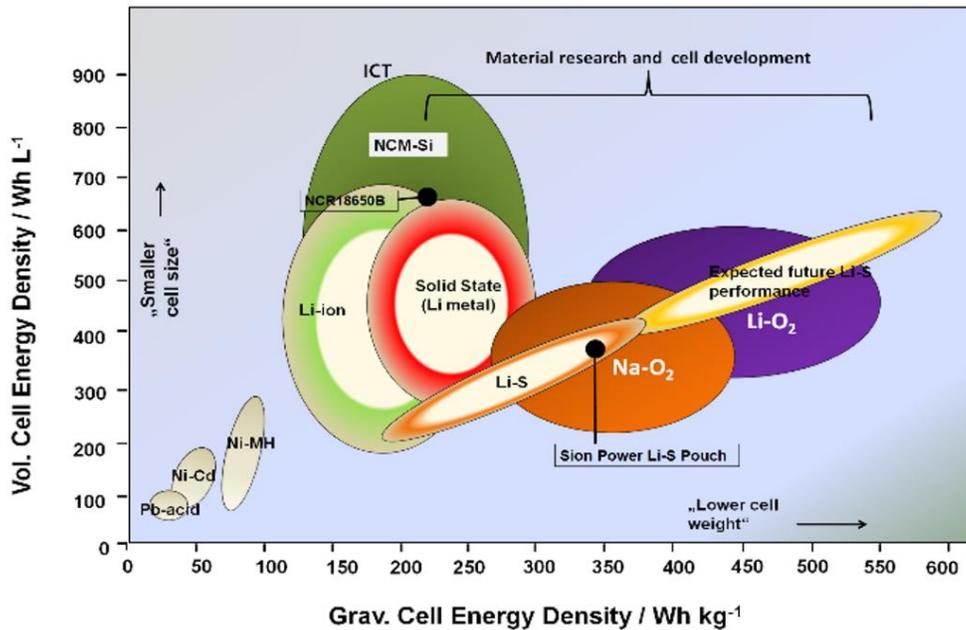


Figure 4 : Comparaison des performances électrochimiques des différents accumulateurs.

Le second concept, proposé par M. Armand, consiste à remplacer l'électrolyte liquide par un électrolyte polymère sec afin de stopper la croissance dendritique.²⁷ On parle alors de batterie au lithium tout solide. Dans ce cas, un sel de lithium dissout dans du poly(éthylène oxyde) (PEO) assure le rôle de séparateur et d'électrolyte. Cependant, bien que la sécurité du dispositif soit grandement améliorée, il nécessite une température de fonctionnement supérieure à 80 °C afin d'obtenir une conductivité ionique suffisante. Aujourd'hui de nombreuses recherches ont permis d'augmenter fortement la conductivité ionique du PEO²⁸ permettant d'équiper la voiture citadine Bolloré Bluecar 100 % électrique avec la technologie lithium métal polymère depuis les années 2013. D'autres groupes ont proposé de développer une batterie lithium métal en utilisant un électrolyte polymère hybride, constitué une matrice polymère imbibée d'électrolyte liquide. Néanmoins, cette opération n'a malheureusement pas pu empêcher la croissance des dendrites. En 1996, J.M. Tarascon *et al.* proposent d'allier les avantages d'un électrolyte polymère aux batteries Li-ion créant ainsi le premier accumulateur plastique Li-ion (PLiON).²⁹ Cette technologie flexible, légère et facile à mettre en forme sera commercialisée en 1999.

Depuis, l'ensemble des accumulateurs au lithium n'a cessé de se développer, grâce à ces performances uniques (Figure 4), devenant de plus en plus performant au fur et à mesure des

années.^{30,31} Les batteries Li-ion équipent actuellement la majeure partie des appareils nomades (téléphones, ordinateurs...) tandis que les batteries lithium métal polymère visent principalement le marché automobile.

Récemment, la recherche s'est tournée vers de nouveaux systèmes alternatifs post lithium-ion.³² En effet, de nombreuses études sont menées sur les batteries Na & K-ion,³³ les batteries à ions multivalentes (magnésium / aluminium),³⁴ les batteries tout-solide^{35,36} ainsi que les batteries Li-S et Li-O₂.^{37,38} Bien que ces différents systèmes soient très avantageux que ce soit en matière de ressources, de sécurité, de puissance ou d'énergie, de nombreux verrous empêchent leur commercialisation, à l'exception des accumulateurs Na-ion qui sont déjà proposés par plusieurs sociétés à travers le monde.³⁹⁻⁴¹

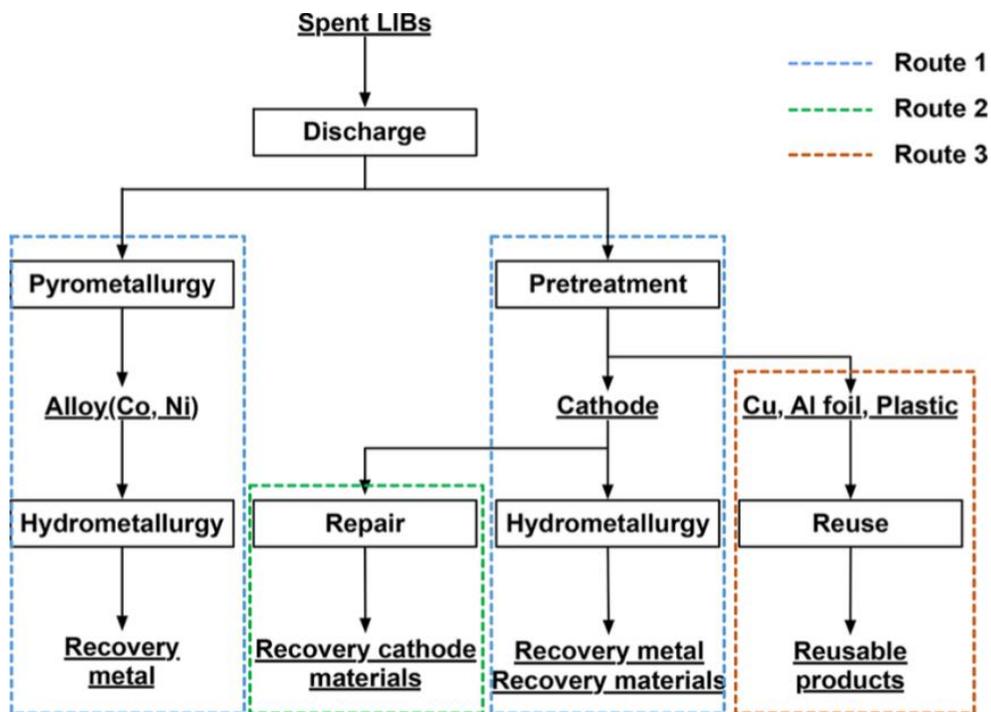


Figure 5 : Procédure de traitement des batteries Li-ion.⁴²

L'industrie des batteries connaît une croissance exponentielle depuis la fin du 20^e siècle. Il apparaît donc important de penser au devenir de ces systèmes lorsqu'ils arrivent en fin de vie. En effet, les batteries représentent un danger pour l'environnement si elles ne sont pas correctement

conditionnées. Le 6 septembre 2006, le parlement Européen a publié la directive 2006/66/CE concernant la collecte et le recyclage des déchets liés aux piles et accumulateurs.⁴³ Ainsi, le Conseil Européen tient responsable les fabricants de batteries du devenir de leurs produits en fin de vie, les obligeant à recycler au moins 65 %_{wt} des batteries plomb-acide, 75 %_{wt} des batteries Ni-Cd et 50 %_{wt} des autres types de piles et d'accumulateur (dont les batteries Li-ion). Cependant, ce n'est qu'à partir des années 2011, dû à une prise de conscience générale et aux développements technologiques, que le processus de recyclage a réellement été mis en application. En France, deux sociétés, Euro Dieuze et SNAM, se partagent la quasi-totalité du marché. Par divers procédés de traitement physiques et chimiques, ils arrivent à récupérer le plastique (dans certains cas) et les métaux d'intérêts des batteries usagées, qui pourront alors être utilisés pour la fabrication de nouvelles cellules électrochimiques. Par exemple, la [Figure 5](#) décrit la procédure de traitement permettant le recyclage des batteries Li-ion en fin de vie.⁴² Généralement, les métaux purs comme le cobalt, le nickel et le cuivre sont obtenus par dépôt électrochimique après le processus de pyrométallurgie avec des puretés avoisinant les 100 %.⁴⁴ En outre, la récupération de ces métaux est un enjeu stratégique majeur pour les entreprises et la société. En effet, le recyclage permet de i) limiter l'impact environnemental (consommation d'énergie, déchets...) ainsi que le rejet de CO₂ liés à l'extraction, le transport et la transformation des minerais ; ii) diminuer le coût de fabrication des batteries ; iii) limiter les risques géopolitiques liés à l'approvisionnement des matières premières.

Dans la suite de ce travail, nous nous sommes focalisés sur les accumulateurs Li-ion car i) ils présentent des énergies massiques et volumétriques (210 Wh.kg⁻¹ et 650 Wh.L⁻¹)⁴⁵ importantes et ii) ils dominent actuellement le marché mondial des batteries.

2. Le miracle de la technologie Li-ion

Le lithium a l'avantage d'avoir une faible masse molaire et volumique ($M = 6,941 \text{ g.mol}^{-1}$; $\rho = 0,534 \text{ g.cm}^{-3}$) ainsi qu'un potentiel standard d'oxydoréduction très bas ($E^{\circ}_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,04 \text{ V}$ vs ESH), lui permettant obtenir une capacité gravimétrique de 3861 mA/g, ce qui fait de lui l'élément de prédilection en tant que matériau d'électrode négative pour les accumulateurs Li-

métal. Cependant, comme mentionné plus haut, le lithium métal peut poser de graves problèmes de sécurité.

Les batteries Li-ion sont composées d'une électrode positive (haut potentiel) et négative (bas potentiel) séparées par un électrolyte liquide conducteur ionique. L'électrode positive est généralement composée de l'oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2) et le graphite est utilisé comme électrode négative. Ce sont tous deux des matériaux lamellaires qui permettent l'intercalation et l'extraction du lithium. L'électrolyte liquide, qui est un sel de lithium dissous dans un solvant organique, permet la migration des ions lithium entre les deux électrodes. Le principe de fonctionnement d'une batterie est basé sur la conversion d'une énergie chimique en énergie électrique via des réactions d'oxydoréduction se produisant aux deux électrodes.

Par exemple, lors de la charge d'un accumulateur $\text{LiCoO}_2/\text{C}_{\text{graphite}}$, un générateur va fournir de l'énergie électrique au système permettant aux ions lithium de s'extraire de la structure du LiCoO_2 puis de transiter au travers de l'électrolyte pour s'intercaler dans les feuillets de graphite. Ce dernier peut insérer jusqu'à un atome de lithium pour six atomes de carbone, formant ainsi le composé LiC_6 dont la capacité spécifique est de 372 mAh.g^{-1} (soit 10 fois inférieure à celle du lithium métal). Les bornes de potentiel de travail de la batterie étant supérieures au domaine de stabilité de l'électrolyte organique, une couche de passivation nommée SEI pour Solid Electrolyte Interphase (isolant électronique) se forme à la surface des électrodes permettant alors de les « protéger ». ⁴⁶ Les détails relatifs à la formation et aux caractéristiques particulières de la SEI, seront développés dans la partie suivante. Durant la décharge, le mécanisme inverse se produit, le lithium se réinsère dans la structure lamellaire du LiCoO_2 induisant un mouvement des électrons dans le circuit externe ce qui génère un courant électrique. Au cours des cycles de charge / décharge de la batterie, les atomes de lithium vont migrer d'une électrode à l'autre, ce qui lui donnera le nom de batterie « rocking-chair » ²⁴ (Figure 6).

Les équations mises en jeu lors du cyclage sont :



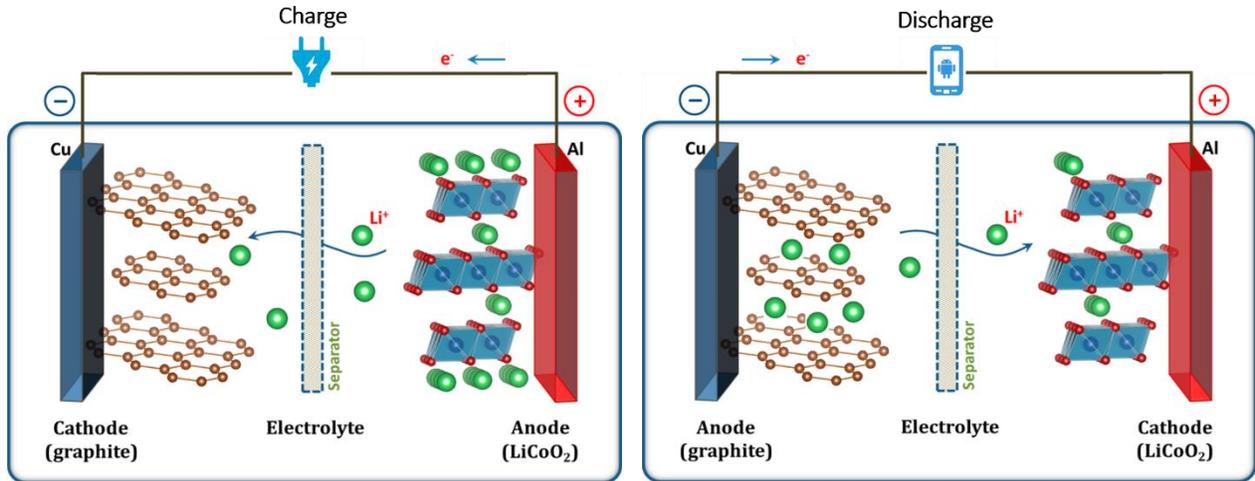


Figure 6 : Fonctionnement d'une batterie Li-ion.⁴⁷

Les accumulateurs Li-ion sont définis par plusieurs grandeurs caractéristiques telles que : la tension, la polarisation, la capacité, la puissance et la densité d'énergie.

La tension à vide ou potentiel d'équilibre d'une batterie (Open-Circuit Voltage : OCV), exprimée en volt (V), correspond à la différence des potentiels chimiques entre les deux électrodes (la ddp). Dans le cas d'un générateur électrochimique, la tension à vide est analogue à la force électromotrice et évolue d'une valeur nulle à une valeur maximale lors de sa charge. Quant au potentiel électrochimique d'une électrode, il est fixé par le potentiel d'oxydoréduction du couple mis en jeu. Ainsi, le second principe de la thermodynamique permet de relier l'énergie libre de réaction ($\Delta rG(x)$) au potentiel électrochimique à chaque moment de l'insertion suivant l'équation :

$$\Delta rG(x) = -z \cdot F \cdot V(x)$$

z étant le nombre d'électrons échangé par mol, F la constante de Faraday et $V(x)$ le potentiel électrochimique d'équilibre à chaque moment de l'insertion.

La polarisation qui s'exprime aussi en volt, correspond à une différence de potentiel moyen, $V_{mc} - V_{md}$, mesurée au cours de la charge (V_{mc}) et de la décharge (V_{md}) d'une batterie. En effet, lors du cyclage, les chemins de réaction parcourus entre l'état initial et l'état final ne sont généralement pas identiques. Le potentiel moyen en décharge est alors inférieur au potentiel moyen en charge. Par conséquent, la polarisation d'une batterie peut varier de quelques millivolts à

quelques centaines de millivolts. C'est une grandeur importante dans l'industrie car elle impacte directement le rendement énergétique d'un accumulateur.

La capacité d'un accumulateur électrochimique correspond à la quantité d'électrons échangée lors des réactions électrochimiques. Elle s'exprime en Ah et correspond à l'intégration de l'intensité (I) en fonction du temps (t). Cette grandeur dépend de la température, des caractéristiques intrinsèques des matériaux d'électrodes et de la vitesse de cyclage : « le régime ». Ce régime, noté C/n, a deux définitions. Il signifie que 1 mole de Li réagit avec 1 mole de matière active en n heures en laboratoire, alors que pour un industriel, cela correspond à 1 décharge complète (ou charge) en n heures. La capacité d'un accumulateur a donc pour formule :

$$Q = \int_0^{\Delta t} I. dt$$

En pratique, la capacité spécifique massique, en Ah.kg⁻¹, ou volumique, en Ah.cm⁻³, est utilisée pour caractériser les performances électrochimiques des matériaux. On distingue deux types de capacités pour un matériau ; sa capacité théorique et sa capacité réelle. Cette dernière, ici exprimée en Ah.kg⁻¹, a pour équation :

$$Q = \frac{\Delta x. F. n}{3600}$$

où « Δx » représente le nombre d'électrons insérés par mole de matériau actif et « n » correspond au nombre de moles du matériau actif. La capacité spécifique diminue généralement lorsque le régime augmente (limitation cinétique) et au fur et à mesure des cycles de charge / décharge (vieillessement). Le rendement faradique « R_f » ou l'efficacité coulombique, représente quant à lui le rapport entre la capacité spécifique en charge et celle en décharge. Dans l'industrie, la durée de vie d'une batterie se définit comme le nombre de cycles jusqu'à ce que la capacité diminue à 80 % de sa valeur réversible initiale.

La puissance P, exprimée en watt (W), est égale au produit de la tension (U) de la batterie par l'intensité I.

$$P = U. I$$

On peut aussi définir la densité de puissance massique en W.kg⁻¹ ou volumique en W.cm⁻³, qui représente alors le rapport entre la densité d'énergie et la durée de décharge de l'accumulateur.

Ainsi, une batterie à forte densité de puissance permet de restituer une grande quantité d'énergie en un temps restreint.

L'énergie E , se définit comme l'intégrale de la puissance par rapport au temps.

$$E = \int_0^{\Delta t} U.I. dt$$

La densité d'énergie D , correspond à la quantité d'énergie stockée dans une cellule par unité de masse ou volume. Elle est exprimée en Wh.kg^{-1} ou Wh.L^{-1} et est définie comme le produit de la capacité spécifique réversible par le potentiel de la batterie.

$$D = U.Q$$

avec U , la tension du générateur.

Une forte densité d'énergie volumétrique est particulièrement intéressante pour les batteries portables, en particulier celles qui alimentent les smartphones ou les ordinateurs portables ultrabooks qui nécessitent toujours plus d'énergie dans un volume minimum.

Comme montré sur le diagramme de Ragone ([Figure 4](#)), c'est grâce au bon compromis énergie - puissance que les batteries lithium-ion dominent largement le marché mondial des accumulateurs secondaires, expliquant leur utilisation massive dans les systèmes électroniques portables.

Les deux paramètres clés pour améliorer la densité d'énergie d'une cellule électrochimique sont la capacité (massique ou volumique) et la tension du dispositif. Ainsi, ce travail de thèse a été effectué dans l'optique d'augmenter / d'améliorer la capacité massique et volumique relative à l'électrode négative.

De manière générale, les matériaux d'électrodes doivent présenter un certain nombre de critères pour être utilisés dans une batterie commerciale lithium-ion, tels que :

- Une bonne stabilité chimique (notamment vis-à-vis de l'électrolyte)
- Une réversibilité du processus électrochimique accrue (stabilité structurale lors de l'insertion / extraction du lithium)
- Une capacité massique / volumique importante

- Une conductivité ionique et électronique suffisante
- Une longue durée de vie (nombre important de cycles de charge / décharge)
- Un faible coût et une toxicité minimisée
- Une abondance correcte, facile à mettre en œuvre et recyclable.

La Figure 7 représente les différents mécanismes réactionnels entre un matériau d'électrode et le lithium.⁴⁸ Il existe 3 types de réactions telles que, l'insertion, l'alliage et la conversion. Dans le cas d'un mécanisme d'insertion, la structure initiale du matériau ne varie que très légèrement, lors de l'intercalation / extraction du Li, ce qui favorise un nombre important de cycles de charge / décharge. Cependant, bien qu'ils soient majoritairement utilisés dans l'industrie, ces matériaux, généralement lamellaires, possèdent des capacités massiques et volumiques limitées. Les mécanismes d'alliage et de conversion sont quant à eux beaucoup plus intéressants lorsqu'on envisage d'accroître la densité énergétique des dispositifs électrochimiques, car ils peuvent réagir avec une grande quantité de lithium. Le problème de ces systèmes, est que les transitions de phases, provoquées par leur réaction avec le lithium vont induire d'importantes variations volumiques. L'expansion durant la lithiation puis la contraction lors la délithiation, vont engendrer un phénomène de « respiration » du matériau qui va être à l'origine du vieillissement prématuré de la batterie.

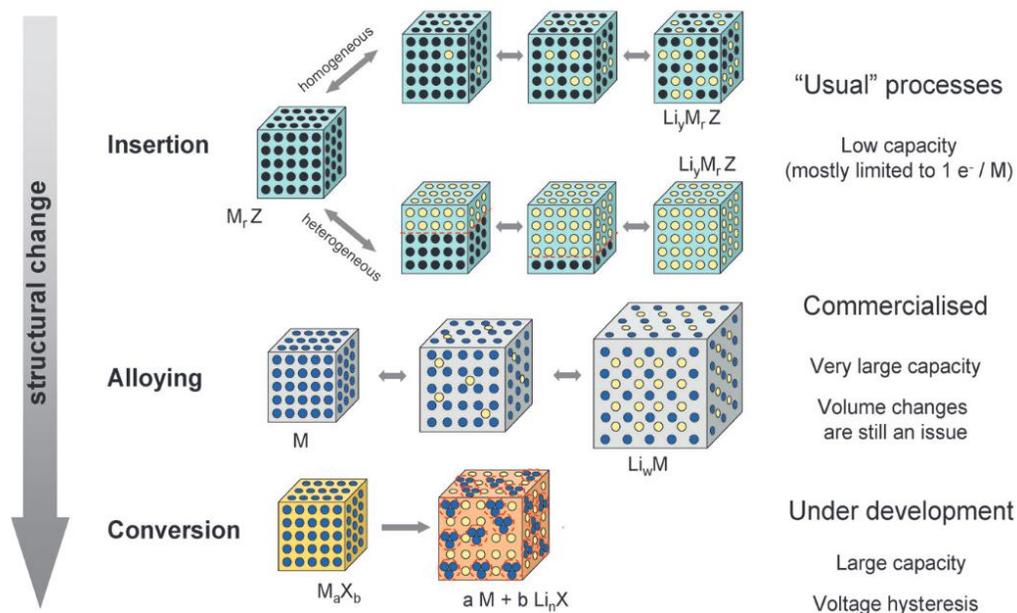


Figure 7 : Illustration des différents mécanismes réactionnels dans les matériaux d'électrode pour batteries Li-ion.⁴⁸

La majorité des électrodes positives et négatives utilisées dans les batteries Li-ion (et Li-métal) est représentée en fonction de leur capacité massique et potentiel de fonctionnement dans la Figure 8.

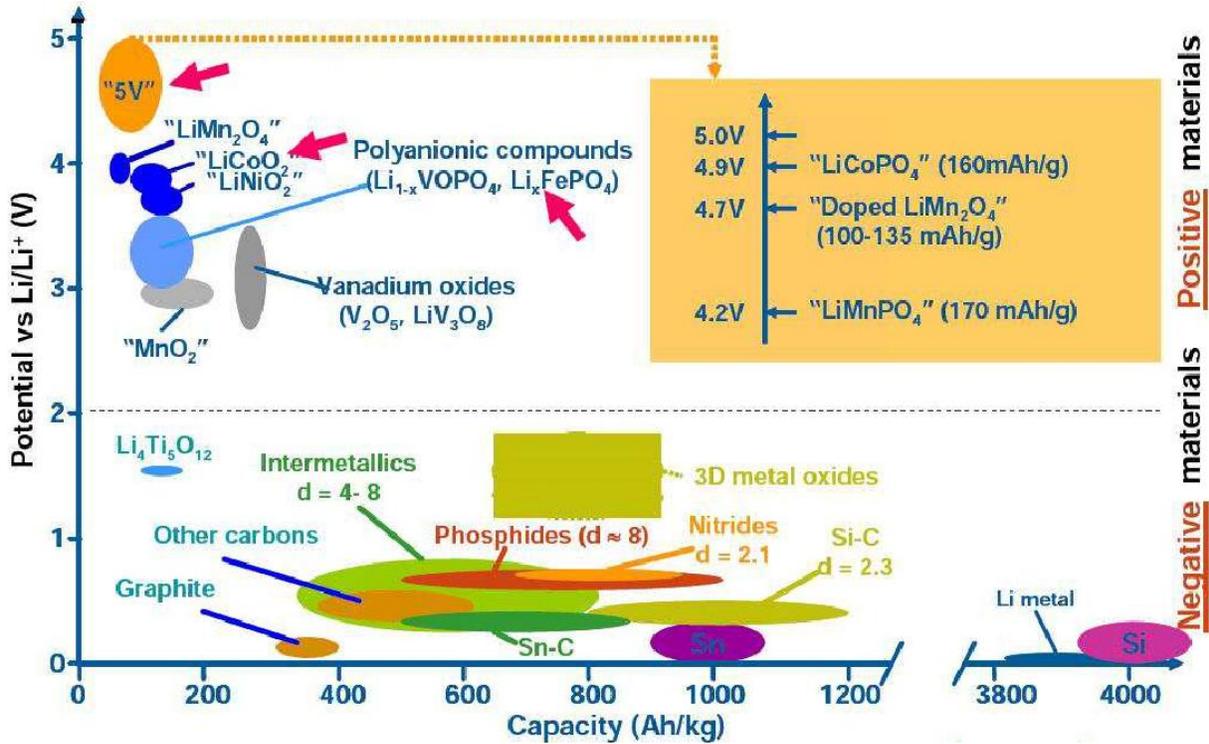


Figure 8 : Représentation de la capacité et du potentiel de fonctionnement des électrodes utilisées majoritairement dans les batteries Li-ion (graphique adapté).²³

3. Les spécificités de l'électrolyte

Commençons tout d'abord par d'écrire l'électrolyte d'un accumulateur Li-ion. Comme mentionné plus haut, l'électrolyte, quelle que soit sa nature, assure la migration des ions lithium entre les deux électrodes dans la cellule électrochimique. Différents types d'électrolytes sont alors envisagés :

- Les électrolytes organiques, communément appelés électrolytes liquides, qui sont utilisés dans la majorité des systèmes commerciaux. Ils sont faciles à mettre en œuvre et présentent des conductivités ioniques élevées ($10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) ainsi qu'une faible viscosité.

- Les électrolytes polymères, qui permettent de limiter la croissance dendritique et donc d'utiliser la technologie Li-métal plus avantageuse du point de vue énergétique. Bien que la chimie des polymères soit très diversifiée, les électrolytes polymères sont communément classés dans deux groupes distincts, les polymères dits secs et les polymères gélifiés. Ces électrolytes présentent généralement une conductivité ionique plus faible ($10^{-3} - 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) et nécessitent une mise en œuvre plus complexe.⁵⁰
- Les électrolytes solides, qui n'utilisent aucun liquide, permettent aussi de limiter la croissance dendritique conduisant des systèmes plus sûrs. Les céramiques et les verres ont notamment suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique, comme par exemple le LiPON qui est actuellement beaucoup étudié par le CEA. Néanmoins les conductivités ioniques intrinsèques de ces matériaux sont généralement plus faibles ($10^{-4} - 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$), nécessitant généralement le chauffage des dispositifs afin de contourner ce problème.⁵¹

De manière générale, et ce quelle que soit la nature de l'électrolyte utilisé, ce dernier doit impérativement regrouper un certain nombre de critères déterminants pour pouvoir être utilisé. En effet, les propriétés intrinsèques telles que la conductivité ionique, la mobilité des ions et le nombre de transport des ions lithium sont importantes. De plus, ils doivent présenter une stabilité électrochimique et thermique élevée ainsi que des propriétés mécaniques suffisantes, pour les électrolytes polymères / solides puisqu'ils assurent aussi le rôle de séparateur.

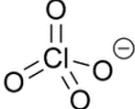
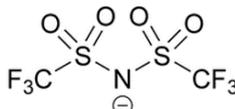
Par la suite, les électrolytes organiques et polymères seront abordés de façon plus détaillée car ils sont liés à la problématique générale de cette thèse.

Remarque : Il existe aussi les électrolytes aqueux, qui sont de plus en plus étudiés car ils ont l'avantage d'être moins « dangereux » qu'un électrolyte organique. Cependant, ils ne peuvent fonctionner que sur une fenêtre de potentiel réduite à 1,23 V (due à la stabilité électrochimique de l'eau) limitant alors la densité d'énergie de la batterie. Néanmoins, certains travaux sur les électrolytes aqueux concentrés nommés « water-in-salt » ont permis d'augmenter grandement cette fenêtre de fonctionnement.⁴⁹

1. Les électrolytes organiques

Les électrolytes liquides classiquement utilisés dans les batteries commerciales sont composés d'un sel de lithium dissous dans un mélange d'alkyle carbonate. Le choix du sel et du mélange de solvants sont des paramètres non négligeables car ils vont impacter directement sur les performances électrochimiques des accumulateurs Li-ion. De nombreux sels de lithium comme LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 et LiTFSI (liste non exhaustive) ont donc été étudiés. Les paramètres clefs pour un sel sont sa solubilité, sa dissociation et sa mobilité dans le solvant. Son coût ainsi que sa stabilité thermique, électrochimique et sa toxicité / dangerosité sont aussi des paramètres à prendre en compte. De plus, la couche de passivation (SEI) créée à la surface des électrodes lors du cyclage va être composée d'espèces différentes en fonction du sel de lithium utilisé.⁴⁶ Les propriétés relatives aux différents sels sont regroupées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Classification des différents sels de lithium.⁵²

Propriété	 LiBF_4	 LiClO_4	 LiPF_6	 LiAsF_6	 LiTFSI
Mobilité	●	●	●	●	●
Dissociation	●	●	●	●	●
Solubilité	●	●	●	●	●
Stabilité thermique	●	●	●	●	●
SEI	●	●	●	●	●
Corrosion Al	●	●	●	●	●
	Meilleur				Pire
	●	●	●	●	●

Même si les sels de perchlorate de lithium (LiClO_4) et d'hexafluoroarsenate de lithium (LiAsF_6) présentent des propriétés intéressantes, ils ont très vite été bannis des systèmes commerciaux. En effet, la décomposition du LiAsF_6 et LiClO_4 conduit à la formation de gaz extrêmement toxiques et à des sous-produits explosifs à haute température, respectivement. Le tétrafluoroborate (LiBF_4) possède quant à lui une faible solubilité et dissociation dans les solvants organiques conduisant à une conductivité ionique limitée. Malgré une bonne conductivité ionique dans les solvants polaires aprotiques, le bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) engendre des problèmes de corrosion du collecteur en aluminium de l'électrode positive. Finalement, l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) présente le meilleur compromis pour une application industrielle par rapport aux sels de Li précédemment listés. Ce dernier a l'avantage d'avoir une conductivité ionique satisfaisante, de ne pas détériorer les collecteurs de courant et de former une SEI stable. Néanmoins, le LiPF_6 se décompose en présence d'eau et à des températures élevées ($> 50\text{ }^\circ\text{C}$) conduisant à la formation de HF, mais aussi LiF et $\text{PF}_{5(\text{g})}$, qui augmentent la pression à l'intérieur de la cellule et dégradent la SEI.⁵² *In fine*, les batteries commerciales Li-ion ont adopté LiPF_6 en conseillant une plage de température de fonctionnement entre $-20\text{ }^\circ\text{C}$ et $50\text{ }^\circ\text{C}$. En deçà de $-20\text{ }^\circ\text{C}$, la capacité et la puissance de la batterie sont fortement réduites mais peuvent être récupérées sans séquelle (généralement) lorsque la cellule est ramenée à température ambiante. En revanche, au-dessus de $60\text{ }^\circ\text{C}$, les dégradations du sel et du solvant sont irréversibles provoquant à terme la « mort » de la batterie.⁵³

Les solvants utilisés sont des liquides polaires aprotiques permettant de dissoudre les sels de lithium inorganiques grâce à l'existence d'une interaction ion-dipôle. Plus le moment dipolaire du solvant sera élevé meilleure seront la solubilisation et la dissociation du sel. Il est aussi important que les solvants contiennent des atomes électronégatifs (oxygène, soufre...) permettant la complexation et le mouvement des ions lithiums. De ce fait, les principaux solvants utilisés dans nos appareils embarqués usuels sont les alkyles carbonates, bien que les éthers, nitriles, sulfones et lactones soient possibles.⁵² La majorité des alkyles carbonates utilisés sont, l'éthylène carbonate (EC), le propylène carbonate (PC), le diéthyl carbonate (DEC), le diméthyle carbonate (DMC) et l'éthyle méthyle carbonate (EMC). Leurs principales caractéristiques physico-chimiques sont reportées dans le [Tableau 2](#).

Tableau 2 : Principales caractéristiques physico-chimiques des solvants utilisés dans les batteries Li-ion.⁵³

Solvent	Structure	M. Wt	T _m / °C	T _b / °C	η/cP 25 °C	ε 25 °C	Dipole Moment/debye	T _f / °C	d/gcm ⁻³ , 25 °C
EC		88	36.4	248	1.90, (40 °C)	89.78	4.61	160	1.321
PC		102	-48.8	242	2.53	64.92	4.81	132	1.200
DMC		90	4.6	91	0.59 (20 °C)	3.107	0.76	18	1.063
DEC		118	-74.3 ^a	126	0.75	2.805	0.96	31	0.969
EMC		104	-53	110	0.65	2.958	0.89		1.006

Le EC et le PC sont des alkyles carbonates cycliques présentant des constantes diélectriques (ϵ) élevées favorisant la dissociation du sel de lithium. Le principal avantage du EC est qu'il forme une SEI efficace à la surface de l'électrode de graphite prévenant alors de toute autre dégradation de l'électrolyte. Ce qui n'est pas le cas du PC qui, de plus va venir s'insérer entre les feuillets de graphène provoquant l'exfoliation du graphite.⁵³ Néanmoins, l'utilisation de EC comme unique solvant dans les batteries Li-ion est impossible au vu de sa température de fusion élevée (36 °C). Voilà pourquoi, il a été associé à un solvant linéaire, qui a une viscosité beaucoup plus faible, pour former le mélange majoritairement utilisé dans l'industrie à savoir le EC :DMC (1 :1 %_{vol}), dont le diagramme binaire a été étudié par M.S. Ding *et al.* dans les années 2000.⁵⁴

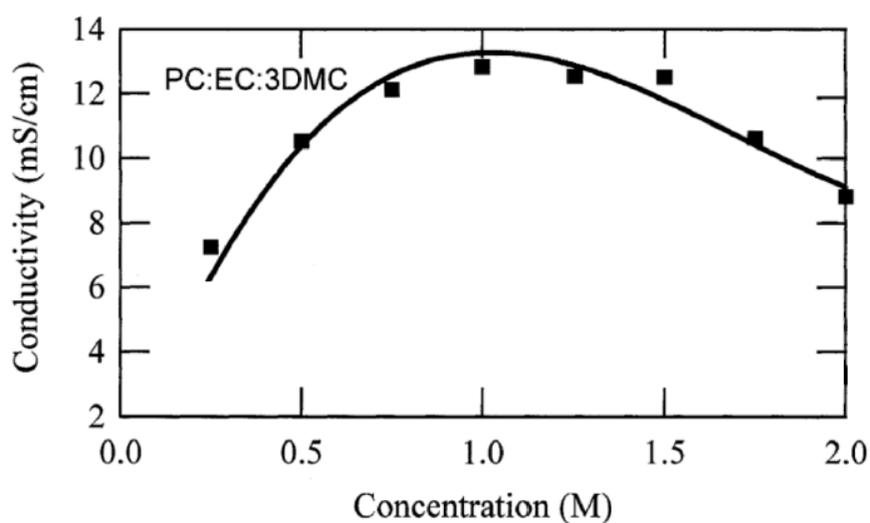


Figure 9 : Conductivité ionique de LiPF₆ en fonction de sa concentration dans le mélange de solvant EC:PC:3DMC.⁵⁵

Finalement, la base électrolytique utilisée dans l'ensemble de cette étude sera composée du sel de lithium LiPF_6 dissous à 1 molaire dans un mélange de EC, PC et DMC dans les proportions (1 : 1 : 3 %_{vol}). Cet électrolyte, associé aux matériaux d'anode intermétallique que nous étudions au laboratoire depuis plusieurs années, a permis d'obtenir de très bons résultats au travers des thèses de C. Villeveille, C. Marino et P. Antitomaso. Ce mélange, utilisé par la SAFT pour des applications spatiales, a une température de fusion de $-13\text{ }^\circ\text{C}$ et une conductivité ionique supérieure à $12\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante (Figure 9).⁵⁵

2. La couche de passivation (SEI)

La SEI, pour Solid Electrolyte Interphase, a été introduite pour la toute première fois en 1979 par E. Peled.⁵⁶ Elle caractérise une couche de passivation formée à la surface des électrodes, principalement lors du premier cycle de la batterie, due à la réduction de l'électrolyte. Cette couche de passivation est essentielle au bon fonctionnement de la cellule mais sa stabilité / nature est cruciale pour le système.

La SEI résulte de l'instabilité thermodynamique de l'électrolyte liquide dans la gamme de potentiel utilisée. La fenêtre de stabilité de l'électrolyte liquide est caractérisée par un gap d'énergie entre les orbitales moléculaires les moins et les plus occupées, LUMO et HOMO, respectivement. Comme illustré Figure 10, lorsque la LUMO de l'électrolyte est plus haute en énergie que le niveau de Fermi de l'anode, alors l'électrolyte liquide est stable. En revanche, lorsque ce n'est plus le cas, ce dernier se réduit à un potentiel de réaction supérieur à celui de l'électrode négative créant alors cette couche de passivation à l'interface électrode - électrolyte. Le même phénomène se produit entre la HOMO et le niveau de Fermi de l'électrode positive lors de la décharge de la batterie.^{47,57} Bien que la SEI soit formée sur les deux électrodes, celle de l'électrode négative est beaucoup plus instable et impacte fortement les performances futures de l'accumulateur. Ainsi, la SEI anodique est majoritairement formée lorsque le potentiel descend en dessous de 1 V vs Li^+/Li dû à la décomposition des solvants (principalement le EC) et du sel de lithium (LiPF_6).⁵⁸ C'est une couche résistive, recouvrant de façon homogène la surface de l'électrode et sa nature / stabilité est dépendante de l'électrode, de la composition de l'électrolyte et des conditions expérimentales de cyclage. Bien que de nombreuses études et techniques d'analyse (XPS, GC-MS, Raman, IR, EIS,

ToF-SIMS, AFM...) couplées à des calculs DFT et à de la modélisation aient permis de caractériser et de comprendre la formation de la SEI, cette dernière n'a pas fini de nous dévoiler tous ses secrets.

La couche de passivation formée à la surface d'une électrode de graphite est principalement composée de Li_2CO_3 , Li_2O , LiF , ROLi , $\text{R-CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$, $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$... et possède une épaisseur comprise entre 30 et 50 nm (Figure 10).⁴⁶ Si cette couche est stable, elle permet de limiter la dégradation continue de l'électrolyte et empêche la co-intercalation des molécules de solvant.⁵⁹

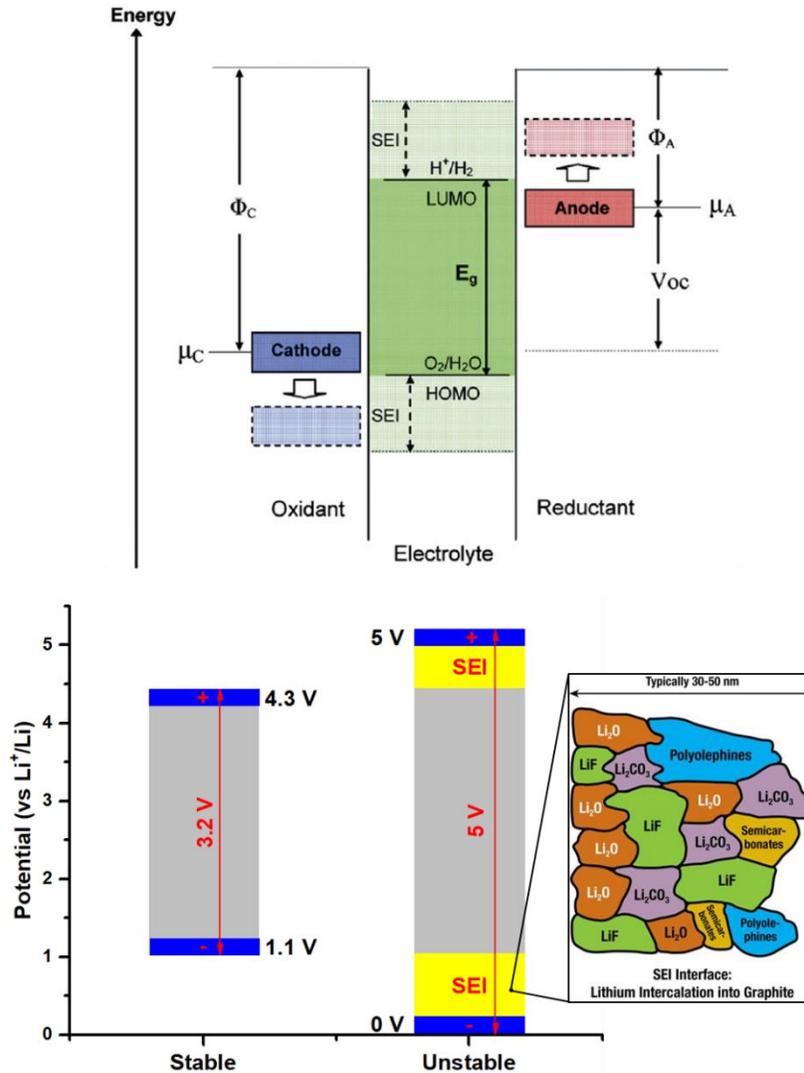


Figure 10 : Formation et composition de la SEI.⁵⁷

Bien que majoritairement créée lors du premier cycle, elle continue de se former durant plusieurs cycles de décharge / charge entraînant une consommation irréversible d'ions lithium et

un rendement faradique limité. De plus, plus la surface de l'électrode est poreuse plus la SEI sera importante et plus la quantité de lithium piégé le sera aussi. Par conséquent, la capacité irréversible du premier cycle sera grande impliquant alors une faible efficacité coulombique et une perte d'énergie importante.⁵⁵

Pour pallier à l'instabilité et à la dégradation de l'électrolyte qui impactent fortement sur la durée de vie des accumulateurs, différentes stratégies ont été développées.

La première consiste à introduire des additifs dans la composition de l'électrolyte liquide limitant alors la décomposition des solvants. Le fluoroéthylène carbonate (FEC) et le vinylène carbonate (VC) sont les additifs les plus utilisés lorsque les électrodes négatives sont composées de silicium et/ou d'étain. En effet, le FEC et le VC vont générer du LiF, HF et des poly(VC) produisant une SEI plus dense et limitant sa croissance.⁶⁰ A. Bordes *et al.* ont notamment constaté une amélioration des performances électrochimiques (capacité, efficacité coulombique (CE), résistivité...) en utilisant 5 %_{vol} de FEC dans la composition de leur électrolyte.⁶¹ De plus, le VC a un potentiel de réduction plus élevé que celui des autres solvants d'alkyles carbonates. La réduction du VC va limiter la détérioration des co-solvants et empêcher la formation constante de la SEI. Cette dernière sera alors plus flexible et préviendra de la pulvérisation de l'électrode. Finalement, utiliser un mélange de FEC et VC a un effet synergétique sur les performances des accumulateurs. En effet, les produits de décomposition des additifs étant stables en température, ils peuvent améliorer la stabilité des systèmes à haute température. I.A. Profatilova *et al.* ont notamment montré que le FEC et le VC se décomposaient à haute température créant une SEI primaire robuste qui empêche la batterie de subir un emballement thermique.⁶² Ainsi, l'électrolyte liquide que nous avons choisi d'utiliser dans le cadre de cette thèse est le : LiPF₆ 1M EC :PC :3DMC + 5 % FEC + 1 % VC.

La seconde méthode, pour pallier à la dégradation de l'électrolyte liquide, est d'utiliser des électrolytes dont la nature chimique est différente afin d'augmenter leur domaine de stabilité électrochimique. Par exemple, l'utilisation des électrolytes polymères permet à la fois d'atténuer la croissance dendritique du lithium à bas potentiel et en même temps de limiter la formation de la SEI. Cette technologie très prometteuse, qui résout les problèmes liés à la sécurité des dispositifs et augmente leur efficacité, est développée ci-dessous.

3. Les électrolytes polymères

Les électrolytes polymères sont généralement divisés en deux groupes. D'un côté il y a les électrolytes polymères secs, aussi appelés « Solid Polymer Electrolyte : SPE », qui sont obtenus à partir d'un sel de lithium et d'un polymère. De l'autre côté, il y a les électrolytes polymères gélifiés, appelés « Gel Polymer Electrolyte : GPE », obtenus en combinant un électrolyte liquide avec une matrice polymérique.⁶³

En 1979, M. Armand *et al.* suggèrent l'utilisation des SPEs comme matériaux conducteurs intéressants pour le développement des cellules électrochimiques.⁶⁴ Ce nouveau système dénué de solvant organique repose sur la dissolution d'un sel de lithium dans le réseau de polymère permettant d'obtenir une conductivité ionique. La dissociation du sel se fait par complexation de l'ion lithium via les groupements donneurs d'électrons du squelette polymérique. De cette manière, les chaînes de polymères vont venir solvater les ions lithiums permettant alors leurs mobilités. Les polymères contenant des groupements polaires comme -O-, =O, C=O, C=N, -N-, -S- et -P- sont capables de dissoudre les sels de lithium et former des complexes lithium - polymères.⁶³ Les ions lithium sont ensuite transportés au travers de l'électrolyte grâce à un phénomène de sauts activés induits par le mouvement segmentaire des chaînes de polymères présentés [Figure 11](#).⁶⁵

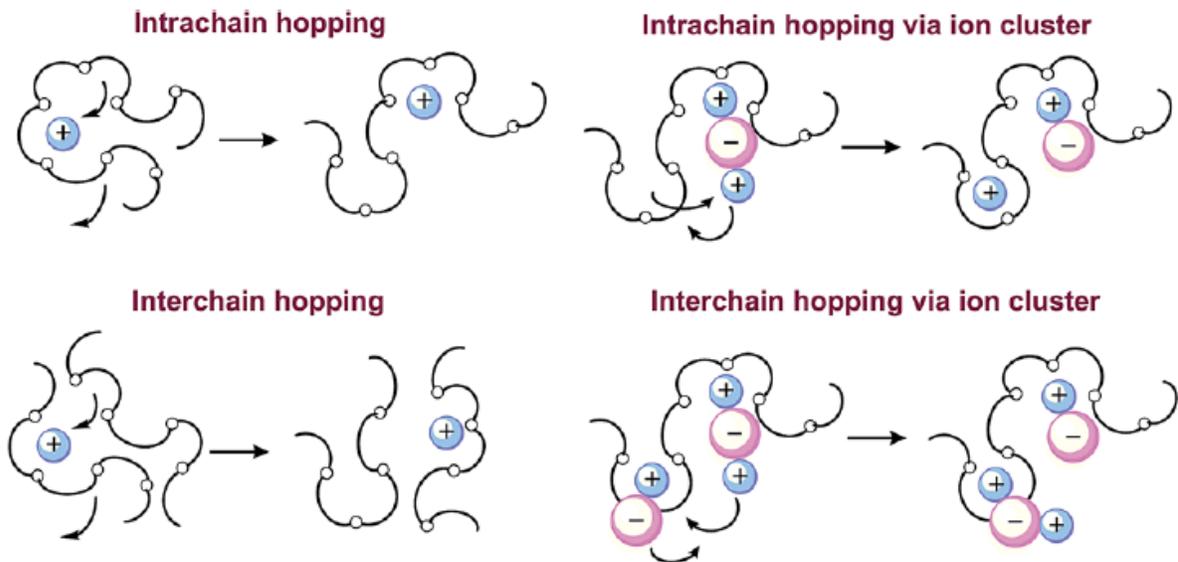


Figure 11 : Représentation de la diffusion des cation Li^+ grâce au mouvement segmentaire du polymère.²⁸

La conductivité ionique du poly(oxyde d'éthylène) (POE), complexé par un sel de métal alcalin, a été découverte par P. V. Wright en 1973.⁶⁶ Depuis, les études sur le POE n'ont cessé de croître faisant de lui un candidat de choix comme électrolyte pour les batteries au lithium.²⁸ En effet, il est non toxique, flexible, stable électrochimiquement, permet une excellente dissociation du sel de lithium et adopte une structure souple qui rend possible la conduction des ions lithium. Néanmoins, la présence de zones cristallines interfère fortement avec le transport des Li^+ , ce qui limite sa conductivité ionique à température ambiante ($10^{-6} - 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$).³⁶ Lorsque la température du dispositif est $> 65 \text{ }^\circ\text{C}$ (température de fusion du POE), le polymère devient visqueux, sa conductivité ionique augmente ($\sim 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) mais sa stabilité mécanique est fortement impactée. La conductivité ionique des électrolytes secs dépend des régions amorphes du polymère. La mobilité de la fraction amorphe est caractérisée par la température de transition vitreuse (T_g) du matériau qui influe alors sur le mouvement segmentaire des chaînes de polymères. En effet, il est généralement admis que le transport d'ions lithium se produit essentiellement dans les zones amorphes. Ainsi, plus la température de transition vitreuse du matériau est faible, plus le mouvement segmentaire du polymère est important et plus la conductivité ionique de l'électrolyte est élevée.⁶⁷

De nombreuses voies de recherche ont été explorées pour accroître le caractère amorphe et/ou augmenter la conductivité ionique des polymères à température ambiante. Différentes solutions ont alors été proposées :

- Des polymères plastifiés / caoutchouteux : Ils sont obtenus en associant le polymère avec une petite quantité de liquide ionique ou de plastifiant liquide ($\sim 10 \%$) ou bien en ajoutant une grande proportion de sel. Ainsi, le taux de cristallinité est fortement diminué et la conductivité ionique gagne quelques ordres de grandeur.
- Des polymères composites : On incorpore ici, des nanocharges inorganiques dispersées dans le polymère. Elles vont permettre d'améliorer la conductivité ionique mais aussi la tenue mécanique des électrolytes. Les charges utilisées sont généralement des oxydes inorganiques comme le TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 ou le ZrO_2 avec les surfaces spécifiques importantes.
- Des polymères différents du POE : Plusieurs matériaux hôtes ont été proposés comme substitution au POE pour la complexation des ions lithium. On retrouve notamment le

poly(fluorure de vinylidène) (PVdF), le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le poly(acide acrylique) (PAA), le poly(acrylonitrile) (PAN) et bien d'autres. En fonction de la nature chimique du modèle répétitif, ils permettent le transport plus ou moins efficace des cations.⁶⁸

- Des copolymères à blocs ou copolymères statistiques : Ils sont obtenus en associant des monomères / polymères de nature différente entre eux grâce à des liaisons covalentes. Cela permet une combinaison synergique des propriétés des polymères au sein de la macromolécule. Ainsi en fonction des blocs utilisés, certains assureront une tenue mécanique suffisante et d'autres permettront une conductivité efficace de l'électrolyte solide. Dans cette direction, on notera que le polymère statistique PVdF-HFP a beaucoup suscité l'attention de la communauté scientifique.⁶³

Le concept des GPEs a été introduit par G. Feuillade et P. Perche en 1975.⁶⁹ Contrairement aux SPEs, les électrolytes polymères gélifiés contiennent une fraction liquide non négligeable. Ils sont préparés facilement en combinant une matrice polymère avec un électrolyte liquide, qui contient le sel de lithium. Cela permet d'augmenter considérablement la conductivité ionique des électrolytes à température ambiante ($10^{-2} - 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). Cependant, cela a un impact sur les propriétés mécaniques et thermiques du matériau.⁷⁰ Deux types d'approches sont proposés dans la littérature, correspondant à la formation d'un gel physique ou chimique. La première consiste à réaliser un film de polymère et/ou copolymère puis à l'imbiber d'électrolyte liquide. Le film de polymère va alors se gonfler grâce à l'imprégnation de la solution au sein de son réseau. Si le polymère et l'électrolyte liquide ont une affinité alors la solution va engendrer un espacement des chaînes de polymère. C'est la théorie du volume libre. Une contraction des chaînes de polymères est observée dans le cas contraire. Quoi qu'il en soit, aucune liaison de coordination n'est formée entre le solvant et les chaînes de polymère. On parle alors de gel physique. La deuxième méthode consiste à mélanger directement les monomères avec l'électrolyte liquide puis à faire polymériser l'ensemble par élévation de la température ou par irradiation UV ou par application d'un courant électrique. Un réseau tridimensionnel réticulé, permettant de confiner l'électrolyte liquide, est alors obtenu. Les gels chimiques traduisent donc la formation d'une liaison chimique entre le groupe fonctionnel du polymère et l'agent réticulant.⁷⁰ Comme pour les SPEs, une diversité incommensurable de système est possible. On peut jouer sur la nature et/ou la longueur des polymères, faire des associations entre eux, utiliser des agents de charges, changer la nature de

l'électrolyte liquide, sa quantité, introduire plusieurs sels... Cependant, comme nous venons de le voir, une quantité importante de solvant est utilisée pour synthétiser des GPEs. Cela entraîne de ce fait, les mêmes inconvénients observés avec l'utilisation d'électrolyte liquide à savoir, une dégradation de la solution à bas potentiel, la corrosion des électrodes, une température de fonctionnement limitée...

De plus, que ce soit pour les SPEs ou les GPEs, les interphases entre l'électrolyte et les électrodes sont un point crucial à maîtriser. En effet, si cette dernière n'est pas optimisée, les performances électrochimiques de l'accumulateur en seront fortement impactées. Ainsi, l'électrolyte est préparé soit par enduction puis associé à l'électrode par laminage à chaud, soit il est directement déposé par extrusion à chaud sur l'électrode. Bien que la deuxième méthode reste plus avantageuse en matière d'interface, de coût et de rapidité, elle est peu utilisée dans l'industrie.⁵⁰ Pour résumer, le **Tableau 3** ci-dessous, présente les avantages et les inconvénients des deux systèmes :

Tableau 3 : Avantages et inconvénients des SPEs et GPEs.⁷¹

	SPE	GPE
Avantages	SEI et croissance dendritique limitée, sans solvant, non volatil, faible réactivité, non inflammable, bonne tenue mécanique, stable électrochimiquement et thermiquement, facile à mettre en œuvre	Forte conductivité ionique, densité d'énergie importante, meilleure interface électrode / électrolyte
Inconvénients	Faible conductivité ionique, régime de cyclage lent, interface électrode / électrolyte limitante, faible densité d'énergie	Utilisation de solvant, tenue mécanique pauvre, stabilité thermique et électrochimique limitée

4. Les matériaux d'électrodes positives

Dans les systèmes Li-ion actuels, contrairement au système Li-métal, les électrodes positives doivent bien souvent être une source de lithium car les électrodes négatives en sont généralement dépourvues. De plus, les matériaux d'électrodes positives doivent présenter un certain nombre de critères tels que : i) une mobilité des ions Li^+ importante ; ii) une conductivité électronique suffisante ; iii) une stabilité chimique et thermique accrue ; iv) un potentiel de réaction élevé vis-à-vis du lithium ; v) un coût réduit et une toxicité limitée.

Les matériaux d'électrode positive sont essentiellement des matériaux d'intercalation qui peuvent être divisés en 2 catégories : les composés à base d'oxydes de métaux de transition et les composés polyanioniques.^{30,72}

1. Les oxydes métalliques

C'est en 1980 que Goodenough *et al.* reportent pour la toute première fois l'utilisation de l'oxyde de cobalt lithié comme matériau d'électrode positive pour les batteries Li-ion.²⁶ Il est encore à ce jour, le matériau principalement utilisé comme cathode dans les dispositifs commerciaux. LiCoO_2 (**LCO**), dont la structure cristallographique est visible [Figure 12](#), possède une tension de fonctionnement d'environ 4 V vs. Li^+/Li et une capacité spécifique d'environ 150 mAh.g^{-1} .⁷³ Cependant, son utilisation présente des inconvénients majeurs liés à son coût, sa toxicité et son instabilité. Par conséquent, la substitution partielle ou totale du cobalt est devenue une alternative sujette à de nombreuses recherches qui ont abouti à toute une variété de matériaux lamellaires intéressants.

Dans cette optique, les matériaux $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (**NMO**), $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,15}\text{O}_2$ (**NCA**) et $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (**NMC**) ont été développés.⁷⁴⁻⁷⁶ Ces composés sont considérés comme aussi compétitifs que le LCO puisqu'ils permettent un faible coût de fabrication, une densité d'énergie élevée ainsi qu'une sécurité renforcée en ayant la même tension fonctionnement.

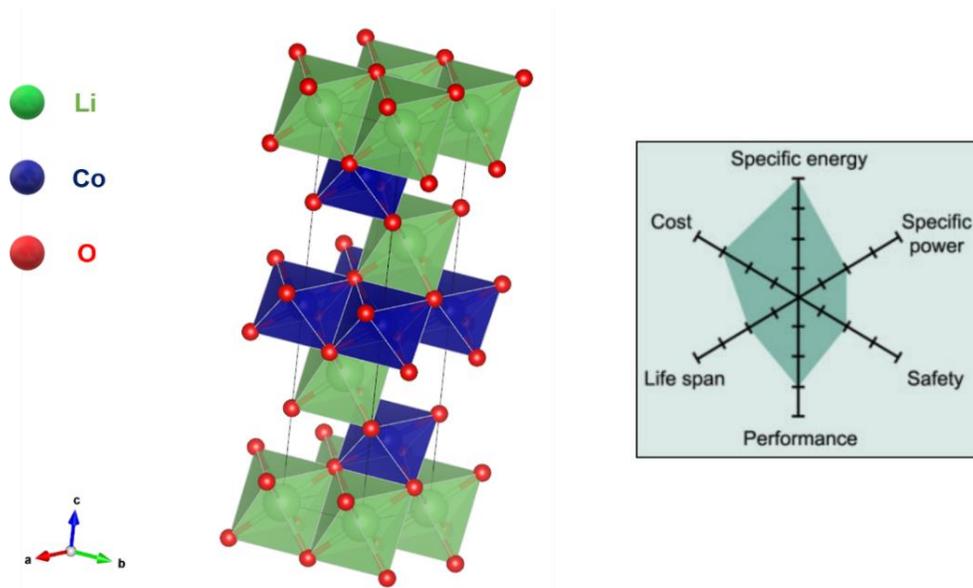


Figure 12 : Structure cristallographique et diagramme de Kiviat de LiCoO_2 .

D'autres matériaux possédant une structure tridimensionnelle ont aussi été étudiés. C'est le cas de la spinelle LiMn_2O_4 (**LMO**) découvert en 1983 par M. M. Thackeray *et al.*^{77,78} Contrairement aux oxydes lamellaires, la structure tridimensionnelle spinelle permet une diffusion plus efficace des ions Li^+ au sein de sa structure. LMO a l'avantage d'être non toxique et de fonctionner à un potentiel de 4,1 V vs. Li^+/Li avec une capacité réversible de 120 mAh.g^{-1} . Le problème majeur réside dans la dissolution / dismutation des ions manganèse dans l'électrolyte au cours du cyclage entraînant une perte progressive de la capacité. Pour pallier à cela, K. Amine *et al.* ont substitué une partie du manganèse par du nickel pour former la spinelle $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (**LNMO**).⁷⁹ Malgré une capacité spécifique limitée à 135 mAh/g , ce matériau permet d'obtenir une densité d'énergie importante due à son haut potentiel de fonctionnement de 4,7 V.

2. Les composés polyanioniques

Les composés dits polyanioniques sont la deuxième classe de matériaux intéressants en tant qu'électrode positive pour les batteries Li-ion. Le plus connu d'entre eux, est le composé LiFePO_4 (**LFP**) introduit en 1997 par Padhi *et al.*⁸⁰ Présentant une structure de type olivine (Figure 13), LFP

a beaucoup été étudié du fait de l'abondance des matériaux utilisés, de son absence de toxicité et de sa bonne stabilité électrochimique. Il permet d'obtenir une capacité spécifique de 160 mAh.g^{-1} avec une tension moyenne de 3,4 V. Les principales défaillances de ce matériau de cathode sont sa faible conductivité électronique et ionique ainsi que son potentiel de travail relativement bas.

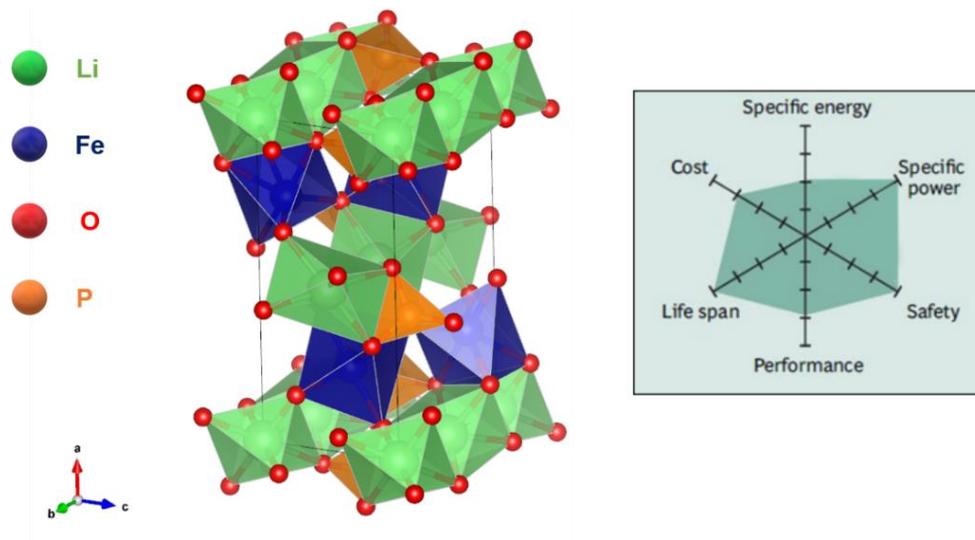


Figure 13 : Structure cristallographique et diagramme de Kiviat de LiFePO_4 .

Plusieurs études ont été menées afin d'optimiser ses performances électrochimiques. Ainsi, la diminution de la taille des particules, leur structuration et leur enrobage dans une fine couche de carbone ont permis d'accroître la conductivité ionique et électronique du matériau.⁸¹ Son potentiel de travail (donc sa densité d'énergie) a été augmenté en substituant, partiellement ou totalement le fer par d'autres métaux de transition. Bien que LiMnPO_4 (**LMP**), $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{PO}_4$ (**NCP**) et $\text{LiMn}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{PO}_4$ (**MFCP**) présentent des potentiels de travail plus élevés, ils semblent souffrir de problèmes liés à leurs stabilités.⁷²

Le développement de nouveaux matériaux de cathode est donc axé sur la limitation de la teneur en cobalt et l'augmentation du potentiel de travail de l'électrode. Actuellement, LCO et NMC sont les cathodes principalement utilisées dans les batteries Li-ion commerciales, ce qui représente 61 % du marché mondial. Néanmoins, bien que son potentiel de travail soit faible, le matériau LFP devrait se développer progressivement dans les années à venir (Figure 14).^{31,82}

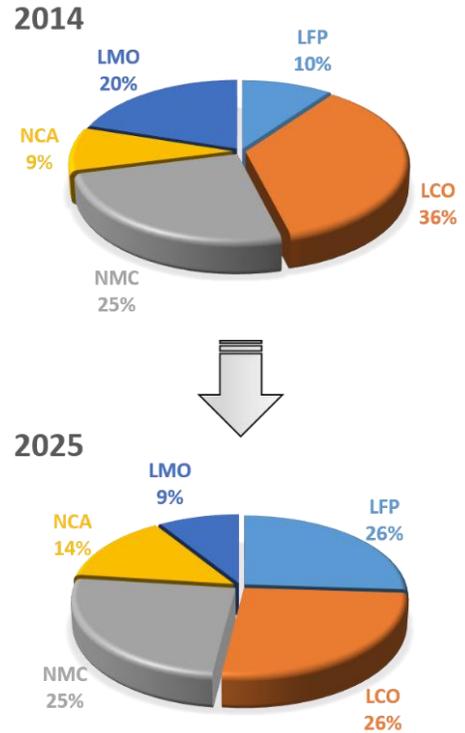
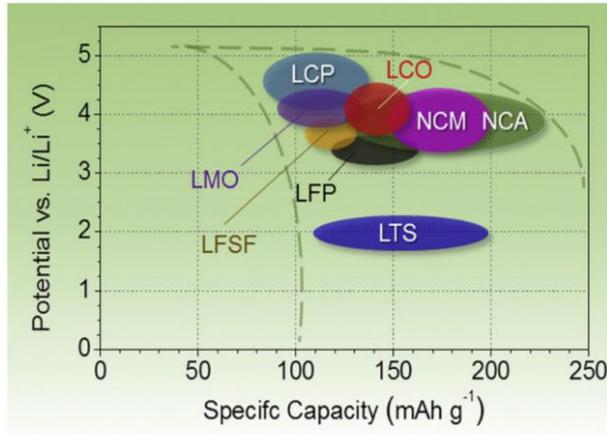


Figure 14: Capacité spécifique en fonction du potentiel de travail et pourcentage de production mondiale des différentes cathodes.

5. Les matériaux d'électrodes négatives

Avec un potentiel de réduction très bas et une capacité massique élevée (3828 mAh.g⁻¹), le lithium métal semble être l'anode de prédilection des batteries puisqu'il permet d'obtenir des densités d'énergie importante. Cependant, comme évoqué plus haut, son utilisation pose des problèmes le rendant industriellement inutilisable dans une batterie dont l'électrolyte est liquide. Ainsi, à l'heure actuelle, le carbone graphite en tant que matériau d'électrode négative est utilisé dans 98 % des systèmes commerciaux.⁸²

La recherche sur les matériaux d'électrodes négatives s'est orientée selon deux axes. Le premier consiste en amélioration des performances électrochimiques des matériaux d'insertion et le second s'articule sur le développement de nouveaux matériaux d'alliages et de conversions.

1. Les matériaux d'intercalation

Le carbone graphite utilisé par l'industrie est soit d'origine naturel, soit synthétique. Dans le second cas, il est obtenu par un procédé de graphitisation à haute température à partir de coke de pétrole. 34 % de la consommation mondiale de graphite est destinée à la fabrication d'électrodes.⁸³ Appartenant à la famille des « soft carbons »,⁸⁴ le graphite est composé d'atomes de carbone organisés sous la forme d'hexagone, avec un empilement des feuillets suivant l'axe c (Figure 15). Ainsi, un atome de lithium va pouvoir s'intercaler entre les feuillets de graphène, à un potentiel de 0,1 V vs Li^+/Li (proche du potentiel d'électrodéposition du lithium), pour former la phase LiC_6 , ce qui représente une capacité massique de 372 mAh.g^{-1} (850 mAh.cm^{-3}) avec une variation volumique d'environ 10 %.⁸⁵

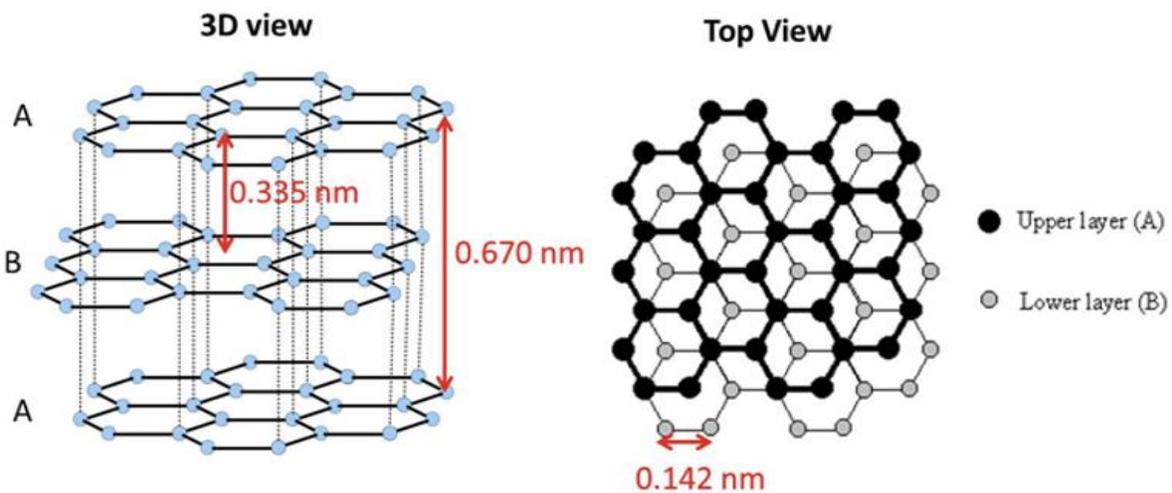


Figure 15 : Structure du graphite.

En raison de ses nombreux avantages, tels que sa faible toxicité, son abondance, son coût réduit... la recherche s'est grandement intéressée au carbone dans l'espoir d'augmenter l'insertion de lithium.

Les carbones amorphes aussi appelés « hard carbon »⁸⁴ peuvent délivrer de fortes capacités massiques allant de 200 à 800 mAh.g^{-1} en raison de leurs morphologies.⁸⁶ J. Dahn *et al.* ont étudié l'influence de la structure et du traitement thermique du carbone, sur l'insertion de lithium.⁸⁷ Ils ont pu mettre en évidence des allures de courbes galvanostatiques différentes en fonction du type

de carbone. Structurellement, les carbones désordonnés sont composés d'un alignement aléatoire à courte distance des feuillets de graphène, créant ainsi de la porosité ouverte à l'insertion de lithium. Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer cette augmentation de la capacité de stockage du lithium. On peut notamment citer Yazami *et al.* qui proposent la formation de multicouches de lithium dans les feuilles de graphène⁸⁸ ; Tokumitsu *et al.* qui évoquent une rétention de lithium dans la porosité nanométrique⁸⁹ ; ou encore Sato *et al.* qui suggèrent l'existence de molécules covalentes de Li_2 dans le carbone permettant d'obtenir une capacité réversible de 680 mAh.g^{-1} .⁹⁰

La nano-structuration ou design de matériau, permet aussi d'accroître la capacité des matériaux carbonés. Différentes structures ont fait l'objet de nombreuses études. On peut entre-autres, citer les carbones mésoporeux (MCMB), ici proposés par Zhou *et al.* qui permettent d'obtenir des capacités massiques réversibles de 1100 à 850 mAh.g^{-1} sur 20 cycles.⁹¹ Un intérêt particulier a été porté aux carbones nanotubes simples ou multi parois (SWCNT / MWCNT), spéculant sur le fait qu'une forte capacité pouvait être obtenue grâce à l'insertion de lithium dans les sites interstitiels, les espaces inter-couches et les canaux inter-tubes du matériau. Ces structures sont généralement obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou par gravure physique / chimique et offrent la possibilité de délivrer des capacités réversibles allant de 200 à 800 mAh.g^{-1} .⁸⁶ Il existe d'autres variétés de nano-structuration comme :⁹²

- Les nanofils ou nanofibres (CNF)
- Les nanofeuilles (GNS)
- Les nanobilles (CNB)
- Nanoressort (CNS)
- Les cœur-coquilles
- ...

Finalement, le problème de tous ces systèmes est qu'ils présentent, en général, de très fortes surfaces spécifiques induisant une grande consommation d'électrolyte liquide lors de la formation de la SEI durant la première lithiation, à l'origine d'une capacité irréversible élevée et à terme d'une cyclabilité limitée (Figure 16).

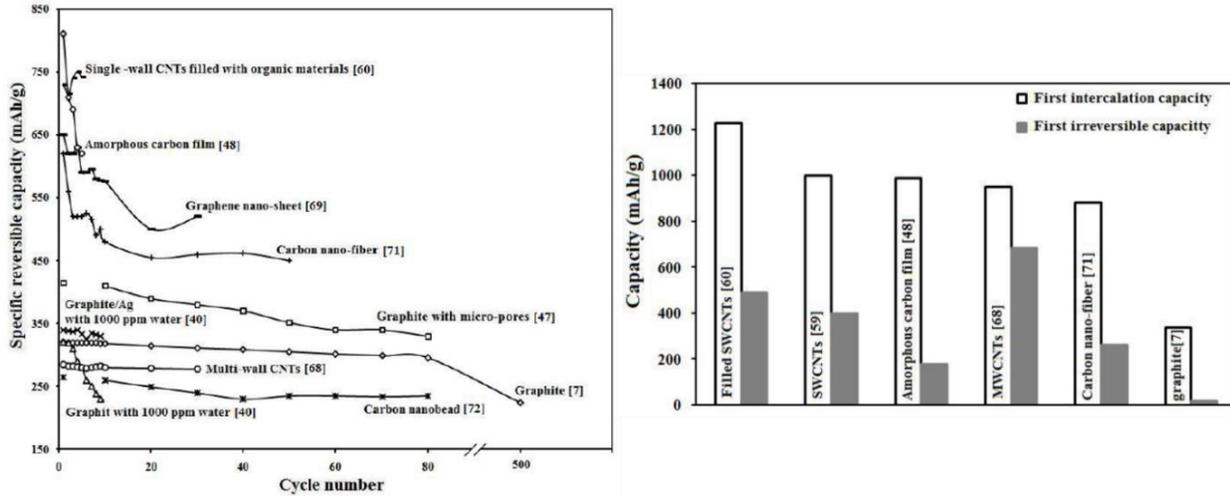


Figure 16 : Capacités spécifiques réversibles en fonction du nombre de cycles a) et premières capacités de lithiation et de délithiation b) en fonction de différents matériaux carbonés.⁸⁶

L'oxyde de titane de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (**LTO**) se présente comme une alternative au carbone graphitique en tant que matériau d'anode pour les batteries Li-ion. LTO intercale réversiblement les ions Li^+ à un potentiel élevé de 1,55 V vs Li^+/Li . Cela permet en outre de limiter fortement la formation de dendrites ainsi que la dégradation de l'électrolyte, favorisant la stabilité, la sûreté et la durée de vie de l'accumulateur mais limitant grandement leur densité d'énergie. De capacité théorique faible de $172 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, LTO présente néanmoins l'avantage de supporter un régime de cyclage très rapide durant plus de 30 000 cycles en retenant 95 % de sa capacité initiale.⁹³ Ainsi, l'accumulateur lithium-titanate ou Super Charge Ion Battery (SCiB) a été commercialisé par la société Toshiba en 2008 et équipe aujourd'hui plusieurs véhicules électriques comme la Mitsubishi i-MiEV ou la Honda Fit-EV.

2. Les matériaux d'alliage et de conversion

Depuis plusieurs années, la communauté scientifique s'intéresse à une alternative aux matériaux d'insertion / désinsertion en tant qu'électrode négative (mais aussi positive) des batteries Li-ion : ce sont les matériaux d'alliages et de conversion.⁹⁴ Ces derniers peuvent réagir avec un nombre important d'atomes de lithium formant ainsi des composés binaires de type Li_aX_b avec

X = In, Bi, Zn, Pb, Al, P, S, Ge, Si, Sn, Sb etc...⁸⁵ La formation de ces alliages permet d'obtenir des capacités massiques et volumiques nettement supérieures à celle du graphite. De plus, le potentiel de travail de ces éléments est plus élevé que celui du graphite, ce qui permet de limiter la formation de lithium métallique (croissance dendritique) autour de 0 V vs Li⁺/Li. Cependant, leur principale faiblesse est liée à la forte expansion volumique que subissent ces électrodes lors de la lithiation / délithiation du matériau. En effet, cela va entraîner des contraintes volumétriques, un cisaillement de l'interface électrode - collecteur de courant ainsi que la pulvérisation et la délamination de l'électrode provoquant à terme le vieillissement prématuré de la batterie.^{95,96}

Le silicium est semble-t-il l'élément alternatif le plus étudié comme matériau d'anode^{97,98} car i) non toxique pour l'homme et l'environnement et ii) abondant dans la croûte terrestre.⁹⁹ Des études électrochimiques sur le système Li-Si à haute température ont montré la formation de l'alliage Li₂₂Si₅, correspondant à une capacité théorique de 4200 mAh.g⁻¹, en accord avec le diagramme binaire.^{100,101} Cependant, malgré une amorphisation du Si cristallin au cours de sa lithiation,¹⁰² 4 processus ont pu être mis en évidence avec la formation de l'alliage Li₁₅Si₄ en fin de décharge à température ambiante.¹⁰³ La formation de la phase métastable Li₁₅Si₄ permet d'obtenir une capacité spécifique de 3576 mAh.g⁻¹, soit 10 fois plus importante que celle du graphite. Néanmoins, la formation des composés Li_xSi_y entraîne une forte expansion volumique du silicium pouvant atteindre 300 %, ce qui provoque d'énormes contraintes et induit une explosion des particules ainsi qu'une chute de la capacité. Différentes stratégies comme la nanostructuration du silicium,^{104,105} l'incorporation du silicium dans une matrice carbonée,^{106,107} la formation d'alliage (binaire / ternaire)^{108,109} ou encore l'optimisation de la formulation / mise en forme de l'électrode^{110,111} ont permis d'augmenter grandement la cyclabilité du matériau en réduisant les contraintes mécaniques. Bien que la lithiation du silicium soit complexe et dépende de la structure, de la morphologie et des bornes de potentiel appliquées, cette technologie est envisagée dans les futures générations d'électrodes négatives. Le silicium est alors ajouté en faibles quantités dans des électrodes riches en carbone créant ainsi des composites Si-C. En effet, cette stratégie a été utilisée par Tesla en 2015 dans les batteries du modèle S, ce qui a permis d'augmenter l'autonomie de leur voiture de 6 %.¹¹² En 2018, l'entreprise Sila Nanotechnologies s'est associée au géant de l'automobile BMW afin d'expérimenter de nouvelles batteries enrichies en silicium pouvant accroître leur performance de 30 à 70 % en fonction de l'application.¹¹³

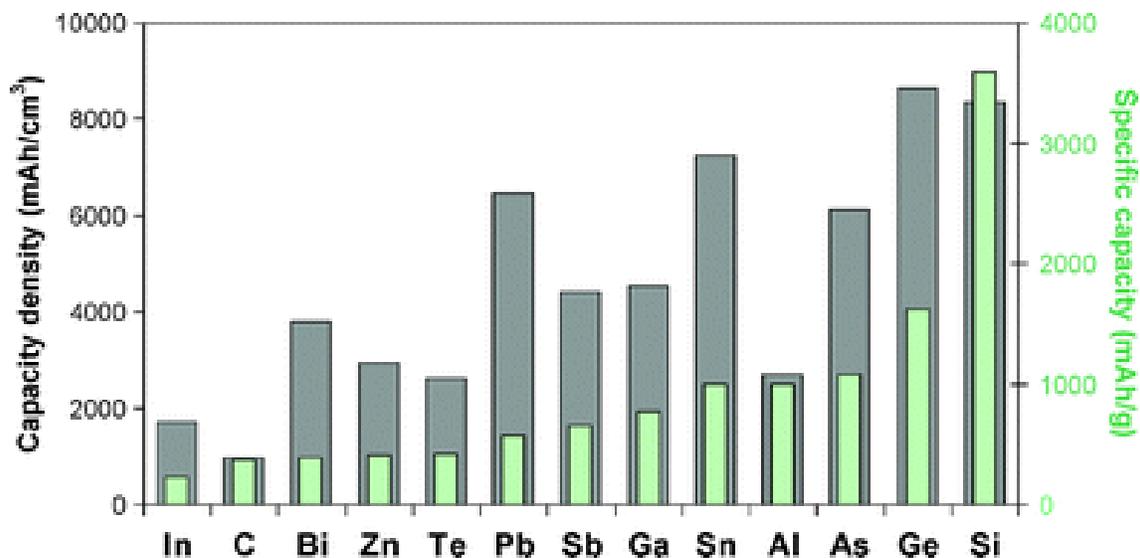


Figure 17 : Capacités massiques et volumétriques des principaux matériaux d'alliage.⁴⁸

L'antimoine^{114,115} et l'étain^{116,117} sont deux matériaux qui ont aussi été proposés comme alternatives au graphite depuis plusieurs années. Ils ne sont pas particulièrement rares et permettent d'obtenir des capacités massiques et volumétriques très intéressantes (Figure 17). En effet, l'étain et l'antimoine peuvent réagir réversiblement avec le lithium pour former les alliages $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ et Li_3Sb permettant d'obtenir des capacités théoriques de $994 \text{ mAh.g}^{-1} / 7236 \text{ mAh.cm}^{-3}$ et $660 \text{ mAh.g}^{-1} / 4409 \text{ mAh.cm}^{-3}$, respectivement. Tout comme le silicium, la formation de ces alliages entraîne une expansion volumique de 244 % pour l'étain et 147 % pour l'antimoine, qui a terme pulvérise les matériaux.⁸⁵ De plus, il a souvent été constaté une agrégation des particules de Sn lors du cyclage électrochimique les rendant moins réactifs / disponibles. Afin de limiter / contrôler ses grandes variations de volume, deux principales stratégies ont été développées. La première consiste à designer / nanostructurer l'électrode afin d'atténuer le gonflement de la particule.^{118,119} Par exemple, la synthèse de nanocristaux de Sn ou de Sb a permis de nettement améliorer leurs performances électrochimiques par rapport au matériau *bulk*.^{120,121} De plus, Liu *et al.* ont synthétisé par remplacement galvanique des nanosphères creuses Sb@C permettant de maintenir une capacité de 405 mAh.g^{-1} sur 300 cycles avec une densité de courant de 1000 mA.g^{-1} .¹²² Zhang *et al.* ont préféré introduire de l'étain dans des nanocubes de carbone amorphe réalisant ainsi une structure cœur-coquille Sn@C . Après plusieurs optimisations, ils arrivent à maintenir une capacité réversible de 810 mAh.g^{-1} durant 500 cycles avec une densité de courant de 200 mA.g^{-1} .

^{1,123} Ainsi, de nombreux travaux ont pu démontrer que la nanostructuration ou l'intégration du matériau actif au sein d'un réseau élastique et conducteur permettait d'améliorer significativement les performances électrochimiques du système.¹²⁰⁻¹²⁷

La seconde manière de limiter l'expansion volumique s'est orientée vers la formation d'alliage binaire (ou ternaire) de type M-Sn ou M-Sb avec M un métal actif (Ge, Bi, Ag...) ou inactif (Fe, Co, Cu, Ni...) vis-à-vis du lithium. En effet, l'addition d'un élément M va permettre, i) d'amortir les changements de volumes et ii) de prévenir l'agrégation électrochimique des particules, jouant alors le rôle de « matrice ».^{94,96} De plus, en fonction de la nature (actif ou inactif *via* Li) du métal M, deux types de mécanismes sont à prévoir. Lorsque M réagit aussi avec Li, un mécanisme d'alliage se met en place et tous les éléments présents sont lithiés en fin de décharge. Tandis que l'on parle de mécanisme de conversion lorsque l'élément M ne réagit pas avec le lithium. Dans ce cas, le métal de transition est progressivement réduit au cours de la lithiation, formant ainsi des nanoparticules métalliques (M^0) réparties dans la phase lithiée (Li_xSn ou Li_ySb).⁹⁴ Cela a notamment pu être mise en évidence grâce à de nombreuses techniques d'analyse *operando* comme la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS), la spectroscopie Mössbauer et la diffraction des rayons X (DRX).¹²⁸⁻¹³⁰

Cette seconde approche, concernant les différents matériaux d'alliages métalliques à base d'étain et/ou d'antimoine, a fait l'objet d'une étude bibliographique plus approfondie puisqu'ils font partie intégrante de la thèse. Le [Tableau 4](#) résume donc les performances électrochimiques de la majorité des matériaux d'anode de type M-Sn et M-Sb avec M un métal de transition.

Néanmoins, ce tableau n'est qu'à titre indicatif puisqu'il ne prend pas en compte le grammage, la formulation et les dimensions des électrodes qui ont un impact important sur la tenue en cyclage des batteries.

Tableau 4 : Performances électrochimiques des matériaux d'anode de type M-Sn et M-Sb pour les batteries Li-ion, avec M un métal de transition.

Métal M	Matériau	Structure	Synthèse	CE 1 ^{er} cycle (%)	Capacité après X cycles (mAh.g ⁻¹)	X cycles	Densité de courant (mA.g ⁻¹)	Référence
Sn avec M un métal actif								
Ag	• Ag ₄ Sn	• Nanoparticules de 10 nm	• Précipitation	• 54	• 460	• 150	• 53	• 131
	• Sn/G/Ag	• Composite	• Ball-milling	• ~ 54	• 380	• 100	• 0,1 mA.cm ⁻²	• 132
	• Ag _x Sn	• Composites	• Ball-milling	• ~ 70	• 200	• 300	• 0,2 mA.cm ⁻²	• 133
Ge	• Sn _{1-x} Ge _x	• Flocon de ruban de 8 µm	• Trempe sur roue	• 85	• 1000	• 60	• 143	• 134
	• Sn _x Ge _{1-x}	• Nanocristaux de 10 nm	• Photolyse laser	• 67	• 1010	• 50	• 160	• 135
	• Sn ₇₈ Ge ₂₂ @C	• Nanofils en cœur-coquille	• Chauffage sous vide	• 88	• 1040	• 45	• 300	• 136
Sb	• SnSb/C	• Microparticules	• Ball-milling	• 81	• 550	• 300	• 100	• 137
	• Sn _{0,92} Sb _{0,08} /C	• Nanofils de composites	• Electrospinning	• 66,5	• 637	• 150	• 50	• 138
	• SnSb	• Nanocristaux de 10-30 nm	• Précipitation	• 67	• 890	• 100	• 200	• 139
	• Sn _{0,6} Sb _{0,4}	• Nanocristaux de 20 nm	• Réduction cationique	• 40	• 600	• 100	• 2640	• 140
	• SnSb	• Microparticules	• Micro-ondes	• 87	• 300	• 500	• 56	• 141
	• Sn _x Sb/G/C	• Nanofibres	• Electrospinning	• 68	• 729	• 500	• 100	• 142
	• SnSb _x /CNT	• Nanotubes	• Précipitation réductive	• 64,3	• 672	• 80	• 180	• 143
	• Sn _x Sb	• Sphères creuses	• Réduction	• 59,2	• 751	• 100	• 100	• 144
	• SnSb@N-PCNF	• Nanofibres poreuses dopées	• Electrospinning	• 60	• 487	• 1000	• 2000	• 145
	• Sn-SnSb/C	• Inclusion dans des nanofils	• Electrospinning	• ~ 55	• 523	• 1200	• 1000	• 146
	• SnSb/N-C	• Nanofeuilles	• Réduction cationique	• 65,6	• 537	• 1000	• 1000	• 147
	• SnSb/C	• Nanofibres	• Electrospinning	• 64	• 564	• 500	• 50	• 148
Autres	• Bi/Sn	• Microparticules	• Réduction cationique	• ~ 70	• 380	• 6	• 89	• 149
	• Mg ₂ Sn	• Microparticules	• Ball-milling	• 83	• ~ 180	• 40	• 30	• 150(151)
Sn avec M un métal inactif								
Fe	• FeSn ₂	• Nanosphères de 80 nm	• Solvothermale	• 76	• 500	• 20	• 80	• 152

Chapitre 1 : État de l'art

	<ul style="list-style-type: none"> • FeSn₂ • FeSn₂ • Fe_{0,74}Sn₅ • FeSn₂/G • Fe_{0,74}Sn₅@RGO • Sn₃Fe/Sn₂Fe • FeSn₂ • Fe_{0,5}Co_{0,5}Sn₅ 	<ul style="list-style-type: none"> • Nanoparticules • Nanoparticules de 20 nm • Nanosphères de 45 nm • Nanocristaux de 10 nm • Nanosphères composites • Nanosphères cœur-coquilles • Nanocristaux de 10-12 nm • Nanosphères de 30-50 nm 	<ul style="list-style-type: none"> • Ball-milling • Réduction thermique • Réduction cationique • Réduction • Réduction cationique • Réduction • Réduction • Réduction 	<ul style="list-style-type: none"> • ~ 60 • - • 72 • 46,2 • 43,2 • 39,9 • 56 • 62 	<ul style="list-style-type: none"> • 150 • 450 • 750 • 401 • 674 • 541 • 515 • 550 	<ul style="list-style-type: none"> • 70 • 20 • 15 • 40 • 100 • 200 • 500 • 100 	<ul style="list-style-type: none"> • 90 • - • 42 • 100 • 50 • 300 • 992 • 2 	<ul style="list-style-type: none"> • 153 • 154 • 155 • 156 • 157 • 158 • 159 • 160
Ni	<ul style="list-style-type: none"> • Ni₃₈Sn₆₂ • Ni-Sn/CNF • Ni-Sn • Ni₃Sn₂@C@PGC • Ni₃Sn₂ • Ni₃Sn_{2,1} • Ni_{3,5}Sn₄/C • Ni-Sn • Ni-Sn • Ni-Sn@PEO • Ni₃Sn₂@RGO 	<ul style="list-style-type: none"> • Films composites • Fibres composites • Composites de structure 3D • Nanosphères cœur-coquilles • Nanosphères creuses • Film de 100 nm • Microparticules • Nanotubes • Réseau 3D macroporeux • Nanotubes • Microsphères 	<ul style="list-style-type: none"> • Electrodeposition • Electrospinning • Electrodeposition • CVD • Solvothermale • Evaporation sous rayon • Tube scellé + ball-milling • Electrodeposition • Electrodeposition • Electrodeposition • Solvothermale 	<ul style="list-style-type: none"> • - • 60 • 91 • 62 • 60 • 51 • 56 • - • 84 • 77,5 • 57 	<ul style="list-style-type: none"> • 650 • 641 • 750 • 539 • 534 • 800 • 185 • 450 • 500 • 545 • 554 	<ul style="list-style-type: none"> • 70 • 100 • 200 • 250 • 1000 • 500 • 475 • 50 • 200 • 200 • 200 	<ul style="list-style-type: none"> • 250 • 0,5 mA.cm⁻² • 0,6 mA.cm⁻² • 285 • 65 • 0,3 mA.cm⁻² • 0,8 • C/5 • 0,1 mA.cm⁻² • 500 • 100 	<ul style="list-style-type: none"> • 161 • 162 • 163 • 164 • 165 • 166 • 167 • 168 • 169 • 170 • 171
Co	<ul style="list-style-type: none"> • CoSn₂/a-TiC/C • Co-Sn@C • CoSn/NC • Co-Sn@C • Sn_xCo_yC_z • CoSn₂/Sn • Co_{30,5}Sn_{69,5} • CoSn₂ • Co-Sn/CNF • Co_xSn_y • CoSn/CoSn₂ • CoSn_x@C-Pan • Co-Sn/C • Co-Sn/C • CoSn₅ • CoSn₂/C • CoSn@NCN 	<ul style="list-style-type: none"> • Nano-composites • Nanoalliages encapsulés • Matrice composite • Nanoalliages confinés • Composite amorphe • Composites dans Cu poreux • Films • Nanocristaux de 10 nm • Nanofils de composites • Mésoporeux • Composites • Hybride • Composites • Nanosphères composites • Nanosphères de 38 nm • Microparticules enrobées • Nanoparticules confinés 	<ul style="list-style-type: none"> • Ball-milling • Réduction thermique • Chélation + pyrolyse • Traitements thermiques • Pulvérisation • Electrodeposition • Electrodeposition • Réduction • Electrospinning • Nanoréticulation • Ball-milling • Polymérisation <i>in situ</i> • Four + ball-milling • Réduction carbothermique • Conversion chimique • Four + ball-milling • Co-précipitation 	<ul style="list-style-type: none"> • 83 • 72 • 62 • 70 • - • 83,1 • 88 • 52 • 64 • 61 • 72 • 77 • 73 • 47 • 62 • 78 • 72 	<ul style="list-style-type: none"> • 500 • 800 • 800 • 480 • 610 • 511 • 470 • 650 • ~550 • 530 • 375 • 956 • 435 • 400 • 450 • 530 • 450 	<ul style="list-style-type: none"> • 180 • 180 • 600 • 500 • 100 • 70 • 50 • 5000 • 80 • 50 • 50 • 1000 • 100 • 50 • 100 • 100 • 100 • 500 	<ul style="list-style-type: none"> • 100 • 200 • 1000 • 2000 • 130 • 100 • 198 • 1984 • 161 • 10 • 0,3 mA.cm⁻² • 10 000 • 100 • 100 • ~917 • 100 • 500 	<ul style="list-style-type: none"> • 172 • 173 • 174 • 175 • 176 • 177 • 178 • 179 • 180 • 181 • 182 • 183 • 184 • 185 • 186

Chapitre 1 : État de l'art

								• 187
Cu	<ul style="list-style-type: none"> • Cu₆Sn₅/C • Cu₆Sn₅/TiC/C • Cu₆Sn₅ • Cu₆Sn₅/Sn/C • Cu₆Sn₅@SnO₂-C • Cu₆Sn₅/RGO • 3D Cu₆Sn₅@C • Cu₆Sn₅/C • Cu-Sn/CNF • Sn/Cu₆Sn₅/C • Cu_{6,5}Sn₅ • Cu-Sn 	<ul style="list-style-type: none"> • Amorphe • Nanocomposites • Films • Composites • Nanocomposite cœur-coquille • Nanoparticules encapsulés • Nanoparticule réseau poreux • Nanosphères encapsulées • Composites nanofibres • Composites • Nanoparticules/celgard • Composites 	<ul style="list-style-type: none"> • Pulvérisation • Four + ball-milling • Imprégnation + calcination • Ball-milling • Traitement thermique • Réduction • Réduction + CVD • Electrodeposition • Electrospinning • EW méthode • Electrodeposition • Electrodeposition 	<ul style="list-style-type: none"> • 80 • 70 • 83 • 70 • 65 • 70 • 55 • 75 • 52 • 66 • 85 • 73 	<ul style="list-style-type: none"> • 400 • 245 • 400 • 605 • 600 • 411 • 366 • 518 • 400 • 430 • 728 • 728 	<ul style="list-style-type: none"> • 110 • 125 • 100 • 100 • 100 • 500 • 1600 • 200 • 100 • 1200 • 100 • 250 • 400 	<ul style="list-style-type: none"> • 0,3 mA.cm⁻² • 100 • 100 • 100 • 200 • 500 • 1000 • 60 • 1000 • 875 • 100 • 100 	<ul style="list-style-type: none"> • 188 • 189 • 190 • 191 • 192 • 193 • 194 • 195 • 196 • 197 • 198 • 199
Autres	<ul style="list-style-type: none"> • Sn-GdSn₆/G • LaSn₃ • MnSn₂ • LaCo_{5-x}Sn_x • RSn₃ (R=Y, Ce) 	<ul style="list-style-type: none"> • Microparticules/composites • Microparticules • Microparticules • Microparticules • Microparticules 	<ul style="list-style-type: none"> • Four à arc + ball-milling • Haute température • Ball-milling • Four à arc + ball-milling • Four à arc + ball-milling 	<ul style="list-style-type: none"> • 60 • 70 • 79,8 • 63 • ~55 	<ul style="list-style-type: none"> • 450 • 170 • 420 • 550 • ~180 	<ul style="list-style-type: none"> • 30 • 20 • 20 • 40 • 40 	<ul style="list-style-type: none"> • 100 • 200 • 46 • 50 • 50 	<ul style="list-style-type: none"> • 200 • 201 • 202 • 203 • 204
Sb avec M un métal actif								
Ag	<ul style="list-style-type: none"> • Ag₃Sb • Ag₃Sb 	<ul style="list-style-type: none"> • Microparticules • Nanoparticules 	<ul style="list-style-type: none"> • Four + ball-milling • Réduction chimique 	<ul style="list-style-type: none"> • ~50 • 84 	<ul style="list-style-type: none"> • ~300 • 260 	<ul style="list-style-type: none"> • 40 • 22 	<ul style="list-style-type: none"> • 0,2 mA.cm⁻² • 0,2 mA.cm⁻² 	<ul style="list-style-type: none"> • 205 • 206
Zn	<ul style="list-style-type: none"> • ZnSb • ZnSn/C • Zn₄Sb₃ • ZnSb@C 	<ul style="list-style-type: none"> • Nanoflocons • Nanocomposites • Nanotubes • Composite « micro-fleur » 	<ul style="list-style-type: none"> • Electrodeposition • Four + ball-milling • Dépôt chimique vapeur • Réduction pyrolytique 	<ul style="list-style-type: none"> • 85 • 85 • 50 • 71 	<ul style="list-style-type: none"> • 500 • 520 • 450 • 480 	<ul style="list-style-type: none"> • 70 • 200 • 100 • 240 	<ul style="list-style-type: none"> • 100 • 100 • 100 • 100 	<ul style="list-style-type: none"> • 207 • 208 • 209 • 210
Sn	Voir plus haut							
Autres	<ul style="list-style-type: none"> • AlSb • Bi_{0,57}Sb_{0,43}-C • InSb 	<ul style="list-style-type: none"> • Amat amorphe • Composite microparticules • Microparticules de 39 μm 	<ul style="list-style-type: none"> • Pulvérisation cathodique • Ball-milling • Ball-milling + four 	<ul style="list-style-type: none"> • 70 • 82 • 85 	<ul style="list-style-type: none"> • ~600 • ~300 • 225 	<ul style="list-style-type: none"> • 30 • 300 • 22 	<ul style="list-style-type: none"> • 40 μA.cm⁻² • 200 • 0,1 mA.cm⁻² 	<ul style="list-style-type: none"> • 211 • 212 • 213
Sb avec M un métal inactif								

Chapitre 1 : État de l'art

Fe	• FeSb-TiC	• Composites	• Four + ball-milling	• 71	• 200	• 400	• -	• 214
	• FeSb ₂	• Microparticules	• Tube scellé	• 80	• 400	• 10	• 9	• 215
	• FeSb ₂ /C	• Microparticules	• Ball-milling + four	• 80	• 480	• 100	• 100	• 216
	• FeSb ₂	• Microparticules > 50 µm	• Four	• 59,3	• 285	• 15	• 40	• 217
	• FeSb ₂ -P@C	• Microparticules 300-400 nm	• Ball-milling	• 75	• 400	• 50	• 100	• 218
	• FeSb ₂	• Nanotubes	• Solvothermale	• 75	• 220	• 20	• 20	• 219
	• FeSb ₂ /Al ₂ O ₃ -C	• Composites	• Ball-milling + Four	• 62	• 350	• 500	• 100	• 220
Ni	• NiSb ₂	• Amat de 20-50 µm	• Tube scellé	• 85	• 520	• 15	• 166	• 221
	• NiSb-Al ₂ O ₃ -C	• Composites	• Ball-milling	• 73,4	• 280	• 1000	• 100	• 222
	• NiSb	• Nanosphères creuses	• Remplacement galvanique	• 77,1	• 420	• 50	• 100	• 223
	• NiSb/N-C	• Nanofeuilles	• Réduction cationique	• 64	• 401	• 600	• 1000	• 147
	• NiSb	• Microparticules	• Four + ball-milling	• 60	• 220	• 20	• 20	• 224
	• NiSbcCHS	• Nanosphères creuses 1,5 µm	• Réduction	• 54	• 309	• 1000	• 1000	• 225
	• NiSb ₂	• Microparticules	• Haute température	• 69	• 490	• 40	• 22	• 226
Co	• CoSb ₂	• Nanoparticules de 20 nm	• Solvothermale	• 51	• 550	• 20	• 20	• 227
	• CoSb ₃ /C	• Nanoparticules de 50 nm	• Réduction cationique	• 63	• 420	• 70	• 120	• 228
	• CoSb ₃ /MCMB	• Microparticules	• Four + ball-milling	• 75	• 550	• 20	• 20	• 229
	• CoSb ₂ /G	• Nanoparticules de 20 nm	• Solvothermale	• 65	• 370	• 50	• 40	• 230
	• CoSb	• Microparticules de 1-6 µm	• Réduction thermique	• 71	• 360	• 35	• 50	• 231
	• CoSbx/C	• Nanocomposites	• Four + ball-milling	• 78	• 480	• 100	• 100	• 232
Cu	• Sb/Cu ₂ Sb/C	• Composites	• Ball-milling + four	• 73	• 460	• 60	• 100	• 233
	• Cu ₂ Sb@C	• Sphère creuse coaté	• Solvotermale	• 62	• 385	• 100	• 100	• 234
	• Sb/CuSb/C	• Nanocomposites	• Réduction	• 71	• 477	• 150	• 100	• 235
	• Cu ₂ Sb	• Amat de 200-300 nm	• Electrodeposition	• 70	• 300	• 65	• 10	• 236
	• Cu ₂ Sb/Al ₂ O ₃ /C	• Composites	• Ball-milling	• 68	• 500	• 500	• 100	• 237
	• Cu ₂ Sb	• Film mince de 300 nm	• Dépôt par laser pulsé	• ~40	• 200	• 50	• 35 µA.cm ⁻²	• 238
	• Cu ₂ Sb	• Nanoparticules de 50-70 nm	• Réduction cationique	• 38,6	• 160	• 50	• 0,6 mA.cm ⁻²	• 239
• Cu ₂ /TiC@C	• Composites	• Four + ball-milling	• 66	• 275	• 100	• 10	• 240	
Autres	• Mo ₃ Sb ₇	• Film mince	• Pulvérisation	• 86	• 350	• 100	• 630 µA.cm ⁻²	• 241
	• TiSb ₂	• Microparticules de 20 µm	• Four + ball-milling	• 86	• 450	• 100	• 92	• 242
	• VSb ₂	• Microparticules	• Ball-milling	• 82	• 450	• 2	• 7	• 243
	• NbSb ₂	• Microparticules	• Traitement thermique	• 79	• 300	• 10	• 240	• 244

Parmi tous ces systèmes, SnSb apparaît alors comme un candidat très intéressant pour des batteries Li-ion à longue durée de vie et à forte densité d'énergie. En effet, SnSb est capable de maintenir une capacité spécifique élevée sur un nombre important de cycles avec une forte densité de courant appliquée.¹⁴⁷ Il a aussi été montré que SnSb pouvait être facilement synthétisé par irradiation aux micro-ondes en seulement 90 secondes, présentant ainsi un argument important pour une application industrielle.¹⁴¹

Dans l'optique d'améliorer les performances électrochimiques de ces matériaux d'anodes, notamment du point de vue de la durée de vie, plusieurs groupes se sont intéressés aux composés intermétalliques du type $M_xSn_ySb_z$. Certains se sont orientés vers des systèmes contenant trois éléments actifs comme les systèmes Ag-Sn-Sb^{245,246}, Bi-Sn-Sb²⁴⁷, Ge-Sn-Sb²⁴⁸ et Zn-Sn-Sb²⁴⁹ alors que d'autres se sont restreints à deux éléments actifs (Sn et Sb) en les associant avec un métal de transition inactif (Cu, Fe, Ni...). Ainsi, Ewa Rönnebro *et al.* ont pu améliorer les performances électrochimiques des matériaux Ag_xSn purs, en proposant le nanocomposite $Ag_{36,4}Sb_{15,6}Sn_{48}$.²⁴⁶ Ce dernier préparé par mécano-synthèse est formé d'un mélange de $Ag_3Sn/Sn/SnSb$ et est capable de maintenir une capacité de 410 mAh.g^{-1} sur 300 cycles. Linping Liu *et al.* ont préféré synthétiser par électrofilage des nanofils composites de ZnSnSb-C, formés / composés des binaires SnSb et ZnSb incorporés dans les fibres de carbone.²⁴⁹ Ces électrodes composites offrent une résistivité plus faible et une meilleure rétention de capacité sur 200 cycles, comparées à celles d'une électrode SnSb-C préparée dans les mêmes conditions.

Regardons à présent l'association d'un métal de transition inactif avec l'étain et l'antimoine comme par exemple les systèmes $Cu_xSn_ySb_z$.²⁵⁰⁻²⁵⁵ Bien qu'un composé défini $Cu(Sn,Sb)$ ²⁵⁶ semble exister, l'ensemble des groupes reporte l'étude d'électrodes composites formées d'un mélange de plusieurs espèces telles que SnSb, β - Cu_6Sn_5 , Cu_2Sb ... Qiang Ru *et al.* se sont intéressés au composite SnSb Cu_x /MCMB/carbone obtenu après plusieurs étapes de synthèse.²⁵² L'alliage nanoporeux ainsi préparé, a montré une rétention de capacité de 500 mAh.g^{-1} sur 100 cycles avec une densité de courant de 100 mA.g^{-1} . De la même manière, certains laboratoires se sont intéressés à la substitution du cuivre par un autre métal de transition inactif, étudiant alors les composés ou/et composites de type $Fe_xSn_ySb_z$,²⁵⁷ $Ni_xSn_ySb_z$,^{258,259} et $Co_xSn_ySb_z$ ²⁶⁰⁻²⁶². On peut notamment citer les travaux de Fu-Sheng Ke *et al.* qui reportent l'électrodéposition d'alliages à bases de Sn-Sb-Co sur des nano-rubans de cuivre.²⁶⁰ Comme dans la majorité des cas, seules les phases binaires semblent

être formées au cours de la synthèse. Dans cette étude, SnSb et CoSn₃ sont détectés par DRX mais d'autres phases amorphes / nanométriques peuvent aussi être présentes. L'électrode composite montre alors des performances électrochimiques remarquables maintenant une capacité spécifique de 480 mAh.g⁻¹ sur 200 cycles avec une faible densité de courant égale à 50 mA.g⁻¹. Néanmoins, malgré cette excellente cyclabilité, la présence de cobalt dans le matériau actif est préjudiciable. L'unique matériau d'électrode négative de type M_xSn_ySb_z utilisé dans les batteries Li-ion et composé d'une phase unique, n'est autre que TiSnSb. Reporté pour la première fois en 2011 par M. T. Sougrati *et al.* cette phase ternaire démontre une excellente rétention de capacité de 550 mAh.g⁻¹ sur plus de 210 cycles.^{263,264} Des études en *operando*, DRX, XAS et spectroscopie Mössbauer de ¹¹⁹Sn / ¹²¹Sb, ont permis de mettre en évidence la réversibilité du mécanisme électrochimique de TiSnSb lors du cyclage de la batterie.²⁶³⁻²⁶⁵ Un mécanisme de conversion se met en place, qui induit la réduction du métal de transition, formant alors des nanoparticules de Ti métal dispersées au sein des phases Li₃Sb et Li₇Sn₂ créées lors de la lithiation du matériau. Durant la délithiation, l'environnement local de TiSnSb est reformé mais son ordre à longue distance et/ou sa dimension est affecté. En effet, aucun pic de diffraction n'est observé en fin de charge, témoignant d'une amorphisation et/ou d'un état nanométrique du matériau.²⁶⁶ L'équation mise en jeu est ainsi reportée ci-dessous :



Le fait de partir d'une phase ternaire cristalline définie, comme TiSnSb, avec une répartition parfaitement organisée des atomes Sn, Sb et Ti, distants de quelques Å, est à l'origine d'une grande proximité des phases lithiées et du Ti en fin de décharge, facilitant les transferts de charges et la reformation de « TiSnSb » pendant la charge. Ces travaux, initiés et discutés au travers de la thèse de C. Marino, ont notamment permis de mettre en évidence l'importance cruciale des interfaces entre les phases formées lors du cyclage mais aussi entre l'électrode et l'électrolyte. Mon sujet de thèse fait suite à ces résultats.

6. Problématique

Après avoir démontré des performances électrochimiques très intéressantes, l'interface entre l'électrode de TiSnSb et l'électrolyte a été investiguée par XPS, RMN et EIS (spectroscopie d'impédance).²⁶⁶ Cette approche combinée a montré que la réduction de l'électrolyte à partir de 1,2 V vs Li⁺/Li est à l'origine de la formation de la SEI, et que la couche continue à croître jusqu'à 0 V. Cette couche de passivation est constituée de carbonates de lithium comme Li₂CO₃, ROCO₂Li mais aussi de LiF, PO_xF_y et LiOH en fin de décharge. Durant la charge, une dissolution partielle du LiF et du Li₂CO₃ induit une légère diminution de l'épaisseur de la SEI et une réorganisation de la couche. De plus, une amélioration de l'efficacité coulombique est observée lorsqu'une densité de courant importante est appliquée (4C) provenant probablement d'une SEI plus fine et moins résistive. H.A. Wilhelm et W. Zhang, se sont alors efforcés d'améliorer / optimiser les performances de TiSnSb en travaillant sur la formulation d'électrode et d'électrolyte.²⁶⁷⁻²⁶⁹ Ils démontrent que l'utilisation de la carboxyméthylcellulose (CMC) comme liant polymère pour la formulation d'électrode et l'ajout d'additifs FEC + VC dans l'électrolyte, permettent de réduire l'épaisseur de la SEI, la perte de capacité cumulée, et d'augmenter considérablement la tenue en cyclage de l'électrode (Figure 18).

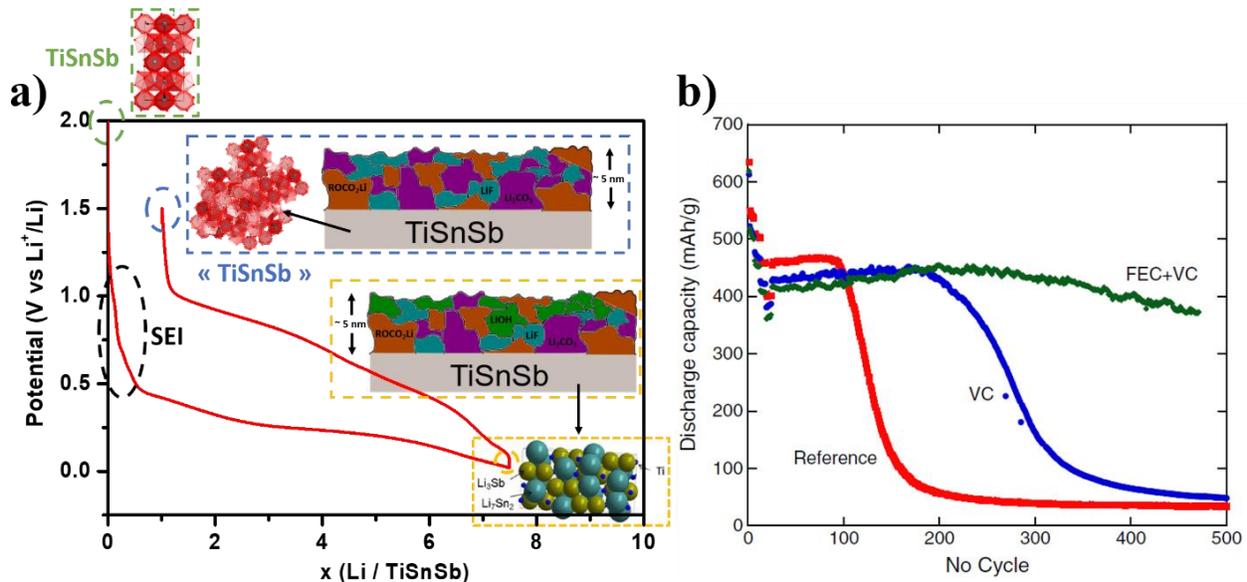


Figure 18 : Représentation schématique de l'électrode au cours du 1^{er} cycle a), et comparaison de l'effet des additifs sur la tenue en cyclage b) de TiSnSb.^{268,269}

Contre toute attente, l'étude en température sur l'électrode de TiSnSb a montré des performances électrochimiques supérieures lorsqu'elle est cyclée à 60 °C plutôt qu'à 25 °C. En effet, une capacité spécifique de 450 mAh.g⁻¹ est maintenue sur plus de 3000 cycles avec une diminution de la polarisation au cours du cyclage. Habituellement c'est le phénomène inverse qui est observé lors des longs cyclages en température. P. Ramadass *et al.* ont démontré que la cyclabilité d'une batterie Sony 18650 diminuait avec l'élévation de la température.^{270,271} En effet, un accumulateur Li-ion commercial cyclée à 55 °C perd 70 % de sa puissance après 500 cycles alors qu'à température ambiante il n'en perd que 22 %. Cela a été attribué à une augmentation de la résistance interne de la batterie ainsi qu'à une perte / consommation de lithium. La plupart des études ont constaté cette augmentation de l'impédance, qui est essentiellement due à la formation d'une SEI beaucoup plus épaisse induite par la décomposition massive de l'électrolyte.²⁷²⁻²⁷⁵ J. Xia *et al.* ont travaillé sur l'amélioration de la tenue en cyclage en température grâce à l'ajout de certains additifs.²⁷⁶ Ils reportent notamment que l'utilisation de l'additif prop-1-ene-1,3-sulfone (PEI) permet de limiter la production de gaz et réduit la perte de capacité à 10 % sur 1000 cycles. Ainsi, les performances électrochimiques reportées sur le cyclage de TiSnSb en température, sont à l'encontre de ce qui a été publié dans la littérature et a permis de donner lieu au dépôt d'un brevet.²⁷⁷

Pour expliquer ces résultats nous avons alors initié l'analyse des surfaces d'électrodes de TiSnSb, par XPS / Auger (collaboration IPREM, L. Madec).^{278,279} Nous avons pu confirmer l'amélioration de la tenue en cyclage, de l'efficacité coulombique et de la polarisation à 60 °C par rapport aux mesures à 25 °C. Les analyses GC-MS du séparateur en *post mortem* après 400 cycles, révèlent une diminution de la consommation / réactivité des additifs FEC et VC ainsi que la réduction de la dégradation du EC, lors du cyclage à 60 °C. La SEI formée à la surface des électrodes est différente et plus épaisse, plus homogène, plus stable et finalement plus passivante à 60 °C. L'analyse chimique de la surface de l'électrode par XPS a révélé une SEI moins riche en carbonate de lithium (Li₂CO₃) mais plus riche en fluorure de lithium (LiF). La spectroscopie Auger, montre une lithiation homogène de l'électrode avec une augmentation de la porosité qui permet de contenir les variations de volume de TiSnSb. On notera que la SEI se forme aussi dans cette porosité augmentant de ce fait l'épaisseur de l'électrode. Finalement, nous avons mis en évidence l'expansion uniforme de la surface jusqu'au cœur des particules et la reformation d'une phase type « TiSnSb » après 400 cycles à 60 °C (Figure 19).

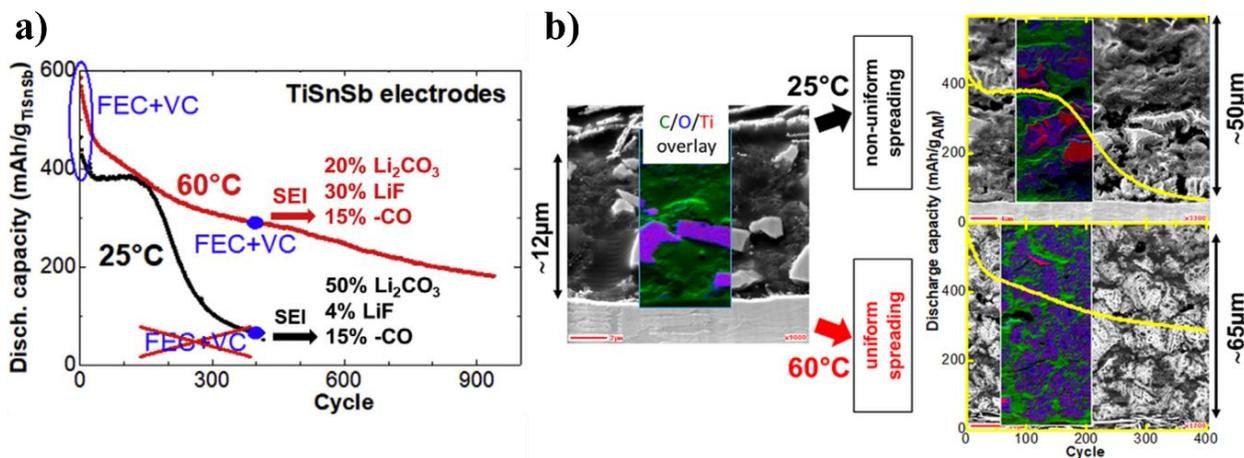


Figure 19 : Analyse post mortem par XPS a) et Auger b) des électrodes de TiSnSb après un long cyclage (~400 cycles) à 25 °C et 60 °C.

Ces recherches ont ainsi soulevé 2 grandes questions qui sont à l'origine de cette thèse. La première concerne l'effet du métal de transition. En substituant le Ti par un autre métal de transition comme le Nb, Zn, Zr ou Cu, comment évoluent les mécanismes redox du matériau actif et les performances électrochimiques associées, et ce en fonction de la température ? Est-ce que le titane dans TiSnSb « catalyse » une dégradation particulière de l'électrolyte formant ainsi une SEI spécifique et plus stable ? Ces questions ont été abordées au travers du **chapitre 2** de ce manuscrit.

La deuxième question s'articule autour de l'électrolyte liquide. L'ouverture des batteries contenant l'électrode de TiSnSb cyclée plus de 3000 cycles à 60 °C, a montré un aspect gélatineux de l'électrolyte. Un gel polymère créé par la dégradation et la polymérisation de l'électrolyte se serait formé *in situ* lors du cyclage en température. Ce gel polymère aurait-il des propriétés avantageuses permettant de maintenir une bonne rétention de capacité sur du très long cyclage ? C'est ce que nous avons investi dans le **chapitre 3**. En effet, l'électrolyte liquide est composé d'un mélange d'alkyle carbonate cyclique et linéaire. Lorsque ces derniers vont polymériser, ils vont créer un réseau réticulé qui va alors assurer la conduction ionique du lithium entre les deux électrodes. Ainsi, en s'inspirant de cela, nous avons tenté de synthétiser un polymère gélifié composé d'un réseau réticulé de polycarbonate cyclique afin de mimer / reproduire les conditions *in situ* de la batterie.

Chapitre 2

Les électrodes négatives de composition MSnSb pour les batteries Li-ion

1. Introduction	64
2. Évaluation des performances électrochimiques de NbSnSb en tant que matériau d'électrode négative pour les batteries Li-ion à haute température	65
3. Étude du mécanisme électrochimique de NbSnSb par des techniques <i>operando</i>	74
4. Influence de l'électrolyte sur NbSnSb: comment évolue la SEI à la surface de l'électrode.....	95
5. ZnSnSb ₂ comme matériau d'électrode négative prometteur pour les batteries Li-ion : performance et mécanisme	103
6. Conclusion & perspectives.....	111

1. Introduction

Ce deuxième chapitre est présenté sous forme d'articles, avec une introduction et une conclusion pour chacun d'entre eux, et est consacré à l'étude des matériaux d'électrodes négatives de composition MSnSb, avec M un métal de transition.

Comme nous avons pu le voir dans le **chapitre 1**, le composé TiSnSb présente des performances électrochimiques intéressantes, et ce particulièrement à haute température (60 °C). Il a été démontré que le titane, bien qu'inactif vis-à-vis du lithium, joue un rôle déterminant dans ces bonnes performances puisque le mécanisme de lithiation est basé sur une réaction de conversion. Notre objectif a été de substituer le titane par d'autres éléments du bloc d, afin de mettre en évidence le rôle du métal de transition dans ces propriétés électrochimiques. Ainsi, nous nous sommes essentiellement focalisés sur la formation de phases ternaires, de type MSnSb, et non le mélange de composés binaire comme majoritairement décrit dans la littérature.

Les composés alliant M (métal de transition), Sn et Sb répertoriés dans la littérature se limitent à $Zr_xSn_ySb_z$ / $Cu_xSn_ySb_z$ / Co_6SnSb / $NbSnSb$ / $ZnSnSb_2$ / $PtSnSb$ et $LaSnSb_2$.²⁸⁰⁻²⁸² Parmi ces composés, certaines phases comme le Co_6SnSb / $PtSnSb$ et $LaSnSb_2$ ne présentent qu'un intérêt limité comme matériaux d'électrode en raison de la nature du métal M, qui est soit toxique / dangereux, soit onéreux et/ou de masse molaire élevée (limitant fortement la capacité massique de la batterie, cf. **chapitre 1**).

Nous nous sommes focalisés sur deux composés définis $NbSnSb$ et $ZnSnSb_2$ (articles décrits ci-après) qui n'avaient jamais été étudiés comme matériaux d'électrode. Nous nous sommes également intéressés aux phases $Zr_xSn_ySb_z$ et $Cu_xSn_ySb_z$ obtenues par substitutions partielles de Sn ou Sb des structures $ZrSn_2$ ou $ZrSb_2$ et $\eta-Cu_6Sn_5$ (voir conclusion & perspectives).^{256,283,284}

L'étude démarre par celle des performances électrochimiques de $NbSnSb$ comme anode pour les batteries Li-ion, puis le mécanisme de lithiation / délithiation est scruté à l'aide de techniques *operando*. L'influence de l'électrolyte et de la température a ensuite été réalisée par l'analyse de la composition de la SEI et son évolution à la surface de l'électrode, par XPS et spectroscopie Auger. Enfin, nous avons exploré les propriétés électrochimiques et le mécanisme réactionnel de $ZnSnSb_2$ *versus* lithium.

2. Évaluation des performances électrochimiques de NbSnSb en tant que matériau d'électrode négative pour les batteries Li-ion à haute température

Cette première publication évalue les performances électrochimiques de NbSnSb vs lithium en fonction de la température de cyclage.

En 2013, Marino *et al.* introduisent pour la première fois la phase NbSnSb comme matériau d'électrode négative pour les batteries Li-ion.²⁸⁵ Partant de l'étude sur TiSnSb, ils reportent la substitution partielle du Ti par du Nb créant ainsi la série de matériau $Ti_{1-y}Nb_ySnSb$. Plusieurs compositions telles que $y = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ et 1 ont été synthétisées et caractérisées structurellement, avant de s'intéresser au mécanisme réactionnel de lithiation / délithiation du composé $Ti_{0,25}Nb_{0,75}SnSb$. Finalement, ils montrent que les performances et le mécanisme électrochimique, à température ambiante, entre les différentes phases sont très similaires et que la substitution du Ti par le Nb n'a pas d'influence sur la tenue en cyclage de la batterie. Cette étude préalable nécessitait d'être complétée, notamment par l'étude de NbSnSb en température, et ce d'autant plus après avoir observé le bon comportement de TiSnSb en cyclage à 60 °C.^{277,278}

Dans l'article ci-dessous,²⁸⁶ nous reportons la synthèse de NbSnSb par broyage mécanique ainsi que sa caractérisation structurale par diffraction des rayons-X, spectroscopie Mössbauer de l'étain et microscopie électronique à balayage couplée à un spectromètre à dispersion d'énergie (MEB-EDX). Ses performances électrochimiques ont été évaluées en demi-cellule (vs Li^+/Li) à 25 °C et à 60 °C pour des régimes à courant variable. NbSnSb présente alors un excellent comportement électrochimique, d'autant plus inattendu que l'étude préliminaire de la série $Ti_xNb_{1-x}SnSb$ ne le laisser pas présager.²⁸⁵ De plus, des essais en batterie complète de NbSnSb *versus* $LiCoO_2$ ont permis de confirmer que ce matériau pourrait être utilisé en tant qu'électrode négative dans des accumulateurs Li-ion spécifiques.

On the high cycling stability of NbSnSb in Li-ion batteries at high temperature

Gaël Coquil^a, Moulay T. Sougrati^{a, d}, Stéphane Biscaglia^b, David Aymé-Perrot^c,
Philippe-Franck Girard^c, Laure Monconduit^{a, d, *}

^a ICGM, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier, France

^b ADEME – Département Energies Renouvelables, 500 Route des Lucioles, 06560, Valbonne, France

^c Direction R&D TOTAL S.A., Tour Michelet A, 24 Cours Michelet, La Défense 10, 92069, Paris-La Défense Cedex, France

^d Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS, 3459, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 February 2018

Received in revised form

16 May 2018

Accepted 27 May 2018

Available online 28 May 2018

Keywords:

Cycling performance

Temperature

Alloy-based anode

High rate

ABSTRACT

Inspired by the high performance obtained previously with TiSnSb, NbSnSb was investigated as negative electrode in Li-ion batterie. After its synthesis by ball milling and full characterization by XRD and Mössbauer spectroscopy, electrochemical tests at various current rates and temperatures were realized. The electrochemical performance at 25 and 60 °C turned out to be very promising, being better than those previously obtained with the parent electrode material TiSnSb with a specific capacity higher than 450 mAh/g maintained during more than 400 cycles at 60 °C. Preliminary tests in full cells confirmed that this anode material could be considered as a potential material for future Li-ion batteries.

1. Introduction

The Lithium-ion batteries (LiB) are widely dominating the segment of portable devices. They are also rapidly penetrating the market of large-scale energy storage applications such as electrical vehicles and stationary renewable energy storage. Continuous effort is devoted to the increase of their energy density, lifetime and safety and to the reduction of their cost. Moreover due to the very different aimed applications, maintaining high performance on a wide range of temperatures (25–60 °C) is highly required. The use of intermetallic materials instead of a pure metal has shown to be an effective way to control the volume changes of the alloys based electrodes that is a major drawback of these electrode materials during the cycling of the battery [1].

SnSb for instance was widely studied and its reaction with Li at different potentials allows the unreacted component to accommodate the strain yielded by the reacted phase [2,3]. Recent studies have demonstrated that adding a transition metal in the composition of the starting electrode material, as Ti in TiSnSb, can lead to

high performance with the retention of 90% of the specific capacity after 90 cycles at C rate [4,5]. *Operando* XRD, Mössbauer and XAS spectroscopy measurements demonstrated that a reversible conversion-alloying mechanism leading simultaneously to the formation of Li₃Sb and Li₇Sn₂ alloys is the electrochemical mechanism which takes place [6,7]. Ti plays a key role in the good electrochemical performance of TiSnSb. In fact, the presence of Ti in TiSnSb leads to a reversible conversion-alloying reaction mechanism rather than to an alloying/dealloying mechanism as in the case of SnSb. It is noteworthy that the electrochemical performance are much better by using TiSnSb as negative electrode rather than SnSb. The substitution of Ti by another transition metal could modify the performance. Among the rare ternary phases in the system M/Sn/Sb (M = transition metal), only NbSnSb presents the same stoichiometry than TiSnSb and a close crystallographic structure [8,9]. To complete our preliminary work we decided study this material at higher temperature (60 °C). From the application point of view, it is worth noting that niobium abundance is comparable to that of lithium [10] whereas tin and antimony are less abundant on the Earth's crust. Therefore, the use of such alloys instead of graphite should be limited to high temperature applications. For standard application, many other alternatives to graphite have been proposed in several reports [11–13].

2. Experimental section

NbSnSb was synthesized by milling commercial powders of Nb (Fluka, 40 mesh, >99.5%), Sn (Aldrich, $\geq 99\%$) and Sb (Alfa Aesar, -325 mesh, 99.5%) in stoichiometric proportions in a high-energy ball mill (SPEX 8000 M). NbSnSb ternary phase was obtained after 8 h of real milling time under argon atmosphere in a grinding jar containing 6 steel balls.

The X-ray diffraction (XRD) was recorded at room temperature using a Philips X'Pert 2theta/omega diffractometer equipped with an X'Celerator detector and Cu K α radiation. The FullProf software has been used for the refinement of data, the determination of its unit cell parameters and the crystallite size. Powder morphology and particle size were investigated by scanning electron microscopy (SEM) with a Hitachi S-4500 microscope equipped with an EDX detector. ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy has been used at room temperature to characterize the tin chemical environments. Spectra were collected with a constant acceleration spectrometer using a $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ source.

For the electrochemical measurements, electrodes were prepared by mixing 70 wt% of active material with 9 wt% of carbon black (Y50A, BET = 70 m 2 /g, SN2A), 9 wt% of vapor grown fibers (VGCF-H, BET = 15 m 2 /g, Showa Denko), 12 wt% of carboxymethyl cellulose (CMC, DS = 0.7, Mw = 250 000, Aldrich) in deionized water using a silicon nitride vial and a planetary ball-milling for 1 h. The obtained slurry was tape casted on a 17.5 μm thick copper foil (99.9%, Goodfellow) with a doctor blade at 150 μm thickness. The film was dried at room temperature for 48 h and finally 1 night in a vacuum flask at 120 °C to remove residual solvent.

Electrochemical tests were carried out in half-cells with metallic lithium as the counter electrode under [0.02–1.5 V vs. Li $^+$ /Li] and LiPF $_6$ 1 M EC:PC:3DMC +5% FEC +1% VC as electrolyte that has been optimized for this kind of materials [5,14–17]. Coin cells were assembled inside an argon-filled glove box. Galvanostatic tests were performed at room temperature and at 60 °C on a multi-channel MTI system at various C rates. In this study C/n rate means that 1 mol of Li reacts with 1 mol of active material in n hours. The measured capacities will be given in mAh/g of NbSnSb. The cycling program corresponds to a first discharge at C/2, followed by 48 h of relaxation then cycling at a high current up to 4C.

Full-cell electrochemical tests were performed in a three-electrode battery-type Swagelok cell containing LiCoO $_2$ (LCO) as positive electrode, lithium as reference (for the control of the voltages of anode and cathode materials during cycling) and NbSnSb as negative electrode (prepared in the same conditions that for the tests in half-cells, see above). Quantities of active materials needed to equilibrate the exchanged Li $^+$ are 1 mol of NbSnSb for 13 mol of LCO. An LCO excess was added to compensate the SEI formation and the capacity loss of NbSnSb during the first cycles. LiCoO $_2$ electrode was prepared by mixing 90 wt% of active material (Sigma-Aldrich, 99.8%), 15 wt% of polyvinylidene fluoride (Solef $^{\text{®}}$ 5130 PVDF) and 5 wt% of carbon black (Y50A) in 1-methyl-2-pyrrolidinone (Sigma-Aldrich, anhydrous, 99.5%) employing jar and ball-milling for 1 h. The obtained slurry was tape casted on an 18 μm thick aluminum foil (99.0%, Goodfellow) with a doctor blade at 800 μm thickness. The film was dried 48 h at room temperature and in a vacuum oven at 80 °C overnight. Then for this preliminary test the weight ratio of the NbSnSb anode to the LCO cathode was fixed at 0.1, which results to a very high loading for LCO (18 mg/cm 2) and obviously limited performance. Electrochemical performances of the LIB full-cell are investigated by galvanostatic charge-discharge process. The battery was tested at 25 °C using LiPF $_6$ 1 M EC:PC:3DMC +5% FEC +1% VC as electrolyte at a constant current density of 1C for NbSnSb (81 mA/g $_{\text{NbSnSb}}$). The anode

working potential was fixed between [0.0–1.5 V vs Li $^+$ /Li] and the one of the cathode was left free.

3. Results and discussion

The X-ray diffraction (Fig. 1 a) of the ball-milled powder reveals a series of broad Bragg peaks indicating as expected the poor crystallinity of the sample. The pattern is indexed in the $I4/mcm$ tetragonal space group and the refined cell parameters $a = b = 6.79$ (3) Å, $c = 5.66$ (5) Å are in good agreement with the previously reported data for NbSnSb (ICSD 90801, $a = b = 6.736$ Å, $c = 5.727$ Å) [8,18].

A minor impurity of SnSb can also be detected and is estimated to around 2%. Crystallites size of the NbSnSb phase (determined by FullProf) is around 5 nm. SEM micrographs of the powder shows aggregates with a size distribution ranging from 1 to 30 μm . To characterize the nature of tin environments the selective ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy was used. The Mössbauer spectrum (Fig. 1b) of the ball milled sample recorded at room temperature can be fitted with single doublet ($\delta = 2.16$ mm/s and $\Delta = 1.60$ mm/s) in agreement with ref [18]. At 25 K the spectrum shows some asymmetry that could not be accounted for without splitting the signal into two doublets of virtually the same isomer shifts ($\delta = 2.30$ and 2.23 mm/s) but with different quadrupole splittings ($\Delta = 2.12$ and 1.43 mm/s) suggesting disordered environments for tin atoms likely due to the preparation method. In addition, a minor contribution of SnSb (3% of the absorption area, $\delta = 2.82$ mm/s and fixed $\Delta = 0.0^*$ mm/s) is also detected in agreement with the XRD analysis.

The EDS mapping indicated an atomic ratio of 33.8%, 33.0% and 33.2% in Nb, Sn and Sb respectively with a homogeneous distribution of elements throughout the sample (Fig. 1c,d). Due to the nature of ball milling jars used for the synthesis, traces of iron were detected by EDS.

The electrochemical performance of NbSnSb was evaluated at 25 and 60 °C, in half-cell (vs Li) and are presented in Fig. 2a,b. At 25 °C, during the first discharge at C/2 (i.e.: 40 mA/g), the electrode reacts with 7.6 mol of Li $^+$ offering a specific capacity of 610 mA h/g. In charge, 6.14 atoms are de-inserted corresponding to a reversible specific capacity of 493 mA h/g, a value close to the theoretical capacity 523 mA h/g if we consider the reversible formation of Li $_3$ Sb and Li $_7$ Sn $_2$. The first cycle irreversible specific capacity is 19%. During the first ten cycles at a 4C rate (i.e.: 320 mA/g), the reversible specific capacity slightly decreases before stabilizing around 400 mA h/g during more than 400 cycles.

The previous measurements [18] realized at lower rate (typically at 1C rate) showed a capacity around 500 mA h/g, with a cyclability limited to 80 cycles at 25 °C. In the first cycle, the coulombic efficiency (CE) is 80% and rapidly increases up to 99% after few cycles. The derivative of the galvanostatic curve showed two reduction peaks during the first discharge at 0.52 and 0.14 V, and two oxidation peaks at 0.45 and 0.88 V in the first charge which cannot be ascribable at this stage of knowledge of electrochemical mechanism. However similarly to TiSnSb, after the conversion-alloying reaction in first discharge, two diffuse derivative peaks appear around 0.6 and 0.2 V in discharge, and at 0.45 and 0.9 V in charge. At 60 °C, the profile of the first discharge at C/2 indicated that NbSnSb reacts with 7.98 Li $^+$ corresponding to a capacity of 641 mA h/g. The extraction of 6.15 Li $^+$ was observed during the following charge corresponding to a reversible specific capacity of 494 mA h/g with a coulombic efficiency of 77%. After 400 cycles, a specific capacity of 450 mA h/g was retained with a coulombic efficiency of 99.3%. The profile of the derivative curve resembles to that measured as at 25 °C with two reduction peaks in first discharge at 0.62 V and

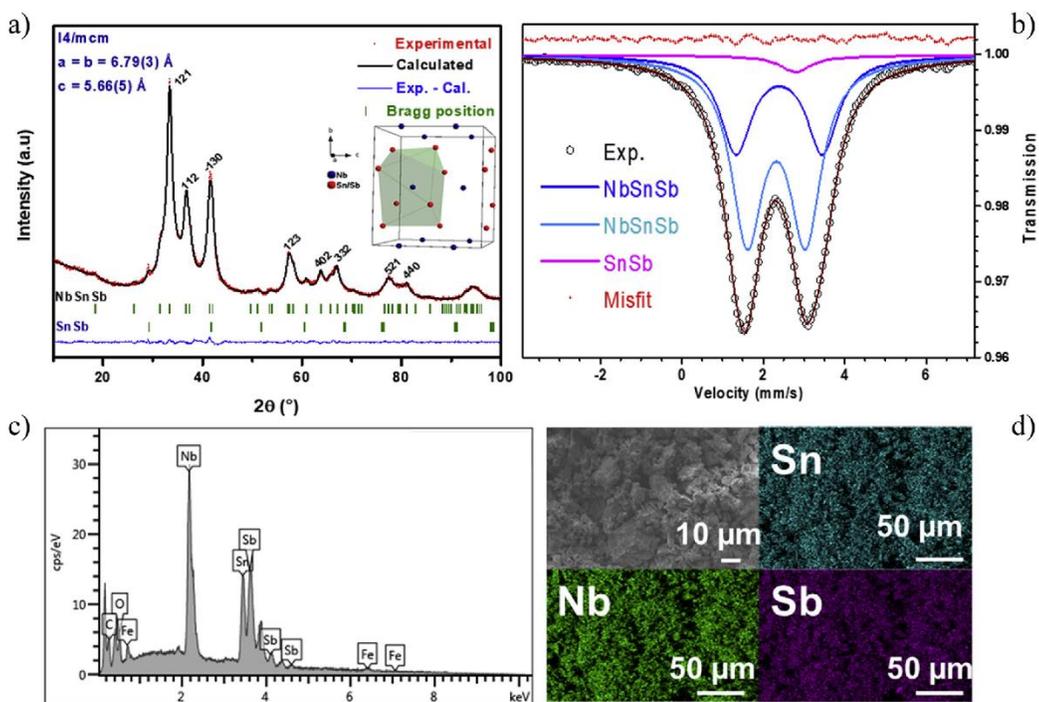


Fig. 1. XRD pattern a) and ^{119}Sn Mössbauer spectrum at 25 Kb), SEM-EDX c) and EDS mapping d) of NbSnSb powder.

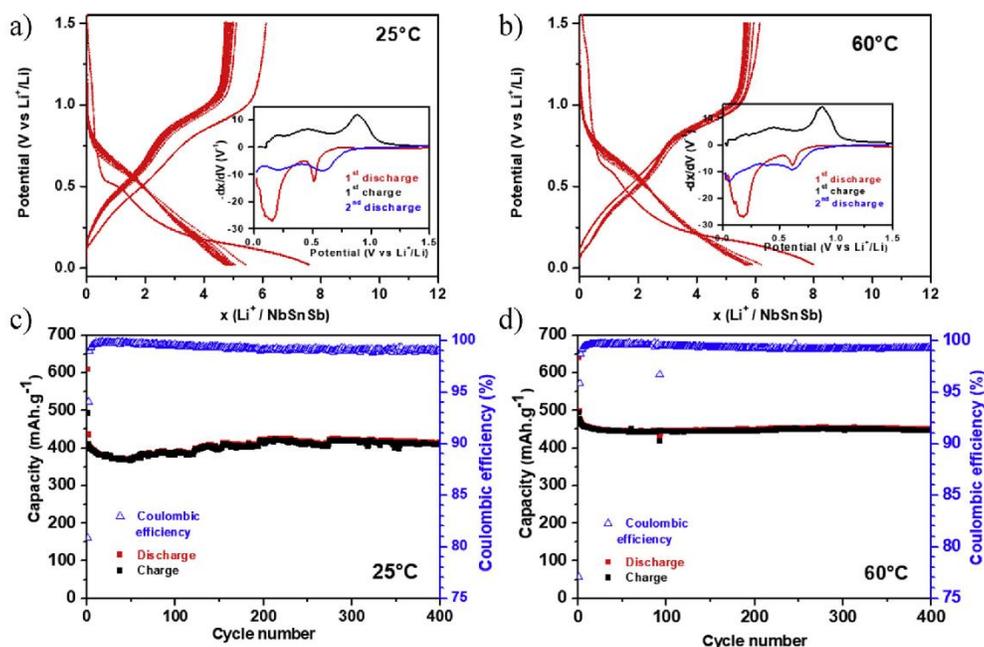


Fig. 2. Galvanostatic profiles and associated derivatives of NbSnSb/Li at 4C at 25°C a) and 60°C b). Specific capacity and coulombic efficiency as function of the number of cycles of NbSnSb/Li at 25°C c) and 60°C d), at 4C rate.

0.18 V, potential however slightly higher than at 25°C, and two oxidation peaks at 0.45 and 0.88 V in charge, same potential than at 25°C. During the second discharge, two reduction peaks are visible at 0.62 and 0.26 V, again slightly higher than at 25°C (Fig. 2a). This decrease of polarization at 60°C is expected due to an increase of the ionic conductivity and lithium diffusion in both electrolyte and

electrode material. However the electrolyte degradation is also expected to increase which can originate a thick and resistive SEI. A compromise between these two features likely take place, nevertheless the good cyclability at 60°C seems to show that the cell resistance is the main limiting factor (at 25°C). On the other hand the SEI formed in both cases can also be chemically different and

present a different resistivity.

In terms of cyclability, at both temperatures, the electrode cycling at 4C appear very stable up to 400 cycles (Fig. 2c,d), with a still more stable behavior at 60 °C (Fig. 2d). This high stability during cycling at 60 °C is noteworthy because the aging process of the electrolyte are usually known to be accelerated at high temperature with the formation of a resistive SEI layer causing polarization increase and capacity fading [19,20]. Here, during 400 cycles the capacity and the coulombic efficiency are surprisingly more stable at 60 °C than 25 °C.

It is noteworthy that CE (Fig. 2c,d) initially increases to a maximum around ≈ 25 cycles and then slowly fades. This evolution could correspond to the consequence of repeated expansions/contractions of the particles which locally degrade the SEI, however which can be restored by the additives (FEC, VC) during the first 25 cycles leading to a high CE. A small fading of CE shows the end of this first step, however a specific SEI seems to be efficient enough to maintain a CE higher than 99.4%, especially at 60 °C. Further XPS and GCMS analyses will be required to explore the SEI along the cycling.

Fig. 3 shows the rate capability of NbSnSb vs. Li at both temperatures with increasing current density from 8.1 mA/g (C/10), to 16.2 mA/g (C/5), 40.5 mA/g (C/2), 81 mA/g (C), 162 mA/g (2C), 405 mA/g (5C), 810 mA/g (10C). At 25 °C (Fig. 3a), the cell delivered a capacities of 659 mA h/g to 400 mA h/g when the current increases from C/10 to 10C. The loss of capacity appears limited during initial cycling with progressively increasing current densities, thus suggesting that the lithiation/delithiation processes of NbSnSb can sustain good performances at moderate C-rates without major issues. The coulombic efficiency around 99.5% is not affected with the rate. The behavior at 60 °C (Fig. 3b), is much more surprising. At C/10 the discharge capacity of the first cycles is close to 400 mA h/g with a very poor coulombic efficiency (from 75% for the first cycle to 92% for the four first cycles). Unexpectedly, the reversible capacity grows up to 420 mA h/g and 440 mA h/g when the current is increased to C, and 2C and simultaneously the coulombic efficiency is stabilized around 96% and 98% respectively. Although a slight capacity fading is observed in Fig. 3b at rates of 5C and 10C, the electrode still exhibits a good performance and stability, as indicated by the CE approaching 100%. These observations suggest that NbSnSb can be a suitable negative electrode to withstand operation at moderate C-rates even at high temperature.

It is noteworthy that the stabilization of the CE takes place again after 25–30 cycles as previously observed in the cycling at 4C rate (Fig. 2). Whatever the rate it is possible that this stabilization

corresponds to a combined effect of SEI-forming additives, electrochemical milling of the aggregates and easier access of Li ions through a larger interface reaction. Further electrochemical tests will be required to discriminate the role of the electrode material, the electrolyte, the rate, and the temperature on this stabilization.

Fig. 4 shows the electrochemical performance of the full-cell. The potential window of NbSnSb/LCO battery is between 2.35–3.95 V vs Li⁺/Li. During the first charge (Fig. 4a,b), the capacity reach 67 mAh.g⁻¹ (calculated for the [NbSnSb+LCO] material) or 800 mAh.g⁻¹ (when reported to NbSnSb) and 4 oxidations peaks are present at 3.23/3.62/3.79/3.92 V (Fig. 4c). During the discharge, only 41 mA h/g-(NbSnSb+LCO) or 490 mA h/g-NbSnSb of the capacity is recovered corresponding to an irreversible capacity of 38% attributed to the SEI formation. Undoubtedly such preliminary tests results should be improved by optimizing the positive electrode performance as well as the loading mass of each electrode. The derivative curve shows 4 reductions peaks at 3.9/3.79/3.47 and 3 V. After 55 cycles in full-cell, the capacity is stable, around 500 mAh.g-NbSnSb with a coulombic efficiency of 94%. Similar capacity has been reported for electrospun LiCoO₂/carbon full cell [21]. The lowering of coulombic efficiency during progressive cycling suggests an irreversible lithium consumption at the negative electrode, likely due to a continuous SEI [22]. This full-cell system definitely needs to be optimized since roughly 108 mA h/g (of the total [NbSnSb+LCO] material) could be expected, however, this preliminary test confirms that NbSnSb can be used in Li-ion batteries, as demonstrated from a stable value of the full cell capacity over 60 cycles.

4. Conclusion

This preliminary study of NbSnSb electrode in Li-ion batteries demonstrated a promising cycling stability even at relatively high C-rates (up to 0.8 A/g). Due to the high density of 8.5 g/cm³ of this new electrode material, high volumetric capacity is available (3825 mA/cm³). However this density is far from the real density of the CMC-based electrode, which moreover has a high porosity. This performance appears even higher than that previously obtained with the parent electrode material TiSnSb, and raises the question of the electrochemical mechanism of NbSnSb. The better electronic conductivity of Nb compared to Ti could help to the better electronic percolation in the electrode once the conversion takes place. *Operando* characterizations are currently in progress to determine whether a conversion-alloying mechanism takes place for NbSnSb as it was demonstrated for TiSnSb.

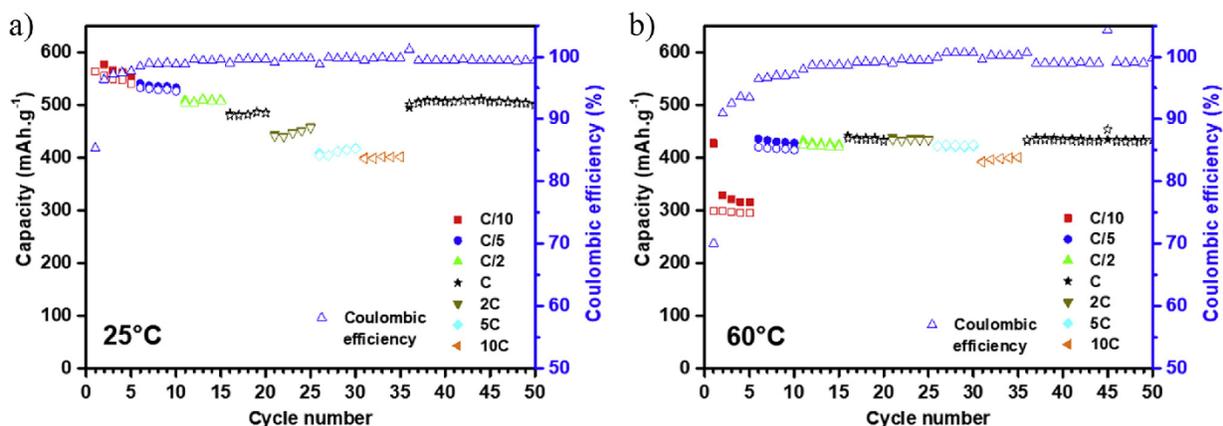


Fig. 3. Rate capability of NbSnSb/Li at various current rates from C/10 to 10C at 25 °C a) and 60 °C b) (filled: discharge, empty: charge).

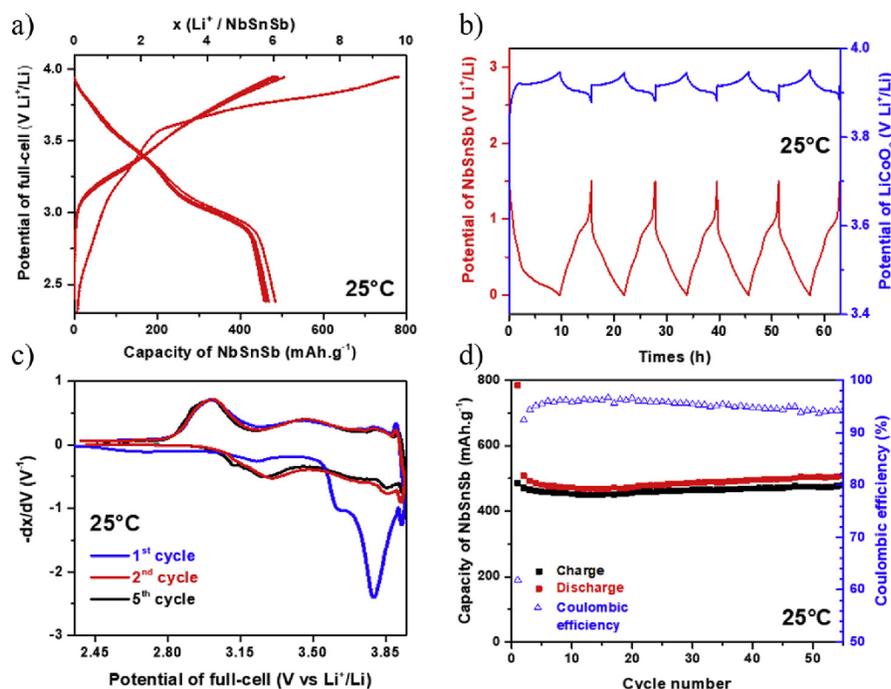


Fig. 4. Galvanostatic curves a, b), associated derivative c), and specific capacity as function of the number of cycles of the full-cell NbSnSb/LiCoO₂ d).

Last, very good retention of a capacity higher than 450 mA h/g was also obtained at 60 °C. This is fully unexpected since higher temperature is commonly detrimental for the cycling performance. Definitely this new electrode material appears to be very robust, and preliminary tests in full cells confirmed it could be a promising electrode for future Li-ion system after optimization of the full cell cycling conditions.

Conflicts of interest

There are no conflicts of interest to declare.

Acknowledgments

This research was performed in the framework of “Réseau sur le Stockage Electrochimique de l’Energie” (RS2E) and the ANR program no. ANR-10-LABX-76-01. Authors thank Total S.A., Hutchinson companies and ADEME for the financial support of G. Coquil’s PhD Thesis and also for the fruitful discussions.

References

- [1] M. Wachtler, M. Winter, J.O. Besenhard, *J. Power Sources* 105 (2002) 151–160.
- [2] L.H. Shi, H. Li, Z.X. Wang, X.J. Huang, L.Q. Chen, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1502–1505.
- [3] P. Antitomaso, B. Fraise, L. Stievano, S. Biscaglia, D. Ayme-Perrot, P. Girard, M.T. Sougrati, L. Monconduit, *J. Mater. Chem.* 5 (2017) 6546–6555.
- [4] H.A. Wilhelm, C. Marino, A. Darwiche, L. Monconduit, B. Lestriez, *Electrochem. Commun.* 24 (2012) 89–92.
- [5] H.A. Wilhelm, C. Marino, A. Darwiche, P. Soudan, M. Morcrette, L. Monconduit, B. Lestriez, *J. Power Sources* 274 (2015) 496–505.
- [6] M. Fehse, A. Darwiche, M.T. Sougrati, E.M. Kelder, A.V. Chadwick, M. Alfredsson, L. Monconduit, L. Stievano, *Chem. Mater.* 29 (2017) 10446–10454.
- [7] M.T. Sougrati, J. Fullenwarth, A. Debenedetti, B. Fraise, J.C. Jumas, L. Monconduit, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10069–10076.
- [8] B. Malaman, J. Steinmetz, *J. Less Common. Met.* 65 (1979) 285–288.
- [9] T. Wöpl, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* 210 (1994) 185–190.
- [10] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, second ed., Butterworth-Heinemann, 1997.
- [11] M.T. Sougrati, A. Darwiche, X. Liu, A. Mahmoud, P. Hermann Raphael, S. Jouen, L. Monconduit, R. Dronskowski, L. Stievano, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 5090–5095.
- [12] M. Valvo, A. Liivat, H. Eriksson, C.-W. Tai, K. Edström, *ChemSusChem* 10 (2017) 2431–2448.
- [13] A. Varzi, D. Bresser, J. von Zamory, F. Müller, S. Passerini, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014), 1400054.
- [14] K. Xu, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11503–11618.
- [15] J. Xia, L. Ma, J.R. Dahn, *J. Power Sources* 287 (2015) 377–385.
- [16] W. Li, A. Xiao, B.L. Lucht, M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A648–A657.
- [17] W.J. Lee, K. Prasanna, Y.N. Jo, K.J. Kim, H.S. Kim, C.W. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 17062–17071.
- [18] C. Marino, M.T. Sougrati, A. Darwiche, J. Fullenwarth, B. Fraise, J.C. Jumas, L. Monconduit, *J. Power Sources* 244 (2013) 736–741.
- [19] P. Ramadass, B. Haran, R. White, B.N. Popov, *J. Power Sources* 112 (2002) 614–620.
- [20] N.N. Sinha, T.H. Marks, H.M. Dahn, A.J. Smith, J.C. Burns, D.J. Coyle, J.J. Dahn, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1672–A1681.
- [21] E.C. Self, E.C. McRen, R. Wycisk, P.N. Pintauro, *Electrochim. Acta* 214 (2016) 139–146.
- [22] C. Marino, A. Darwiche, N. Dupré, H.A. Wilhelm, B. Lestriez, H. Martinez, R. Dedryvère, W. Zhang, F. Ghamouss, D. Lemordant, L. Monconduit, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 19302–19313.

Conclusion :

Comme nous venons de le voir, NbSnSb présente des performances électrochimiques remarquables et supérieures à celles de TiSnSb, étudié précédemment dans l'équipe. En effet, l'électrode est capable de maintenir une capacité réversible de 400 - 450 mAh.g⁻¹ sur plus de 400 cycles avec une efficacité coulombique avoisinant les 100 % et une densité de courant de 324 mA.g⁻¹. Une très bonne tolérance au cyclage à régime variable a notamment pu être mise en évidence. De plus, les tests en batterie complète ont confirmé les performances de ce matériau d'électrode négative, avec une rétention de capacité d'environ 500 mAh.g⁻¹ sur 55 cycles avec une densité de courant de 81 mA.g⁻¹_{NbSnSb}. Néanmoins, il est important de souligner quelques points essentiels.

Tout d'abord, on notera que les propriétés électrochimiques de NbSnSb (capacité spécifique, rendement faradique, polarisation ([Annexe 1](#))) sont nettement améliorées lors du cyclage à 60 °C. L'impact positif de l'élévation de la température observé pour l'électrode TiSnSb l'est également pour NbSnSb,²⁷⁸ ce qui vient à l'encontre de ce qui est observé pour la grande majorité de électrodes, mais également pour des électrodes d'antimoine, d'étain et de germanium que nous avons étudiées par ailleurs en cyclage à 60 °C ([Annexe 2](#)).^{270,271} Il y a donc bien un effet synergique spécifique entre ces matériaux d'électrode, l'électrolyte et la température qui induit des conditions de cyclage particulières.

On remarque aussi, qu'après une légère chute de capacité de l'électrode cyclée à 25 °C durant les 20 premiers cycles, celle-ci augmente ensuite progressivement durant 200 cycles ([Fig. 2. article](#)). Cela peut être expliqué par le broyage électrochimique des particules qui améliore alors la diffusion / réaction du Li avec le matériau, qui présente une cinétique de réaction limitée avant d'être nanostructuré par le cyclage. En utilisant des courants trop importants, la lithiation de certaines particules de NbSnSb serait abrégée à cause de leur inaccessibilité induit par la formation de la SEI et/ou un régime de cyclage trop rapide, limitant de ce fait la capacité de l'électrode. Des mesures de voltamétrie cyclique (CV) et de spectroscopie d'impédance (PEIS) à 25 °C, visibles en [Annexe 3](#), suggèrent que les phénomènes redox s'installent graduellement au fur et à mesure des cycles de CV et que simultanément la résistance interne de la batterie diminue. De plus, en comparant nos résultats électrochimiques à température ambiante avec ceux de Marino *et al.* on constate une bien meilleure cyclabilité de notre électrode.²⁸⁵ Effectivement, ils observent une chute

de la capacité spécifique de NbSnSb vers 100 cycles alors que notre électrode est stable sur plus de 400 cycles. Cette amélioration de la cyclabilité est imputable à la formulation de l'électrode qui n'était alors pas optimisée.²⁸⁷

Le cyclage en régime variable à 60 °C, montre un comportement inattendu de l'électrode à des densités de courant très faibles. En effet, lors de l'application du régime C/10, la capacité spécifique du matériau est limitée à environ 300 mAh.g⁻¹ et augmente par la suite lorsqu'un courant plus élevé (C/5) est employé (Fig. 3b article). Des mesures d'impédances au cours du cyclage (Annexe 4), ont relevé que le système semble, après 5 cycles à C/10, être plus résistif à 60 °C qu'à 25 °C. Le fait de cycliser à des régimes très faibles impose à l'électrolyte de se trouver plus longtemps dans une zone de potentiel hors équilibre augmentant fortement sa dégradation, et ce d'autant plus à température élevée, limitant / bloquant probablement la réaction entre le lithium et le matériau d'électrode.

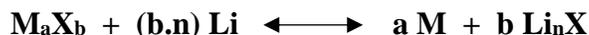
Finalement, la batterie complète NbSnSb/LiCoO₂ montre une cyclabilité satisfaisante à température ambiante sur 55 cycles, mais on s'aperçoit que le rendement faradique décroît progressivement. Durant cette période, le potentiel de l'électrode positive ne cesse d'augmenter, jusqu'à plus de 5 V, et la capacité de l'accumulateur chute drastiquement au-delà de 60 cycles. Du lithium (dont la quantité est figée par la quantité initiale de LiCoO₂) est probablement continuellement piégé dans la SEI à la surface de l'électrode de NbSnSb au cours des cycles. Avant le cyclage de la batterie NbSnSb/LiCoO₂, un premier cycle de la batterie NbSnSb/Li, permettrait de s'affranchir de la perte de lithium importante du premier cycle. Par ailleurs plusieurs stratégies peuvent permettre d'optimiser les performances de la batterie complète, par exemple en déposant une couche protectrice (de fluor, phosphore...) à la surface de l'électrode pour limiter cette consommation irréversible de lithium lors de la formation de la SEI.²⁸⁸ De plus, on notera que la pile complète a été cyclée à 25 °C et non à 60 °C. Plusieurs tests ont été réalisés à 60 °C avec différentes cathodes (LiCoO₂ / LiFePO₄) mais aucun n'a été concluant. Dans tous les cas, le potentiel de travail de l'électrode positive augmente très rapidement (au bout de 2/3 cycles) et la capacité spécifique de NbSnSb chute immédiatement. Un exemple de NbSnSb cyclé *versus* LiFePO₄ à 60 °C est reporté en Annexe 5. Pour les mêmes raisons qu'évoquées précédemment, seulement 3 cycles ont pu être réalisés. Des optimisations sont encore à prévoir afin d'exploiter au maximum les propriétés particulières du matériau NbSnSb dans une batterie Li-ion.

Dans la poursuite de ce travail, nous nous sommes intéressés au mécanisme électrochimique de NbSnSb, entre autre pour mettre en évidence le rôle du métal de transition pouvant expliquer les différences de comportement électrochimiques observées précédemment entre TiSnSb et NbSnSb.

3. Étude du mécanisme électrochimique de NbSnSb par des techniques *operando*

Cette seconde publication a pour but d'identifier le mécanisme de lithiation / délithiation de NbSnSb et de comprendre l'effet du métal de transition en comparaison avec TiSnSb.

Les performances électrochimiques de NbSnSb s'étant révélées supérieures à celles de TiSnSb, posent directement la question du rôle du métal de transition, inactif dans les deux cas vis-à-vis du lithium, mais impliqué dans la réaction de conversion. Le mécanisme réactionnel de TiSnSb et NbSnSb vs lithium est-il différent ? Rappelons qu'il a été montré que la lithiation de TiSnSb se réalisait en deux temps :²⁶³⁻²⁶⁵ l'antimoine réagit avec le lithium pour former la phase Li₃Sb, puis la lithiation de l'étain s'effectue, induisant la formation de la phase Li₇Sn₂ et simultanément des nanoparticules de titane sont générées en fin de décharge. Lors de la charge, le processus inverse est observé. Marino *et al.* ont étudié le mécanisme électrochimique du composé Ti_{0,25}Nb_{0,75}SnSb et ont aussi démontré la formation de Li₃Sb, Li₇Sn₂ et du Nb métallique au cours de la lithiation avec la reformation d'une phase « MSnSb » présentant en fin de charge un environnement de Sn proche de celui de la phase de départ.²⁸⁵ Le mécanisme de conversion décrit de manière générale en 2010 par Cabana *et al.* a pour équation :⁹⁴



A priori, le même mécanisme réactionnel est attendu lors de la lithiation / délithiation de NbSnSb. C'est ce que nous avons tout d'abord voulu vérifier au travers de l'étude qui suit, grâce à des analyses *operando* DRX et Mössbauer durant le cyclage de l'électrode. Ensuite, sa réaction avec le lithium a été comparée à celle de TiSnSb afin d'identifier les similitudes et/ou différences. Par la suite, nous nous sommes employés à répondre à la question « Pourquoi NbSnSb fonctionne mieux que TiSnSb ? ». La réaction de conversion en charge pour reformer les phases MSnSb est elle aussi efficiente pour Ti et Nb au cours des cycles ? Les limites au cours du cyclage sont-elles d'ordre thermodynamique ou cinétique ? Ces aspects ont été abordés dans l'article ci-dessous.

Toutefois, la version de l'article présentée ici n'est pas définitive. En effet, les mesures par spectroscopie d'absorption des rayons-X (XAS) operando aux seuils des trois éléments (Nb, Sn et Sb), essentielles à la compréhension du mécanisme électrochimique, sont encore en cours de traitement.

Understanding of the Electrochemical Lithiation Mechanism of NbSnSb by *Operando* Measurements

Gaël Coquil^{*a}, Moulay T. Sougrati^{ad}, Bernard Fraisse^a, Stéphane Biscaglia^b, David Aymé-Perrot^c, Lorenzo Stievano^{ad} and Laure Monconduit^{*ad}

^a Institut Charles Gerhardt – AIME, CNRS UMR 5253, Université de Montpellier CC 15-02, Pl. E. Bataillon, 34095 Montpellier, France

^b ADEME – Département Energies Renouvelables, 500 route des Lucioles, 06560 Valbonne, France

^c Direction R&D TOTAL S.A., Tour Michelet A, 24 Cours Michelet, La Défense 10, 92069 Paris-La Défense, France

^d Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens, France

ABSTRACT

The electrochemical properties of NbSnSb as negative electrode for Li-ion batteries are reported in this study. NbSnSb, synthesized by a simple ball-milling reaction, shows excellent capacity retention of 450 mAh.g⁻¹ over more than 1000 cycles at high current density (320 mA.g⁻¹ / 4C), much more stable than those of TiSnSb, SnSb, Nb/Sn/Sb, Sn and Sb electrodes. The lithiation / delithiation mechanism of NbSnSb was investigated by *operando* XRD and ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy upon the first cycle. We highlighted the single step formation of Li₃Sb, Li₇Sn₂ and Nb^o in discharge, whereas two steps are needed to recovery a “like” NbSnSb environment during the following charge. Finally, a reversible conversion mechanism takes place during the NbSnSb cycling. Moreover, *post mortem* XAS analyses of TiSnSb and NbSnSb electrodes confirms that the conversion mechanism is still ongoing after at least 400 cycles.

INTRODUCTION

Currently, climate change, fossil fuels and energy storage are among the most important topics of our society. The constant increasing of the global population and the energy demand requires developing even more efficient systems. Lithium-ion batteries (LIBs) are nowadays widely used in portable device due to their high energy density and design flexibility.¹ However, electrodes based on intercalation materials to store mobile Li⁺ are now approaching their limits.^{2,3}

To go beyond intercalation batteries, Sn^{-4,5} and Sb^{-6,7} based anode materials have been proposed for several years as an alternative to graphite. Sn and Sb can react with lithium to form Li_{4.4}Sn and Li₃Sb alloys to provide theoretical capacities of 994 and 660 mAh.g⁻¹, respectively. The large volume expansion during the lithiation / delithiation process leads to a volumetric stress, a shear at the electrode-current collector interface and finally to the pulverization and delamination of the electrode, resulting in poor cycling performance.⁸ Using intermetallic anode has proved to be an effective way to limit the volume expansion and the mechanical stress leading to improve capacity retention over cycling.^{9,10} One strategy is to form MSn^{11,12,13} or MSb^{14,15,16} alloy materials with M an inactive (*versus* lithium) transition metal as Co, Fe, Ni, Cu which will act as a matrix regarding the volume change in cycling.^{17,18} For instance, Wang *et al.* have reported a monodisperse CoSn₂ nanocrystals showing a capacity retention around 600 mAh.g⁻¹ for 5000 cycles at a current density of 1.9 A.g⁻¹.¹⁹ Another strategy is to join two active elements to increase the theoretical capacity of electrode materials. Tin can form different binary alloys with Ge²⁰, Bi²¹, Mg²² and similarly, antimony can also react with Zn²³, Ag²⁴, Sn²⁵. Among all these materials, SnSb seems to be the most promising candidate able to get a life span with a high capacity. SnSb has been widely studied.²⁶⁻²⁸ It can be easily obtained by ultra-fast dry microwave in 90 seconds and demonstrated a high reversible capacity around 700 mAh.g⁻¹ after 100 cycles.^{26,29}

Recent research has shown a better performance by adding an inert transition metal (M) in the pristine alloys, to form a ternary MSnSb.³⁰ Sougrati *et al.* have reported the TiSnSb ternary negative electrode material displaying excellent electrochemical performance with a high capacity retention of 550 mAh.g⁻¹ over 250 cycles at a current density of 0.37 A.g⁻¹.^{31,32} Furthermore, they demonstrated by *operando* X-ray diffraction (XRD), ¹¹⁹Sn and ¹²¹Sb Mössbauer spectroscopies and X-ray absorption spectroscopy (XAS) a reversible conversion mechanism leading upon discharge to the formation of Ti⁰ nanoparticles, Li₇Sn₂ and Li₃Sb alloys and upon charge to the recovering of a phase close to the pristine TiSnSb.³¹⁻³³ Presence of Ti plays a key role in the electrochemical stability and reversibility of the lithiation / delithiation mechanism. In fact, Ti⁰ nanoparticles act as buffer for volume change and maintain the electrical contact when confined in the lithiated alloys. Titanium helps in the conversion mechanism reversibility and improve of the electrochemical performance by comparison with SnSb or the pure Sn and Sb metals.^{32,34} Recently, such enhancement has been also demonstrated by replacing the Ti by Nb in the MSnSb phase.³⁵ As NbSnSb presents the same stoichiometry than TiSnSb and crystallizes in a close crystallographic

structure, it represents an excellent example to determine the impact and the influence of the transition metal in the MSnSb electrochemical behavior.³⁶

In this study, we firstly compared to evaluate the electrochemical performance of NbSnSb with those of TiSnSb and other p-bloc elements. In the second part, we investigated the NbSnSb electrochemical mechanism by combining *operando* XRD and ¹¹⁹Sn Mössbauer measurements. Finally, with the help of *ex situ* XAS, we highlighted the key role of the transition metal M in the electrochemical behavior of the MSnSb materials and in the superior performance of NbSnSb.

EXPERIMENTAL SECTION

Material Synthesis, Electrode Preparation and Electrochemical Tests. The detailed preparation of NbSnSb by ball-milling can be found elsewhere³⁵. X-Ray diffraction confirmed that NbSnSb crystallizes in the *I4/mcm* space group with the refined cell parameters $a = b = 6.79(3) \text{ \AA}$, $c = 5.66(5) \text{ \AA}$ in good agreement with literature.³⁷ Electrodes films preparation was described in ref³⁵ and was the same for all studied materials. Galvanostatic tests were performed in half-cells using LiPF₆ 1M in EC:PC:3DMC (1:1:3 vol. ratio) + 5% FEC + 1% VC as electrolyte solution. All cycling tests were recorded on a Multi-Channel MTI System from 0.02 to 1.5 V vs. Li⁺/Li with the same current densities corresponding to a first discharge at 40 mA.g⁻¹ followed by 48h of relaxation at the end of discharge and a further cycling at 320 mA.g⁻¹, at room temperature.

Operando measurement and data analysis. For *operando* measurements, self-supported electrodes were prepared using NbSnSb, carbon black (Y50A), vapor-grown carbon fibers (VGCF) and carboxymethyl cellulose (CMC) with a weight ratio (70/6/6/18) respectively. The active material loading of the electrodes were 2.55 and 21.8 mg.cm⁻² for XRD and Mössbauer *operando* measurement, respectively.

XRD experiment was carried out using a specific electrochemical cell with a beryllium window.³⁸ The measurement was achieved on an X'pert diffractometer equipped with an X'Celerator detector and Cu K α radiation in the range $20^\circ < 2\theta < 45^\circ$. The cell was cycled at 60 °C at 16 mA.g⁻¹, corresponding to a C/5 rate (C/n means 1 mole of Li reacts with 1 mole of active material in n hours), and XRD patterns were recorded over 2 hours.

¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy measurements were carried out using the same kind of *in situ* cell but with a hollow plunger closed by a beryllium window too. Spectra were collected in the

transmission geometry using a $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ source with a constant acceleration spectrometer at 298 K. The cell was cycled at 8 mA.g^{-1} (C/10) and the acquisition time was 2 hours for each spectrum. The *operando* measurements datasets were analyzed using a chemometric approach combining Principal Component Analysis (PCA) and Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares (MCR-ALS)^{39–41} in order to extract the maximum available information from the whole XRD and Mössbauer spectroscopy datasets. Firstly, the PCA is applied to determine the number of independent components necessary to describe the whole series of collected data during electrochemical cycling. This number of components is then used by the MCR-ALS algorithm allowing the stepwise reconstruction of the ‘pure’ components (patterns and spectra for XRD and Mössbauer spectroscopy, respectively) necessary to describe the evolution of *operando* dataset. The PCA variance plot, the shape of the principal components and the evolution of the scores obtained for *operando* measurements were showed in Supplementary Information (SI). For the Mössbauer spectra, the reconstructed pure spectral components were then fitted and traced. This analysis method dispenses an accurate and deeper understanding of the electrochemical lithiation mechanism of NbSnSb.⁴¹

Post mortem XAS analysis. Nb, Sn and Sb K-edge XAS measurements were performed at the ROCK beamline of Synchrotron SOLEIL in Gif-sur-Yvette (France) in the transmission mode. A Si(111) and a Si(220) channel-cut monochromator were used for the measurement at the Nb K-edge and for the Sn and Sb K-edges XAS measurements, respectively. The intensity of the monochromatic X-ray beam was measured by three consecutive ionization detectors. Two sets of ionization chambers with an adapted gas composition for an optimal absorption at the energies of the three studied edges were used. The studied samples, mounted in an airtight sample holder with kapton windows, were placed between the first and the second ionisation chambers, and the homogeneity of the samples was checked before measuring the corresponding spectra.

In the XANES (X-ray absorption near-edge structure) region of Sn and Sb K-edges (29200 and 30491 eV, respectively), equidistant energy steps of $E = 1 \text{ eV}$ were applied, whereas steps of $E = 0.5 \text{ eV}$ were used in the XANES region of Nb K-edge (18986 eV). For all measured spectra, the exact energy calibration was established with simultaneous absorption measurements on Nb, Sn and Sb metal foils placed between the second and the third ionisation chamber. The first inflection points of the XAS patterns of Nb, Sn and Sb metal were used for the energy calibration. The absolute energy reproducibility of the measured spectra was $\pm 0.1 \text{ eV}$.

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) spectra were collected up to $k = 16 \text{ \AA}^{-1}$ for the three absorption edges. The extracted EXAFS signals were fitted using the IFEFFIT software package. Selected spectra are shown below in Figure 27, while all fitted spectra and the corresponding fitting parameters are reported in the SI section.

RESULTS AND DISCUSSION

Electrochemical performance.

Electrochemical measurements were performed to (i) evaluate the interest of NbSnSb compared to Sn, Sb, SnSb, a mixture of Nb + Sn + Sb and TiSnSb electrode materials and (ii) to understand the influence of the inactive transition metal M (M = Ti, Nb) in the MSnSb electrochemical behavior in battery. Electrode materials were prepared, conditioned and cycled in the same way. For the first discharge, a current density of 40 mA.g^{-1} followed by 48h of relaxation was applied in order to reach a thermodynamic stabilization of the electrochemical system. After this half cycle formation, cells were cycled at a higher current density of 320 mA.g^{-1} . Fig. SI(2) 1 shows the electrochemical performance of NbSnSb vs Li over more 1000 cycles. During the first cycle, 5.75 mol of Li^+ reacted reversibly with NbSnSb corresponding to a capacity of 461 mAh.g^{-1} and a coulombic efficiency of 77%, in agreement with the previous article.³⁵ The irreversible capacity during the first cycle corresponds to 1.75 mol of lithium likely used to form the first layer of the solid electrolyte interphase (SEI) due to the electrolyte decomposition.^{42,43} In the second cycle, the specific capacity is only 375 mAh.g^{-1} however it increases during the first 200 cycles, contrarily to the coulombic efficiency (CE) that decreases from 99.8% to 99.1%. Afterwards, the reversible capacity is stabilized around 460 mAh.g^{-1} over 1000 cycles while the CE continuously increased up to 99.8%. Madec *et al*, have described for TiSnSb the same CE decreasing during the first 200 cycles and have suggested that cracks in the SEI and/or the electrode decohesion can increase the parasitic reactions.⁴⁴ Instead of a SEI cracking, it may be simply due to the progressive SEI formation and to the low kinetic processes of NbSnSb lithiation/delithiation during cycles, caused by the high current density.

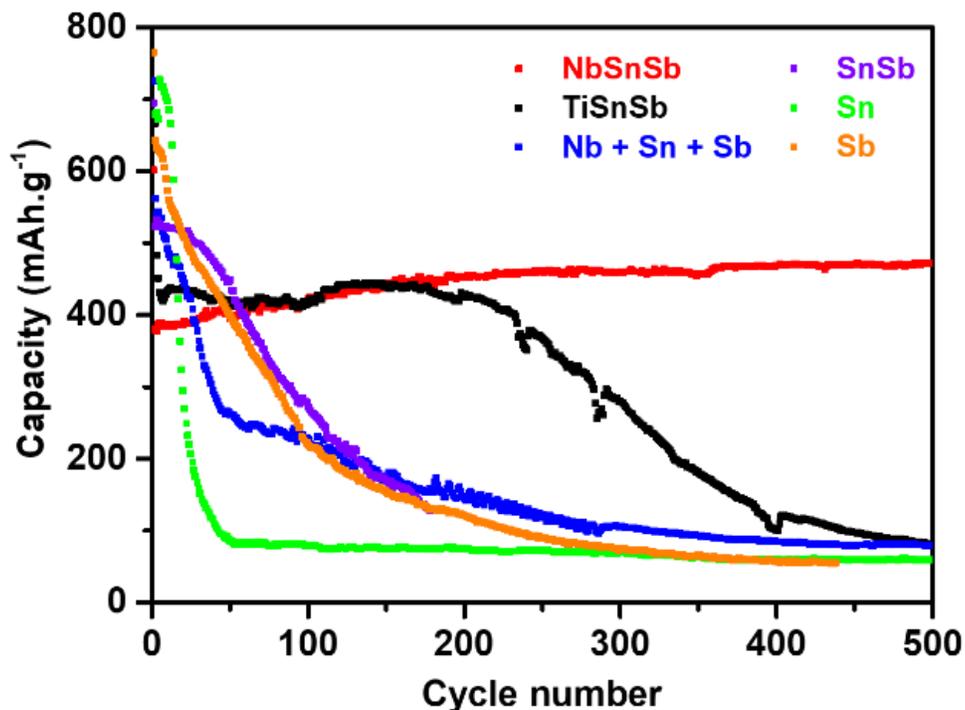


Figure 20: Specific discharge capacities as a function of number cycles of different materials vs. Li^+/Li at the same current density.

Figure 20 shows the specific discharge capacities recorded for all tested electrodes during 500 cycles at room temperature. The 1st discharge capacity is 601 mAh.g^{-1} for NbSnSb, 667 mAh.g^{-1} for TiSnSb, 726 mAh.g^{-1} for the Nb/Sn/Sb mixture, 695 mAh.g^{-1} for SnSb, 973 mAh.g^{-1} for Sn and 765 mAh.g^{-1} for Sb, in good agreement with theoretical capacities shown in Table SI(2) 1. However, a rapid capacity fading was observed for Sn, Sb and Nb/Sn/Sb electrodes with only 16%, 61% and 51% of the starting capacity retained after 30 cycles respectively. This poor cycling performance was caused by the drastic volume changes during Li insertion/extraction while elements are used alone. In the case of intermetallic alloys, the cyclability is improved over several cycles. Indeed, SnSb retains a relatively stable capacity around 500 mAh.g^{-1} before fading after 30 cycles. The cyclability is improved by adding an inactive elements allowing a capacity retention of 430 mAh.g^{-1} during 200 cycles for TiSnSb and NbSnSb. However, TiSnSb capacity fades rapidly beyond 200 cycles, while NbSnSb still shows 470 mAh.g^{-1} (4000 mAh.cm^{-3}) over more 500 cycles. To the best of our knowledge the excellent performance of NbSnSb is among the best never reported for ternary negative electrode. In fact, the electrochemical performance of ternary alloy will be extremely dependent of the inactive M transition metal.^{30,45-47} Literature reports interesting

results as, Ke *et al.* with a 3D nano-architected Co-Sn-Sb alloy fabricated by direct electrodeposition on a Cu nanoribbon array, whither $\text{Co}_5\text{Sn}_{54}\text{Sb}_{41}$ displayed a reversible capacity as high as $513 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ maintained over 150 cycles at $130 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ($C_{\text{theo}} = 715 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).⁴⁶ However, the majority of the $\text{M}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z$ ternary compounds reported in literature are composed by a mixture of binary alloys. Only NbSnSb and TiSnSb present a ternary phase which lead higher electrochemical performance. Moreover as both materials present a close crystallographic structure as well as an identical stoichiometry, we have investigated their electrochemical mechanism to get better insights into the influence of the transition metal M.^{36,37}

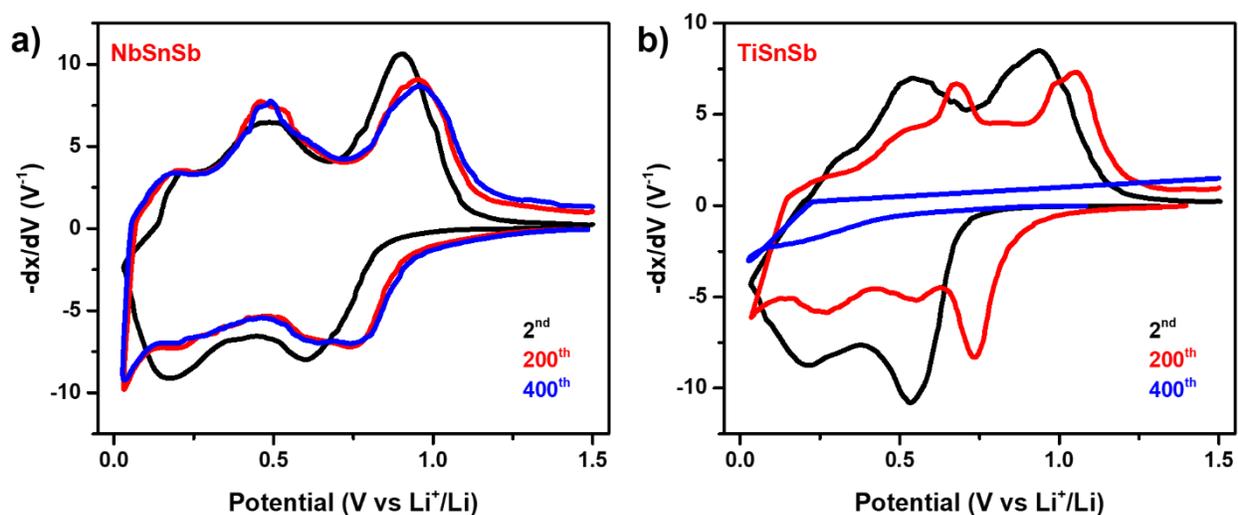


Figure 21: Derivatives curves at the 2nd, 200th and 400th cycles of NbSnSb a), and TiSnSb b), vs. Li^+/Li .

The derivatives curves at the 2nd, 200th and 400th cycles are plotted on Fig. 21 for NbSnSb and TiSnSb electrodes. The global shape of both 2nd derivative curves is relatively similar with 2 redox processes, at slightly lower and higher voltages for reduction and oxidation of NbSnSb respectively. After 200 cycles, a shift of redox peaks towards higher potentials was only observed for TiSnSb, meaning that the de/lithiation process become more and more difficult during cycling. Finally, as observed in the capacity retention (Fig. 20), the derivative curve shows that after 400 cycles a redox activity is stabilized for NbSnSb, when it has quite disappeared for TiSnSb.

Fig. SI(2) 2, in supplementary information, displays the cyclic voltammogram (CV) of NbSnSb and TiSnSb recorded at 1 mV/s over the first 150 cycles under $0.02 - 1.5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. CV evolves differently for both materials: for NbSnSb, all peaks progressively increase in intensity over 150

cycles, when for TiSnSb a decrease of all CV peaks appears after 10 cycles. CVs suggest that kinetic processes of NbSnSb lithiation / delithiation would be slower but more stable compared to TiSnSb.

Electrochemical mechanism.

XRD Analysis.

To get deeper insight the electrochemical lithiation / delithiation mechanism of NbSnSb, *operando* XRD measurement was investigated on the first cycle (Fig. 22). At the beginning of the reaction, the well-defined peaks of the crystalline NbSnSb phase are visible at 33.5° , 36.9° and 41.8° in the diffraction pattern. The peak at 26.3° corresponds to VGCF used for the electrode formulation (Fig. SI(2) 3). During the first Li insertion, the Bragg peaks characteristic of NbSnSb and C do not change, indicating that first lithium is consumed through the liquid electrolyte degradation and the formation of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) in the range 1.7 - 0.5 V vs Li⁺/Li.⁴⁸ Subsequently, at 0.45 V NbSnSb peaks progressively disappear, but no new peak appear immediately. At 0.2 V broad peaks simultaneously grow at 23.3° and 38.5° which can be indexed as 111 and 220 reflections of the Li₃Sb phase (Fm3m, ICSD 44900), respectively. The small VGCF peak is shifted to lower angle according to a lithium insertion.⁴⁹ At the end of the first discharge, cubic Li₃Sb (c-Li₃Sb) phase is the unique crystallized phase in the XRD pattern and no other crystalline Li_xSn alloys or metallic Nb is detected. In the beginning of the following charge, c-Li₃Sb peak intensities are not changed in the potential range 0.02 - 0.5 V. From 0.5 V, they progressively vanish and no new crystallized phase is present at the end of the charge likely due to the amorphous nature or the nanometric size of the delithiated phase(s).

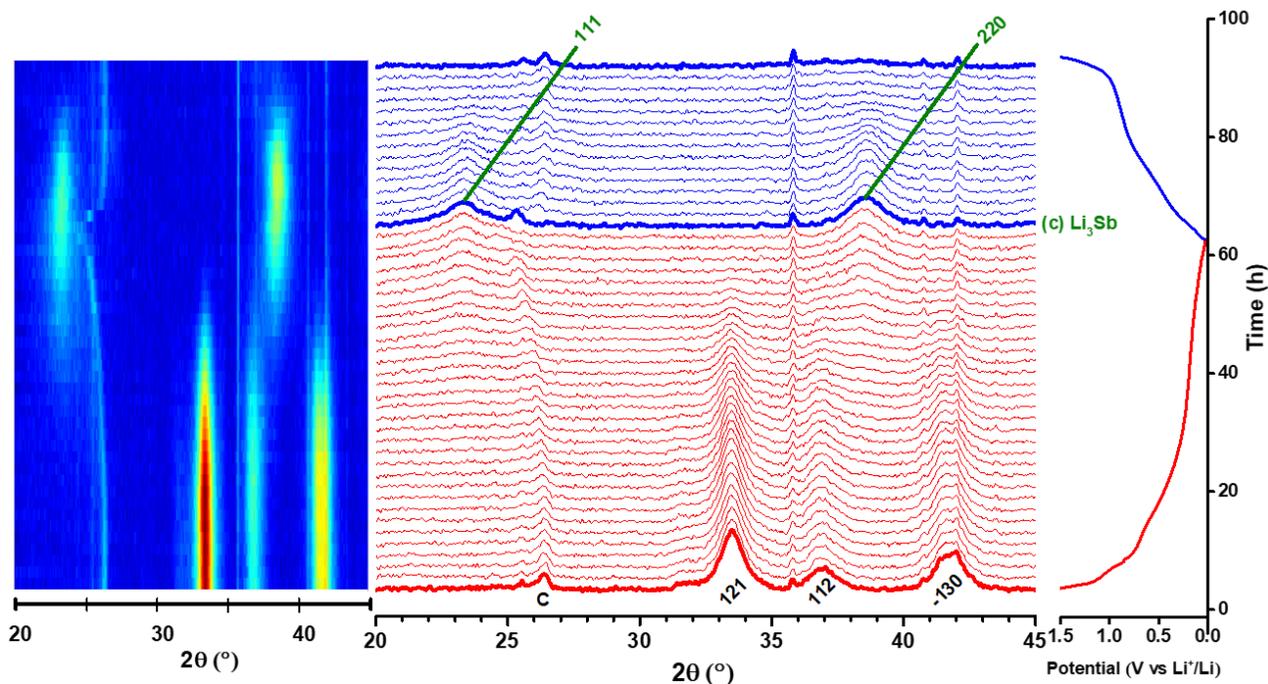


Figure 22 : In situ X-ray diffraction patterns of the first cycle of NbSnSb vs. Li^+/Li cell at a current density of $16 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ at $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

In order to get more information on the whole set of the *operando* XRD pattern, the chemometric analysis were operated. The examination of PCA, show in Fig. SI(2) 4, suggest that 99% of the dataset variance can be described using the first four principal components. Other components can be considered as instrumental noise. By operating MCR-ALS, the reconstruction of the pure pattern components and the concentration profile were showed Figure SI(2) 5. Component 1 corresponds to the initial electrode material XRD pattern and the component 2 represents the (c)- Li_3Sb formed at the end of the discharge. The component 3 and 4 described essentially impurities on the beryllium window, the characteristic peak of the crystalline VGCF and the evolution of the base line during cycling. Hence, only the evolution of the relative intensity of the component 1 and 2 during the first cycle were presented Figure 23. Before starting, the relative intensity of the pristine phase was equal to 1 when that of the lithiated phase was 0. At the beginning of the discharge, the concentration profiles of the two components has not change while lithium has reacted with the electrode. First lithium were used to form the SEI layer as Peled *et al* had described in 1998.⁴⁸ When the potential reaches the value of 0.445 V, the component 1 start to decrease unlike component 2 which increase until 0 V vs Li^+/Li . During the following charge, the component 2 is still stable up to 0.48 V then it progressively decreases until 1.5 V. The concentration profile of the

first component stays at zero during the delithiation. This observation means that something was delithiated before (c)-Li₃Sb and the crystalline structure of the pristine material was not recovered at the end of the charge.

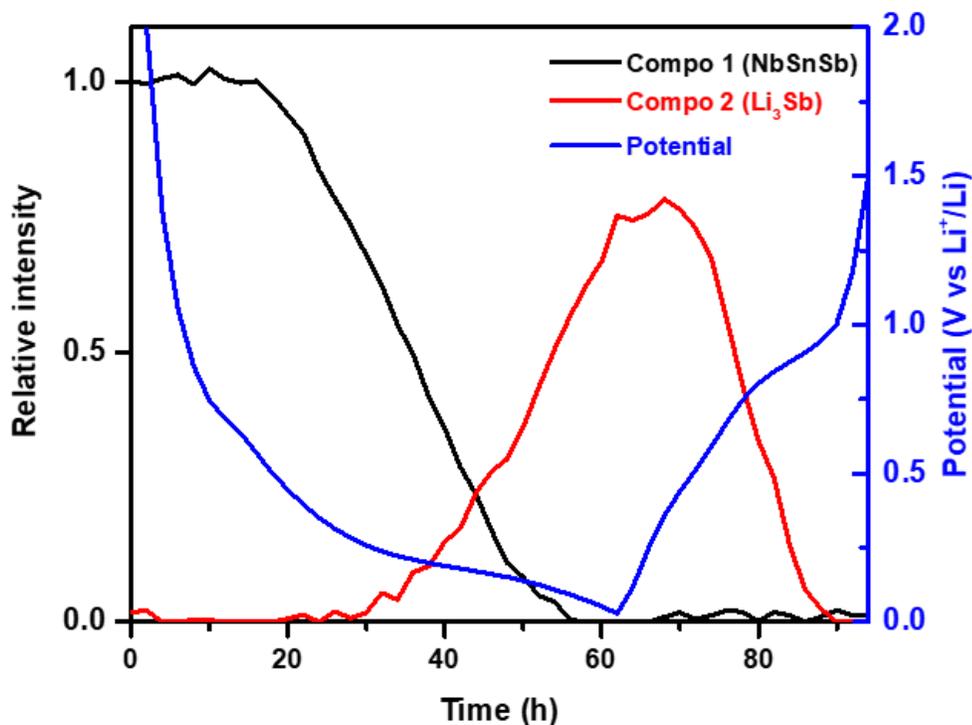


Figure 23: Evolution of the relative intensities of the MCR-ALS “pure” XRD pattern during the first cycle

¹¹⁹Sn Mössbauer Spectroscopy Analysis.

Mössbauer spectroscopy was also performed in order to follow the tin reactivity during cycling. The *operando* Mössbauer spectra collected for NbSnSb electrode at C/10 rate (8 mA.g⁻¹) between 0 – 1.5 V vs Li⁺/Li are displayed in Figure 24.a. The galvanostatic profile is shown on the right part of the graphic (lithiation in red and delithiation in blue). At the initial state, the spectrum of the fresh material is fitted using a simple doublet, characterized by an isomer shift (δ) of 2.23 mm.s⁻¹ and a quadrupole splitting (Δ) of 1.62 mm.s⁻¹, in good agreement with previous report.³⁵ The relative intensity of the spectra recorded during the lithiation gradually declines and at the end of the discharge (EOD), a less resolved spectrum with low splitting is observed. In fact, two components were needed to fit reasonably the EOD spectrum, corresponding to the two subspectra of Li₇Sn₂ due to the presence of 2 distinct tin environments (4h and 4i Wyckoff positions), in agreement with literature reports.^{31,32} In the following charge, the reverse evolution is observed

and at the end of the charge (EOC), a similar tin environment to the starting material is recovered. However, the less defined EOC spectrum can be fitted using 2 components, corresponding to the formation of “NbSnSb like” and Li_xSn phases.

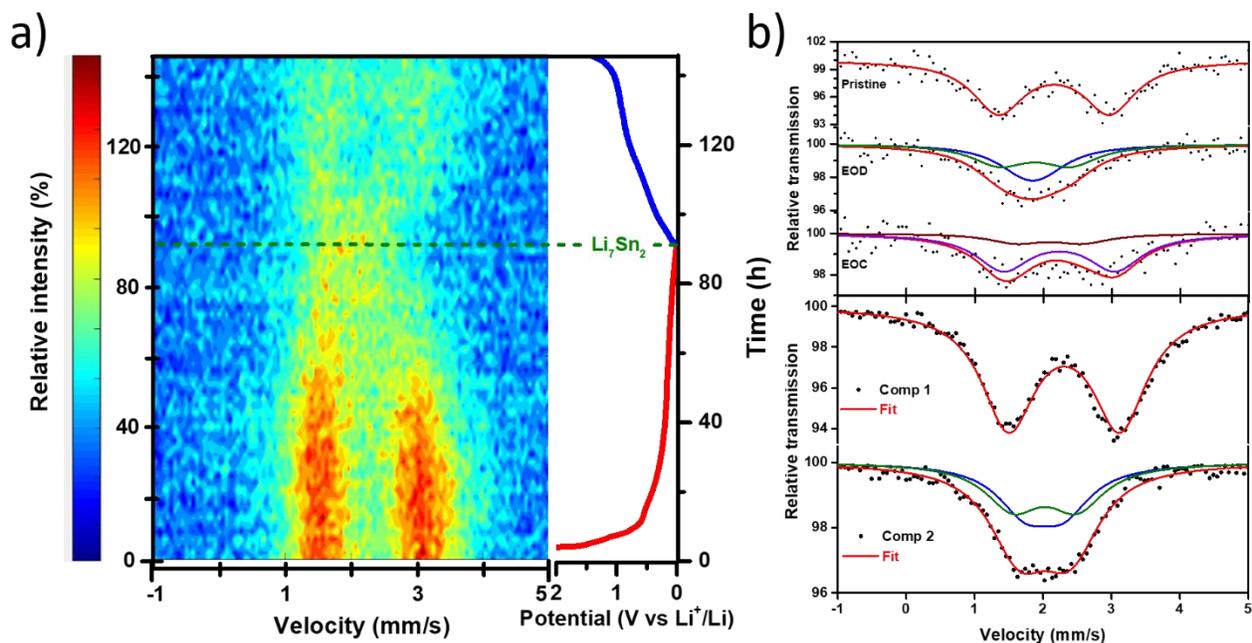


Figure 24: Operando ^{119}Sn Mössbauer spectra collected during the first cycle of NbSnSb vs. Li^+/Li at C/10 and at room temperature a). Pristine, EOD, EOC Mössbauer spectra extracted and calculated pure spectra components obtained by the MCR-ALS analysis b).

The PCA and MCR-ALS analysis performed on the whole dataset is reported in Figure SI(2) 6. Two components were also needed to completely describe the system. The first component is identical to the pristine Mössbauer spectrum and the second component corresponds to the EOD spectrum (Fig. 24.b). The Mössbauer parameters of the pristine, EOD, EOC and the 2 components spectra are displayed in Table 1.

Table 1: Mössbauer parameters of the pristine, EOD, EOC and the 2 MCR components spectra.

Spectra	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Area (%)	Assign.
Pristine	2.23	1.62	0.93	100	NbSnSb
EOD	1.83	0.42	0.98	50	Li ₇ Sn ₂
	1.89	0.92	0.98	50	
EOC	2.23	1.64	0.95	80	NbSnSb
	2.08	0.97	0.95	20	Li _x Sn
Compo. 1	2.30	1.62	0.95	100	NbSnSb
Compo. 2	2.01	0.53	0.98	50	Li _x Sn
	2.01	0.93	0.98	50	

Finally, the concentration profile of the two components during the first cycle is illustrated in Figure 25. As seen for the XRD *operando* analysis, both components stay relatively stable at the beginning of the reaction, in accordance with the SEI formation.⁴² Below 0.31 V, the component 1 decreases progressively until 0 V while the component 2 progressively grows, meaning that NbSnSb phase was completely consumed to create Li₇Sn₂ phase at the end of the lithiation. Then, when the lithium was removed out (during charge), component 2 rapidly drops while component 1 rises until 0.65 V. Afterward, both components remain constant up to the end of the delithiation process. It's worth noting that at the EOC the component 2 has not completely disappeared. This implies that Li₇Sn₂ was not fully delithiated and some amount of Li_xSn phases coexist with formed NbSnSb at the end of charge. To limit Lamb-Mössbauer f-factor influence,⁵⁰ complementary *ex situ* analysis were performed at 25K (Fig. SI(2) 7) indicating that less than 20% of Li_xSn (and 80% of NbSnSb) phases are still present in the EOC electrode material. Moreover, except at the end of discharge, it is difficult to exactly distinguish specific intermediate compounds, because the Mössbauer data are not perfectly resolved.

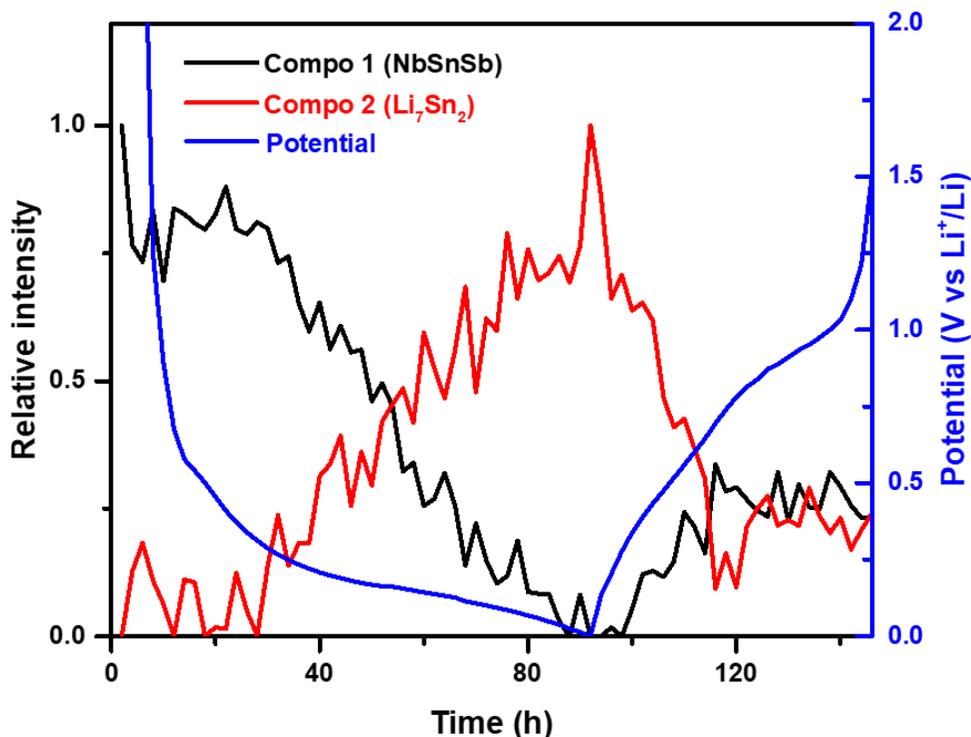


Figure 25 : Evolution of the relative intensities of the MCR-ALS “pure” Mössbauer spectra during the first cycle.

To conclude on the NbSnSb electrochemical mechanism, the Figure 26 summarize the evolution of Li_3Sb and Li_7Sn_2 phases components formed during the first cycle. During the first discharge process, the NbSnSb lithiation produce simultaneously Li_3Sb and Li_7Sn_2 phases which grows up to 0 V. Niobium metallic nanoparticles are doubtless created at the end of the discharge, as observed for TiSnSb electrochemical mechanism.³³ During the charge, the delithiation of phases occurs in two steps, according to the presence of two plateaus visible in the galvanostatic profile and cyclic voltammetry. Lithium is firstly extracted from the tin alloy, then the delithiation of the Sb is observed and an NbSnSb close environment is recovered at the end of the charge. This suggests that NbSn_x phases, as Nb_6Sn_5 , Nb_3Sn and/or NbSn_2 , are potentially formed during the delithiation process before the reformation of NbSnSb. Finally, combining XRD and Mössbauer spectroscopy allows to highlight the reversibility of NbSnSb conversion mechanism, which is quite similar to that of TiSnSb , according to this equation:

First discharge:



First charge:

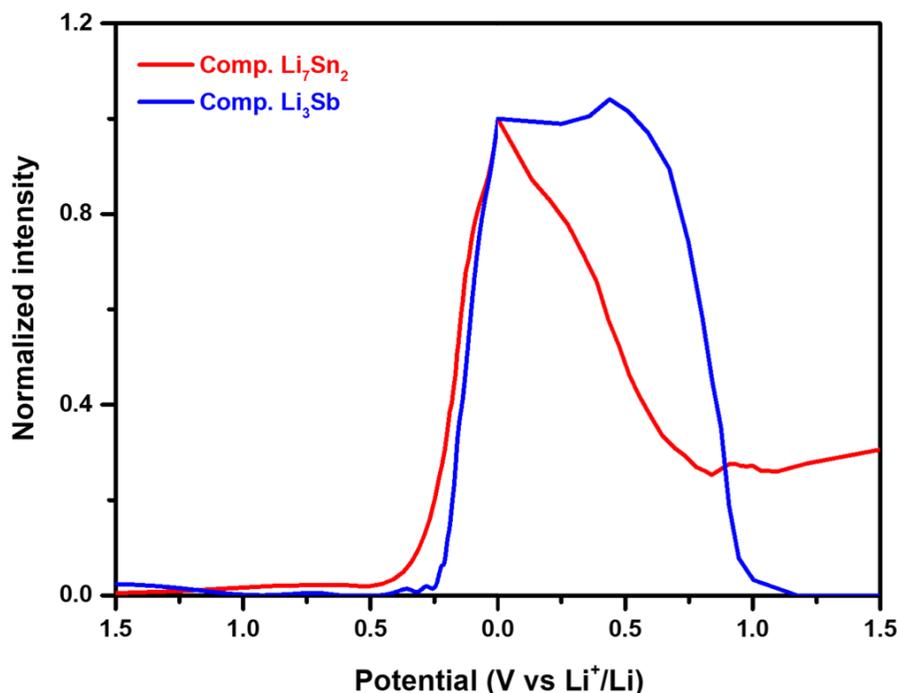


Figure 26: Evolution of the Li_3Sb and Li_7Sn_2 component formations (from XRD and Mössbauer data) as function of the potential during the first cycle of NbSnSb.

Post mortem XAS analysis of TiSnSb and NbSnSb samples after 400 cycles.

The Fourier transform (FT) of the EXAFS spectra measured at the Nb, Sn and Sb K-edges for pristine NbSnSb and of same sample after 400 cycles (stopped at EOC) are shown in Figure 27, together with those of TiSnSb at the same state. By a first visual inspection, it is possible to appreciate that for all absorption edges, in spite of a lower intensity, the position of the FT peaks for pristine and cycled NbSnSb is practically the same. On the other hand, the position is slightly shifted from that of the pure metals, suggesting that a compound with a composition very similar to the pristine NbSnSb alloy is reformed even after 400 cycles.

The lower intensity of the FT peaks for the three absorption edges is indicative of a decrease of the local order in the reformed alloy, which is expected in such conversion mechanisms with the reformation of a disordered form of the pristine compound after the first conversion.¹⁰ In the Nb K-edge spectrum, moreover, a slight bump on the left side of the main peak probably indicates the formation of some Nb oxide in addition to the ternary alloy. The partial oxidation of Ti leading to the formation of some Ti oxide was already observed after the first cycle in the case of TiSnSb.³³

This view is totally confirmed by the fitting of the EXAFS data (see SI section for the fitted spectra and the corresponding fitted parameters). First, the comparison of the fits of the Nb K-edge spectrum of pristine and cycled NbSnSb confirms the presence of Sn and/or Sb neighbours, indistinguishable in EXAFS, in both samples. In the spectrum on NbSnSb after 400 cycles, the fit of the peak at low R values with an Nb-O shell with six neighbours confirms the formation of a niobium oxide, corresponding to less than half of the total niobium. The presence of some Nb oxide is not surprising taking into account the long cycle life of the battery and the apparition of possible degradation reaction of the very reactive Nb metal particles with the electrolyte.

This result is perfectly confirmed by the fits of the Sn and Sb K-edge spectra of the same samples. In this case, in fact, a slight depletion in Nb neighbours is observed, in line with the previously observed partial oxidation of Nb. However, a non-negligible amount of Nb is still bound to both Sn and Sb neighbours, in line with the reformation of a Nb-Sn-Sb ternary compound even after 400 full discharge/charge cycles. A noticeable increase in the Debye-Waller factors observed at the three absorption edges is in line with a general increase in disorder of the reformed NbSnSb, as expected from the visual inspection of the data and typical for materials undergoing the conversion reactions. Interestingly, the coordination of Sb to Nb seems to be mostly preserved upon cycling, whereas that of Sn to Nb seems to be only partially restored.

One last must be made by comparing the Sn and Sb K-edge spectra of cycled NbSnSb with those of TiSnSb after the same number of cycles. Also in this case, in fact, the visual inspection of the spectra indicates the reformation of a compound very different from the pure Sn and Sb metals, still including a conspicuous number of Ti neighbours. As previously shown for NbSnSb, the fitting of these data starting from the TiSnSb structure confirms the partial reformation of TiSnSb even after 400 cycles. However, the obtained number of Ti neighbours after 400 cycles is lower than that of Nb ones, indicating a better reversibility in the conversion of NbSnSb compared to TiSnSb.

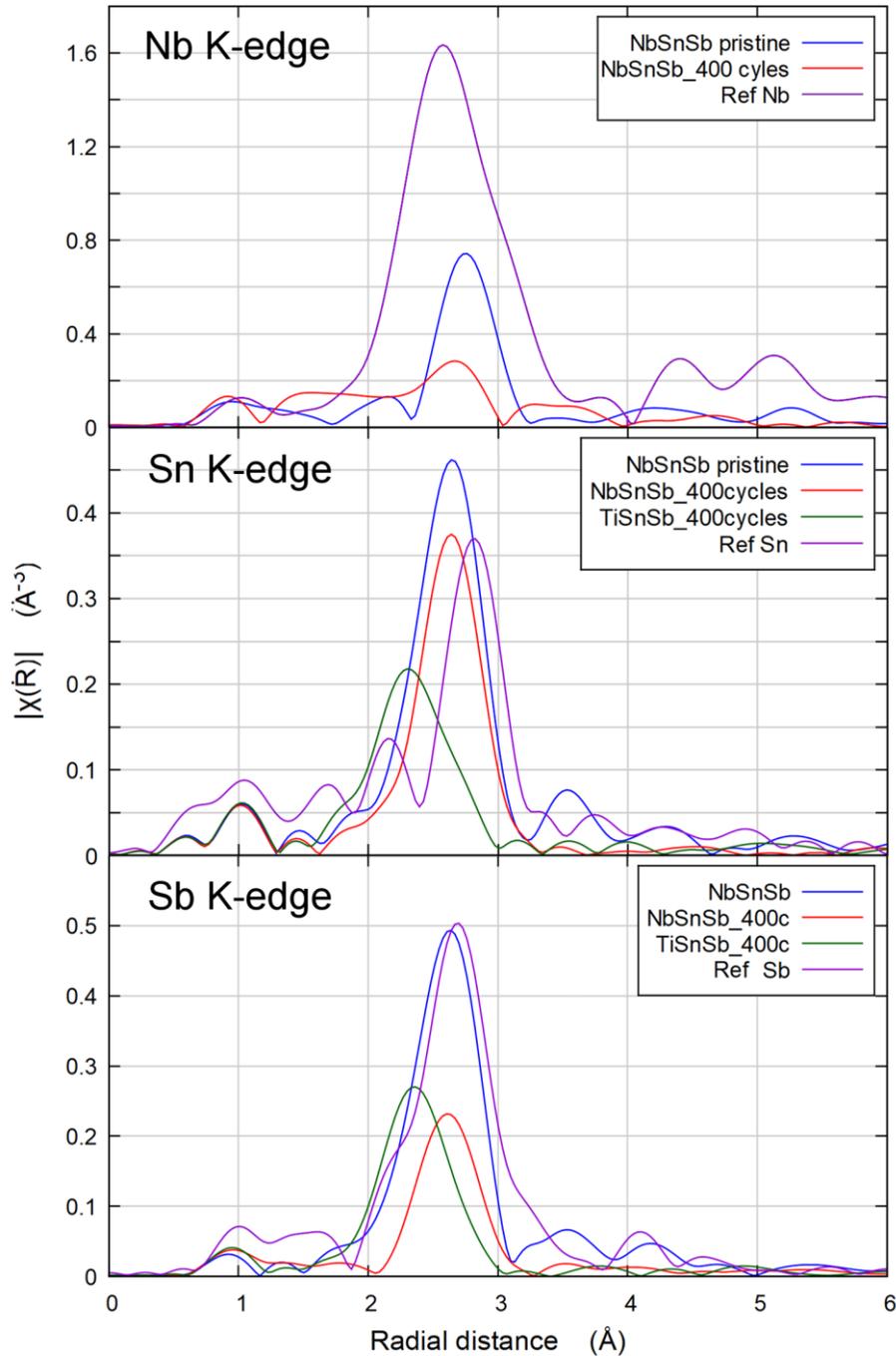


Figure 27 : Fourier transform of the Nb, Sn and Sb K-edge EXAFS spectra of pristine NbSnSb compared to those of NbSnSb and TiSnSb after 400 cycles at EOC. The respective Nb, Sn and Sb metal reference is shown for comparison.

CONCLUSION

This study, focused on the electrochemical properties NbSnSb negative electrode for LIB, and highlighted the influence of the transition metal M in the MSnSb electrochemical behavior. We proved the interest of this ternary alloy as negative electrodes in Li-ion batteries, compared to binary and pure materials. In fact the inert transition metal M acts as a matrix, buffers the volume change and prevents to particle pulverizations. Therefore, TiSnSb and NbSnSb display a reversible capacity retention around 450 mAh.g⁻¹ after 200 and 1000 cycles, respectively.

The lithiation / delithiation mechanism of NbSnSb was investigated by *operando* XRD and ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy. Interestingly, during the first cycle, the lithiation process is distinct from the delithiation one with a simultaneous formation of Li₃Sb, Li₇Sn₂ and Nb⁰ whereas the charge goes through a two steps mechanism. Finally, a reversible conversion mechanism, similar to that of TiSnSb, takes place during the NbSnSb cycling. Complementary analysis, as X-ray absorption spectroscopy, would be necessary to have information about Nb and fully clarify the electrochemical mechanism of NbSnSb.

Post mortem experiments on TiSnSb and NbSnSb electrodes, proved that both materials are reformed and their conversion mechanisms still occur even after 400 cycles. Their different life span are certainly linked to their surface reactivity with liquid electrolyte. In fact, the liquid electrolyte seems more deteriorated for the TiSnSb battery, maybe due to a degradation catalyzed by the presence of titanium.⁵¹ This phenomenon would cause particle isolation limiting redox processes and electrode material cyclability.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was performed in the framework of “Réseau sur le Stockage Electrochimique de l’Energie” (RS2E) and the ANR program no. ANR-10-LABX-76-01. Authors thank Total S.A. and ADEME for the financial support of G. Coquil’s PhD Thesis and also for the fruitful discussions. There are no conflicts of interest to declare.

REFERENCE

- 1 J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359–367.
- 2 M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11414–11443.
- 3 S. A. Freunberger, *Nat. Energy*, 2017, **2**, 17091.
- 4 L. Liu, F. Xie, J. Lyu, T. Zhao, T. Li and B. G. Choi, *J. Power Sources*, 2016, **321**, 11–35.
- 5 H. Ying and W.-Q. Han, *Adv. Sci.*, 2017, **4**, 1700298.
- 6 J. He, Y. Wei, T. Zhai and H. Li, *Mater. Chem. Front.*, 2018, **2**, 437–455.
- 7 Z. Liu, T. Song and U. Paik, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 8159–8193.
- 8 M. N. Obrovac and V. L. Chevrier, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11444–11502.
- 9 M. Wachtler, M. Winter and J. O. Besenhard, *J. Power Sources*, 2002, **105**, 151–160.
- 10 J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher and M. R. Palacín, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, E170–E192.
- 11 A. D. W. Todd, R. E. Mar and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A1998.
- 12 X. Wang, M. Feyngenson, H. Chen, C.-H. Lin, W. Ku, J. Bai, M. C. Aronson, T. A. Tyson and W.-Q. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11213–11219.
- 13 J. Liu, Y. Wen, P. A. van Aken, J. Maier and Y. Yu, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 6387–6392.
- 14 L. Aldon, A. Garcia, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, F. J. Fernández-Madrigal, P. Lavela, C. Pérez Vicente and J. L. Tirado, *J. Power Sources*, 2003, **119–121**, 585–590.
- 15 H. Hou, X. Cao, Y. Yang, L. Fang, C. Pan, X. Yang, W. Song and X. Ji, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 8201–8203.
- 16 M. Morcrette, D. Larcher, J.-M. Tarascon, K. Edström, J. T. Vaughey and M. M. Thackeray, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 5339–5345.
- 17 A. Mukhopadhyay and B. W. Sheldon, *Prog. Mater. Sci.*, 2014, **63**, 58–116.
- 18 L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, **4**, A137.
- 19 S. Wang, M. He, M. Walter, F. Krumeich, K. V. Kravchyk and M. V. Kovalenko, *Nanoscale*, 2018, **10**, 6827–6831.
- 20 S. Fan, L. Y. Lim, Y. Y. Tay, S. S. Pramana, X. Rui, M. K. Samani, Q. Yan, B. K. Tay, M. F. Toney and H. H. Hng, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 14577.
- 21 A. Trifonova, M. Wachtler, M. Winter and J. O. Besenhard, *Ionics (Kiel)*, 2002, **8**, 321–328.
- 22 D. Larcher, A. S. Prakash, J. Saint, M. Morcrette and J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 5502–5511.
- 23 J. Xu, H. Wu, F. Wang, Y. Xia and G. Zheng, *Adv. Energy Mater.*, 2013, **3**, 286–289.
- 24 J. . Vaughey, L. Fransson, H. . Swinger, K. Edström and M. . Thackeray, *J. Power Sources*, 2003, **119–121**, 64–68.
- 25 M. He, M. Walter, K. V. Kravchyk, R. Erni, R. Widmer and M. V. Kovalenko, *Nanoscale*, 2015, **7**, 455–459.
- 26 M. Walter, S. Doswald and M. V. Kovalenko, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 7053–7059.
- 27 Q. Pan, Y. Wu, F. Zheng, X. Ou, C. Yang, X. Xiong and M. Liu, *Chem. Eng. J.*, 2018, **348**, 653–660.
- 28 A. T. Tesfaye, F. Dumur, D. Gimes, S. Maria, L. Monconduit and T. Djenizian, *Sci. Rep.*, 2019, **9**, 4301.
- 29 P. Antitomaso, B. Fraisse, M. T. Sougrati, F. Morato-Lallemand, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, P. Girard and L. Monconduit, *J. Power Sources*, 2016, **325**, 346–350.
- 30 C. Marino, M. T. Sougrati, A. Darwiche, J. Fullenwarth, B. Fraisse, J. C. Jumas and L.

- Monconduit, *J. Power Sources*, 2013, **244**, 736–741.
- 31 M. T. Sougrati, J. Fullenwarth, A. Debenedetti, B. Fraisse, J.-C. Jumas and L. Monconduit, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 10069.
- 32 C. Marino, M. T. Sougrati, B. Gerke, R. Pöttgen, H. Huo, M. Ménétrier, C. P. Grey and L. Monconduit, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 4735–4743.
- 33 M. Fehse, A. Darwiche, M. T. Sougrati, E. M. Kelder, A. V. Chadwick, M. Alfredsson, L. Monconduit and L. Stievano, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 10446–10454.
- 34 P. Antitomaso, B. Fraisse, L. Stievano, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, P. Girard, M. T. Sougrati and L. Monconduit, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 6546–6555.
- 35 G. Coquil, M. T. Sougrati, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, P.-F. Girard and L. Monconduit, *Electrochim. Acta*, 2018, **281**, 619–623.
- 36 B. Malaman, L. De Chimie, S. De Chimie, W. D. N. I, N. C. France, G. R. Fddd, D. Cual and G. R. I, *J. Less-Common Met.*, 1978, **65**, 285–288.
- 37 T. Wölpl and W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.*, 1994, **210**, 185–190.
- 38 J.-B. Leriche, S. Hamelet, J. Shu, M. Morcrette, C. Masquelier, G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, S. Belin, E. Elkaïm and F. Baudalet, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, A606–A610.
- 39 R. G. Brereton, *Applied Chemometrics for Scientists*, 2007.
- 40 J. Jaumot, A. de Juan and R. Tauler, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2015, **140**, 1–12.
- 41 M. Fehse, A. Iadecola, M. T. Sougrati, P. Conti, M. Giorgetti and L. Stievano, *Energy Storage Mater.*, 2019, **18**, 328–337.
- 42 E. Peled and S. Menkin, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, A1703–A1719.
- 43 A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi and Y. Qi, *npj Comput. Mater.*, 2018, **4**, 15.
- 44 L. Madec, G. Gachot, G. Coquil, H. Martinez and L. Monconduit, *J. Power Sources*, 2018, **391**, 51–58.
- 45 E. Edison, S. Sreejith, H. Ren, C. T. Lim and S. Madhavi, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 14145–14152.
- 46 F.-S. Ke, L. Huang, B. C. Solomon, G.-Z. Wei, L.-J. Xue, B. Zhang, J.-T. Li, X.-D. Zhou and S.-G. Sun, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 17511–17517.
- 47 Q. Ru, X. Chen, J. Li, L. Guo and S. Hu, *Electrochim. Acta*, 2016, **193**, 180–190.
- 48 E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, 3482.
- 49 J. R. Dahn, R. Fong and M. J. Spoon, *Phys. Rev. B*, 1990, **42**, 6424–6432.
- 50 W. Sturhahn and A. Chumakov, *Hyperfine Interact.*, 1999, **123**, 809–824.
- 51 L. Madec, J.-B. Ledeuil, G. Coquil, L. Monconduit and H. Martinez, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**, 5300–5307

Conclusion :

L'étude présentée ci-dessus, a permis de mettre en évidence le mécanisme réactionnel de lithiation / délithiation de NbSnSb grâce à des mesures DRX et Mössbauer *operando*. De plus, elle a aussi permis de clarifier les différences de comportement électrochimiques observées à 25 °C entre TiSnSb et NbSnSb.

L'investigation du mécanisme électrochimique de NbSnSb a confirmé la formation des phases lithiées Li₃Sb, Li₇Sn₂ et la production de nanoparticules de Nb métallique en fin de décharge. Durant la charge le mécanisme inverse se produit et un environnement similaire au NbSnSb de départ est retrouvé. Finalement, un mécanisme réversible de conversion, similaire à celui de TiSnSb, se met en place durant le cyclage de NbSnSb, selon cette réaction :



Comme démontré dans l'article, l'élaboration d'alliages intermétalliques composés d'un mélange d'éléments actifs / inactifs vis-à-vis du lithium (TiSnSb / NbSnSb) est une stratégie efficace pour limiter la pulvérisation de l'électrode comme cela se produit pour les matériaux d'alliages (Sn, Sb, SnSb). L'élément inactif agit comme un matériau tampon atténuant les variations de volumes et maintenant les contacts locaux au cours du cyclage. Le simple mélange des éléments (Nb+Sn+Sb) n'est pas suffisant car une proximité atomique et une intimité locale des phases sont nécessaires pour assurer la réversibilité du mécanisme de conversion.

Finalement, bien que les mécanismes de dé/lithiation de TiSnSb et NbSnSb soient similaires, leurs performances électrochimiques sont très différentes. En effet, NbSnSb affiche une excellente rétention de capacité de 470 mAh.g⁻¹ sur plus de 500 cycles alors que la capacité spécifique de TiSnSb chute drastiquement à partir de 200 cycles. Les dérivées des courbes galvanostatiques indiquent que les processus rédox de NbSnSb sont toujours efficaces après 500 cycles alors qu'ils ne le sont plus pour TiSnSb. Néanmoins, les analyses XAS, réalisées en *post mortem* sur les électrodes, révèlent que les phases NbSnSb et TiSnSb sont bien reformées en charge après 400 cycles. Cela signifie que les différences observées entre les deux matériaux, ne sont pas liées à l'effondrement du mécanisme de conversion mais proviennent très certainement d'une synergie entre le matériau d'électrode et l'électrolyte qui limite les processus rédox de TiSnSb. C'est dans cette optique que l'étude qui suit a débuté.

4. Influence de l'électrolyte sur NbSnSb: comment évolue la SEI à la surface de l'électrode

Cette troisième publication a comme objectif d'étudier l'influence de la température et des additifs contenus dans l'électrolyte sur la couche de passivation créée à la surface de l'électrode de NbSnSb.

Comme discuté dans le chapitre précédent, la SEI déposée à la surface des électrodes de TiSnSb est différente en fonction de la température de cyclage.²⁷⁷ En effet, la formation d'une couche de passivation moins riche en Li_2CO_3 , plus riche en LiF, moins réactive, plus homogène, plus épaisse et plus stable a permis d'expliquer l'amélioration des performances à 60 °C vis-à-vis de celle à 25 °C pour l'électrode de TiSnSb.^{278,279}

Le cas de NbSnSb apparaît différent puisque les performances des électrodes cyclées à 25 / 60 °C sont quasiment similaires et supérieures à celles observées pour TiSnSb.²⁸⁶ Puisqu'un mécanisme de conversion a été mis en évidence dans les deux cas, il est légitime de se demander si la SEI créée à la surface des électrodes est de même nature (compositions chimiques, morphologies, épaisseurs...) dans les deux cas ?

De plus, l'impact des additifs FEC + VC sur la cyclabilité de l'électrode a pu être mis en évidence et a révélé des comportements plutôt surprenants. À température ambiante, les additifs ont pour rôle de limiter la dégradation de l'électrolyte en se réduisant avant les molécules de solvant, en formant ainsi une « pré-couche » passivante. Une SEI plus stable / passivante est alors obtenue permettant une amélioration des performances électrochimique.^{57,59} En température (60 °C), le sel de lithium LiPF_6 se décompose massivement en générant notamment du LiF.²⁸⁹ De ce fait, est-il possible de s'abstenir de la présence des additifs à 60 °C, à l'origine de la formation de LiF (*via* la réduction de FEC) ? Les additifs ont-ils un impact sur la composition de la SEI ainsi que sur la cyclabilité de l'électrode lors du cyclage en température ?

Ce sont ces questions auxquelles nous avons essayé de répondre au travers de l'étude qui suit.

Short communication

Cross-section Auger imaging: A suitable tool to study aging mechanism of conversion type electrodes

Lénaïc Madec^{a,d,*}, Jean-Bernard Ledeuil^a, Gaël Coquil^b, Grégory Gachot^{c,d},
Laure Monconduit^{b,d}, Hervé Martinez^{a,d}

^a CNRS/ UNIV Pau & Pays Adour/ E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR5254, 64000, Pau, France

^b ICG-AIME, Bat 15, cc 15-02, Université Montpellier 2, Pl. E. Bataillon, 34095, Montpellier cedex 5, France

^c Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), CNRS, UMR 7314, Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, Amiens, France

^d Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 33 Rue Saint Leu, 80039, Amiens Cedex, France

HIGHLIGHTS

- Auger imaging of conversion electrodes cross-section revealed their aging mechanism.
- The electrochemical conversion of NbSnSb still occurred even after 400 cycles.
- The inactive Nb element role was highlighted at both electrode and nanometer scale.
- A shell to core expansion/break up of NbSnSb particles was observed.
- The formation of the SEI was located inside the porous NbSnSb shells.

ARTICLE INFO

Keywords:

Cross-section
Auger
XPS
Aging mechanism
Conversion material
Li-ion battery

ABSTRACT

To date, the study of conversion type reactions at both the nanometer and electrode scales over long term cycling still remains very challenging. Here, we show that combining Auger imaging with electrodes cross-section preparation by ion-milling is a suitable tool to study the aging mechanism of conversion type electrodes. Importantly, for NbSnSb-based electrodes, cycled at 25 °C and 60 °C without and with additives, this innovative approach reveals a micron scale spreading of the NbSnSb particles. It thus proves the electrochemical conversion reaction even after 400 cycles and highlights the role of the inactive Nb element in the long term reversibility, which was unexpected. Interestingly, a shell to core expansion/break up of NbSnSb particles is observed and the large and highly porous structures formed led to the electrodes porosity filling and electrodes thickness increase. The formation of the SEI is located inside the porous NbSnSb shells. At 25 °C without additive, this phenomenon is so important that the ionic and/or electronic conductivities are completely altered, which explains the rapid capacity drop to zero. Overall, cross-section Auger imaging will benefit not only to the study of conversion/alloying based batteries but also to all-solid-state batteries aging mechanism for which buried interfaces have to be reached.

1. Introduction

Developing high-energy Li-ion cells became highly required to expand portable electronic devices. To reach this target, improving cathodes and anodes electrochemical performance is of great interest and a huge challenge [1]. Moreover, the high temperature efficiency of Li-ion cells is also increasingly important but remains very challenging

as the severe electrolyte degradation leads to resistive electrode/electrolyte interfaces, poor performance and short lifetime [2–4] despite the use of electrolyte additives [5–7].

Conversion/alloying type materials, as negative electrode, have revolutionized Li-ion and beyond due to their high theoretical capacity (2–10 times higher than graphite) [8,9]. Their major drawback is, however, their large volume change (typically >200%) during

lithiation/delithiation that leads to particles pulverization, loss of electrical contact [10] and continuous electrolyte consumption as the solid electrolyte interphase (SEI) breaks and reforms upon cycling [9]. To tackle these issues, composite conversion materials made of electrochemically active/inactive elements have been successfully developed [9,11]. From a fundamental aspect, however, the role of the inactive elements in the conversion reaction, usually a transition metal, remains barely understood/investigated for long term cycling. Indeed, most of the studies focus on understanding the Li-storage mechanism of individual nanostructures using *ex situ* [12–14] or *in situ* [15,16] transmission electron spectroscopy (TEM) for which results may not be representative of the three-dimensional electrodes reactivity. To overcome this challenge, *in operando* X-ray tomographic microscopy (SRXTM) allows visualizing simultaneously in three-dimension chemical composition/morphology changes at both individual particles and electrode level [17–19]. This technique requires, however, access to synchrotron radiation and is limited to short term cycling unless *ex situ* experiments are performed.

Based on these considerations, it is therefore of particular interest to investigate conversion materials that show fundamentally surprising reversibility following the solid state reaction: $M_aX_b + (b.n) Li \leftrightarrow aM + b Li_nX$. In that direction, ternary MSnSb ($M = Ti$ or Nb) electrode materials recently showed unexpected cycling performance at room temperature and more surprisingly also at high temperature [20,21]. These new conversion materials react with Li as follow: $MSnSb + 6.5 Li \leftrightarrow M^0 + Li_3Sb + \frac{1}{2} Li_7Sn_2$. For TiSnSb, the unexpected superior coulombic efficiency/lifetime and lower polarization at 60 °C compared to 25 °C was explained by a specific reactivity of the electrolyte that forms a more stable/passivating SEI [20]. NbSnSb even showed higher capacity retention than the Ti compound [21]. The lifetime was still improved at 60 °C compared to 25 °C, which was again unexpected since higher temperature usually increased the electrolyte degradation.

Interestingly, surface analysis techniques such as Auger electron spectroscopy (AES) [22,23], time of flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) [23] and XPS parallel imaging [24] combined to depth profiling or cross-section analysis were proven suitable to study conversion/alloying mechanisms at the nanoscale and/or electrode scales. Note that these approaches are also powerful to characterize the SEI morphology and composition [25–28] so that AES allowed understanding the aging mechanism of cross-sectioned solid state micro-batteries stacks [29].

In this work, electrodes cross-sections preparation combined with Auger imaging is used as innovative and easy to implement approach to study the NbSnSb morphological conversion mechanism at both electrode and nanometer scales over long term cycling. Correlation with the electrochemical performance at both 25 °C and 60 °C using a classical alkyl carbonate-based electrolyte with/without electrolyte additives is then proposed. The electrolyte reactivity is also evaluated using gas chromatography coupled with electron impact mass spectrometry (GC/MS) while the SEI passivation/stability/composition was investigated by XPS.

2. Experimental

Materials and methods used for the NbSnSb synthesis and electrodes preparation follow previous procedures [21]. Note that the as prepared powder diffractogram and ^{119}Sn Mössbauer spectrum were unequivocally assigned to NbSnSb [21]. The electrode composition was 70:9:9:12 wt ratio of NbSnSb:carbon black:VGCF:CMC. The NbSnSb loading was $2 \pm 0.2 \text{ mg cm}^{-2}$ while the porosity was $77 \pm 3\%$. The electrolytes (0.225 ml) were 1M LiPF₆ EC:PC:3DMC (in volume) without and with 5% FEC + 1% VC (in volume). Cycling was performed between 0.02 and 1.5 V at 25 °C or 60 °C with a first discharge at C/2 rate (i.e. 0.5 mol of Li per mole of NbSnSb per hour) followed by a 48 h storage at 0.02 V then 400 cycles at 4C, stopped in charge. After cells opening, separators and NbSnSb electrodes were used for GC/MS and surface

analysis, respectively. Corresponding analysis conditions can be found in details in our previous studies [20]. Before surface analysis, NbSnSb electrodes were washed twice by immersion in DMC (anhydrous, $\geq 99\%$ purity, Aldrich, 1 ml) in a clean and dry glass vial with a mild manual agitation (10s). Importantly, the same electrodes (cycled 400 times) were used for all performed surface analysis.

Electrodes cross-sections were prepared by ion-milling using a JEOL Cross-Polisher (JEOL Ltd, Tokyo, Japan) in a nitrogen-filled glove box. At 1.10^{-4} Pa, the assemblies, i.e. electrode sandwiched between two silicon wafers using a silver conducting epoxy resin, were exposed at normal angle to the Ar⁺ ion beam working at 6 keV (i.e. ion current of $\sim 120 \mu\text{A}$) for 8 h. Therefore, no resulting sample damage are expected in agreement with the absence of Ar LMM Auger lines at 211 and 195 eV KE. Also, the usual perturbation observed with ion milling cross-section is material redeposition due to the sputtering process, which could lead to curtaining process. More information can be found in the literature [30–32]. Fig. S1 shows typical SEM images of a perfectly planar cross-section assembly.

Scanning electron microscopy (SEM), Auger electron spectroscopy (AES) and scanning Auger microscopy (SAM, i.e. elemental 2D distribution) were performed using a JEOL JAMP 9500 F Auger spectrometer (JEOL Ltd, Tokyo, Japan) equipped with a Schottky Field Emission gun and a hemi-spherical analyser coupled with a high dynamic multi-channel detector. Note that Auger spatial resolution is about 10–20 nm with a probing depth of about 2–3 nm in the analysis conditions used. The operating pressure was $< 2 \times 10^{-7}$ Pa. AES survey spectra were recorded between 15 and 2000 eV with 1 eV step size using a focused probe and a CRR mode (constant relative resolution, also called FRR mode) corresponding to a relative energy resolution ($dE/E = \text{constant}$) with $dE/E = 0.5\%$ (high sensitivity). SAM (elemental 2D distribution) images were recorded using a CAE mode (constant analyzer energy, also called FAT or CAR mode) corresponding to a fixed energy resolution ($dE = \text{constant}$). The CAE mode allowed defining the useful energy width needed to obtain a significant “peak minus background” (P–B) Auger intensity with respect to the Auger transition and the backgrounds shape. An “auto probe tracking” correction was also applied to control and compensate any potential drift (i.e. sample surface charge effects, vibration, electronic and electromagnetic field variations, sample heat dissipation, etc.) during acquisition. Note that electrodes cross-sections thickness was measured by SEM at 0° tilt (not shown) while other analysis were performed at 30° tilt to prevent charging effect.

3. Results and discussion

3.1. Cycling stability versus electrolyte reactivity and SEI passivation/stability

Fig. 1a summarizes the 25 °C and 60 °C long term electrochemical performance of NbSnSb/Li coin cells cycled between 0.02 and 1.5 V at 4C and filled with 1 M LiPF₆ EC:PC:3DMC without or with 5% FEC +1% VC. Overall, only the cycling at 25 °C without additive led to a sudden and complete capacity drop after ~ 75 cycles only while all other cells showed very good and similar capacity retention. This result is therefore unexpected as cycling at high temperature should have led to poorer performance and shorter lifetime due to a higher electrolyte degradation [2,4]. To evaluate the electrolyte reactivity, GC/MS of the electrolyte extracted from the cells after 400 cycles was performed (Fig. 1b). Interestingly, without additive, both electrolytes showed a similar decrease of the EC/PC ratio (due to continuous SEI formation during cycling) so that the significant capacity retention difference cannot be explained at this point. Note also that without additive, an additional carbonate degradation compound was observed at 60 °C due to the electrochemical reduction of DMC followed by a multi-step chemical reaction involving MeOLi [33]. With additives, no change of the EC/PC ratio was observed due to the preferential additives consumption. At 25 °C, however, additives were not detected anymore while

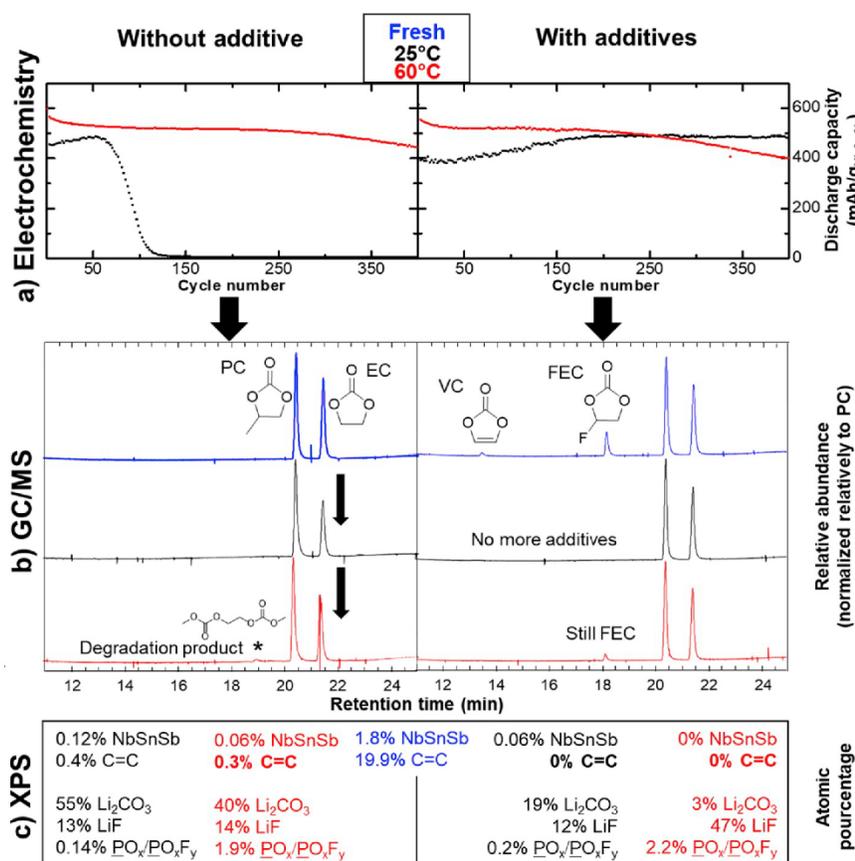


Fig. 1. a) Discharge capacity versus cycling number for NbSnSb/Li coin cells cycled at 25 °C or 60 °C between 0.02 and 1.5 V at 4C using 1M LiPF₆ EC:PC:3DMC without and with 5% FEC +1% VC as electrolytes. b) Chromatograms (The relative abundances were normalized relatively to PC) of fresh electrolytes and electrolytes extracted from NbSnSb/Li coin cells after 400 cycles at 25 °C and 60 °C. c) Main species, in at.%, as derived from XPS analysis of a pristine NbSnSb electrode and those extracted from NbSnSb/Li coin cells after 400 cycles at 25 °C and 60 °C. (Blue: pristine materials; black and red: materials after 400 cycles at 25 °C and 60 °C, respectively). For clarity, reference [20] fully described the XPS and GC/MS analysis conditions. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

surprisingly, at 60 °C, FEC was still observed. This suggests a lower additives consumption at 60 °C, which is unexpected. At this point, it could be explained by the formation of less passivating and/or stable SEI at 25 °C, so that additives are more consumed, compared to 60 °C.

Based on these results, it is possible to sort NbSnSb cells from the lowest expected SEI passivation/stability (*i.e.* highest electrolyte reactivity) to the highest: 25 °C without additive (worst capacity retention and decrease of the EC/PC ratio) < 60 °C without additive (decrease of the EC/PC ratio and degradation product) < 25 °C with additives (no EC/PC ratio change and full additives consumption) ≈ 60 °C with additives (no EC/PC ratio change and partial additives consumption). These results are in relatively good agreement with the trend of cumulative irreversible capacity losses of these cells (Fig. S2).

Then, to evaluate the SEI passivation/stability and its composition, XPS analysis of the electrodes surface was performed. The XPS peak attribution is based on our previous study [20] so that Fig. 1c shows only the main species observed, in at.%. For clarity, however, the full XPS quantification table (including peaks attribution) as well as the XPS core spectra for elements of interest (C and O) are presented in Table S1 and Fig. S3, respectively. Cycling without additive led mostly to the formation of Li₂CO₃ (55 at.% and 40 at.% for 25 °C and 60 °C) in agreement with the large EC degradation. At this point, cells without additives led to close electrolyte reactivity and SEI composition. Moreover, with additives, thicker SEI were formed as the NbSnSb and carbon additives were almost not observed compared to the cells cycled without additives. This is explained by the formation of an oligomer of VC whose peaks appeared on C 1s and O 1s core spectra (Fig. S3) [34,35]. Considering that without additives, thinner SEI were formed despite a higher electrolyte degradation, it thus means that either non-passivating and/or non-stable SEI are formed. It also suggests that the electrolyte degradation species are either solid compounds highly soluble or gas

species so that they are not deposited at the electrode surface. Nevertheless, with additives, much more passivating/stable SEI are formed as the electrolyte degradation was greatly hindered. Also, cycling at 60 °C with additives led mostly to LiF (47 at.%) with also higher PO_x/PO_xF_y contents, in agreement with a much larger LiPF₆ degradation. Such high LiF content compared to the 60 °C cycling without additive is explained as follow: the use of additives passivates/stabilizes the SEI so that the solvents degradation is nearly suppressed (*i.e.* only 3 at.% of Li₂CO₃) while the LiPF₆ temperature driven degradation still occur. Such large LiF accumulation during cycling may explain the larger polarization observed (Fig. S2) and thus the slightly lower capacity retention (Fig. 1a). Moreover, at 60 °C with additives, the formation of the SEI is driven by the LiPF₆ degradation (*i.e.* by the temperature) which may increase its passivation and/or stability and would explain the lower additives consumption compared to 25 °C.

3.2. Morphological conversion mechanism and SEI distribution

To get more insights on the morphological evolution of NbSnSb particles at both the nanometer and electrode scales as well as the SEI distribution, SEM/Auger analysis of electrodes surface and cross-section were performed. Interestingly, beyond the apparent covering of the electrodes surface by the SEI, no significant difference was observed between cycled samples (Fig. S4) so that it appears more relevant to analyse electrodes cross-sections instead.

The pristine electrode cross-section (10 ± 2 μm thick) showed dense and shapeless NbSnSb particles of 0.5–5 μm surrounded by large and porous areas containing carbon additives and CMC (Fig. 2a), as confirmed by Auger survey spectra (Fig. 2b) and SAM images (Fig. 2c and d). Indeed, intense C KLL transitions (150–270 eV ke) and weak O KLL transitions (470–510 eV ke) were observed on carbon areas while

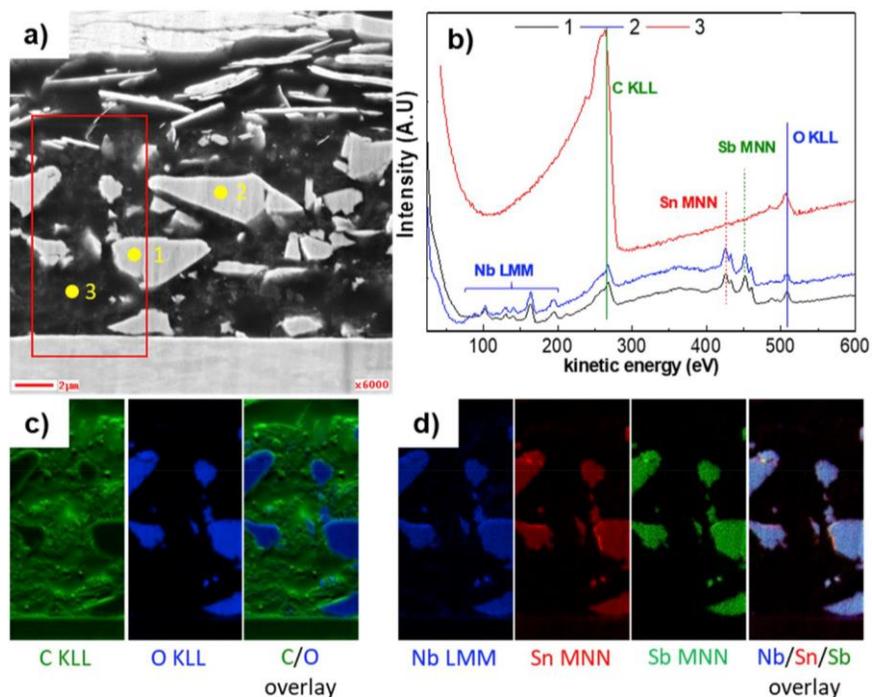


Fig. 2. a) SEM image of a pristine NbSnSb electrode cross-section, b) Auger spectra (presented using the EN(E) mode expressed as the output signal of the electron detector using "true" pulse counting versus kinetic energy) taken at different position as indicated and corresponding SAM (elemental 2D distribution) images of c) C KLL, O KLL transitions and their overlay and d) Ti LMM, Sn MNN, Sb MNN transitions and their overlay.

NbSnSb particles showed the expected Nb MNN (100–200 eV ke), Sn MNN (400–440 eV ke) and Sb MNN (440–470 eV ke) transitions. The presence of weak O KLL and C KLL peaks on NbSnSb particles is explained by small amount of oxide phases formation during the material synthesis (in agreement with XPS analysis, Table S1 and TEM-EDX

analysis, Fig. S5) and low contamination of the flat cross-sectioned particles, respectively.

Overall, cycling led to a significant morphology change of NbSnSb particles (Fig. 3). Indeed, a non-uniform shell to core expansion/break up of NbSnSb particles was observed as confirmed by SAM images.

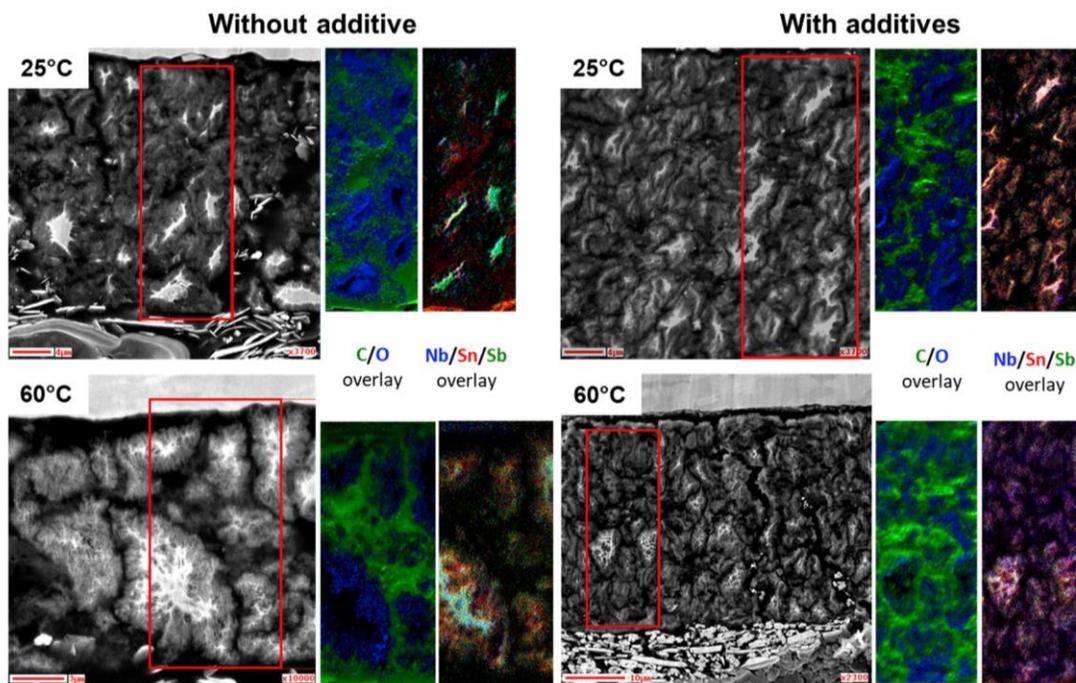


Fig. 3. SEM image and corresponding C/O and Nb/Sn/Sb SAM (elemental 2D distribution) overlay of NbSnSb electrodes cross-sections after 400 cycles using 1 M LiPF₆ EC:PC:3DMC without and with additives at 25 °C and 60 °C.

Indeed, while dense NbSnSb particles were still observed, they were surrounded by the formation of non-uniform porous shell so that dense core-porous shell NbSnSb structures were gradually formed upon cycling. This phenomenon was clearly observed at 25 °C without additive due to the fast capacity drop while almost only porous structures (*i.e.* complete shell to core expansion/break up) were observed for other electrodes. As a consequence, the spreading/pulverization of NbSnSb particles led to the electrodes porosity filling as well as to the electrodes thickness increase. Some discrepancies were, however, observed between samples. Interestingly, the expansion ratio (*i.e.* cycled/fresh electrode thickness) increased as follow: 60 °C without additive (1.5, *i.e.* from 10 to 15 ± 2 μm) < 25 °C without additive (3, *i.e.* to 30 ± 3 μm) < 60 °C with additives (4, *i.e.* to 40 ± 3 μm) < 25 °C with additives (5, *i.e.* to 50 ± 3 μm). Thus, depending on the use of additives and temperature, the electrode porosity partially absorbs the volume change during the continuous NbSnSb spreading. Note that for all samples, a slight discrepancy of the Nb, Sn and Sb elements distribution was observed, indicating non-uniform spreading of the different elements/phases during the continuous conversion reactions. However, considering the micron scale spreading of the NbSnSb particles, it is a direct proof that the conversion reaction still efficiently occurred even after 400 cycles, which was unexpected.

Considering the SEI distribution, oxygen containing areas overlapped well the porous NbSnSb shells while no oxygen was observed on the dense areas, whatever the electrode was (Fig. 3). This means that O-containing SEI species (from electrolyte degradation) are mostly formed/deposited at the fresh surface made by the continuous expansion/break up of NbSnSb particles over long term cycling. Importantly, at 25 °C without additive, a lower apparent porosity was observed on the electrodes cross-section, which is in agreement with the higher SEI formation due to the higher electrolyte reactivity (*i.e.* EC reduction). In fact, this sample showed significant beam damage effect due to the SEI degradation during the SAM analysis (Fig. S6) while no change was observed for other electrodes cross-sections. This result highlights the large and rapid electrolyte degradation that occurs at 25 °C without additive. It leads to a complete obstruction of the electrode porosity so that the ionic and/or electronic conductivities more likely drop to zero in agreement with the cell capacity and the very large increase of polarization (Fig. S2). Note that after cycling, fluorine was also detected by AES (not showed) with, however, a very weak intensity so that no mapping could be obtained.

4. Conclusions

In this study, electrochemical performance of NbSnSb electrodes cycled at 25 °C and 60 °C without and with additives were correlated to the electrolyte reactivity (GC/MS) and SEI passivation/stability (XPS). Cross-section Auger imaging revealed a continuous shell to core expansion/break up of NbSnSb particles during long term cycling (400 cycles), which formed large and highly porous structures. This phenomenon led to the electrodes porosity filling and electrodes thickness increase. Importantly, the micron scale spreading of the NbSnSb particles directly proved that the conversion reaction still occurred even after 400 cycles, which was unexpected. SEI species were mostly formed/deposited inside the porous NbSnSb shells. Interestingly, cycling at 25 °C without additive led to an extreme SEI formation (*i.e.* large amount) that obstruct the electrode porosity so that the ionic and/or electronic conductivities were completely altered, in agreement with the rapid cell capacity drop to zero. Overall, this study showed that cross-section Auger imaging is a suitable tool to study the aging mechanism of conversion type electrodes at both the electrode and nanometer scales. In the future, such innovative approach should benefit all-solid-state batteries aging mechanism studies for which buried interfaces have to be reached.

Acknowledgment

This research was performed in the framework of “Réseau sur le Stockage Electrochimique de l’Energie” (RS2E) and the ANR program no. ANR-10-LABX-76-01. Authors thank Total S.A. and ADEME for the financial support of G. Coquil’s PhD Thesis and the fruitful discussions.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227213>.

References

- [1] D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S.F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, B. Stiaszny, Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 6709–6732, <https://doi.org/10.1039/C5TA00361J>.
- [2] N.N. Sinha, T.H. Marks, H.M. Dahn, A.J. Smith, J.C. Burns, D.J. Coyle, J.J. Dahn, J. R. Dahn, The rate of active lithium loss from a soft carbon negative electrode as a function of temperature, time and electrode potential, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1672–A1681, <https://doi.org/10.1149/2.048210jes>.
- [3] G. Oltean, N. Plylahan, C. Ihrfors, W. Wei, C. Xu, K. Edström, L. Nyholm, P. Johansson, T. Gustafsson, Towards Li-ion batteries operating at 80 °C: ionic liquid versus conventional liquid electrolytes, *Batteries* 2 (2018) 2–7, <https://doi.org/10.3390/batteries4010002>.
- [4] P. Ramadass, B. Haran, R. White, B.N. Popov, Capacity fade of Sony 18650 cells cycled at elevated temperatures: Part II. Capacity fade analysis, *J. Power Sources* 112 (2002) 614–620, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00473-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00473-1).
- [5] S.S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 162 (2006) 1379–1394, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.074>.
- [6] K. Xu, Electrolytes and interphases in batteries: advances during 2003–2014, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11503–11618.
- [7] J. Xia, L. Ma, J.R. Dahn, Improving the long-term cycling performance of lithium-ion batteries at elevated temperature with electrolyte additives, *J. Power Sources* 287 (2015) 377–385, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.070>.
- [8] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, R. Palacin, Beyond intercalation-based Li-ion batteries: the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions, *Adv. Energy Mater.* 22 (2010) E170–E192, <https://doi.org/10.1002/adma.201000717>.
- [9] V. Aravindan, Y.S. Lee, S. Madhavi, Research progress on negative electrodes for practical Li-ion batteries: beyond carbonaceous anodes, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1402225, <https://doi.org/10.1002/aenm.201402225>.
- [10] L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahn, Colossal reversible volume changes in lithium alloys, *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (2001) A137–A140, <https://doi.org/10.1149/1.1388178>.
- [11] A. Mukhopadhyay, B.W. Sheldon, Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries, *Prog. Mater. Sci.* 63 (2014) 58–116, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.02.001>.
- [12] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot, J.-M. Tarascon, Particle size effects on the electrochemical performance of copper oxides toward lithium, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A285–A292, <https://doi.org/10.1149/1.1353566>.
- [13] D. Yonekura, E. Iwama, N. Ota, M. Muramatsu, M. Saito, Y. Orikasa, W. Naoi, K. Naoi, Progress of the conversion reaction of Mn₃O₄ particles as a function of the depth of discharge, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 6027–6032, <https://doi.org/10.1039/c4cp00334a>.
- [14] F. Wang, R. Robert, N.A. Chernova, N. Pereira, F. Omenya, F. Badway, X. Hua, M. Ruotolo, R. Zhang, L. Wu, V. Volkov, D. Su, B. Key, M. Stanley Whittingham, C. P. Grey, G.G. Amatucci, Y. Zhu, J. Graetz, Conversion reaction mechanisms in lithium ion batteries: study of the binary metal fluoride electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 18828–18836, <https://doi.org/10.1021/ja206268a>.
- [15] N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, M.T. McDowell, H.W. Lee, W. Zhao, Y. Cui, A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 187–192, <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.6>.
- [16] Q. Su, J. Xie, J. Zhang, Y. Zhong, G. Du, B. Xu, In situ transmission electron microscopy observation of electrochemical behavior of CoS₂ in lithium-ion battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 3016–3022, <https://doi.org/10.1021/am4056084>.
- [17] M. Ebner, F. Marone, M. Stampanoni, V. Wood, Visualization and quantification of electrochemical and mechanical degradation in Li ion batteries, *Science* 342 (2013) 716–720, <https://doi.org/10.1126/science.1241882>.
- [18] C. Villeveuille, M. Ebner, J.L. Gómez-Cámer, F. Marone, P. Novák, V. Wood, Influence of conversion material morphology on electrochemistry studied with operando X-ray tomography and diffraction, *Adv. Mater.* 27 (2015) 1676–1681, <https://doi.org/10.1002/adma.201403792>.
- [19] J.B. Cook, T.C. Lin, E. Detsi, J.N. Weker, S.H. Tolbert, Using X-ray microscopy to understand how nanoporous materials can be used to reduce the large volume change in alloy anodes, *Nano Energy* 172 (2017) 870–877, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04181>.
- [20] L. Madec, G. Gachot, G. Coquil, H. Martinez, L. Monconduit, Toward efficient Li-ion cells at high temperatures: example of TiSnSb material, *J. Power Sources* 391 (2018) 51–58, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.068>.

Chapitre 2 : Les électrodes négatives de composition MSnSb pour les batteries Li-ion

- [21] G. Coquil, M.T. Sougrati, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, P.F. Girard, L. Monconduit, On the high cycling stability of NbSnSb in Li-ion batteries at high temperature, *Electrochim. Acta* 281 (2018) 619–623, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.172>.
- [22] E. Radvanyi, E. De Vito, W. Porcher, J. Danet, P. Desbois, S. Larbi, J. Colin, Study of lithiation mechanisms in silicon electrodes by Auger Electron Spectroscopy, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 4956–4965, <https://doi.org/10.1039/c3ta10212b>.
- [23] A. Bordes, E. De Vito, C. Haon, A. Boulineau, A. Montani, P. Marcus, A. Bordes, E. De Vito, C. Haon, A. Boulineau, A. Montani, Multiscale investigation of silicon anode Li insertion mechanisms by ToF-SIMS imaging performed on in situ FIB cross section, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1566–1573, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00155>.
- [24] L. Madec, J.-B. Ledeuil, G. Coquil, L. Monconduit, H. Martinez, Cross-Section Auger/XPS imaging of conversion type electrodes: how their morphological evolution controls the performance in Li-ion batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* (2019), <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01115> doi:10.1021/acsaem.9b01115.
- [25] K. Kalaga, I.A. Shkrob, R.T. Haasch, C. Peebles, J. Baren, D.P. Abraham, Auger electrons as probes for composite micro- and nanostructured materials: application to solid electrolyte interphases in graphite and silicon-graphite electrodes, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 23333–23346, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08279>.
- [26] C. Tang, R.T. Haasch, J. Ouyang, S.J. Dillon, Insights into solid-electrolyte interphase induced Li-ion degradation from in situ auger electron spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 6226–6230, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b02847>.
- [27] C. Tang, K. Leung, R.T. Haasch, S.J. Dillon, LiMn2O4 surface chemistry evolution during cycling revealed by in situ Auger Electron Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 33968–33978, <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b10442>.
- [28] J. Auvergniot, A. Cassel, J. Ledeuil, V. Viallet, V. Seznec, R. Dedryvère, Interface stability of argyrodite Li6PS5Cl toward LiCoO2, LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2, and LiMn2O4 in bulk all-solid-state batteries, *Chem. Mater.* 29 (2017) 3883–3890, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04990>.
- [29] A. Uhart, J.B. Ledeuil, B. Pecquenard, F. Le Cras, M. Proust, H. Martinez, Nanoscale chemical characterization of solid-state microbattery stacks by means of auger spectroscopy and ion-milling cross section preparation, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 33238–33249, <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b07270>.
- [30] T. Schuhrke, M. Mändl, J. Zweck, H. Hoffmann, Investigation of surface amorphization of silicon wafers during ion-milling, *Ultramicroscopy* 41 (1992) 429–433, [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(92\)90223-7](https://doi.org/10.1016/0304-3991(92)90223-7).
- [31] J.P. McCaffrey, M.W. Phaneuf, L.D. Madsen, Surface damage formation during ion-beam thinning of samples for transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy* 87 (2001) 97–104, [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(00\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(00)00096-6).
- [32] M. Mitome, Ultrathin specimen preparation by a low-energy Ar-ion milling method, *J. Electron Microsc. (Tokyo)* 62 (2013) 321–326, <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfs073>.
- [33] 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) 409–421, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.110>.
- [34] L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratçabal, D. Gonbeau, The effect of vinylene carbonate additive on surface film formation on both electrodes in Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A103, <https://doi.org/10.1149/1.3029674>.
- [35] L. Madec, J. Xia, R. Petibon, K.J. Nelson, J.-P. Sun, I.G. Hill, J.R. Dahn, Effect of sulfate electrolyte additives on LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2/graphite pouch cell lifetime: correlation between XPS surface studies and electrochemical test results, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 29608–29622, <https://doi.org/10.1021/jp509731y>.

Conclusion :

Cette étude a permis de mettre en évidence le rôle crucial de la composition de l'électrolyte sur les performances électrochimiques des matériaux de conversion dans les accumulateurs Li-ion. Pour ce faire, la formation de la SEI à la surface des électrodes et l'évolution de la morphologie des particules de NbSnSb ont été étudiées après 400 cycles à 25 / 60 °C dans électrolyte liquide doté ou non d'additifs (LiPF₆ 1M EC :PC :3DMC avec ou sans 5 % FEC + 1 % VC).

Le cyclage de NbSnSb à température ambiante dans l'électrolyte liquide sans d'additifs a pu démontrer tout l'intérêt et l'efficacité de leur présence. En effet, dans cette configuration, la capacité spécifique de NbSnSb chute très rapidement à partir de 80 cycles. Des analyses *post mortem* par GC/MS et XPS, ont relevé une dégradation importante de l'électrolyte liquide induisant la formation d'une couche passivante, majoritairement composée de Li₂CO₃ et peu conductrice, à la surface de l'électrode. La caractérisation Auger a mis en évidence l'organisation d'une morphologie non-uniforme des particules de NbSnSb, composés d'un corps dense enrobé par une structure plus poreuse, formée au cours du cyclage. La dégradation accrue de l'électrolyte entraîne la formation d'une SEI défavorable causant l'isolation des particules et limitant la cyclabilité de l'électrode.

Ce comportement n'est en revanche pas constaté lors du cyclage de NbSnSb à 60 °C dans l'électrolyte dépourvu d'additifs. Bien que l'électrolyte semble aussi se dégrader, l'électrode montre une bonne rétention de capacité au cours du cyclage. Cela semble imputable à la dégradation plus élevée de LiPF₆ qui entraîne la formation d'une SEI plus stable / passivante qu'à 25 °C. Ainsi, la morphologie des particules apparaît plus homogène et poreuse, à l'origine d'un engluement moins important de l'électrode.

Finalement, bien que la présence d'additifs induise la formation de SEI plus épaisse à 25 / 60 °C, ils semblent utiles pour améliorer la cyclabilité des électrodes. En effet, ils permettent de limiter / prévenir de la dégradation des solvants présents dans l'électrolyte, induisant la formation d'une SEI plus stable / passivante qui conduit à la l'expansion uniforme des particules au sein de l'électrode.

5. ZnSnSb₂ comme matériau d'électrode négative prometteur pour les batteries Li-ion : performance et mécanisme

Ce dernier article décrit l'étude des performances et du mécanisme électrochimique de ZnSnSb₂ comme matériau d'anode pour les cellules Li-ion.

Dans l'optique de connaître et de comprendre l'influence de métal de transition M dans les matériaux de type M_xSn_ySb_z, nous nous sommes intéressés à la phase ternaire ZnSnSb₂. Zn est un élément du bloc d, qualifié de métal pauvre (tout comme l'étain), il n'est pas défini comme un métal de transition selon la classification de l'IUPAC.²⁹⁰ C'est un métal mou et fragile avec un point de fusion très inférieur à celui des métaux de transition. Cependant, il est habituellement affecté au groupe des métaux de transition dans la littérature et les manuels d'enseignements.

Contrairement au titane et au niobium, le zinc a l'avantage de pouvoir former des alliages avec le lithium : αLiZn_4 , $\alpha\text{Li}_2\text{Zn}_5$, LiZn_2 , $\alpha\text{Li}_2\text{Zn}_3$ et LiZn .²⁹¹ Le fait d'avoir trois éléments actifs vis-à-vis du lithium permet d'augmenter significativement la capacité spécifique de l'électrode ainsi que sa densité d'énergie. Néanmoins, l'ajout d'un métal de transition, qui est généralement inerte, a pour but de compenser l'expansion volumique durant la lithiation / délithiation du matériau. Ainsi, utiliser un métal de transition actif permet-il de compenser ce changement de volume ? Va-t-il jouer son rôle de « matrice / tampon » en limitant la pulvérisation du matériau ? La cyclabilité de l'électrode va-t-elle en être impactée ?

Les électrodes négatives ZnSb et SnSb ont déjà montré des performances électrochimiques très prometteuses, mais non suffisantes pour l'application.^{208,292} En combinant les deux matériaux au sein d'une même phase, peut-on obtenir une synergie entre les éléments ?

Finalement comme les trois éléments réagissent avec le lithium, quel vont être le mécanisme réactionnel et les caractéristiques de ZnSnSb₂ lors du cyclage ?

L'article ci-dessous a été construit autour de ces différentes questions auxquelles nous avons souhaité répondre.

ZnSnSb₂ anode: A solid solution behavior enabling high rate capability in Li-ion batteries

Gaël Coquil^a, Bernard Fraisse^a, Stéphane Biscaglia^b, David Aymé-Perrot^c, Moulay T. Sougrati^{a,*}, Laure Monconduit^{a,d}

^a Institut Charles Gerhardt – AIME, CNRS UMR 5253, Université de Montpellier CC 15-02, Pl. E. Bataillon, 34095, Montpellier, France

^b ADEME – Département Energies Renouvelables, 500 route des Lucioles, 06560, Valbonne, France

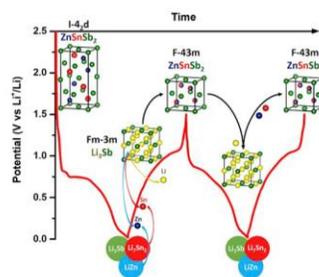
^c Direction R&D TOTAL S.A., Tour Michelet A, 24 Cours Michelet, La Défense 10, 92069, Paris-La Défense, France

^d Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 33 Rue Saint Leu, 80039, Amiens, France

HIGHLIGHTS

- ZnSnSb₂ alloy has been prepared via three different and simple methods.
- ZnSnSb₂ is able to deliver 615 mAh/g for 200 cycles at 4C.
- ZnSnSb₂ exhibits an excellent rate capability between C/5 and 10C.
- A quasi-topotactic reaction is evidenced by *operando* XRD.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
ZnSnSb₂
Anode materials
Li-ion
Alloying
Conversion

ABSTRACT

ZnSnSb₂ intermetallic alloy as anode material for Li-ion batteries has been investigated for the first time in this work. This material is able to deliver a high capacity of 615 mAh/g for 200 cycles at 4C (a current density of 0.25 A/g) with a good a coulombic efficiency exceeding 99.3%. Furthermore, the electrode material exhibits a high rate capability between C/5 (12.6 mA/g) and 10C (630 mA/g), with a reversible capacity loss of 19% and a polarization increasing of only 0.05 V. Among all reported MSnSb (with M = Ag, Ti, Cu...) alloys, ZnSnSb₂ exhibits the most outstanding rate capability and long cycling life. The observed behavior can be linked not only to the *quasi-topotactic* de/lithiation reaction between the ZnSnSb₂ and Li₃Sb but also to the solid solution mechanism evidenced from *operando* X-ray diffraction analysis. This suggests that the electrode exhibits a great resistance to the volume expansion and the mechanical stress during cycling even at high cycling rates (10C).

1. Introduction

The global world population growth induces greenhouse gas emission rise negatively contributing to global warming. The growing energy

demands and the electrical device emergences require greener energy production development but also conversion and efficient storage systems. Developing high energy efficiency and long lifespan cells in Li-ion batteries (LIB) has become a crucial challenge [1,2]. Despite its limited

theoretical capacities ($C_{\text{theo}} = 372 \text{ mAh/g}$ or 805 mAh/cm^3) and owing to its abundance and low cost, carbon graphite is still the best negative electrode material for Li-ion batteries. Nevertheless the need of new mature energetical electrodes can be required for some specific applications.

Sn-based [3] and Sb-based [4] electrodes were extensively investigated due to their elevated densities and their availability to alloy with lithium, to form Li_4Sn and Li_3Sb , providing high theoretical capacities ($944 \text{ mAh/g}/7236 \text{ mAh/cm}^3$ and $660 \text{ mAh/g}/4409 \text{ mAh/cm}^3$, respectively). However, their main weakness is the large volume change ($>200\%$) during the lithiation/delithiation processes, leading to the pulverization of the materials and the delamination of the electrode - current collector interphase inducing a poor cycling performance [5]. Two promising ways were proposed to tackle the volume expansion: the nanostructuring of the materials and the use of intermetallic alloys instead of a pure metal [6,7]. Using an intermetallic electrode involving an electrochemically non- (or a poorly-) active metal (generally among transition metals) can improve the capacity retention and the lifespan of the batteries. Indeed, the non-active metal acts as a buffer of the volume change and limits the electrode material pulverization, improving the cyclability. Among all transition and post-transition metals alloyed with Sn or Sb, some are active (Zn, Ag, Ge...) [8–10] and others are inactive (Fe, Ni, Cu...) [11–13] toward lithium. SnSb was widely studied and has proved to be a promising candidate for LIB. In fact, the non-active metal free alloy SnSb exhibits a huge capacity retention of 700 mAh/g for 100 cycles before progressively fading [14,15].

Many M_xSnSb ternary alloys with M an inactive transition metal were studied. Ru et al. prepared the $\text{SnSbCu}_x/\text{MCMB}/\text{carbon}$ composite by multi-step synthesis method and showed a reversible capacity of 485 mAh/g after 100 cycles at a current density of 100 mA/g [16]. $\text{Co}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z$, reported by Ke et al. and synthesized by direct electrodeposition on a Cu nanoribbon, exhibited a capacity retention of 510 mAh/g over 150 cycles [17]. This high performance was explained by the existence of ultrafine pores in the Cu nanoribbons leading to a greater contact area between the active constituents and the current collector. Other previous works, on Ti (or Nb) -SnSb materials, synthesized by high energy ball-milling, led to a huge specific capacity up to 550 mAh/g after 250 cycles [18,19]. In this case, the high conversion mechanism reversibility was induced by metallic titanium (or niobium) nanoparticles formation during cycling [20]. Some ternary compounds composed by 3 active elements were also investigated. For instance, Zhang et al. prepared $\text{SnSbAg}_{0.1}/\text{RGO}$ composite via chemical reduction and displayed a stable capacity up to 538 mAh/g after 200 cycles [21]. Liu et al. synthesized $\text{Zn}_x\text{SnSb}/\text{C}$ composite nanofibers by electrospinning that exhibited a huge capacity retention of 663 mAh/g over 200 cycles [22]. Ge-Sn-Sb and Bi-Sn-Sb were also studied and showed interesting electrochemical properties for Na-ion batteries [23,24]. Generally, the ternary compounds $\text{M}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z$ reported in literature are composed by a mixture of binary alloys and not a single ternary phase.

To enhance the electrochemical properties of SnSb, we propose here to add zinc in the SnSb structure to form ZnSnSb_2 ternary phase. Zinc presents the advantages of abundance, low cost and to be active versus lithium. Moreover its low melting point and high electrical conductivity are advantages for the microwave synthesis and for the electrochemical performance as electrode material in the battery, respectively. In the literature, ZnSnSb_2 chalcopyrite semiconductor was only studied for these structural [25,26] and thermoelectric properties [27]. This material is thus investigated for the first time as negative electrode for Li-ion batteries. Foremost, different synthesis ways (ball-milling, microwave, furnace) were explored. The electrochemical properties of the purest ZnSnSb_2 material were examined and an original lithium insertion/extraction mechanism was highlighted by *operando* X-ray diffraction.

2. Experimental section

ZnSnSb_2 was synthesized by loading powders Zn (Alfa Aesar, -100 mesh, $\geq 99.9\%$) Sn (Aldrich, $\geq 99\%$) and Sb (Alfa Aesar, -325 mesh, 99.5%), with an atomic ratio 1:5:2 (Zn:Sn:Sb), in a vacuum sealed graphitized quartz tube. ZnSnSb_2 crystallizes only in a tin flux solution when a large excess of Sn is added. The ampule was then placed in a furnace and heated till 900°C during 12 h with a ramp of $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Afterwards, the tube was firstly cooled to 350°C , kept at this temperature for 48 h and secondly cooled to room temperature. The ampule was opened; the ingot with the large amount of Sn was recovered and crushed in an agate mortar. Then, the powder was placed in a beaker and the tin excess was removed by etching with concentrated HCl solution. Finally, crystallized ZnSnSb_2 was recuperated and washed two times with ethanol and acetone solutions.

Ball-milling synthesis method was performed by mixing Zn, Sn, and Sb in stoichiometric proportions (1:1:2) in a 3D high energy grinder (SPEX 8000 M). 8 h and 16 h of real milling time were carried out under argon atmosphere in a stainless steel jar containing 6 balls. The diameter of the stainless steel balls was 10 mm and the weight ratio between balls and powders was 46. ZnSnSb_2 was also synthesized using microwave route (MW) [14], details and XRD pattern are reported in supplementary information (Fig. SI. 2).

The phase characterization was performed by powder X-ray diffraction (XRD) on a Philips X'Pert 2theta/omega diffractometer equipped with an X'Celerator detector and $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.510562 \text{ \AA}$). Unit lattice parameters were obtained by profile matching refinement using FULLPROF software. The chemical tin environments were characterized by ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy collected with a constant acceleration spectrometer employing a $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ source. Scanning electron microscopy (SEM) was performed on a Hitachi S-4500 microscope equipped with an energy dispersive scattering (EDS) detector to describe the powder morphology.

Electrodes were prepared by mixing in a vial, ZnSnSb_2 , carbon black (TIMCAL, Super P, $\text{BET} = 62 \text{ m}^2/\text{g}$), vapor grown carbon fibers (Showa Denko, VGCF-H, $\text{BET} = 15 \text{ m}^2/\text{g}$) and carboxymethyl cellulose (Aldrich, CMC, $\text{DS} = 0.9$, $\text{Mw} = 250\,000$) with a weight ratio of 70:9:9:12 %_{wt} and adding deionized water as solvent. After 1 h of stirring in a planetary ball-mill at 300 rpm, the obtained slurry was casted at $150 \mu\text{m}$ thickness on a copper foil (Goodfellow, $17.5 \mu\text{m}$ thick, 99.9%) and dried 24 h at room temperature then 16 h in a vacuum flask at 120°C to remove all the residual solvent. Finally, ZnSnSb_2 electrode loading was around $2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ and the electrode porosity was estimated at 89%.

2032 Coin cells were assembled in an argon-filled glove box (0.5 ppm $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$) using lithium metal as counter/reference electrode, a glass-fiber filter (GF/D, Whatman) separator soaked with 0.2 mL of the electrolyte solution and ZnSnSb_2 as working electrode material. The liquid electrolyte used was LiPF_6 1 M in PC:EC:3DMC (Solvionic, 99.9%) with a 1:1:3 vol ratio and 5%_{vol} FEC (Aldrich, $\geq 98.5\%$) + 1%_{vol} VC (Alfa Aesar, $\geq 99\%$) as additives.

Electrochemical tests were carried out on a multichannel MTI system in galvanostatic mode from 0.02 to 1.5 V vs Li^+/Li at various C-rates (here, C/n rate means that 1 mol of lithium reacts with 1 mol of ZnSnSb_2 in n hours) and at room temperature. For the long time cycling, the first discharge is realized at a C/2 current density (i.e. 31.5 mA/g), followed by 48 h of relaxation times. After this formation half cycle, cells were cycled at higher current up to 4C (251.5 mA/g).

Operando XRD was performed on a self-supported ZnSnSb_2 electrode during the first cycle at C/5 (i.e. 12.6 mA/g) in a specific cells with a beryllium window [28]. The XRD patterns were collected every 2 h.

3. Results and discussion

Described in 1967 by Borshchevskii et al., [29] the ternary ZnSnSb_2 belongs to the semiconductor $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ compounds. In agreement with the literature, ZnSnSb_2 material can only be obtained through

high-temperature melting with a large excess of Sn [27,30,31]. The stoichiometric reaction of Zn:Sn:Sb = 1:1:2 by high-temperature melting [27] or by high energy ball-milling (Fig. SI. 1), results in the formation of two binary alloys such as SnSb and ZnSb. In fact, the ratio Zn:Sn:Sb = 1: x:2 with x higher than 4 is essential to form a single-phase [31]. Here, Sn is used as a reactive flux and its excess can be then easily removed by etching with HCl solution. However the pure ZnSnSb₂, without any impurities is difficult to obtain because the phase crystallizes *via* a peritectic reaction at 360 °C.

The XRD of ZnSnSb₂ powder on the angular domain 10–70 (2θ°) is reported in Fig. 1. The XRD pattern was analyzed and refined using Le Bail method. Crystallographic data give two possible structures for ZnSnSb₂, one crystallizing in the I-4₂d space group with lattice parameters a = b = 6.2797(2) Å and c = 12.580(1) Å, and a second which crystallizes in *fcc* F-43 m space group with lattice parameters a = 6.281 (1) Å. In the tetragonal cell, Sb atoms are tetrahedrally coordinated by two Sn atoms and by two Zn atoms at a distance of 2.799 Å and 2.639 Å, respectively. The chalcopyrite crystallographic structure places Zn in position 4a (0, 0, 0), Sn in 4b (0, 0, 0.5) and Sb in site 8d (0.228, 0.25, 0.125). In the cubic blende cell Zn and Sn atoms share the same crystallographic 4a site (50/50). The *fcc* structure is built on (Zn/Sn)Sb₄ tetrahedra. Importantly, the differentiation between the chalcopyrite and the blende structure cannot be achieved by using classical powder diffraction techniques. In our case, ZnSnSb₂ crystallizes probably in the tetragonal structure because a specific reaction occurs during the first lithiation process, *vide infra*.

Furthermore, due to the synthesis method, a minor amount of SnSb was also detected by XRD. SEM pictures show aggregated particles composed of small grains, lower than 2 μm (inset Fig. 1b). ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy was also performed to characterize the tin environments in ZnSnSb₂. The Mössbauer spectrum was collected at 25K to limit the temperature Lamb-Mössbauer factor influence and to quantify the tin alloy impurity (Fig. 1b) [32]. The spectrum is fitted using two doublets. One to refine the ZnSnSb₂ environment with an isomer shift δ = 1.99(1) mm/s and a quadrupole splitting Δ = 0.27(2) mm/s and a second corresponding to SnSb impurity representing 15% of the absorption area, in agreement with the XRD analysis.

Fig. 2 reports the electrochemical performance of ZnSnSb₂ electrode carried out in half-cell at room temperature. The initial discharge indicates two plateaus around 0.79 V and 0.73 V vs Li⁺/Li before a gradually potential decrease down to 0.02 V (Fig. 2a). The electrode material reacts with 14 Li⁺ offering a specific capacity of 880 mAh/g. During the following charge, no well-defined plateau clearly appears. A high reversible capacity of 730 mAh/g is obtained corresponding to a delithiation of 11.6 Li⁺. The first cycle shows a coulombic efficiency of 83%

which is relatively high, regarding the rapid charge current density of 251.5 mA/g. After three cycles, the specific capacity and the coulombic efficiency were stabilized around 635 mAh/g (3645 mAh/cm³) and 99.6%, respectively. The experimental capacity is very close to the theoretical one (C_{theo} = 658 mAh/g or 3777 mAh/cm³), if we consider the formation of LiZn, Li₇Sn₂ and Li₃Sb alloys in discharge. ZnSnSb₂ electrode displays a high cycling stability with 97% of the stabilized capacity and a coulombic efficiency up to 99.3% after 200 cycles (Fig. 2c). However, some capacity fluctuations were observed and can be explained by the cell temperature variations during the long cycling periods. We followed the battery polarization, which corresponds to the difference between the average potential in charge and discharge as function of the cycle number (Fig. 2d). During the first cycles, this polarization is 0.26 V and progressively increases until 0.34 V after 200 cycles. In fact, the average potential in charge was quite stable while in discharge it progressively drops. These results can suggest that the ZnSnSb₂ lithiation process becomes more difficult likely due to a thickening of the solid electrolyte interface (SEI) at the electrode surface produced by the decomposition of ethylene carbonate (EC) and LiPF₆ salt during the discharge [33,34]. Fig. 2b presents the second cycle of the cyclic voltammogram of ZnSnSb₂ electrode recorded at 1 mV/s between 0.02 and 1.5 V vs Li⁺/Li. Two redox peaks couples at 0.62/0.27 V and 0.73/1.26 V appear in discharge/charge respectively, in agreement with the galvanostatic profile.

To further evaluate the electrochemical performance, ZnSnSb₂ electrode was cycled at various current rates from 12.6 mA/g (C/5) to 630 mA/g (10C) in the voltage range 0.02–1.5 V vs Li⁺/Li. The rate capability was also presented in Fig. 3. As expected, the specific capacity gradually declines when the current density increases. However, the loss of the initial capacity is limited to 19%, while current was multiplied by fifty (C/5 to 10C). It is noteworthy that the capacity is much more stable after 30 cycles at various currents when a C-rate is applied again. ZnSnSb₂ material exhibited a huge capacity retention regardless to the current density, suggesting a high ability of the lithiation/delithiation processes and a great resistance to the mechanical stress of the electrode during cycling. To our knowledge, ZnSnSb₂ holds one of the best capability rates among MSnSb family of anode materials (Fig. SI. 3) [19, 35–37]. Note that the coulombic efficiency (CE) oscillates around 100% during the rate capability. Furthermore, a tiny increase of the cell polarization with the current density is observed from 0.11 V at C/5 to 0.16 V at 10C, showing a good electrode material tolerance for the lithium insertion/extraction (insert graphic on Fig. 3). Compared to TiSnSb and NbSnSb, ZnSnSb₂ exhibits a most outstanding rate capability and capacity retention over 200 cycles [19,38].

Operando XRD measurement was performed on the first cycle of

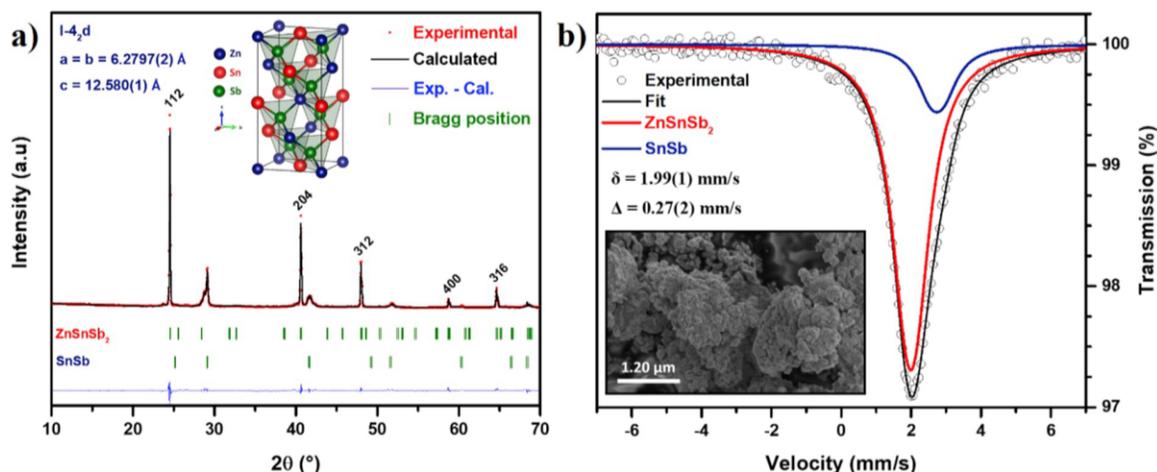


Fig. 1. XRD pattern with the tetragonal chalcopyrite structure representation a), and ¹¹⁹Sn Mössbauer spectrum at 25K with SEM picture b), of ZnSnSb₂ powder.

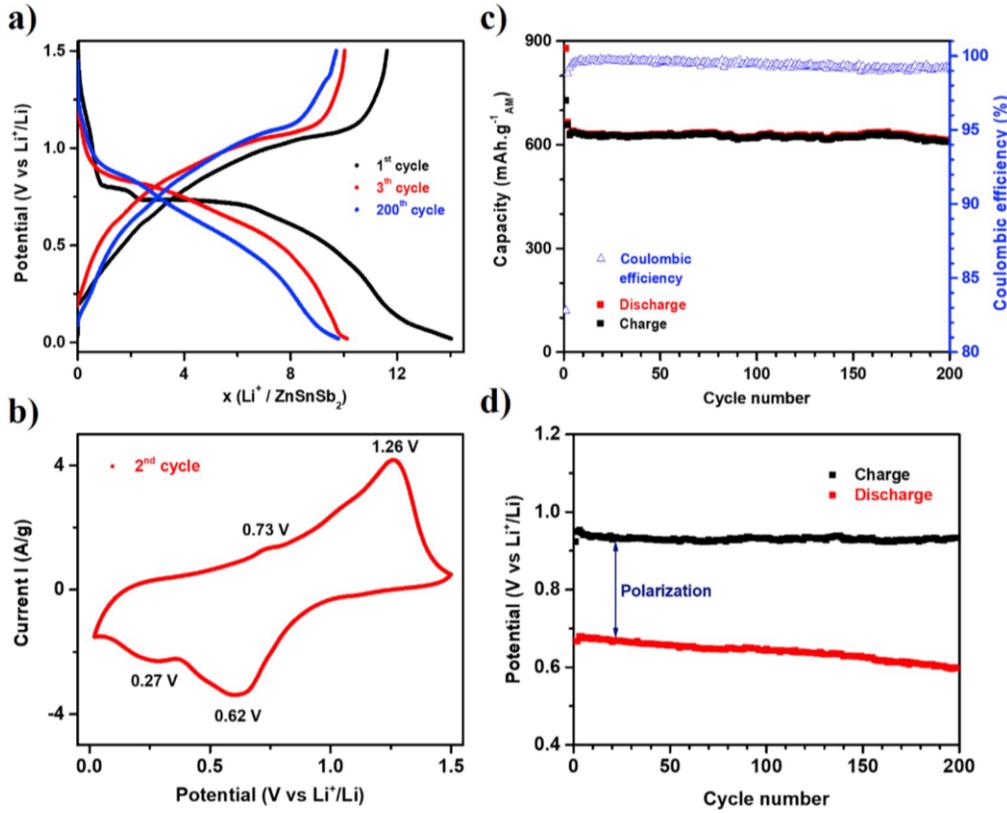


Fig. 2. Galvanostatic profile a) and cyclic voltammetry b) of ZnSnSb_2 cycled between 0.02 and 1.5 V vs Li^+/Li . Specific capacity and coulombic efficiency c), average discharge/charge potentials d) as function of cycle number.

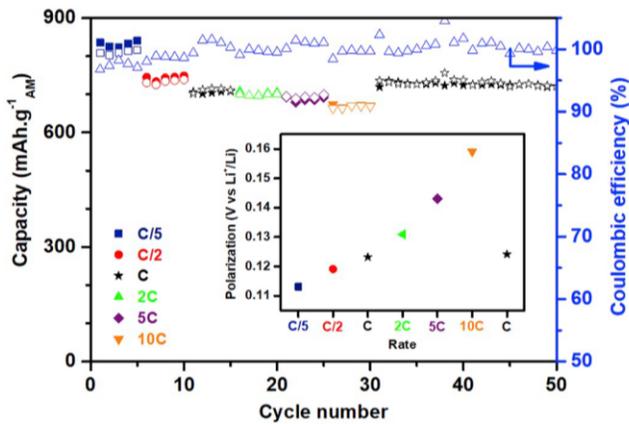


Fig. 3. Rate capability and polarization (inset) of ZnSnSb_2 cycled at various current from C/5 to 10C between 0.02 and 1.5 V vs Li^+/Li at room temperature. (Filled: discharge; empty: charge).

ZnSnSb_2 to get some information about the electrochemical reaction mechanism. Black and blue lines correspond to the XRD patterns collected during the first discharge and charge, respectively (right part of Fig. 4). The associated galvanostatic profile is shown on the left and the corresponding derivative curve is given in Fig. SI. 4. The XRD of the electrode at the OCV state revealed the well-defined crystalline peaks of ZnSnSb_2 at 24.5° and 40.5° which correspond to (112) and (204) of the tetragonal space group ((111) and (002) for the blende structure). The small impurities of SnSb appear at 29.1° and 41.8° . In order to get deeper information on the phase changes chronology, the Bragg peak

areas evolution of each crystalline phase is reported as a function of time during the first discharge in Fig. SI. 5.

First discharge. At the beginning of the lithium insertion reaction, ZnSnSb_2 Bragg peaks intensities remain constant suggesting that first lithium are consumed to form the solid electrolyte interphase (SEI), in agreement with literature reports [33,39]. Afterwards, SnSb impurities peaks progressively disappear from 0.81 V to 0.76 V and broad peaks appear at $23.5^\circ/26.7^\circ/38.6^\circ$ and $30.6^\circ/32^\circ/43.8^\circ/44.9^\circ$ corresponding to the cubic Li_3Sb phase (c- Li_3Sb) and $\beta\text{-Sn}$, respectively. The c- Li_3Sb refined structure cell indicates an Fm3m space group with lattice parameters $a = 6.574(3) \text{ \AA}$, close to the reported crystallographic data [40]. At 0.75 V SnSb is fully consumed and $\beta\text{-Sn}$ diffraction peaks intensity stopped growing. Around the same potential, ZnSnSb_2 material starts to react with lithium and its Bragg peaks intensity gradually decreases until their total extinction at 0.66 V. Simultaneously c- Li_3Sb continues growing, while $\beta\text{-Sn}$ does not increase any more. During the last part of the first discharge, $\beta\text{-Sn}$ is fully consumed and only the crystalline Li_3Sb continues growing until 0.50 V and then stays constant until 0 V.

As ZnSnSb_2 disappeared at 0.66 V and Li_3Sb continues to grow until 0.50 V, without any other new Bragg peaks appearance, suggesting that amorphous phase containing Sb is formed. In the lithiation of tin based electrode materials, the formed Li_xSn alloys are usually amorphous, and among them Li_7Sn_2 was the most common phase identified at the end of the discharge, in particular by Mössbauer spectroscopy [41,42]. On the other hand, Zn is also able to electrochemically form LiZn [43,44]. Nonetheless, the *operando* XRD does not allow to detect any Li_3Sn or Li_7Zn phases, likely due to the amorphous/nanoscale nature of the particles, rendering the analysis difficult.

First charge. More interesting and surprising is the following charge of ZnSnSb_2 . Initially, no change on the XRD patterns was observed

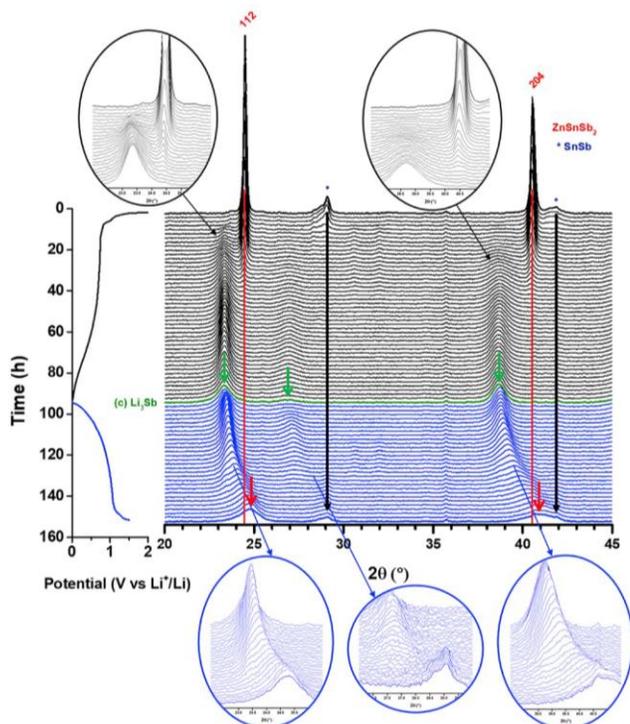


Fig. 4. Operando XRD patterns collected during the first cycle of ZnSnSb_2 cycled between 0.02 and 1.5 V vs Li^+/Li at a C/5 rate at room temperature. Black and blue lines correspond to the first discharge and charge respectively. The green diffractogram represents the end of the discharge. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

during the delithiation processes suggesting that the amorphous tin and zinc lithiated phases formed at the end of discharge are firstly lithiated on charge. From 0.72 V to the end of charge, the $c\text{-Li}_3\text{Sb}$ peaks at 23.5° and 38.6° shift toward higher 2θ angles and go back to Bragg positions close to those of the ZnSnSb_2 , while the one at 26.7° gradually disappears. Unlike the two-phase process identified in the first discharge, in charge this 2θ shift of the Li_3Sb peaks indicates that a solid solution mechanism takes place during the delithiation. This solid solution is correlated with a decrease of lattice parameters of the fcc Li_3Sb phase. The two main broad Bragg peaks at the end of charge present the same angles than those of the pristine ZnSnSb_2 material (Fig. SI. 6). It is interesting to note that the fcc structure of ZnSnSb_2 presents a cubic lattice parameter ($a = 6.281(1) \text{ \AA}$) close to that of Li_3Sb ($a = 6.559 \text{ \AA}$) [30,40]. Thus, it is suggested that the solid solution can be related to a progressive displacement reaction where Li are substituted in Li_3Sb by Sn and Zn atoms available from the delithiation of LiZn and Li_7Sn_2 [45]. Note that the extremely broad peaks at the end of charge are likely due to the electrochemical grinding leading to amorphous/nanosized particles.

Finally, the ZnSnSb_2 electrochemical mechanism in Li-ion batteries is proposed Fig. 5. As a biphasic reaction takes place during the first lithiation process, it can be suggested that the pristine material crystallizes in a tetragonal structure. Indeed if the pristine material crystallized in cubic structure, a solid solution (like in charge) should be expected. During the charge, a displacement mechanism occurs, suggesting that the lithium from Li_3Sb structure is progressively exchanged by Zn and Sn atoms to form the cubic ZnSnSb_2 in a *quasi-topotactic* reaction. Indeed, this singular solid solution/displacement de/lithiation mechanism could induce less volume change during cycling leading to high capacity retention and explain the high tolerance of the electrode material for high current density.

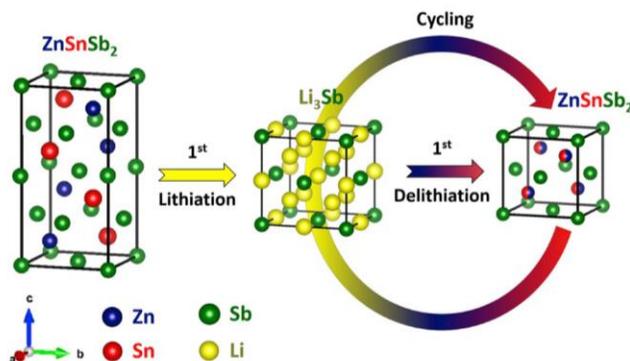


Fig. 5. Electrochemical mechanism proposed for ZnSnSb_2 anode in Li-ion batteries.

It is noticeable that at the end of charge, the 29.1° and 41.8° peaks evidence the crystallization of SnSb and the good reversibility of its lithiation as previously reported in the literature [46].

4. Conclusion

This first study on ZnSnSb_2 negative electrode reports a singular reaction mechanism leading to high energy density and long lifespan for Li-ion batteries. Unlike all others ternary alloys containing Sn and Sb metals proposed as electrode material for LIB, ZnSnSb_2 is composed by three active elements inducing a higher theoretical gravimetric capacity ($C_{\text{theo}} = 658 \text{ mAh/g}$). However, as the material grows only in a tin flux solution via a peritectic reaction which generates systematically tiny impurities, some optimization is required.

The electrochemical performance of the material synthesized at high temperature is very promising. Indeed, electrode material shows a capacity retention of 615 mAh/g after 200 cycles at a current density of 0.25 A/g with 99.3% of coulombic efficiency. This result was not expected for a bulk micrometric material without any morphology optimization. Regarding the C-rate capability, ZnSnSb_2 electrode exhibits a better lithiation/delithiation ability at high current density (10C) compared to TiSnSb or NbSnSb [19,35]. This can be explained by the electrical conductivity of zinc which is higher than those of titanium or niobium and/or the particular mechanism.

In fact, *operando* XRD measurement allowed highlighting two different lithiation/delithiation mechanisms during cycling. A biphasic reaction occurs during the first discharge while a solid solution/displacement reaction takes place during the following charge. This *quasi-topotactic* displacement reaction is facilitated by the crystallographic structures similarity of ZnSnSb_2 and Li_3Sb phases, and is obviously favorable to the high lithiation/delithiation processes reversibility inducing probably less degradation caused by volume change during cycling. Complementary characterizations, based on specific synchrotron radiation, will be needed to fully identify the electrochemical mechanism with the formation of supposed LiZn and Li_7Sn_2 phases.

Conflicts of interest

There are no conflicts of interest to declare.

Acknowledgments

This research was performed in the framework of "Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie" (RS2E) and the ANR program no. ANR-10-LABX-76-01. Authors thank Total S.A. and ADEME for the financial support of G. Coquil's PhD Thesis and also for the fruitful debates. Didier Cot from Institut Européen des Membranes (IEM) is also acknowledged for SEM pictures. Thanks to my colleges Aude Roland

Chapitre 2 : Les électrodes négatives de composition MSnSb pour les batteries Li-ion

and Vincent Gabaudan for the helpful discussion and their encouragements.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227165>.

References

- [1] M. Armand, J.-M. Tarascon, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 (2001) 359–367, <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- [2] J.B. Goodenough, K.S. Park, The Li-ion rechargeable battery: a perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1167–1176, <https://doi.org/10.1021/ja3091438>.
- [3] H. Ying, W.-Q. Han, Metallic Sn-based anode materials: application in high-performance lithium-ion and sodium-ion batteries, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1700298, <https://doi.org/10.1002/adv.201700298>.
- [4] J. He, Y. Wei, T. Zhai, H. Li, Antimony-based materials as promising anodes for rechargeable lithium-ion and sodium-ion batteries, *Mater. Chem. Front.* 2 (2018) 437–455, <https://doi.org/10.1039/C7QM00480J>.
- [5] A. Mukhopadhyay, B.W. Sheldon, Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries, *Prog. Mater. Sci.* 63 (2014) 58–116, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.02.001>.
- [6] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia, Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources* 257 (2014) 421–443, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>.
- [7] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacín, Beyond intercalation-based Li-ion batteries: the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions, *Adv. Mater.* 22 (2010) E170–E192, <https://doi.org/10.1002/adma.201000717>.
- [8] J. Xu, H. Wu, F. Wang, Y. Xia, G. Zheng, Zn4Sb3Nanotubes as lithium ion battery anodes with high capacity and cycling stability, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 286–289, <https://doi.org/10.1002/aenm.201200564>.
- [9] G. Schmuelling, N. Oehl, O. Fromm, M. Knipper, J. Kolny-Olesiak, T. Plaggenborg, J. Parisi, M. Winter, T. Placke, Synthesis and electrochemical characterization of nano-sized Ag4Sn particles as anode material for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 196 (2016) 597–602, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.019>.
- [10] S. Fan, L.Y. Lim, Y.Y. Tay, S.S. Pramana, X. Rui, M.K. Samani, Q. Yan, K. Tay, M. F. Toney, H.H. Hng, Rapid fabrication of a novel Sn–Ge alloy: structure–property relationship and its enhanced lithium storage properties, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 14577–14585, <https://doi.org/10.1039/c3ta13315j>.
- [11] S. Wang, M. He, M. Walter, F. Krumeich, K.V. Kravchik, M.V. Kovalenko, Monodisperse CoSn2 and FeSn2 nanocrystals as high-performance anode materials for lithium-ion batteries, *Nanoscale* 10 (2018) 6827–6831, <https://doi.org/10.1039/C7NR08261D>.
- [12] J. Liu, Y. Wen, P.A. van Aken, J. Maier, Y. Yu, Facile synthesis of highly porous Ni–Sn intermetallic microcages with excellent electrochemical performance for lithium and sodium storage, *Nano Lett.* 14 (2014) 6387–6392, <https://doi.org/10.1021/nl5028606>.
- [13] J. Chen, L. Yang, S. Fang, Z. Zhang, S.I. Hirano, Facile fabrication of graphene/Cu6Sn5 nanocomposite as the high performance anode material for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta* 105 (2013) 629–634, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.052>.
- [14] P. Antitomaso, B. Fraisse, M.T. Sougrati, F. Morato-Lallemand, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, P. Girard, L. Monconduit, Ultra-fast dry microwave preparation of SnSb used as negative electrode material for Li-ion batteries, *J. Power Sources* 325 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.010>.
- [15] M. He, K. Kravchik, M. Walter, M.V. Kovalenko, Monodisperse antimony nanocrystals for high-rate li-ion and na-ion battery anodes: nano versus bulk, *Nano Lett.* 14 (2014) 1255–1262, <https://doi.org/10.1021/nl404165c>.
- [16] Q. Ru, X. Chen, J. Li, L. Guo, S. Hu, The lamella SnSbCux/MCMB/carbon composite as high stability and durable anodes for lithium ion battery, *Electrochim. Acta* 193 (2016) 180–190, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.029>.
- [17] F.S. Ke, L. Huang, B.C. Solomon, G.Z. Wei, L.J. Xue, B. Zhang, J.T. Li, X.D. Zhou, S. G. Sun, Three-dimensional nanoarchitecture of Sn-Sb-Co alloy as an anode of lithium-ion batteries with excellent lithium storage performance, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17511–17517, <https://doi.org/10.1039/c2jm32162a>.
- [18] C. Marino, M.T. Sougrati, B. Gerke, R. Pöttgen, H. Huo, M. Ménétrier, C.P. Grey, L. Monconduit, Role of structure and interfaces in the performance of TiSnSb as an electrode for Li-ion batteries, *Chem. Mater.* 24 (2012), <https://doi.org/10.1021/cm303086j>.
- [19] G. Coquil, M.T. Sougrati, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, P.F. Girard, L. Monconduit, On the high cycling stability of NbSnSb in Li-ion batteries at high temperature, *Electrochim. Acta* 281 (2018) 619–623, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.172>.
- [20] M. Fehse, A. Darwiche, M.T. Sougrati, E.M. Kelder, A. V Chadwick, M. Alfreddsson, L. Monconduit, L. Stievano, In-depth analysis of the conversion mechanism of TiSnSb vs Li by operando triple-edge X-ray absorption spectroscopy: a chemometric approach, *Chem. Mater.* 29 (2017) 10446–10454, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04088>.
- [21] P. Zhang, Y. Wang, J. Wang, D. Zhang, X. Ren, Q. Yuan, Influence of reduced graphene oxide on the morphology and electrochemical performance of SnSbAg0.1 composite materials, *Electrochim. Acta* 137 (2014) 121–130, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.165>.
- [22] L. Liu, P. Zhang, Y. Li, X. Ren, L. Deng, Three-dimensional nanoarchitecture SnSbZn-C composite nanofibers as anode materials for lithium-ion batteries, *RSC Adv.* 6 (2016) 52746–52753, <https://doi.org/10.1039/c6ra09661a>.
- [23] B. Farbod, K. Cui, W.P. Kalisvaart, M. Kupsta, B. Zahiri, A. Kohandehghan, E. M. Lotfabad, Z. Li, E.J. Lubner, D. Mitlin, Anodes for sodium ion batteries based on tin-germanium-Antimony alloys, *ACS Nano* 8 (2014) 4415–4429, <https://doi.org/10.1021/nn4063598>.
- [24] H. Xie, W.P. Kalisvaart, B.C. Olsen, E.J. Lubner, D. Mitlin, J.M. Buriak, Sn-Bi-Sb alloys as anode materials for sodium ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 9661–9670, <https://doi.org/10.1039/c7ta01443k>.
- [25] A.M. Shakra, H.E. Atyia, M. Fadel, Single oscillator parameters and optical properties for ZnSnSb2 chalcopyrite in thin film form, *J. Alloy. Comp.* 763 (2018) 983–989, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.290>.
- [26] S. Mishra, B. Ganguli, Effect of p–d hybridization, structural distortion and cation electronegativity on electronic properties of ZnSnX2 (X = P, As, Sb) chalcopyrite semiconductors, *J. Solid State Chem.* 200 (2013) 279–286, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.01.007>.
- [27] A. Nomura, S. Choi, M. Ishimaru, A. Kosuga, T. Chasapis, S. Ohno, G.J. Snyder, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, K. Kurosaki, Chalcopyrite ZnSnSb 2: a promising thermoelectric material, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 43682–43690, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16717>.
- [28] J.B. Leriche, S. Hamelet, J. Shu, M. Morcrette, C. Masquelier, G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, S. Belin, E. Elkaim, F. Baudelet, An Electrochemical Cell for Operando Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation Be, 2010, pp. 606–610, <https://doi.org/10.1149/1.3355977>.
- [29] A.S. Borshevskii, N.A. Goryunova, F.P. Kesamanly, D.N. Nasledov, Semiconducting ABC2 compounds, *Phys. Status Solidi* 21 (1967) 9–55, <https://doi.org/10.1007/BF02751503>.
- [30] W. Scott, Preparation and some properties of ZnSnSb2, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 5165–5166, <https://doi.org/10.1063/1.1662110>.
- [31] A. Tengå, F. Javier García-García, A.S. Mikhaylushkin, B. Espinosa-Arronte, M. Andersson, U. Häussermann, Sphalerite - chalcopyrite polymorphism in semimetallic ZnSnSb, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6080–6085, <https://doi.org/10.1021/cm0516053>.
- [32] W. Sturhahn, A. Chumakov, Lamb-Mössbauer factor and second-order Doppler shift from inelastic nuclear resonant absorption, *Hyperfine Interact.* 123 (1999) 809–824, <https://doi.org/10.1023/A:1017060931911>.
- [33] E. Peled, S. Menkin, Review—sei: past, present and future, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1703–A1719, <https://doi.org/10.1149/2.1441707jes>.
- [34] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, Y. Qi, Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries, *Npj Comput. Mater.* 4 (2018) 15, <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0064-0>.
- [35] H.A. Wilhelm, C. Marino, A. Darwiche, P. Soudan, M. Morcrette, L. Monconduit, B. Lestriez, Engineering study on TiSnSb-based composite negative electrode for Li-ion batteries, *J. Power Sources* 274 (2015) 496–505, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.051>.
- [36] X. Xia, K. Fu, L. Xue, S. Zhang, S. Li, T. Tucker, X. Zhang, A simple method to encapsulate SnSb nanoparticles into hollow carbon nanofibers with superior lithium-ion storage capability, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 13807, <https://doi.org/10.1039/c3ta12921g>.
- [37] L. Fan, Y. Liu, A.G. Tamirat, Y. Wang, Y. Xia, Synthesis of ZnSb@C microflower composites and their enhanced electrochemical performance for lithium-ion and sodium-ion batteries, *New J. Chem.* 41 (2017) 13060–13066, <https://doi.org/10.1039/c7nj02668d>.
- [38] L. Madec, G. Gachot, G. Coquil, H. Martinez, L. Monconduit, Toward efficient Li-ion cells at high temperatures: example of TiSnSb material, *J. Power Sources* 391 (2018) 51–58, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.068>.
- [39] P.B. Balbuena, Y. Wang, Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase, 2004, <https://doi.org/10.1142/p291>.
- [40] G. Brauer, E. Zintl, Konstitution von Phosphiden, Arseniden, Antimoniden und Wismutiden des Lithiums, Natriums und Kaliums, *Z. Phys. Chem.* 37B (2017), <https://doi.org/10.1515/zpch-1937-0125>.
- [41] F. Robert, P.E. Lippens, J. Olivier-fourcade, J. Jumas, F. Gillot, Mössbauer spectra as a “fingerprint” in tin–lithium compounds: applications to Li-ion batteries, *J. Solid State Chem.* c (2007) 339–348, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.10.026>.
- [42] M. Chamas, M. Sougrati, C. Reibel, P. Lippens, Quantitative analysis of the initial restructuring step of nanostructured FeSn2-based anodes for Li-ion batteries, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2410–2420, <https://doi.org/10.1021/cm400253a>.
- [43] X.B. Zhao, G.S. Cao, A study of Zn4Sb3 as a negative electrode for secondary lithium cells, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 891–896.
- [44] C.M. Park, H.J. Sohn, Quasi-intercalation and facile amorphization in layered ZnSb for Li-ion batteries, *Adv. Mater.* 22 (2010) 47–52, <https://doi.org/10.1002/adma.200901427>.
- [45] B. Mauvernay, M.L. Doublet, L. Monconduit, Redox mechanism in the binary transition metal phosphide Cu3P, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1252–1257, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.055>.
- [46] P. Antitomaso, B. Fraisse, L. Stievano, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, P. Girard, M. T. Sougrati, L. Monconduit, SnSb electrodes for Li-ion batteries: the electrochemical mechanism and capacity fading origins elucidated by using operando techniques, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 6546–6555, <https://doi.org/10.1039/C6TA10138K>.

Conclusion :

ZnSnSb₂ apparaît être un matériau très intéressant comme électrode négative pour les batteries Li-ion. En effet, l'électrode est capable de maintenir une capacité spécifique de 615 mAh.g⁻¹ sur plus de 200 cycles avec une efficacité coulombique de 99,3 % et une densité de courant de 250 mA.g⁻¹ à température ambiante. De plus, les tests en régime variable ont démontré une grande tolérance du matériau lors de l'insertion / extraction de lithium à des densités de courant élevées (630 mA.g⁻¹ / 10C). Finalement, des mesures DRX en *operando*, ont permis de mettre en évidence la formation d'un mécanisme *quasi-topotactique* de déplacement lors de la lithiation / délithiation de ZnSnSb₂.

Ces propriétés électrochimiques remarquables, en concurrence avec celle de TiSnSb et NbSnSb, peuvent-être directement corrélées par l'ajout d'un métal de transition de nature différente. En effet, comme énoncé dans l'introduction le zinc appartient plus précisément à la famille des métaux pauvres. Contrairement à Ti ou Nb, Zn est capable de réagir avec le lithium, ce qui permet d'obtenir une capacité spécifique plus importante. La conductivité électronique du zinc étant supérieure à celles de Ti / Nb, cela permet aussi de faciliter les transferts de charge lors de la décharge / charge de la batterie. De plus, la lithiation / délithiation de ZnSnSb₂ se fait suivant un mécanisme électrochimique particulier, qui provoque certainement des variations de volume moins importantes, limitant la pulvérisation des particules et améliorant la cyclabilité du matériau.

Néanmoins, la [Figure 28](#) (en conclusion) montre une chute rapide de la capacité de ZnSnSb₂ à partir de 300 cycles à température ambiante et une chute continue lors du cyclage à 60 °C. Ainsi, l'électrode ZnSnSb₂ soumise à différentes températures, semble se comporter de façon similaire à TiSnSb.²⁷⁸ Il serait alors intéressant d'étudier et de comparer l'évolution de la SEI de ZnSnSb₂ au cours du cyclage à 25 / 60 °C avec TiSnSb. Bien que, les études précédentes indiquent que la formation de la SEI isole les particules entre elles, et de l'additif carboné, à l'origine de la chute de capacité, cela nécessite d'être éclaircie par des analyses XPS / Auger.

Finalement, il a été montré que la phase ZnSnSb₂ pouvait être obtenue en 180 secondes par simple irradiation sous microondes. Après quelques optimisations de préparation (présence d'impuretés), il serait très intéressant d'étudier l'évolution des performances électrochimiques en fonction de la morphologie de ZnSnSb₂, obtenu soit par synthèse haute température soit par irradiation sous microondes.

6. Conclusion & perspectives

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode négative de composition $M_xSn_ySb_z$ pour les batteries Li-ion. Nous nous sommes focalisés sur l'évaluation des performances électrochimiques de NbSnSb et ZnSnSb₂ à 25 / 60 °C ainsi qu'à la compréhension de leur mécanisme de lithiation / délithiation et à leur vieillissement en cyclage.

De manière générale, cette famille de matériau a démontré des comportements électrochimiques très attrayants et prometteurs, comparables à la littérature. La pulvérisation de l'électrode qui induit la mort de la batterie est, la plupart du temps, le principal problème de ces matériaux de conversion. Néanmoins, ce phénomène semble être fortement atténué dans ces systèmes. Les pertes de capacités observées pour ces matériaux ont pu être associées à une forte dégradation de l'électrolyte à la surface de l'électrode provoquant à terme l'isolement des particules de matière active.

L'analyse du mécanisme électrochimique de ces deux matériaux, a permis de mettre en évidence des chemins réactionnels très différents. En effet, dans le cas de NbSnSb (et TiSnSb), les phases Li₃Sb, Li₇Sn₂ et des nanoparticules de métal sont produits au cours de la décharge *via* des réactions biphasiques successives. Lors de la charge le mécanisme inverse est observé et un environnement similaire à la structure initiale est retrouvé. Dans le cas de ZnSnSb₂, une réaction *quasi-topotactique* de déplacement est observée durant la lithiation / délithiation du matériau. Les phases Li₃Sb, Li₇Sn₂ et LiZn sont générées mais le « squelette » du matériau est conservé pendant la réaction.

On constate sur la [Figure 28](#), une rétention de capacité différente en fonction de la température de cyclage et du matériau. Certains de ces matériaux sont des composés définis comme TiSnSb, NbSnSb et ZnSnSb₂ et d'autres sont des solutions solides telles que Cu₂Sn_{1,67}Sb_{0,23}, ZrSn_{1,2}Sb_{0,8} et ZrSn_{0,4}Sb_{1,6}. Il est complexe d'identifier la cause de ces différences de comportement électrochimique en température, qui peuvent être multiples et variables, mais il semblerait que l'évolution des performances ne soit pas influencée par le type / la nature du matériau mais plutôt par la quantité d'étain présent. En effet, lorsque le ratio atomique $\frac{Sn}{M_xSn_ySb_z}$ est inférieur à 0,4

(TiSnSb, NbSnSb, ZnSnSb₂ et ZrSn_{0,4}Sb_{1,6}), la rétention de capacité est améliorée lors du cyclage en température. Le phénomène inverse est alors constaté lorsque ce ratio est supérieur ou égal à 0,4 (Cu₂Sn_{1,67}Sb_{0,23} et ZrSn_{1,2}Sb_{0,8}). De ce fait, la quantité d'étain présent dans le matériau, a-t-elle réellement une importance sur les performances électrochimiques de l'électrode en température ? En effet, il a été démontré, dans la thèse de P. Antimomaso, une agglomération plus importante des particules d'étain au cours du cyclage de SnSb en température. Ce même phénomène peut aussi se produire dans le cas de Cu₂Sn_{1,67}Sb_{0,23} et ZrSn_{1,2}Sb_{0,8} provoquant alors une chute rapide de la capacité spécifique de l'électrode.

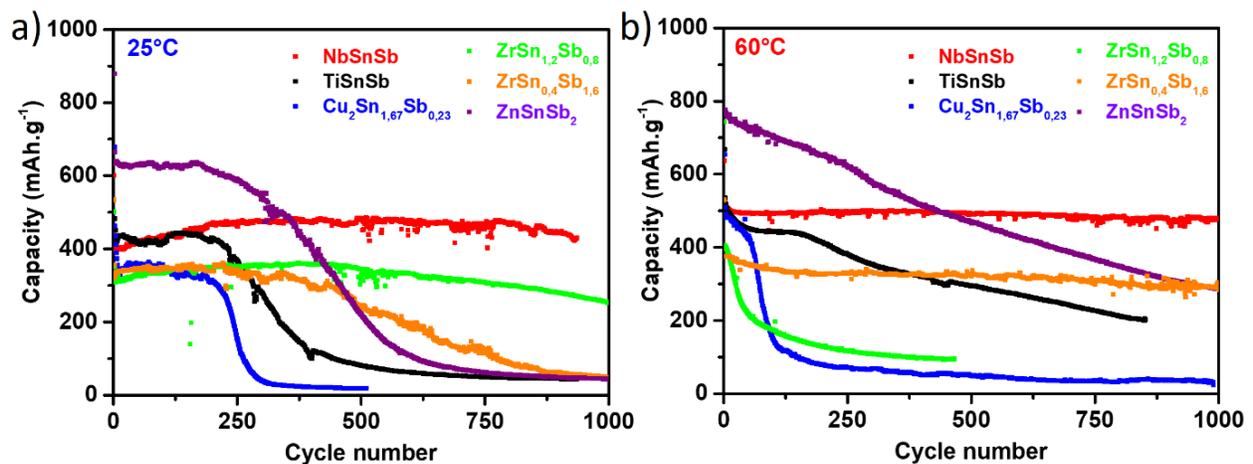


Figure 28 : Capacité spécifique en décharge des électrodes négatives de composition $M_xSn_ySb_z$ vs Li^+/Li en fonction du nombre de cyclage à température ambiante et 60 °C.

Afin d'améliorer les performances électrochimiques des batteries Li-ion, il est crucial d'optimiser un certain nombre de points-clés. Les propriétés d'une batterie sont régies par des synergies (possibles ou pas) entre les différents éléments et leur mise en forme (électrolyte, matériaux, température de cyclage, formulation de l'électrode...), qu'il est important d'avoir à l'esprit, rendant difficile la détermination des paramètres les plus importants.

Chapitre 3

Électrolytes polymères à base de carbonate cyclique pour les accumulateurs au lithium

1. Introduction	117
2. Synthèse des gels polymères réticulés	123
3. Caractérisation et propriétés physico-chimiques des polymères	126
1. Suivi de la réticulation par spectroscopie infrarouge	126
2. Homogénéité des échantillons par microscopie optique	128
3. Stabilité thermique des membranes par analyse thermogravimétrique	129
4. La conductivité ionique des électrolytes polymères	131
4. Stabilité électrochimique des électrolytes gélifiés	133
1. Le dépôt et la dissolution du lithium	133
2. La tenue en cyclage	135
3. Investigation de la réactivité des électrolytes polymères	137
1. Étude structurale des électrolytes polymères	137
2. Suivi d'une interface améliorée par spectroscopie d'impédance <i>in situ</i>	139
3. Évaluation de la morphologie et des interphases des membranes	141
4. Réversibilité du mécanisme de lithiation / delithiation	142

5. Vers une interprétation du phénomène de défaillance des membranes	144
1. Électrolyte gélifié sans agent réticulant	144
2. Élaboration des électrolytes polymères tout solide.....	146
1. Synthèse et caractérisation du PGCM	146
2. Préparation des électrolytes polymères tout solide	150
3. Propriétés physico-chimiques des électrolytes solides	151
3. Électrolytes gélifiés réticulés pour les accumulateurs au sodium	157
1. Élaboration des membranes	157
2. Évaluation des propriétés électrochimiques	158
6. Conclusion & perspectives.....	163

1. Introduction

Ce troisième chapitre est dédié à l'étude de gels polymères réticulés composés de polycarbonates cycliques pour les accumulateurs au lithium.

Ces travaux s'inscrivent dans la continuité de l'étude menée sur les matériaux d'électrodes négatives capables de fonctionner à haute température. Comme expliqué dans le **chapitre 1**, l'ouverture des cellules contenant des électrodes de TiSnSb cyclées à 60 °C durant plus de 3000 décharges / charges, a révélé un aspect visqueux de l'électrolyte. Un gel polymère initié par la dégradation des alkyles carbonates se serait produit en température durant le fonctionnement de la batterie, créant alors un réseau polymère connecté gélifié. Cette situation nous a alors incités à explorer l'utilisation de ces électrodes négatives avec un électrolyte polymère riche en carbonates. Ainsi, nous nous sommes intéressés à la possibilité de remplacer l'électrolyte liquide en électrolyte polymère gélifié obtenu par la réticulation de chaînes de polycarbonates.

Par manque d'expertise du laboratoire **AIME** (Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Énergie) dans le domaine des électrolytes polymères, nous nous sommes rapprochés du laboratoire **IAM** (Ingénierie et Architectures Macromoléculaires) et plus particulièrement du Dr. Vincent Lapinte.

Le développement d'électrolytes polymères à base de polycarbonate intéresse beaucoup la communauté universitaire et industrielle. En effet, leur caractère amorphe et leur constante diélectrique élevée confèrent à cette classe d'électrolytes polymères d'excellentes propriétés comme une conductivité ionique et une stabilité thermique / électrochimique accrues.^{67,70}

Quatre types d'électrolytes polymères à base de polycarbonates aliphatiques sont majoritairement décrits dans la littérature. On retrouve des polymères linéaires comme les poly(carbonate d'éthylène)s (PEC), les poly(carbonate de propylène)s (PPC) et les poly(carbonate de triméthylène)s (PTMC) ainsi que des polymères cycliques comme les poly(carbonate de vinylène)s (PVC).²⁹³

Le groupe du professeur Y. Tominaga, a ardemment exploré le PEC comme alternative aux poly(oxyde d'éthylène)s (POE), obtenu par polymérisation par ouverture de cycle de carbonate d'éthylène (EC). Kimura *et al.* reportent l'étude d'un électrolyte hautement concentré à base de

PEC pour les batteries tout solide Li-ion à température ambiante.²⁹⁴ La membrane de PEC contenant 80 %_{wt} de LiFSI permet d'obtenir une conductivité ionique de $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, un nombre de transport de Li^+ supérieur à 0,5 et une stabilité électrochimique jusqu'à 5 V à température ambiante.²⁹⁴ L'électrolyte polymère, directement déposé sur l'électrode positive de LiFePO_4 , maintient une capacité spécifique de $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ sur 30 cycles à un régime de C/20. Par la suite, ils se sont intéressés à la sphère de solvation et à l'influence du sel de lithium des électrolytes solides concentrés à base de PEC.^{295,296} Ils observent une augmentation de la conductivité ionique du polymère avec la concentration en LiFSI due à une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) du système. L'augmentation de la quantité de sel entraîne un accroissement du volume libre entre les chaînes macromoléculaires facilitant leurs mouvements segmentaires ainsi que la migration des Li^+ . Cela serait dû à i) des interactions intermoléculaires faibles et ii) des interactions intramoléculaires plus faibles entre les C=O et les C-H résultant de l'augmentation de l'interaction ion - dipôle entre C=O et Li^+ .²⁹⁷ Ce phénomène est aussi influencé par la taille de l'anion et par la force d'interaction entre le lithium et son contre ion.²⁹⁸ Ils démontrent également par spectroscopie FT-IR, Raman, RMN et calculs DFT des interactions $\text{C}=\text{O} \cdots \text{Li}^+$ fortes, ainsi que l'agrégation des contre ions lorsque la concentration est élevée, ($> 50 \text{ \%}_{\text{wt}}$) influençant l'organisation des polymères.

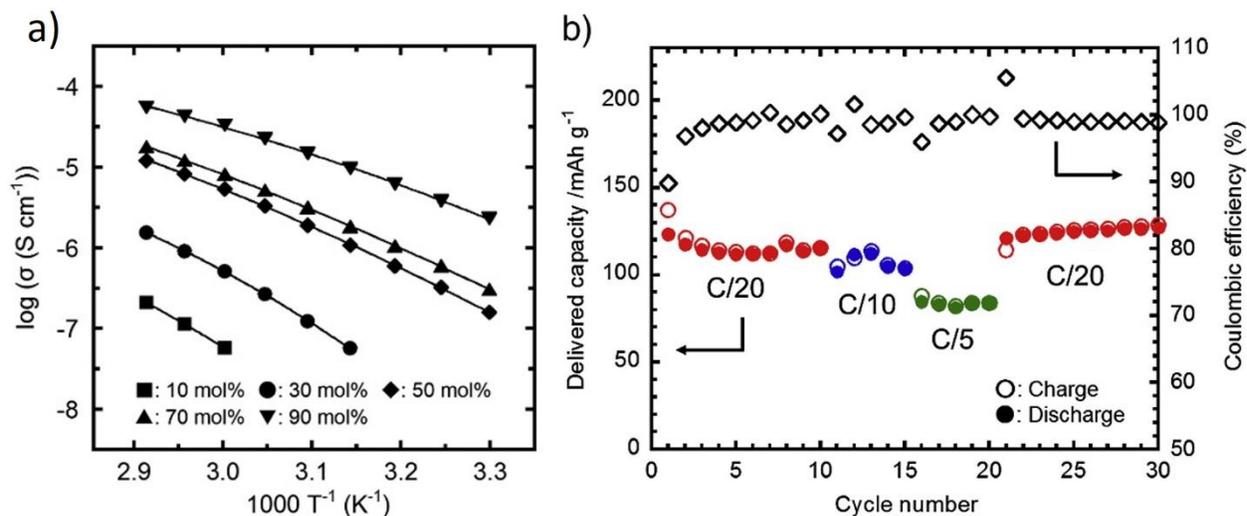


Figure 29 : Évolution de la conduction ionique du PEC en fonction de la concentration en LiFSI a), capacité spécifique de la batterie $\text{Li}/\text{PEC}-80\%_{\text{wt}}\text{LiFSI}/\text{LiFePO}_4$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en fonction du nombre de cycles.^{294,296}

Morioka *et al.* se sont concentrés sur la synthèse de PEC par polymérisation de l'oxyde d'éthylène en présence de CO₂.^{299–301} Ils obtiennent des copolymères statistiques P(EC/EO) contenant des fonctions éther et carbonate. Les ramifications présentes sur le groupement éther jouent alors un rôle crucial sur les propriétés physico-chimiques des électrolytes polymères mais aussi sur leur dépendance avec l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann (VTF). Il semblerait que plus la ramification est volumineuse, plus la T_g est faible, meilleure est la conductivité ionique de l'électrolyte polymère pour de faibles teneurs en sel de lithium. Ainsi en adaptant la longueur des chaînes et la concentration en LiFSI, ils obtiennent une conductivité ionique de $4,8 \cdot 10^{-4}$ mS.cm⁻¹ et un nombre de transport en lithium $t_+ = 0,66$ à 60 °C.³⁰¹ Finalement, Lee *et al.* démontrent le maintien de la capacité spécifique à 270 mAh.g⁻¹ sur 30 cycles d'une batterie Li/V₂O₅ utilisant un électrolyte polymère hybride polymérisé sous irradiation UV.³⁰²

De la même manière, d'autres groupes se sont intéressés au PPC comme alternatives aux électrolytes polymères existants. En 2008, Meng *et al.* ont étudié les propriétés électrochimiques des copolymères POE/PPC pour les accumulateurs au lithium.³⁰³ Étudiant l'influence du ratio POE/PPC, ils constatent une diminution de la T_g des copolymères avec l'augmentation de la quantité de PPC. Ainsi, ils reportent pour le mélange POE/PCC (50/50) avec 10 %_{wt} de LiClO₄, une conductivité ionique de $6,8 \cdot 10^{-5}$ S.cm⁻¹ et une stabilité électrochimique jusqu'à 4,5 V (vs Li⁺/Li) à température ambiante. Par la suite, en réalisant un gel polymère de poly(propylène carbonate maléate) (PPCMA), la conductivité ionique du matériau est augmentée d'un ordre de grandeur et la cellule délivre une capacité spécifique de 115 mAh.g⁻¹ lors de la première décharge de LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O₂ (NMC) à température ambiante.³⁰⁴ Finalement, par terpolymérisation de l'oxyde de propylène (PO) et de l'oxyde d'allyle glycidyle (AGE) en présence de CO₂, un électrolyte polymère tout solide possédant des propriétés électrochimiques intéressantes a été synthétisé.³⁰⁵

Le groupe de Cui s'est aussi beaucoup intéressé au PPC comme électrolyte polymère.^{306–309} Afin d'augmenter les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte, ils proposent d'incorporer le PPC dans une matrice en cellulose. Doté d'une conductivité ionique de $3 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹ à température ambiante, ce matériau permet une excellente rétention de capacité de la batterie LiFePO₄/Li, de 110 mAh.g⁻¹ sur 1000 cycles à un régime de 0,3C.³⁰⁷ Ces bonnes performances sont attribuées à la fabrication d'une cellule flexible, à l'optimisation de l'interface électrode – électrolyte ainsi qu'à

la conception d'une électrode composite utilisant l'électrolyte polymère comme liant.^{307,308} Néanmoins, Li *et al.* ont reporté des surcapacités provenant du cyclage de l'électrode positive LiFePO_4 en lien avec la décomposition de l'électrolyte polymère en PPC.³⁰⁹ En effet, une réaction inverse d'oxydoréduction se produit au cours de la charge à l'interface électrode – électrolyte, dans laquelle le Fe^{3+} (FePO_4) est réduit en Fe^{2+} (LiFePO_4) par le PPC, qui se décompose en formant du CO_2 . Pour empêcher cette réaction, ils proposent de déposer une couche de LiF à la surface de l'électrode positive permettant d'améliorer significativement les performances électrochimiques de la cellule.

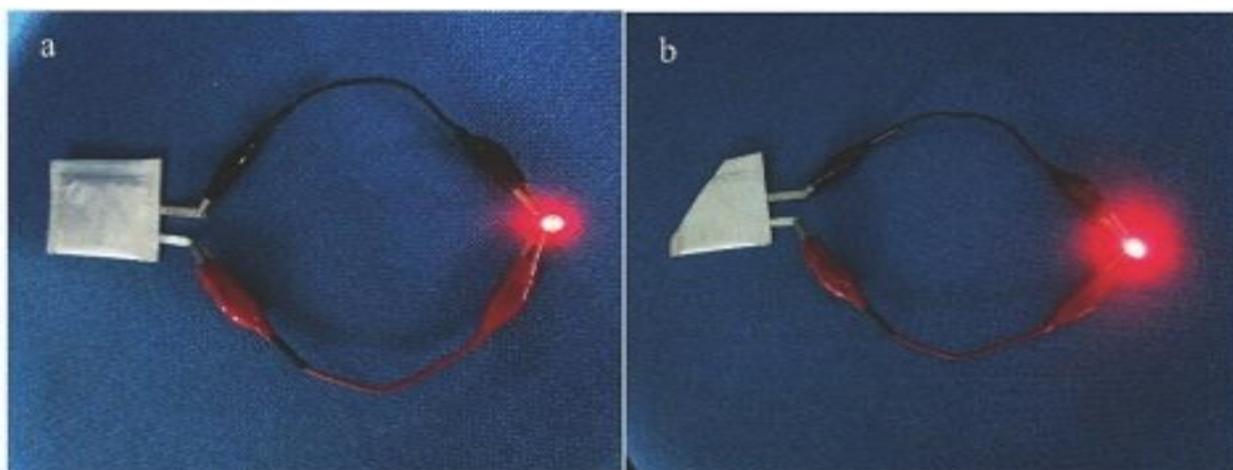


Figure 30 : Clichés de la cellule en fonction avant a) et après b) détérioration.³⁰⁷

L'ajout d'un liquide ionique dans une matrice de polymère est aussi une stratégie très attractive. Zhou *et al.* ont élaboré des électrolytes polymères gélifiés en mélange de PPC avec un sel de lithium et un liquide ionique.³¹⁰ Le matériau $\text{PPC}/\text{LiClO}_4/\text{BMIM}^+\text{BR}_4^-$ permet alors une conductivité ionique de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante et démontre une meilleure stabilité électrochimique que son homologue dépourvu de liquide ionique.

Les poly(carbonate de triméthylène)s (PTMC) constituent la dernière famille de polycarbonates linéaires aliphatiques qui a largement été étudiée. Dans les années 2000, l'équipe de Smith s'est beaucoup intéressée à l'évolution des propriétés physico-chimiques (conductivité ionique, résistance thermique, température de transition vitreuse...) du PTMC en fonction de la quantité de plastifiant utilisée.³¹¹⁻³¹³ Ils obtiennent des conductivités ioniques comprises entre 10^{-7}

et $10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante en fonction du ratio PTMC/LiPF₆ ainsi qu'une stabilité électrochimique étendue jusqu'à 4,5 V.³¹⁴

L'Université de Uppsala en Suède et notamment le professeur Brandell, a aussi énormément travaillé sur l'utilisation du PTMC comme électrolyte polymère. Synthétisé par ouverture de cyclique du 1,3-dioxan-2-one, Sun *et al.* élaborent une cellule LiFePO₄/PTMC₈LiTFSI/Li délivrant une capacité de 150 mAh.g⁻¹ sur 150 cycles à un régime de C/20 à 60 °C.^{315,316} Ces performances sont directement reliées à la conductivité ionique et à la stabilité électrochimique élevée de l'électrolyte polymère ainsi qu'à l'intimité des surfaces de contacts entre les matériaux. Par la suite, ils se sont attaché au développement de PTMC fonctionnalisé pour les micro-batteries 3D tout solides.³¹⁷ De plus, ils ont réalisé des mesures XPS pour caractériser les interfaces entre les électrodes et l'électrolyte.³¹⁸ Ils suggèrent alors la formation d'alkyle et d'alcoolate de lithium sur la surface de l'anode en graphite induit par la décomposition électrochimique et/ou chimique du PTMC/LiTFSI. Le mécanisme de dégradation proposé est reporté sur la Figure 31.

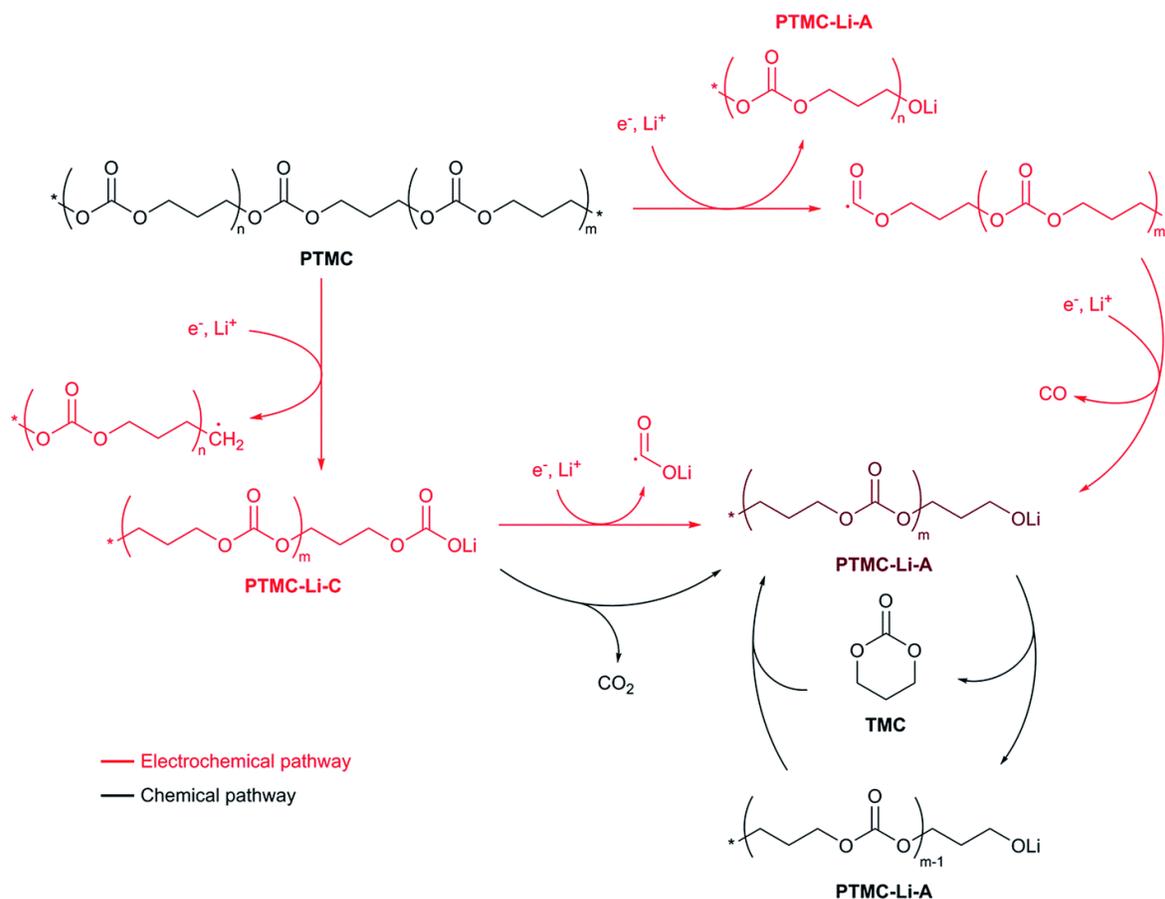


Figure 31 : Mécanisme de dégradation du PTMC proposé.³¹⁸

Poursuivant ces travaux Mindemark *et al.* se sont focalisés sur l'étude de copolymères à base de PTMC. Synthétisés à l'aide de la ϵ -caprolactone^{319,320} ou par la fermeture du cycle du triméthylolpropane,^{321,322} ils se proposent ici d'allier le PTMC à d'autres unités macromoléculaires afin d'accroître la flexibilité des polymères en diminuant leur Tg et en augmentant le volume libre entre les chaînes. Ils reportent alors le copolymère P(TMC-co-CL) (20 :80) contenant 36 %_{wt} de LiTFSI, possédant une conductivité ionique de 4.10^{-5} S.cm⁻¹ à température ambiante, un nombre de transport de Li⁺ égale à 0,62 et qui permet une rétention de capacité de 120 mAh.g⁻¹ sur 30 cycles à un régime de C/50 pour une électrode de LiFePO₄.³¹⁹

Pour terminer, le groupe des poly(carbonate de vinylène) (PVC), inspiré par l'utilisation de l'additif vinylène carbonate (VC), a aussi énormément suscité d'intérêt. En 1998, Wei *et al.* ont été les premiers à décrire la synthèse d'électrolytes polymères obtenus par la polymérisation du VC et qui affichent des conductivités ioniques ainsi que des tenues mécaniques très satisfaisantes.³²³ En élaborant plusieurs homo/copolymères de structures, de tailles et d'encombrement variables, Britz *et al.* déduisent que les conductivités ioniques des matériaux sont insuffisantes en raison de constantes diélectriques trop faibles induites par la présence d'espaceurs non polaires trop longs.³²⁴ Les mêmes observations ont été relevées en étudiant le système P(HEC-co-AEC) :LiTFSI.³²⁵

De nombreuses structures contenant des PVC ont alors été étudiées, mais seules les propriétés physico-chimiques des électrolytes polymères ont été reportées.³²⁶⁻³²⁸ En effet, ces études se sont limitées à l'évaluation de la conductivité ionique en fonction du taux de sel et de la température ainsi qu'à la détermination de la Tg.

Tillmann *et al.* ont reporté la copolymérisation d'un VC et d'un méthacrylate d'éthylène glycol méthyl éther (OEGMA).³²⁹ Le copolymère est ensuite activé par imprégnation dans l'électrolyte liquide LiPF₆ 1M EC :DMC et indique une conductivité ionique de $2,3.10^{-3}$ S.cm⁻¹ à température ambiante. Cette stratégie permet de maintenir la capacité de la cellule complète graphite/NMC à 150 mAh.g⁻¹(NMC) pendant 80 cycles à température ambiante et à un régime de C/10.

Chai *et al.* ont préféré la synthèse *in situ* d'un PVC/difluoro(oxalate) borate de lithium (LiDFOB).³³⁰ L'électrolyte polymère montre une conductivité ionique de $2,23.10^{-5}$ S.cm⁻¹ et un nombre de transport de lithium égal à 0,57 à température ambiante. De plus, testé en demi-pile avec une électrode de LiCoO₂, il offre une capacité spécifique de 120 mAh.g⁻¹ après 150 cycles à 50 °C avec un régime de C/10.

En 2016, lors du démarrage de cette thèse, Goodenough *et al.* ont reporté des performances électrochimiques intéressantes en utilisant un électrolyte polymère gélifié et réticulé à base de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et diméthacrylate de tétraéthylène glycol (nommé ici : TEGMA).³³¹ Un polymère réticulé consiste à créer un réseau tridimensionnel qui permet de relier les chaînes macromoléculaires entre elles grâce à un agent réticulant. Dans l'étude de Goodenough, les différentes chaînes de PMMA sont reliées par le TEGMA permettant la formation du réseau 3D. Un électrolyte liquide est alors confiné à l'intérieur de la matrice au moment de la réticulation. Cette stratégie leur permet d'améliorer considérablement la rétention de capacité d'une cellule complète par rapport à l'utilisation de l'électrolyte liquide seul. Plusieurs autres études ont relayé l'excellence des performances électrochimiques des électrolytes polymères réticulés.^{302,304,332,333}

Inspirés par l'étude de Goodenough *et al.*³³¹ et par les propriétés remarquables des polycarbonates, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'électrolytes polymères gélifiés et réticulés à base de carbonate cyclique pour les accumulateurs au lithium. Nous avons étudié les poly(carbonate cyclique)s à chaînes pendantes qui, de par la structure volumineuse et flexible des groupements cyclocarbonates latéraux, assurent un volume libre entre les chaînes macromoléculaires important facilitant alors la migration et la diffusion du lithium au travers du matériau. Finalement, nous nous sommes intéressés à la forme réticulée du polymère décrit par Tillmann *et al.*³²⁹

2. Synthèse des gels polymères réticulés

La polymérisation et la réticulation de l'électrolyte se font grâce aux fonctions méthacrylates présentes sur le monomère méthacrylate de carbonate de glycérol (GCM) et l'agent réticulant diméthacrylate de tétraéthylène glycol (nommé ici « POE » en raison de son motif répétitif) (Figure 32). Après décomposition de l'amorceur, azobisisobutyronitrile (AIBN), sous forme de radicaux libres (phase d'amorçage), des chaînes polymères croissent lors de la phase de propagation par additions successives et statistiques de motifs GCM et POE. Le mécanisme général de la polymérisation radicalaire est détaillé en Annexe 6. Grâce à ce processus de polymérisation, simple et efficace, il est possible de créer un réseau où les chaînes de PGCM sont réticulées entre elles

grâce au POE qui possède 2 fonctions méthacrylates à ses extrémités. Ainsi, l'électrolyte liquide est piégé au sein du réseau lors de la réticulation, évitant ainsi une mauvaise répartition de celui-ci dans la matrice. De plus, il est important que la polymérisation se fasse sous atmosphère d'argon car les radicaux réagissent facilement avec le dioxygène inhibant alors la polymérisation.

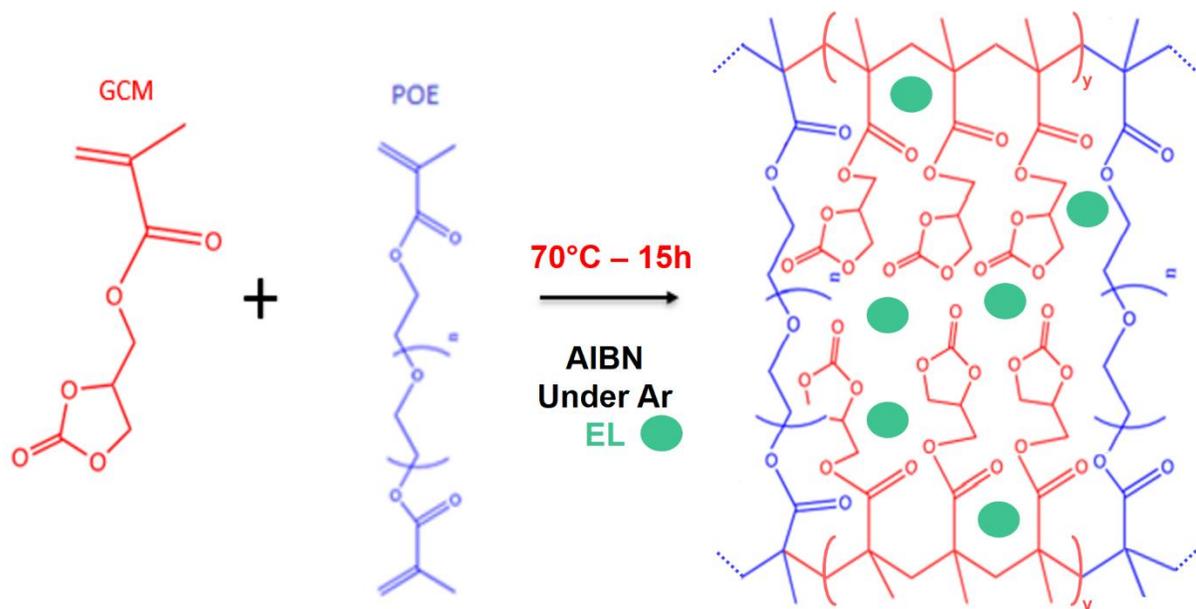


Figure 32 : Schéma de la réticulation du GCM par le POE en présence d'électrolyte liquide (EL).

L'électrolyte polymère réticulé a été synthétisé en une seule étape par voie radicalaire après addition du GCM, de l'agent réticulant POE, de l'amorceur AIBN et l'électrolyte liquide (EL) (LiPF_6 1M dans EC : PC : 3DMC + 5 % FEC + 1 % VC) dans un flacon en verre et mélangé pendant 30 minutes en boîte à gants. La solution d'apparence liquide est ensuite prélevée à l'aide d'une micropipette et déposée dans une boîte de Pétri en verre. L'ensemble est fermé, sous atmosphère inerte d'argon, dans un réacteur en verre hermétique et placé dans une étuve (à l'extérieur de la boîte à gants) à 70 °C durant 15h. Une fois la réticulation terminée, le réacteur est stocké en boîte à gants et l'électrolyte polymère gélifié peut être manipulé (Figure 33). L'épaisseur des membranes varie de 200 à 500 μm en fonction de la quantité de solution déposée. Les informations relatives aux produits utilisés sont disponibles en [annexe](#).

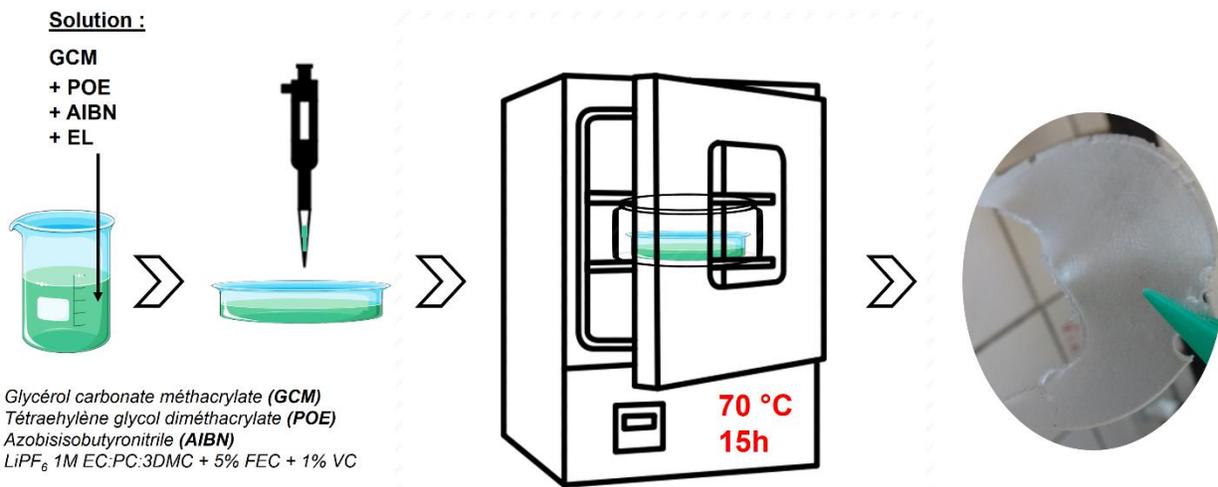


Figure 33 : Protocole de synthèse des électrolytes polymères gélifiés.

Différents électrolytes polymères gélifiés présentant des taux d'agent réticulant (POE) et de quantités d'électrolyte liquide variables ont été étudiés. La quantité d'AIBN est, quant à elle, fixée à 1 % molaire par rapport à la quantité de GCM. Des taux de réticulant de 1 et 5 % molaire (de POE par rapport au GCM) ont été utilisés. L'électrolyte liquide a été ajouté de façon à ce que 20, 40, 60 ou 80 % molaire de LiPF₆ (par rapport au GCM) soient présents dans la matrice. Ainsi, 8 compositions ont été synthétisées et sont nommées en fonction de la quantité molaire de POE et de sel de LiPF₆ contenus dans l'électrolyte gélifié. Un exemple de calcul est reporté en [annexe](#). Le [Tableau 5](#) résume les proportions molaires et massiques présentement initialement dans les électrolytes polymères.

Tableau 5 : Proportions molaires et massiques contenues initialement dans les électrolytes polymères.

	% Molaire	% Massique
$\frac{AIBN}{GCM}$	1	0,9
$\frac{POE}{GCM}$	1 / 5	2 / 9
$\frac{LiPF_6}{GCM}$	20 / 40 / 60 / 80	16 / 33 / 49 / 65
$\frac{GCM}{Liquide}$	-	73 / 36 / 24 / 18

Ici, à l'inverse de Tillmann *et al.* les électrolytes polymères sont obtenus en une seule étape : synthèse « *one-pot* ». ³²⁹ Leur élaboration est beaucoup plus délicate et complexe car les membranes ne peuvent pas être purifiées (rinçage, lavage...) afin d'éliminer d'éventuelles impuretés pouvant impacter leurs propriétés physico-chimiques.

3. Caractérisation et propriétés physico-chimiques des polymères

1. Suivi de la réticulation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie FT-IR est une technique de choix pour suivre la polymérisation ou la réticulation d'électrolytes. Ici, elle permet de suivre la disparition des fonctions méthacrylate lors de la polymérisation / réticulation. La [Figure 34](#) reporte les spectres infrarouges des différents précurseurs (GCM, POE et EL) avant polymérisation ainsi que l'ensemble des électrolytes gélifiés. Une membrane de GCM réticulée par 5 % de POE (sans électrolyte liquide) a aussi été synthétisée pour permettre une meilleure identification des bandes relatives à l'électrolyte liquide.

Le GCM et le POE possèdent plusieurs bandes de vibrations caractéristiques ([Figure 34.a](#)) : l'élongation du C=C de la fonction méthacrylate à 1635 cm^{-1} , l'élongation du C=O de la fonction ester à 1725 cm^{-1} , et à 1790 cm^{-1} l'élongation du C=O provenant de la fonction carbonate cyclique, cette dernière étant seulement présente dans le GCM. ³³⁴ Une bande diffuse est visible entre 1710 et 1815 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation des fonctions carbonates (linéaires et cycliques) présentes dans l'électrolyte liquide (EL). De plus, l'élongation de la bande O-C-O à 1275 cm^{-1} ainsi que le mode de vibration de l'anion PF_6^- correspondant à une élongation de la liaison P-F à 840 cm^{-1} sont aussi observées. ^{335,336} L'attribution de l'ensemble des bandes de vibration de l'électrolyte liquide est visible en [Annexe 7](#).

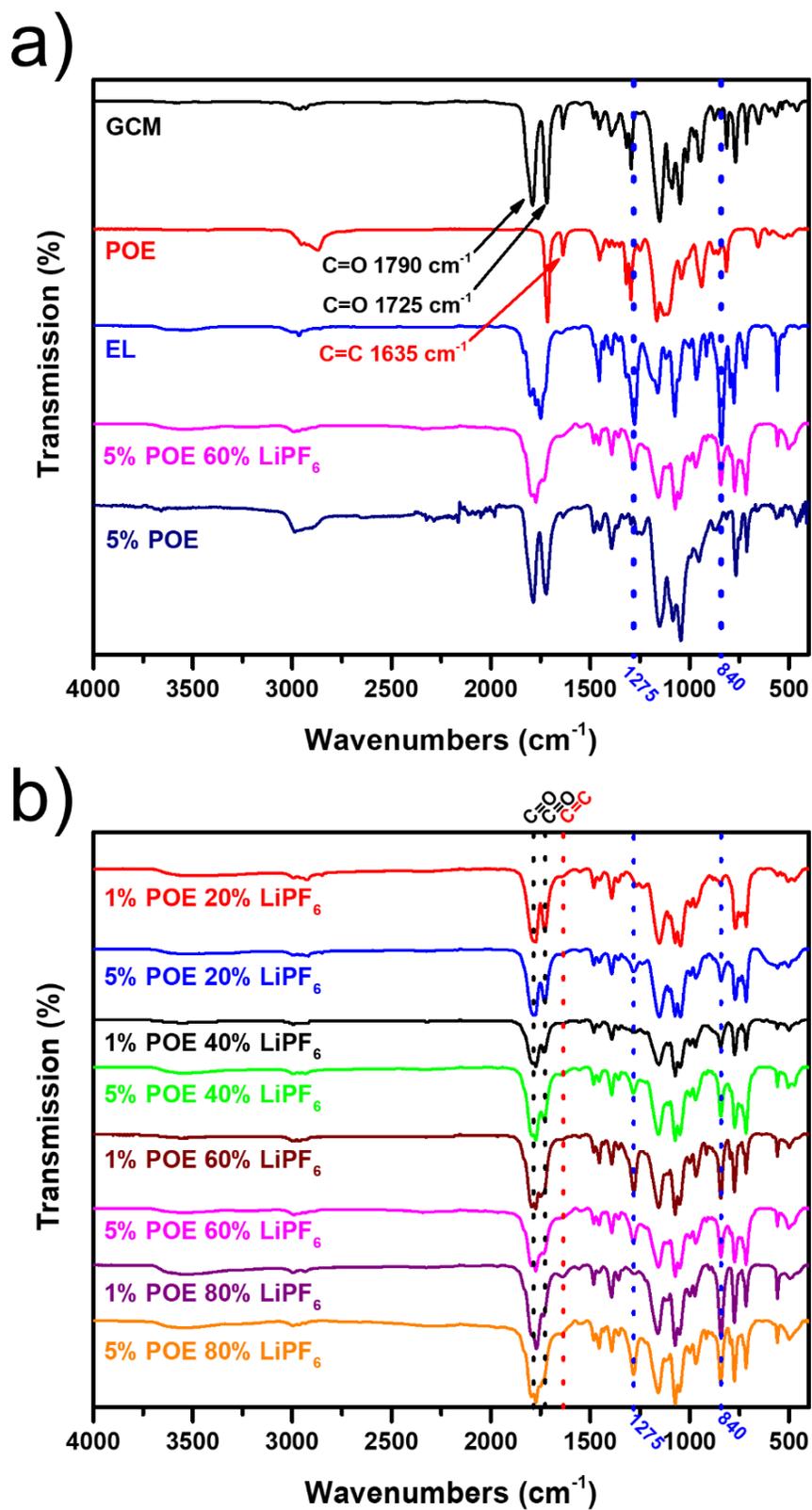


Figure 34 : Spectres FTIR des précurseurs avant et après réticulation a) et spectres FTIR de l'ensemble des électrolytes polymères gélifiés b).

Durant la réticulation, la réaction des fonctions méthacrylate de GCM et POE s'accompagne de la disparition totale de la bande de vibration C=C à 1635 cm^{-1} , ce qui permet de conclure sur l'absence de tout résidu de monomère dans la matrice. Ce résultat est observé sur les spectres IR des matériaux nommés 5% POE 60% LiPF₆ et 5% POE de la [Figure 34.a](#). On vérifie également que les motifs cyclocarbonate restent intacts lors de la polymérisation avec la conservation du pic situé à 1790 cm^{-1} sur le spectre nommé 5% POE. En comparant ces derniers, on remarque que l'électrolyte liquide, contenu dans la membrane 5% POE 60% LiPF₆, fait partie intégrante de la matrice polymère. En effet, la présence d'une bande diffuse entre 1710 et 1815 cm^{-1} , correspondant aux groupements C=O, ainsi que l'apparition des pics à 1275 et 840 cm^{-1} en lien avec l'élongation des liaisons O-C-O et P-F, respectivement, en témoignent. Les spectres IR confirment donc que la polymérisation s'est bien effectuée. La [Figure 34.b](#) décrit l'évolution du taux d'agent réticulant et de la quantité d'électrolyte liquide dans les matrices. Ainsi, plus la quantité d'électrolyte liquide est importante, plus les pics entre 1710 et 1815 cm^{-1} s'élargissent et moins les bandes de vibration appartenant aux groupements ester et carbonates sont visibles. Le taux d'agent réticulant n'a en revanche pas d'influence notable sur l'allure des spectres.

2. Homogénéité des échantillons par microscopie optique

La microscopie optique permet de visualiser l'homogénéité des échantillons. Sur la [Figure 35](#), l'apparition de bulles et/ou de fissures est remarquée lorsque la quantité d'électrolyte liquide diminue et que le taux de réticulation augmente. On note, par ailleurs, que plus le taux d'agent réticulant est faible et la quantité d'électrolyte liquide est importante, plus la tenue mécanique des membranes polymères est réduite, devenant de plus en plus visqueuses. Sachant que les membranes polymères jouent à la fois un rôle de séparateur et d'électrolyte, il est impératif que leurs propriétés mécaniques soient convenables. En outre, les matériaux doivent être suffisamment rigides mais assez élastiques et flexibles afin de faciliter leurs mises en œuvre et la diffusion des ions.

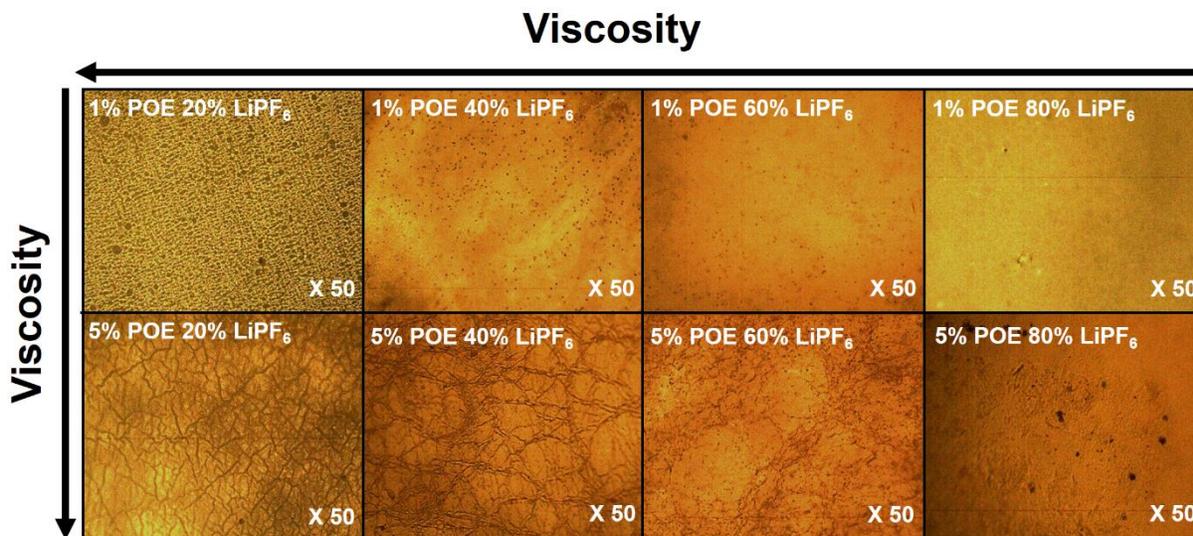


Figure 35 : Clichés des différents électrolytes polymères par microscope optique avec un grossissement X 50.

3. Stabilité thermique des membranes par analyse thermogravimétrique

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sous air afin d'évaluer la stabilité thermique et les propriétés de dégradation des membranes gélifiées. La Figure 36 reporte aussi les thermogrammes des membranes réticulées dénuées de liquide, contenant simplement 1 ou 5 % de POE ainsi que celui de l'électrolyte liquide (EL : LiPF₆ 1M EC :PC : 3DMC + 5 % FEC + 1 % VC). La dégradation thermique de ces derniers délimite alors les bornes de stabilité des électrolytes polymères gélifiés. L'électrolyte liquide seul se dégrade prématurément, à température ambiante jusqu'à sa complète détérioration à 200 °C, due essentiellement à l'évaporation des solvants présents.³³⁵ A l'inverse, les polymères réticulés (1% POE (rouge) et 5% POE (noir)) dépourvus d'électrolyte liquide montrent une excellente stabilité thermique jusqu'à 250 °C. Au-delà, ils se dégradent selon deux processus distincts pour être complètement calciné à 450 °C. La dégradation des électrolytes polymères gélifiés représente finalement un compromis entre ces deux systèmes. En effet, leur stabilité thermique dépend de la quantité d'électrolyte liquide et du taux d'agent réticulant présent dans les membranes. Ainsi, plus le matériau contient une fraction importante d'électrolyte liquide plus il se dégrade rapidement. Néanmoins, le thermogramme de la membrane 1% POE 80% LiPF₆ (la moins résistante thermiquement), ne montre qu'une perte de 10 %_{wt} du matériau initial alors que l'électrolyte liquide seul perd plus de 40 % de sa masse initiale à 100 °C.

D'autre part, plus le taux d'agent réticulant est élevé, meilleure est la stabilité thermique de la membrane pour une même quantité d'électrolyte liquide. Quoiqu'il en soit, l'allure générale des différents électrolytes gélifiés indique la présence de 3 plateaux successifs. En effet, jusqu'à environ 200 – 250 °C, la dégradation des membranes est attribuée à l'évaporation du solvant présent dans l'électrolyte liquide. Au-delà de cette température, la perte de masse est attribuée à la détérioration des chaînes polymères du réseau réticulé. Toutefois, contrairement à la dégradation des compositions témoins (1% POE, 5% POE et EL), toutes les membranes gélifiées présentent à 500 °C, un résidu nommé classiquement CHAR, d'environ 15 %_{wt} de leur masse initiale. L'analyse de ces CHARS peut permettre d'obtenir des informations concernant les raisons de l'embrassement de la batterie en cas d'éventuels problèmes / accidents. Finalement, le confinement de l'électrolyte liquide au sein du réseau de polymère permet d'améliorer considérablement ces propriétés thermiques.

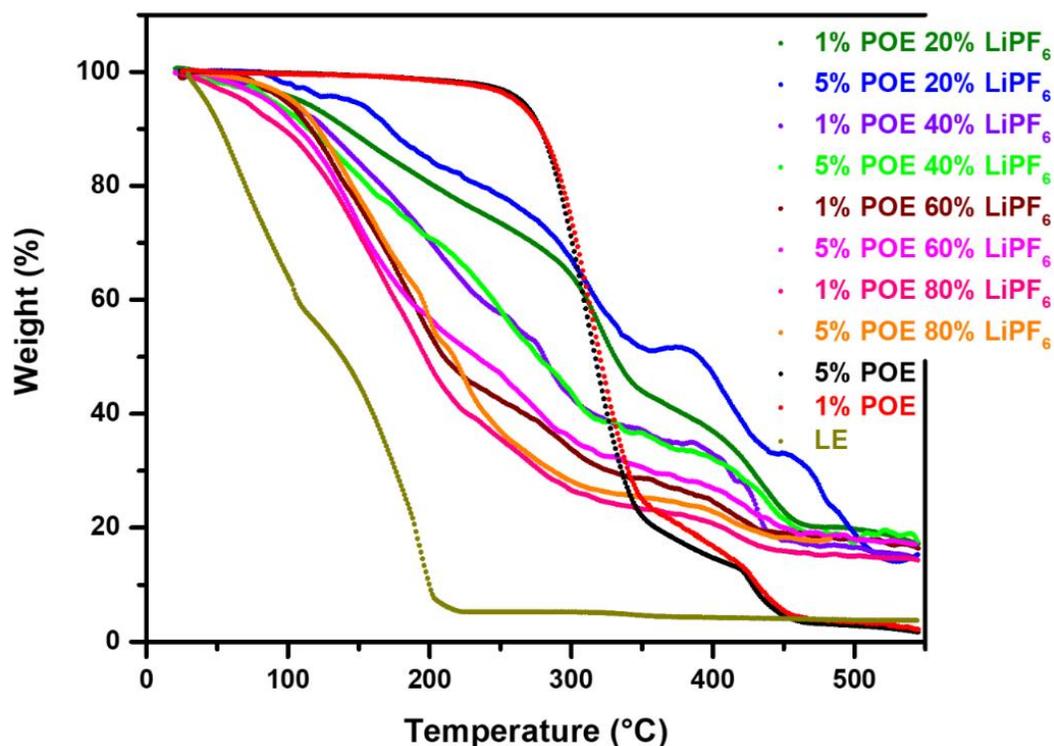


Figure 36 : Thermogrammes des différents électrolytes gélifiés réalisés sous air avec une rampe de 10 °C/min.

4. La conductivité ionique des électrolytes polymères

La conductivité ionique, notée (σ), des électrolytes gélifiés est un paramètre physico-chimique important pour l'application visée. Elle permet de quantifier le déplacement de l'ensemble des ions présents au sein de la membrane. La conductivité ionique dépend principalement de la nature de l'électrolyte, des concentrations ioniques et de la température. Elle est fonction de la surface, de l'épaisseur et de la résistivité de l'électrolyte polymère. Dans notre cas, les mesures de conductivité ionique ont été réalisées par spectroscopie d'impédance.³³⁷ Des disques d'électrolytes gélifiés sont soigneusement découpés et placés au milieu d'une cellule symétrique contenant deux collecteurs en inox. Les swageloks sont ensuite fermées, en boîte à gants, et introduites dans une étuve afin d'étudier l'évolution de conductivité ionique en fonction de la température. Les mesures d'impédance sont enregistrées dans une gamme de fréquences allant de 1 MHz à 10 mHz avec une polarisation de 10 mV. Les spectres sont représentés sous la forme d'un diagramme de Nyquist puis modélisés afin d'évaluer la résistance des membranes. Cette dernière correspond à l'intersection des demi-cercles avec l'axe des abscisses. Finalement, les conductivités ioniques sont calculées en divisant l'épaisseur par la résistance et la surface des membranes. Un exemple de calcul est proposé en [Annexe 8](#). La [Figure 37](#) représente l'évolution du $\text{Log}_{10}(\sigma)$ de membranes gélifiées en fonction de la température.

La conductivité ionique des membranes gélifiées augmente avec la température. Cette variation de la cinétique de réaction est relié au coefficient de diffusion qui est alors proportionnel à l'élévation de la température et étroitement lié à l'énergie d'activation du système.³³⁸

Pour la majorité de nos membranes gélifiées, deux pentes sont observables. En effet, les conductivités ioniques augmentent de façon plus significative dans la gamme de température 30 – 50 °C que dans la gamme 50 – 80 °C. La présence de plusieurs mécanismes de diffusion pourrait expliquer la non-linéarité de la conductivité ionique avec la température. Ainsi, les énergies d'activation, obtenues à partir de la pente des droites, semblent plus faibles sur la gamme de température 30 – 50 °C que sur la gamme 50 – 80 °C.

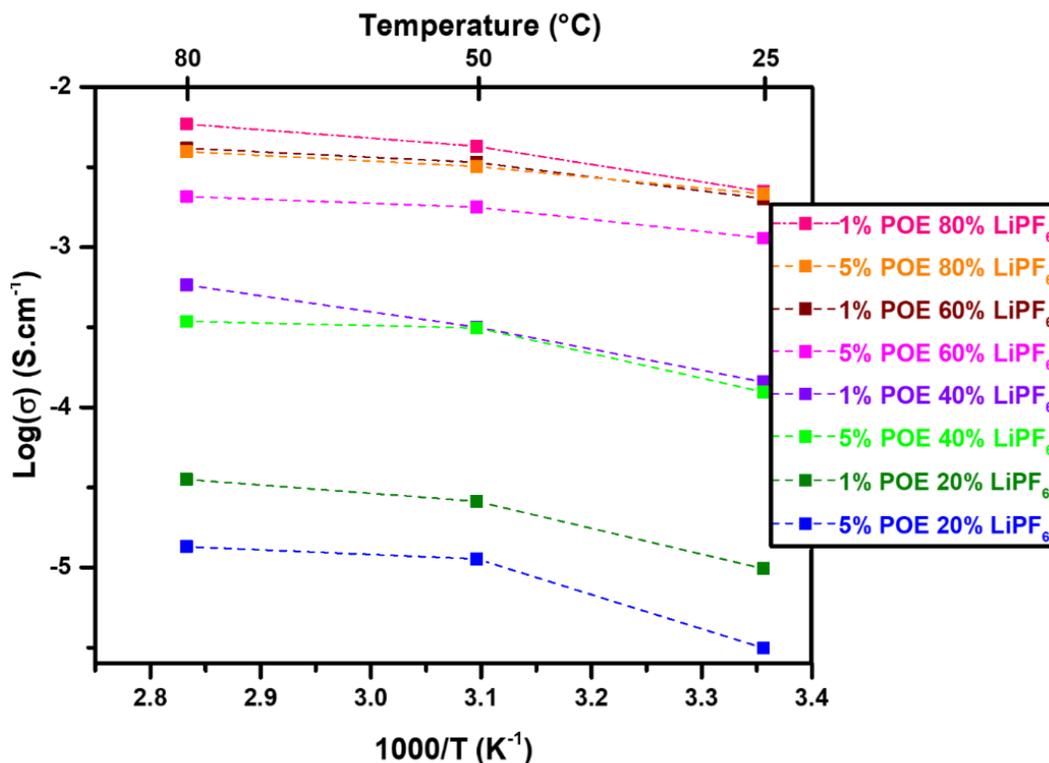


Figure 37 : Évolution des $\text{Log}_{10}(\sigma)$ des électrolytes gélifiés en fonction de la température.

La conductivité des membranes polymères dépend finalement de la quantité d'électrolyte liquide et du taux d'agent réticulant. Plus la fraction de liquide est importante et plus la proportion de POE est limitée, meilleure est la conductivité ionique de l'électrolyte gélifié. Ainsi, à température ambiante, la conductivité des matériaux varie de $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, pour le système fortement réticulé contenant peu d'électrolyte liquide, à $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour le système faiblement réticulé contenant beaucoup d'électrolyte liquide. Sachant que l'électrolyte polymère joue à la fois le rôle de séparateur et de transport d'ions, il est important que sa tenue mécanique et sa conductivité ionique soient suffisantes. Les membranes nommées 5% POE 40% LiPF₆ et 5% POE 60% LiPF₆ ont donc été choisies et leur stabilité électrochimique a été étudiée dans la partie suivante. Le [Tableau 6](#) rapporte les valeurs de ces deux électrolytes polymères en fonction de la température.

Tableau 6 : Conductivité ionique de deux membranes en fonction de la température.

	Conductivité ionique (S.cm ⁻¹)		
	30 °C	50 °C	80 °C
5% POE 40% LiPF ₆	1,2.10 ⁻⁴	3,1.10 ⁻⁴	3,4.10 ⁻⁴
5% POE 60% LiPF ₆	1,1.10 ⁻³	1,8.10 ⁻³	2,1.10 ⁻³

4. Stabilité électrochimique des électrolytes gélifiés

Afin de s'assurer de la stabilité électrochimique des membranes gélifiées sélectionnées, des mesures de voltamétrie cyclique et de cyclage galvanostatique ont été réalisées. Avant cela, leurs stabilités chimiques avaient été évaluées en plaçant un disque de lithium directement en contact avec les électrolytes polymères. Aucuns changements macroscopiques n'avaient alors été observés.

1. Le dépôt et la dissolution du lithium

La voltamétrie cyclique (CV) permet d'obtenir des informations sur la réactivité de l'électrolyte ainsi que sur sa capacité à déposer et dissoudre les ions lithium sur une des électrodes. Les tests de CV ont été réalisés dans une swagelok à 2 électrodes où les membranes sont prises en sandwich entre une électrode en inox et une autre en lithium métal. Les mesures ont été effectuées à une vitesse de balayage de 1 mV/s entre -0,5 et 2,5 V vs Li⁺/Li à 25 et 60 °C. Lorsqu'un courant électrique est appliqué, les Li⁺ migrent de la contre électrode en lithium pour se réduire et se déposer sur l'électrode de travail en inox. Une couche de lithium métallique est alors formée sur l'électrode en inox, c'est le *plating*. Puis, en inversant le sens du courant, cette couche de lithium s'oxyde en Li⁺ dans l'électrolyte et migrent alors vers l'électrode de lithium, c'est le *stripping*. Le *plating / stripping* du lithium est visible autour de 0 V vs Li⁺/Li et se traduit par l'apparition d'un pic de réduction (courant « négatif ») et d'oxydation (courant « positif »), respectivement. La CV

de l'électrolyte liquide utilisé est reportée en Annexe 9. La Figure 38 présente l'évolution des courbes de CV obtenues pour nos deux électrolytes polymères gélifiés.

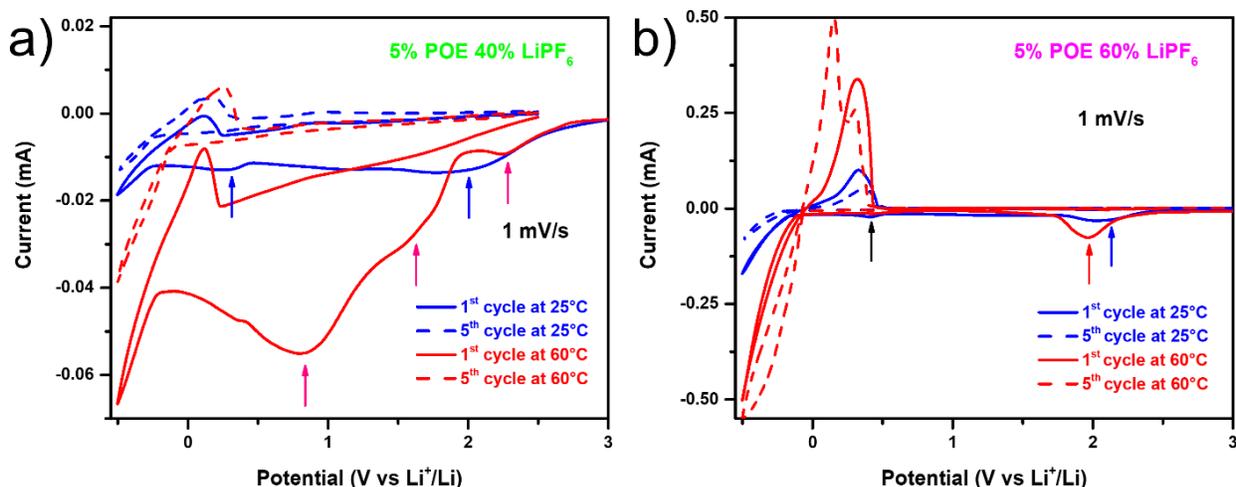


Figure 38 : Voltammogrammes des membranes 5% POE 40% LiPF₆ a) et 5% POE 60% LiPF₆ b) enregistrés à 1 mV/s entre -0,5 et 2,5 V vs Li⁺/Li à 25 / 60 °C.

Le premier cycle des courbes de CV (en trait plein) de la membrane 5% POE 40% LiPF₆ à 25 / 60 °C, montre différents épaulements en réduction avant le *plating* du lithium autour de 0 V. L'augmentation de la quantité de courant témoigne ici de l'apparition d'un processus faradique provenant de notre matériau. Bien que le dépôt et la dissolution du lithium soient visibles, l'électrolyte polymère gélifié semble réagir et se réduire lors de l'application d'un courant électrique. Il est intéressant de remarquer que ces réactions ne sont pas réversibles puisqu'aucun autre pic n'est visible lors de l'oxydation suivante. Après 5 cycles de CV, seul le *plating* / *stripping* du lithium est observable. On notera aussi que l'intensité du courant est très faible attestant qu'une faible quantité de lithium est mise en jeu.

Concernant la membrane 5% POE 60% LiPF₆, les mêmes constatations peuvent être faites durant le premier cycle de CV à 25 / 60 °C. En effet, deux pics de réduction sont clairement visibles autour de 2 et 0,4 V, avant le *plating* du lithium. Ces réactions, provenant de la réduction et/ou dégradation de l'électrolyte polymère gélifié, semblent irréversibles puisqu'elles ne réapparaissent pas en oxydation. De la même manière, après 5 cycles, seules la réduction et l'oxydation du lithium sont observées, et ce de manière plus intense à 60 °C. Une quantité importante de lithium est alors déposée puis re-dissoute dans l'électrolyte. Un double pic est cependant visible en oxydation après

5 cycles à 60 °C. Cela est certainement dû à la dissolution plus ou moins efficace du lithium en fonction de la nature des espèces et de la morphologie de surface de l'électrolyte gélifié. En étudiant l'électrolyte polymère $p(\text{TMC})_{30}\text{LiPF}_6$, Bardosa *et al.* ont aussi constaté l'apparition d'un pic de réduction autour de 3 V vs Li^+/Li . Ils attribuent cela à la réduction des produits de décomposition du matériau formés durant l'oxydation à la limite anodique (haut potentiel).³¹⁴ Néanmoins, aucune limite anodique n'a été atteinte dans notre cas et aucune information ne stipule qu'ils ont effectué l'oxydation avant la réduction de leur système.

Des analyses complémentaires par spectroscopie d'impédance avant et après les cycles de CV sont visibles en [Annexe 10](#). Le demi-cercle traduit le transfert de charge induit par la migration des ions présents au travers de l'électrolyte gélifié et la droite est reliée aux différents processus de diffusions de la cellule électrochimique. Pour certaines mesures, le demi-cercle n'est pas complet en raison de résistances extérieures (câbles...). Néanmoins, c'est le point d'inflexion qui est intéressant car il représente la résistance du transfert de charge. Ainsi, la comparaison des différentes courbes d'impédance indique que les transferts de charge, associés à la réponse électrochimique du lithium, sont quasiment identiques avant et après les cycles de CV. La migration des espèces ioniques au travers de l'électrolyte polymère ne devient pas plus difficile au cours du temps.

2. La tenue en cyclage

Afin d'évaluer les performances électrochimiques et l'efficacité des deux électrolytes polymères gélifiés, des mesures en cyclage galvanostatique ont été réalisées dans une cellule swagelok 2 électrodes afin d'éviter l'éclatement des membranes induit par l'utilisation de piles boutons. Les électrolytes polymères, découpés au diamètre des cellules, sont alors placés entre une électrode d'antimoine (dont le comportement électrochimique vis-à-vis du lithium est bien connu) et une électrode de lithium, faisant office d'électrode de travail et de contre / référence électrode, respectivement. Les cellules électrochimiques ont ensuite été cyclées à 25 / 60 °C entre 0 et 1,5 V vs Li^+/Li et à un régime de C/10 par rapport à l'antimoine, correspondant à une densité de courant de $22 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sb}}$. Les électrodes d'antimoine ont été préparées comme décrit précédemment dans le **chapitre 2**. Elles sont composées de 70 % de matières actives, 12 % de CMC, 9 % de noir de

carbone et 9 % VGCF. La courbe galvanostatique de l'électrode d'antimoine cyclée dans l'électrolyte liquide est visible en [Annexe 11](#). Durant la décharge, l'antimoine se lithie et un plateau de réaction se forme à 0,82 V. L'antimoine réagit avec le lithium pour former la phase Li_3Sb en fin de décharge. Au cours de la délithiation, un plateau apparaît à 1 V et de l'antimoine est reformé en fin de charge.

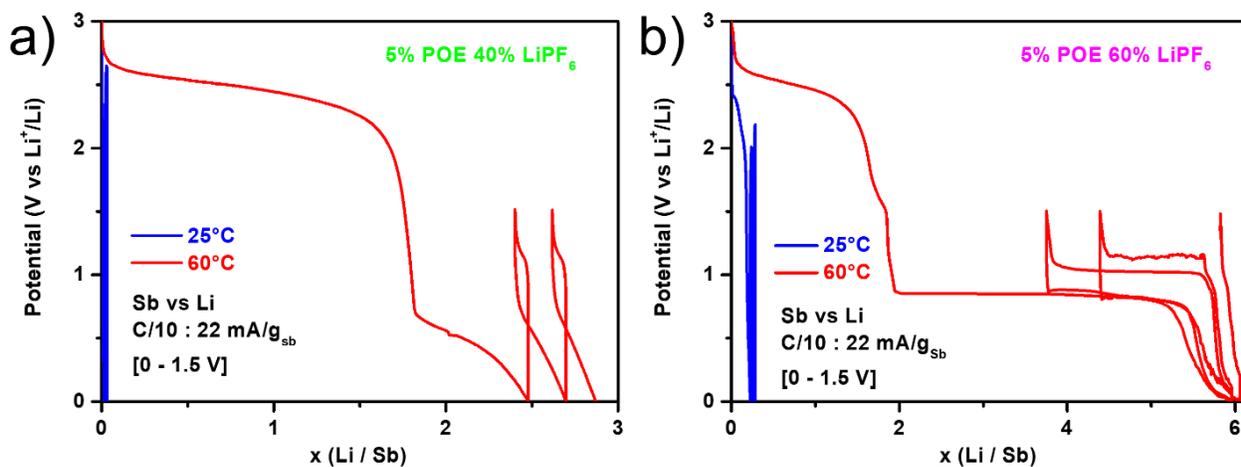


Figure 39 : Cyclages galvanostatiques des membranes 5% POE 40% LiPF_6 a) et 5% POE 60% LiPF_6 b) obtenus à un régime de C/10 (par rapport à l'antimoine) entre 0 et 1,5 V vs Li^+/Li à 25/60 °C.

Pour les deux compositions, les électrolytes polymères gélifiés cyclés à température ambiante (courbes en bleu [Figure 39](#)) montrent de piètres performances électrochimiques. En effet, les courbes galvanostatiques ne présentent aucun plateau de réaction et en quelques secondes les bornes de potentiels sont atteintes. Les conductivités ioniques des matériaux à température ambiante semblent insuffisantes pour permettre la migration efficace des Li^+ au travers des électrolytes polymères avec l'application de ces densités de courant.

A l'inverse, au cours de la première décharge à 60 °C, plusieurs plateaux de réaction sont visibles à 2,5 V et 0,8 V. Le deuxième plateau est attribué à la lithiation de l'antimoine. En revanche, le premier ne correspond pas au potentiel de réaction de Sb. On peut donc supposer qu'il traduit une réaction et/ou dégradation de l'électrolyte polymère gélifié, en bonne correspondance avec les pics de réduction observés vers 2 V en CV. Contrairement aux CVs pour lesquelles on impose une vitesse de balayage entre deux bornes, le fait d'appliquer une densité de courant fixe (lors d'une mesure galvanostatique) sur une certaine fenêtre de potentiel permet de mieux visualiser

l'importance et l'impact de la réaction des électrolytes polymères. En effet, pour la membrane 5% POE 40% LiPF₆, le polymère semble réagir majoritairement et l'antimoine n'est pratiquement pas lithié durant la première décharge. Lors de la charge, le potentiel augmente brusquement jusqu'à 1,1 V et une infime quantité de lithium est extraite du Sb. Finalement, la lithiation / délithiation de l'antimoine apparaît de plus en plus difficile au cours du cyclage. Cela peut être dû à la réduction et/ou à la dégradation particulière du polymère, à la faible conductivité ionique du matériau ou à une mauvaise interface électrode - électrolyte. Concernant la membrane 5% POE 60% LiPF₆, bien que le polymère réagisse toujours durant la première décharge, le plateau traduisant la lithiation de l'antimoine est beaucoup plus visible. Cependant, au fur et à mesure des cycles, la dé/lithiation de l'antimoine diminue progressivement et devient nulle à partir du 3^e cycle.

Afin de comprendre les réactions et/ou dégradations se produisant avec nos électrolytes polymères gélifiés, des analyses complémentaires et *post mortem* ont été réalisées. Pour ce faire, nous nous sommes focalisés sur l'étude de la membrane 5% POE 60% LiPF₆.

3. Investigation de la réactivité des électrolytes polymères

1. Étude structurale des électrolytes polymères

Après le cyclage de l'antimoine à 25 / 60 °C en utilisant l'électrolyte gélifié 5% POE 60% LiPF₆, les membranes ont été récupérées pour être analysées en spectroscopie FT-IR. La Figure 40 présente les différents spectres obtenus sur la gamme de longueurs d'onde 4000 – 650 cm⁻¹.

Un zoom de la zone contenant les bandes de vibration caractéristiques des fonctions présentes dans l'électrolyte polymère, permet de faciliter l'analyse. La comparaison du spectre initial (en noir) avec les spectres cyclés à 25 °C (en bleu) et 60 °C (en rouge), n'indique pas d'évolution des bandes de vibration. En effet, tous les pics sont encore présents après le cyclage et aucun nouveau mode de vibration n'apparaît. Cependant, une variation de l'intensité de certains pics, particulièrement dans le domaine 850 – 700 cm⁻¹, est observée à 60 °C. Cela n'est pas relié à une modification de la concentration des fonctions engendrée par le cyclage puisque ce phénomène était déjà observable lors de la caractérisation des membranes. Finalement, comme aucun changement n'est constaté sur les spectres FT-IR, cela signifie que la réaction ou/et la dégradation de l'électrolyte gélifié n'entraîne pas de modification des différents groupements fonctionnels.

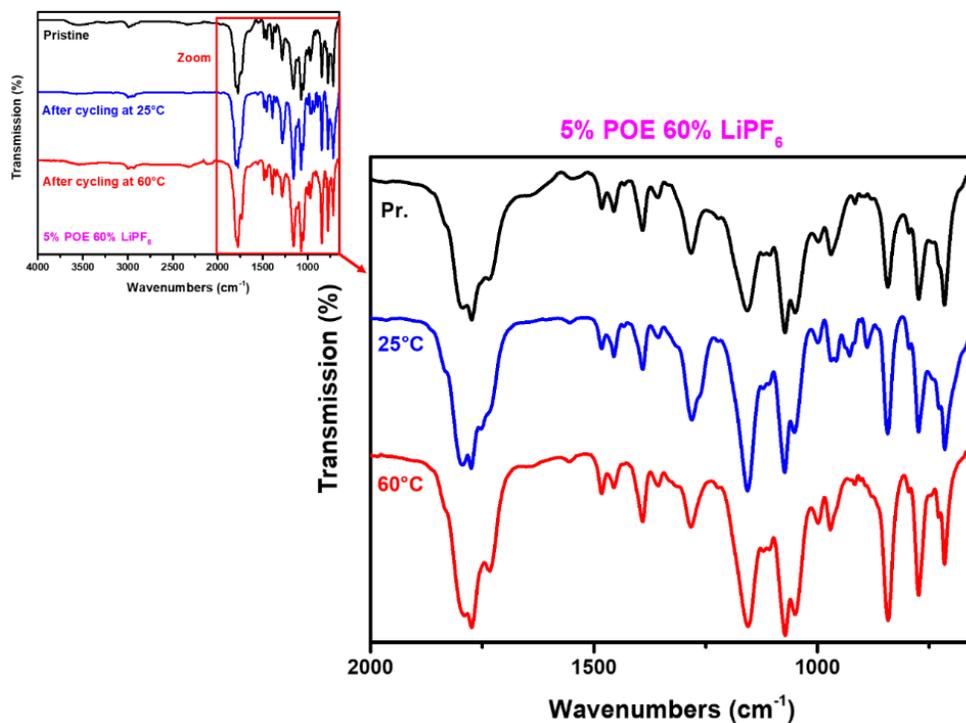


Figure 40 : Spectre FTIR de la membrane 5% POE 60% LiPF₆ obtenus avant (en noir) et après cyclage à 25 °C (en bleu) et 60 °C (en rouge).

Il est alors envisageable qu'une réticulation secondaire se produise, induisant une contraction du réseau de polymère sans que les fonctions ne soient modifiées.³³⁹ La réaction proposée et déjà reportée dans la littérature est schématisée sur la Figure 41.

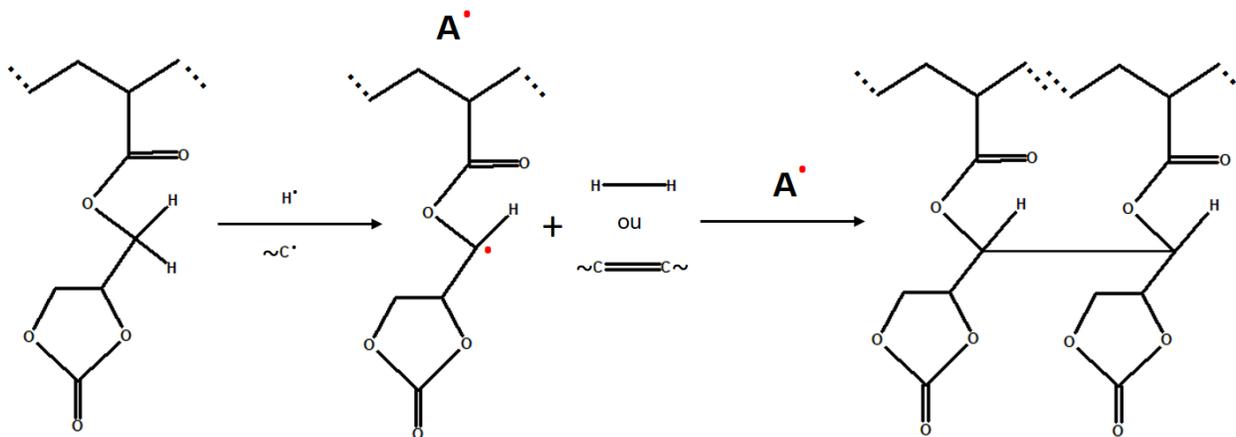


Figure 41 : Mécanisme de réticulation secondaire proposé.³³⁹

Les protons situés entre les groupements carbonate et acrylate peuvent facilement être arrachés en présence de radicaux libres. Le carbone devient alors porteur d'un radical qui peut, de la même manière, se lier à un autre motif polymère. Ainsi, une réticulation secondaire engendrée par l'application d'un courant électrique contracte la matrice de l'électrolyte polymère.

Pour vérifier cette hypothèse des mesures de spectroscopie d'impédance et de microscopie électronique à balayage ont été réalisées au cours du cyclage.

2. Suivi d'une interface améliorée par spectroscopie d'impédance *in situ*

Afin de limiter les problèmes liés à l'interface entre l'électrode d'antimoine et l'électrolyte gélifié, leur jonction a été optimisée. Pour ce faire, la solution de polymère a directement été déposée sur les électrodes avant d'être réticulée à l'étuve. Des électrodes recouvertes d'un film polymère sont alors obtenues. Cela permet de maximiser les contacts électrode – électrolyte ainsi que les performances électrochimiques des accumulateurs. Par la suite, des mesures de spectroscopie d'impédance (PEIS) ont été effectuées durant le cyclage galvanostatique des électrodes d'antimoine à des régimes très faibles afin que la conductivité ionique de l'électrolyte ne soit pas trop limitante.

Sur la gauche de la [Figure 42](#) sont reportés les profils galvanostatiques des électrodes d'antimoine cyclées à 25 et 60 °C. À chaque D et C, pour décharge et charge respectivement, une mesure d'impédance a été réalisée (même gamme de fréquences que celle décrite précédemment). Les spectres sont ensuite reportés sur la droite de la [Figure 42](#). Comme le comportement des cellules cyclées à 25 et 60 °C est similaire, les résultats seront discutés ensemble. Le pseudo plateau lié à la réaction de l'électrolyte gélifié à 2,5 V est toujours présent en première décharge.

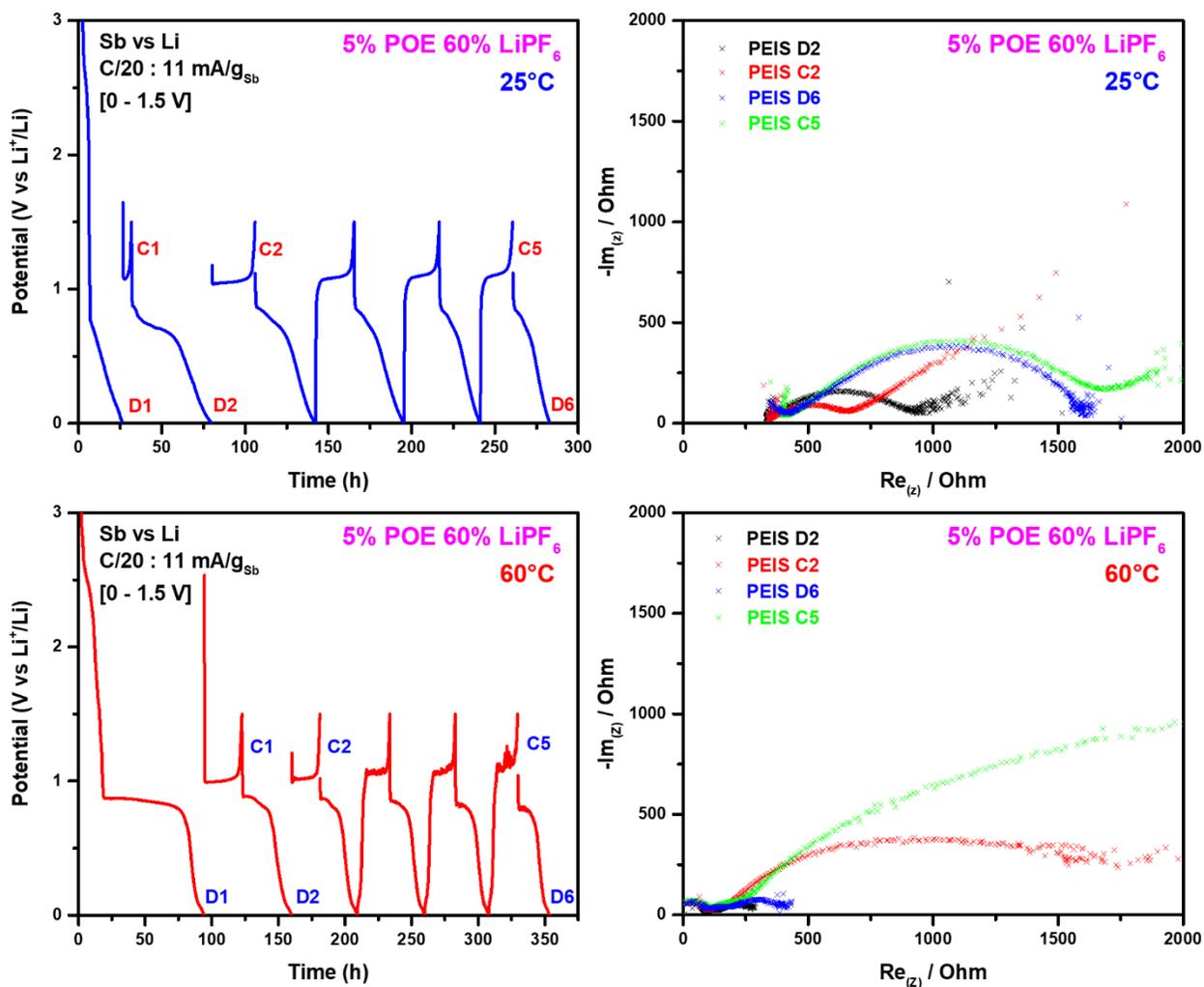


Figure 42 : Évolution des profils galvanostatiques et des mesures d'impédance lors du cyclage de Sb à 25 / 60 °C en utilisant la membrane 5%POE 60% LiPF₆.

Le pseudo plateau lié à la réaction de l'électrolyte gélifié à 2,5 V est toujours présent en première décharge. Par la suite, le plateau (plus ou moins étendu) de lithiation de l'antimoine à 0,8 V apparaît. En fin de première décharge D1, l'application du courant est stoppée et une mesure impédance est effectuée (PEIS D1). La mesure d'impédance dure 13 minutes et lorsque le potentiel est de nouveau mesuré (durant la charge), il a brusquement augmenté. Lorsque le courant de charge est appliqué, le potentiel diminue et la délithiation de l'antimoine autour de 1 V est observable. Ce phénomène saut de potentiel est aussi constaté lors des mesures d'impédance suivantes en fin de décharge. Ce comportement témoigne alors d'une grande instabilité du système à bas potentiel. Lors des cycles suivants, la dé/lithiation de l'antimoine est toujours observée mais devient de plus

en plus limitée. Bien que les performances électrochimiques soient légèrement améliorées avec l'optimisation de l'interface électrode – électrolyte, le système semble toujours défaillant. La discussion des spectres d'impédance n'est qu'indicative car aucun modèle équivalent n'a été utilisé pour modéliser les mesures réalisées dans une cellule à deux électrodes. Nous avons comparé, les spectres des cycles suivants, où le saut de potentiel est plus faible, en fin de décharge D2 et D6 et en fin de charge C2 et C5. Ils montrent une augmentation du demi-cercle vers des valeurs ohmiques plus élevées à 25 et 60 °C au cours du cyclage, en concordance avec le mécanisme de réticulation proposé qui induit une contraction du réseau polymère et donc une augmentation de la résistance interne du matériau.

3. Évaluation de la morphologie et des interphases des membranes

Des images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur l'électrolyte polymère déposé sur une électrode d'antimoine avant et après cyclage (Figure 43) à température ambiante. L'ensemble électrode - électrolyte cyclé à 60 °C n'a malheureusement pas pu être récupéré.

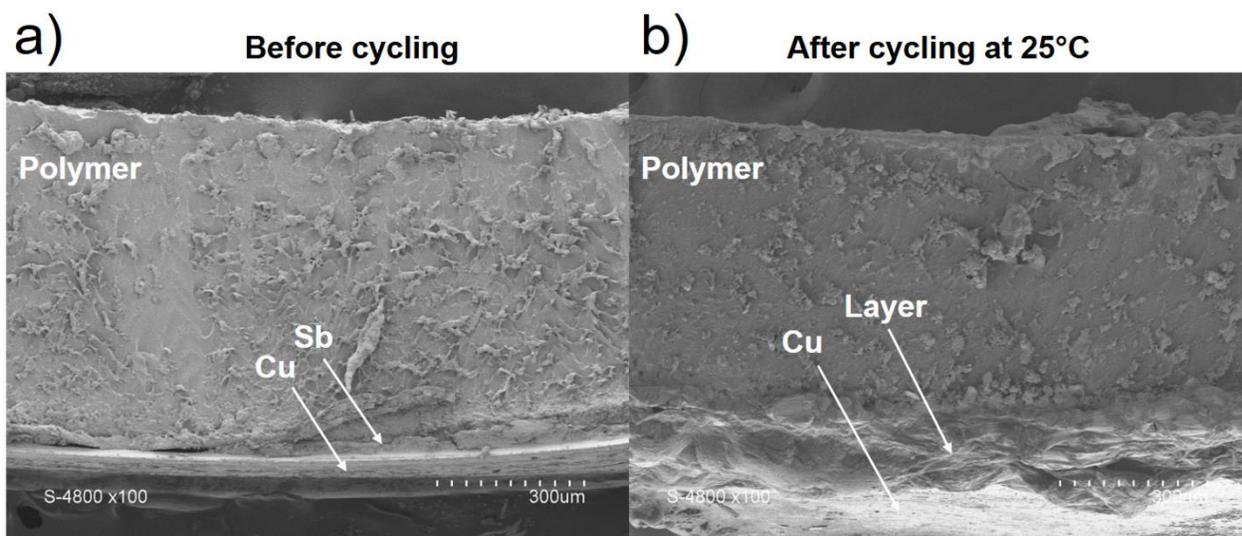


Figure 43 : Microscopie électronique à balayage de l'électrolyte polymère déposé sur une électrode d'antimoine avant a) et après b) cyclage.

L'image de gauche montre l'électrode d'antimoine (déposée sur un film de cuivre) recouverte par l'électrolyte polymère 5% POE 60% LiPF₆ avant cyclage. L'épaisseur de l'électrode est

comprise entre 20 et 30 μm et celle de la membrane polymère est autour de 600 μm . La couche de polymère est homogène, dense, plane et déposée uniformément sur l'électrode d'antimoine. À droite est présentée l'image de l'électrode composite après cyclage à 25 °C, elle montre qu'une couche d'environ 150 – 200 μm d'épaisseur, d'apparence « fondue », s'est formée entre le collecteur de courant et l'électrolyte polymère. Ce dépôt recouvre complètement l'électrode d'antimoine qui n'est plus visible. L'épaisseur de l'électrolyte polymère apparaît alors diminuée après cyclage à 25 °C. Cette couche, formée électrochimiquement, peut provenir de la dénaturation de l'électrolyte polymère induit par différents processus de réticulation secondaire, comme proposé plus haut.

4. Réversibilité du mécanisme de lithiation / delithiation

Afin d'évaluer l'impact du lithium dans ce type de système, une mesure galvanostatique en batterie complète a été effectuée. Une swagelok 3 électrodes contenant une électrode de travail de LiCoO_2 , une contre électrode de graphite et une électrode de référence de lithium, séparées par l'électrolyte polymère 5% POE 60% LiPF_6 (déposé sur l'électrode positive), a été réalisée. Plutôt que d'utiliser une électrode d'antimoine, une électrode de graphite, de capacité plus faible, a été choisie comme électrode négative afin de faciliter l'équilibrage des quantités de matière entre les électrodes négative et positive. La batterie a ensuite été cyclée par rapport à l'électrode positive entre 3 et 4,2 V vs Li^+/Li à un régime de C/20 (e.i 14 $\text{mA.g}^{-1}_{\text{LiCoO}_2}$), tandis que le potentiel de l'électrode négative varie librement.

L'électrode positive a été préparée en mélangeant 90 % de matière active (LiCoO_2) avec 5 % de noir de carbone et 5 % de poly(fluorure de vinyldène) (PVDF) dans une jarre en agate en présence de *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Après 1h d'agitation, l'encre est étalée sur un collecteur en aluminium et séchée 24h à température ambiante puis 16h à 80 °C sous vide. Les électrodes sont ensuite découpées et stockées en boîte à gants. Le même protocole a été utilisé pour préparer l'électrode négative en utilisant comme proportion 90 % de matière active (graphite) et 10 % de PVDF, mélangés dans la NMP et déposés sur un collecteur en cuivre.

La [Figure 44](#) représente l'évolution du potentiel de l'électrode positive (en bleu) et celle de l'électrode négative (en rouge) en fonction du temps.

Au cours de la charge de la batterie, les ions Li^+ vont progressivement s'extraire de l'électrode positive, migrer dans l'électrolyte polymère et s'insérer entre les feuillets de graphite. Lors de ce processus, un plateau vers 4 V, représentant le potentiel de travail de l'électrode positive (courbe bleue) apparaît et augmente graduellement jusqu'à 4,2 V. Pendant ce temps le potentiel du graphite doit chuter et des plateaux de réaction, correspondant à l'insertion des ions lithium, sont attendus autour de 0,1 V. Cependant, la courbe rouge n'indique pas cela. En effet, le potentiel de l'électrode négative chute bien dans un premier temps mais un pseudo plateau se forme par la suite, jusqu'à la fin de la charge, entre 2,5 et 2,3 V. Comme il a déjà été démontré, ce plateau correspond à la réaction de l'électrolyte polymère. Lors de la décharge, le potentiel de l'électrode positive chute instantanément à 3 V et celui de l'électrode négative remonte aussitôt à 3,2 V. Aucun plateau de réaction n'est alors visible. Par la suite, aucune des deux électrodes ne réagit et leurs limites de potentiels sont atteintes en quelques secondes. Au cours de la première charge, les ions Li^+ extraits de l'électrode positive, semblent réagir avec l'électrolyte polymère. Cette réaction irréversible, piège alors le lithium qui ne peut pas s'insérer dans l'électrode négative de graphite et empêche le fonctionnement de la batterie.

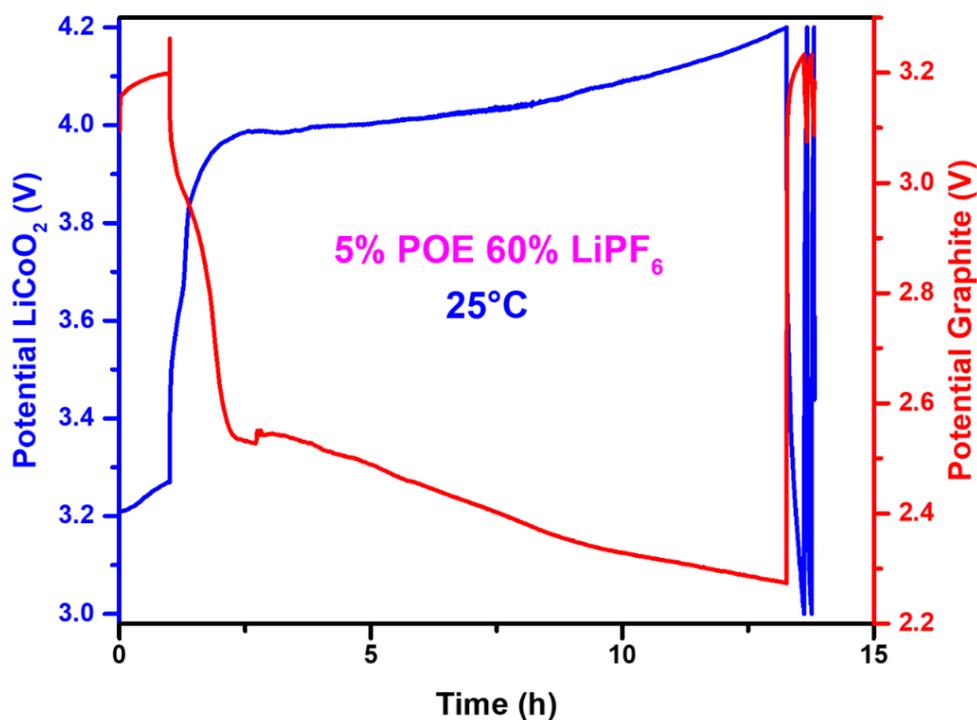


Figure 44 : Batterie complète Graphite vs LiCoO₂ à 25 °C utilisant l'électrolyte polymère 5% POE 60% LiPF₆ (avec une électrode de référence en Li). Evolution du potentiel de LiCoO₂/Li en bleu et en rouge celle du C₆/Li.

Pour conclure, durant le fonctionnement de la batterie utilisant l'électrolyte polymère 5% POE 60% LiPF_6 , une couche de passivation résistive se forme à la surface de l'électrode négative, probablement induite par des réticulations secondaires des chaînes polymères, piégeant de façon irréversible les ions lithium, qui empêche le cyclage de la cellule électrochimique.

Afin de comprendre l'origine de la formation de cette couche, plusieurs expériences ont été menées. La première consiste à réaliser un électrolyte polymère non réticulé par élimination de l'agent réticulant afin de s'assurer que le POE n'est pas responsable de cette réaction. La seconde consiste à synthétiser un électrolyte tout solide en supprimant l'électrolyte liquide et l'agent réticulant afin de limiter des possibles synergies entre les différents constituants. La troisième repose sur l'élaboration d'électrolytes gélifiés réticulés pour les batteries Na-ion, pour identifier si la nature de l'ion est à mettre en cause.

5. Vers une interprétation du phénomène de défaillance des membranes

1. Électrolyte gélifié sans agent réticulant

Un électrolyte polymère gélifié non réticulé, constitué uniquement de méthacrylate de carbonate de glycérol (GCM) et d'électrolyte liquide, a été synthétisé. Le même protocole de préparation que précédemment, a été utilisé mais sans ajouter le POE comme agent réticulant et contenant 60 % de LiPF_6 . Une structure 2D extrêmement gélatineuse, où les chaînes polymères de GCM sont dispersées dans une solution, est alors obtenue. Ici, les propriétés de tenue mécanique, résistance thermique et de conductivité ionique ne sont pas caractérisées car il est seulement question de comprendre l'influence du POE sur le système. La [Figure 45](#) présente l'évolution des courbes de voltamétrie cyclique (CV) de l'électrolyte gélifié 60% LiPF_6 enregistrées avec une vitesse de balayage de 1 mV/s entre -0,5 et 2,5 V vs Li^+/Li à 25 et 60 °C.

Les mêmes observations peuvent être faites à 25 et à 60 °C. Durant le premier cycle de CV, l'électrolyte gélifié se réduit fortement entre 0,5 et 2 V, le dépôt / dissolution de lithium n'est pas observé et un pic d'oxydation semble apparaître vers 0,75 V. Au cours du deuxième cycle, deux pics de réaction à 0,5 / 1,55 V et un pic d'oxydation à 0,75 V sont visibles, et éventuellement le *plating / stripping* du lithium mais l'intensité du courant est trop faible pour l'affirmer. Quoiqu'il

en soit, les courbes de CV obtenues pour l'électrolyte gélifié 60% LiPF₆ indiquent clairement que les phénomènes de réduction de l'électrolyte polymère sont amplifiés en comparaison de l'électrolyte réticulé 5% POE 60% LiPF₆. Cela signifierait que les problèmes de réactivité de l'électrolyte polymère ne sont pas engendrés par l'agent réticulant et qu'au contraire, la formation d'un réseau 3D rigide, réticulé avec le POE, diminuerait les interactions néfastes entre les chaînes et/ou motif de GCM.

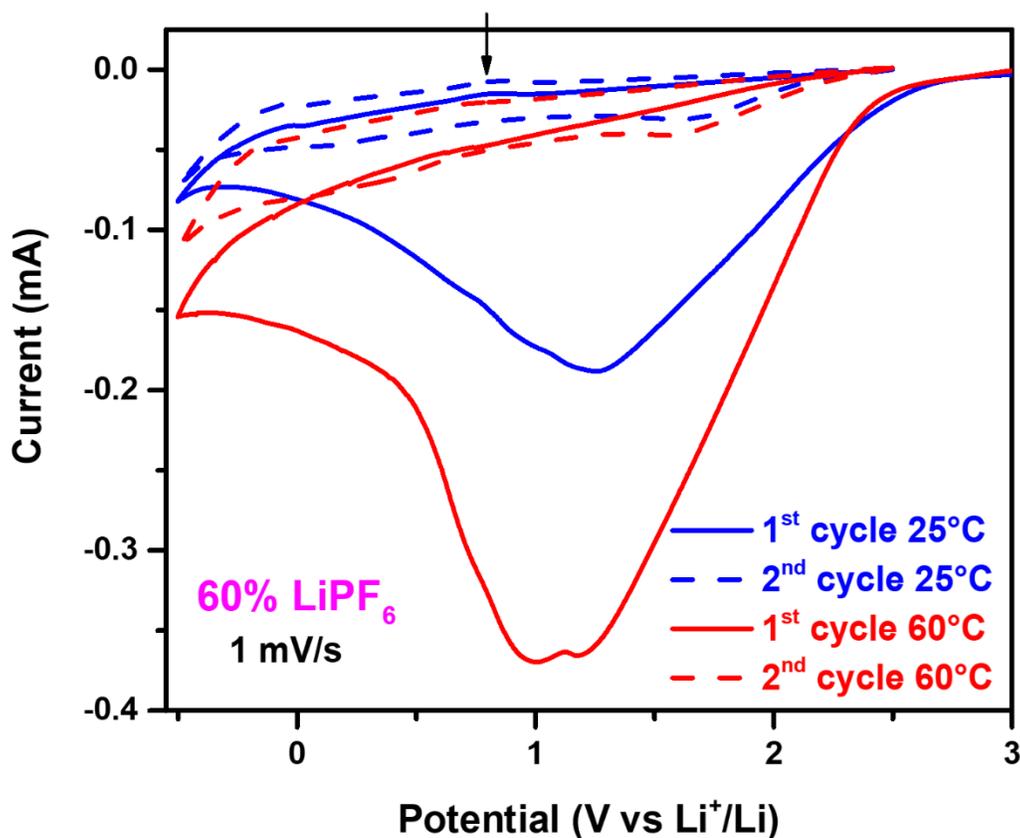


Figure 45 : Courbes de voltamétrie cyclique de l'électrolyte gélifié GCM 60% LiPF₆ obtenues lors du premier et du deuxième cycle à 25 / 60 °C.

Ainsi, pour vérifier cette hypothèse, un électrolyte polymère tout solide a été élaboré à partir de poly(GCM) noté (PGCM), dans lequel est dissous un sel de lithium. En éliminant l'électrolyte liquide et l'agent réticulant, des possibles phénomènes de synergie entre eux sont limités. L'objectif a été de simplifier au maximum l'électrolyte polymère afin de pouvoir distinguer et isoler le/les paramètre(s) limitant(s).

2. Élaboration des électrolytes polymères tout solide

1. Synthèse et caractérisation du PGCM

- La synthèse du PGCM par polymérisation radicalaire

Dans un ballon de 250 mL, GCM ($186 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 5 g) et AIBN ($164,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 1% molaire) sont dissous dans l'acétonitrile (CH_3CN , 30 mL). Après 30 minutes de dégazage sous flux d'azote, la polymérisation radicalaire est amorcée à 80°C pendant 8h. Une solution d'apparence jaune est alors obtenue. Le polymère est alors précipité dans le méthanol, séché une première fois sous rampe à vide puis une seconde fois à 100°C sous vide avant d'être caractérisé (Figure 46).

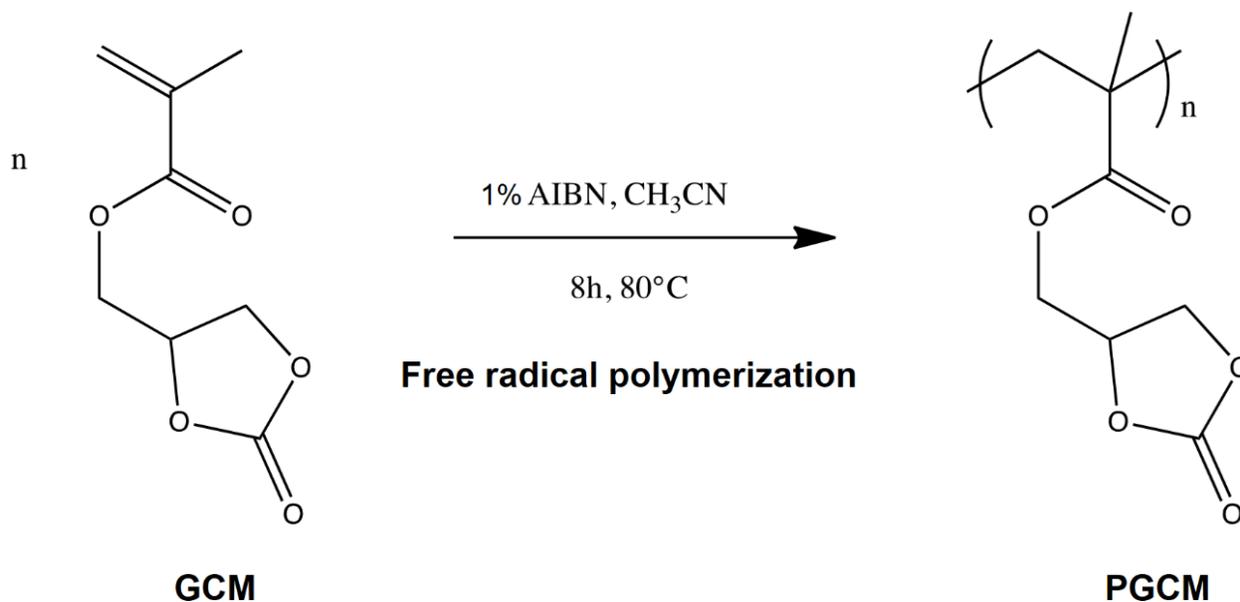


Figure 46 : Polymérisation radicalaire du méthacrylate de carbonate de glycérol.

- Caractérisation chimique du PGCM

Une fois la synthèse effectuée, le polymère est analysé par spectroscopie infrarouge et par spectroscopie résonance magnétique nucléaire (RMN) afin de s'assurer du succès de la polymérisation radicalaire.

- Par spectroscopie infrarouge : FT-IR

De la même manière que décrit précédemment, les radicaux libres générés à partir de l'amorceur AIBN réagissent avec la double liaison C=C de GCM. En ouvrant cette double liaison, une liaison entre l'amorceur et le monomère se produit pour former une nouvelle espèce radicalaire capable de réagir avec un autre motif CGM, permettant d'accroître la longueur de la chaîne polymère PGCM. La Figure 47 reporte les spectres infrarouges du monomère GCM et du polymère PGCM. Pour ce dernier, la disparition du pic à 1640 cm^{-1} indique que la polymérisation radicalaire a bien eu lieu sans résidu de monomère. De plus, les bandes caractéristiques des fonctions ester et carbonate à 1725 et 1790 cm^{-1} , respectivement, restent intactes après la réaction.

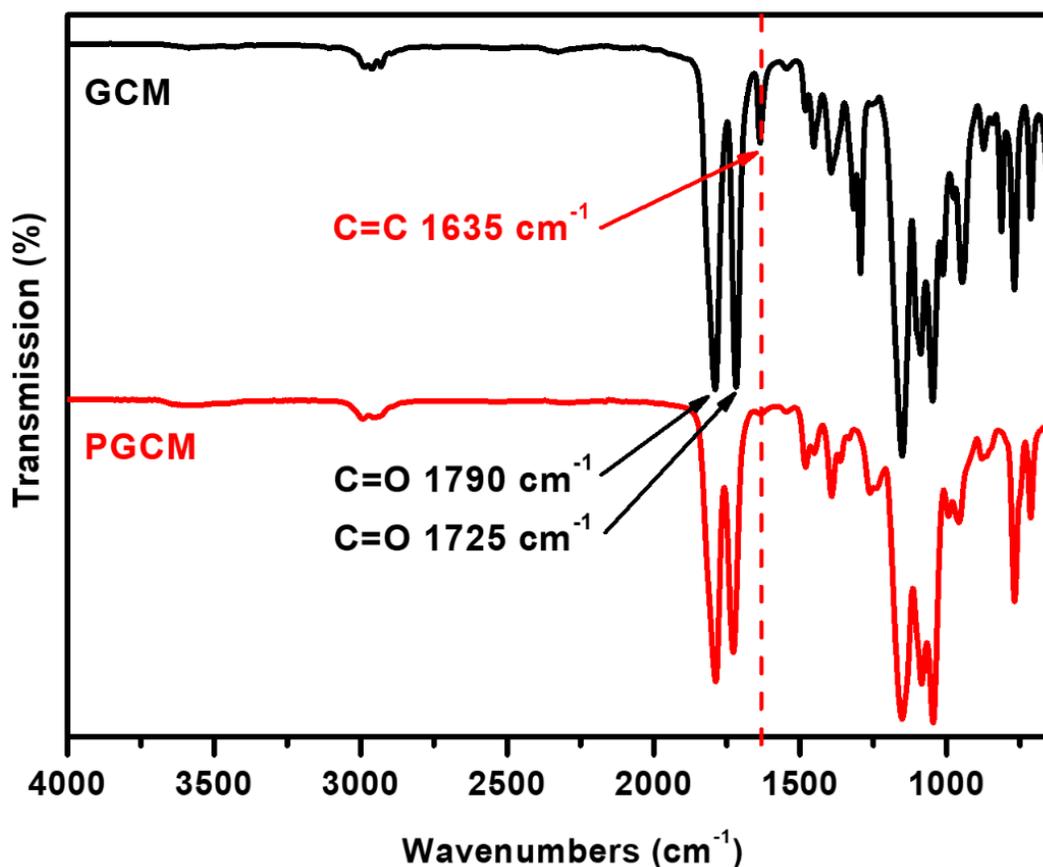


Figure 47 : Spectres FT-IR du monomère GCM et du polymère PGCM.

- Par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire : RMN

La préparation d'un échantillon de GCM et de PGCM pour une analyse de spectroscopie RMN du liquide se fait de la façon suivante : 10 mg de GCM ou de PGCM sont introduit dans un tube RMN et dissous dans un solvant deutéré : chloroforme deutéré (CDCl_3) ou diméthylsulfoxyde- d_6 (DMSO-d_6), respectivement. Le choix du solvant dépend de sa capacité à solubiliser le matériau. L'analyse RMN ^1H est utilisée pour permettre le suivi de la polymérisation du PGCM en quantifiant la quantité d'atomes d'hydrogène présents dans les molécules. Ainsi, en analysant les pics caractéristiques des différents groupements et en intégrant leurs aires, on identifie les molécules.

Les spectres RMN ^1H du monomère GCM et du polymère PGCM sont visibles [Figure 48](#). Le spectre du GCM fait apparaître un pic à 2 ppm correspondant aux protons du groupement CH_3 nommés c, 3 pics entre 4,2 et 5,2 ppm caractéristiques du signal des carbonates cycliques (nommé d, e et f) ainsi que deux pics à 5,6 et 6,1 ppm correspondant aux protons éthyléniques nommés a et b de la double liaison $\text{C}=\text{C}$.³³⁹ Sur le spectre du PGCM, les deux derniers pics ont complètement disparu après la polymérisation confirmant alors le bon déroulement de la réaction. Les pics des protons (c', d' et e') de la fonction carbonate cyclique sont toujours visibles et trois nouveaux pics, nommés a' et b', correspondant à la réaction de la double liaison sont observables à 0,8 ; 1 et 1,8 ppm. Aucun autre pic d'impureté ou de résidu de monomère n'a été détecté.

Ainsi, le succès de la polymérisation radicalaire du GCM a pu être mis en évidence par la spectroscopie FT-IR et la RMN.

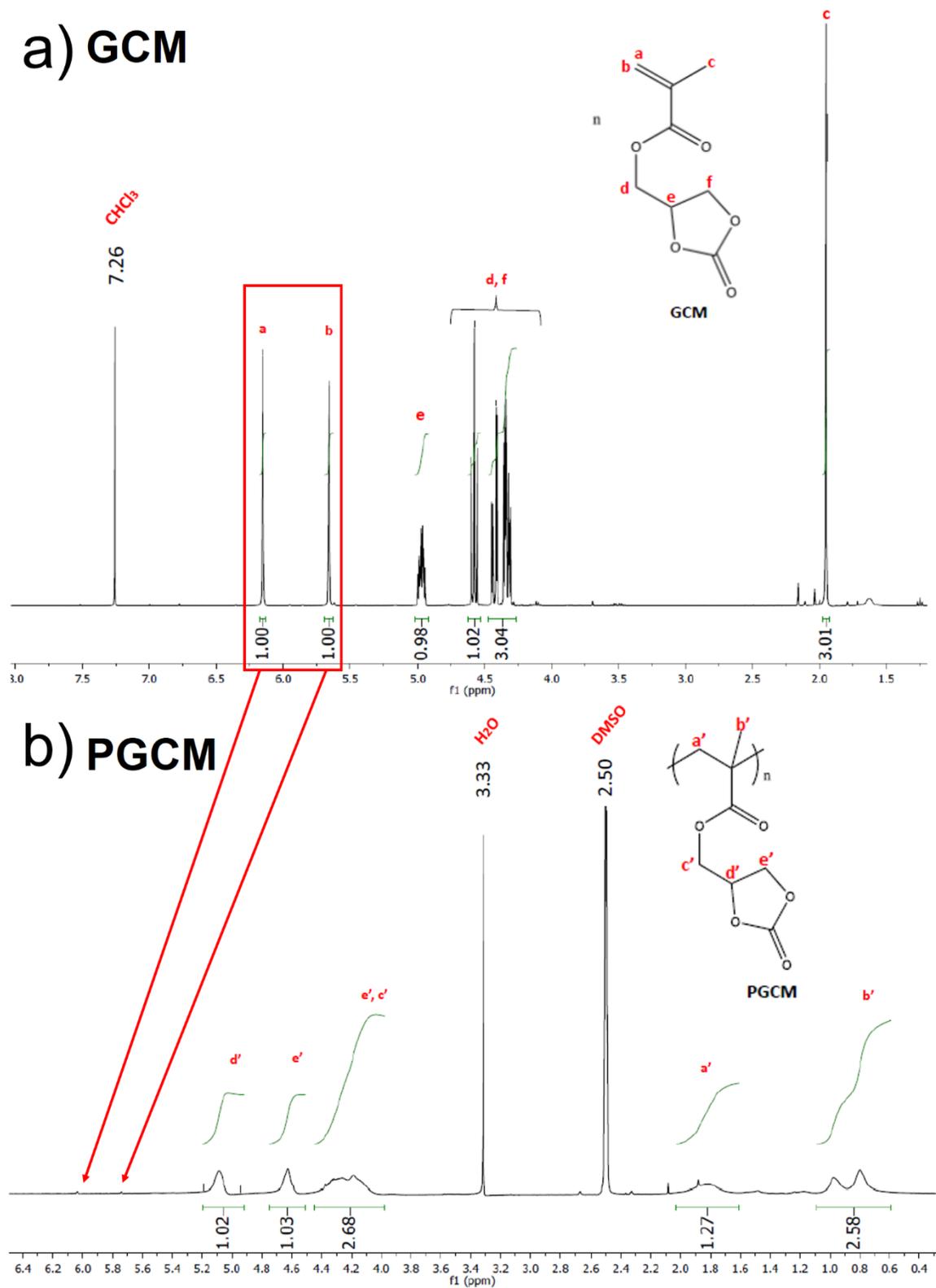


Figure 48 : Spectres RMN ^1H du monomère GCM dans CDCl_3 a) et du polymère PGCM dans DMSO-d_6 b).

2. Préparation des électrolytes polymères tout solide

Une fois le polymère caractérisé, un sel de lithium a été ajouté et plusieurs électrolytes polymères tout solides sont alors préparés. Le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium : LiTFSI a été choisi comme sel de lithium car de nombreuses études ont démontré que plus l'anion est volumineux, meilleures sont les propriétés électrochimiques de l'électrolyte polymère.²⁹⁸ Ainsi, le sel de lithium (quantité variable en fonction du ratio) et 300 mg de polymère ont été dissous dans 800 μ L d'acétonitrile et agités pendant 24h sous atmosphère d'argon en boîte à gants. La solution visqueuse est ensuite déposée sur des collecteurs en inox qui sont placés sous atmosphère inerte dans un récipient hermétique avant d'être introduits dans une étuve à 70 °C pendant 15h afin d'évaporer le solvant. Par la suite, les collecteurs sont installés dans un Buchi®, chauffés 30 minutes à 80 °C avant d'être séchés sous vide pendant 1h30 pour éliminer les résidus de solvant. Finalement, les électrolytes polymères solides sont conditionnés sous atmosphère d'argon dans un schlenk avant d'être introduits et stockés en boîte à gants. La [Figure 49](#) détaille la préparation des électrolytes polymères solides. Quatre échantillons correspondant à des ratios molaires de lithium / polymère différents ont été étudiés : $\frac{n(\text{LiTFSI})}{n(\text{PGCM})} = \frac{1}{1} / \frac{2}{1} / \frac{3}{1} / \frac{5}{1}$ ou $\frac{m(\text{LiTFSI})}{m(\text{PGCM})} = 0,8 / 1,7 / 2,6 / 4,3$. Des photographies des électrolytes polymères solides déposés sur les collecteurs de courant en inox sont visibles [Annexe 12](#).

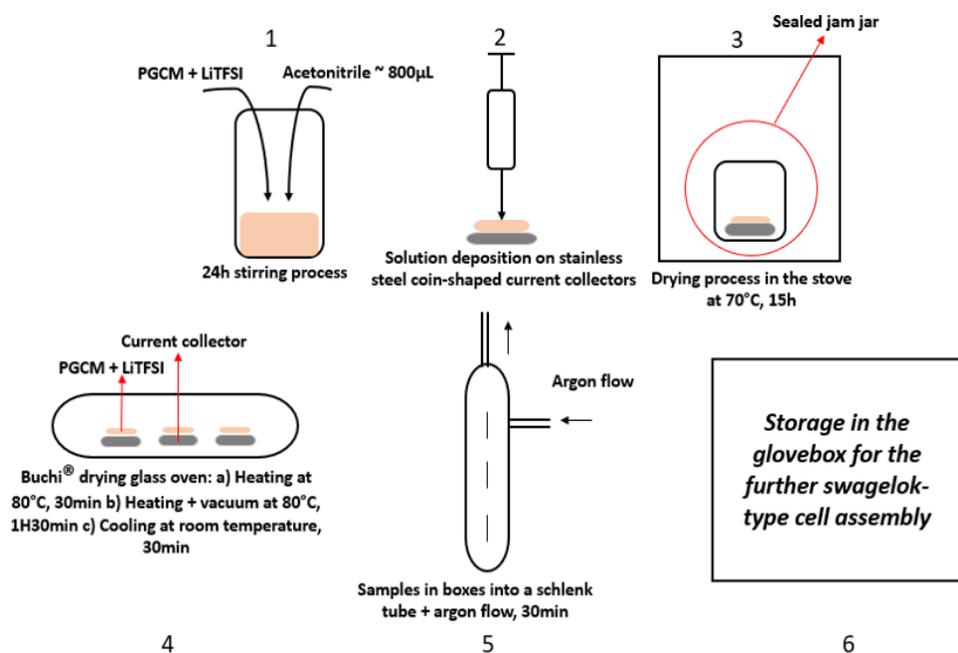


Figure 49 : Schéma de préparation des électrolytes polymères tout solide.

3. Propriétés physico-chimiques des électrolytes solides

- Stabilité thermique et étude structurale des matériaux

L'analyse thermogravimétrique, visible [Figure 50.a](#), indique que le polymère seul est stable jusqu'à 240 °C et ne présente qu'une température unique de décomposition. En ajoutant le sel de lithium, plusieurs phénomènes sont alors observables. En effet, la décomposition des électrolytes polymères solides s'effectue en deux temps. Tout d'abord la dégradation du polymère avec perte de masse est constatée entre 50 et 280 °C. Il est à noter que le ratio 5 :1, présente une perte de masse importante à 100 °C, d'environ 10 %_{wt}, due à un mauvais séchage de l'électrolyte polymère avant l'analyse. La deuxième étape de la dégradation correspond à la décomposition du sel de lithium entre 300 et 500 °C avec l'apparition d'une perte de masse. Des constatations similaires ont été décrites dans la littérature lors de l'étude du système PTMC/LiTFSI.³¹⁵ De plus, contrairement aux électrolytes polymères gélifiés réticulés, les résidus de CHAR ne sont pas présents dans ce cas. Les électrolytes polymères solides sont ensuite analysés chimiquement par la spectroscopie infrarouge FT-IR afin de mieux identifier les produits de dégradation ([Figure 50](#)).

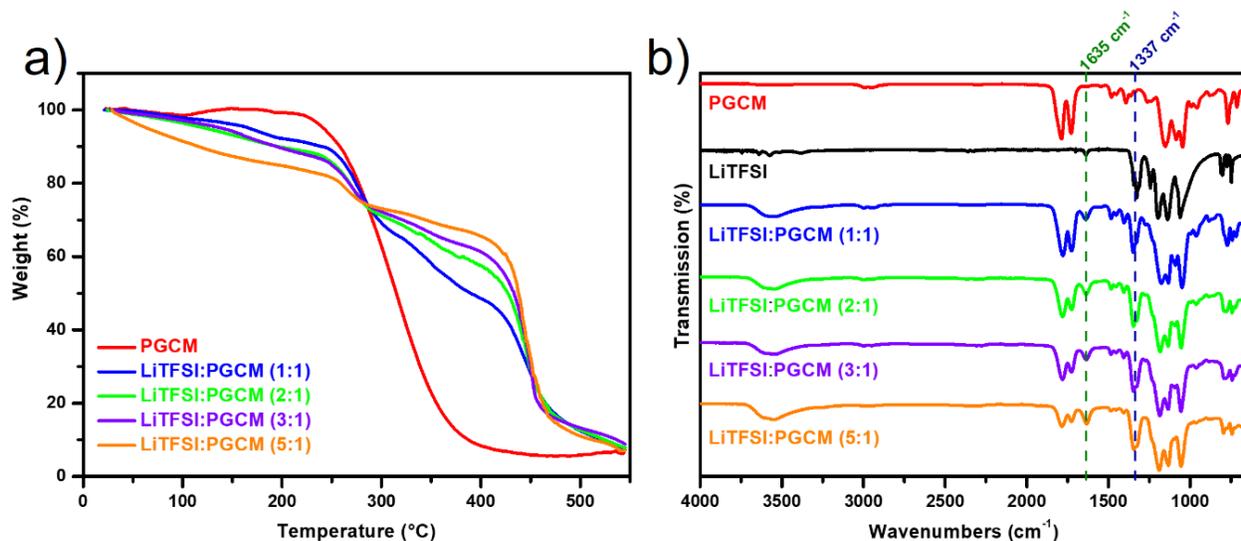


Figure 50 : Thermogrammes a) et spectres FT-IR b) des différents électrolytes polymères solides.

Le spectre FT-IR du sel de lithium montre une bande de vibration caractéristique de la liaison C-SO₂-N à 1337 cm⁻¹ en accord avec la littérature.³⁴⁰ Cette bande de vibration est aussi visible sur

tous les spectres FT-IR des électrolytes solides indiquant que le LiTFSI est bien présent au sein des membranes polymères. Néanmoins, il est très surprenant de constater l'apparition d'une bande de vibration à 1635 cm^{-1} dans nos différentes synthèses. Cette bande de vibration n'est pas présente dans les précurseurs (PGCM et LiTFSI) et semble augmenter avec l'ajout de sel de lithium. En effet, une diminution de l'intensité des bandes à 1725 et 1790 cm^{-1} (bandes des fonctions ester et carbonate) par rapport à la bande à 1635 cm^{-1} est observée. Cela semble signifier que l'ajout de LiTFSI dans le polymère provoque la disparition des fonctions ester et carbonate au profit de la fonction à 1635 cm^{-1} . Cette bande de vibration peut alors être attribuée à l'élongation de la liaison C=C ou à celle de la liaison C=O provenant d'une fonction amide. Ainsi, comme dans le cas de la formation de la SEI lors de la réduction de l'électrolyte liquide à base d'alkyles carbonates dans les batteries Li-ion, les fonctions carbonate du PGCM se dégraderaient pour former des espèces contenant une double liaison ou une fonction amide.^{46,341} La formation de cet amide est cependant peu probable puisque la bande à 1337 cm^{-1} , caractéristique de la liaison C-SO₂-N, augmente avec la concentration de LiTFSI. Autrement dit, l'anion TFSI⁻ n'est pas détérioré, excluant l'hypothèse de la formation d'une fonction amide engendrée par l'ajout de sel de lithium. Zhang *et al.* avait déjà observé la présence de fortes interactions entre les Li⁺ (générés par la dissociation du sel de lithium) et les C=O des électrolytes liquides, qui induisaient alors la déformation des liaisons carbonate.³⁴² Plusieurs études ont aussi reporté les mêmes observations ; lors de la dissolution d'un sel de lithium dans une matrice de poly(carbonate)^{296,310,343}, les bandes de vibration C=O sont déplacées vers les basses fréquences (de 1740 cm^{-1} à 1660 cm^{-1}) dû à la formation d'un complexe transitoire par interaction des Li⁺ avec les oxygènes du groupement carbonyle.³⁰⁷ L'apparition de la bande de vibration à 1635 cm^{-1} dans nos électrolytes polymères, provient probablement d'une réaction entre les ions Li⁺ et les fonctions C=O du PGCM, qui provoque la dégradation du polymère et induit la formation de groupement C=C. En effet, une étude de Laruelle *et al.*³⁴⁴ reprise plus récemment par Eichhorn *et al.*³⁴⁵ ont démontré en se basant sur des résultats de spectrométrie de masse et de RMN, la formation de sous-produits de dégradation, notamment le méthoxyde de lithium (CH₃OLi), issus de carbonates et de cyclocarbonates. Dans le cas de l'EC, on note la formation de Li₂CO₃ et d'éthylène (Figure 51). En se basant sur ces observations, on propose lors de la dégradation du PGCM, la formation de Li₂CO₃ et de polymères porteurs de groupements allylique pendants.

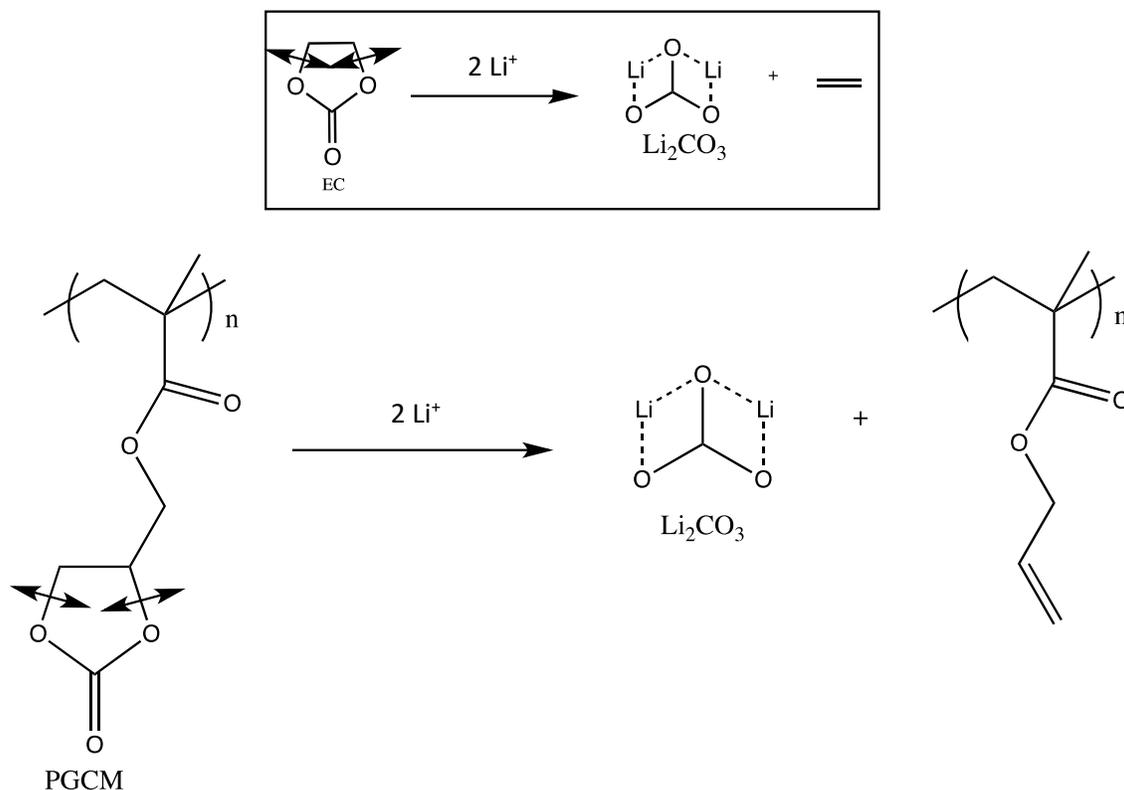


Figure 51 : Mécanisme de dégradation proposé des motifs cyclocarbonate.

- Évaluation des performances électrochimiques

La conductivité ionique et la stabilité électrochimique des électrolytes polymères solides ont ensuite été estimées par spectroscopie d'impédance (PEIS) et voltamétrie cyclique (CV). Pour rappel, les mesures de PEIS sont réalisées dans une cellule symétrique contenant deux électrodes en acier inoxydable et les tests de CV sont effectués dans une swagelok comportant une électrode de travail en acier inoxydable et une électrode de référence / contre électrode en lithium.

En raison de la faible tenue mécanique de ces électrolytes polymères (très visqueux / « fluide »), les mesures électrochimiques ont seulement pu être effectuées à température ambiante. En effet, l'ensemble des tests réalisés à plus haute température a entraîné l'apparition de court-circuit dans la swagelok et aucune courbe exploitable n'a été obtenue. La viscosité des polymères est liée à leur température de transition vitreuse (T_g), qui caractérise le passage de la matière, de l'état caoutchouteux à l'état vitreux. C'est un phénomène en lien avec les mouvements moléculaires locaux des chaînes polymères qui influe sur les propriétés mécaniques du matériau.

Ainsi, en dessous de cette température, le polymère se trouve dans un état solide, sans mobilité moléculaire possible, et au contraire, au-dessus de celle-ci, il devient visqueux, caractérisé par une mobilité moléculaire importante. En augmentant la fraction molaire en sel de lithium par rapport au PGCM, les électrolytes solides deviennent de plus en plus mous signifiant que la température de transition vitreuse diminue de plus en plus. La Tg des matériaux, qui est obtenue par une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), n'a malheureusement pas pu être déterminée dans notre étude. La communauté scientifique a cependant constaté que la Tg évolue différemment avec la concentration en sel de lithium en fonction du polymère étudié. En effet, en utilisant le POE comme matrice, la Tg de l'électrolyte polymère augmente avec la quantité de lithium.²⁸ A l'inverse, avec des polycarbonates, la Tg diminue avec la quantité de sel de lithium.²⁹⁵

La Figure 52 reporte l'évolution de la conductivité ionique des électrolytes polymères solides en fonction de leur concentration en sel de lithium à température ambiante. Ainsi, la conductivité ionique des électrolytes croît linéairement avec le rapport : $\frac{n(\text{LiTFSI})}{n(\text{PGCM})}$.

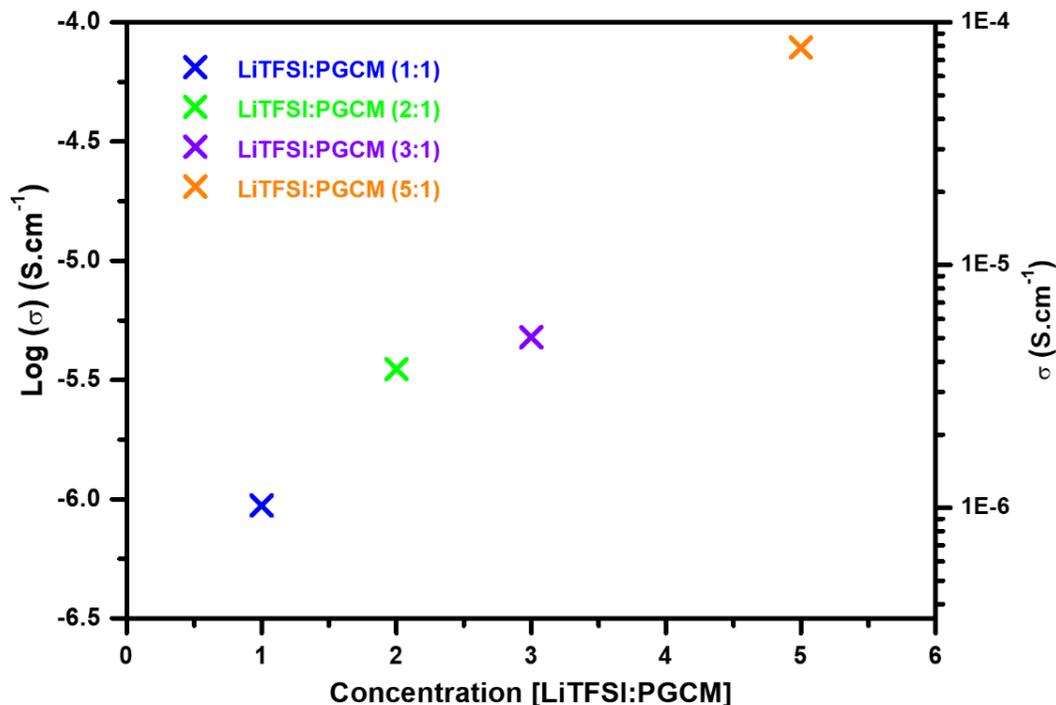


Figure 52 : Évolution de la conductivité ionique des électrolytes polymères à température ambiante.

Le **Tableau 7** regroupe les valeurs de conductivité ionique associées à chaque matériau. Ces valeurs, comprises entre 10^{-4} et 10^{-7} S.cm⁻¹ à température ambiante, sont en accord avec celles décrites dans la littérature.²⁹³ Britz *et al.* ont étudié l'évolution de la conductivité ionique dans des matériaux polycarbonates cycliques et proposent un modèle décrivant la solvation et la dynamique d'échange de l'ion lithium.³²⁴ Ce dernier serait coordonné au hasard par plusieurs groupements carbonate terminaux qui migreraient de chaîne en chaîne polymère à travers l'électrolyte *via* un processus aléatoire de saut activé induit par des fluctuations de la densité dipolaire autour de l'ion. Cependant, aucune preuve directe de ce concept n'a pu être proposée. De plus, à la vue des modifications chimiques engendrées par l'ajout de LiTFSI dans le PGCM, il semblerait que la fonction cyclocarbonate terminale réagisse plus ou moins avec le sel de lithium.

De plus, comme indiqué plus haut, les matériaux deviennent de plus en plus mous avec l'ajout de sel de lithium. Cela a des conséquences dramatiques sur la capacité des matériaux à empêcher / limiter la croissance dendritique du lithium dans les accumulateurs Li-métal. Néanmoins, les électrolytes polymères solides à base de PGCM restent une alternative intéressante et permettent d'obtenir des conductions ioniques satisfaisantes à température ambiante.

Tableau 7 : Conductivité ionique des électrolytes polymères solides à base de PGCM à température ambiante, en fonction du rapport $\frac{n(\text{LiTFSI})}{n(\text{PGCM})}$.

Électrolyte polymère solide	Conductivité ionique
Ratio	(S.cm ⁻¹)
1:1	$9,4 \cdot 10^{-7}$
2:1	$3,5 \cdot 10^{-6}$
3:1	$4,8 \cdot 10^{-6}$
5:1	$7,8 \cdot 10^{-5}$

Finalement, seul le ratio $\frac{n(\text{LiTFSI})}{n(\text{PGCM})} = \frac{5}{1}$ a été étudié en voltamétrie cyclique à température ambiante du fait de sa conductivité ionique élevée. La **Figure 53** indique un pic de réduction à partir de 1 V et qui atteint son maximum à 0,4 V au cours du premier cycle de CV. Ce pic est semblable

à ce qui a été observé auparavant mais légèrement décalé vers les bas potentiels en raison d'une plus faible conductivité ionique du matériau. De plus, aucun pic d'oxydation ou de *plating / stripping* du lithium n'est observé. Lors du second cycle, la réponse en courant est négligeable, suggérant qu'aucun autre phénomène redox n'intervient à cette vitesse de balayage dans l'électrolyte polymère.

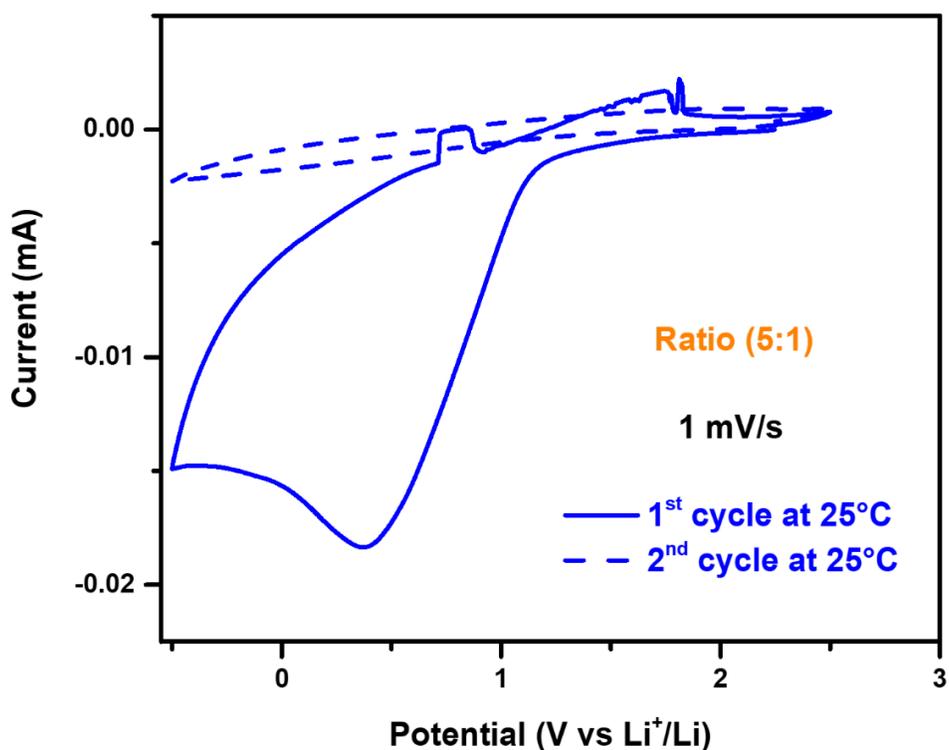


Figure 53 : Voltamétrie cyclique de l'électrolyte polymère solide de ratio 5 :1 enregistrée à 1 mV/s entre -0,5 et 2,5 V vs Li^+/Li à température ambiante.

L'allure du voltamogramme est comparable à celle des autres systèmes étudiés et confirme que le lithium réagit très probablement avec certaines fonctions du PGCM induisant des changements structuraux des chaînes polymères et entraînant la formation d'une couche résistive à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte avec consommation des ions Li^+ . Les différentes réactions se produisant entre le lithium et le polymère sont peut-être engendrées lors de la synthèse elle-même. En effet, la polymérisation radicalaire est amorcée par la décomposition de l'AIBN qui crée des radicaux libres et du diazote. Si les molécules de N_2 , ou d'autres molécules, sont toujours présentes dans l'électrolyte polymère lors du cyclage alors elles peuvent entraîner une succession de réactions. Tillmann *et al.* ont évalué les propriétés électrochimiques d'un électrolyte polymère

gélifié contenant les mêmes précurseurs que ceux utilisés dans notre étude.³²⁹ Ils réalisent par polymérisation UV un copolymère statistique composé d'une succession de chaînes de poly(oxyde d'éthylène) méthacrylé et de méthacrylate de carbonate de glycérol. Le polymère est ensuite imbibé d'électrolyte liquide et ses performances électrochimiques sont évaluées. Ils n'observent aucune réactivité / dégradation de leur électrolyte polymère et montrent une excellente rétention de capacité sur plus de 80 cycles en cellule complète. Il apparaissait donc que les groupements fonctionnels utilisés et leur association étaient stables vis-à-vis du lithium, ce qui a motivé nos travaux. Néanmoins, aux vues des nombreuses études et de notre propre expérience, il apparaît évident que les polycarbonates se détériorent spontanément en présence de lithium.^{318,345} Ainsi, il est surprenant de constater le contraire dans les travaux de Tillmann *et al.*³²⁹ Finalement, comme la synthèse de nos électrolytes polymères gélifiés est réalisée en une seule étape, il est impossible d'éliminer les impuretés éventuellement présentes dans les membranes, pouvant alors réagir et empêcher le fonctionnement de la cellule. Néanmoins, cela n'est pas le cas des électrolytes polymères tout solides qui ont été purifiés (lavage du PGCM et séchage de LiTFSI) mais qui présentent tout de même un comportement chimique et électrochimique altéré. Ainsi un doute subsiste concernant les bien-fondés de l'étude de Tillmann *et al.*³²⁹

Afin de mettre en évidence la réactivité du lithium, dans notre système, vis-à-vis de la matrice polymère, des électrolytes gélifiés réticulés pour les accumulateurs au sodium ont été synthétisés.

3. Électrolytes gélifiés réticulés pour les accumulateurs au sodium

1. Élaboration des membranes

Le protocole de synthèse des électrolytes gélifiés réticulés a déjà été décrit dans la toute première partie de ce chapitre. Très brièvement, le GCM, le POE, l'AIBN et l'électrolyte liquide sont tout d'abord mélangés en boîte à gants puis la solution est mise à réticuler, dans une boîte de Pétri en verre, sous atmosphère d'argon, dans une étuve à 70 °C pendant 15h. L'électrolyte liquide utilisé est cette fois-ci NaClO₄ 1M dans PC. Afin de pouvoir comparer nos résultats, les deux formulations d'électrolyte polymère gélifié réticulé 5% POE 40% NaClO₄ et 5% POE 60% NaClO₄ ont été préparées.

2. Évaluation des propriétés électrochimiques

- Détermination de la conductivité ionique

La Figure 54 décrit l'évolution du $\text{Log}(\sigma)$ des deux membranes étudiées en fonction de la température. La conductivité ionique des polymères réticulés croît linéairement avec la température. La membrane 5% POE 60% NaClO_4 qui contient une fraction de liquide plus importante présente logiquement une plus faible résistivité. Les électrolytes polymères gélifiés pour les accumulateurs au sodium semblent beaucoup plus conducteurs ioniques que leurs homologues au lithium. En effet, environ un ordre de grandeur a été gagné en passant du lithium au sodium. Ainsi, le choix de l'électrolyte liquide et particulièrement la nature du cation du sel a une véritable influence sur les propriétés de transport de l'électrolyte polymère.

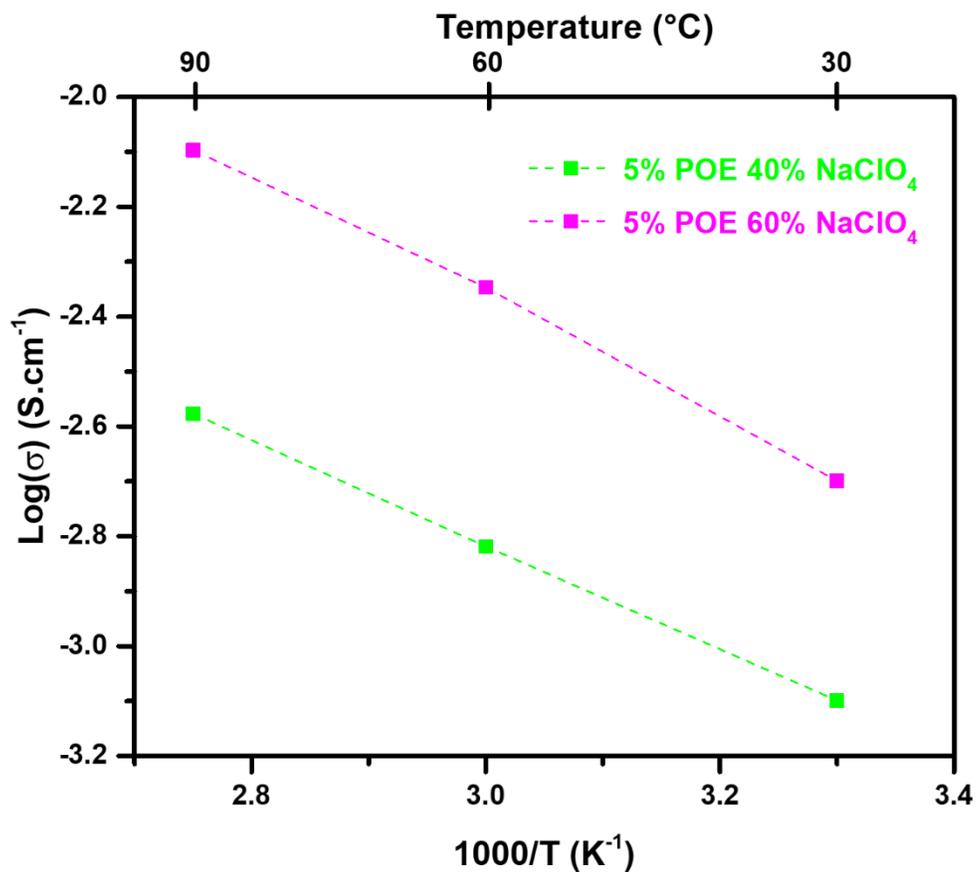


Figure 54 : Évolution du $\text{Log}(\sigma)$ en fonction de la température des membranes 5% POE 40% NaClO_4 et 5% POE 60% NaClO_4 .

Les valeurs de conductivité ionique et d'énergie d'activation des formulations sont indiquées dans le **Tableau 8**. Dans notre cas, l'énergie d'activation permet d'estimer la facilité / difficulté d'un système à transporter les espèces ioniques au travers de sa structure. Plus l'énergie d'activation du matériau est faible, plus il permet un transport ionique efficace. Cette énergie d'activation nommée E_a correspond au coefficient directeur des droites tracées sur la **Figure 54**. La pente de ces droites « A » a pour équation :

$$A = \frac{-E_a}{2,303.R}$$

avec $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Les énergies d'activation des électrolytes polymères réticulés sont relativement faibles indiquant un transport ionique aisé. De plus, ces valeurs sont en accord avec celles reportées dans la littérature des électrolytes polymères réticulés.³⁴⁶

Tableau 8 : Conductivité ionique et énergie d'activation des électrolytes polymères gélifiés.

	Conductivité ionique (S.cm ⁻¹)			E_a (kJ.mol ⁻¹)
	30 °C	50 °C	80 °C	
5% POE 40% NaClO ₄	7,96.10 ⁻⁴	1,52.10 ⁻³	2,65.10 ⁻³	18
5% POE 60% NaClO ₄	2.10 ⁻³	4,5.10 ⁻³	8.10 ⁻³	21

- Suivi du dépôt et de la dissolution du sodium

La stabilité électrochimique des membranes a ensuite été caractérisée par voltamétrie cyclique (**Figure 55**). Les courbes de CV, obtenues à 25 et 60 °C, de la membrane nommée 5% POE 40% NaClO₄ est visible sur la partie droite du graphique. Lors du premier cycle, la réduction de l'électrolyte polymère est observée à partir de 0,6 V et 0,9 V vs Na⁺/Na, à 25 et 60 °C respectivement. L'intensité maximale du pic formé se trouve alors à un potentiel de 0,56 V. Le *plating* puis le *stripping* du sodium sont visibles autour de 0 V. Finalement, aucun pic d'oxydation de l'électrolyte réticulé n'est visible par la suite. Lors des seconds cycles de CV, seul le dépôt et la

dissolution du sodium sont observables. Les mêmes constatations peuvent être faites pour la membrane 5% POE 60% NaClO₄. En effet, l'électrolyte gélifié se réduit uniquement lors du premier cycle de CV sans impacter le *plating / stripping* du sodium. Les pics oxydo-réduction, du polymère et du sodium, apparaissent beaucoup plus intenses à 60 °C en raison d'une cinétique de diffusion améliorée avec l'élévation de la température. Finalement, les courbes de CV obtenues avec le sodium sont semblables à celles du lithium. Effectivement, dans les deux cas, les électrolytes polymères réticulés se réduisent essentiellement au cours du premier cycle. Le potentiel de réduction des membranes apparaît cependant plus élevé avec le lithium et alors réhibitoire pour le *plating / stripping*.

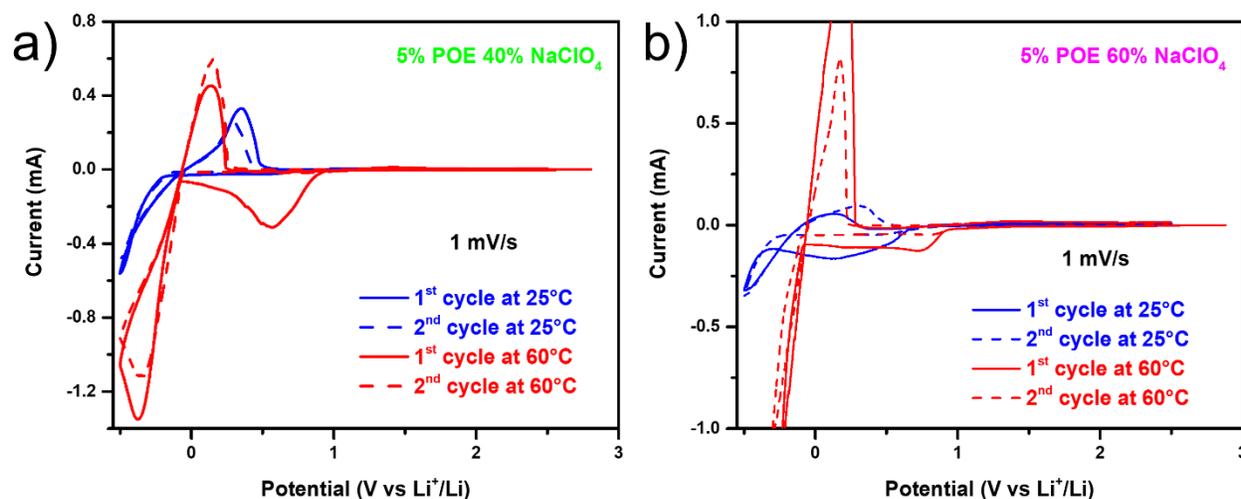


Figure 55 : Voltammogrammes des membranes 5% POE 40% NaClO₄ a) et 5% POE 60% NaClO₄ b) enregistrées à 1 mV/s entre -0,5 et 2,5 V vs Na⁺/Na à 25 / 60 °C.

- La tenue en cyclage

Pour terminer l'étude sur ces électrolytes polymères, des mesures de cyclage galvanostatique (GCPL) ont été réalisées sur les membranes 5% POE 40% NaClO₄ et 5% POE 60% NaClO₄. Les solutions polymères ont directement été déposées et réticulées sur les électrodes d'antimoine afin d'améliorer le contact entre l'électrode et l'électrolyte. Les cellules ont ensuite été cyclées à 25 / 60 °C en demi-pile (Sb *versus* Na) dans des swageloks deux électrodes entre 0 et 1,5 V vs Na⁺/Na à un régime de C/10 (e.i. 22mA.g⁻¹_{Sb}) par rapport à l'électrode d'antimoine. La Figure 56 reporte

l'évolution des capacités spécifiques en décharge des électrodes d'antimoine en fonction du nombre de cycles.

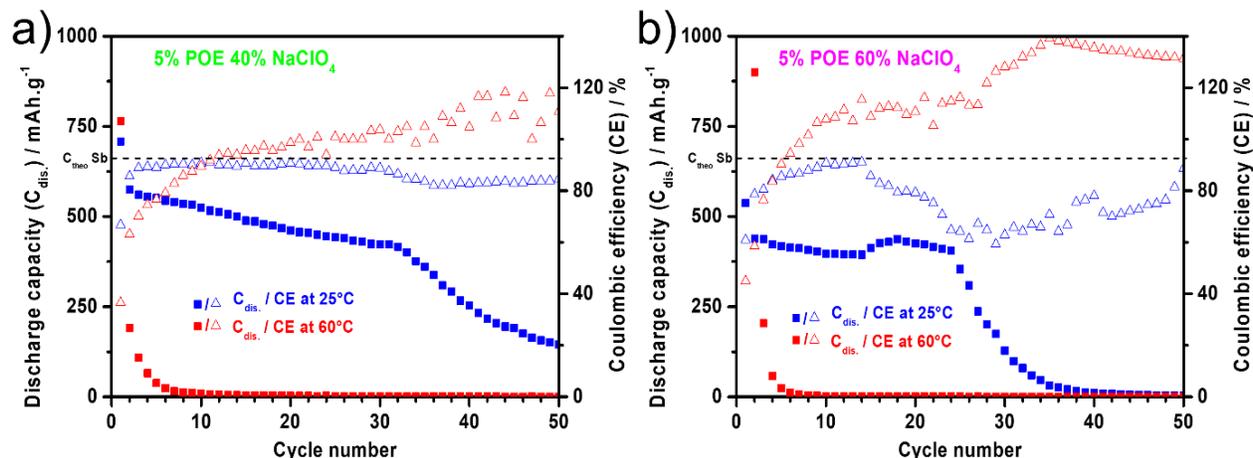


Figure 56 : Cyclages galvanostatiques de l'antimoine cyclé à un régime de C/10 entre 0 et 1,5 V vs Na^+/Na à 25 / 60 °C en utilisant les membranes 5% POE 40% NaClO_4 a) et 5% POE 60% NaClO_4 b).

La courbe GCPL de l'électrode d'antimoine cyclée à température ambiante en utilisant uniquement l'électrolyte liquide NaClO_4 1M dans le PC est visible en [Annexe 13](#). Au cours de la première décharge, la réduction de l'électrolyte liquide se produit entre 1 et 0,5 V puis le plateau de sodiation de l'antimoine survient à un potentiel de 0,5 V et la phase Na_3Sb est formée en fin de décharge. La charge qui suit indique deux plateaux de désodiation à 0,76 et 0,86 V dû à la formation probable d'une phase intermédiaire Na_xSb avant celle de Sb, respectivement.³⁴⁷ Les courbes GCPL des deux membranes obtenues à 25 / 60 °C sont visibles en [Annexe 14](#). Les courbes réalisées à 25 °C sont quasiment identiques à celle obtenue en utilisant un électrolyte liquide, avec les mêmes potentiels de réaction : la dé/sodiation de l'antimoine à 25 °C est relativement stable. En revanche à 60 °C, les courants mesurés en décharge sont beaucoup plus importants et les potentiels de réaction plus élevés lorsque les électrolytes polymères réticulés sont utilisés. La polarisation augmente et la dé/sodiation de l'antimoine diminue, limitant fortement la rétention de capacité de l'électrode. Les réactions / dégradation des électrolytes polymères réticulés semblent plus importantes à 60 °C, ce qui est en accord avec les courbes de CV précédemment obtenues. De plus,

contrairement aux courbes GCPL de Sb vs Li, on ne constate pas la réduction majeure de l'électrolyte en début de décharge dans le cas du sodium.

Finalement la [Figure 56](#), indique une cyclabilité extrêmement limitée des électrodes d'antimoine à 60 °C, avec une capacité quasiment nulle au bout du 5^e cycle. La température a un impact néfaste sur les électrolytes polymères réticulés, modifiant probablement leur structure et/ou leur composition chimique ce qui bloque ensuite la dé/sodiation de l'électrode. Les rétentions de capacité sont nettement améliorées à 25 °C, avec une capacité d'environ 400 mAh.g⁻¹ maintenue sur plus de 20 cycles avec une efficacité coulombique fluctuant autour de 80 %. Une perte de capacité plus progressive est observée pour la membrane 5% POE 40% NaClO₄. La quantité d'électrolyte liquide confiné dans le réseau réticulé a aussi une influence sur les performances électrochimiques des accumulateurs. Ainsi, par analogie avec les mesures effectuées au lithium, la chute de capacité est corrélée à un faible rendement faradique démontrant qu'une partie des ions (Li⁺ ou Na⁺) est probablement piégée lors de la dégradation de l'électrolyte.

En définitive, bien que ces résultats préliminaires montrent un début de cyclage à 25 °C, la réactivité électrochimique des électrolytes polymères apparaît être la première limitation pour obtenir une cyclabilité correcte. De plus, cette réactivité semble augmenter avec la température et/ou la quantité d'électrolyte liquide confinée, probablement parce que le transport de matières et la cinétique de réaction sont favorisés.

Enfin il apparaît que les électrolytes polymères réticulés soient beaucoup plus réactifs vis-à-vis du lithium que du sodium. Cela est très certainement dû au potentiel rédox du couple Li⁺/Li plus réducteur que celui du couple Na⁺/Na qui impact la stabilité électrochimique des électrolytes polymères. Des analyses complémentaires (évaluation du nombre de transport, test en cellule symétrique Li/Li...) seraient à prévoir pour élucider l'ensemble des problèmes rencontrés durant ce chapitre. Néanmoins ces résultats préliminaires permettent de dire que les électrolytes polymères réticulés préparés ici montrent une certaine efficacité, à optimiser, pour les accumulateurs au sodium.

6. Conclusion & perspectives

Au travers de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse, à la mise en forme et à la caractérisation physico-chimique d'électrolytes polymères à base de cyclocarbonate pour les batteries au lithium / sodium.

Des électrolytes gélifiés réticulés ou simplement gélifiés ainsi que des électrolytes tous solides ont été élaborés et ont permis d'étudier les performances du poly(méthacrylate de carbonate de glycérol) dans une cellule électrochimique.

Il a été mis en évidence que ; les électrolytes polymères synthétisés à partir de méthacrylate de carbonate de glycérol réagissent / évoluent durant le fonctionnement de la batterie, consommant irréversiblement une partie du lithium / sodium et induisant la formation d'une couche de passivation résistive à l'interface électrode – électrolyte. Cela est probablement dû à des réticulations secondaires et/ou des détériorations des fonctions cyclocarbonates des polymères au profit de fonctions allylique (voir mécanisme de dégradation des cyclocarbonates). Ces modifications intrinsèques, provoquent la contraction du réseau et limitent finalement les propriétés électrochimiques des électrolytes. La détermination du nombre de transport est une analyse que nous aurions pu effectuer afin de mettre en évidence la faible migration des cations Li^+ / Na^+ au travers des électrolytes. Des tests de *plating / stripping* en cellule symétrique Li/électrolyte/Li auraient été très intéressants afin d'évaluer la stabilité électrochimique des différents matériaux. On notera aussi que différents anions (PF_6^- , ClO_4^- et TFSI $^-$) ont été utilisés durant cette étude et peuvent avoir des influences importantes sur les propriétés électrochimiques des électrolytes polymères.

Finalement, nous avons pu remarquer que les performances électrochimiques diminuent avec :

- La mobilité des chaînes polymères : en effet, les électrolytes polymères réticulés semblent se dégrader moins facilement que les électrolytes gélifiés et tous solides. L'étude sur le sodium a aussi révélé que l'augmentation de la quantité d'électrolyte liquide présent dans les membranes réticulé limité les performances électrochimiques des batteries. Il semblerait que plus la Tg du matériau est faible moins bonne est sa stabilité électrochimique. Des

analyses DSC sur les différents électrolytes polymères seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

- La température de fonctionnement : bien que l'élévation de la température améliore les cinétiques de réactions, elle accélère aussi la dégradation des électrolytes polymères.
- Le choix du couple rédox : en effet, les électrolytes polymères réticulés semblent beaucoup plus réactifs vis-à-vis du lithium que du sodium. Cela est certainement dû au potentiel du couple Li^+/Li (-3,04 V vs ESH) plus réducteur que celui du couple Na^+/Na (-2,71 V vs ESH).

Néanmoins, dans le cas des électrolytes polymères gélifiés réticulés, nous ne pouvons pas exclure la présence d'impuretés engendrées par la synthèse « *one-pot* » des matériaux. En effet, comme aucune étape de purification n'est possible, il est probable que l'élévation de la température nécessaire à la réaction de polymérisation induise des modifications des précurseurs. Par exemple, la décomposition de l'AIBN produit des radicaux libres et de l'azote gazeux pouvant potentiellement initier certaines dégradations. De plus, l'électrolyte liquide peut aussi se détériorer sous l'effet de la température durant la polymérisation de la membrane créant alors des sous-produits plus ou moins néfastes. Quoiqu'il en soit, il apparaît très intéressant d'explorer la piste de la polymérisation par irradiation UV, qui limiterait l'évaporation / dégradation de l'électrolyte liquide, réduirait la génération d'impuretés (excepté le photoamorceur) et diminuerait en même temps la durée de la synthèse.

Conclusion et perspectives

Ces différentes études, menées durant ses trois années de thèse, s'inscrivent dans la continuité des travaux réalisés par C. Marino en 2012 et P. Antitomaso en 2016. Leurs investigations ont permis de mettre en évidence le rôle crucial du titane dans la réversibilité du mécanisme de conversion de TiSnSb durant son fonctionnement dans une batterie Li-ion. La formation des phases lithiées Li₃Sb, Li₇Sn₂ et des nanoparticules de titane métallique intimement mélangées pendant le processus électrochimique de décharge, facilite les transferts de charge qui assurent la reconstruction du matériau initial en charge, permettant une excellente rétention de capacité de l'électrode de TiSnSb sur plus d'une centaine de cycles. De plus, d'autres études réalisées en température ont montré, contre toute attente, une amélioration des performances électrochimiques lors du cyclage de l'électrode à 60 °C par rapport à 25 °C. Cela a pu être corrélé, à mon début en thèse, à une diminution de la consommation / réactivité de l'électrolyte simultanément à la formation d'une SEI de nature différente, plus stable et passivante à 60 °C. Ainsi, il a été démontré que le titane, bien qu'inactif vis-à-vis du lithium, joue un rôle déterminant dans ces bonnes performances puisqu'il permet la réversibilité du mécanisme de conversion et conduit la formation d'une SEI stable. L'objectif de cette thèse a donc été double avec i) l'investigation de l'influence du métal de transition M dans les performances électrochimiques des matériaux de MSnSb et ii) l'élaboration d'électrolytes polymères efficaces à partir de poly(carbonate cyclique) permettant d'accroître la cyclabilité des matériaux.

Le **chapitre 2** présente les performances électrochimiques, l'étude du mécanisme de dé/lithiation et du vieillissement des électrodes de NbSnSb cyclées à 25 / 60 °C. Ce matériau possède des caractéristiques structurales proches de TiSnSb ainsi qu'un mécanisme électrochimique similaire. Néanmoins, comme le démontre la [Figure 57](#), leurs performances électrochimiques sont très différentes. En effet, NbSnSb permet une rétention de capacité d'environ 500 mAh.g⁻¹ sur 1000 cycles à 25 / 60 °C, alors que les capacités spécifiques de TiSnSb chutent, plus ou moins rapidement, aux alentours de 200 cycles. Dans l'optique de comprendre ces différences, plusieurs analyses en *post mortem* ont été réalisées en parallèle sur les batteries TiSnSb et NbSnSb après 400 cycles.

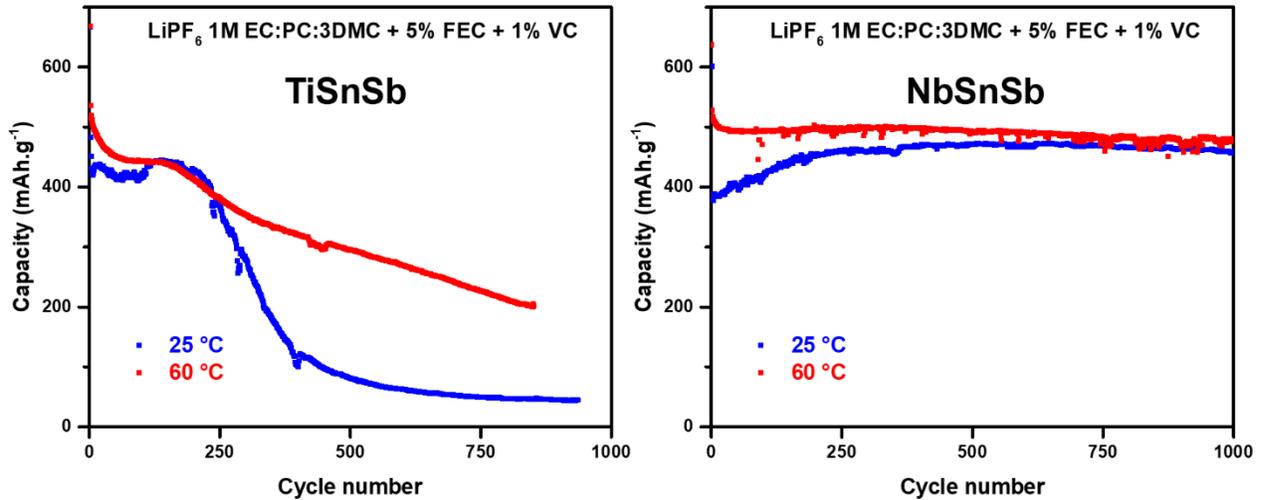


Figure 57 : Capacités spécifiques des électrodes TiSnSb et NbSnSb cyclées entre 0,02 et 1,5 V vs Li^+/Li à un régime de 4C en utilisant l'électrolyte liquide LiPF_6 1M EC:PC:3DMC + 5% FEC + 1% VC à 25 / 60 °C.

Des analyses de chromatographie en phase gazeuse couplées à un spectromètre de masse (Figure 58), effectuées sur les séparateurs, ont permis d'examiner l'évolution de l'électrolyte liquide durant le cyclage. Au bout de 400 cycles, on observe une consommation complète des additifs à 25 °C ainsi qu'une dégradation de l'éthylène carbonate (EC) dans le cas de TiSnSb. Pour NbSnSb une consommation complète des additifs est uniquement constatée à 25 °C. À 60 °C, les électrolytes liquides apparaissent moins dégradés dans les deux cas, puisque 7 et 4 % de FEC sont retrouvés après cyclage, dans les séparateurs des batteries NbSnSb et TiSnSb, respectivement. Il apparaît clair que la cyclabilité des deux électrodes dépend de la dégradation de l'électrolyte liquide. Globalement, plus sa consommation est importante moins bonne est la stabilité électrochimique du système. Pour résumer, trois conclusions sont à extraire de ces données :

- Consommation de l'électrolyte plus importante lors du cyclage de l'électrode de TiSnSb par rapport à celle de NbSnSb
- Le cyclage de TiSnSb et NbSnSb à 60 °C permet de limiter la dégradation de l'électrolyte liquide
- Cyclabilité améliorée lorsque la réactivité de l'électrolyte est minimisée

Conclusion et perspectives

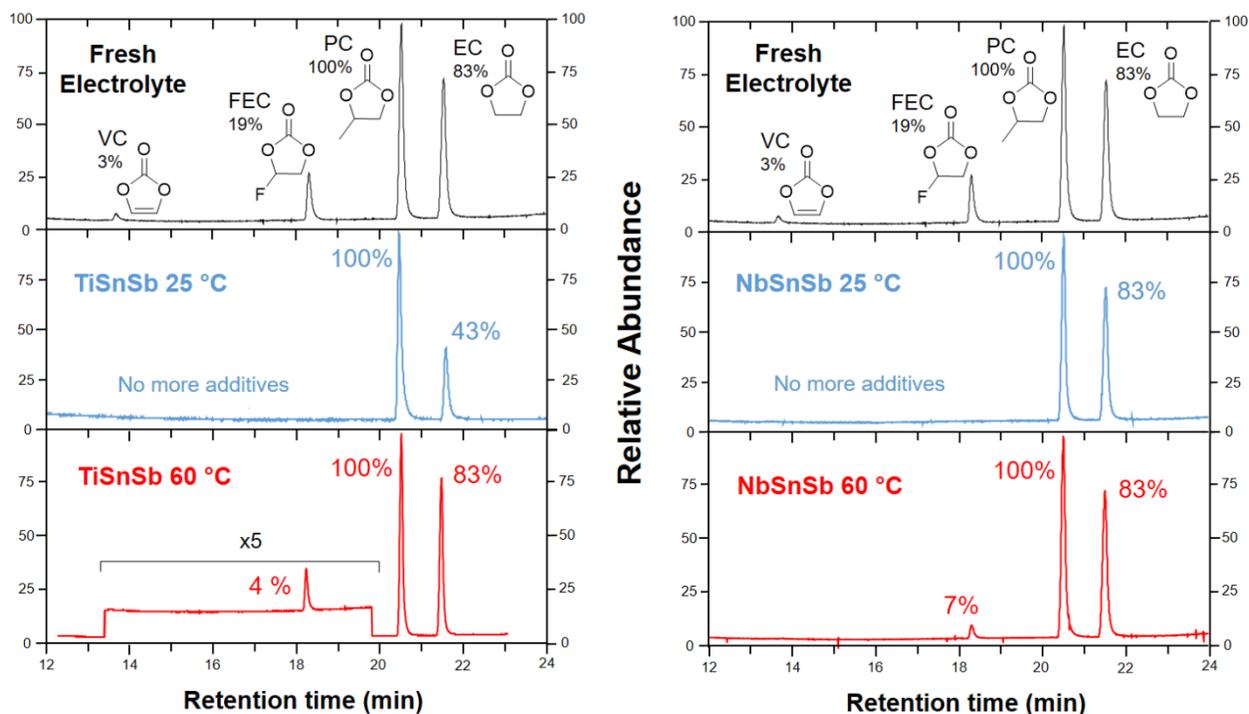


Figure 58 : Chromatogrammes de l'électrolyte liquide LiPF_6 1M EC :PC :3DMC + 5% FEC + 1% VC obtenu avant et après 400 cycles, extrait des batteries TiSnSb/Li et NbSnSb/Li à 25 / 60 °C.

L'XPS a été utilisée pour caractériser la nature et la composition de la SEI formée à la surface des électrodes après 400 cycles. Un schéma représentant les analyses de la surface des particules après cyclage à 25 / 60 °C est visible Figure 59. Dans le cas du cyclage à 25 °C, la SEI formée autour des électrodes de TiSnSb est essentiellement composée d'alkyles et de carbonate de lithium. Pour NbSnSb la SEI est plus complexe et composée de plusieurs espèces dans des proportions équivalentes, permettant d'améliorer la stabilité électrochimique des batteries. De plus, cela est en accord avec les chromatogrammes (GCMS) puisque le carbonate de lithium provient majoritairement de la dégradation de l'éthylène carbonate qui est plus importante pour l'électrode de TiSnSb. À 60 °C, les SEIs sont en revanche beaucoup plus riches en LiF, provenant de la dégradation du sel de l'électrolyte, et la proportion de Li_2CO_3 est restreinte. Ainsi, ces SEIs spécifiques sont très clairement à l'origine des performances électrochimiques remarquables de TiSnSb et NbSnSb en température. De manière générale, il semblerait qu'une quantité importante de carbonate de lithium ait un impact négatif, alors qu'une quantité élevée de fluorure de lithium influence positivement la cyclabilité des électrodes. De ce fait, il est alors envisageable de déposer

chimiquement une couche riche en fluor à la surface des électrodes (avant cyclage) créant ainsi une «SEI artificielle » capable de limiter la dégradation de l'électrolyte et d'améliorer les performances des batteries.²⁸⁸

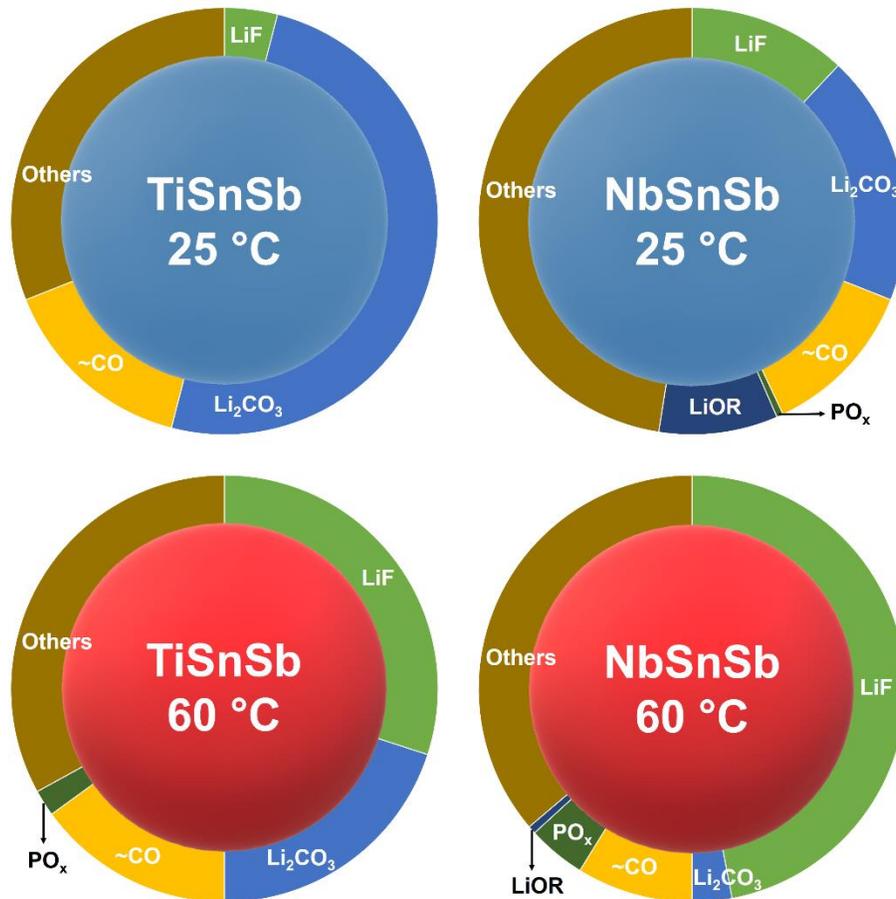


Figure 59 : Représentation schématique de la composition de la SEI formée à la surface des électrodes de TiSnSb et NbSnSb après 400 cycles à 25 / 60 °C.

Les analyses de spectroscopie Auger ont permis d'obtenir des informations complémentaires concernant les morphologies des particules. La Figure 60 représente les images en coupe transversale des électrodes de TiSnSb et NbSnSb obtenues après leur cyclage aux deux températures. Une image de l'électrode pristine (identique pour les deux matériaux) est visible sur la Figure SI(3) 1. Globalement, les deux matériaux MSnSb sont bien reformés en fin de charge après 400 cycles à 25 / 60 °C et le mécanisme de conversion semble toujours s'opérer. Il n'y a pas de ségrégation et/ou séparation de phase et on observe une dispersion homogène des éléments ainsi que la formation de particules très poreuses après cyclage, ce qui permet de faciliter les variations volumiques induites par la dé/lithiation des électrodes. Excepté pour l'électrode TiSnSb cyclée à

25 °C qui présente une expansion non-uniforme des particules avec la formation d'une structure « cœur dense » enveloppée par une « coquille poreuse » (visible sur la superposition des éléments Ti/Sn/Sb à 25 °C). La couleur blanche représente le cœur dense des particules entourées d'une structure plus poreuse en rouge.

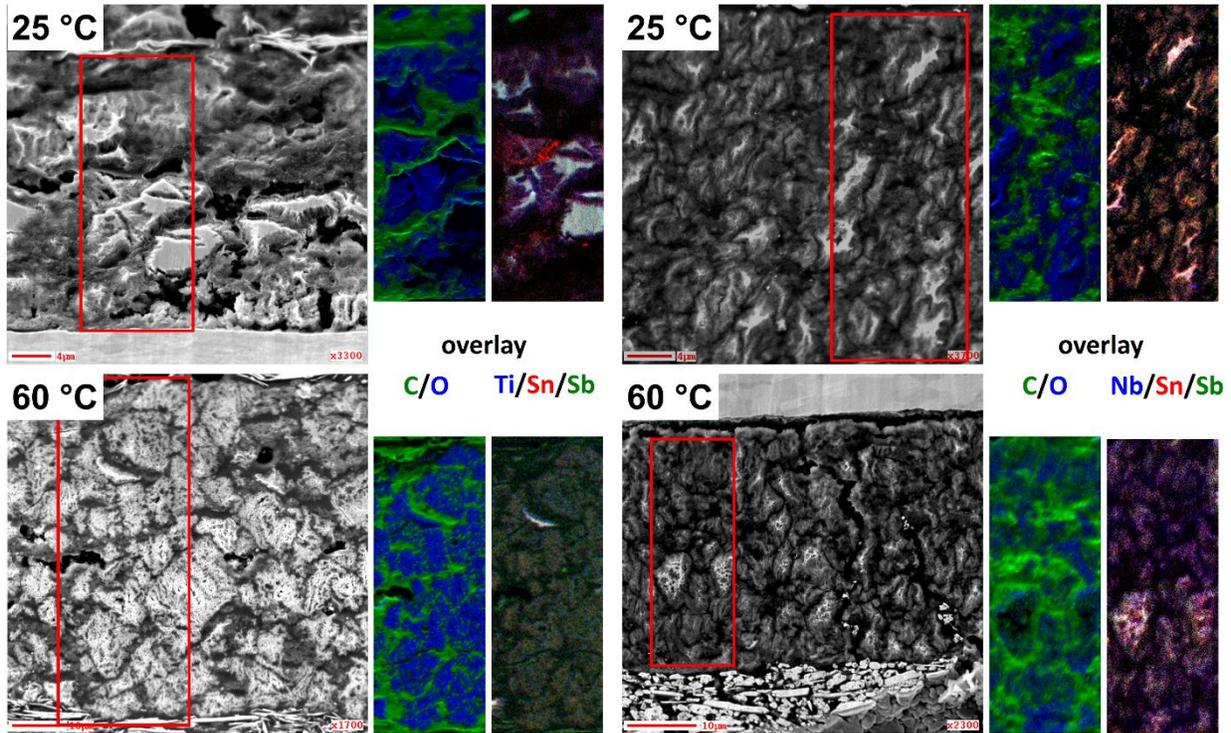


Figure 60 : Image SEM et SAM des coupes transversales des électrodes de TiSnSb et NbSnSb obtenues après 400 cycles à 25 / 60 °C.

Finalement, toutes ces analyses nous ont amenés à conclure que les différences observées entre TiSnSb et NbSnSb ne sont pas en lien avec les mécanismes de conversion mais proviennent de la réactivité des matériaux. En effet, il s'avère que TiSnSb a une réactivité de surface plus élevée qui induit une forte dégradation de l'électrolyte et la formation d'une SEI moins stable, entraînant l'isolation des particules et une cyclabilité limitée. Le problème à présent est de savoir pourquoi TiSnSb induit une dégradation plus importante de l'électrolyte que NbSnSb :

- Est-ce que l'énergie de formation de la phase NbSnSb est inférieure à celle de TiSnSb : $\Delta H^\circ(\text{NbSnSb}) < \Delta H^\circ(\text{TiSnSb})$? Cette question nécessite la modélisation des nombreuses interfaces créées dans le système, entre les phases $\text{Li}_3\text{Sb}/\text{Li}_7\text{Sn}_2/\text{M}$ formées en cours de décharge.³⁴⁸
- Le titane ne pourrait pas avoir un effet catalytique entraînant la dégradation prématurée de

l'électrolyte ? En effet, le TiO_2 est connu pour ses propriétés en photocatalyse permettant la détérioration des composés organiques. Il est possible que les nanoparticules métalliques de titanes générées électrochimiquement détériorent massivement les molécules constituant l'électrolyte. À la vue des différentes analyses, cette hypothèse peut être envisageable dans notre système.

Le deuxième matériau étudié dans le **chapitre 2**, ZnSnSb_2 , a démontré des propriétés électrochimiques surprenantes et remarquables dans une batterie Li-ion. En effet, l'électrode est capable de maintenir une capacité spécifique de 615 mAh.g^{-1} sur plus de 200 cycles et affiche une excellente tolérance à l'insertion / extraction de lithium à des densités de courant élevées. De plus, des mesures *operando*, ont permis de mettre en évidence la formation d'un mécanisme *quasi-topotactique* durant le cyclage du matériau. Il apparaît intéressant de sonder et de comparer l'interface électrode - électrolyte ainsi que la morphologie des électrodes de ZnSnSb_2 avec celles de TiSnSb / NbSnSb . Ainsi, nous aurions aussi des informations concernant la nature et la composition chimique de la SEI en fonction de la nature de M (Zn, Nb ou Ti) et de l'influence du mécanisme réactionnel du matériau.

Le **chapitre 3**, s'est articulé dans la continuité de l'étude effectuée sur les matériaux de conversion d'électrodes négatives de composition MSnSb . Comme nous l'avons constaté, l'évolution de l'électrolyte liquide au cours du cyclage joue un rôle déterminant sur la stabilité électrochimique des accumulateurs. Pour rappel, l'ouverture des cellules contenant des électrodes de TiSnSb obtenues après 3000 cycles à 60°C , avait révélé la formation d'un électrolyte gélatineux obtenu par la décomposition des alkyles carbonates en température. L'objectif ici a donc été de reproduire la synthèse de ce gel, qui est certainement à l'origine des performances exceptionnelles de ces matériaux en température, en élaborant des électrolytes polymères efficaces à partir de poly(carbonates) cyclique. Pour cela différents électrolytes polymères (gélifiés, réticulés et tous solides) ont été synthétisés, caractérisés et étudiés électrochimiquement. Il est alors apparu que l'optimisation des interphases électrode – électrolyte est essentielle pour améliorer les performances des batteries étudiées. Néanmoins, il s'est révélé dans notre cas, que l'utilisation de la brique élémentaire de méthacrylate de carbonate de glycérol provoquait la dégradation de l'électrolyte polymère dû à une consommation irréversible de lithium / sodium et la réticulation secondaire et/ou la détérioration des fonctions cyclocarbonates. De plus, nous avons pu constater

des synergies entre la souplesse / flexibilité des matériaux, la température de fonctionnement des membranes et le choix du cation utilisé (lithium ou sodium), influençant grandement les performances électrochimiques des systèmes. Bien que le but initial de cette étude n'a malheureusement pas pu être atteint, cela nous a permis de mettre en évidence la complexité des différents mécanismes s'opérant durant le fonctionnement de la batterie, et les nombreux paramètres à contrôler (stabilité thermique, mécanique, électrochimique du polymère, ainsi que les interfaces). Au vu de la littérature et de l'expérience acquise, il apparaît très compliqué de reproduire *ex situ* les conditions expérimentales des membranes obtenues *in vivo*.

Comme nous avons pu le voir au cours de cette thèse, les matériaux d'électrodes négatives de composition MSnSb ont démontrés des propriétés électrochimiques très intéressantes, pouvant fonctionner sur un nombre de cycles important ainsi qu'à des températures de cyclage et des densités de courant élevées. Leur principale limitation provient de l'instabilité et de la dégradation de l'électrolyte liquide qui est à l'origine de phénomènes complexes aux interfaces électrode – électrolyte causant un impact nuisible sur la cyclabilité des systèmes.

L'élaboration de cellules tout-solides présente un avantage indéniable pour accroître la sécurité des dispositifs embarqués. L'objectif à présent serait de développer des électrolytes solides plus stables (électro)-chimiquement et thermiquement (autres que les méthacrylates), fonctionnant dans une large gamme de températures. Étudier et optimiser les performances électrochimiques des électrolytes polymères semble être une stratégie pertinente et nécessaire pour améliorer la tenue en cyclage de nos matériaux de type MSnSb. De plus, les électrolytes polymères permettront d'accommoder plus facilement les variations volumiques de ces matériaux d'électrode favorisant alors une interface électrode – électrolyte intime, en comparaison avec les électrolytes solides inorganiques telles que les verres ou les céramiques.

Pour terminer ce manuscrit, la [Figure 61](#), représente globalement les différentes techniques des caractérisations effectuées sur les composantes de la batterie.

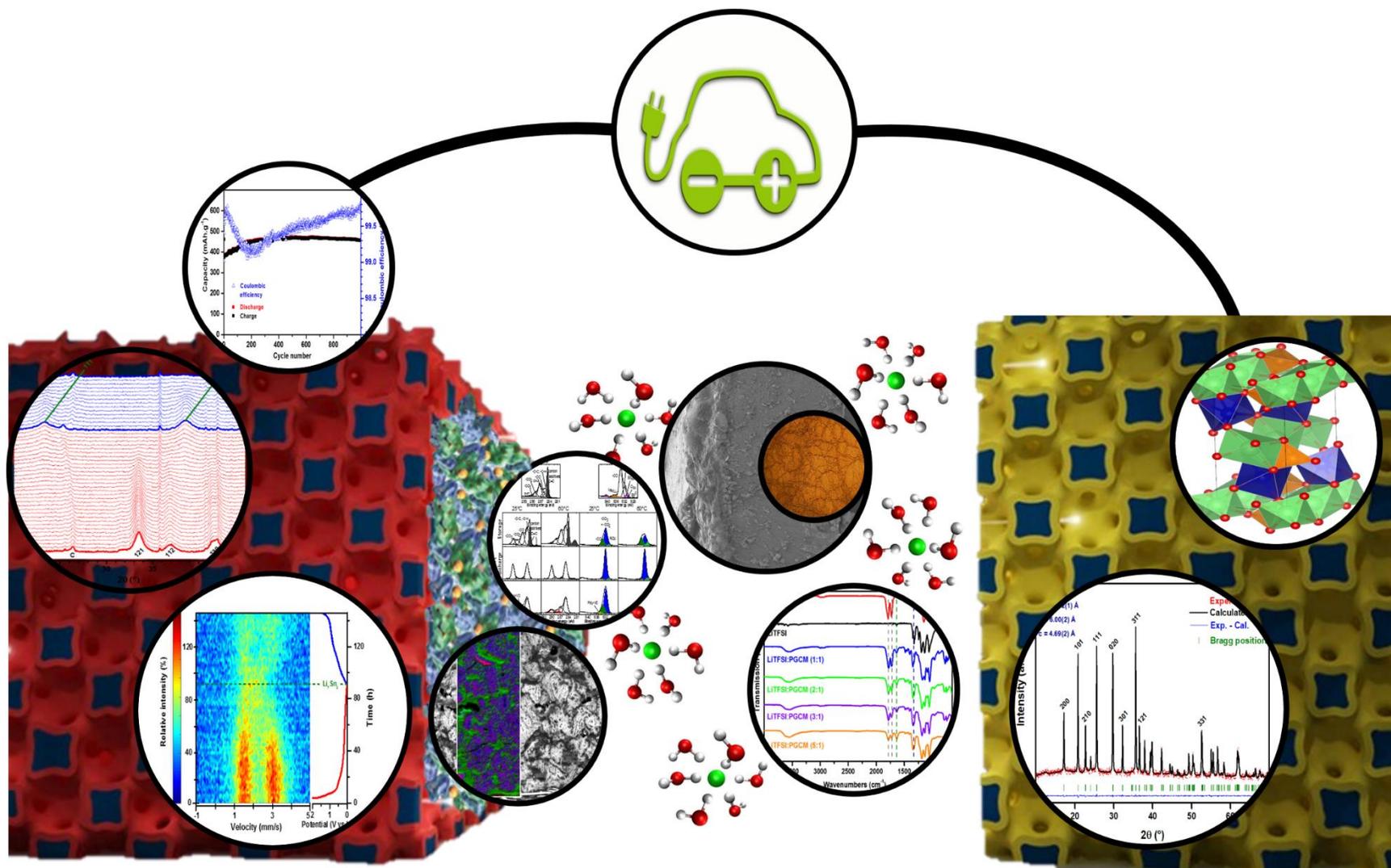


Figure 61 : Résumé graphique de la thèse.

Productions scientifiques

Articles :

L. Madec, J-B. Ledeuil, **G. Coquil**, G. Gachot, L. Monconduit, H. Martinez

Cross-Section Auger imaging: A suitable tool to study aging mechanism of conversion type electrodes

Journal of Power Sources 441 (2019),

G. Coquil, B. Fraisse, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, M.T. Sougrati, L. Monconduit

ZnSnSb₂ anode: A solid solution behavior enabling high rate capability in Li-ion batteries

Journal of Power Sources 441 (2019),

L. Madec, J-B. Ledeuil, **G. Coquil**, L. Monconduit, H. Martinez

Cross-Section Auger/XPS Imaging of Conversion Type Electrodes: How Their Morphological Evolution Controls the Performance in Li-Ion Batteries

ACS Appl. Energy Mater. 2019, 2, 7, 5300-5307

G. Lopez, L. Granado, **G. Coquil**, A. Lárez-Sosa, N. Louvain, B. Améduri

Perfluoropolyether (PFPE)-Based Vitrimers with Ionic Conductivity

Macromolecules 2019, 52, 5, 2148-2155

G. Coquil, B. Fraisse, N. Dupré, L. Monconduit

The versatile Si/P system as efficient anode for Li and Na- batteries: understanding of an original electrochemical mechanism by a full XRD-NMR study

ACS Appl. Energy Mater. 2018, 1, 8, 3778-3789

L. Madec, G. Gachot, **G. Coquil**, H. Martinez, L. Monconduit

Toward efficient Li-ion cells at high temperatures: Example of TiSnSb material

Journal of Power Sources 391 (2018) 51-58

G. Coquil, M.T. Sougrati, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, P-F. Girard, L. Monconduit

On the high cycling stability of NbSnSb in Li-ion batteries at high temperature

Electrochimical Acta 281 (2018) 619-623

G. Coquil, J. Fullenwarth, G. Grinbom, M.T. Sougrati, L. Stievano, D. Zitoun, L. Monconduit
FeSi₄P₄: A novel negative electrode with atypical electrochemical mechanism for Li and Na-ion batteries

Journal of Power Sources 372 (2017) 196-203

Brevet :

L. Monconduit, L. Madec, **G. Coquil**, H. Martinez, G. Gachot

Use of a li-ion battery comprising an anode which contains an alloy based on tin and antimony

Communications :

Oraux :

G. Coquil, J. Fullenwarth, M.T. Sougrati, L. Stievano, D. Zitoun, G. Grinbom, N. Dupré, L. Monconduit
Les phosphures de silicium comme matériaux d'électrode négative pour les batteries Li-ion et Na-ion

Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion, 2017

G. Coquil, M.T. Sougrati, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, P-F. Girard, L. Monconduit
Effet de la température sur NbSnSb un nouveau matériau d'électrode négative pour les batteries Li-ion

Journée Grand Sud-Ouest de la Société Chimique de France, 2017

G. Coquil, L. Madec, J-B. Ledeuil, G. Gachot, M.T. Sougrati, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, H. Martinez, L. Stievano, L. Monconduit

Impact of the transition metal M in the MSnSb materials: mechanism and aging of TiSnSb and NbSnSb

European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, 2019

G. Coquil, L. Madec, J-B. Ledeuil, G. Gachot, M.T. Sougrati, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, H. Martinez, L. Stievano, L. Monconduit

Impact of the transition metal M in the MSnSb materials: mechanism and aging of TiSnSb and NbSnSb

Lithium Battery Discussions, 2019

Posters :

G. Coquil, M.T. Sougrati, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, P-F. Girard, L. Monconduit

High robustness of NbSnSb as negative electrode for Li-ion batteries

Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion, 2017 - Prix

G. Coquil, M.T. Sougrati, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, P-F. Girard, L. Monconduit

Insight on the mechanism of NbSnSb as negative electrode for Li-ion batteries

Mediterranean Conference on the Applications of the Mössbauer Effect and Workshop of the French speaking Group of Mössbauer Spectroscopy, 2019 – Prix

G. Coquil, M.T. Sougrati, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, P-F. Girard, L. Monconduit

Insight on the mechanism of NbSnSb as negative electrode for Li-ion batteries

Journée Electrochimie pour l'eau, l'énergie et la santé, 2019 – Prix

Enseignements :

TP de chimie générale – LICENCE DE CHIMIE 1^{er} année

Faculté des sciences, Montpellier

TP d'électrochimie – MESURE PHYSIQUES 2^{ième} année

Institut Universitaire de technologie (IUT), Montpellier

Encadrement de stagiaires

- Mathieu Deschanel – UM2 – Master 2
- Andrés Lárez-Sosa – INSA – Master 2
- Hélios Pautrat – IUT - 2^{ème} année

Références

- (1) L'énergie dans le monde et en France : que retiendrez-vous de 2018 ? <https://www.connaissancedesenergies.org/lenergie-dans-le-monde-et-en-france-que-retiendrez-vous-de-2018-181221>.
- (2) Mcneill, J. R.; Beaugrand, P. *Du Nouveau Sous Le Soleil : Une Histoire de l'environnement Mondial Au XXe Siècle*; L'Environnement a une histoire; Champ Vallon: Seyssel, 2010.
- (3) EIA. International Energy Outlook 2017. *U.S. Energy Inf. Adm.* **2017**, *IEO2017* (2017), 143.
- (4) Intergovernmental Panel on Climate Change. *Global Warming of 1.5°C*.
- (5) Climat : 200 personnalités lancent un appel face au “plus grand défi de l'humanité” <https://www.nouvelobs.com/planete/20180903.OBS1701/climat-200-personnalites-lancent-un-appel-face-au-plus-grand-defi-de-l-humanite.html>.
- (6) Action Climat <https://www.un.org/fr/climatechange/un-climate-summit-2019.shtml>.
- (7) International Energy Agency <https://www.iea.org/>.
- (8) Jour du dépassement https://www.lemonde.fr/les-decodeurs/article/2019/07/29/depassement-le-29-juillet-l-humanite-vit-a-credit-sur-la-terre-a-quoi-correspond-cette-date_5494629_4355770.html.
- (9) L'affaire du siècle <https://laffairedusiecle.net/>.
- (10) L'énergie : stockage électrochimique et développement durable <https://www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon/inaugural-lecture-2010-12-09-18h00.htm>.
- (11) Simon, P. *Le stockage électrochimique de l'énergie : principes, applications et futurs défis*; F.F.E.: Paris, 2015; Vol. 78.
- (12) Dufour, F. Les Coûts et Implications de Notre Demande d'Énergie : Une Analyse Comparée et Complète Des Ressources Énergétiques Disponibles. **2018**, No. June.
- (13) Tesla communique sur l'incendie explosif d'une Tesla Model S à Shanghai <https://www.automobile-propre.com/breves/tesla-communique-sur-lincendie-explosif-dune-tesla-model-s-a-shanghai/>.
- (14) Tarascon, J. M. Histoire et Évolution Des Technologies d'accumulateurs. *Chaire Développement durable Environnement, Énergie et Société* **2011**.
- (15) Planté, G. Recherches Sur l'électricité. **1883**.
- (16) Broussely, M. Piles et Accumulateurs Au Lithium. *Actual. Chim.* **1994**, 9.
- (17) Steele, B. C. H. Fast Ion Transport in Solids (Ed. Van Gool, W.) 103–109 (North-Holland Amsterdam, 1973).
- (18) Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Exxon Res. Eng.* **1976**, 192 (March), 1126–1127.
- (19) Whittingham, M. S.; Fanwood; N.J. Chalcogenide Battery. *Exxon Res. Eng. Co.* **1977**, 1–5.
- (20) Xu, W.; Wang, J.; Ding, F.; Chen, X.; Nasybulin, E.; Zhang, Y.; Zhang, J. G. Lithium Metal Anodes for Rechargeable Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (2), 513–537.
- (21) Murphy, D. W.; Di Salvo, F. J.; Carides, J. N.; Waszczak, J. V. Topochemical Reactions of Rutile Related Structures with Lithium. *Mater. Res. Bull.* **1978**, 13 (1), 1395–1402.
- (22) Lazzari, M.; Scrosati, B. A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127 (3), 773–774.

- (23) Armand, M.; Tarascon, J.-M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (November), 359–367.
- (24) Masaki, Yoshio, Kozawa, Akiya, Brodd, R. J. *Lithium-Ion Batteries*; 2013; Vol. 53.
- (25) Guerard, D.; Herold, A. Intercalation of Lithium into Graphite and Other Carbons. *Carbon N. Y.* **1975**, *13* (4), 337–345.
- (26) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783–789.
- (27) Armand, M. The History of Polymer Electrolytes. *Solid State Ionics* **1994**, *69* (3–4), 309–319.
- (28) Xue, Z.; He, D.; Xie, X. Poly(Ethylene Oxide)-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (38), 19218–19253.
- (29) Tarascon, J.-M.; Gozdz, A. S.; Schmutz, C.; Shokoohi, F.; Warren, P. C. Performance of Bellcore’s Plastic Rechargeable Li-Ion Batteries. *Solid State Ionics* **1996**, *86–88* (96), 49–54.
- (30) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Mater. Today* **2015**, *18* (5), 252–264.
- (31) Li, M.; Lu, J.; Chen, Z.; Amine, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (33), 1–24.
- (32) Choi, J. W.; Aurbach, D. Promise and Reality of Post-Lithium-Ion Batteries with High Energy Densities. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*.
- (33) Kubota, K.; Dahbi, M.; Hosaka, T.; Kumakura, S.; Komaba, S. Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion.” *Chem. Rec.* **2018**, *18* (4), 459–479.
- (34) Canepa, P.; Sai Gautam, G.; Hannah, D. C.; Malik, R.; Liu, M.; Gallagher, K. G.; Persson, K. A.; Ceder, G. Odyssey of Multivalent Cathode Materials: Open Questions and Future Challenges. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (5), 4287–4341.
- (35) Zheng, F.; Kotobuki, M.; Song, S.; Lai, M. O.; Lu, L. Review on Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2018**, *389* (February), 198–213.
- (36) Yue, L.; Ma, J.; Zhang, J.; Zhao, J.; Dong, S.; Liu, Z.; Cui, G.; Chen, L. All Solid-State Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium Ion Batteries. *Energy Storage Mater.* **2016**, *5*, 139–164.
- (37) Aurbach, D.; McCloskey, B. D.; Nazar, L. F.; Bruce, P. G. Advances in Understanding Mechanisms Underpinning Lithium-Air Batteries. *Nat. Energy* **2016**, *1* (9), 1–11.
- (38) Pang, Q.; Liang, X.; Kwok, C. Y.; Nazar, L. F. Advances in Lithium-Sulfur Batteries Based on Multifunctional Cathodes and Electrolytes. *Nat. Energy* **2016**, *1* (9), 1–11.
- (39) Faradion <https://www.faradion.co.uk/>.
- (40) Tiamat <http://www.tiamat-energy.com/>.
- (41) Natron Energy <https://natron.energy/>.
- (42) Lv, W.; Wang, Z.; Cao, H.; Sun, Y.; Zhang, Y.; Sun, Z. A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (2), 1504–1521.
- (43) Fontelles, J. B.; Lehtomäki, P. Directive 2006/66/CE Du Parlement Européen et Du Conseil. *J. Off. l’Union Eur.* **2006**, *266*, 1–14.
- (44) Huang, B.; Pan, Z.; Su, X.; An, L. Recycling of Lithium-Ion Batteries: Recent Advances and Perspectives. *J. Power Sources* **2018**, *399* (June), 274–286.
- (45) Tarascon, J. M. Key Challenges in Future Li-Battery Research. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368* (1923), 3227–3241.

- (46) Balbuena, P. B.; Wang, Y. *Lithium-Ion Batteries : Solid-Electrolyte Interphase*; 2004.
- (47) Goodenough, J. B.; Park, K. The Li-Ion Rechargeable Battery : A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**.
- (48) Palacín, M. R. Recent Advances in Rechargeable Battery Materials: A Chemist's Perspective. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (9), 2565–2575.
- (49) Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K. “Water-in-Salt” Electrolyte Enables High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Chemistries. *Science (80-.)*. **2015**, 350 (6263), 938–943.
- (50) Bouchet, R.; N.T. Phan, T. Électrolytes Polymères Pour Les Batteries Au Lithium Métal. *Tech. l'ingénieur* **2015**, 33 (234), 1–10.
- (51) Xia, S.; Wu, X.; Zhang, Z.; Cui, Y.; Liu, W. Practical Challenges and Future Perspectives of All-Solid-State Lithium-Metal Batteries. *Chem* **2019**, 5 (4), 753–785.
- (52) Chagnes, A.; Swiatowska, J. Electrolyte and Solid-Electrolyte Interphase Layer in Lithium-Ion Batteries. In *Lithium Ion Batteries – New Developments*; InTech, 2012; Vol. 6, pp 146–172.
- (53) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (10), 4303–4417.
- (54) Ding, M. S.; Xu, K.; Jow, T. R. Liquid-Solid Phase Diagrams of Binary Carbonates for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147 (5), 1688–1694.
- (55) Chrétien, F. Étude de l'effet Des Sels de Lithium de La Couche de Passivation Sur La Cyclabilité d'un Accumulateur Lithium-Ion, 2015.
- (56) Peled, E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems - The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126 (12), 2047–2051.
- (57) Wang, A.; Kadam, S.; Li, H.; Shi, S.; Qi, Y. Review on Modeling of the Anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) for Lithium-Ion Batteries. *npj Computational Materials*. Springer US 2018, p 15.
- (58) Peled, E.; Golodnitsky, D.; Menachem, C.; Bar-Tow, D. An Advanced Tool for the Selection of Electrolyte Components for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145 (10), 3482.
- (59) Peled, E.; Menkin, S. Review—SEI: Past, Present and Future. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164 (7), A1703–A1719.
- (60) Haregewoin, A. M.; Wotango, A. S.; Hwang, B.-J. Electrolyte Additives for Lithium Ion Battery Electrodes: Progress and Perspectives. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9 (6), 1955–1988.
- (61) Bordes, A.; Eom, K.; Fuller, T. F. The Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive Content on the Formation of the Solid-Electrolyte Interphase and Capacity Fade of Li-Ion Full-Cell Employing Nano Si–Graphene Composite Anodes. *J. Power Sources* **2014**, 257, 163–169.
- (62) Profatlova, I. A.; Stock, C.; Schmitz, A.; Passerini, S.; Winter, M. Enhanced Thermal Stability of a Lithiated Nano-Silicon Electrode by Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate. *J. Power Sources* **2013**, 222, 140–149.
- (63) Long, L.; Wang, S.; Xiao, M.; Meng, Y. Polymer Electrolytes for Lithium Polymer Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4 (26), 10038–10069.
- (64) Armand, M. Fast Ion Transport in Solids (Ed. Van Gool, W.) 665–673 (North-Holland Amsterdam, 1973).
- (65) *Solid State Electrochemistry*; Bruce, P. G., Ed.; Cambridge University Press: Cambridge,

- 1994.
- (66) Wright, P. V. Electrical Conductivity in Ionic Complexes of Poly(Ethylene Oxide). *Br. Polym. J.* **1975**, 7 (5), 319–327.
- (67) Mindemark, J.; Lacey, M. J.; Bowden, T.; Brandell, D. Beyond PEO-Alternative Host Materials for Li⁺-Conducting Solid Polymer Electrolytes. *Prog. Polym. Sci.* **2018**.
- (68) Zhang, H.; Li, C.; Piszcz, M.; Coxa, E.; Rojo, T.; Rodriguez-Martinez, L. M.; Armand, M.; Zhou, Z. Single Lithium-Ion Conducting Solid Polymer Electrolytes: Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46 (3), 797–815.
- (69) Feuillade, G.; Perche, P. Ion-Conductive Macromolecular Gels and Membranes for Solid Lithium Cells. *J. Appl. Electrochem.* **1975**, 5, 63–69.
- (70) Baskoro, F.; Wong, H. Q.; Yen, H.-J. Strategic Structural Design of a Gel Polymer Electrolyte toward a High Efficiency Lithium-Ion Battery. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, acsaem.9b00295.
- (71) Ngai, K. S.; Ramesh, S.; Ramesh, K.; Juan, J. C. A Review of Polymer Electrolytes: Fundamental, Approaches and Applications. *Ionics (Kiel)*. **2016**, 22 (8), 1259–1279.
- (72) Masquelier, C.; Croguennec, L. Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (8), 6552–6591.
- (73) Wu, B.; Wang, J.; Li, J.; Lin, W.; Hu, H.; Wang, F.; Zhao, S.; Gan, C.; Zhao, J. Morphology Controllable Synthesis and Electrochemical Performance of LiCoO₂ for Lithium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2016**, 209, 315–322.
- (74) Makimura, Y.; Ohzuku, T. Lithium Insertion Material of LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ for Advanced Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2003**, 119–121, 156–160.
- (75) Guilmard, M.; Pouillier, C.; Croguennec, L.; Delmas, C. Structural and Electrochemical Properties of LiNi_{0.70}Co_{0.15}Al_{0.15}O₂. *Solid State Ionics* **2003**, 160 (1–2), 39–50.
- (76) Ohzuku, T.; Makimura, Y. Layered Lithium Insertion Materials of LiCo_{0.33}Ni_{0.33}Mn_{0.33}O₂ for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 642–643.
- (77) Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B. Lithium Insertion into Manganese Spinels. *Mater. Res. Bull.* **1983**, 18 (4), 461–472.
- (78) Thackeray, M. M.; Johnson, P. J.; Picciotto, L. A. de; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B. Electrochemical Extraction of Lithium from LiMn₂O₄. *J. Contemp. Ethnogr.* **1984**, 13 (1), 7–34.
- (79) Amine, K.; Tukamoto, H.; Yasuda, H.; Fujita, Y. A New Three-Volt Spinel Li_{1+x}Mn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ for Secondary Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143 (5), 1607.
- (80) A. K. Padhi; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144 (4), 2–8.
- (81) Eftekhari, A. LiFePO₄/C Nanocomposites for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2017**, 343, 395–411.
- (82) Pillot, C. *Battery Market Development for Consumer Electronics, Automotive and Industrial: Materials Requirements and Trends*; 2014; Vol. 33.
- (83) Barthélémy, F.; Labbé, J. F.; Picot, J. C. Panorama 2011 Du Marché Du Tungstène. *Géosciences pour une Terre durable brgm* **2012**, 108.
- (84) Azuma, H.; Imoto, H.; Yamada, S. N. I.; Sekai, K. Advanced Carbon Anode Materials for Lithium Ion Cells. *J. Power Sources* **1999**, 81–82, 1–7.
- (85) Obrovac, M. N.; Chevrie, V. L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem.*

- Rev.* **2014**, *114* (23), 11444–11502.
- (86) Ali Reza Kamali; Derek J. Fray. Review on Carbon and Silicon Based Materials as Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2010**, *13*, 147–160.
- (87) Dahn, J. R.; Sleigh, A. K.; Shi, H.; Reimers, J. N.; Zhong, Q.; Way, B. M. Dependence of the Electrochemical Intercalation of Lithium in Carbons on the Crystal Structure of the Carbon. *Electrochim. Acta* **1993**, *38* (9), 1179–1191.
- (88) Yazami, R.; Deschamps, M. High Reversible Capacity Carbon-Lithium Negative Electrode in Polymer Electrolyte. *J. Power Sources* **1995**, *54* (2), 411–415.
- (89) Tokumitsu, K.; Fujimoto, H.; Mabuchi, A.; Kasuh, T. Structural Characterization and Electrochemical Properties of Non-Graphitizable Carbons for a Lithium Ion Battery. *J. Power Sources* **2000**, *90* (2), 206–213.
- (90) Sato, K.; Noguchi, M.; Demachi, A.; Oki, N.; Endo, M. A Mechanism of Lithium Storage in Disordered Carbons. *Science* (80-.). **1994**, *264* (6), 556–558.
- (91) Zhou, H.; Zhu, S.; Hibino, M.; Honma, I.; Ichihara, M. Lithium Storage in Ordered Mesoporous Carbon (CMK-3) with High Reversible Specific Energy Capacity and Good Cycling Performance. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (24), 2107–2111.
- (92) Kaskhedikar, N. A.; Maier, J. Lithium Storage in Carbon Nanostructures. *Advanced Materials*. 2009, pp 2664–2680.
- (93) Zhao, B.; Ran, R.; Liu, M.; Shao, Z. A Comprehensive Review of Li₄Ti₅O₁₂ -Based Electrodes for Lithium-Ion Batteries: The Latest Advancements and Future Perspectives. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2015**, *98* (9), 1–71.
- (94) Cabana, J.; Monconduit, L.; Larcher, D.; Palacín, M. R. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting through Conversion Reactions. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (35), 170–192.
- (95) Beaulieu, L. Y.; Eberman, K. W.; Turner, R. L.; Krause, L. J.; Dahn, J. R. Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4* (9), A137.
- (96) Mukhopadhyay, A.; Sheldon, B. W. Deformation and Stress in Electrode Materials for Li-Ion Batteries. *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *63* (February), 58–116.
- (97) McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Nix, W. D.; Cui, Y. 25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (36), 4966–4985.
- (98) Li, P.; Zhao, G.; Zheng, X.; Xu, X.; Yao, C.; Sun, W.; Dou, S. X. Recent Progress on Silicon-Based Anode Materials for Practical Lithium-Ion Battery Applications. *Energy Storage Mater.* **2018**, *15* (May), 422–446.
- (99) Haxel, G. B.; Hedrick, J. B.; Orris, G. J. Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology. *USGS Sci. a Chang. world* **2002**, 1–4.
- (100) Sharma, R. A. Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123* (12), 1763.
- (101) Wen, C. J.; Huggins, R. A. Chemical Diffusion in Intermediate Phases in the Lithium-Silicon System. *J. Solid State Chem.* **1981**, *278*, 271–278.
- (102) Limthongkul, P.; Jang, Y. II; Dudney, N. J.; Chiang, Y. M. Electrochemically-Driven Solid-State Amorphization in Lithium-Silicon Alloys and Implications for Lithium Storage. *Acta Mater.* **2003**, *51* (4), 1103–1113.
- (103) Obrovac, M. N.; Christensen, L. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7* (5), A93.
- (104) Yao, Y.; McDowell, M. T.; Ryu, I.; Wu, H.; Liu, N.; Hu, L.; Nix, W. D.; Cui, Y.

- Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life. *Nano Lett.* **2011**, *11* (7), 2949–2954.
- (105) Wu, H.; Chan, G.; Choi, J. W.; Ryu, I.; Yao, Y.; Mcdowell, M. T.; Lee, S. W.; Jackson, A.; Yang, Y.; Hu, L.; et al. Stable Cycling of Double-Walled Silicon Nanotube Battery Anodes through Solid-Electrolyte Interphase Control. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7* (5), 310–315.
- (106) Lee, J. K.; Smith, K. B.; Hayner, C. M.; Kung, H. H. Silicon Nanoparticles-Graphene Paper Composites for Li Ion Battery Anodes. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (12), 2025–2027.
- (107) Shen, X.; Tian, Z.; Fan, R.; Shao, L.; Zhang, D.; Cao, G.; Kou, L.; Bai, Y. Research Progress on Silicon / Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Battery. *J. Energy Chem.* **2018**, *27* (4), 1067–1090.
- (108) Zhou, Y. N.; Li, W. J.; Chen, H. J.; Liu, C.; Zhang, L.; Fu, Z. Nanostructured NiSi Thin Films as a New Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Electrochem. commun.* **2011**, *13* (6), 546–549.
- (109) Coquil, G.; Fullenwarth, J.; Grinbom, G.; Sougrati, M. T.; Stievano, L.; Zitoun, D.; Monconduit, L. FeSi₄P₄: A Novel Negative Electrode with Atypical Electrochemical Mechanism for Li and Na-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2017**, *372*, 196–203.
- (110) Mazouzi, D.; Karkar, Z.; Hernandez, C. R.; Manero, P. J.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. Critical Roles of Binders and Formulation at Multiscales of Silicon-Based Composite Electrodes. *J. Power Sources* **2015**, *280*, 533–549.
- (111) Piper, D. M.; Yersak, T. A.; Lee, S.-H. Effect of Compressive Stress on Electrochemical Performance of Silicon Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *160* (1), A77–A81.
- (112) Charged EVs | Tesla tweaks its battery chemistry: a closer look at silicon anode development <https://chargedevs.com/features/tesla-tweaks-its-battery-chemistry-a-closer-look-at-silicon-anode-development/>.
- (113) To Boost Lithium-Ion Battery Capacity by up to 70%, Add Silicon - IEEE Spectrum <https://spectrum.ieee.org/energy/renewables/to-boost-lithiumion-battery-capacity-by-up-to-70-add-silicon>.
- (114) Liu, Z.; Song, T.; Paik, U. Sb-Based Electrode Materials for Rechargeable Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (18), 8159–8193.
- (115) He, J.; Wei, Y.; Zhai, T.; Li, H. Antimony-Based Materials as Promising Anodes for Rechargeable Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2* (3), 437–455.
- (116) Liu, L.; Xie, F.; Lyu, J.; Zhao, T.; Li, T.; Choi, B. G. Tin-Based Anode Materials with Well-Designed Architectures for next-Generation Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2016**, *321*, 11–35.
- (117) Ying, H.; Han, W.-Q. Metallic Sn-Based Anode Materials: Application in High-Performance Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries. *Adv. Sci.* **2017**, *4* (11), 1700298.
- (118) Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (16), 2930–2946.
- (119) Oszejca, M. F.; Bodnarchuk, M. I.; Kovalenko, M. V. Precisely Engineered Colloidal Nanoparticles and Nanocrystals for Li-Ion and Na-Ion Batteries: Model Systems or Practical Solutions? *Chem. Mater.* **2014**, *26* (19), 5422–5432.
- (120) He, M.; Kravchyk, K.; Walter, M.; Kovalenko, M. V. Monodisperse Antimony Nanocrystals for High-Rate Li-Ion and Na-Ion Battery Anodes: Nano versus Bulk. *Nano Lett.* **2014**, *14* (3), 1255–1262.
- (121) Bodnarchuk, M. I.; Krumeich, F.; Kovalenko, M. V.; Walter, M.; Protesescu, L.;

- Kravchyk, K.; Guntlin, C.; Yarema, M. Monodisperse and Inorganically Capped Sn and Sn/SnO₂ Nanocrystals for High-Performance Li-Ion Battery Anodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (11), 4199–4202.
- (122) Maier, J.; Wen, Y.; Gu, L.; Sun, L.; Wu, C.; Liu, J.; Liu, J.; Yin, K.; Chiang, F.-K.; Hu, R.; et al. New Nanoconfined Galvanic Replacement Synthesis of Hollow Sb@C Yolk–Shell Spheres Constituting a Stable Anode for High-Rate Li/Na-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2017**, *17* (3), 2034–2042.
- (123) Yu, C.; Zhou, L.; Huang, X.; Noonan, O.; Zhang, H. Tailored Yolk-Shell Sn@C Nanoboxes for High-Performance Lithium Storage. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (8), 1606023.
- (124) Yi, Z.; Han, Q.; Zan, P.; Wu, Y.; Cheng, Y.; Wang, L. Sb Nanoparticles Encapsulated into Porous Carbon Matrixes for High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes. *J. Power Sources* **2016**, *331*, 16–21.
- (125) Derrien, G.; Hassoun, J.; Panero, S.; Scrosati, B. Nanostructured Sn-C Composite as an Advanced Anode Material in High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (17), 2336–2340.
- (126) Cook, J. B.; Lin, T. C.; Detsi, E.; Weker, J. N.; Tolbert, S. H. Using X-Ray Microscopy to Understand How Nanoporous Materials Can Be Used to Reduce the Large Volume Change in Alloy Anodes. *Nano Lett.* **2017**, *17* (2), 870–877.
- (127) Park, C.-M.; Sohn, H.-J. Novel Antimony/Aluminum/Carbon Nanocomposite for High-Performance Rechargeable Lithium Batteries. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (9), 3169–3173.
- (128) Marino, C.; Fraisse, B.; Womes, M.; Villeveille, C.; Monconduit, L.; Stievano, L. At the Heart of a Conversion Reaction: An Operando X-Ray Absorption Spectroscopy Investigation of NiSb₂, a Negative Electrode Material for Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (48), 27772–27780.
- (129) Chamas, M.; Sougrati, M.; Reibel, C.; Lippens, P. Quantitative Analysis of the Initial Restructuring Step of Nanostructured FeSn₂-Based Anodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (12), 2410–2420.
- (130) Fransson, L. M. L.; Vaughey, J. .; Benedek, R.; Edström, K.; Thomas, J. O.; Thackeray, M. M. Phase Transitions in Lithiated Cu₂Sb Anodes for Lithium Batteries : An in Situ X-Ray Diffraction Study. *Electrochem. commun.* **2001**, *3*, 317–323.
- (131) Schmuelling, G.; Oehl, N.; Fromm, O.; Knipper, M.; Kolny-Olesiak, J.; Plaggenborg, T.; Parisi, J.; Winter, M.; Placke, T. Synthesis and Electrochemical Characterization of Nano-Sized Ag₄Sn Particles as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2016**, *196*, 597–602.
- (132) Lin, B.; Xu, X.; Wen, Z.; Lin, J.; Wang, X.; Wu, X. Preparation and Electrochemical Characterization of Tin/Graphite/Silver Composite as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2008**, *184* (2), 508–512.
- (133) Wada, M.; Yin, J.; Tanase, S.; Yoshida, S.; Sakai, T.; Ishihara, K. New Ag-Sn Alloy Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (8), A1129.
- (134) Fan, S.; Lim, L. Y.; Tay, Y. Y.; Pramana, S. S.; Rui, X.; Samani, M. K.; Yan, Q.; Tay, K.; Toney, M. F.; Hng, H. H. Rapid Fabrication of a Novel Sn–Ge Alloy: Structure– Property Relationship and Its Enhanced Lithium Storage Properties. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14577–14585.
- (135) Cho, Y. J.; Kim, C. H.; Im, H. S.; Myung, Y.; Kim, H. S.; Back, S. H.; Lim, Y. R.; Jung, C. S.; Jang, D. M.; Park, J.; et al. Germanium–Tin Alloy Nanocrystals for High-Performance Lithium Ion Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11691–11695.

- (136) Lee, H.; Cho, J. Sn₇₈Ge₂₂@Carbon Core – Shell Nanowires as Fast and High-Capacity Lithium Storage Media. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 78–81.
- (137) Park, C. M.; Sohn, H. J. A Mechano- and Electrochemically Controlled SnSb/C Nanocomposite for Rechargeable Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (26), 6367–6373.
- (138) Xia, X.; Fu, K.; Xue, L.; Zhang, S.; Li, S.; Tucker, T.; Zhang, X. A Simple Method to Encapsulate SnSb Nanoparticles into Hollow Carbon Nanofibers with Superior Lithium-Ion Storage Capability. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (44), 13807.
- (139) Walter, M.; Doswald, S.; Kovalenko, M. V. Inexpensive Colloidal SnSb Nanoalloys as Efficient Anode Materials for Lithium- and Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (18), 7053–7059.
- (140) He, M.; Walter, M.; Kravchyk, K. V.; Erni, R.; Widmer, R.; Kovalenko, M. V. Monodisperse SnSb Nanocrystals for Li-Ion and Na-Ion Battery Anodes: Synergy and Dissonance between Sn and Sb. *Nanoscale* **2015**, *7* (2), 455–459.
- (141) Antitomaso, P.; Fraisse, B.; Sougrati, M. T.; Morato-Lallemand, F.; Biscaglia, S.; Aymé-Perrot, D.; Girard, P.; Monconduit, L. Ultra-Fast Dry Microwave Preparation of SnSb Used as Negative Electrode Material for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2016**, *325*, 346–350.
- (142) Tang, X.; Yan, F.; Wei, Y.; Zhang, M.; Wang, T.; Zhang, T. Encapsulating SnSb Nanoparticles in Multichannel Graphene-Carbon Fibers As Flexible Anodes to Store Lithium Ions with High Capacities. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (39), 21890–21897.
- (143) Wang, Y.; Lee, J. Y. One-Step, Confined Growth of Bimetallic Tin-Antimony Nanorods in Carbon Nanotubes Grown in Situ for Reversible Li⁺ Ion Storage. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45* (42), 7039–7042.
- (144) Yi, Z.; Wu, Y.; Cheng, Y.; Wang, L.; Han, Q.; Geng, D. One-Pot Chemical Route for Morphology-Controllable Fabrication of Sn-Sb Micro/Nano-Structures: Advanced Anode Materials for Lithium and Sodium Storage. *J. Power Sources* **2017**, *342*, 861–871.
- (145) Huang, Z.; Gao, Q.; Wang, L.; Yu, X.; Yuan, Z.; Dong, L.; Wang, G. SnSb Alloy Nanoparticles Embedded in N-Doped Porous Carbon Nanofibers as a High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2018**, *777*, 775–783.
- (146) Li, Z.; Zhang, J.; Shu, J.; Chen, J.; Gong, C.; Guo, J.; Yu, L.; Zhang, J. Carbon Nanofibers with Highly Dispersed Tin and Tin Antimonide Nanoparticles: Preparation via Electrospinning and Application as the Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2018**, *381*, 1–7.
- (147) Pan, Q.; Wu, Y.; Zheng, F.; Ou, X.; Yang, C.; Xiong, X.; Liu, M. Facile Synthesis of M-Sb (M = Ni, Sn) Alloy Nanoparticles Embedded in N-Doped Carbon Nanosheets as High Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Chem. Eng. J.* **2018**, *348*, 653–660.
- (148) Sun, Y.; Yu, Z.; Li, T.; Chen, Y.; Xia, X. Cryo-Treatment in Enhancing the Electrochemical Properties of SnSb/C Nanofiber Anodes for Lithium Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2019**, *296*, 637–643.
- (149) Trifonova, A.; Wachtler, M.; Winter, M.; Besenhard, J. O. Sn-Sb and Sn-Bi Alloys as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Ionics (Kiel)*. **2002**, *8* (5–6), 321–328.
- (150) Kim, H.; Kim, Y. J.; Kim, D. G.; Sohn, H. J.; Kang, T. Mechanochemical Synthesis and Electrochemical Characteristics of Mg₂Sn as an Anode Material for Li-Ion Batteries. *Solid State Ionics* **2001**, *144* (1–2), 41–49.

- (151) Morcrette, M.; Saint, J.; Tarascon, J.-M.; Prakash, A. S.; Larcher, D. Electrochemical Reactivity of Mg₂Sn Phases with Metallic Lithium. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (25), 5502–5511.
- (152) Zhang, C. Q.; Tu, J. P.; Huang, X. H.; Yuan, Y. F.; Wang, S. F.; Mao, F. Preparation and Electrochemical Performances of Nanoscale FeSn₂ as Anode Material for Lithium Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2008**, *457*, 81–85.
- (153) Chamas, M.; Lippens, P.; Jumas, J.; Boukerma, K. Comparison between Microparticles and Nanostructured Particles of FeSn₂ as Anode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196* (16), 7011–7015.
- (154) Nwokeke, U. G.; Alcántara, R.; Tirado, J. L.; Stoyanova, R.; Zhecheva, E. The Electrochemical Behavior of Low-Temperature Synthesized FeSn₂ Nanoparticles as Anode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196* (16), 6768–6771.
- (155) Wang, X.; Feyngenson, M.; Chen, H.; Lin, C.; Ku, W.; Bai, J.; Aronson, M. C.; Tyson, T. A.; Han, W. Nanospheres of a New Intermetallic FeSn₅ Phase : Synthesis , Magnetic Properties and Anode Performance in Li-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 11213–11219.
- (156) Ye, Y.; Wu, P.; Zhang, X.; Zhou, T.; Tang, Y.; Zhou, Y.; Lu, T. Facile Synthesis of Graphene Supported FeSn₂ Nanocrystals with Enhanced Li-Storage Capability. *RSC Adv.* **2014**, 17401–17404.
- (157) Xin, F. X.; Tian, H. J.; Wang, X. L.; Xu, W.; Zheng, W. G.; Han, W. Q. Enhanced Electrochemical Performance of Fe_{0.74}Sn₅@Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Anodes for Both Li-Ion and Na-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (15), 7912–7919.
- (158) Xin, F.; Zhou, H.; Yin, Q.; Shi, Y.; Omenya, F.; Zhou, G.; Whittingham, M. S. Nanocrystal Conversion-Assisted Design of Sn-Fe Alloy with a Core-Shell Structure as High-Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Omega* **2019**, *4* (3), 4888–4895.
- (159) Wang, S.; He, M.; Walter, M.; Krumeich, F.; Kravchyk, K. V.; Kovalenko, M. V. Monodisperse CoSn₂ and FeSn₂ Nanocrystals as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale* **2018**, *10* (15), 6827–6831.
- (160) Xin, F.; Wang, X.; Bai, J.; Wen, W.; Tian, H.; Wang, C.; Han, W. A Lithiation/Delithiation Mechanism of Monodispersed M₅Sn (M = Fe, Co and FeCo) Nanospheres. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (13), 7170–7178.
- (161) Mukaibo, H.; Momma, T.; Osaka, T. Changes of Electro-Deposited Sn-Ni Alloy Thin Film for Lithium Ion Battery Anodes during Charge Discharge Cycling. *J. Power Sources* **2005**, *146*, 457–463.
- (162) Jung, H.; Lee, W. Preparation and Characterization of Ni-Sn / Carbon Nanofibers Composite Anode for Lithium Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (6), 644–652.
- (163) Zhang, H.; Shi, T.; Wetzell, D. J.; Nuzzo, R. G.; Braun, P. V. 3D Scaffolded Nickel–Tin Li-Ion Anodes with Enhanced Cyclability. *Adv. Mater.* **2016**, 742–747.
- (164) Qin, J.; Zhang, X.; Zhao, N.; Shi, C.; Liu, E.; Li, J.; He, C. Carbon-Coated Ni₃Sn₂ Nanoparticles Embedded in Porous Carbon Nanosheets as a Lithium Ion Battery Anode with Outstanding Cycling Stability. *RSC Adv.* **2014**, *c*, 49247–49256.
- (165) Liu, J.; Wen, Y.; van Aken, P. A.; Maier, J.; Yu, Y. Facile Synthesis of Highly Porous Ni–Sn Intermetallic Microcages with Excellent Electrochemical Performance for Lithium and Sodium Storage. *Nano Lett.* **2014**, *14* (11), 6387–6392.
- (166) Kim, Y.; Lee, H.; Jang, S.; Lee, S.; Baik, H.; Yoon, Y.; Park, Y.; Lee, S. Nanostructured Ni₃Sn₂ Thin Film as Anodes for Thin Film Rechargeable Lithium Batteries. *Solid State*

- Ionics* **2003**, *160*, 235–240.
- (167) Edfouf, Z.; Fariaut-georges, C.; Cuevas, F.; Latroche, M.; Hézèque, T.; Caillon, G. Nanostructured Ni_{3.5}Sn₄ Intermetallic Compound : An Efficient Buffering Material for Si-Containing Composite Anodes in Lithium Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 365–371.
- (168) Tian, M.; Wang, W.; Wei, Y.; Yang, R. Stable High Areal Capacity Lithium-Ion Battery Anodes Based on Three-Dimensional Ni-Sn Nanowire Networks. *J. Power Sources* **2012**, *211*, 46–51.
- (169) Woo, S.; Okada, N.; Kotobuki, M.; Sasajima, K.; Munakata, H.; Kajihara, K.; Kanamura, K. Highly Patterned Cylindrical Ni–Sn Alloys with 3-Dimensionally Ordered Macroporous Structure as Anodes for Lithium Batteries. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (27), 8030–8035.
- (170) Fan, X.; Dou, P.; Jiang, A.; Ma, D.; Xu, X. One-Step Electrochemical Growth of a Three-Dimensional Sn–Ni@PEO Nanotube Array as a High Performance Lithium-Ion Battery Anode. *Appl. Mater. Interfaces* **2014**.
- (171) Yi, Z.; Tian, X.; Han, Q.; Cheng, Y.; Lian, J.; Wu, Y.; Wang, L. One-Step Synthesis of Ni₃Sn₂@reduced Graphene Oxide Composite with Enhanced Electrochemical Lithium Storage Properties. *Electrochim. Acta* **2016**, *192*, 188–195.
- (172) Park, M. G.; Lee, D. H.; Jung, H.; Choi, J. H.; Park, C. M. Sn-Based Nanocomposite for Li-Ion Battery Anode with High Energy Density, Rate Capability, and Reversibility. *ACS Nano* **2018**, *12* (3), 2955–2967.
- (173) Yang, J.; Zhang, J.; Zhou, X.; Ren, Y.; Jiang, M.; Tang, J. Sn-Co Nanoalloys Encapsulated in N-Doped Carbon Hollow Cubes as a High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (41), 35216–35223.
- (174) Wang, H.; Sun, Y.; Zhang, X.; Ding, Y.; Wang, Y.; Wu, X.; Li, Q. Scalable Synthesis of SnCo/NC Composite as a High Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2019**, *775* (2019), 975–981.
- (175) Shi, X.; Song, H.; Li, A.; Chen, X.; Zhou, J.; Ma, Z. Sn – Co Nanoalloys Embedded in Porous N-Doped Carbon Microboxes as a Stable Anode Material For. **2017**, 5873–5879.
- (176) Ferguson, P. P.; Todd, A. D. W.; Dahn, J. R. Comparison of Mechanically Alloyed and Sputtered Tin – Cobalt – Carbon as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries. **2008**, *10*, 25–31.
- (177) Xue, L.; Xu, Y.; Huang, L.; Ke, F.; He, Y.; Wang, Y.; Wei, G.; Li, J.; Sun, S. Lithium Storage Performance and Interfacial Processes of Three Dimensional Porous Sn – Co Alloy Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (17), 5979–5987.
- (178) Ui, K.; Kikuchi, S.; Jimba, Y.; Kumagai, N. Preparation of Co – Sn Alloy Film as Negative Electrode for Lithium Secondary Batteries by Pulse Electrodeposition Method. *J. Power Sources* **2011**, *196* (8), 3916–3920.
- (179) Jang, B.; Park, S.; Lee, W. Electrospun Co–Sn Alloy/Carbon Nanofibers Composite Anode for Lithium Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2013**, *574*, 325–330.
- (180) Park, G. O.; Yoon, J.; Shon, J. K.; Choi, Y. S.; Won, J. G.; Park, S. Bin; Kim, K. H.; Kim, H.; Yoon, W.; Kim, J. M. Discovering a Dual-Buffer Effect for Lithium Storage : Durable Nanostructured Ordered Mesoporous Co – Sn Intermetallic Electrodes. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 2800–2808.
- (181) Hassoun, J.; Ochal, P.; Panero, S.; Mulas, G.; Minella, C. B.; Scrosati, B. The Effect of CoSn/CoSn₂ Phase Ratio on the Electrochemical Behaviour of Sn₄₀Co₄₀C₂₀ Ternary Alloy Electrodes in Lithium Cells. *J. Power Sources* **2008**, *180*, 568–575.

- (182) Mahmood, N.; Zhu, J.; Rehman, S.; Li, Q. Control over Large-Volume Changes of Lithium Battery Anodes via Active – Inactive Metal Alloy Embedded in Porous Carbon. *Nano Energy* **2015**, *15*, 755–765.
- (183) Lee, S.-I.; Yoon, S.; Park, C.; Lee, J.; Kim, H.; Im, D.; Doo, S.; Sohn, H. Reaction Mechanism and Electrochemical Characterization of a Sn–Co–C Composite Anode for Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2008**, *54* (2), 364–369.
- (184) Cui, W.; Wang, F.; Wang, J.; Wang, C.; Xia, Y. Nanostructural CoSnC Anode Prepared by CoSnO₃ with Improved Cyclability for High-Performance Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (13), 4812–4818.
- (185) Wang, X.; Chen, H.; Bai, J.; Han, W. CoSn 5 Phase: Crystal Structure Resolving and Stable High Capacity as Anodes for Li Ion Batteries. **2012**.
- (186) Liu, X.; Xie, J.; Zhao, H.; Lv, P.; Wang, K.; Feng, Z.; Konrad, S. Electrochemical Properties of Mechanochemically Synthesized CoSn₂-C Nanocomposite-Type Anode Material for Li-Ion Batteries. *Solid State Ionics* **2015**, *269*, 86–92.
- (187) Wang, Y.; Zhang, F.; Yu, Y.; Yang, Y.; Mao, P.; Guo, W.; Rao, S.; Wang, D.; Li, Q. Tailoring the Carbon Shell Thickness of SnCo@nitrogen-Doped Carbon Nanocages for Optimized Lithium Storage. *Electrochim. Acta* **2018**, *282*, 799–806.
- (188) Thorne, J. S.; Dahn, J. R.; Obrovac, M. N.; Dunlap, R. A. A Comparison of Sputtered and Mechanically Milled Cu₆Sn₅ + C Materials for Li-Ion Battery Negative Electrodes. *J. Power Sources* **2012**, *216*, 139–144.
- (189) Applestone, D.; Manthiram, A. Cu₆Sn₅–TiC–C Nanocomposite Alloy Anodes with High Volumetric Capacity for Lithium Ion Batteries. *RSC Adv.* **2012**, *c*, 5411–5417.
- (190) Xue, L.; Fu, Z.; Yao, Y.; Huang, T.; Yu, A. Three-Dimensional Porous Sn–Cu Alloy Anode for Lithium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (24), 7310–7314.
- (191) Han, Q. G.; Yi, Z.; Cheng, Y.; Wu, Y.; Wang, L. M. Simple Preparation of Cu₆Sn₅/Sn Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2016**, *6* (19), 15279–15285.
- (192) Hu, R.; Waller, G. H.; Wang, Y.; Chen, Y.; Yang, C.; Zhou, W.; Zhu, M.; Liu, M. Cu₆Sn₅@SnO₂-C Nanocomposite with Stable Core/Shell Structure as a High Reversible Anode for Li-Ion Batteries. *Nano Energy* **2015**, *18*, 232–244.
- (193) Chen, J.; Yang, L.; Fang, S.; Zhang, Z.; Hirano, S. I. Facile Fabrication of Graphene/Cu₆Sn₅ Nanocomposite as the High Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2013**, *105*, 629–634.
- (194) Wang, Z.; Luo, S.; Chen, F.; Wang, D.; Liu, Y.; Qi, X.; Shi, C.; Zhao, N. Three-Dimensional Porous Carbon Nanosheet Networks Anchored with Cu₆Sn₅@carbon as a High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries. *RSC Adv.* **2016**, *6* (60), 54718–54726.
- (195) Su, L.; Fu, J.; Zhang, P.; Wang, L.; Wang, Y.; Ren, M. Uniform Core-Shell Cu₆Sn₅@C Nanospheres with Controllable Synthesis and Excellent Lithium Storage Performances. *RSC Adv.* **2017**, *7* (45), 28399–28406.
- (196) Shen, Z.; Hu, Y.; Chen, R.; He, X.; Chen, Y.; Shao, H.; Zhang, X.; Wu, K. Split Sn-Cu Alloys on Carbon Nanofibers by One-Step Heat Treatment for Long-Lifespan Lithium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2017**, *225*, 350–357.
- (197) Lee, H.-J.; Choi, J.-S.; Ha, J.-K.; Shim, Y.-J.; Ahn, J.-H.; Cho, K.-K. Electrochemical Behavior of Sn/Cu₆Sn₅/C Composite Prepared by Using Pulsed Wire Explosion in Liquid Medium for Lithium-Ion Batteries. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2018**, *18* (9), 6455–6458.
- (198) Liu, Y.; Jiang, K.; Yang, S. Integrated Anode Electrode Compositing Cu-Sn Alloy and

- Separator for Microscale Lithium Ion Batteries. *Materials (Basel)*. **2019**, *12* (4).
- (199) Liu, Y.; Wang, L.; Jiang, K.; Yang, S. Traditional Electrodeposition Preparation of Nonstoichiometric Tin-Based Anodes with Superior Lithium-Ion Storage. *ACS Omega* **2019**, *4* (1), 2410–2417.
- (200) Han, Q.; Yi, Z.; Cheng, Y.; Wu, Y.; Wang, L. Gd–Sn Alloys and Gd–Sn-Graphene Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *New J. Chem.* **2017**, 7992–7997.
- (201) Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M.; Shin, D.; Wolverton, C. Studies of LaSn₃ as a Negative Electrode for Lithium-Ion. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 536–540.
- (202) Mahmoud, A.; Chamas, M.; Jumas, J.; Philippe, B.; Dedryvère, R.; Gonbeau, D.; Saadoune, I.; Lippens, P. Electrochemical Performances and Mechanisms of MnSn₂ as Anode Material for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2013**, *244*, 246–251.
- (203) Wang, G.; Lu, Z. W.; Gao, X. P.; Liu, X. J.; Wang, J. Q. Electrochemical Performance of La–Co–Sn Alloys as Anode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 655–659.
- (204) Chang, L.; Wang, L.; Wang, Z.; Yi, Z.; Cheng, Y. RE-Sn (RE = Y, Ce and Gd) Alloys as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *New J. Chem.* **2018**, *42* (14), 11525–11529.
- (205) Vaughey, J. T.; Fransson, L.; Swinger, H. A.; Edström, K.; Thackeray, M. M. Alternative Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: A Study of Ag₃Sb. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 64–68.
- (206) Wang, F.; Yao, G.; Xu, M.; Zhao, M.; Zhang, P.; Song, X. Ag-Sb Composite Prepared by Chemical Reduction Method as New Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2011**, *176* (5), 442–445.
- (207) Saadat, S.; Tay, Y. Y.; Zhu, J.; Teh, P. F.; Maleksaeedi, S.; Shahjamali, M. M.; Shakerzadeh, M.; Srinivasan, M.; Tay, B. Y.; Hng, H. H.; et al. Template-Free Electrochemical Deposition of Interconnected ZnSb Nanoflakes for Li-Ion Battery Anodes. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (4), 1032–1038.
- (208) Park, C. M.; Sohn, H. J. Quasi-Intercalation and Facile Amorphization in Layered ZnSb for Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (1), 47–52.
- (209) Xu, J.; Wu, H.; Wang, F.; Xia, Y.; Zheng, G. Zn₄Sb₃Nanotubes as Lithium Ion Battery Anodes with High Capacity and Cycling Stability. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (3), 286–289.
- (210) Fan, L.; Liu, Y.; Tamirat, A. G.; Wang, Y.; Xia, Y. Synthesis of ZnSb@C Microflower Composites and Their Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries. *New J. Chem.* **2017**, *41* (21), 13060–13066.
- (211) Baggetto, L.; Marszewski, M.; Górka, J.; Jaroniec, M.; Veith, G. M. AlSb Thin Films as Negative Electrodes for Li-Ion and Na-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2013**, *243*, 699–705.
- (212) Zhao, Y.; Manthiram, A. High-Capacity, High-Rate Bi-Sb Alloy Anodes for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (8), 3096–3101.
- (213) Vaughey, J. T.; O’Hara, J.; Thackeray, M. M. Intermetallic Insertion Electrodes with a Zinc Blende-Type Structure for Li Batteries: A Study of Li_xInSb (0 ≤ x ≤ 3). *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *31* (20), no-no.
- (214) Moorhead-Rosenberg, Z.; Allcorn, E.; Manthiram, A. In Situ Mitigation of First-Cycle Anode Irreversibility in a New Spinel/FeSb Lithium-Ion Cell Enabled via a Microwave-Assisted Chemical Lithiation Process. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (20), 5905–5913.
- (215) Villevieille, C.; Fraisse, B.; Womes, M.; Jumas, J.-C.; Monconduit, L. A New Ternary

- Li₄FeSb₂ Structure Formed upon Discharge of the FeSb₂/Li Cell. *J. Power Sources* **2009**, *189* (1), 324–330.
- (216) Park, C. M.; Sohn, H. J. Antimonides (FeSb₂, CrSb₂) with Orthorhombic Structure and Their Nanocomposites for Rechargeable Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (17), 4987–4994.
- (217) Xie, J.; Zhao, X. B.; Cao, G. S.; Zhao, M. J.; Zhong, Y. D.; Deng, L. Z. Electrochemical Lithiation and Delithiation of FeSb₂ Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Mater. Lett.* **2003**, *57* (30), 4673–4677.
- (218) Mun, Y. S.; Kim, D.; Kim, I. T. Electrochemical Performance of FeSb₂-P@C Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Storage. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2017**, *18* (2), 1343–1346.
- (219) Zhao, X. B.; Tu, J.; Cao, G. S.; Xie, J.; Tu, J. P.; Qin, H. Y.; Mi, J. L. Low-Temperature Solvothermal Synthesis of FeSb Nanorods as Li-Ion Batteries Anode Material. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9* (7), A336.
- (220) Allcorn, E.; Manthiram, A. FeSb₂-Al₂O₃-C Nanocomposite Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (14), 10886–10891.
- (221) Villevieille, C.; Ionica-Bousquet, C. M.; Ducourant, B.; Jumas, J. C.; Monconduit, L. NiSb₂ as Negative Electrode for Li-Ion Batteries: An Original Conversion Reaction. *J. Power Sources* **2007**, *172* (1), 388–394.
- (222) Allcorn, E.; Manthiram, A. NiSb-Al₂O₃-C Nanocomposite Anodes with Long Cycle Life for Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (2), 811–822.
- (223) Hou, H.; Cao, X.; Yang, Y.; Fang, L.; Pan, C.; Yang, X.; Song, W.; Ji, X. NiSb Alloy Hollow Nanospheres as Anode Materials for Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (60), 8201–8203.
- (224) Xie, J.; Zhao, X. B.; Yu, H. M.; Qi, H.; Cao, G. S.; Tu, J. P. Low Temperature Solvothermal Synthesis of Nanosized NiSb as a Li-Ion Battery Anode Material. **2007**, *441*, 231–235.
- (225) Yu, L.; Liu, J.; Xu, X.; Zhang, L.; Hu, R.; Liu, J.; Yang, L.; Zhu, M. Metal-Organic Framework-Derived NiSb Alloy Embedded in Carbon Hollow Spheres as Superior Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (3), 2516–2525.
- (226) Marino, C.; Fullenwarth, J.; Monconduit, L.; Lestriez, B. Diagnostic of the Failure Mechanism in NiSb₂ Electrode for Li Battery through Analysis of Its Polarization on Galvanostatic Cycling. *Electrochim. Acta* **2012**, *78*, 177–182.
- (227) Xie, J.; Zhao, X. B.; Cao, G. S.; Zhong, Y. D.; Zhao, M. J.; Tu, J. P. Solvothermal Synthesis of Nanosized CoSb₂ Alloy Anode for Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1903–1907.
- (228) Zhu, J.; Sun, T.; Chen, J.; Shi, W.; Zhang, X.; Lou, X.; Mhaisalkar, S.; Hng, H. H.; Boey, F.; Ma, J.; et al. Controlled Synthesis of Sb Nanostructures and Their Conversion to CoSb₃ Nanoparticle Chains for Li-Ion Battery Electrodes. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (18), 5333–5339.
- (229) Zhang, L. J.; Zhao, X. B.; Xia, D. G. Electrochemical Properties of CoSb₃(-MCMB) Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 3448–3451.
- (230) Zheng, Y.; Xie, J.; Liu, S.; Song, W.; Cao, G.; Zhu, T.; Zhao, X. Self-Assembly of CoSb-Nanocrystal/Graphene Hybrid Nanostructure with Improved Li-Storage Properties via a Facile in Situ Solvothermal Route. *J. Power Sources* **2012**, *202*, 276–283.
- (231) Wang, M.; Zhao, H.; He, J.; Wang, R.; Chen, J.; Chen, N. Preparation and Electrochemical Performance of CoSb Alloy Anode Material for Li-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2009**,

- 484, 864–869.
- (232) Park, M. G.; Song, J. H.; Sohn, J. S.; Lee, C. K.; Park, C. M. Co-Sb Intermetallic Compounds and Their Disproportionated Nanocomposites as High-Performance Anodes for Rechargeable Li-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (29), 11391–11399.
- (233) Yang, T.; Wang, H.; Xu, J.; Wang, L.; Song, W. C.; Mao, Y.; Ma, J. Preparation of a Sb/Cu₂Sb/C Composite as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2016**, *6* (82), 78959–78962.
- (234) He, Y.; Huang, L.; Li, X.; Xiao, Y.; Xu, G. L.; Li, J. T.; Sun, S. G. Facile Synthesis of Hollow Cu₂Sb@C Core-Shell Nanoparticles as a Superior Anode Material for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (46), 18517–18519.
- (235) He, Y.; Sun, W. Carbon-Coated SbCu Alloy Nanoparticles for High Performance Lithium Storage. *J. Alloys Compd.* **2018**, *753*, 371–377.
- (236) Bryngelsson, H.; Eskhult, J.; Nyholm, L.; Edström, K. Thin Films of Cu₂Sb and Cu₉Sb₂ as Anode Materials in Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2008**, *53* (24), 7226–7234.
- (237) Applestone, D.; Yoon, S.; Manthiram, A. Cu₂Sb-Al₂O₃-C Nanocomposite Alloy Anodes with Exceptional Cycle Life for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (7), 3242–3248.
- (238) Song, S.-W.; Reade, R. P.; Cairns, E. J.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M.; Striebel, K. A. Cu₂Sb Thin-Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (7), A1012.
- (239) Ren, J.; He, X.; Pu, W.; Jiang, C.; Wan, C. Chemical Reduction of Nano-Scale Cu₂Sb Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2006**, *52* (4), 1538–1541.
- (240) Allcorn, E.; Kim, S.; Manthiram, A. Thermal Stability of Active / Inactive Nanocomposite Anodes Based on Cu₂Sb in Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2015**, *299*, 501–508.
- (241) Baggetto, L.; Allcorn, E.; Unocic, R. R.; Manthiram, A.; Veith, G. M. Mo₃Sb₇ as a Very Fast Anode Material for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (37), 11163–11169.
- (242) Gómez-Cámer, J. L.; Novák, P. Polyacrylate Bound TiSb₂ Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2015**, *273*, 174–179.
- (243) Beaulieu, L. Y.; George, A. E.; Larcher, D.; Mao, O.; Dahn, J. R. Study of the Reaction of Lithium with Isostructural A₂B and Various Al_xB Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *147* (5), 1703.
- (244) Gómez-Cámer, J. L.; Villevieille, C.; Novák, P. Antimony Based Negative Electrodes for next Generation Li-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (41), 13011–13016.
- (245) Zhang, P.; Wang, Y.; Wang, J.; Zhang, D.; Ren, X.; Yuan, Q. Influence of Reduced Graphene Oxide on the Morphology and Electrochemical Performance of SnSbAg_{0.1} Composite Materials. *Electrochim. Acta* **2014**, *137*, 121–130.
- (246) Rönnebro, E.; Yin, J.; Kitano, A.; Wada, M.; Tanase, S.; Sakai, T. Reaction Mechanism of a Ag_{36.4}Sb_{15.6}Sn₄₈ Nanocomposite Electrode for Advanced Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *152* (1), A152.
- (247) Xie, H.; Kalisvaart, W. P.; Olsen, B. C.; Lubner, E. J.; Mitlin, D.; Buriak, J. M. Sn-Bi-Sb Alloys as Anode Materials for Sodium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (20), 9661–9670.
- (248) Farbod, B.; Cui, K.; Kalisvaart, W. P.; Kupsta, M.; Zahiri, B.; Kohandehghan, A.; Lotfabad, E. M.; Li, Z.; Lubner, E. J.; Mitlin, D. Anodes for Sodium Ion Batteries Based on Tin-Germanium-Antimony Alloys. *ACS Nano* **2014**, *8* (5), 4415–4429.

- (249) Liu, L.; Zhang, P.; Li, Y.; Ren, X.; Deng, L. Three-Dimensional Nanoarchitecture SnSbZn-C Composite Nanofibers as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2016**, *6* (58), 52746–52753.
- (250) Nithya, C.; Sowmiya, T.; Vijaya Baskar, K.; Selvaganeshan, N.; Kalaiyarasi, T.; Gopukumar, S. High Capacity SnxSbyCuz Composite Anodes for Lithium Ion Batteries. *Solid State Sci.* **2013**, *19*, 144–149.
- (251) Wang, F.; Zhao, M.; Song, X. Nano-Sized SnSbCux Alloy Anodes Prepared by Co-Precipitation for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2008**, *175* (1), 558–563.
- (252) Ru, Q.; Chen, X.; Li, J.; Guo, L.; Hu, S. The Lamella SnSbCux/MCMB/Carbon Composite as High Stability and Durable Anodes for Lithium Ion Battery. *Electrochim. Acta* **2016**, *193*, 180–190.
- (253) Yang, R.; Huang, J.; Zhao, W.; Lai, W.; Zhang, X.; Zheng, J.; Li, X. Bubble Assisted Synthesis of Sn-Sb-Cu Alloy Hollow Nanostructures and Their Improved Lithium Storage Properties. *J. Power Sources* **2010**, *195* (19), 6811–6816.
- (254) Ren, X.; Cai, H.; Zhang, W.; Li, Y.; Zhang, P.; Deng, L.; Sun, L. SnSbCux Alloy Composite Anode Materials for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11* (11), 9508–9518.
- (255) Arpacık, M.; Biçer, M.; Şişman, İ. Influence of Microstructure on the Electrochemical Performance of Sn-Sb-Cu Nanostructures as Anode Materials for Lithium-Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (11), A2251–A2257.
- (256) Barkov, A. Y.; Laajoki, K. V. O.; Gornostayev, S. S.; Pakhomovskii, Y. A.; Men'shikov, Y. P. Sorosite, Cu(Sn,Sb), a New Mineral from the Baimka Placer Deposit, Western Chukotka, Russian Far East. *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 901–906.
- (257) Edison, E.; Sreejith, S.; Hao, R.; Lim, C. T.; Srinivasan, M. Microstructurally Engineered Nanocrystalline Fe-Sn-Sb Anode: Towards Stable High Energy Density Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 14145–14152.
- (258) Guo, H.; Zhao, H.; Jia, X.; He, J.; Qiu, W.; Li, X. A Novel SnxSbNi Composite as Anode Materials for Li Rechargeable Batteries. *J. Power Sources* **2007**, *174* (2), 921–926.
- (259) Sengupta, S.; Patra, A.; Akhtar, M.; Das, K.; Majumder, S. B.; Das, S. 3D Microporous Sn-Sb-Ni Alloy Impregnated Ni Foam as High-Performance Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2017**, *705*, 290–300.
- (260) Ke, F. S.; Huang, L.; Solomon, B. C.; Wei, G. Z.; Xue, L. J.; Zhang, B.; Li, J. T.; Zhou, X. D.; Sun, S. G. Three-Dimensional Nanoarchitecture of Sn-Sb-Co Alloy as an Anode of Lithium-Ion Batteries with Excellent Lithium Storage Performance. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (34), 17511–17517.
- (261) Tabuchi, T.; Hochgatterer, N.; Ogumi, Z.; Winter, M. Ternary Sn-Sb-Co Alloy Film as New Negative Electrode for Lithium-Ion Cells. *J. Power Sources* **2009**, *188* (2), 552–557.
- (262) Chen, X.; Ru, Q.; Zhao, D.; Mo, Y.; Hu, S. Flake Structured SnSbCo/MCMB/C Composite as High Performance Anodes for Lithium Ion Battery. *J. Alloys Compd.* **2015**, *646*, 794–802.
- (263) Sougrati, M. T.; Fullenwarth, J.; Debenedetti, A.; Fraise, B.; Jumas, J. C.; Monconduit, L. TiSnSb a New Efficient Negative Electrode for Li-Ion Batteries: Mechanism Investigations by Operando-XRD and Mössbauer Techniques. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (27), 10069–10076.
- (264) Marino, C.; Sougrati, M. T.; Gerke, B.; Pöttgen, R.; Huo, H.; Ménétrier, M.; Grey, C. P.; Monconduit, L. Role of Structure and Interfaces in the Performance of TiSnSb as an Electrode for Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (24), 4735–4743.

- (265) Fehse, M.; Darwiche, A.; Sougrati, M. T.; Kelder, E. M.; Chadwick, A. V.; Alfredsson, M.; Monconduit, L.; Stievano, L. In-Depth Analysis of the Conversion Mechanism of TiSnSb vs Li by Operando Triple-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy: A Chemometric Approach. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (24), 10446–10454.
- (266) Marino, C.; Darwiche, A.; Dupré, N.; Wilhelm, H. A.; Lestriez, B.; Martinez, H.; Dedryvère, R.; Zhang, W.; Ghamouss, F.; Lemordant, D.; et al. Study of the Electrode/Electrolyte Interface on Cycling of a Conversion Type Electrode Material in Li Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (38), 19302–19313.
- (267) Wilhelm, H. A.; Marino, C.; Darwiche, A.; Soudan, P.; Morcrette, M. Engineering Study on TiSnSb-Based Composite Negative Electrode for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2015**, *274*, 496–505.
- (268) Wilhelm, H. A.; Marino, C.; Darwiche, A.; Monconduit, L.; Lestriez, B. Significant Electrochemical Performance Improvement of TiSnSb as Anode Material for Li-Ion Batteries with Composite Electrode Formulation and the Use of VC and FEC Electrolyte Additives. *Electrochem. commun.* **2012**, *24* (1), 89–92.
- (269) Zhang, W.; Ghamouss, F.; Darwiche, A.; Monconduit, L.; Lemordant, D. Surface Film Formation on TiSnSb Electrodes : Impact of Electrolyte Additives. *J. Power Sources* **2014**, *268*, 645–657.
- (270) Ramadass, P.; Haran, B.; White, R.; Popov, B. N. Capacity Fade of Sony 18650 Cells Cycled at Elevated Temperatures Part I. Cycling Performance. *J. Power Sources* **2002**, *112* (2), 614–620.
- (271) Ramadass, P.; Haran, B.; White, R.; Popov, B. N. Capacity Fade of Sony 18650 Cells Cycled at Elevated Temperatures Part II. Capacity Fade Analysis. *J. Power Sources* **2002**, *3*, 277–336.
- (272) Shim, J.; Kostecky, R.; Richardson, T.; Song, X.; Striebel, K. A. Electrochemical Analysis for Cycle Performance and Capacity Fading of a Lithium-Ion Battery Cycled at Elevated Temperature. *J. Power Sources* **2002**, *112* (1), 222–230.
- (273) Bodenes, L.; Naturel, R.; Martinez, H.; Dedryvère, R.; Menetrier, M.; Croguennec, L.; Pérès, J. P.; Tessier, C.; Fischer, F. Lithium Secondary Batteries Working at Very High Temperature: Capacity Fade and Understanding of Aging Mechanisms. *J. Power Sources* **2013**, *236*, 265–275.
- (274) Waldmann, T.; Wilka, M.; Kasper, M.; Fleischhammer, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M. Temperature Dependent Ageing Mechanisms in Lithium-Ion Batteries - A Post-Mortem Study. *J. Power Sources* **2014**, *262*, 129–135.
- (275) Genieser, R.; Loveridge, M.; Bhagat, R. Practical High Temperature (80 °C) Storage Study of Industrially Manufactured Li-Ion Batteries with Varying Electrolytes. *J. Power Sources* **2018**, *386* (November 2017), 85–95.
- (276) Xia, J.; Ma, L.; Dahn, J. R. Improving the Long-Term Cycling Performance of Lithium-Ion Batteries at Elevated Temperature with Electrolyte Additives. *J. Power Sources* **2015**, *287*, 377–385.
- (277) Monconduit, L.; Madec, L.; Coquil, G.; Martinez, H.; Gachot, G. Use of a Li-Ion Battery Comprising an Anode Which Contains an Alloy Based on Tin and Antimony. WO 2019077263, 2019.
- (278) Madec, L.; Gachot, G.; Coquil, G.; Martinez, H.; Monconduit, L. Toward Efficient Li-Ion Cells at High Temperatures: Example of TiSnSb Material. *J. Power Sources* **2018**, *391*, 51–58.
- (279) Madec, L.; Ledeuil, J.-B.; Coquil, G.; Monconduit, L.; Martinez, H. Cross-Section

- Auger/XPS Imaging of Conversion Type Electrodes: How Their Morphological Evolution Controls the Performance in Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2 (7), 5300–5307.
- (280) Bhan, S.; Gödecke, T.; Schubert, K. Konstitution Einiger Mischungen Des Platins Mit B-Elementen (B = Sn, Sb, Te). *J. Less-Common Met.* **1969**, 19 (2), 121–140.
- (281) Wang, R.; Steinfink, H.; Raman, A. Phase AB₂ In The Ternary Systems Lanthanum-Antimony-Tellurium And Lanthanum-Tin-Antimony. *Inorg. Chem.* **1967**, 6 (7), 1298–1300.
- (282) Singh, M.; Singh, N. P. Effect of Alloying Additions on the Structure of Co₇₅Sn₂₅-XM_x (M=As, In, and Sb) Alloys. *Phys. Status Solidi* **1987**, 111–116.
- (283) Tkachuk, A. V.; Piercey, D. G.; Mar, A. Ternary Zirconium Tin Antimonide ZrSn₂-XSb_x (0.2 < x < 0.8), Different from the Parent Binaries ZrSn₂ and ZrSb₂. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (7), 2877–2882.
- (284) Lam, R.; Mar, A. New Ternary Zirconium Antimonides, ZrSi_{0.7}Sb_{1.3}, ZrGeSb, and ZrSn_{0.4} Sb_{1.6}: A Family Containing ZrSiS-Type and ZrSb₂-Type Compounds. *J. Solid State Chem.* **1997**, 394 (134), 388–394.
- (285) Marino, C.; Sougrati, M. T.; Darwiche, A.; Fullenwarth, J.; Fraise, B.; Jumas, J. C.; Monconduit, L. Study of the Series Ti₁-YNb_ySnSb with 0 ≤ y ≤ 1 as Anode Material for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2013**, 244, 736–741.
- (286) Coquil, G.; Sougrati, M. T.; Biscaglia, S.; Aymé-Perrot, D.; Girard, P.-F.; Monconduit, L. On the High Cycling Stability of NbSnSb in Li-Ion Batteries at High Temperature. *Electrochim. Acta* **2018**, 281, 619–623.
- (287) Chem, J. M.; Sivasankaran, V.; Marino, C.; Chamas, M.; Soudan, P.; Guyomard, D.; Jumas, J. C.; Lippens, P. E. Improvement of Intermetallics Electrochemical Behavior by Playing with the Composite Electrode Formulation. **2011**, 5076–5082.
- (288) Charles-Blin, Y.; Flahaut, D.; Ledeuil, J.-B.; Guérin, K.; Dubois, M.; Louvain, N.; Monconduit, L.; Martinez, H. Surface Layer Fluorination of TiO₂ Electrodes for Electrode Protection LiBs: Fading the Reactivity of the Negative Electrode/Electrolyte Interface. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, 166 (10), A1905–A1914.
- (289) Han, J. G.; Kim, K.; Lee, Y.; Choi, N. S. Scavenging Materials to Stabilize LiPF₆-Containing Carbonate-Based Electrolytes for Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, 1804822, 1–12.
- (290) Machin, D. J. Transition Element. In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; IUPAC: Research Triangle Park, NC, 1970; Vol. 225, pp 203–204.
- (291) Okamoto, H. Li-Zn (Lithium-Zinc). *J. Phase Equilibria Diffus.* **2012**, 33 (4), 345–345.
- (292) Pan, Q.; Wu, Y.; Zheng, F.; Ou, X.; Yang, C. Facile Synthesis of M-Sb (M = Ni, Sn) Alloy Nanoparticles Embedded in N-Doped Carbon Nanosheets as High Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Chem. Eng. J.* **2018**, 348, 653–660.
- (293) Zhang, J.; Yang, J.; Dong, T.; Zhang, M.; Chai, J.; Dong, S.; Wu, T.; Zhou, X.; Cui, G. Aliphatic Polycarbonate-Based Solid-State Polymer Electrolytes for Advanced Lithium Batteries: Advances and Perspective. *Small* **2018**, 14 (36), 1–16.
- (294) Kimura, K.; Yajima, M.; Tominaga, Y. A Highly-Concentrated Poly(Ethylene Carbonate)-Based Electrolyte for All-Solid-State Li Battery Working at Room Temperature. *Electrochem. commun.* **2016**, 66, 46–48.
- (295) Kimura, K.; Motomatsu, J.; Tominaga, Y. Highly Concentrated Polycarbonate-Based Solid Polymer Electrolytes Having Extraordinary Electrochemical Stability. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2016**, 54 (23), 2442–2447.

- (296) Kimura, K.; Motomatsu, J.; Tominaga, Y. Correlation between Solvation Structure and Ion-Conductive Behavior of Concentrated Poly(Ethylene Carbonate)-Based Electrolytes. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (23), 12385–12391.
- (297) Motomatsu, J.; Kodama, H.; Furukawa, T.; Tominaga, Y. Dielectric Relaxation Behavior of a Poly(Ethylene Carbonate)-Lithium Bis-(Trifluoromethanesulfonyl) Imide Electrolyte. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216* (15), 1660–1665.
- (298) Tominaga, Y.; Yamazaki, K.; Nanthana, V. Effect of Anions on Lithium Ion Conduction in Poly(Ethylene Carbonate)-Based Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (2), A3133–A3136.
- (299) Tominaga, Y.; Shimomura, T.; Nakamura, M. Alternating Copolymers of Carbon Dioxide with Glycidyl Ethers for Novel Ion-Conductive Polymer Electrolytes. *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51* (19), 4295–4298.
- (300) Morioka, T.; Ota, K.; Tominaga, Y. Effect of Oxyethylene Side Chains on Ion-Conductive Properties of Polycarbonate-Based Electrolytes. *Polym. (United Kingdom)* **2016**, *84*, 21–26.
- (301) Morioka, T.; Nakano, K.; Tominaga, Y. Ion-Conductive Properties of a Polymer Electrolyte Based on Ethylene Carbonate/Ethylene Oxide Random Copolymer. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38* (8), 1–5.
- (302) Kwon, S. J.; Kim, D. G.; Shim, J.; Lee, J. H.; Baik, J. H.; Lee, J. C. Preparation of Organic/Inorganic Hybrid Semi-Interpenetrating Network Polymer Electrolytes Based on Poly(Ethylene Oxide-Co-Ethylene Carbonate) for All-Solid-State Lithium Batteries at Elevated Temperatures. *Polymer (Guildf)*. **2014**, *55* (12), 2799–2808.
- (303) Yu, X.-Y.; Xiao, M.; Wang, S.-J.; Zhao, Q.-Q.; Meng, Y.-Z. Fabrication and Characterization of PEO/PPC Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Battery. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115* (5), 2718–2722.
- (304) Yu, X.; Xiao, M.; Wang, S.; Han, D.; Meng, Y. Fabrication and Properties of Crosslinked Poly(Propylene Carbonate Maleate) Gel Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Battery. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *5* (4), n/a-n/a.
- (305) Deng, K.; Wang, S.; Ren, S.; Han, D.; Xiao, M.; Meng, Y. A Novel Single-Ion-Conducting Polymer Electrolyte Derived from CO₂-Based Multifunctional Polycarbonate. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (49), 33642–33648.
- (306) Zhao, J.; Zhang, J.; Hu, P.; Ma, J.; Wang, X.; Yue, L.; Xu, G.; Qin, B.; Liu, Z.; Zhou, X.; et al. A Sustainable and Rigid-Flexible Coupling Cellulose-Supported Poly(Propylene Carbonate) Polymer Electrolyte towards 5 v High Voltage Lithium Batteries. *Electrochim. Acta* **2016**, *188*, 23–30.
- (307) Zhang, J.; Zhao, J.; Yue, L.; Wang, Q.; Chai, J.; Liu, Z.; Zhou, X.; Li, H.; Guo, Y.; Cui, G.; et al. Safety-Reinforced Poly(Propylene Carbonate)-Based All-Solid-State Polymer Electrolyte for Ambient-Temperature Solid Polymer Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (24), 1–10.
- (308) Zhang, J.; Zang, X.; Wen, H.; Dong, T.; Chai, J.; Li, Y.; Chen, B.; Zhao, J.; Dong, S.; Ma, J.; et al. High-Voltage and Free-Standing Poly(Propylene Carbonate)/Li_{6.75}La₃Zr_{1.75}Ta_{0.25}O₁₂ Composite Solid Electrolyte for Wide Temperature Range and Flexible Solid Lithium Ion Battery. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (10), 4940–4948.
- (309) Li, J.; Dong, S.; Wang, C.; Hu, Z.; Zhang, Z.; Zhang, H.; Cui, G. A Study on the Interfacial Stability of the Cathode/Polycarbonate Interface: Implication of Overcharge and Transition Metal Redox. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (25), 11846–11852.

- (310) Zhou, D.; Zhou, R.; Chen, C.; Yee, W. A.; Kong, J.; Ding, G.; Lu, X. Non-Volatile Polymer Electrolyte Based on Poly(Propylene Carbonate), Ionic Liquid, and Lithium Perchlorate for Electrochromic Devices. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (25), 7783–7789.
- (311) Smith, M. J.; Silva, M. M.; Cerqueira, S.; MacCallum, J. R. Preparation and Characterization of a Lithium Ion Conducting Electrolyte Based on Poly(Trimethylene Carbonate). *Solid State Ionics* **2001**, *140* (3–4), 345–351.
- (312) Silva, M. M.; Barros, S. C.; Smith, M. J.; MacCallum, J. R. Study of Novel Lithium Salt-Based, Plasticized Polymer Electrolytes. *J. Power Sources* **2002**, *111* (1), 52–57.
- (313) Silva, M. M.; Barros, S. C.; Smith, M. J.; MacCallum, J. R. Characterization of Solid Polymer Electrolytes Based on Poly(Trimethylenecarbonate) and Lithium Tetrafluoroborate. *Electrochim. Acta* **2004**, *49* (12), 1887–1891.
- (314) Barbosa, P. C.; Rodrigues, L. C.; Silva, M. M.; Smith, M. J. Characterization of PTMCnLiPF₆solid Polymer Electrolytes. *Solid State Ionics* **2011**, *193* (1), 39–42.
- (315) Sun, B.; Mindemark, J.; Edström, K.; Brandell, D. Polycarbonate-Based Solid Polymer Electrolytes for Li-Ion Batteries. *Solid State Ionics* **2014**, *262*, 738–742.
- (316) Sun, B.; Mindemark, J.; Edström, K.; Brandell, D. Realization of High Performance Polycarbonate-Based Li Polymer Batteries. *Electrochem. commun.* **2015**, *52*, 71–74.
- (317) Sun, B.; Asfaw, H. D.; Rehnlund, D.; Mindemark, J.; Nyholm, L.; Edstrom, K.; Brandell, D. Towards Solid-State 3D-Microbatteries Using Functionalized Polycarbonate-Based Polymer Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, acsami.7b13788.
- (318) Sun, B.; Xu, C.; Mindemark, J.; Gustafsson, T.; Edström, K.; Brandell, D. At the Polymer Electrolyte Interfaces: The Role of the Polymer Host in Interphase Layer Formation in Li-Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (26), 13994–14000.
- (319) Mindemark, J.; Sun, B.; Törmä, E.; Brandell, D. High-Performance Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries Operational at Ambient Temperature. *J. Power Sources* **2015**, *298*, 166–170.
- (320) Mindemark, J.; Törmä, E.; Sun, B.; Brandell, D. Copolymers of Trimethylene Carbonate and ϵ -Caprolactone as Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *63*, 91–98.
- (321) Mindemark, J.; Imholt, L.; Brandell, D. Synthesis of High Molecular Flexibility Polycarbonates for Solid Polymer Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2015**, *175*, 247–253.
- (322) Mindemark, J.; Imholt, L.; Montero, J.; Brandell, D. Allyl Ethers as Combined Plasticizing and Crosslinkable Side Groups in Polycarbonate-Based Polymer Electrolytes for Solid-State Li Batteries. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2016**, *54* (14), 2128–2135.
- (323) Wei, X.; Shriver, D. F. Highly Conductive Polymer Electrolytes Containing Rigid Polymers. *Chem. Mater.* **1998**, *4756* (13), 2307–2308.
- (324) Britz, J.; Meyer, W. H.; Wegner, G. Blends of Poly(Meth)Acrylates with 2-Oxo-(1,3)Dioxolane Side Chains and Lithium Salts as Lithium Ion Conductors. *Macromolecules* **2007**, *40* (21), 7558–7565.
- (325) Mindemark, J.; Sun, B.; Brandell, D. Hydroxyl-Functionalized Poly(Trimethylene Carbonate) Electrolytes for 3D-Electrode Configurations. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (26), 4766–4774.
- (326) Mitsuda, H.; Uno, T.; Kubo, M.; Itoh, T. Solid Polymer Electrolytes Based on Poly(1,3-Diacetyl-4-Imidazolin-2-One). *Polym. Bull.* **2006**, *57* (3), 313–319.
- (327) Itoh, T.; Fujita, K.; Inoue, K.; Iwama, H.; Kondoh, K.; Uno, T.; Kubo, M. Solid Polymer Electrolytes Based on Alternating Copolymers of Vinyl Ethers with Methoxy Oligo(Ethyleneoxy)Ethyl Groups and Vinylene Carbonate. *Electrochim. Acta* **2013**, *112*,

- 221–229.
- (328) Matsumoto, K.; Kakehashi, M.; Ouchi, H.; Yuasa, M.; Endo, T. Synthesis and Properties of Polycarbosilanes Having 5-Membered Cyclic Carbonate Groups as Solid Polymer Electrolytes. *Macromolecules* **2016**, *49* (24), 9441–9448.
- (329) Tillmann, S. D.; Isken, P.; Lex-Balducci, A. Gel Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Batteries Comprising Cyclic Carbonate Moieties. *J. Power Sources* **2014**, *271*, 239–244.
- (330) Chai, J.; Liu, Z.; Ma, J.; Wang, J.; Liu, X.; Liu, H.; Zhang, J.; Cui, G.; Chen, L. In Situ Generation of Poly (Vinylene Carbonate) Based Solid Electrolyte with Interfacial Stability for LiCoO₂ Lithium Batteries. *Adv. Sci.* **2017**, *4* (2), 1–9.
- (331) Gao, H.; Zhou, W.; Park, K.; John, B. A Sodium-Ion Battery with a Low-Cost Cross-Linked Gel- Polymer Electrolyte. **2016**.
- (332) Lu, Q.; Fang, J.; Yang, J.; Miao, R.; Wang, J.; Nuli, Y. Novel Cross-Linked Copolymer Gel Electrolyte Supported by Hydrophilic Polytetrafluoroethylene for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Memb. Sci.* **2014**, *449*, 176–183.
- (333) Thiam, A.; Antonelli, C.; Iojoiu, C.; Alloin, F.; Sanchez, J. Y. Optimizing Ionic Conduction of Poly(Oxyethylene) Electrolytes through Controlling the Cross-Link Density. *Electrochim. Acta* **2017**, *240*, 307–315.
- (334) Bassam, N.; Laure, C.; Jean-François, B.; Yann, R.; Zephirin, M. Aza-Michael versus Aminolysis Reactions of Glycerol Carbonate Acrylate. *Green Chem.* **2013**, *15* (7), 1900–1909.
- (335) Yang, H.; Zhuang, G. V.; Ross, P. N. Thermal Stability of LiPF₆ Salt and Li-Ion Battery Electrolytes Containing LiPF₆. *J. Power Sources* **2006**, *161* (1), 573–579.
- (336) Ortiz, D.; Gordon, I. J.; Baltaze, J. P.; Hernandez-Alba, O.; Legand, S.; Dauvois, V.; Silarbi, G.; Schmidhammer, U.; Marignier, J. L.; Martin, J. F.; et al. Electrolytes Ageing in Lithium-Ion Batteries: A Mechanistic Study from Picosecond to Long Timescales. *ChemSusChem* **2015**, *8* (21), 3605–3616.
- (337) Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*; 2005.
- (338) Laidler, K. J. The Development of the Arrhenius Equation. *J. Chem. Educ.* **1984**, *61* (6), 494.
- (339) Camara, F.; Caillol, S.; Boutevin, B. Free Radical Polymerization Study of Glycerin Carbonate Methacrylate for the Synthesis of Cyclic Carbonate Functionalized Polymers. *Eur. Polym. J.* **2014**, *61*, 133–144.
- (340) Kam, W.; Liew, C. W.; Lim, J. Y.; Ramesh, S. Electrical, Structural, and Thermal Studies of Antimony Trioxide-Doped Poly(Acrylic Acid)-Based Composite Polymer Electrolytes. *Ionics (Kiel)*. **2014**, *20* (5), 665–674.
- (341) Xu, K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (23), 11503–11618.
- (342) Zhang, B.; Zhou, Y.; Li, X.; Ren, X.; Nian, H.; Shen, Y.; Yun, Q. FTIR Spectroscopic Studies of Lithium Tetrafluoroborate in Propylene Carbonate + Diethyl Carbonate Mixtures. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *122*, 59–64.
- (343) Zhang, L.; Zheng, Z.; Xi, J.; Gao, Y.; Ao, Q.; Gong, Y.; Zhao, N.; Zhang, X. Improved Mechanical Property and Biocompatibility of Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyhexanoate) for Blood Vessel Tissue Engineering by Blending with Poly(Propylene Carbonate). *Eur. Polym. J.* **2007**, *43* (7), 2975–2986.
- (344) Gachot, G.; Grugeon, S.; Armand, M.; Pilard, S.; Guenot, P.; Tarascon, J.; Laruelle, S. Deciphering the Multi-Step Degradation Mechanisms of Carbonate-Based Electrolyte in Li

Références

- Batteries. **2008**, *178*, 409–421.
- (345) Wang, L.; Menakath, A.; Han, F.; Wang, Y.; Zavalij, P. Y.; Gaskell, K. J.; Borodin, O.; Iuga, D.; Brown, S. P.; Wang, C.; et al. Identifying the Components of the Solid–Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries. *Nat. Chem.* **2019**.
- (346) Meabe, L.; Huynh, T. V.; Mantione, D.; Porcarelli, L.; Li, C.; O’Dell, L. A.; Sardon, H.; Armand, M.; Forsyth, M.; Mecerreyes, D. UV-Cross-Linked Poly(Ethylene Oxide Carbonate) as Free Standing Solid Polymer Electrolyte for Lithium Batteries. *Electrochim. Acta* **2019**, *302*, 414–421.
- (347) Darwiche, A.; Fehse, M.; Mahmoud, A.; La Fontaine, C.; Fraise, B.; Hermann, R.; Doublet, M.-L.; Monconduit, L.; Sougrati, M.; Ben Yahia, M.; et al. The Electrochemical Sodiation of Sb Investigated by Operando X-Ray Absorption and ¹²¹Sb Mössbauer Spectroscopy: What Does One Really Learn? *Batteries* **2018**, *4* (2), 25.
- (348) Saubanère, M.; Filhol, J.-S.; Doublet, M.-L. Atomistic Modeling of Electrode Materials for Li-Ion Batteries: From Bulk to Interfaces; 2016; pp 1–36.
- (349) Leriche, J. B.; Hamelet, S.; Shu, J.; Morcrette, M.; Masquelier, C.; Ouvrard, G.; Zerrouki, M.; Soudan, P.; Belin, S.; Elkaïm, E.; et al. An Electrochemical Cell for Operando Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (5), A606.
- (350) Spectroscopie d’électrons Auger et fluorescence X
http://iramis.cea.fr/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=2058.

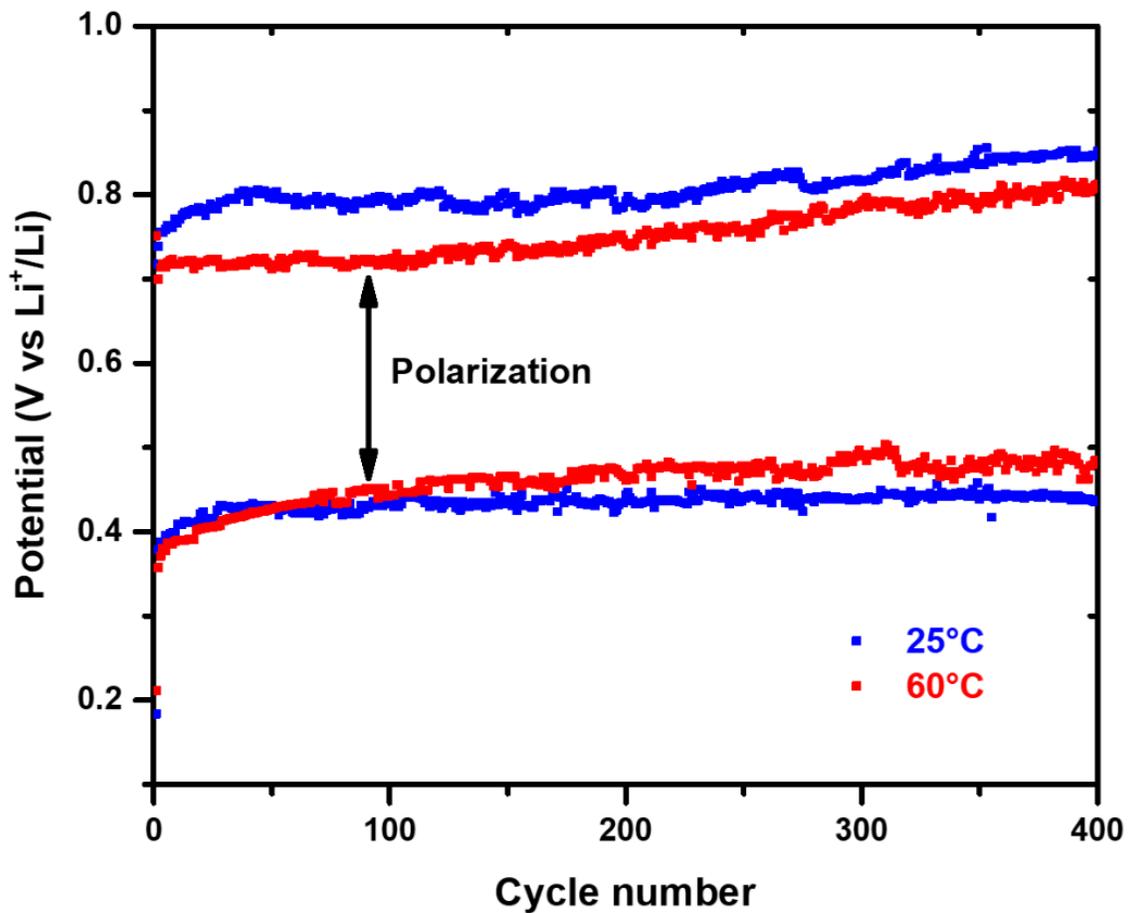
Annexes

1. Chapitre 2 : Les électrodes négatives de composition MSnSb pour les batteries Li-ion	204
1. Évaluation des performances électrochimique de NbSnSb en tant que matériau d'électrode négative pour les batteries Li-ion à haute température ...	204
2. Étude du mécanisme électrochimique de NbSnSb par des techniques <i>operando</i>	209
3. Influence de l'électrolyte sur NbSnSb: comment évolue la SEI à la surface de l'électrode.....	213
4. ZnSnSb ₂ comme matériau d'électrode négative prometteur pour les batteries Li-ion : performance et mécanisme	219
2. Chapitre 3 : Électrolytes polymères à base de carbonate cyclique pour les accumulateurs au lithium	223
3. Techniques de caractérisations spécifiques	229
1. Les analyses structurales <i>operando</i>	229
1. La cellule <i>in situ</i>	229
2. La spectroscopie Mössbauer de l'étain	229
3. La spectrométrie d'absorption des rayons-X.....	231
2. Les analyses de surfaces.....	232
1. La spectroscopie photoélectronique X.....	232
2. La spectroscopie des électrons Auger	233

1. Chapitre 2 : Les électrodes négatives de composition MSnSb pour les batteries Li-ion

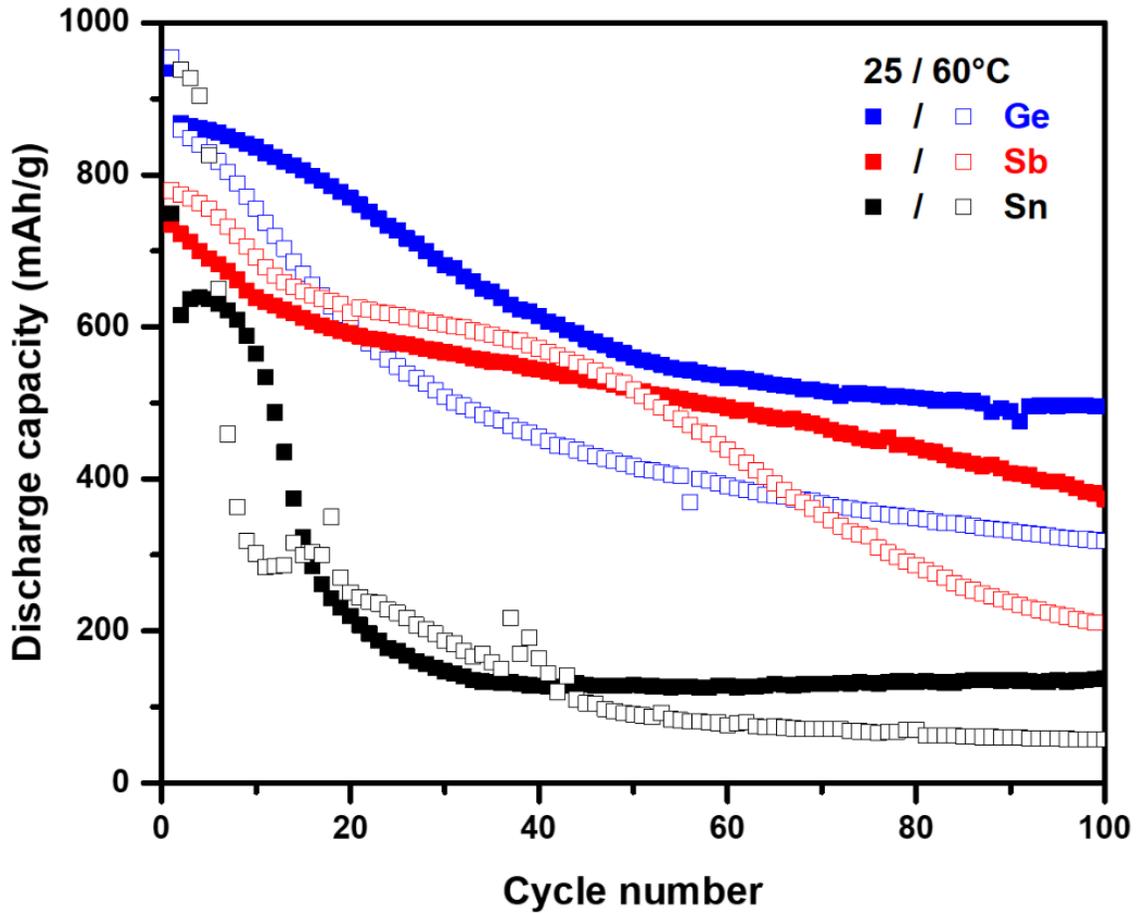
1. Évaluation des performances électrochimiques de NbSnSb en tant que matériau d'électrode négative pour les batteries Li-ion à haute température

- Évolution de la polarisation de NbSnSb :



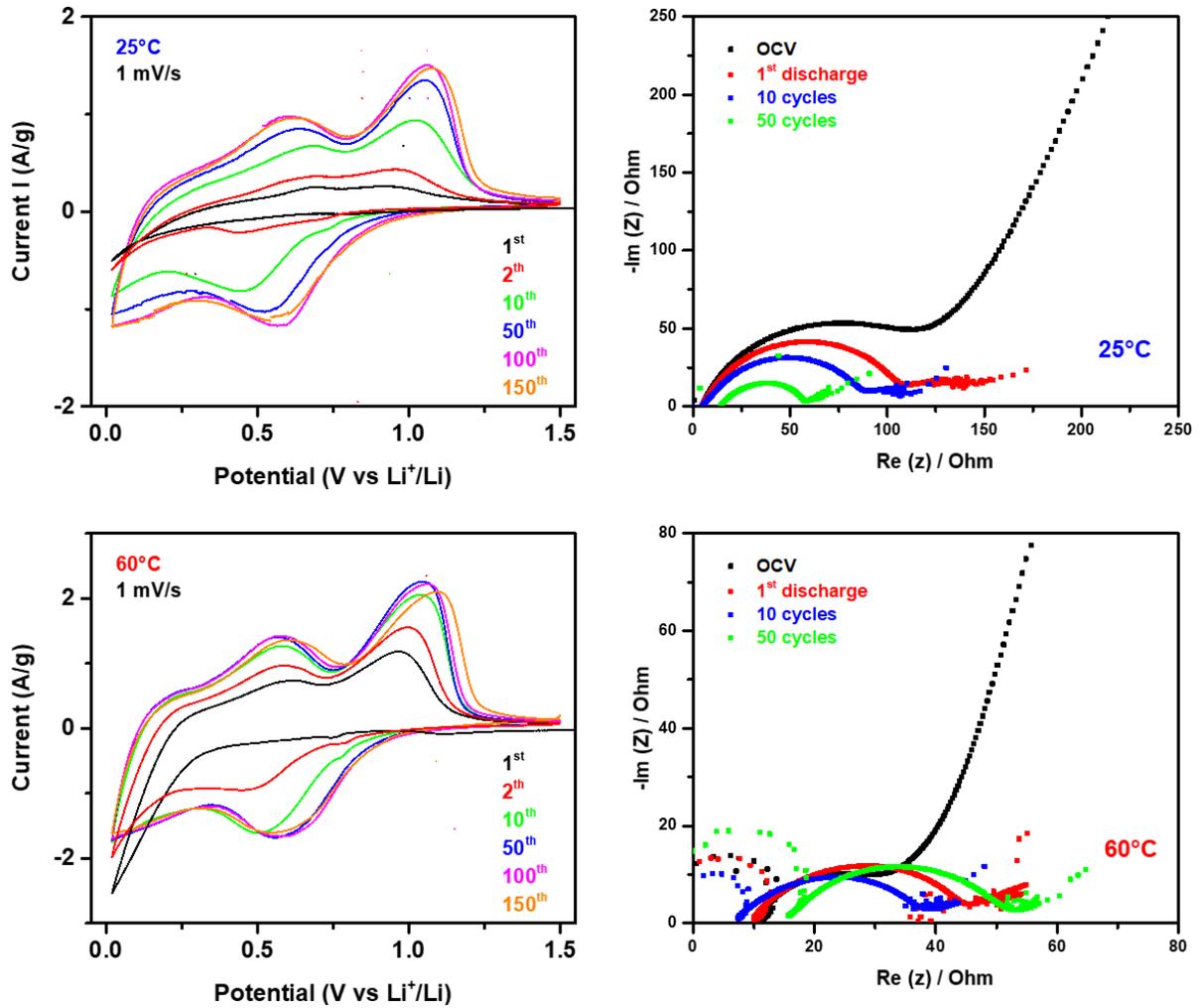
Annexe 1 : Évolution du potentiel moyen en décharge et en charge de NbSnSb vs Li⁺/Li à 25 / 60 °C au cours du cyclage.

- Évolution de la capacité spécifique des électrodes de Ge, Sb et Sn :



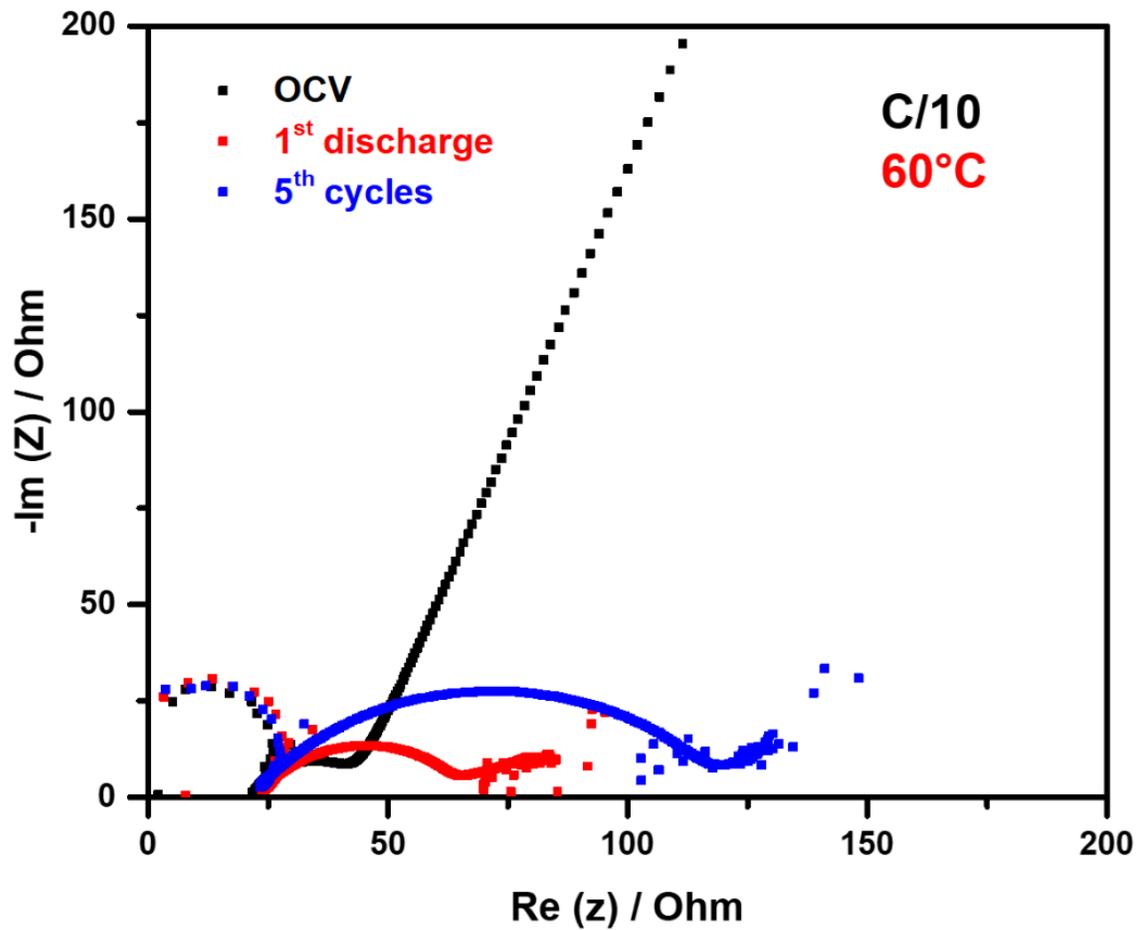
Annexe 2 : Évolution de la capacité spécifique en décharge des électrodes de Ge, Sb et Sn vs Li^+/Li à 25 / 60 °C au cours du cyclage.

- Évolution des voltammogrammes et des impédances de NbSnSb :



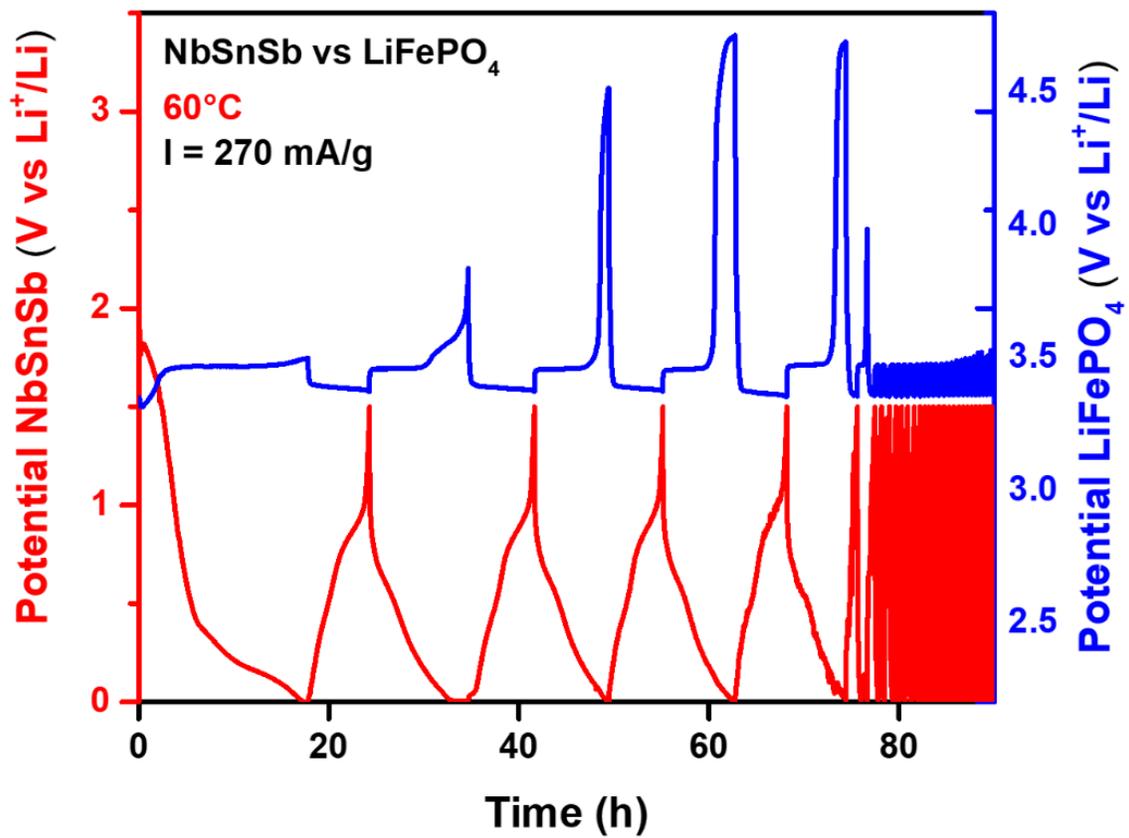
Annexe 3 : Évolution des voltammogrammes et des spectres d'impédances de NbSnSb vs Li⁺/Li à 25 / 60 °C au cours du cyclage.

- Évolution de l'impédance de NbSnSb à 60 °C lors d'un cyclage lent au régime (C/10) :



Annexe 4 : Évolution de l'impédance de NbSnSb vs Li^+/Li à 60 °C lorsqu'un régime de C/10 est appliqué.

- Batterie complète NbSnSb/LiFePO₄ cyclée à 60 °C :



Annexe 5 : Courbes galvanostatiques de la batterie complète NbSnSb/LiFePO₄ lors du cyclage à 60 °C.

2. Étude du mécanisme électrochimique de NbSnSb par des techniques operando

Supporting Information (2): Understanding of the Electrochemical Lithiation Mechanism of NbSnSb by *Operando* Measurements

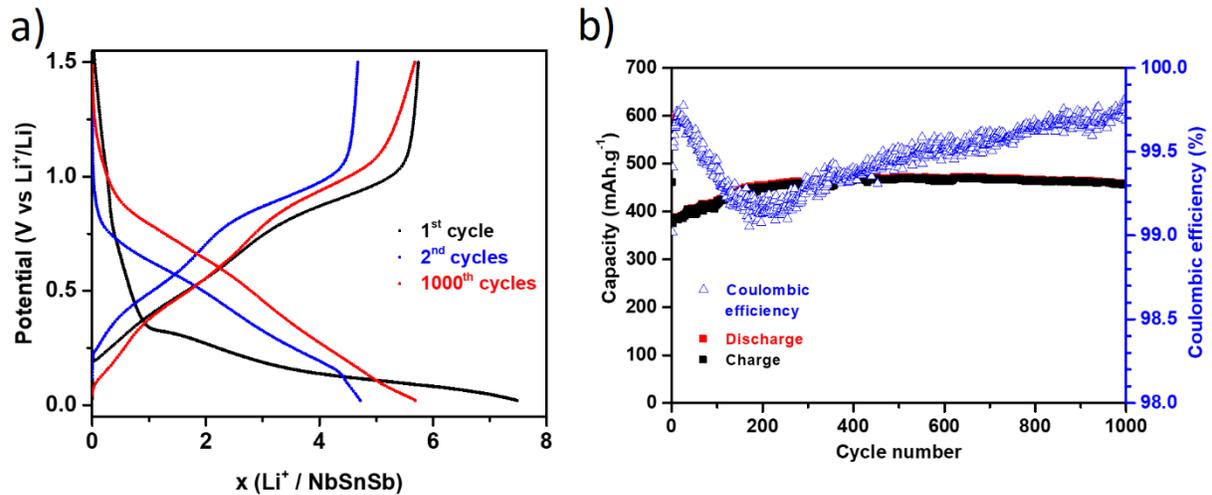


Figure SI(2) 1 : Galvanostatic profiles of the 1st, 2nd and 1000th cycles a) Specific capacity with coulombic efficiency as function of the number cycles b) of NbSnSb vs Li⁺/Li.

Table SI(2) 1 : Theoretical capacity of Sn, Sb, SnSb, TiSnSb and NbSnSb.

Material	Theoretical mass capacity (mAh.g ⁻¹)	Theoretical volume capacity (mAh.cm ⁻³)
Graphite	372	805
Sn	994	7 236
Sb	660	4 409
SnSb	825	5 734
TiSnSb	688	5 084
Nb + Sn + Sb / NbSnSb	595	5 058

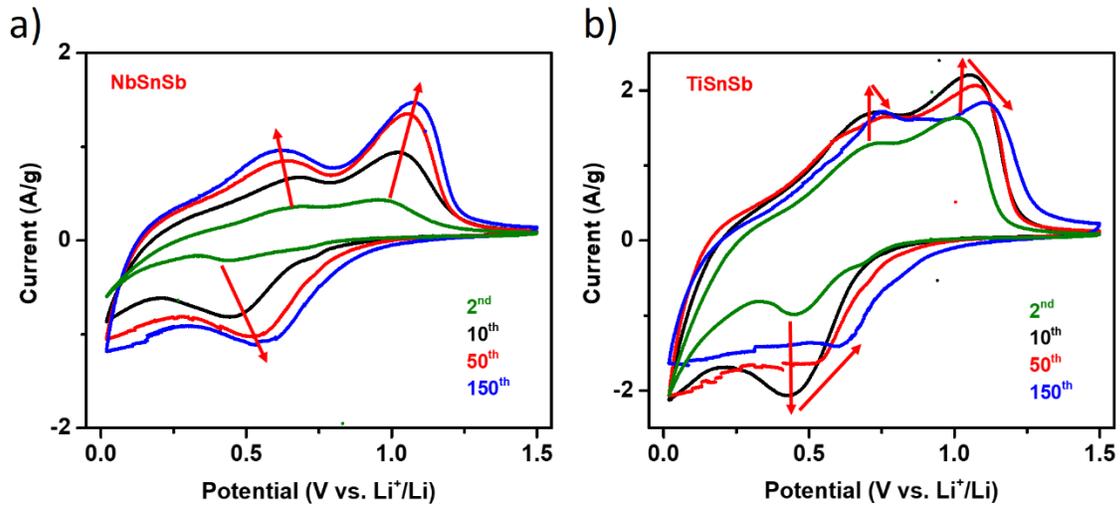


Figure SI(2) 2 : Cyclic voltammogram at the 2nd, 10th, 50th and 150th cycles of NbSnSb a), and TiSnSb b), recorded at 1 mV/s vs Li⁺/Li.

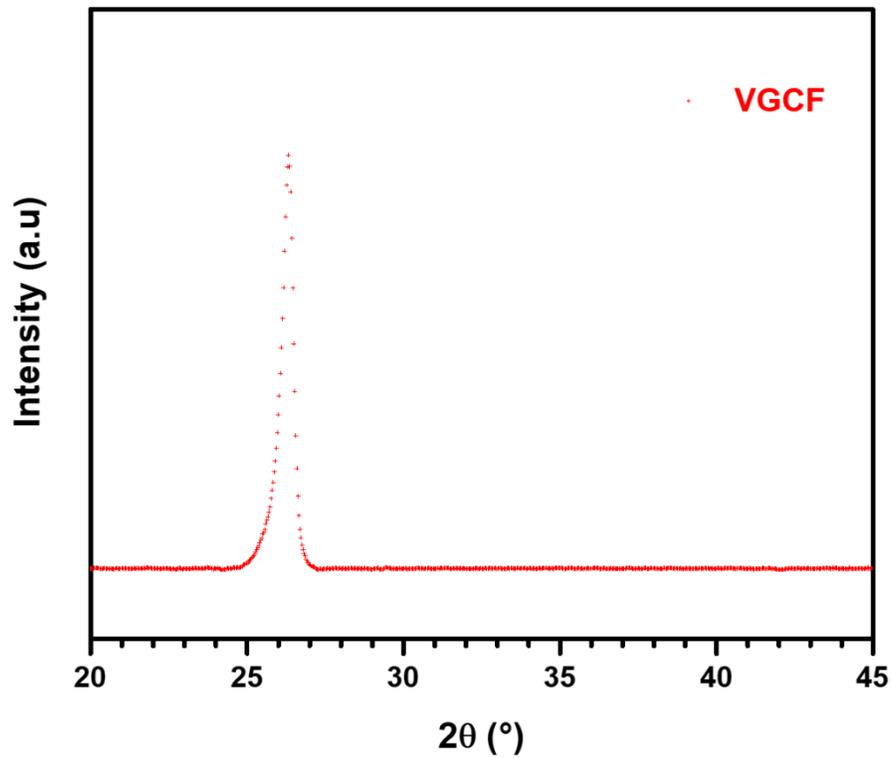


Figure SI(2) 3 : XRD pattern of the vapour-grown carbon nanofibers (VGCF).

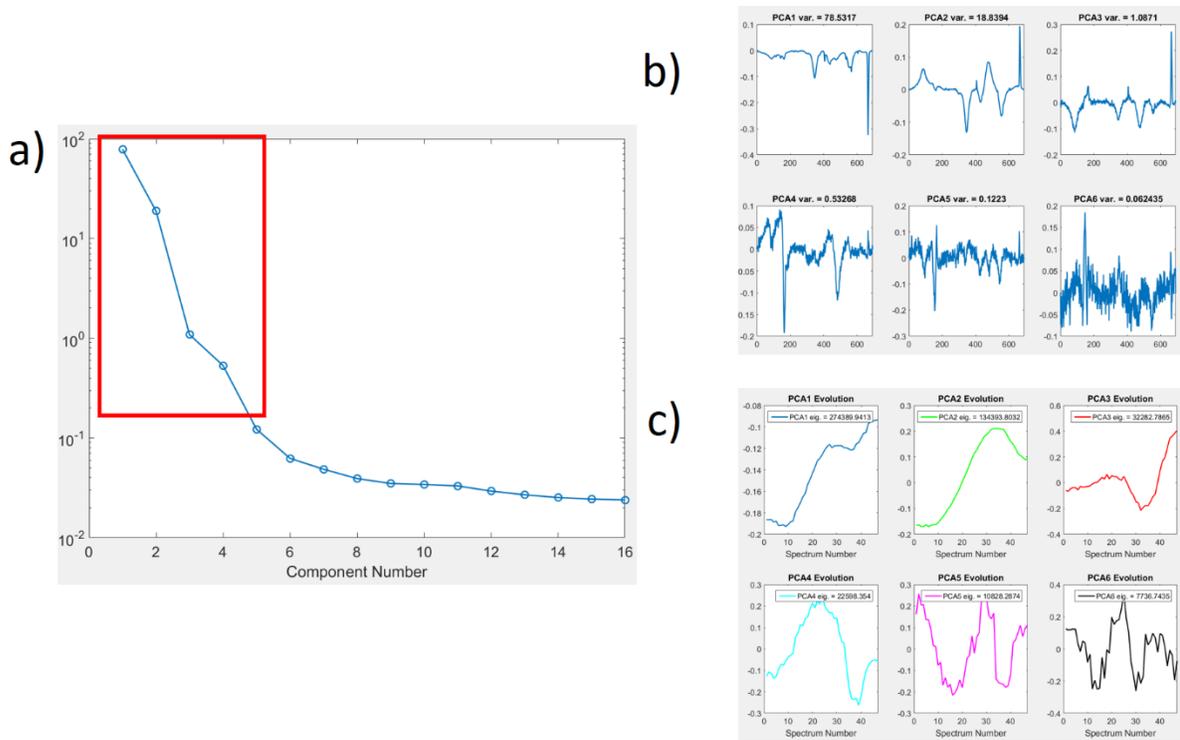


Figure SI(2) 4 : Variance plot a), first six principal components b) and evolution of the corresponding scores c) obtained by PCA of the operando XRD patterns.

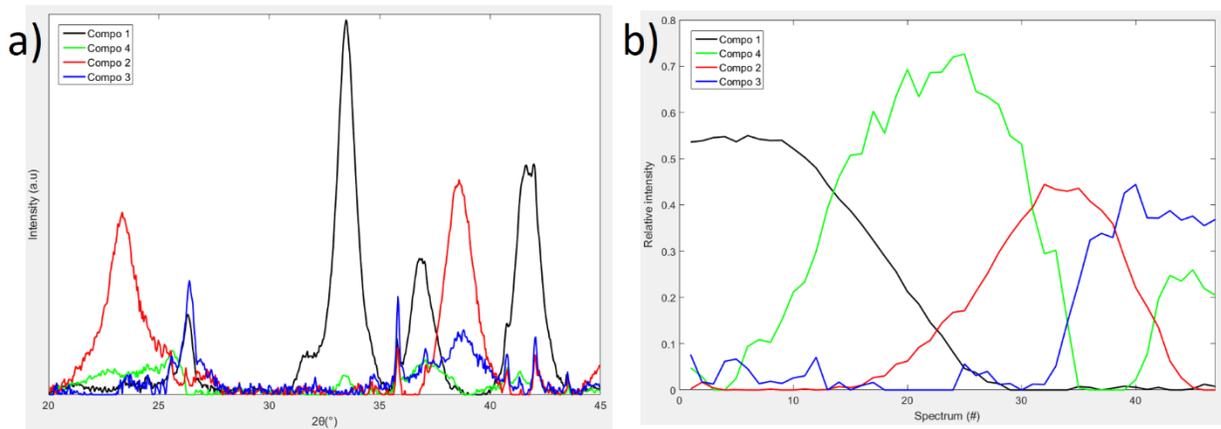


Figure SI(2) 5 : Reconstructed pure spectral a) and concentration profile b) obtained by MCR-ALS of the operando XRD patterns.

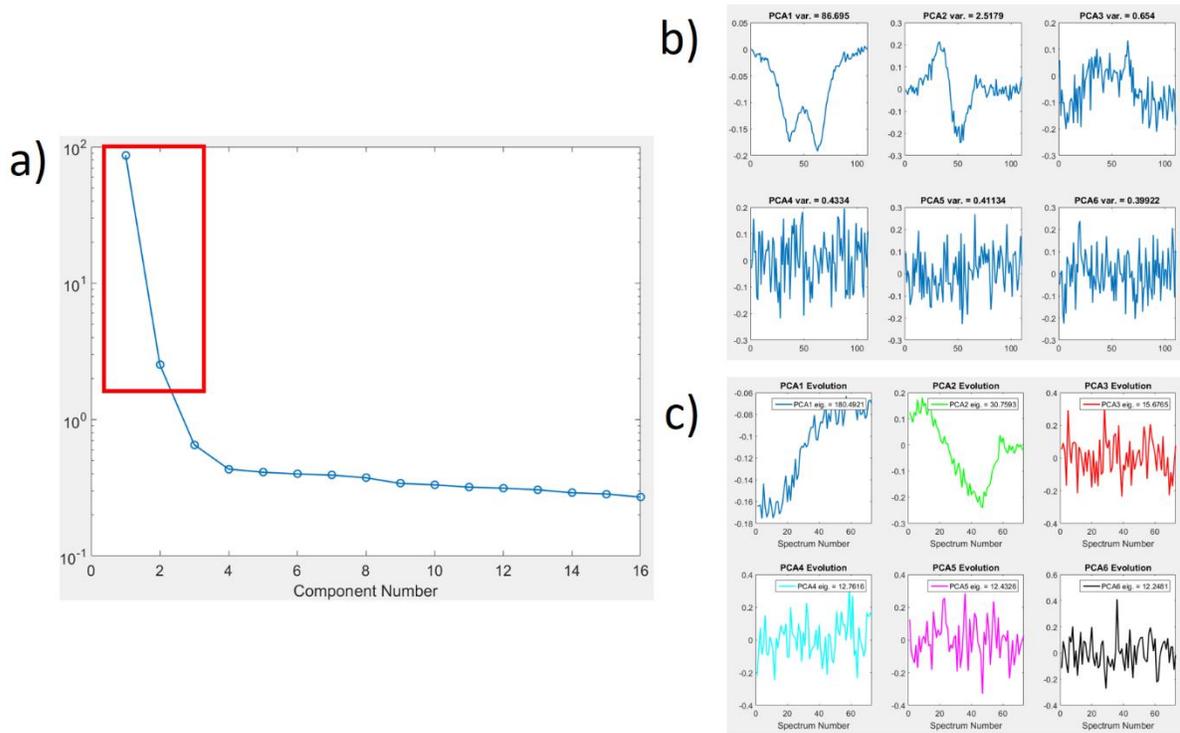


Figure SI(2) 6 : Variance plot a), first six principal components b) and evolution of the corresponding scores c) obtained by PCA of the operando ¹¹⁹Sn Mössbauer spectra.

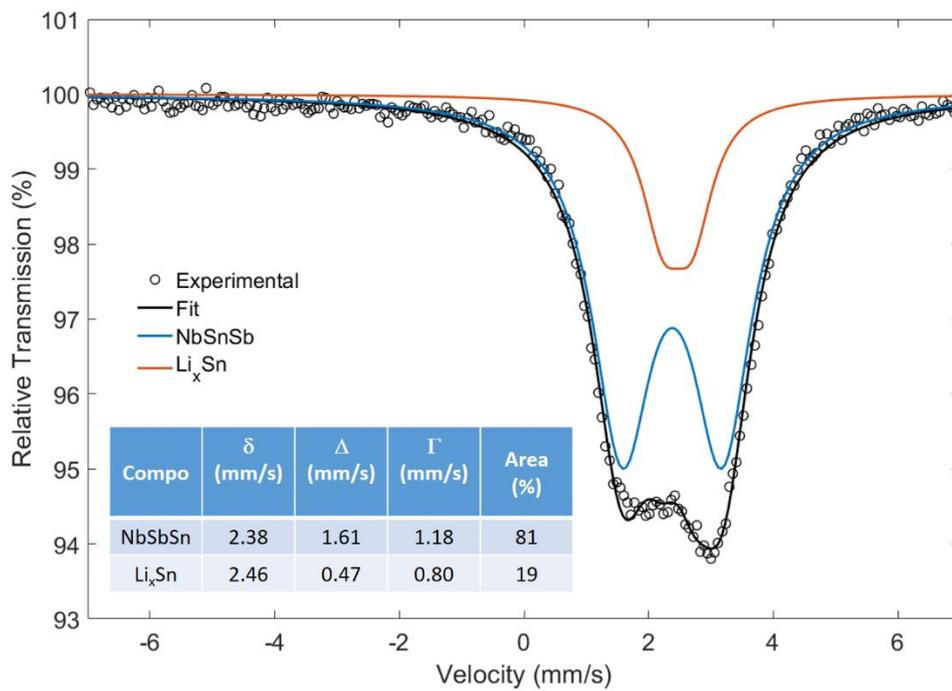


Figure SI(2) 7 : Ex situ ¹¹⁹Sn Mössbauer spectrum of the first charge of NbSnSb electrode recorded at 25 K and associated Mössbauer parameters.

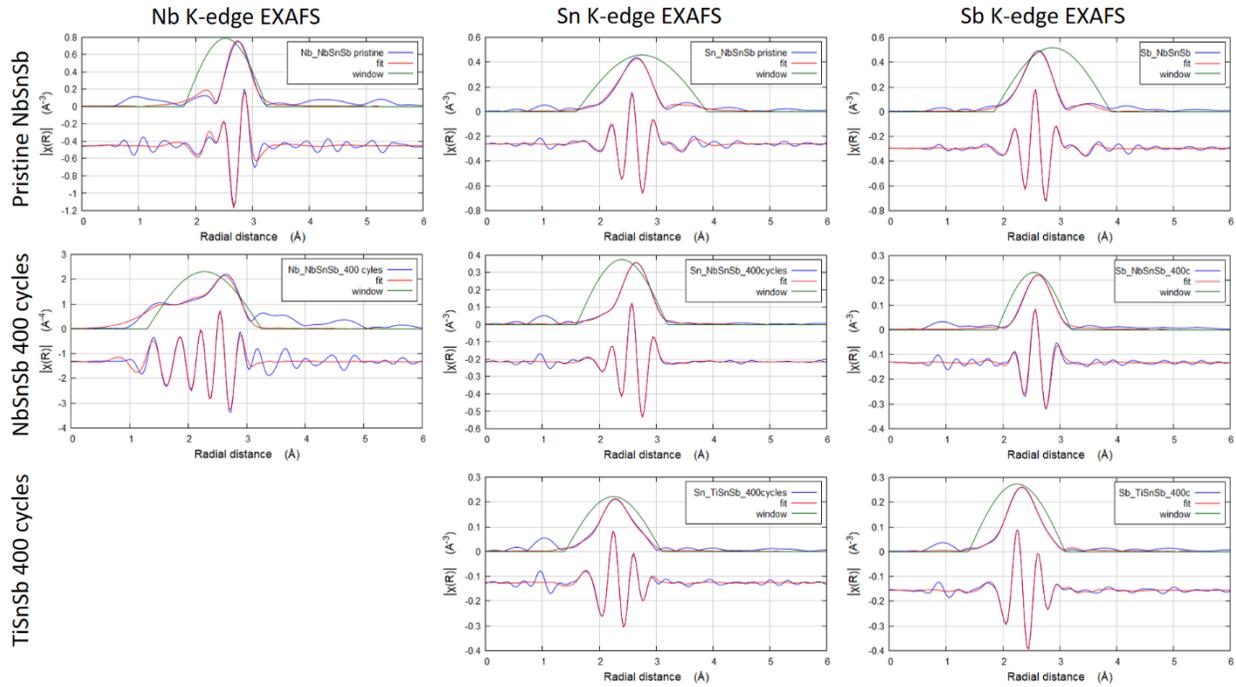


Figure SI(2) 8 : Fit of the Nb, Sn and Sb K-edge EXAFS NbSnSb pristine and after 400 cycles, and of TiSnSb after 400 cycles.

Table SI(2) 2 : Fitting results of the Nb, Sn and Sb K-edge EXAFS spectra of NbSnSb pristine, after 400 cycles and TiSnSb after 400 cycles.

Edge	Sample	Shell	N	R_{theo}	R_{fit}	S_o^2	σ^2
Nb K-edge	NbSnSb pristine	Nb-Nb	2	2.8635	2.81(3)	0.80	0.008(9)
		Nb-Sn(Sb)	8	2.9345	2.91(1)		0.009(3)
	NbSnSb 400 cycles EOC	Nb-Nb	2	2.8635	2.67(3)	0.41(10)	0.008(3)
		Nb-Sn(Sb)	8	2.9345	2.89(3)		0.012(3)
		Nb-O	6	2.1000	2.06(6)		0.016(3)
Sn K-edge	NbSnSb pristine	Sn-Sn(Sb)	1	2.8635	3.1(2)	0.80	0.008(9)
		Sn-Nb	4	2.9345	2.96(1)		0.009(3)
		Sn-Sn(Sb)	8	3.513-3.622	3.60(5)		0.037(8)
	NbSnSb 400 cycles EOC	Sn-Sn(Sb)	3	3.163-3.351	3.16(2)	0.21(3)	0.022(3)
		Sn-Ti	4	2.856-2.934	2.900(8)		0.005(1)
		Sn-Sn(Sb)	4	2.8635	2.84(1)		0.59(3)
	TiSnSb 400 cycles EOC	Sn-Sn(Sb)	1	2.8635	2.88(1)	0.20(5)	0.007(1)
		Sn-Ti	4	2.9345	2.931(7)		0.015(1)
Sn-Sn(Sb)		4	2.8635	2.88(1)	0.60(5)		0.013(4)
Sb K-edge	NbSnSb pristine	Sb-Sn(Sb)	1	2.8769	2.98(2)	0.80	0.006(2)
		Sb-Nb	4	2.9345	2.925(7)		0.006(1)
		Sb-Sn(Sb)	8	3.513-3.622	3.57(2)		0.016(2)
	NbSnSb 400 cycles EOC	Sb-Sb(Sn)	1	2.8769	2.85(2)	0.70(7)	0.007(4)
		Sb-Nb	4	2.9345	2.89(3)		0.019(3)
		Sb-Sb(Sn)	4	2.8635	2.85(2)		0.10(7)
	TiSnSb 400 cycles EOC	Sb-Sb(Sn)	1	2.9404	3.08(1)	0.36(3)	0.008(1)
		Sb-Ti	4	2.901-2.961	2.86(1)		0.013(3)
Sb-Sb(Sn)		4	2.8635	2.87(2)	0.44(3)		0.008(4)

3. Influence de l'électrolyte sur NbSnSb: comment évolue la SEI à la surface de l'électrode

Supporting Information (3): Cross-Section Auger imaging: a suitable tool to study aging mechanism of conversion type electrodes.

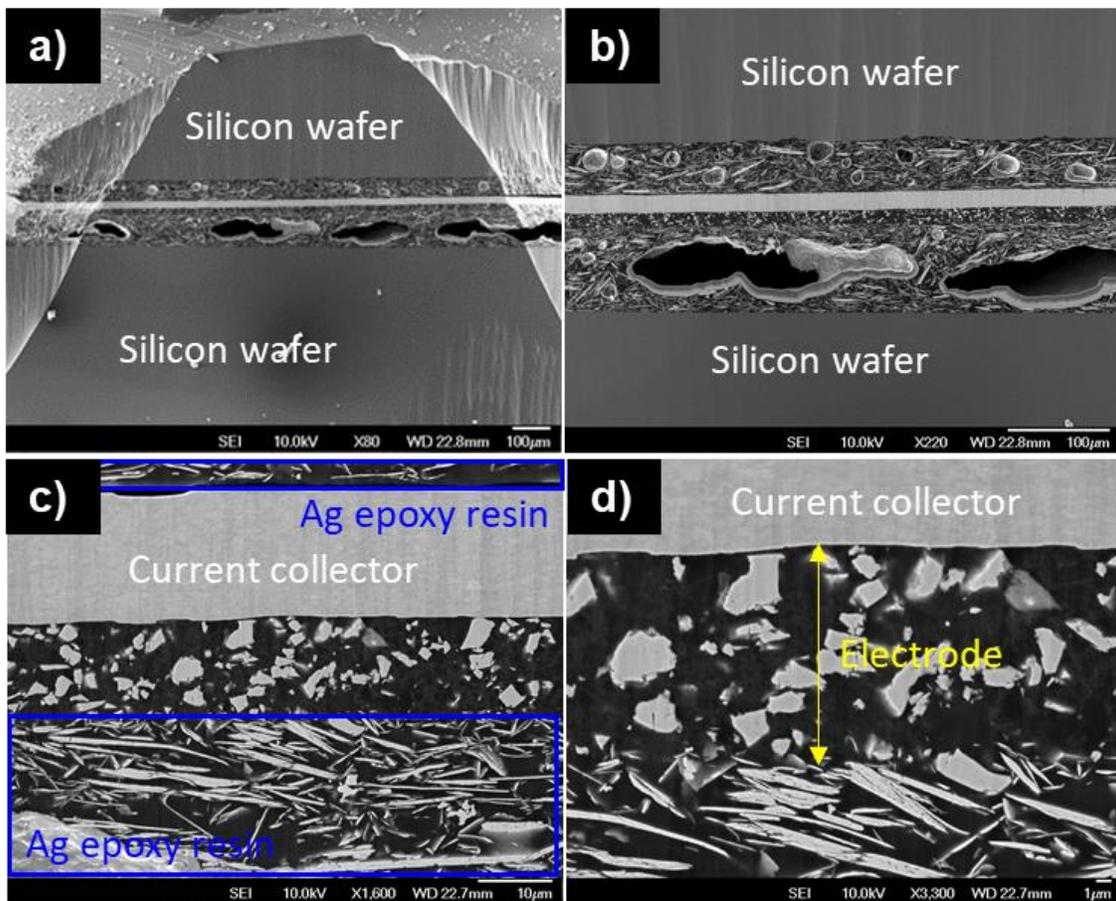


Figure SI(3) 1 : Typical low a), b) and high c), d) magnification SEM images of a NbSnSb electrode cross-section (here fresh, i.e. no cycling).

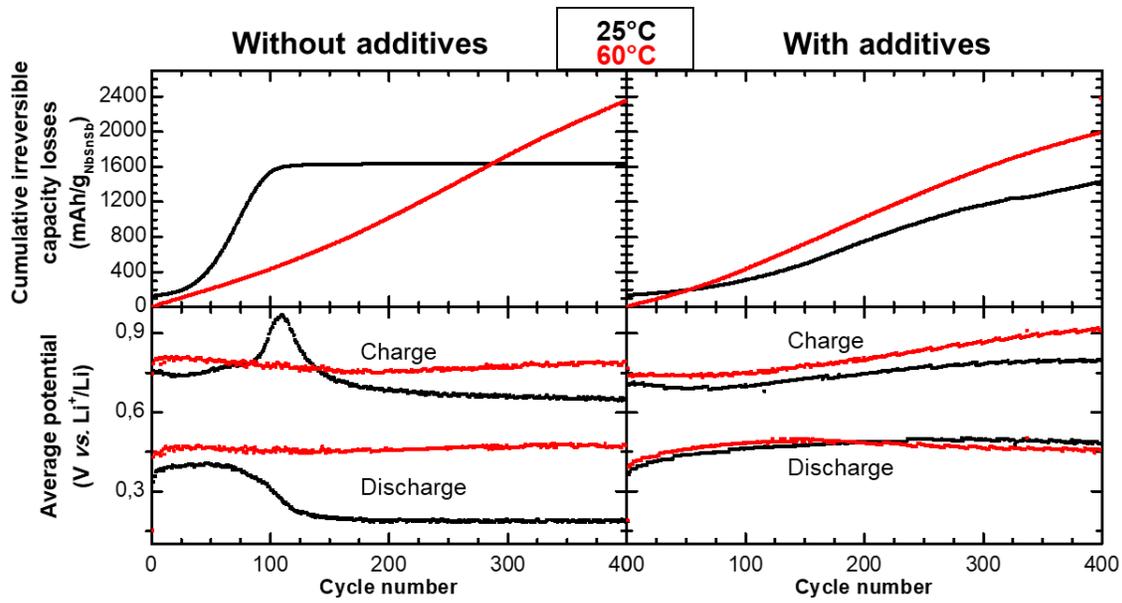


Figure SI(3) 2 : Cumulative irreversible capacity losses (top) and average discharge/charge potentials (bottom) versus cycling number for NbSnSb/Li coin cells cycled at 25 °C or 60 °C between 0.02-1.5 V at 4C using 1M LiPF₆ EC:PC:3DMC without and with 5% FEC + 1% VC as electrolytes.

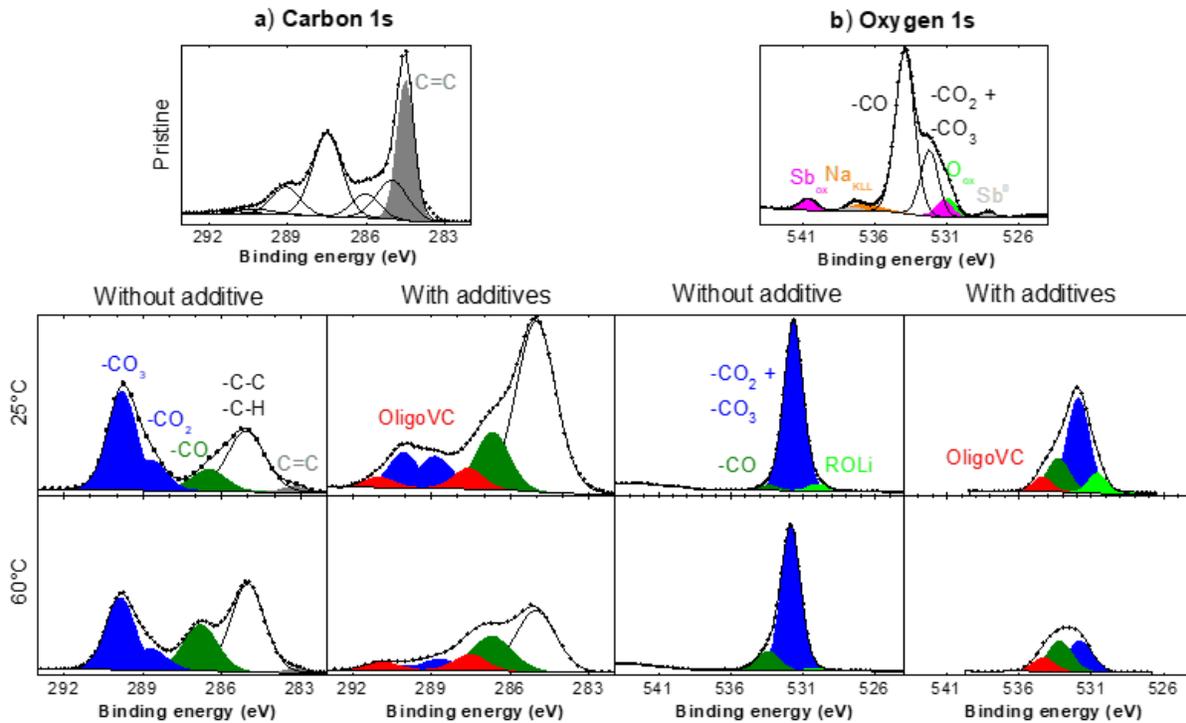


Figure SI(3) 3 : a) Carbon 1s and b) Oxygen 1s XPS core spectra of a pristine NbSnSb electrode and NbSnSb electrodes extracted from NbSnSb/Li coin cells after 400 cycles at 25 °C and 60 °C using 1M LiPF₆ EC:PC:3DMC without and with 5% FEC + 1% VC as electrolytes.

Table SI(3) 1 : XPS quantification data (in at.%) of a fresh NbSnSb electrode and NbSnSb electrodes extracted from NbSnSb/Li coin cells after 400 cycles at 25 °C and 60 °C using 1M LiPF₆ EC:PC:3DMC without and with 5% FEC + 1% VC as electrolytes.

		Fresh	25°C no add	60°C no add	25°C add	60°C add
		B.E. (eV)	At.%	At.%	At.%	At.%
Nb 3d	Nb metal	203.4-206.2	0.06	0.02	0.01	0.02
	Nb oxide	206.2-209.0	0.5	0.05	0.02	0.02
Sn 3d	Sn metal	484.2-492.6	0.07	0	0.01	0.01
	Sn oxide	486.0-494.4	0.8	0.05	0.02	0.01
Sb 3d	Sb metal	528.1-537.6	0.07	-	-	-
	Sb oxide	531.2-540.6	0.3	-	-	-
C 1s	C=C	<284.0	19.9	0.4	0.3	-
	-CC, -CH	285.0	10.7	7.3	9.4	7.8
	-CO	286.6	5.7	2.4	4.9	6.1
	-CO (CMC)	287.4	20.9	-	-	-
	-CO ₂	288.9	6.9	3.0	2.2	3.4
	-CO ₃	289.9	1.5	9.2	6.7	3.2
	π - π^*	291.3	1.1	-	-	-
OligoVC	287.5-291.5	-	-	-	2.9	2.5
O 1s	ROLi	~530	-	1.5	0.7	3.0
	Nb, Sn, Sb oxides	530.9	1.8	-	-	-
	-CO ₃ , CO ₂	532.0	6.6	31.5	27.4	16.9
	-CO	533.4	17.7	0.9	4.1	6.1
OligoVC	534.3	-	-	-	2.2	2.1
F 1s	LiF	684.9	-	6.5	7.2	5.9
	Others	>686.9	-	1.3	1.3	1.6
Cl 2p		198.4-200.0	0.1	0.04	0.02	0.04
Li 1s	Total	55.3	-	35.5	33.7	27.1
P 2p	PO _x	133.4-134.3	-	0.14	1.9	0.2
	PO _x F _y	134.7-135.6	-	-	-	-
	PF _x	136.8-137.7	-	0.2	0.12	0.2
Na 1s	Na (CMC)	-	5.3	-	-	-

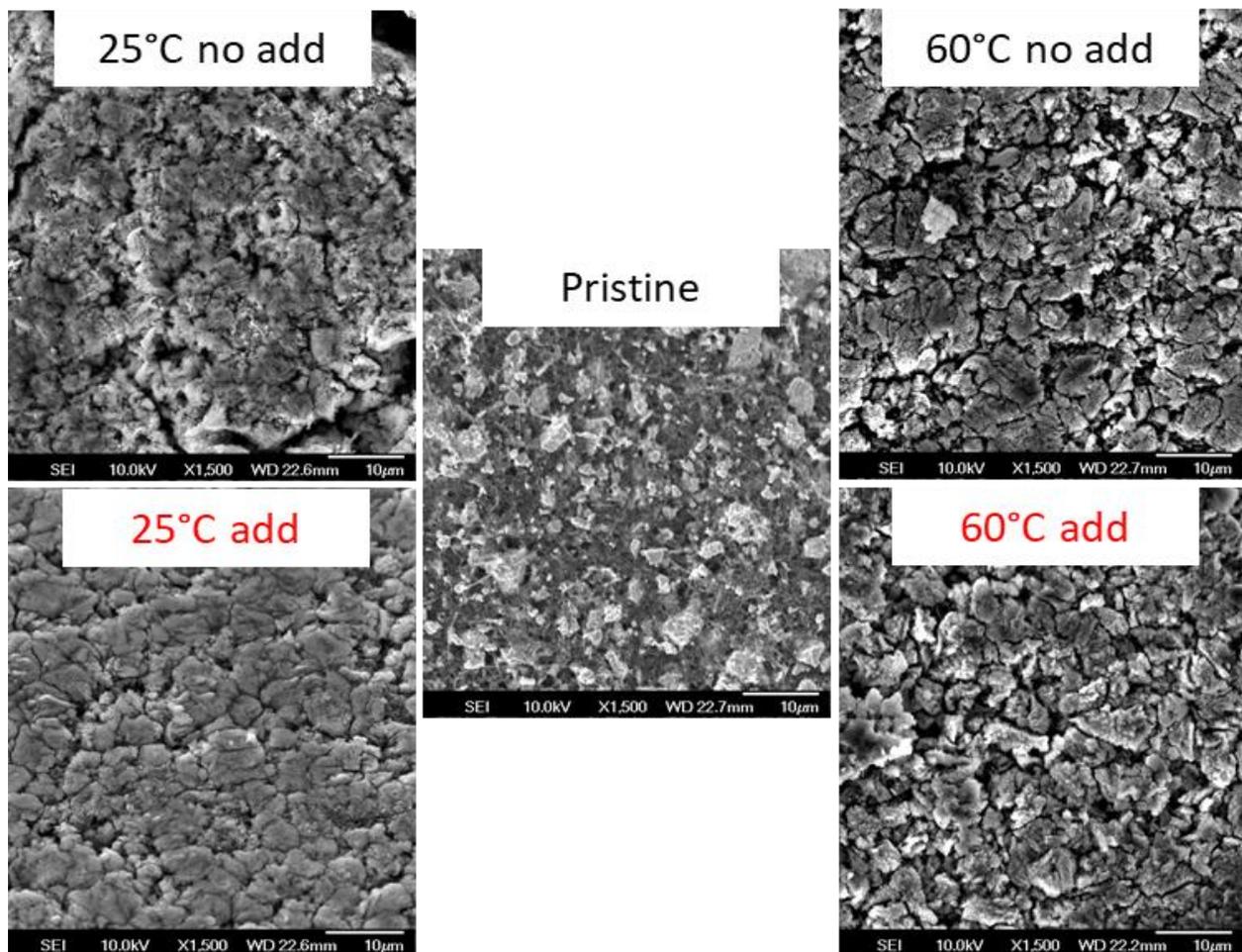


Figure SI(3) 4 : SEM images of a pristine NbSnSb electrode surface as well as NbSnSb electrode surface after 400 cycles using 1M LiPF₆ EC:PC:3DMC without and with 5% FEC + 1% VC at 25 °C and 60 °C.

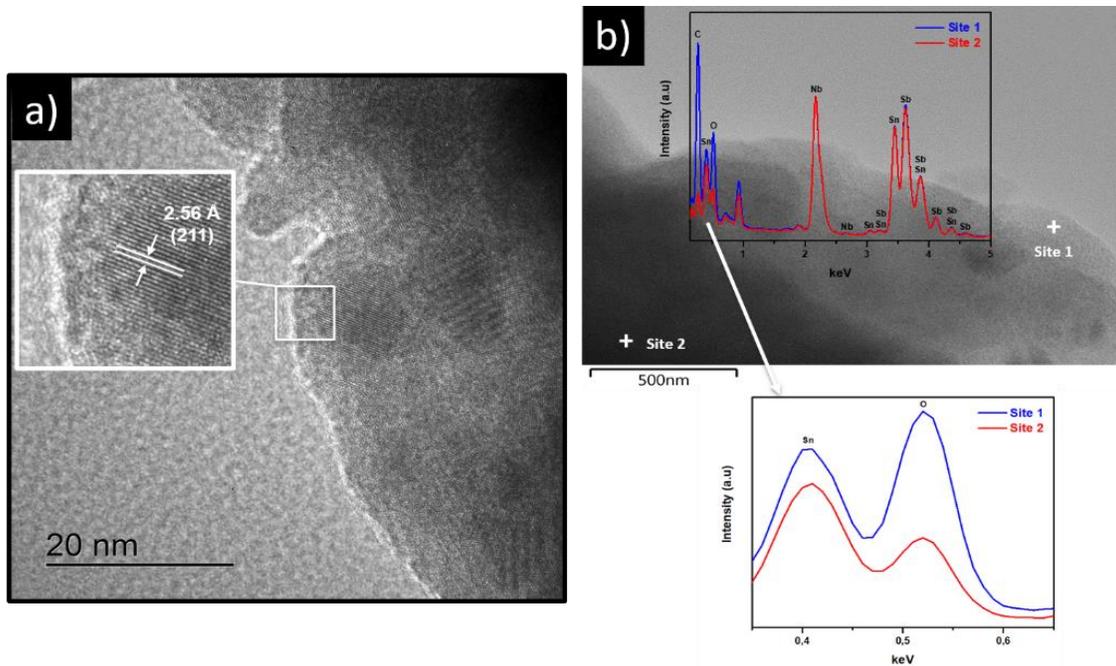


Figure SI(3) 5 : a) High resolution TEM (HRTEM) images of a pristine NbSnSb particle and b) TEM-EDS analysis taken at different positions as indicated. It shows the presence of a thin amorphous oxide layer at the TiSnSb particles surface and an interplanar distance space of 2.56 Å corresponding to the family planes (211). The HRTEM experiments was carried out on a 200 kV JEOL 2200FS instrument equipped with an energy dispersive scattering (EDS) detector. Thanks to Erwan Oliviero from PAC Chimie Balard, ICGM, Montpellier.

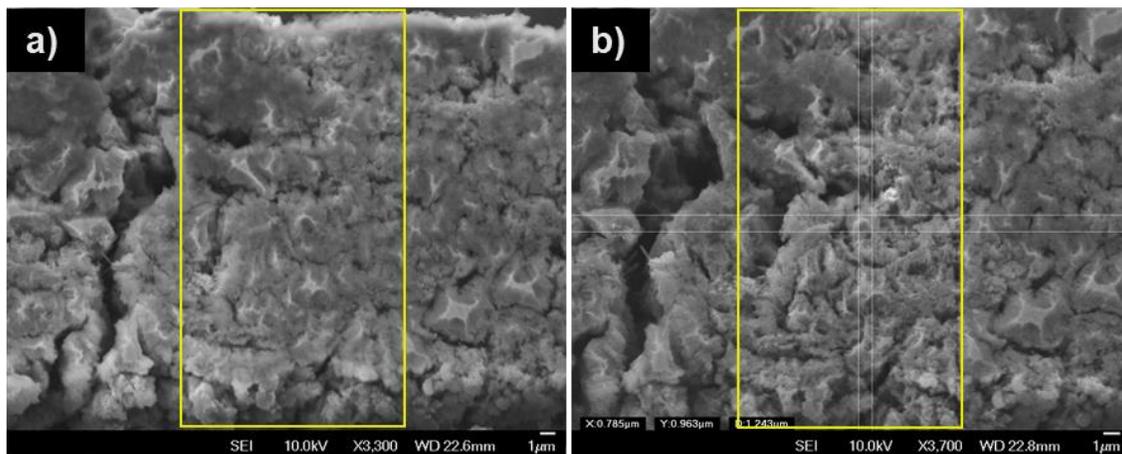


Figure SI(3) 6 : SEM images of a NbSnSb electrode cross-section after 400 cycles at 25 °C using 1M LiPF₆ EC:PC:3DMC taken a) before and b) after a SAM analysis. The SAM analysis area for which sample damage is observed, due to the electron dose received, is indicated in yellow.

4. ZnSnSb₂ comme matériau d'électrode négative prometteur pour les batteries Li-ion : performance et mécanisme

Supporting Information (4): ZnSnSb₂ anode: A solid solution behavior enabling high rate capability in Li-ion batteries

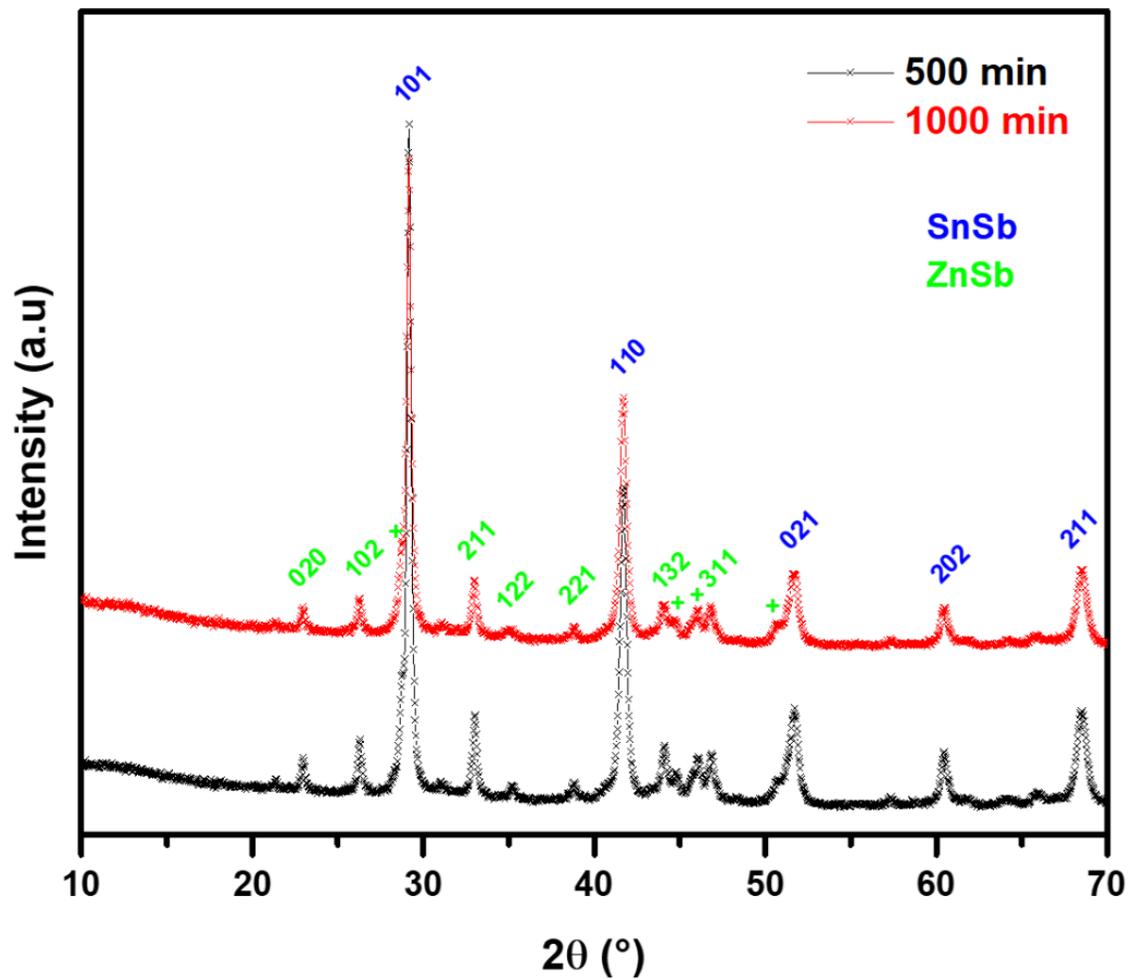


Figure SI(4) 1 : XRD patterns of the Zn:Sn:Sb stoichiometric reaction by high energy ball-milling at several mixing times.

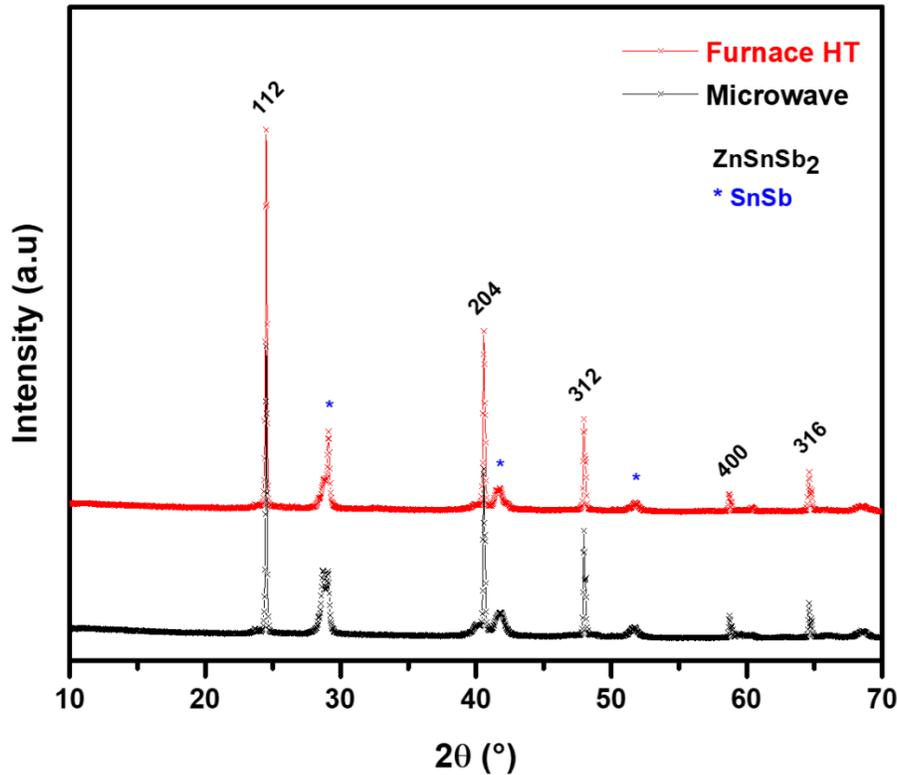


Figure SI(4) 2 : Comparison between ZnSnSb₂ XRD patterns obtained after high temperature furnace or microwave synthesis.

ZnSnSb₂ was synthesized using microwave route (MW) by loading powders Zn (Alfa Aesar, -100 mesh, $\geq 99.9\%$) Sn (Aldrich, $\geq 99\%$) and Sb (Alfa Aesar, -325 mesh, 99.5%), with an atomic ratio 1:5:2 (Zn:Sn:Sb), in a vacuum sealed graphitized quartz tube. The tube was placed in an alumina crucible containing carbon black. Then, the crucible reactor was located in a microwave furnace and irradiated at 900W during 180 seconds. The recovered ingot was chemically etched and washed as described previously in experimental section. MW ZnSnSb₂ XRD pattern (Fig. SI 2) was compared to the high temperature synthesis. It is remarkable to see that ZnSnSb₂ can be easily formed after only 180sec of irradiation. However, MW ZnSnSb₂ XRD shown a tiny increase of the impurity quantity likely due to ultra-fast synthesis limiting the kinetic reaction / diffusion and the chemical reorganization. Finally, using microwave irradiation presents a real interest for its low cost, its simplicity and its rapidity

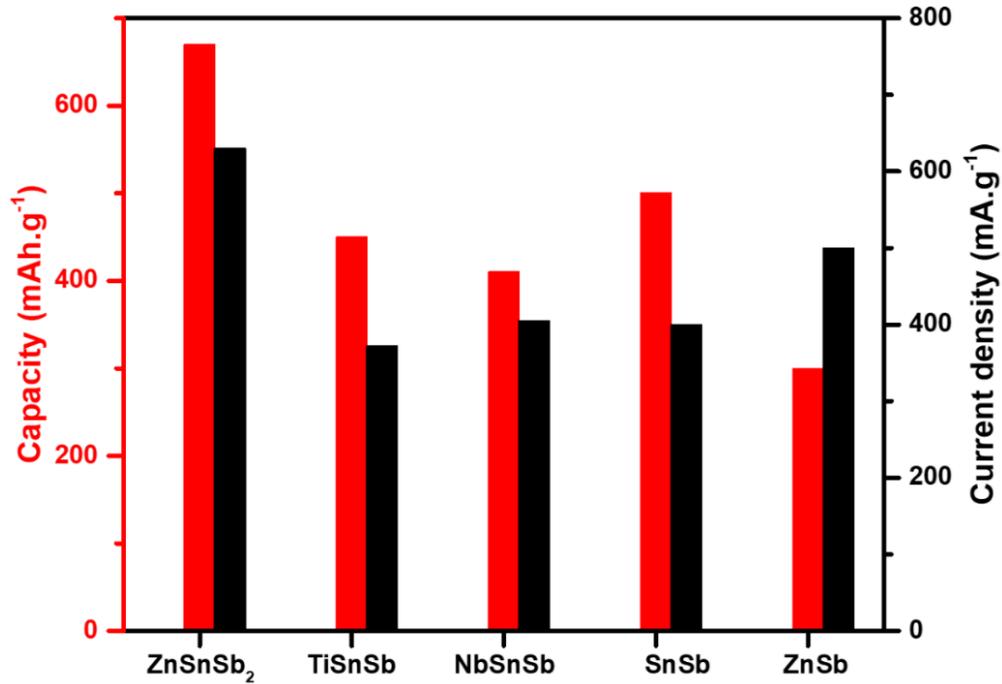


Figure SI(4) 3 : Specific capacity as a function of current density among MSnSb compounds.

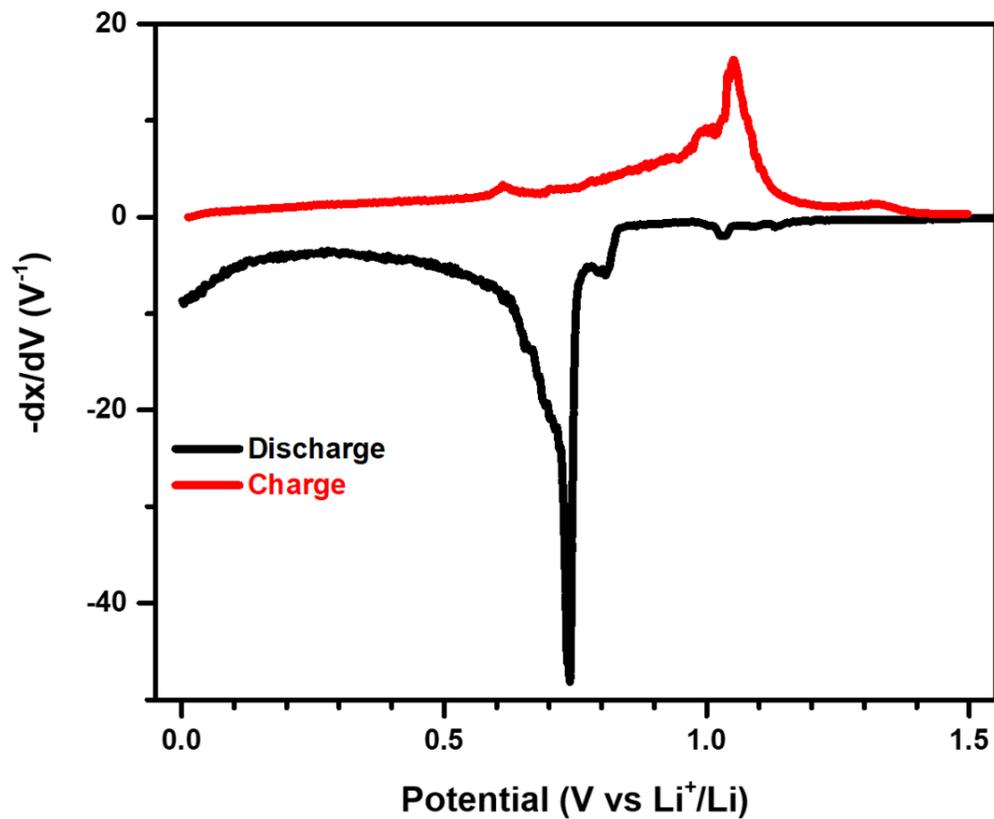


Figure SI(4) 4 : Derivative curve of ZnSnSb₂ cycled between 0.02 and 1.5 V vs Li⁺/Li.

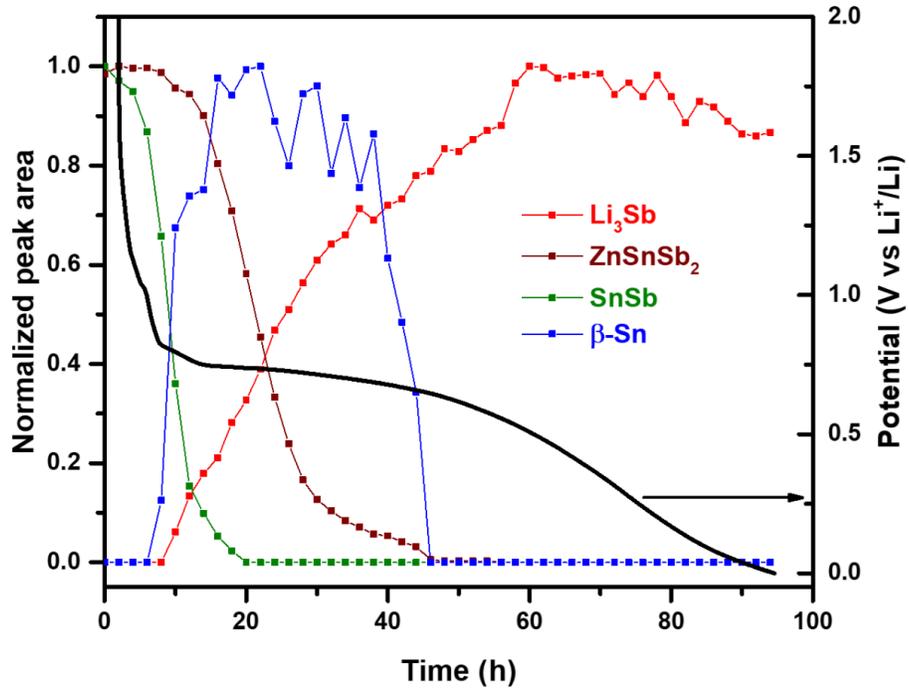


Figure SI(4) 5 : Normalized diffraction peaks areas of crystalline phases and associated galvanostatic curve as a function of time during the first cycle.

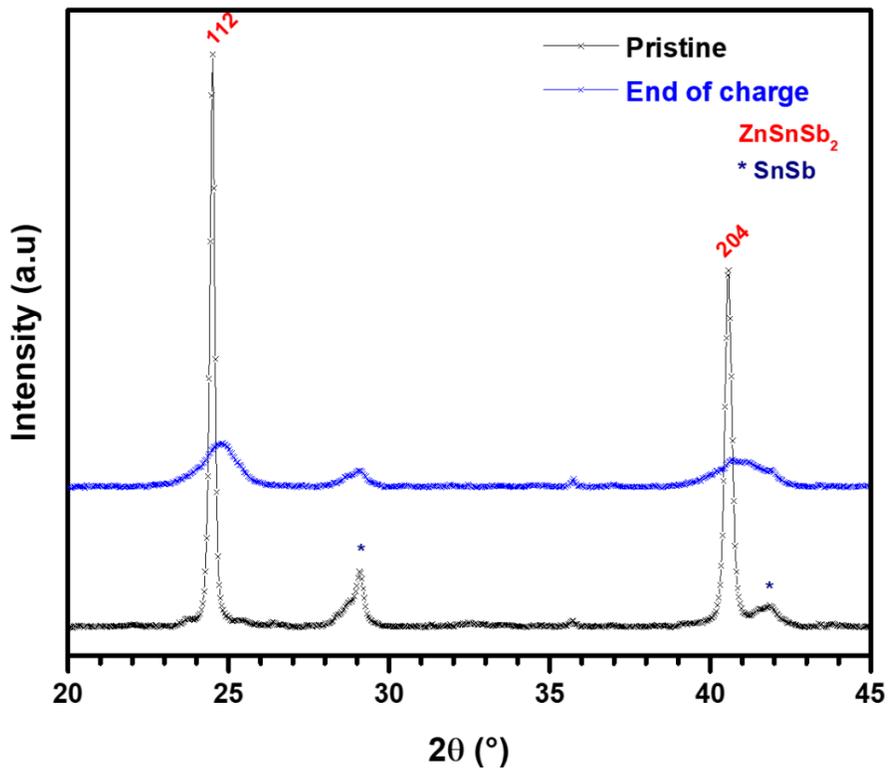
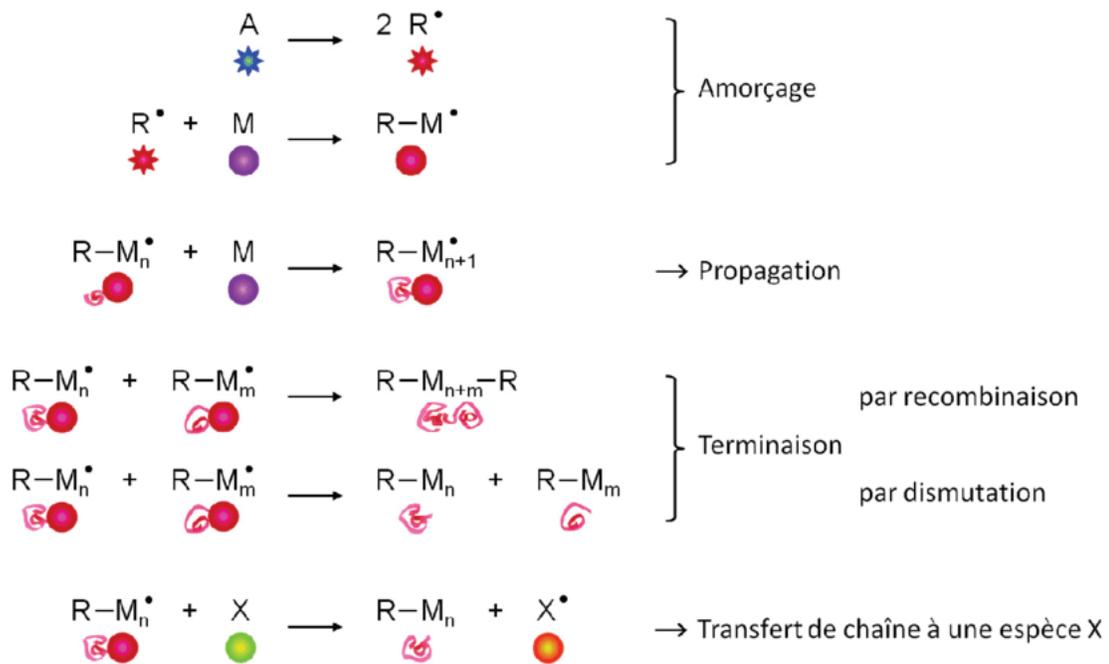


Figure SI(4) 6 : XRD patterns of the pristine ZnSnSb₂ and after the first cycle.

2. Chapitre 3 : Électrolytes polymères à base de carbonate cyclique pour les accumulateurs au lithium

- Produits :
 - Glycérol carbonate méthacrylate (GCM) : Specific Polymers, SP-40-001
 - Tétraéthylène glycol diméthacrylate (POE) : Sigma –Aldrich, 95%
 - Azobisisobutyronitrile (AIBN) : Sigma –Aldrich, 98%

- Polymérisation radicalaire :



Annexe 6 : Principe de la polymérisation radicalaire.¹

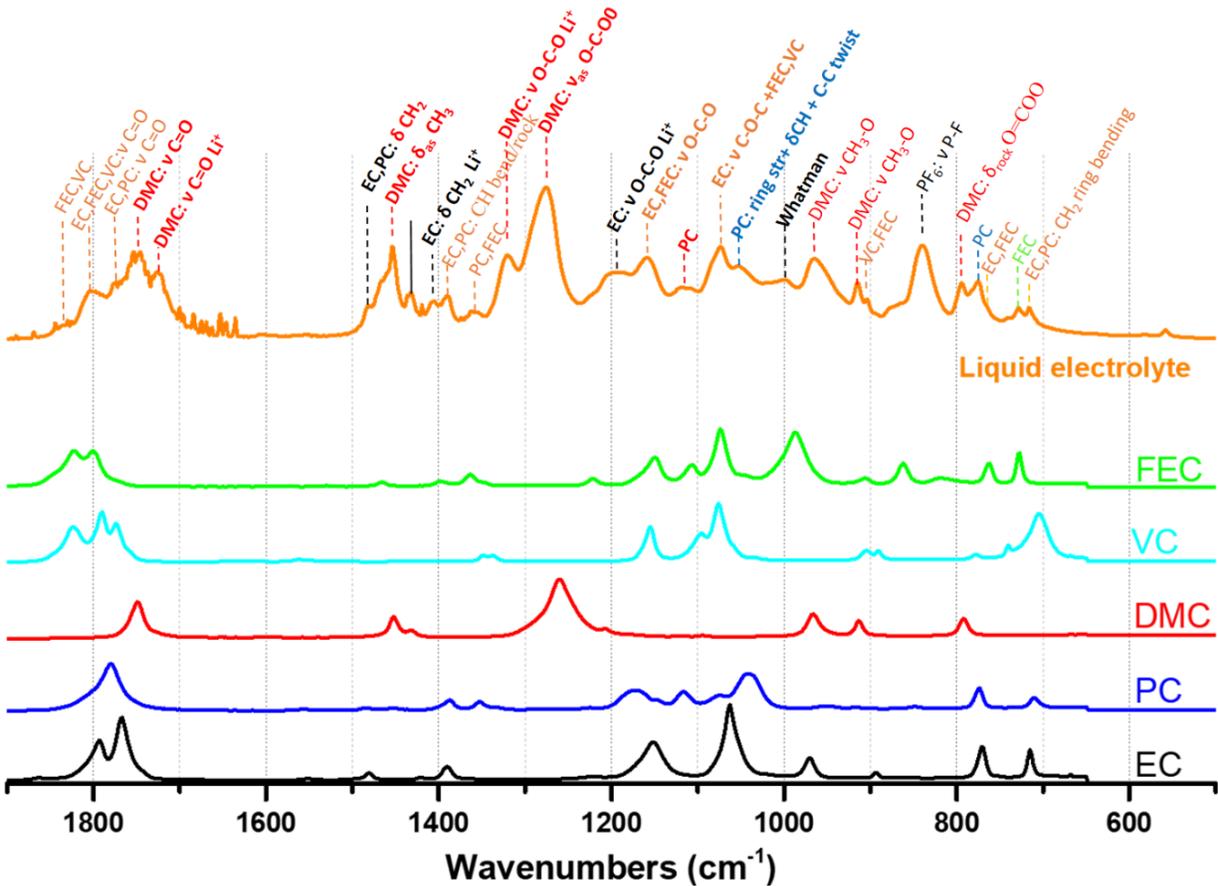
- Calcul pour l'élaboration des électrolytes polymères gélifiés :

Exemple de calcul pour un électrolyte polymère gélifié contenant 5% de POE et 60% d'électrolyte liquide :

- $n(\text{GCM}) = 2,5 \text{ mmol}$
 $\rightarrow m(\text{GCM}) = 2,5 \cdot 10^{-3} \times 186 = 0,465 \text{ g}$

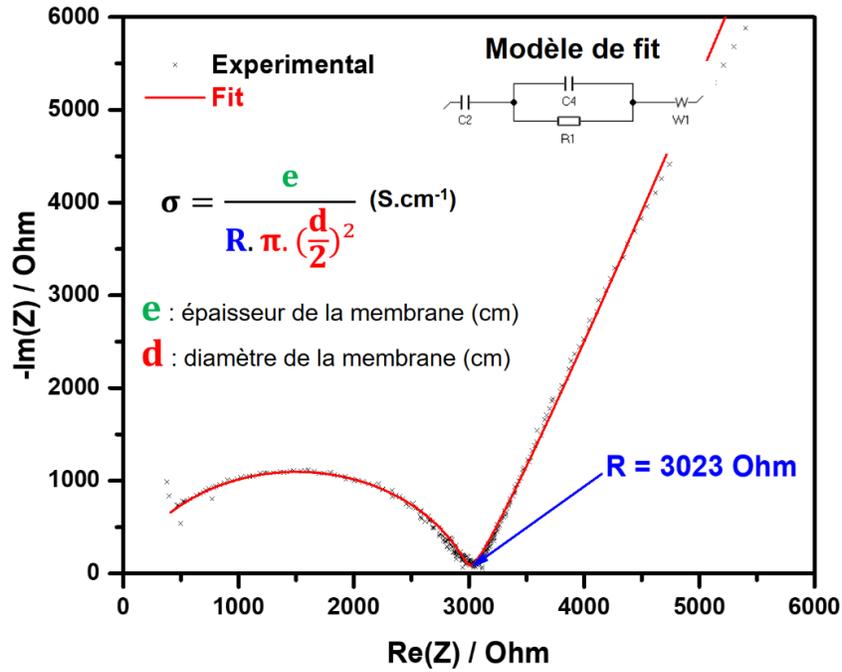
- 5% molaire en POE correspond à $n(\text{POE}) = 0,05 \times 2,5 \text{ mmol} = 0,125 \text{ mmol}$
 $\rightarrow m(\text{POE}) = 0,125 \cdot 10^{-3} \times 330,37 = 0,0413 \text{ g}$
- 1% molaire d'AIBN : $n(\text{AIBN}) = 0,01 \times 2,5 \text{ mmol} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$
 $\rightarrow m(\text{AIBN}) = 2,5 \cdot 10^{-5} \times 164,21 = 0,0041 \text{ g}$
- 60% molaire de LiPF_6 correspond à : $n(\text{LiPF}_6) = 0,6 \times 2,5 \text{ mmol} = 1,5 \text{ mmol}$
 $\rightarrow V(\text{Électrolyte liquide}) = n / C = 1,5 \cdot 10^{-3} / 1 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ soit 1,5 mL

- Analyse infrarouge de l'électrolyte liquide :



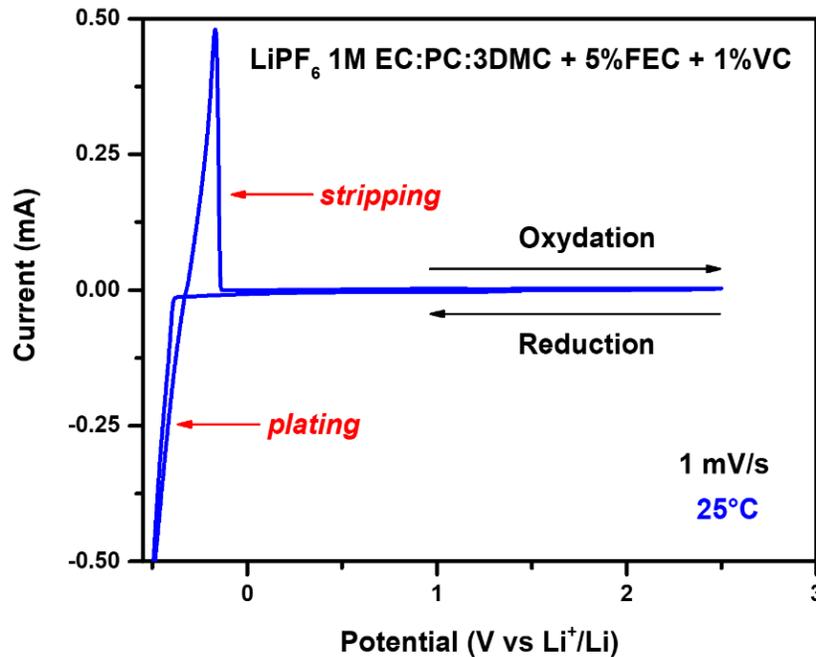
Annexe 7 : Analyse infrarouge de l'électrolyte liquide LiPF_6 1M EC :PC :3DMC + 5 % FEC + 1 % VC.

- Calcul de la conductivité ionique :



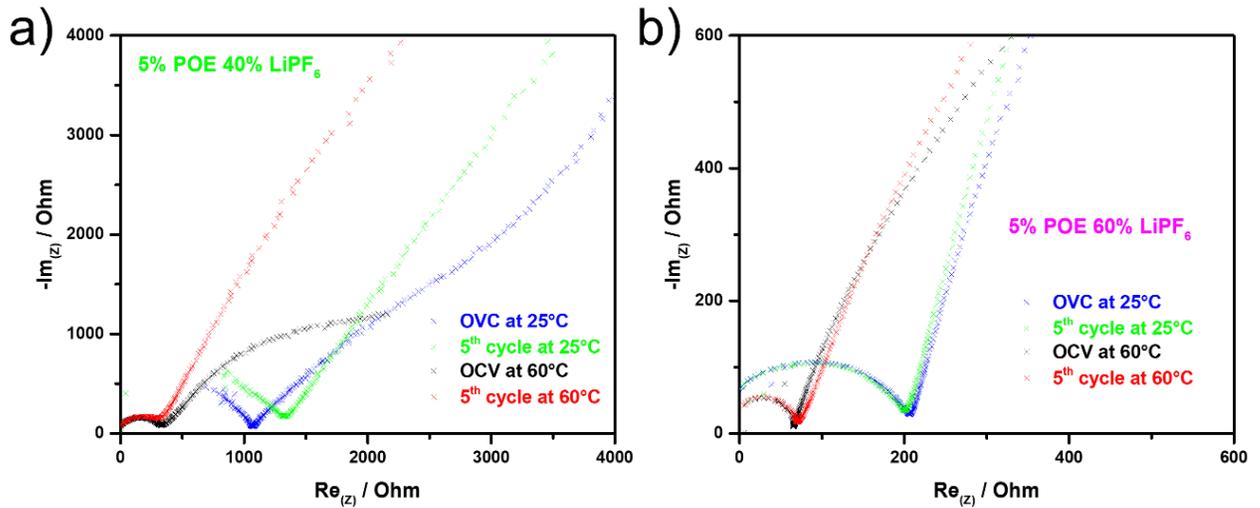
Annexe 8 : Diagramme Nyquist et protocole de calcul de la conductivité ionique.

- Courbe de voltamétrie cyclique de l'électrolyte liquide :



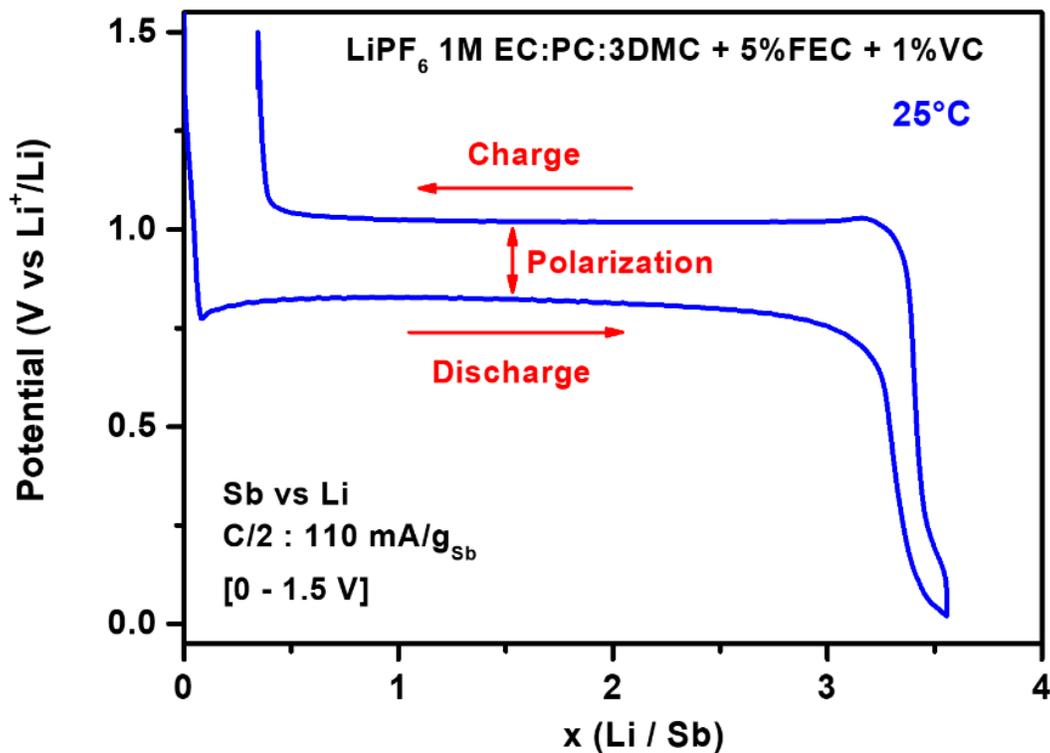
Annexe 9 : Voltamétrie cyclique de l'électrolyte liquide LiPF₆ 1M EC:PC:3DMC + 5% FEC + 1% VC enregistré 1mV/s entre -0,5 et 2,5 V à température ambiante.

- Spectroscopie d'impédance avant et après les cycles de CV :



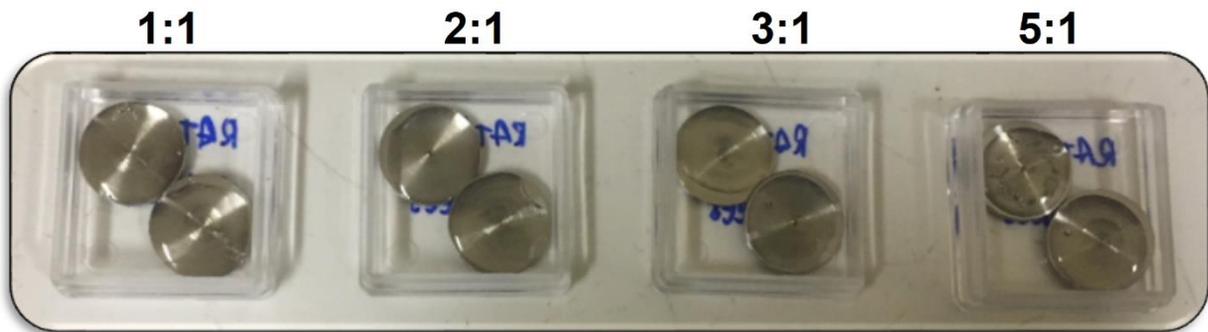
Annexe 10 : Évolution des diagrammes Nyquist des membranes 5% POE 40% LiPF₆ a) et 5% POE 60% LiPF₆ b) obtenues avant et après les cycles de CV à 25 / 60 °C.

- Cyclage galvanostatique de l'antimoine en utilisant un électrolyte liquide :



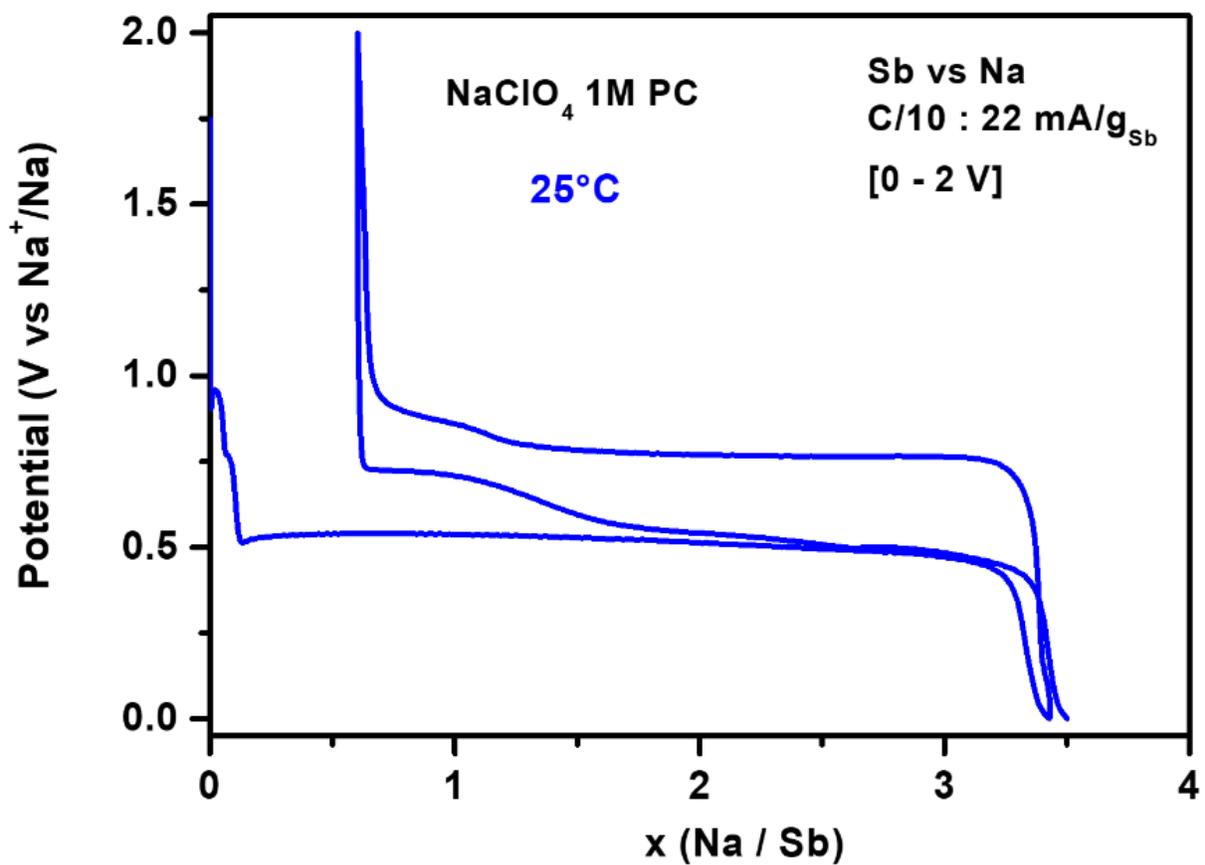
Annexe 11 : Cyclage galvanostatique de Sb vs Li en utilisant l'électrolyte liquide LiPF₆ 1M EC :PC :3DMC + 5% FEC + 1% VC à température ambiante.

- Photographie des électrolytes polymères tout solides :



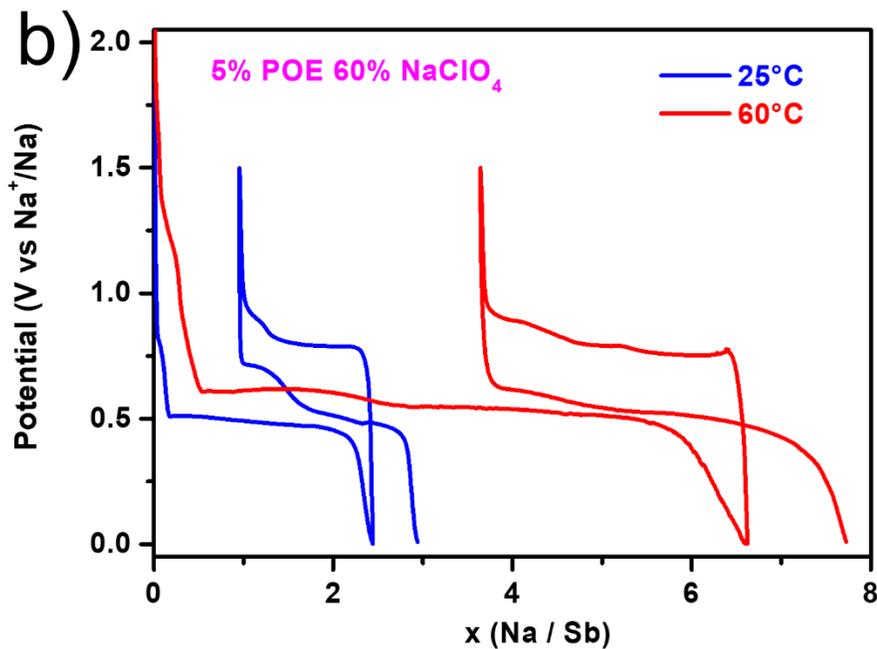
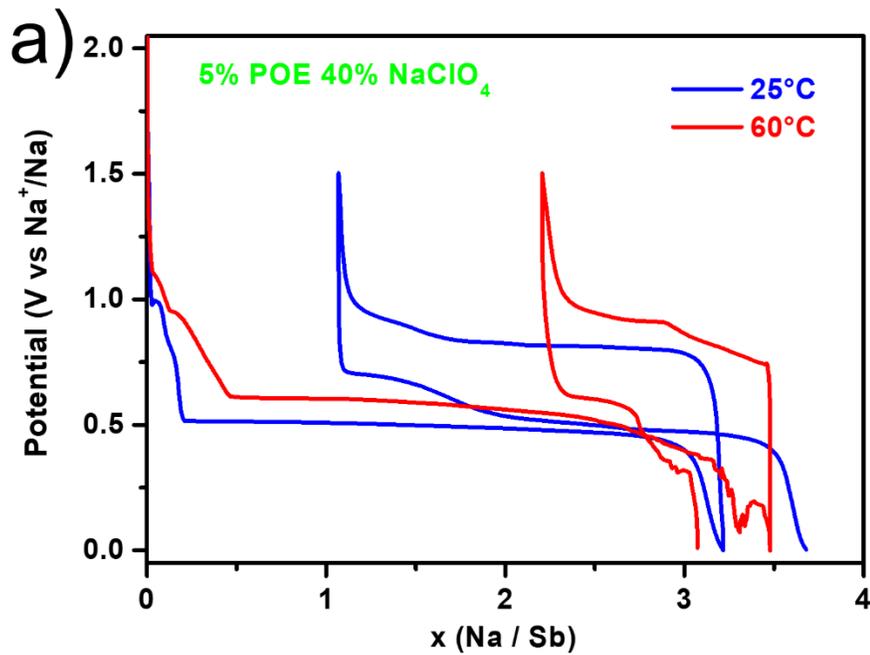
Annexe 12 : Photographie des différents électrolytes polymères tout solides préparés.

- Cyclage galvanostatique de Sb vs Na en utilisant un électrolyte liquide :



Annexe 13 : Cyclage galvanostatique de Sb vs Na en utilisant l'électrolyte liquide NaClO₄ 1M dans le PC à température ambiante.

- Cyclages galvanostatiques de Sb vs Na en utilisant les électrolytes polymères réticulés :



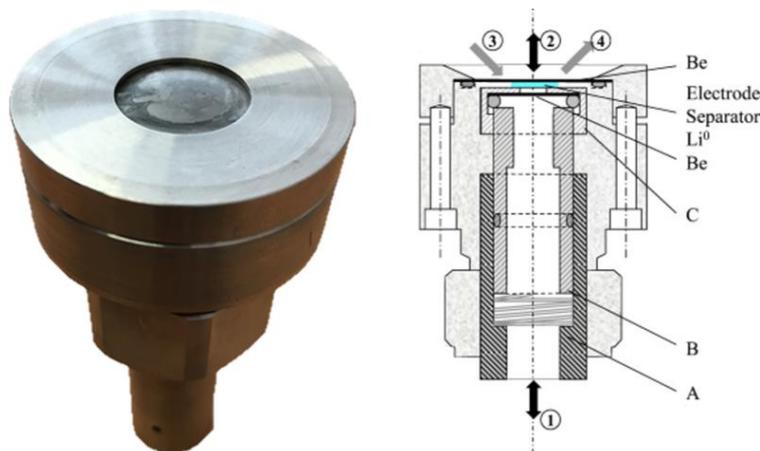
Annexe 14 : Cyclages galvanostatiques des membranes 5% POE 40% NaClO₄ a) et 5% POE 60% NaClO₄ b) obtenus à un régime de C/10 (par rapport à l'antimoine) entre 0 et 1,5 V vs Na⁺/Na à 25 / 60 °C.

3. Techniques de caractérisation spécifiques

1. Les analyses structurales *operando*

1. La cellule *in situ*

La cellule utilisée lors des mesures *operando* est représentée en [Annexe 15](#). Développée en 2010 le laboratoire du LRCS et de L'IMN,³⁴⁹ elle permet, grâce à une(des) fenêtr(e)s de béryllium, le passage de différents rayonnements (RX, $R\gamma$) durant le fonctionnement de la batterie. Cette cellule peut être utilisée suivant deux géométries, en fonction des besoins, qui sont la « réflexion » et la « transmission ». Ainsi, différentes techniques d'analyse comme la DRX, la spectroscopie Mössbauer, la spectroscopie d'absorption des rayons-X... peuvent être réalisées pour caractériser les changements structuraux du matériau d'électrode au cours de la réaction électrochimique. Les deux dernières techniques de caractérisation sont détaillées par la suite.

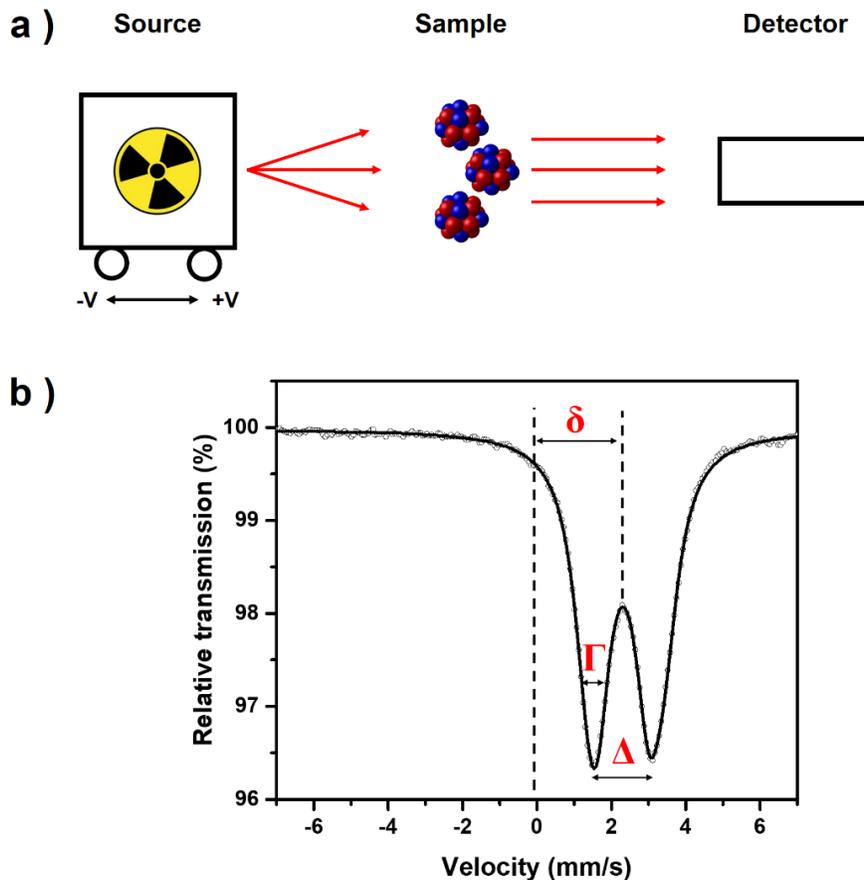


*Annexe 15 : Cellule in situ utilisée pour les mesures operando.*³⁴⁹

2. La spectroscopie Mössbauer de l'étain

La spectrométrie Mössbauer est une spectrométrie d'absorption nucléaire : un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ est absorbé par la matière lors de la transition du noyau d'un niveau d'énergie donné vers un niveau d'énergie plus élevé, à condition que l'écart entre ces deux niveaux soit de $E_0 = hc/\lambda$ (h = constante de Planck, c = célérité de la lumière dans le vide).

C'est ce que l'on appelle le phénomène d'absorption résonante mais l'observation de ce phénomène est rendue difficile dans le domaine des énergies nucléaires à cause du recul (photon considéré comme un boulet de canon provoquant un effet de recul sur le noyau qui l'émet et sur celui qui l'absorbe) et de la faible largeur d'émission / absorption (valeur de l'énergie de recul très supérieure à celle de l'énergie de transition). L'effet Mössbauer permet de s'affranchir de l'effet de recul en mettant la source et l'absorbeur à la température de l'azote liquide. Découvert en 1958 par R. Mössbauer, il donne la possibilité d'émission puis absorption sans recul d'un photon γ par des noyaux de même nature dans un réseau cristallin. Seulement quelques noyaux Fe, Sn, Sb, etc... peuvent être sondés. La représentation schématique de la mesure est visible en [Annexe 16.a](#).



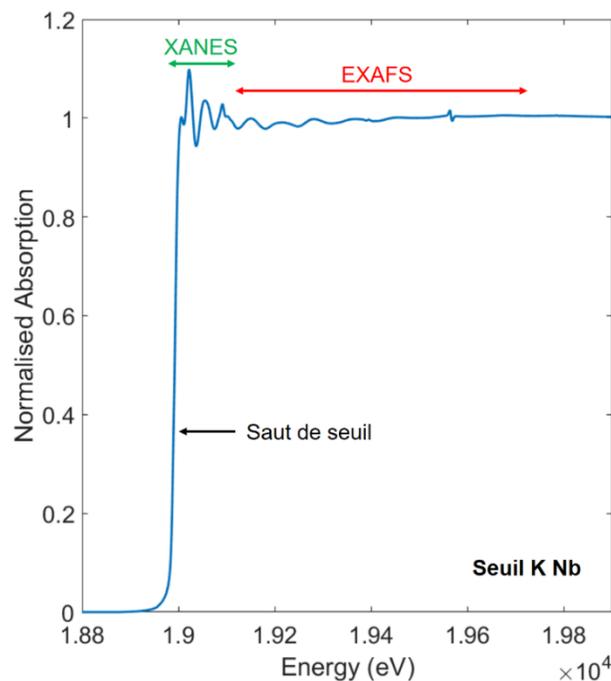
Annexe 16 : Représentation schématique du fonctionnement d'un spectromètre Mössbauer a) et exemple d'un spectre Mössbauer b).

Un spectre Mössbauer est alors caractérisé par trois paramètres principaux qui sont : le déplacement isométrique « δ », l'éclatement quadripolaire « Δ » et la largeur à mi-hauteur « Γ »

(Annexe 16.b.). Leurs unités sont données en mm/s et leurs valeurs vont être différentes en fonction de la nature, composition, degrés d'oxydation... de l'élément sondé.

3. La spectrométrie d'absorption des rayons-X

La spectrométrie d'absorption des rayons-X (XAS) est basée sur l'absorption d'un photon X qui provoque l'éjection d'un électron de la couche interne de l'atome. Lorsque l'énergie du rayonnement est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron, un photoélectron est créé, ce qui donne lieu à l'augmentation drastique de l'intensité d'absorption caractérisant le saut de seuil. Par la suite, le photoélectron va interagir avec les atomes voisins, nous permettant d'obtenir des informations précises sur la structure chimique du matériau. Ainsi, après le saut de seuil deux domaines sont distinguables. Le XANES pour « *X-ray absorption near edge structure* », qui indique la structure électronique, la symétrie du site métallique, l'état d'oxydation, et l'EXAFS pour « *Extended X-ray absorption fine structure* », qui renseigne sur le nombre, les types et les distances avec les ligands / atomes voisins (Annexe 17).



Annexe 17 : Intensité normalisée de l'absorption de rayon-X en fonction de l'énergie de l'atome de Nb dans NbSnSb. Les régions concernant le saut de seuil, le XANES et l'EXAFS sont indiquées.

La plupart des mesures XAS sont réalisées au un synchrotron. Dans un premier temps des électrons sont produits par un canon à électrons et sont ensuite accélérés dans un groupeur grâce à l'application un champ électrique. Par la suite, ils sont de nouveaux accélérés dans un anneau accélérateur avant d'être dirigé vers l'anneau de stockage où leurs rayonnements seront utilisés par les lignes de lumières. Dans cette dernière étape, des monochromateurs vont sélectionner l'énergie du faisceau désiré pour analyser l'échantillon. De cette façon, on étudie l'évolution de l'intensité de transmission en fonction de l'énergie.

Dans cette étude, les mesures XAS ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne « ROCK ».

2. Les analyses de surfaces

1. La spectroscopie photoélectronique X

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) est utilisée pour obtenir des informations concernant la composition atomique quantitative et chimique de surface d'un matériau. La mesure repose sur la détection de photoélectron. En bombardant un échantillon par un faisceau de rayons-X monochromatique ionisant, cela permet l'éjection d'un électron de cœur de l'atome. L'énergie cinétique de l'électron éjecté dépend de l'énergie des photons et de l'énergie de liaison (l'énergie nécessaire pour éjecter l'électron de la surface). Ainsi en captant et en mesurant l'énergie cinétique du photoélectron émis, il est possible de déterminer la nature, la composition des éléments chimiques de la surface du matériau ainsi que l'orbitale de l'électron éjecté. Des spectres représentant l'intensité nécessaire en fonction de l'énergie de la liaison sont alors obtenus.

L'XPS est une technique d'analyse élémentaire quantitative non destructive permettant de sonder une surface d'une centaine de micromètre (cela va dépendre de l'appareil) sur une profondeur de 50 – 80 Å.

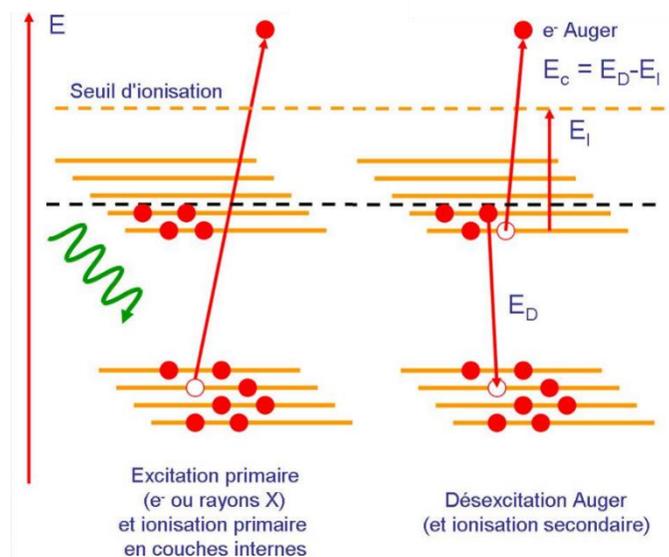
Dans notre étude, les analyses XPS et Auger (décrit dans le paragraphe suivant) ont été effectuées à l'Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux (IPREM) à Pau, sur des électrodes *post mortem*. Après cyclage, les électrodes sont

extraites de la batterie, en boîte à gants, puis soigneusement lavées deux fois dans 1 mL de DMC et envoyées sous atmosphère inerte d'argon pour les analyses.

2. La spectroscopie des électrons Auger

La spectroscopie des électrons Auger permet d'identifier les éléments constituant les premières couches atomiques à la surface des solides et est complémentaire à l'XPS. Son principe repose sur le mécanisme de l'effet Auger. L'excitation d'un atome par un rayonnement ionisant entraîne l'éjection d'un électron de la couche interne. Un électron d'une couche plus haute en énergie va remplir la place vacante induisant l'émission d'électron Auger (Annexe 18). Leurs énergies cinétiques sont caractéristiques des éléments dont ils sont issus, ce qui permet de déterminer la nature des atomes grâce aux positions énergétiques spécifiques des raies Auger.

Un spectromètre Auger est semblable à un microscope électronique à balayage sous ultraviolet (d'environ 10^{-8} Pa) équipé d'une microsonde locale permettant la détection d'électrons Auger. Ainsi, il est aussi possible d'acquérir des clichés et de cartographier en x,y la répartition superficielle des éléments. C'est une technique d'analyse non destructive, où tous les éléments (sauf H et He) sont identifiables, adaptée aux matériaux conducteurs, qui permet de sonder une surface de 10-20 nm avec une profondeur de 10 nm.



Annexe 18 : Principe de la spectroscopie aux électrons Auger.³⁵⁰

Résumé

Actuellement, les batteries Li-ion sont massivement utilisées dans les dispositifs mobiles de notre quotidien, en raison de leur performance élevée et leur flexibilité accrue. Du fait d'une croissance intensive de ces systèmes de stockage, la recherche scientifique s'est intéressée à l'amélioration de leur densité d'énergie, durée de vie et au renforcement de leur sécurité. L'objectif double de cette thèse, en collaboration avec l'ADEME et Total, est d'élaborer de nouveaux matériaux d'électrodes négatives de forte capacité et de développer des électrolytes polymères innovants pour le fonctionnement de cette technologie dans des conditions plus sécurisées.

Les matériaux d'électrodes négatives de composition $MSnSb$, avec M un métal de transition, ont particulièrement retenu notre attention en raison des performances électrochimiques remarquables et inattendues de $TiSnSb$ en température. Dans l'optique de comprendre l'influence du métal de transition, l'étude a porté sur la compréhension des comportements électrochimiques des matériaux d'électrodes $NbSnSb$ et $ZnSnSb_2$. De ce fait, les mécanismes réactionnels de lithiation / délithiation des matériaux ont été étudiés en profondeur, grâce à des mesures *operando* (DRX et Spectroscopie Mössbauer). L'évolution de l'interface électrode/électrolyte, pour différents électrolytes et à différentes températures de cyclage, a été réalisée par différentes analyses de surface (XPS, Auger...). Ainsi la nature et l'évolution de la couche de passivation (SEI), ont pu être déterminées. Cette dernière étant à l'origine du vieillissement prématuré des batteries Li-ion, nous nous sommes orientés vers l'élaboration d'électrolyte polymère, qui est un défi majeur pour améliorer la cyclabilité et la sécurité de ces dispositifs. Un intérêt singulier, s'est porté sur l'intégration des polycarbonates cycliques, et plus spécifiquement sur le glycérol carbonate méthacrylate, comme brique élémentaire des matériaux polymères. Des électrolytes polymères gélifiés, réticulés et tout solides, pour batteries Li-ion et Na-ion, ont été réalisés afin d'en évaluer leur performance électrochimique.

Mots clés: Batteries lithium-ion, Électrodes négatives, Matériaux de conversion, Électrolytes polymères, Polycarbonates, Techniques *operando*.

Abstract

Currently, Li-ion batteries are widely used to power mobile devices, owing to their high performance and huge flexibility. Societal issues lead the scientific research to improve the energy density, lifetime and enhance the safety of this storage system. In this way, twice thesis objectives are develop: high capacity negative electrode materials for the high energy density aspect, and innovative polymer electrolytes for more secure conditions, in collaboration with ADEME and Total.

$MSnSb$ negative electrode materials, with M a transition metal, have particularly caught our attention because of the remarkable electrochemical performance and unexpected $TiSnSb$ cycling in temperature. In order to understand the transition metal influence, the study focused on the determination of the electrochemical behavior of $NbSnSb$ and $ZnSnSb_2$ electrode materials. The materials lithiation / delithiation reaction mechanisms have been depth highlighted by *operando* measurements (XRD and Mössbauer spectroscopy). The electrode / electrolyte interface evolution, for different electrolytes and temperatures cycling, was investigated by several surface analyzes (XPS, Auger ...) to determine the solid electrolyte interphase (SEI) composition. Because the Li-ion batteries aging is caused by the formation of this passivation layer, we started to develop polymer electrolyte, which is a major challenge to improve the cyclability and safety of these devices. Cyclic polycarbonates are notably, and more specifically polymeric materials based on glycerol carbonate methacrylate. Electrochemical performance of gelled, crosslinked and all-solid polymer electrolytes were evaluated for Li-ion and Na-ion batteries.

Keywords: Lithium-ion batteries, Negative electrodes, Conversion materials, Polymer electrolytes, Polycarbonates, *Operando* measurements.