



HAL
open science

**Caractérisation physico-chimique des interfaces
électrode/électrolyte dans les accumulateurs lithium-ion
constitués d'une anode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de leurs
vieillissements et de leurs interactions : Analyse
complémentaire par XPS, ToF-SIMS et AES.**

Nicolas Gauthier

► **To cite this version:**

Nicolas Gauthier. Caractérisation physico-chimique des interfaces électrode/électrolyte dans les accumulateurs lithium-ion constitués d'une anode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de leurs vieillissements et de leurs interactions : Analyse complémentaire par XPS, ToF-SIMS et AES.. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2019. Français. NNT : 2019PAUU3033 . tel-02560556

HAL Id: tel-02560556

<https://theses.hal.science/tel-02560556>

Submitted on 2 May 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

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
École doctorale des Sciences Exactes et leurs Applications

Présentée et soutenue le 08 novembre 2019

par **Nicolas Gauthier**

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Spécialité : Chimie-Physique / Electrochimie

**Caractérisation physico-chimique des interfaces
électrode/électrolyte dans les accumulateurs lithium-ion
constitués d'une anode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de leurs vieillissements et
de leurs interactions :**

Analyse complémentaire par XPS, ToF-SIMS et AES.

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- Mérièm ANOUTI
- Sylvain FRANGER

Professeure / Université de Tours
Professeur / Université de Paris Saclay

EXAMINATEURS

- Jean-Paul BARNES
- Julien DEMAUX

Ingénieur de Recherche / CEA-Leti de Grenoble
Ingénieur de Recherche / SAFT

DIRECTEURS

- Hervé MARTINEZ
- Cécile COURREGES

Professeur / Université de Pau et des Pays de l'Adour
Ingénieur de Recherche / CNRS de Pau



« Pour ce qui est de l'avenir, il ne s'agit pas de le prévoir mais de le rendre possible »

Antoine de Saint-Exupéry

Remerciements

Les travaux présentés dans ce rapport ont été réalisés au sein de (feu) l'Equipe Chimie – Physique (ECP,) de l'IPREM (unité mixte (UMR) du CNRS et de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour) à Pau et au centre de recherche de la SAFT (Société des Accumulateurs Fixes et de Transport) à Bordeaux. Je veux donc tout d'abord remercier le Pr. Hervé Martinez, mon directeur de thèse et Cécile Tessier, chef du groupe Li-ion à la SAFT qui m'ont donné l'opportunité d'effectuer cette thèse au sein de l'institut et sans qui le projet n'aurait pas pu être réalisé. Je les remercie de m'avoir confié un sujet de thèse en parfaite adéquation avec mon projet professionnel et de m'avoir donné les moyens techniques d'effectuer ce travail de recherche.

Par ailleurs, je remercie grandement Messieurs Sylvain Franger et Jean-Paul Barnes et Madame Mérièm Anouti qui ont accepté d'évaluer mes travaux en intégrant mon Jury de thèse et d'avoir apporté un regard critique sur les différents résultats obtenus lors de la discussion menée le jour de la soutenance.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Hervé Martinez une nouvelle fois, ainsi qu'envers Cécile Courrèges pour leur encadrement scientifique et pédagogique et la confiance qu'il m'ont manifesté au cours de ces trois années. Je les remercie infiniment pour le temps qu'ils m'ont accordé, pour m'avoir guidé tout au long de la thèse avec patience et disponibilité. Un énorme merci de m'avoir relu et corrigé sur un manuscrit de plus de 300 pages.

Je n'oublie pas de remercier également Lionel Goubault et Julien Demeaux, mes encadrants aux laboratoires de la SAFT. J'y ai beaucoup appris grâce à eux, je les remercie pour leur temps, leur expertise en électrochimie et plus globalement leur suivi tant scientifique qu'humain.

A la Saft, je voudrais remercier aussi Jean-Marc Lалуque, Michelle Baudry, Marlène Oswald et Estelle Carrapia pour leur aide dans la prise en main des manipulations nécessaires à la formulation des électrodes et le montage des nombreuses piles boutons. Leur accompagnement m'a été très précieux. Je tiens également à remercier Jean-Pierre et Bernard pour avoir partagé leurs connaissances et leur expérience ainsi que pour leurs bons conseils. Merci à Cécile Tessier et Benoit Mortemard d'avoir participé avec intérêt aux multiples réunions d'avancement de thèse : leurs commentaires et remarques m'ont été très utiles et m'ont sans nul doute permis de progresser et de prendre du recul sur le travail réalisé.

Je voudrais remercier sincèrement tous les membres de l'institut croisé à Pau (aux anciens et aux nouveaux arrivants) pour l'accueil chaleureux que j'ai reçu à mon arrivée, pour la bonne ambiance et l'entente qui y a régné durant toute la durée de ma thèse ainsi que pour l'aide apportée par chacun. Merci pour nos discussions scientifiques et techniques qui m'ont tant appris mais aussi les échanges humains (politique, sportif...) que j'ai pu avoir avec chacun d'entre vous et qui ont été pour moi la clé de ces trois belles années à l'IPREM. En essayant de n'oublier personne et sans trop en dire, je souhaiterais remercier tout particulièrement Jean-Bernard Ledeuil pour m'avoir formé sur les appareils du laboratoire, fait découvrir et partager sa passion pour la science, et pour son grain de folie ; Eva et Tony pour les nombreuses parois escaladées ensemble ; Christian, Pierre, Jérémy, Youn, Alex, Isa, Charlène et Laura pour nos matchs de foot et nos soirées ; Yann Tyson et Lénaïc Madec pour les débats sociétaux enflammés et les conseils avisés ; Rémy Dedryvère, Joachim Allouche et Jean-Charles Dupin pour les compte-rendus de weekend du lundi matin, un café à la main (mais pas que) ; Patricia Lafont pour sa disponibilité, son efficacité dans la réalisation des démarches administratives mais surtout pour son écoute, Dominique Foix pour sa gentillesse, ses petites leçons de vie qui aident à relativiser, Delphine Flahaut pour sa bonne humeur et son humour et cette touche nordiste

indispensable dans le sud (il faut que je reviens te voir un de ces quatre sur Pau !), Cécile Courrèges pour son aide sur le ToF-SIMS mais surtout pour son écoute et enfin Arnaud (le basque et dernier rescapé d'une génération à l'IPREM) pour son chauvinisme qui m'ont fait aimer le sud-ouest, pour son honnêteté, son humour et pour avoir toujours répondu présents lorsque j'avais besoin d'aide ou de soutien.

Merci à tous pour les pots, cafés, afterworks, les dégustations de vin (dans le Jurançon ou en Allemagne), les matchs de foot joués ou regardés devant la télé une pinte à la main (Champion du monde !!!), les séances d'escalade, les journées de ski, les randonnées dans les petites Pyrénées et autres moments sympas partagés au quotidien.

Merci à mes amis de toujours, Jean, Vianney, Pierre, Cyrille, Victor, Thomas, Cyril, Maï, Raph, Doud et les autres...

Enfin, je tiens à souligner que je n'en serai pas arrivé là sans le soutien indéfectible depuis de nombreuses années de ma famille, mes parents, mes oncles, mes frères et sœurs et Sylvia, ma femme qui de par sa patience, sa douceur et sa générosité m'a encouragé et supporté pendant trois ans. Merci.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	11
BIBLIOGRAPHIE : INTRODUCTION GENERALE	15
LISTE DES ABREVIATIONS.....	17
CHAPITRE 1. LES BATTERIES AU LITHIUM : GENERALITES ET ETAT DE L'ART.....	19
1.1 LES ACCUMULATEURS ELECTROCHIMIQUES	19
1.1.1 <i>Historique des batteries.....</i>	19
1.1.2 <i>Principe de fonctionnement.....</i>	20
1.2 L'ACCUMULATEUR LITHIUM-ION	21
1.2.1 <i>L'intérêt du lithium</i>	21
1.2.2 <i>Principe de fonctionnement.....</i>	22
1.3 CARACTERISTIQUES DES BATTERIES LI-ION : TENSION, CAPACITE, ENERGIE, PUISSANCE ET CYCLABILITE	24
1.3.1 <i>Tension de fonctionnement.....</i>	24
1.3.2 <i>Capacité.....</i>	25
1.3.3 <i>Efficacité coulombique.....</i>	25
1.3.4 <i>Energie.....</i>	26
1.3.5 <i>Puissance.....</i>	26
1.3.6 <i>Cyclabilité.....</i>	26
1.4 ELEMENTS CONSTITUTIFS D'UN ACCUMULATEUR LI-ION	28
1.4.1 <i>Les électrodes</i>	28
1.4.2 <i>Le séparateur.....</i>	29
1.4.3 <i>L'électrolyte.....</i>	30
1.5 MATERIAUX ACTIFS D'ELECTRODES.....	31
1.5.1 <i>Matériaux d'électrode positive</i>	32
1.5.2 <i>Matériaux d'électrode négative.....</i>	41
1.6 L'ELECTROLYTE	48
1.6.1 <i>Le solvant</i>	48
1.6.2 <i>Le sel de lithium.....</i>	49
1.6.3 <i>Les additifs.....</i>	51
1.7 MECANISMES DE VIEILLISSEMENT AUX INTERFACES ELECTRODE/ELECTROLYTE.....	52
1.7.1 <i>Les interfaces électrode négative/électrolyte : SEI.....</i>	52
1.7.2 <i>Les interfaces électrode positive/électrolyte.....</i>	60
1.7.3 <i>Influence des interactions entre électrodes positive et négative sur les interfaces électrode/électrolyte.....</i>	64

1.8 CONCLUSIONS ET OBJECTIFS	67
BIBLIOGRAPHIE	69
CHAPITRE 2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET ANALYSES DES COMPOSES DE REFERENCE	79
2.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS	79
2.1.1 Préparation des électrodes	79
2.1.2 Préparation de l'électrolyte	83
2.1.3 Assemblage des piles boutons	83
2.1.4 Ouverture des piles boutons	85
2.2 TESTS ELECTROCHIMIQUES	85
2.3 ANALYSE DE SURFACE	88
2.3.1 La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)	88
2.3.2 Microscopie Auger à Balayage	97
2.3.3 La Spectrométrie de Masse d'Ion Secondaire à Temps de Vol	102
2.4 ETUDE DES COMPOSES DE REFERENCES	106
2.4.1 Poudre de noir de carbone	106
2.4.2 Poudre de liant polymérique : PVdF	107
2.4.3 Poudre de $Li_4Ti_5O_{12}$	109
2.4.4 Poudre de $LiNi_{3/5}Mn_{1/5}Co_{1/5}O_2$ (NMC622)	111
2.4.5 Poudre de $LiMn_2O_4$	114
2.4.6 Poudre $LiFePO_4$	116
2.5 ETUDE DES ELECTRODES COMPOSITES DE REFERENCE	118
2.5.1 Electrode brute de $Li_4Ti_5O_{12}$ non cyclée	119
2.5.2 Electrode brute de $LiNi_{3/5}Mn_{1/5}Co_{1/5}O_2$ non cyclée	123
2.5.3 Electrode brute de $LiMn_2O_4$ non cyclée	126
2.5.4 Electrode brute de $LiFePO_4$ non cyclée	129
2.6 CONCLUSIONS	132
BIBLIOGRAPHIE	133
CHAPITRE 3. ETUDE DES INTERACTIONS ENTRE ELECTRODES : INFLUENCE DE LA CATHODE	135
3.1 COMPARAISON DES SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES	135
3.1.1 Comparaison des systèmes LTO//NMC et LTO//LMO	136
3.1.2 Le Système LTO vs LFP	166
3.2 COMPARTIMENTATION DES ELECTRODES	175
3.2.1 Les bi-boutons	175
3.2.2 Les cellules symétriques	181

3.3 CONCLUSIONS.....	189
BIBLIOGRAPHIE	191
CHAPITRE 4. VARIATION DE DIFFERENTS PARAMETRES DE CYCLAGE D'ACCUMULATEURS COMPOSES D'UNE ELECTRODE DE LTO (TEMPERATURE, COURANT, TENSION)	193
4.1 ETUDE EN TEMPERATURE.....	194
4.1.1 <i>Impact de la température de cyclage sur les propriétés de la SEI formée sur les électrodes de LTO cyclées versus LMO.....</i>	<i>194</i>
4.1.2 <i>Impact de la température de cyclage sur les propriétés de la SEI formée sur les électrodes de LTO cyclées versus NMC.....</i>	<i>211</i>
4.1.3 <i>Conclusions</i>	<i>213</i>
4.2 INFLUENCE DU POTENTIEL DE CYCLAGE DE L'ELECTRODE POSITIVE SUR LE SYSTEME LTO//NMC	214
4.2.1 <i>Publication n°4</i>	<i>214</i>
4.2.2 <i>Conclusions</i>	<i>227</i>
4.3 STOCKAGE DU SYSTEME LTO VS NMC	227
4.3.1 <i>Trempe des électrodes non cyclées dans l'électrolyte et OCV</i>	<i>228</i>
4.3.2 <i>Effet du stockage calendaire à 40°C.....</i>	<i>229</i>
4.3.3 <i>Conclusions</i>	<i>232</i>
4.4 CYCLAGES A DIFFERENTS REGIMES DU SYSTEME LTO VS NMC	233
4.4.1 <i>Cyclage galvanostatique</i>	<i>233</i>
4.4.2 <i>Analyse de surface</i>	<i>234</i>
4.4.3 <i>Conclusions</i>	<i>236</i>
4.5 ETUDE DE LA SUR-LITHIATION DU LTO.....	236
4.5.1 <i>Etude en demi-Pile.....</i>	<i>237</i>
4.5.2 <i>Etude en piles complètes et symétriques.....</i>	<i>245</i>
4.5.3 <i>Conclusions</i>	<i>246</i>
4.6 CONCLUSIONS.....	247
BIBLIOGRAPHIE	248
CHAPITRE 5. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'ELECTROLYTE ET DE L'ELECTRODE	251
5.1 EFFET DE LA COMPOSITION DE L'ELECTROLYTE.....	251
5.1.1 <i>Influence du sel de l'électrolyte.....</i>	<i>251</i>
5.1.2 <i>Influence des solvants de l'électrolyte.....</i>	<i>265</i>
5.2 EFFET DE LA COMPOSITION DE L'ELECTRODE DE LTO	276
5.2.1 <i>Electrode de LTO / PVdF sans noir de carbone.....</i>	<i>276</i>

5.2.2 Réactivité du LTO : Lithiation chimique du matériau actif.....	280
5.2.3 Conclusions	282
5.3 CONCLUSIONS.....	282
BIBLIOGRAPHIE.....	284
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	287
VALORISATION DE LA RECHERCHE.....	295
PUBLICATIONS :	295
COMMUNICATIONS :	295
ANNEXES : CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES COMPLEMENTAIRES.....	297
A1- ANALYSE BET.....	297
A2 - ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FT-IR/ATR).....	298
A3 - TEST ELECTROCHIMIQUES.....	298
A3-1 Cyclages galvanostatiques avec limitation du potentiel (CPGL).....	298
A3-2 Spectroscopie d'impédance [A3].....	299
A4 - MESURE ICP - AES.....	301
A5 - MESURE EXPERIMENTALE D'ENERGIE DE LIAISON PAR XPS.....	302

Introduction générale

Alors que la demande mondiale en énergie est en constante augmentation, son stockage est dès lors un enjeu majeur du XXI^{ème} siècle [1]. En effet, depuis des décennies, la production d'énergie repose majoritairement sur des ressources fossiles mais il ne fait aucun doute que l'avenir de celles-ci sera fortement réduit compte tenu de la situation écologique et environnementale mondiale actuelle et de la signature du protocole de Kyoto. La nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre et l'émergence des énergies renouvelables, ressources électriques intermittentes, ont entraîné un développement très rapide des moyens de conversion et de stockage de l'énergie, notamment dans le secteur de l'automobile. Aujourd'hui, la plupart des études se tournent vers les dispositifs électrochimiques : batteries, super-condensateurs et piles à combustible. Face aux différents freins économiques et technologiques pour l'élaboration de ces derniers, les batteries Lithium-ion (LIB), actuellement en plein essor, sont les dispositifs de stockage les plus développés et les plus prometteurs [2, 3].

Une batterie est un système de stockage d'énergie, consistant en un assemblage de plusieurs accumulateurs connectés en série ou en parallèle. Un accumulateur Li-ion est une pile électrochimique rechargeable. Il est composé de deux électrodes capables d'échanger des ions Li^+ (une anode et une cathode), imbibées d'électrolyte séparées par une membrane, il supporte des centaines de cycles de charges (lorsque l'on impose une différence de potentiel au dispositif) et de décharges (lorsqu'il reçoit une demande d'énergie électrique) [4]. Par abus de langage et souci de simplification, nous ne différencierons plus les termes « batterie » et « accumulateur » dans la suite de ce manuscrit.

Limitées par des rapports poids/puissance faibles jusqu'à la fin des années 80 (batteries au plomb pour le démarrage des véhicules, et technologie Nickel-Cadmium, fer de lance de SAFT, pour les systèmes de transport et d'outillage) ou des coûts trop élevés (Ni métal hydrure), les performances des accumulateurs (densité d'énergie, durée de vie, fiabilité...) ont été considérablement améliorées, grâce à l'avènement des batteries au Lithium. Commercialisées depuis plus de trente ans [5], leur emploi s'est généralisé depuis une quinzaine d'années et le marché des batteries est aujourd'hui en pleine expansion. Dans le domaine de l'électronique, elles équipent désormais tous les ordinateurs, téléphones portables et tablettes... [6, 7]. Elles sont aussi utilisées pour faire fonctionner des systèmes d'éclairage, de signalisation, d'alarme lorsqu'elles sont couplées à des cellules photovoltaïques (tels que les parcmètres hors réseau). Elles sont également nécessaires lors des pics de forte demande d'électricité pour écrêter/compléter la production instantanée fournie par les centrales nucléaires. Des sous-stations de batteries au lithium voient le jour comme celle de SAFT qui assure l'alimentation de secours de la gare SNCF de Bordeaux. D'autre part, elles sont très utiles, de par leur densité d'énergie élevée, pour les systèmes embarqués : automobile (véhicules électriques/hybrides), transports urbains (bus, trains...), aéronautique... Les batteries lithium-ion permettent, en effet, d'améliorer considérablement les

caractéristiques techniques des véhicules électriques et rendent possible leur utilisation. Le défi de la transition du véhicule thermique au véhicule électrique, en vue de diminuer les émissions de CO₂ pour enrayer le réchauffement climatique, nécessite une énergie embarquée capable d'assurer l'autonomie du véhicule qu'actuellement seules les batteries Lithium-ion peuvent délivrer, à condition d'élaborer des systèmes suffisamment performants et sûrs [8] tout en étant viables économiquement et écologiquement [9, 10]. L'entreprise californienne Tesla, qui prévoit de produire en 2020 plus de batteries lithium-ion par an qu'il en était produit en 2013 dans le monde, grâce à sa *Gigafactory* est un bon exemple de développement [11].

Tandis que les premières batteries Li-ion étaient composées de matériaux tels que le graphite (C₆) et les oxydes de cobalt lithiés LiCoO₂ (LCO), les exigences de performances du marché toujours plus nombreuses et contraignantes en termes de densité de puissance, de miniaturisation, de réduction de coût, de sécurité et d'impact environnemental a conduit à l'élaboration de nouveaux matériaux plus adaptés au type d'application industrielle visé, et moins onéreux tels que Li₄Ti₅O₁₂(LTO), LiNi_xMn_yCo_zO₂(NMC), LiMn₂O₄(LMO) et LiFePO₄(LFP) qui font l'objet de notre étude. En effet, le fonctionnement du graphite peut s'accompagner de la formation de dendrites [1] entraînant des courts-circuits responsables de l'explosion de l'accumulateur ; et le cobalt est une matière première peu abondante provenant d'une exploitation minière (artisanale et dangereuse) située en zone sensible en République démocratique du Congo et à fort impact environnemental [12, 13], de sorte qu'une réduction/élimination de la teneur en cobalt des matériaux actifs d'électrode est nécessaire. Parmi les nombreux matériaux d'anode développés actuellement, le titanate Li₄Ti₅O₁₂(LTO) présente des caractéristiques intéressantes notamment en termes de stabilité (durée de vie, longévité) et de sécurité. Bien que sa capacité théorique (175 mAh.g⁻¹) soit inférieure à celle du graphite classiquement utilisé (372 mAh.g⁻¹), sa faible expansion volumique lors de la lithiation et de ce fait sa bonne cyclabilité en cyclage prolongé et lors de sollicitations à hauts régimes de puissance, en font une alternative intéressante au graphite. De plus, le LTO présente un plateau de potentiel nominal stable à 1,55 V vs Li⁺/Li⁰, supérieur au potentiel de réduction de la plupart des solvants organiques lors de sa lithiation/délithiation, qui évite le dépôt délétère de lithium métallique. L'électrode négative de LTO est aujourd'hui utilisée en association avec LiMn₂O₄, LiNi_xMn_yCo_zO₂ et LiFePO₄ [14] dans l'électronique portable, des applications stationnaires et des véhicules électriques (Mitsubishi MiEV et Honda Fit [15]).

Toutefois, le matériau actif LTO présente des inconvénients liés à sa réactivité vis-à-vis des électrolytes conventionnels, menant à la formation de gaz et d'un dépôt d'espèces chimiques en surface des électrodes. Cette couche de surface appelée "Solid Electrolyte Interphase" (SEI) est constituée de produits de dégradation des solvants de l'électrolyte et du sel de lithium [16]. La maîtrise de la formation de cette dernière à la surface des électrodes (et notamment de LTO) est reconnue comme un facteur clé pour assurer les performances et la sécurité des batteries Li-ion. En effet, cette couche interfaciale peut permettre la passivation de la surface des électrodes tout en maintenant une bonne diffusion des ions

Li^+ ; mais elle est également à l'origine des principales limitations de l'accumulateur en conditions normales ou abusives d'utilisation (réduction de la durée de vie, perte de capacité, augmentation de l'impédance dues au transport de charges rendu difficile à l'interface électrode/électrolyte au cours du cyclage et/ou du stockage). Dans le cas du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, bien que primordiale, la compréhension des mécanismes de vieillissement à l'interface électrode/électrolyte et leurs effets sur les performances électrochimiques, sont toujours sujets à de multiples questionnements et constituent donc un enjeu majeur pour son intégration généralisée en tant que matériau d'électrode négative dans les batteries Li-ion.

Ces travaux, issus d'une collaboration entre l'entreprise SAFT et le laboratoire IPREM (UMR UPPA/CNRS 5254) dans le cadre d'une thèse CIFRE, ont pour objectif d'approfondir la compréhension des phénomènes survenant aux interfaces électrode LTO/électrolyte et en particulier la formation de la SEI au cours de cyclages effectués en cellules complètes constituées de différentes électrodes positives et dans différentes conditions opératoires. Du fait de leur réactivité et de leur faible épaisseur, l'étude des propriétés (composition chimique, homogénéité...) des couches interfaciales formées à la surface des électrodes, nécessite la mise en œuvre de techniques d'extrême surface telles que la Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS), la microscopie Auger à balayage (Scanning Auger Microscopy : SAM), et la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (Time-of-Flight Secondary Ions Spectrometry : ToF-SIMS). En effet, les analyses physico-chimiques XPS, principale technique utilisée au cours de ces travaux de thèse, permettent la détermination des environnements chimiques présents en surface des électrodes tandis que les analyses complémentaires, en SAM et en ToF-SIMS, permettent respectivement l'acquisition de cartographies élémentaires hautement résolues latéralement (< 100 nm), et l'obtention de profils de concentration en profondeur d'espèces organiques et inorganiques moléculaires par décapage ; des images 3D représentant la distribution spatiale en profondeur d'espèces choisies peuvent également être reconstruites à partir de ces profils de concentration.

Des missions de quelques semaines (de deux à quatre) ont été effectuées à la SAFT à Bordeaux, afin de préparer manuellement les électrodes et les piles boutons, de les faire cycliser puis de les démonter afin d'en extraire les électrodes, de les nettoyer et de les conditionner (sous atmosphère inerte) pour les transporter à l'IPREM dont l'expertise en caractérisation de surface est reconnue depuis plusieurs années. La période nécessaire pour la caractérisation des électrodes, l'interprétation des résultats et leur confrontation aux données électrochimiques, a été sensiblement plus longue (de deux à trois mois).

Le corps de ce manuscrit est structuré en cinq chapitres. Dans chacun d'eux, certains résultats sont synthétisés sous forme de publications incluses dans les parties correspondantes. De plus, le mémoire est relativement long car il présente les résultats d'analyse de nombreux échantillons de nature

différente dont le choix a dû être justifié, et via des techniques complexes produisant une quantité importante de données et nécessitant des descriptions détaillées.

Le **chapitre 1** replace l'étude dans son contexte bibliographique et présente le principe et les généralités de fonctionnement des batteries lithium-ion. De plus, ce chapitre décrit les différents matériaux d'électrode utilisés pour ce travail et rappelle l'état de l'art concernant les phénomènes survenant aux interfaces électrodes/électrolyte et les interactions entre électrodes qui constituent l'objet principal de cette thèse.

Le **chapitre 2** expose le protocole expérimental suivi, fournit les bases de compréhension des trois principales techniques de caractérisation utilisées (XPS, AES et ToF-SIMS) et présente la caractérisation des composants d'électrodes qui serviront de références expérimentales, nécessaires pour l'interprétation des résultats présentés dans les chapitres suivants.

Le **chapitre 3** s'intéresse à l'influence de l'électrode positive (LFP, NMC et LMO) sur la formation de la couche interfaciale en surface des électrodes de LTO et met en évidence des interactions entre électrodes (négatives et positives) ainsi qu'avec l'électrolyte, et la formation d'un film à la surface des cathodes.

Le **chapitre 4** est consacré à l'étude des différents paramètres de cyclage (température, tension, temps de stockage/cyclage, régime de fonctionnement c'est-à-dire courant) susceptibles d'affecter les propriétés chimiques des couches interfaciales formées sur les électrodes, notamment celles de LTO, et vise à mieux comprendre leur effet sur les performances électrochimiques des systèmes LTO//LMO et LTO//NMC.

Le **chapitre 5** est dédié aux résultats relatifs à l'impact de la formulation de l'électrolyte (sels et solvants) d'une part, et de l'électrode (additifs conducteurs et matériau actif de LTO) d'autre part, sur le vieillissement des interfaces électrodes/électrolyte et les performances électrochimiques des cellules LTO//LMO et LTO//NMC. Ce chapitre s'attache également à mettre en évidence la réactivité propre au matériau actif LTO.

Bibliographie : Introduction générale

- [1] Goodenough, J. B. & Kim, Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.* 22, 587–603 (2010).
- [2] Corey T. Love, Christopher Buesser, Michelle D. Johannes, Karen E. Swider-Lyons. Innovating Safe Lithium-Ion Batteries Through Basic to Applied Research. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* 2018, Vol. 15 / 011006-1.
- [3] Matthieu Dubarry, Nan Qin and Paul Brooker. Calendar Aging of commercial Li-ion cells of different chemistries – A review. *Current Opinion in Electrochemistry* 2018.
- [4] R. Rosset, D. Bauer, A. J. Bard. *Electrochimie : Principes méthodes et applications.* (1997).
- [5] Nagaura, T.; Tozawa, K. Prog. Progress in Batteries & Solar Cells. *Batteries Sol. Cells* **1990**, 9, 209–217.
- [6] Bruce, P. G., Scrosati, B. & Tarascon, J.-M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 47, 2930–2946 (2008).
- [7] Noorden, R. Van. The rechargeable revolution: A better battery. *Nature* 507, 26–28 (2014).
- [8] Le lithium, le petit métal qui flambe. **Jacque, Muryel.** 13 23, 2016, Les Echos.
- [9] Dave Andre, Sung-Jin Kim, Peter Lamp, Simon Franz Lux, Filippo Maglia, Odysseas Paschos, Barbara Stiaszny. Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective. *J. Mater. Chem. A*, 3(13) :6709–6732, 2015.
- [10] Automobile Propre, « *Chiffres de vente & immatriculations de voitures électriques en France* », 2013. URL.
- [11] <https://www.automobile-propre.com/batteries-pour-vehicules-electriques-essentiel-actu/>.
- [12] A. H. Tkaczyk, A. Bartl, A. Amato, V. Lapkovskis, and M. Petranikova, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 51 (2018).
- [13] C. Banza Lubaba Nkulu, L. Casas, V. Haufroid, T. De Putter, N. D. Saenen, T. Kayembe-Kitenge, P. Musa Obadia, D. Kyanika Wa Mukoma, J. M. Lunda Ilunga, T. S. Nawrot, *Nat. Sustain.*, **1**, 495 (2018).
- [14] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 3243-3262.
- [15] G. Pistoia, *Lithium-ion batteries: advances and applications.* Amsterdam, Elsevier, 2014.
- [16] E. Peled and S. Menkin. Review—SEI: Past, Present and Future. *Journal of The Electrochemical Society*, **164** (7) A1703-A1719 (2017).

Liste des abréviations

Liste des abréviations chimiques :

<i>CB</i>	<i>Carbon Black (noir de carbone)</i>
<i>CMC</i>	<i>Carboxyméthylcellulose</i>
<i>DEC</i>	<i>DiEthyl Carbonate</i>
<i>EC</i>	<i>Ethyl Carbonate</i>
FEC	FluoroEthylène Carbontae
NMP	<i>N-Méthyl-2-pyrrolidone</i>
<i>NMC</i>	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$
<i>LFP</i>	<i>LiFePO₄</i>
LMO	LiMn_2O_4
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
<i>PEO</i>	<i>Poly (Ethlene Oxide)</i>
<i>PTFE</i>	Polytétrafluoroéthylène (TEFLON)
PVdF	Polyfluorure de vinylidène
PC	Propylène Carbonate
VC	Vinylène Carbonate

Liste des techniques physico-chimiques :

AES	Auger Electronic Spectroscopy (Spectroscopie Auger)
AFM	Atomic Force Microscopy
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
ATR	Attenuated Total Reflection
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS/EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
f.e.m	Force électromotrice
GCPL	Galvanostatic Cycling with Potential Limitation

MEB	Microscope Electroniques à Balayage
OCV	Open Circuit Voltage
SEM	Scanning Electron Microscope
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
ToF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Par ordre alphabétique :

CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
d.d.p.	Différence de potentiel
f.e.m.	Force électromotrice
IPREM	Institut des sciences analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux
LIB	Lithium-Ion Battery
LPM	Libre Parcours Moyen
SAFT	Société des Accumulateurs Fixes et de Transport
SEI	Solid-Electrolyte-Interface
UMR	Unité Mixte de Recherche

Nota bene : Les valeurs de potentiels électrochimiques sont exprimées par rapport au couple Li^+/Li^0 .

Chapitre 1. Les batteries au lithium : généralités et état de l'art

Ce chapitre a pour objectif de définir le cadre des travaux réalisés au cours de cette thèse. Il dresse un état de l'art de l'accumulateur Lithium-ion ainsi que des matériaux d'électrodes étudiés. Dans un premier temps, le principe de fonctionnement des accumulateurs Lithium-ion et leurs grandeurs caractéristiques sont brièvement décrits. Dans un second temps, les principaux matériaux d'électrodes et d'électrolyte, utilisés dans ces systèmes, et les contraintes qui conditionnent leur emploi, sont présentées. Les propriétés des matériaux et des électrolytes faisant l'objet des résultats de ce travail de recherche y sont ensuite détaillées à savoir $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Enfin, une dernière partie est consacrée à la description des phénomènes ayant lieu aux interfaces électrode/électrolyte et à une présentation détaillée des travaux déjà effectués, visant à accroître leur compréhension, notamment aux interfaces électrode LTO/électrolyte.

1.1 Les accumulateurs électrochimiques

Les batteries sont des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie qui existent depuis plus de 200 ans. Ils permettent de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique [1].

1.1.1 Historique des batteries

La première batterie (primaire) a été fabriquée en 1800 par Alessandro Volta (pile voltaïque), elle correspond à un empilement de disques de cuivre et de zinc (ou d'argent) séparés par du tissu imbibé de saumure, solution aqueuse de NaCl. En 1836, la célèbre cellule Daniell a été constituée. Cette dernière est constituée d'une lame de zinc (anode) plongée dans une solution de sulfate de zinc et d'une lame de cuivre (cathode) plongée dans une solution de sulfate de cuivre, les solutions étant reliées par un pont salin (solution de chlorure de potassium).

Le manganèse a ensuite été utilisé dans une batterie primaire (Zinc / MnO_2) en 1866 par l'ingénieur français Georges Leclanché. Encore aujourd'hui, le dioxyde de manganèse compose de nombreux matériaux d'électrode dans différents systèmes de batterie. La première batterie rechargeable, qui est encore largement utilisée dans le domaine de l'automobile, est la batterie au plomb-acide (Pb/PbO_2 dans H_2SO_4) inventée par Gaston Planté (1859). Le remplacement de l'électrolyte acide est apparu en 1899 avec la première batterie alcaline rechargeable au Ni-Cd (Nickel-Cadmium dans une solution de KOH) créé par l'ingénieur suédois W. Jungner. Similaire à ce système, la batterie Ni-MH (Nickel/Métal hydrure) a été inventée en 1967 en Suisse. L'électrode négative est un alliage de terre rare et d'hydrogène au lieu du cadmium toxique conduisant à une augmentation significative de la capacité et de la durée de

vie du système. Depuis les années 1970, le développement des batteries et l'augmentation de leurs performances s'est accélérée avec l'utilisation du lithium qui a capté l'attention de l'essentiel de la Recherche dans le domaine du stockage d'énergie [2].

1.1.2 Principe de fonctionnement

Le principe général d'un accumulateur repose sur la conversion d'énergie chimique en énergie électrique par l'intermédiaire d'une réaction d'oxydoréduction spontanée réversible, associée à deux couples redox Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 (dont les potentiels E_1 et E_2 donnés par la formule de Nernst diffèrent), ayant lieu à la surface de deux électrodes connectées au réseau et séparées par une membrane (évitant le court-circuit). L'ensemble baigne dans un électrolyte, isolant électronique qui assure la conductivité ionique [1,3]. Des électrons sont directement échangés à l'interface matériau solide/électrolyte au cours des réactions chimiques et transférés au circuit extérieur (pouvant être représenté par une résistance) auquel est relié l'accumulateur générant ainsi un courant électrique. La réaction spontanée globale ayant lieu est $Ox_1 + Red_2 \Rightarrow Red_1 + Ox_2$. L'électrode qui collecte les électrons est le siège d'une réduction, c'est la cathode (pôle positif pour un accumulateur en fonctionnement). L'électrode qui fournit les électrons au système chimique est le siège d'une oxydation, c'est l'anode (pôle négatif pour un accumulateur en fonctionnement).

La différence de potentiel (d.d.p.) aux bornes d'un générateur en fonctionnement correspond à l'addition de trois termes : un terme thermodynamique positif égal à la différence des potentiels de Nernst des deux couples redox cités plus haut, un terme cinétique lié au transfert de charges aux électrodes et au transfert de masse entre électrolyte et électrodes, et enfin un terme de chute ohmique RI du fait de l'existence d'une résistance interne R essentiellement due à l'électrolyte [4].

Nota bene : On distingue deux types d'accumulateurs : les accumulateurs primaires (ou galvaniques) aussi appelés piles et secondaires (ou électrolytique). Dans une batterie primaire, les réactions redox qui se produisent aux électrodes ne sont pas réversibles, par conséquent la batterie ne peut pas être rechargée une fois utilisée. Dans les piles secondaires, rechargeables, les réactions sont réversibles. Pour recharger l'accumulateur, il est nécessaire d'inverser la réaction électrochimique aux électrodes en imposant à ses bornes une différence de potentiel externe supérieure à la force électromotrice (f.e.m.) [5].

Une réaction électrochimique est réversible si et seulement si les deux demi-équations mises en jeu le sont également, le générateur au sein duquel la réaction a lieu est alors rechargeable et appelé accumulateur. Pour obtenir une force électromotrice élevée (différence de potentiel entre électrodes élevée), il faut donc que les potentiels de Nernst soient éloignés, que les transferts de masse et de charge aux électrodes soient rapides et que la résistance interne soit minimale [6]. Ces différentes considérations

conditionnent dès lors, le choix des éléments constitutifs des batteries et leur technologie de fabrication. C'est justement dans le but d'augmenter la f.e.m. que le choix du lithium a été fait.

1.2 L'accumulateur Lithium-ion

L'accumulateur Lithium-ion (Li-ion) est un système rechargeable de stockage d'énergie tout comme les accumulateurs classiques mais plus performant grâce notamment à l'utilisation du lithium [7].

1.2.1 L'intérêt du lithium

Le Lithium est un métal mou, brillant et facile à mettre en forme. Il est le métal le plus léger (avec une masse molaire atomique de 6,94 g/mol). Etant très électropositif (c'est-à-dire qu'il est très réducteur : possédant un potentiel standard de -3,04 V), les systèmes électrochimiques qui l'emploient peuvent atteindre des tensions de 4,1 V (contre 1,5-2 V environ pour les autres systèmes comme les accumulateurs au plomb) permettant ainsi d'offrir des densités d'énergie massique et volumique plus élevées (de l'ordre de 160 Wh/kg et 400 Wh/L), bien supérieures à celles des batteries conventionnelles.

Ce sont ces qualités qui ont amené le concept de pile au lithium rechargeable, réalisée et commercialisée avec succès par Exxon, via l'élaboration d'une électrode positive de sulfure de titane TiS_2 [8]. D'autres sulfures et de nombreux oxydes ayant un potentiel d'insertion plus élevé ont ensuite été étudiés comme matériaux cathodiques : MoS_2 , $NbSe_3$ [9], MoO_3 , SO_2 , $SOCl_2$, MnO_2 [10], V_2O_5 [11] et V_6O_{13} [12], cette liste n'est pas exhaustive. Cependant, l'inconvénient principal de ces systèmes est associé à l'utilisation du lithium métallique hautement réactif comme électrode négative et à la formation de dendrites de lithium (schématisées fig. 1-1), lors de la recharge, susceptibles de traverser le séparateur et de créer des courts-circuits internes. Le risque d'emballement thermique couplé au dégagement de fumées toxiques trop élevé a interdit toute commercialisation de ce type de batteries dans un premier temps [8].

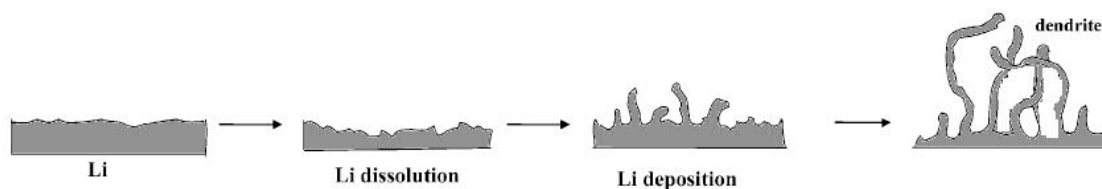


Figure 1-1 : Schéma de formation de dendrites de Lithium

Bien que l'utilisation d'un électrolyte solide ait été suggérée pour prévenir la formation des dendrites, cette question de sécurité a été le point de départ pour l'étude d'autres systèmes conduisant notamment à l'émergence d'une nouvelle technologie, celle du Li-ion dans les années 1980 [2]. En effet,

malgré un fort effet polarisant, l'ion lithium est un ion dur, il est très petit et sa charge est localisée ce qui en fait un candidat de choix pour des batteries fonctionnant par échange d'ions.

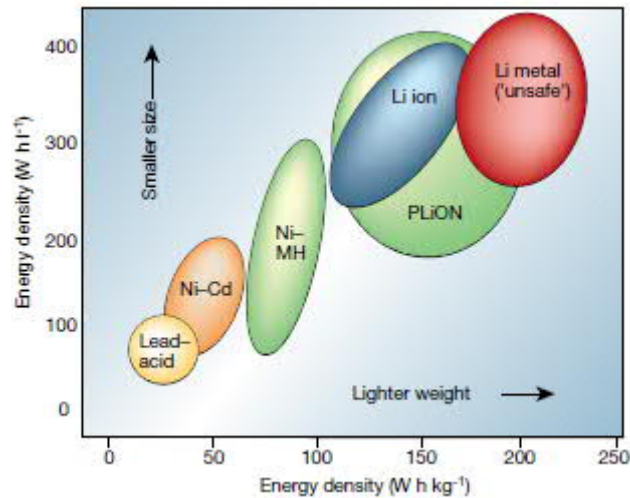


Figure 1-2 : Comparaison des différentes technologies de batteries en termes de densité d'énergie volumétrique et gravimétrique [13]

La technologie Li-ion a rapidement dominé le marché des sources d'énergie pour l'électronique portable, ce qui s'explique facilement par la figure 1-2 qui compare la densité énergétique gravimétrique et volumétrique des principales technologies rechargeables. Aujourd'hui, les principaux domaines pour les batteries Li-ion sont les appareils portables, le transport et le stockage stationnaire [14].

1.2.2 Principe de fonctionnement

Les batteries Lithium-ion reprennent un mode de fonctionnement identique aux autres batteries électrochimiques, excepté en ce qui concerne la nature des électrodes qui sont des matériaux d'intercalation des ions lithium puisque le principe de ces accumulateurs repose sur le caractère oscillant des ions Li^+ , c'est-à-dire sur un procédé d'échange d'ions Li^+ entre les deux électrodes. Ainsi le lithium n'est jamais sous forme métallique dans l'accumulateur contrairement aux accumulateurs lithium métal (ce qui est la véritable amélioration de ces systèmes) et ce sont les matériaux d'électrodes déposés sur collecteur de courant qui se réduisent et s'oxydent successivement. Ce concept est appelé *Rocking Chair* (fauteuil à bascule) [15].

Dans les années 1980, Goodenough *et al.* ont concentré leurs travaux sur l'étude d'oxydes de métaux de transition lithiés : LiCoO_2 [16] et LiMn_2O_4 [17] et dans le même temps, Yazami *et al.* [18] ont montré que le graphite était capable d'accepter et de libérer électrochimiquement des ions lithium à une tension relativement basse (0,2 V par rapport à Li^+/Li , potentiel du dernier plateau d'insertion). Malgré un potentiel chimique proche de celui du lithium métallique et le faible coefficient de diffusion des ions Li^+ compris entre 10^{-7} et 10^{-11} cm^2/s (représentant un facteur limitant), le graphite possède une affinité réduite avec le lithium métal limitant les risques de formation dendritique [19, 20, 21]. Ces

travaux ont conduit à la commercialisation de la batterie Li-ion par SONY en 1991 [2] avec LiCoO_2 comme cathode et le graphite comme anode. Ces oxydes de métaux de transition (OMT) contenant du lithium ont permis le remplacement du Li métal en tant qu'électrode négative tout en présentant un potentiel élevé ($\sim 4 \text{ V}$) et une stabilité relative à l'air et à l'humidité. L'électrolyte utilisé dans les premières batteries était composé de sel de LiPF_6 dissout dans un solvant organique. La figure 1-3 illustre le principe de fonctionnement de cette batterie Li-ion lors de la charge et de la décharge.

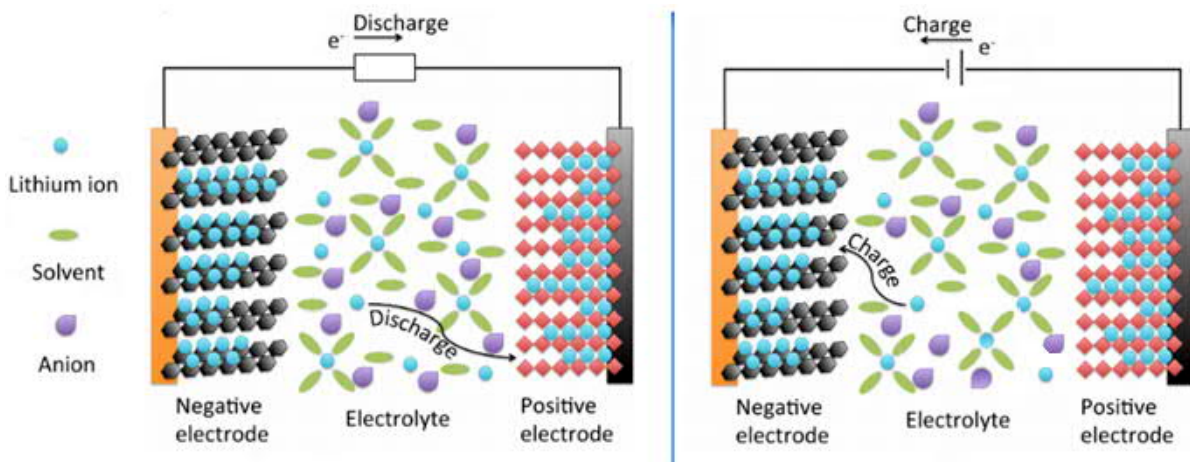
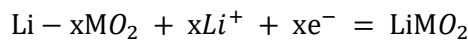
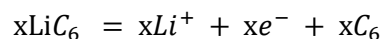


Figure 1-3 : Schéma de fonctionnement d'une LIB en décharge (a) et charge (b) [21]

Classiquement, les réactions se produisant à chacune des électrodes sont, à l'électrode positive, la cathode :



Et à l'électrode négative, l'anode :



Avec M le cation métallique.

Plus généralement, en cours d'utilisation, lors de la décharge de l'accumulateur (fig. 1-3), le lithium relâché par l'électrode négative sous forme ionique migre à travers l'électrolyte et vient s'insérer dans le réseau cristallin hôte (sites cristallographiques vacants) du matériau actif de l'électrode positive (oxydes avec lesquels il a une grande affinité). Le passage d'un ion Li^+ dans le circuit interne est compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe de l'accumulateur ce qui génère un courant électrique. Lors de la charge, c'est l'inverse : les ions sont libérés de l'oxyde et vont s'insérer dans la phase graphitique.

1.3 Caractéristiques des batteries Li-ion : tension, capacité, énergie, puissance et cyclabilité

Le choix d'un dispositif de stockage d'électricité et notamment d'une batterie Li-ion, est un compromis entre sa tension de fonctionnement, sa capacité, son efficacité coulombique, la quantité d'énergie stockée, la puissance qu'il peut délivrer et sa durée de vie en cyclage qui correspond au nombre de fois pour lequel l'accumulateur restituera une énergie d'au moins 80% de sa valeur nominale) [22]. Un accumulateur (ou une batterie) idéal aurait une tension de fonctionnement élevée, une capacité de haute énergie, un temps de charge rapide et des hauts rendements faradiques (ou efficacités coulombiques) mais c'est sans compter sur l'existence de résistances parasites, de phénomènes d'autodécharge, de réactions secondaires, de courants de fuite et du vieillissement des électrodes et des interfaces.

1.3.1 Tension de fonctionnement

La tension à circuit ouvert U_{OC} (OCV pour « *Open Circuit voltage* ») caractérise un accumulateur, elle est définie comme la différence des potentiels d'équilibre entre les deux électrodes, la cathode ($U^{\circ+}$) et l'anode ($U^{\circ-}$), qui dépend directement, d'après la loi de Nernst [23], des activités des espèces mises en jeu et de la température :

$$U_{OC} = U^{\circ+} - U^{\circ-}$$

Cependant, en pratique, le potentiel de fonctionnement en décharge est toujours inférieur à la valeur U_{OC} : en effet, il existe des phénomènes de chute ohmique dans les matériaux conducteurs (ionique et électronique) et de surtensions aux électrodes. L'expression de la tension de fonctionnement devient alors :

$$U_d = U_{OC} + \eta$$

$$\eta = (\eta_{s,anode} + \eta_{c,anode}) - (\eta_{s,cathode} + \eta_{c,cathode}) + \Delta\Phi_{ohm}$$

Avec η_s les surtensions de surface (du fait de la cinétique de transfert de charge aux interfaces électrode/électrolyte), η_c les surtensions de concentration (induites par l'existence de gradients de concentration de lithium à travers les électrodes) et $\Delta\Phi_{ohm}$ la chute ohmique qui dépend notamment de la résistance ionique de l'électrolyte [1].

L'historique d'utilisation du dispositif peut avoir un impact sur sa tension à vide. On parle alors de phénomène d'hystérésis ou d'effet mémoire mais celui-ci est négligeable pour les batteries Li-ion [22].

1.3.2 Capacité

La capacité de stockage Q [1] est définie comme la quantité de charge qu'il est possible d'obtenir lors d'une décharge complète à courant constant. Elle représente, exprimée en mAh, la charge électrique totale délivrée par la batterie :

$$Q = \int_0^t i(t).dt$$

Avec $i(t)$ le courant délivré par l'accumulateur (mA) et t la durée de passage du courant (h).

Il est possible d'estimer la capacité théorique à partir du nombre de moles d'électrons échangés par unité formulaire (généralement assimilée au nombre d'ions Li^+ insérés) grâce à la relation de Faraday :

$$Q(\text{mAh}) = \frac{m \cdot F \cdot \Delta x}{3,6 \cdot M}$$

Avec m la masse du matériau actif (g), F le nombre de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$), Δx le nombre d'électrons insérés par mole de matériau et M la masse molaire du matériau actif (g.mol^{-1}).

Afin d'effectuer des comparaisons, la capacité est souvent rapportée à la masse et au volume des matériaux utilisés, on parle alors respectivement de capacité massique ou spécifique (mAh.g^{-1}) et volumique (mAh.L^{-1}).

Lors d'un cyclage galvanostatique, la densité de courant est conventionnellement exprimée en régime C/n. Cette nomenclature permet de normaliser le courant par rapport à la capacité de la batterie, elle désigne une mesure du temps nécessaire pour fournir la capacité théorique de la batterie. C/n signifie donc que le maximum de la capacité est obtenu au cours d'une décharge ou d'une charge de n heures. Une autre définition de la notation C/n existe aussi et correspond au temps de charge et/ou de décharge de la batterie : C/n signifie alors que la batterie sera complètement chargée ou déchargée en n heures. A noter que la capacité dépend également de la température et de l'état de charge de l'accumulateur.

1.3.3 Efficacité coulombique

L'efficacité coulombique (%) est le rapport de la capacité de décharge sur la capacité de charge et doit être aussi proche que possible de 100% pour qu'une batterie Li-ion soit utilisée pour des applications commerciales.

$$Eff = \frac{Q_{dech}}{Q_{ch}}$$

1.3.4 Energie

De manière générale, l'énergie E correspond à la quantité d'énergie stockée par l'accumulateur qui peut ensuite être délivrée au cours de la décharge. Ainsi, il est possible de déterminer l'autonomie du système. L'énergie stockée exprimé en Wh, est définie par la relation suivante :

$$E = \int_0^t U \cdot I \cdot dt = Q \cdot U$$

Avec U le potentiel de l'accumulateur (V), I le courant (A) et Q la capacité (Ah).

Lorsque l'énergie est rapportée à la masse ou au volume des matériaux actifs, on parle alors, comme pour la capacité, d'énergie spécifique (Wh.Kg⁻¹) ou volumique (Wh.L⁻¹).

1.3.5 Puissance

La puissance P correspond à l'aptitude d'un accumulateur à fournir de l'énergie, elle est liée à la cinétique des réactions d'oxydo-réduction ayant lieu au sein de l'accumulateur. Elle est définie, exprimée en W, comme étant l'énergie délivrée par unité de temps :

$$P = U(t) \cdot I(t)$$

Avec U le potentiel de l'accumulateur (V) et I le courant (A).

Elle dépend de la conductivité électronique des matériaux d'électrodes intégrés à la batterie et de la mobilité des ions Li⁺ à travers les électrodes et l'électrolyte. Tout comme pour la capacité et l'énergie, la puissance est généralement rapportée à la masse (W.Kg⁻¹) ou au volume (W.L⁻¹) des matériaux actifs.

1.3.6 Cyclabilité

A l'instar de l'efficacité coulombique, la cyclabilité caractérise la durée de vie de l'accumulateur et reflète la réversibilité des processus redox au sein de la batterie. Elle correspond au nombre de cycles de décharge-charge qui peut être effectué avant que la limite inférieure de la capacité ne soit atteinte (généralement définie par 80 % de la capacité initiale).

La durée de vie d'un accumulateur électrochimique peut être influencée par plusieurs paramètres, à savoir les matériaux d'électrodes et leur éventuel changement volumique lors de l'insertion/extraction du lithium, l'électrolyte et les éventuelles impuretés qu'il peut contenir (H₂O, HF...), la profondeur de décharge par cycle, le régime du cyclage, la température de fonctionnement ou de stockage, etc.

Les performances moyennes des batteries en termes de puissance et d'énergie délivrées sont intermédiaires entre celles des condensateurs et celles des piles à combustibles comme illustrées par la figure 1-4. Ainsi, les batteries peuvent délivrer une puissance (jusqu'à 150 Wh.Kg⁻¹) et une densité

d'énergie ($0,1 \text{ Wh.Kg}^{-1}$) intermédiaires. Elles sont en fait des systèmes moins performants en termes de densité de puissance que les (super)condensateurs dont la charge est quasi instantanée, mais meilleurs que les piles à combustibles.

A noter que, dans le cadre de la propulsion des véhicules automobiles, les modèles d'accumulateurs les plus performants (les batteries Lithium-ion) ne confèrent pas aux véhicules électriques des autonomies et une fiabilité aussi importantes que celles des véhicules à essence (d'où l'importance de notre étude pour leur optimisation). On rappelle que plus un système sera capable de délivrer de fortes puissances, plus l'accélération du véhicule équipé du système sera élevée ; de même plus l'énergie spécifique délivrée par la batterie est forte, plus son autonomie sera importante.

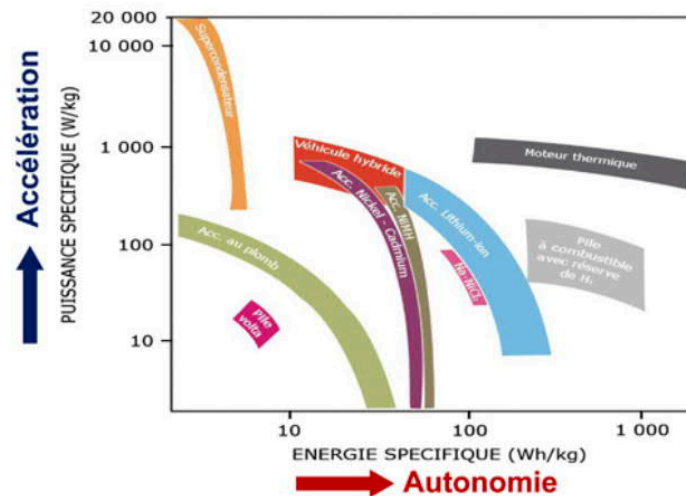


Figure 1-4 : Diagramme de Ragone de différents dispositifs de stockage

Les ordres de grandeur des principales caractéristiques des batteries lithium ion sont résumés dans le tableau 1-1 [1, 3, 6, 20].

Tableau 1-1 : Caractéristiques générales des principales batteries Li-ion commerciales.

Caractéristiques	Ordre de grandeurs
Temps de décharge	1-10h
Temps de charge	1-4h
Nombre de cycle	500-1000
Densité d'énergie	150 Wh.kg^{-1}
Densité de puissance	$600-1000 \text{ W.kg}^{-1}$
Fenêtre de potentiel	3,0-4,1V
Gamme de température	$-20^{\circ}\text{C}/60^{\circ}\text{C}$

Tout passage de courant dans l'accumulateur est accompagné d'une chute de tension liée aux résistances de l'électrolyte, de l'électrode, des éléments de connexion et des différentes interfaces. Ces résistances sont la cause principale des pertes par effet Joule dans l'accumulateur et de la baisse de ses

performances. Tous les constituants d'un accumulateur sont donc autant de paramètres à optimiser pour diminuer les limitations (vieillessement, échauffement, résistances...) du dispositif de stockage.

1.4 Eléments constitutifs d'un accumulateur Li-ion

Un accumulateur Lithium-ion est composé de deux électrodes (positives et négatives) imbibées d'électrolyte séparées par une membrane polymère, céramique, ou hybride.

1.4.1 Les électrodes

Les électrodes composites (fig. 1-5) sont fabriquées à partir de micro-poudres de matériaux actifs mélangées sous forme d'encre avec des additifs tels qu'un noir de carbone et un liant polymérique. L'encre est ensuite enduite sur un fin feuillet métallique (en aluminium ou en cuivre) appelé collecteur de courant. En général, les additifs sont ajoutés avec un pourcentage en masse variable compris entre 2 et 20% [13].

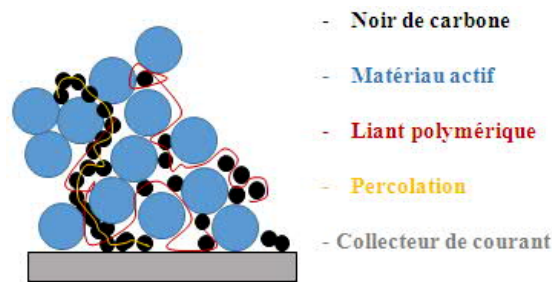


Figure 1-5 : Schéma d'une électrode composite

Les matériaux d'électrode ont donc une structure complexe hiérarchisée du fait de la présence de différentes particules et agrégats de tailles différentes.

1.4.1.1 Les matériaux actifs

Les matériaux actifs (réservoir d'ions Li^+ ou hôte pouvant les accueillir) sont directement responsables des performances et des caractéristiques de l'accumulateur qu'ils constituent. La taille des agrégats de matériaux actifs dans l'électrode varie de la dizaine de nanomètres à quelques micromètres.

Les matériaux actifs de cathodes doivent avoir un haut potentiel d'intercalation du lithium tandis que les matériaux actifs d'anodes doivent avoir un potentiel d'intercalation le plus bas possible afin d'augmenter au maximum la tension du système et ainsi l'énergie qu'il pourra libérer [25]. Ceci implique que les métaux de transitions doivent avoir de hauts degrés d'oxydation dans la cathode et de bas degrés d'oxydation dans l'anode.

1.4.1.2 Les percolants électroniques

Le noir de carbone (nanométrique) est le matériau percolant privilégié composant les électrodes d'accumulateur Li-ion : sa haute conductivité électronique, de l'ordre de 10^3 S/m, permet d'augmenter la plus faible conductivité électronique des oxydes de l'ordre de 10^{-6} S/m (les réactions de transport électronique et d'oxydo-réduction dans le matériau sont facilitées [26]). De plus, il améliore l'adsorption de l'électrolyte par l'électrode et ainsi l'accessibilité des particules du matériau actif par les ions Li^+ . A noter que certains graphites peuvent être employés en tant que percolants électroniques.

1.4.1.3 Le liant

Le liant polymérique, généralement le polyfluorure de vinylidène (PVdF) ou la carboxyméthylcellulose (CMC), assure la cohésion de l'ensemble de l'électrode composite, mais aussi fournit la résistance mécanique nécessaire pour maintenir l'expansion volumique de l'électrode lors de l'insertion des ions lithium dans sa structure. Un changement de volume important pendant la décharge/charge peut conduire à la pulvérisation de l'électrode [27]. Les liants doivent avoir une stabilité anodique et cathodique élevée du fait de contact intime existant avec les électrodes : la présence de PVdF peut fortement affecter le comportement de l'électrode, en particulier parce qu'il peut être soumis à une réaction électrochimique et être réduit par le lithium [28].

Nota bene : Le liant ne participe pas à la conduction électronique, et de façon tout à fait négligeable à la surface spécifique, c'est donc une masse morte dans la mesure où elle ne contribue pas (ou peu) à générer des charges.

1.4.1.4 Le collecteur

Le collecteur de courant doit être stable dans la fenêtre de potentiel de fonctionnement de l'électrode en contact, c'est-à-dire qu'il ne doit pas être sujet à la corrosion. Dans le cas d'une électrode négative en graphite, le carbone est déposé sur collecteur de courant en cuivre. En ce qui concerne la plupart des électrodes positives et certaines négatives comme celles composées de LTO fonctionnant à plus hauts potentiels que le graphite, le collecteur de courant est en aluminium. Il se présente souvent sous la forme d'une feuille (d'une épaisseur de 20 μm dans notre étude). Chen *et al.* ont montré que l'utilisation d'une coupelle de pile bouton à base d'aluminium plutôt que d'acier inox à la cathode améliore la stabilité en cyclage des cellules $\text{LiCr}_{0.05}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$, grâce à la formation d'une couche de passivation dense et protectrice de l'aluminium [29] dans l'électrolyte EC/EMC (3:7) LiPF_6 (1 M).

1.4.2 Le séparateur

La présence d'un séparateur est indispensable dans le cas d'un accumulateur constitué d'électrolyte liquide pour empêcher tout contact électrique entre les deux électrodes et ainsi éviter les risques de court-circuit. Il doit en revanche être perméable à l'électrolyte ; il peut être constitué de laine de verre

ou d'un simple polymère comme c'est le plus souvent le cas en industrie (les séparateurs en polypropylène (PP) ou polyéthylène (PE) ayant la meilleure stabilité électrochimique [29]) et comme ce sera le cas durant toute notre étude, pour laquelle une membrane polypropylène a été utilisée.

1.4.3 L'électrolyte

Dans les batteries, l'électrolyte est un élément fondamental au bon fonctionnement et aux performances de celles-ci. Il assure la conductivité ionique et le transport des ions Li^+ (dont il est le réservoir) d'une électrode à l'autre (il a le plus souvent une conductivité électronique très faible de l'ordre de 10^{-10} S/cm).

Le choix d'un électrolyte adéquat s'avère complexe car il doit répondre à de nombreux critères :

- Avoir une conductivité ionique élevée ($\sigma_{\text{Li}} > 10^{-4}$ S.cm⁻¹) et une conductivité électronique faible ($\sigma_e < 10^{-10}$ S.cm⁻¹) ;
- Etre stable thermiquement et former une couche de passivation à la surface des électrodes ;
- Etre compatible avec les composants de l'accumulateur (électrodes, séparateurs et collecteurs). Il doit avoir une grande fenêtre de potentiel électrochimique définie par l'intervalle d'énergie entre la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, plus basse orbitale moléculaire non occupée) et la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, plus haute orbitale moléculaire occupée) : le potentiel redox des deux matériaux d'électrode doit s'y situer pour éviter la dégradation oxydante ou réductrice de l'électrolyte, c'est-à-dire : $V_{oc} = E^+ - E^- \leq E_g$ comme illustré sur la figure 1-6. Si le potentiel électrochimique de l'électrode négative est supérieur à la LUMO de l'électrolyte, alors celui-ci sera réduit spontanément (ce qui correspond à un transfert d'électrons depuis l'électrode vers la LUMO) ; de manière analogue, si le potentiel électrochimique de l'électrode positive est inférieur à la HOMO de l'électrolyte, celui-ci sera oxydé spontanément (ce qui correspond à un transfert d'électrons depuis la HOMO vers l'électrode). Ainsi, les électrolytes aqueux sont exclus en faveur des électrolytes organiques [25, 30].

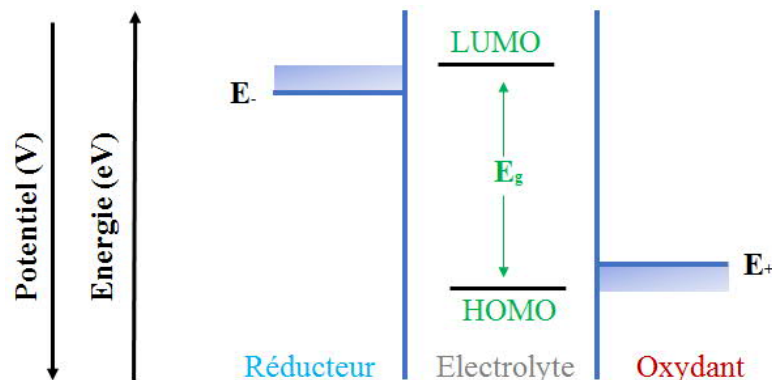


Figure 1-6 : Diagramme d'énergie des potentiels électrochimiques de l'électrode négative (E^-), de l'électrode positive (E^+) ainsi que de la HOMO et de la LUMO de l'électrolyte dans une configuration idéale (inspiré du schéma de Goodenough *et al.* [25])

La fenêtre de stabilité de la plupart des électrolytes organiques a été estimée par calcul entre 1,0 V-5,5 V (vs Li^+/Li), bien que des études expérimentales aient mis en évidence l'oxydation de solvants dès 4,5 V (vs Li^+/Li) [31]. La réduction des solvants classiques se produit juste au-dessous de 1 V (vs Li^+/Li^0) à la surface de l'électrode négative conduisant à la formation d'une couche de passivation, appelée SEI (Electrolyte Interphase Solide) [32]. Le concept de SEI fera l'objet d'une description plus détaillée dans le paragraphe 1.7.1.1. L'interface électrolyte/électrode est alors constituée de différents produits de décomposition de l'électrolyte. Une fois qu'elle recouvre la surface de l'électrode, la SEI empêche une décomposition supplémentaire de l'électrolyte par une augmentation de sa fenêtre électrochimique (fonction de l'électrolyte, ce qui conduit à la stabilisation cinétique du système). La stabilité de cette couche influence fortement la sécurité et la cyclabilité de la batterie (son vieillissement), et sa nature dépendra de l'électrolyte mais également des électrodes employées. Aussi la description de cette couche de surface qui est au cœur de ce travail de thèse fera l'objet d'une partie complète à la fin de ce chapitre.

1.5 Matériaux actifs d'électrodes

Les matériaux actifs d'électrode recherchés et développés pour les batteries Li-ion sont ceux qui concilient au mieux les propriétés suivantes : une bonne capacité d'intercalation des ions Li^+ , un potentiel de travail élevé (potentiel d'extraction/insertion des ions Li^+) qui détermine la f.e.m du système et son énergie, une surface spécifique élevée pour une insertion efficace et réversible des ions Li^+ (fig. 1-7), une bonne conductivité ionique, une bonne conductivité électronique et une grande stabilité (bonnes tenues mécanique). Une bonne tenue en température et une solubilité négligeable dans l'électrolyte sont aussi souhaitées.

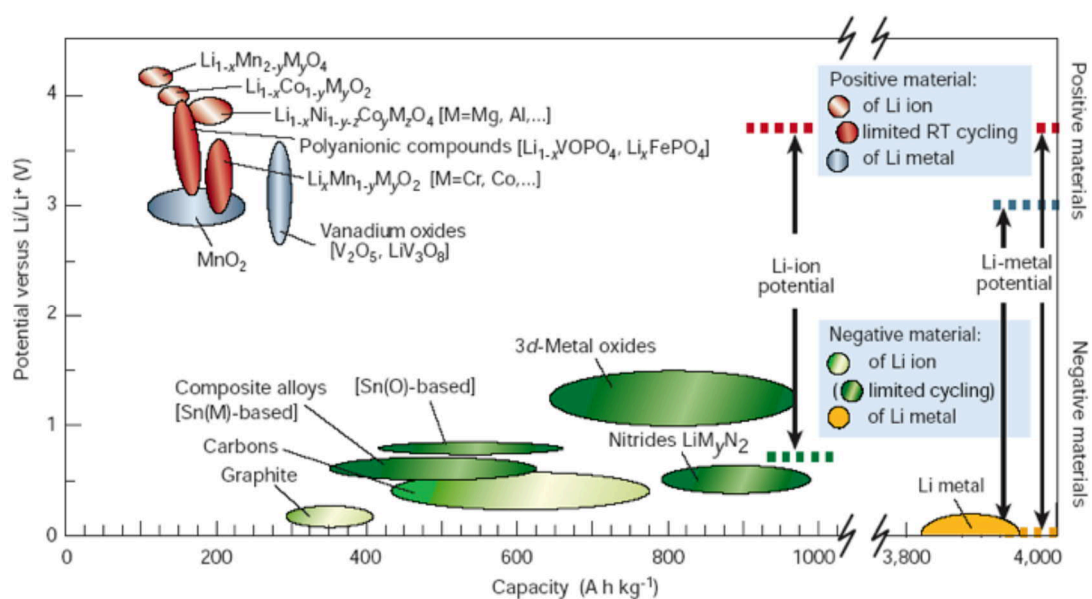


Figure 1-7 : Potentiel en fonction de la capacité pour des matériaux d'électrode [13]

Les propriétés structurales et les mécanismes de diffusion du lithium dans les principaux matériaux de batterie et en particulier ceux étudiés au cours de ces travaux de thèse (les 3 cathodes $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 et l'anode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) sont exposés ci-dessous, ainsi que le comportement électrochimique des électrodes cyclées.

1.5.1 Matériaux d'électrode positive

Les accumulateurs Li-ion les plus couramment utilisés jusqu'au début des années 2000 étaient constitués de matériaux cathodiques d'insertion au lithium composés essentiellement d'oxydes de cobalt (LiCoO_2 , LCO) : coûteux et toxiques [33] mais présentant de hautes performances.

En effet, ce composé de référence a d'abord été privilégié grâce à sa synthèse aisée, sa bonne durée de vie [34] et sa capacité théorique très élevée (près de 270 mAh.g^{-1}). Cependant, la structure du composé, chimiquement instable lorsque plus de la moitié des ions lithium est désintercalée [35], ne confère au matériau qu'une capacité effective de 140 mAh.g^{-1} . La dégradation de ce matériau au cours du cyclage provient de plusieurs phénomènes comme la dissolution des ions cobalt dans l'électrolyte [36] ou la fissuration des particules de matière active qui incombe à la variation importante du paramètre de maille [37]. Afin d'augmenter sa capacité massique en préservant la structure de déformations trop importantes, il est possible d'enrober la surface du LCO par différents *coatings* de matériaux nanostructurés. Néanmoins, les ressources limitées, le coût élevé, la toxicité non négligeable du Co et la nécessité de gains en termes d'énergie et de puissance mais surtout de sûreté (les oxydes de cobalt s'échauffent fortement) ont incité les chercheurs à étudier d'autres matériaux pour électrodes positives.

Les matériaux d'électrodes figurant comme des alternatives crédibles (depuis le début des années 2000) aux oxydes de cobalt présentent principalement un des types de structure cristallographique suivants :

- Lamellaires (les plus utilisés) de type LiMO_2 tels que $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ (NMC), $\text{LiNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_x\text{Al}_{1-2x}\text{O}_2$ (NCA) [3],
- Spinelles : c'est le cas du LiMn_2O_4 (LMO) offrant une diffusion 3D (rapide) des ions lithium [17],
- Olivine polyanionique comme le phosphate de fer LiFePO_4 [38] et les composés de type triplite LiFeSO_4F [39].

Ces trois structures se distinguent majoritairement par les directions des chemins de diffusion du lithium. La figure 1-8 montre une représentation schématique de cette diffusion du lithium, qui peut s'effectuer dans deux directions pour les composés lamellaires (a), dans trois directions pour les matériaux à structure spinelle (b) ou dans une seule direction de l'espace dans le cas de la structure olivine (c) [40, 41].

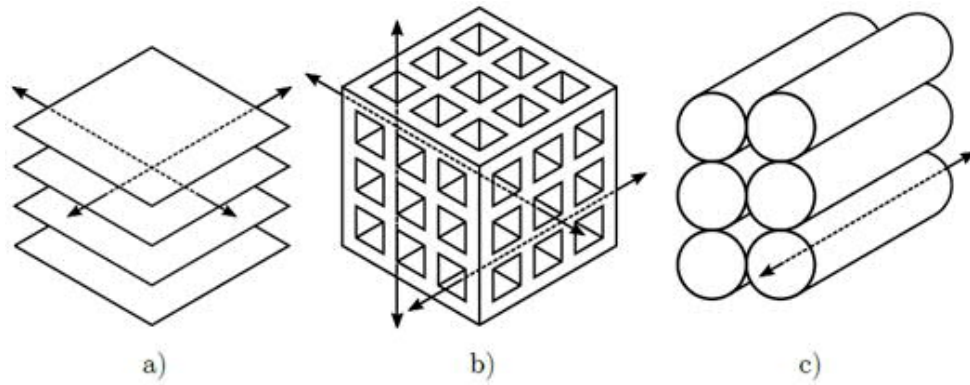


Figure 1-8 : Schéma des différents chemins de diffusion possibles pour le lithium a) en 2D (matériau de type lamellaire), b) en 3D (matériau de type spinelle) et c) en 1D (matériau de structure olivine), au sein des matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion [41]

Nota bene : Cette liste de matériaux d'électrode n'est pas exhaustive : les technologies lithium-ion sont très nombreuses du fait de la possibilité de faire varier les proportions des métaux de transition et/ou les taux de lithiation des matériaux déjà élaborés. En laboratoire, des matériaux d'intercalation à base d'oxydes de lanthanides (à structure pérovskite par exemple comme $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ [42]) ont été étudiés mais en raison de leur coût et de leur toxicité trop élevés, ceux-ci n'ont jamais été produits en grande quantité.

1.5.1.1 Composés à structures lamellaires Li (Ni, Mn, Co) O₂

Pour éviter les effets néfastes du cobalt, de nouveaux composés isostructuraux à LiCoO_2 ont été élaborés comme LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (ou NCA) et notamment $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (ou NMC, le plus courant aujourd'hui qui fera l'objet de notre étude) avec des capacités spécifiques plus élevées, des stabilités structurelles, chimiques et thermiques également améliorées. Les petites quantités de Co dans ces composés réduisent les coûts et améliorent la structure des matériaux par rapport au composé parent (LCO).

1.5.1.1.1 Structure lamellaire [43]

Les oxydes de métaux de transition de formule générale LiMO_2 cristallisent dans une structure rhomboédrique lamellaire de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$.

Un réseau d'oxygène cubique face centrée (CFC) lie étroitement entre eux les ions de lithium et de métal de transition qui occupent des sites octaédriques en couches alternées. Les octaèdres MO_6 sont arrangés de sorte qu'ils autorisent une interaction Métal-Métal directe qui confère au matériau une bonne conductivité électronique (10^{-5} S/cm).

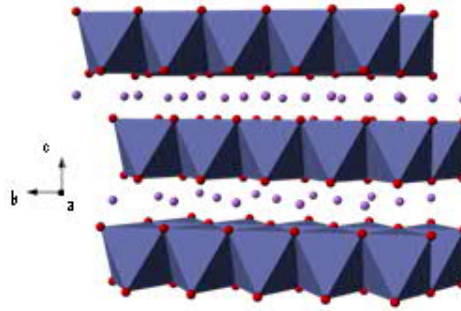


Figure 1-9 : Structure cristalline de LiMO_2 (● Li ● Oxygène)

Dans $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, les métaux de transition se trouvent dans les états d'oxydation Ni(+II), Mn(+IV) et Co (+III) lorsque le matériau est totalement lithié. Il existe un échange entre les ions Ni^{2+} et les ions Li^+ de l'espace inter-feuillets s'expliquant par leurs rayons ioniques similaires qui crée un léger désordre conduisant à une perte de capacité mais a une bonne stabilité thermique. Chaque maille élémentaire est composée de trois feuillets de MO_2 liés entre eux par des liaisons covalentes qui assurent une (dé)lithiation bidimensionnelle rapide des ions Li^+ .

1.5.1.1.2 Mécanisme d'insertion/désinsertion des cations Li^+

Le fonctionnement du matériau met en jeu les activités électrochimiques du couple $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ avec un transfert de 2 électrons à 3,9 V au début de la désinsertion (en charge) puis du couple $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ à la fin de la délithiation à 4,6 V [44, 45]. Le manganèse, qui permet de stabiliser la structure au cours du cyclage, n'est pas électrochimiquement actif [46]. Lors de la désintercalation du lithium de la structure, le Nickel est oxydé et son rayon ionique décroît, entraînant ainsi la diminution du paramètre de maille a alors que le paramètre de maille c augmente du fait de l'augmentation des répulsions électrostatiques. Bien qu'aucun changement de structure ne soit observé pour $x < 1$ dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [45, 47], le coefficient de diffusion du lithium diminue progressivement.

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ est la composition la plus souvent employée et présente une capacité élevée de 150 mAh.g^{-1} pour un fonctionnement entre 2,5 V et 4,0 V (fig. 1-10) qui est due à la meilleure stabilité du couple redox du nickel par rapport à celui du Cobalt. Il est possible d'atteindre une capacité de 200 mAh.g^{-1} en élargissant la fenêtre de potentiel de fonctionnement de l'accumulateur à 4,6 V aux dépens de bonnes performances en cyclage [45, 47].

Malgré l'absence de craquelure sur les particules de matériaux actifs, la structure du matériau se déforme en surface au cours du cyclage menant à la formation d'une phase pauvre en oxygène de type « Rock-Salt » (NaCl) qui peut bloquer la diffusion du lithium et contribue à l'augmentation d'impédance des cellules. Enfin, rappelons qu'à hauts potentiels, l'électrolyte est susceptible de s'oxyder et d'entraîner la perte de performance constatée [45].

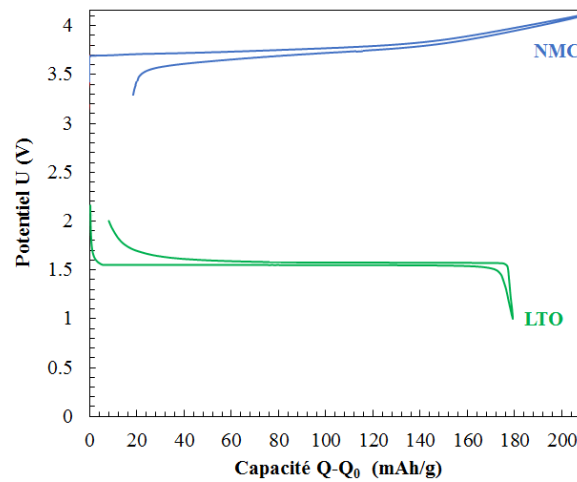


Figure 1-10 : Courbes d'une charge galvanostatique de NMC (bleu) et de LTO (rouge) face lithium entre 2,5 et 4,2 V et entre 1,0 et 2,4 V vs Li^+/Li^0 .

Le recours à un *coating* de ces particules par une couche d'oxydes protecteur (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2) peut réduire la décomposition de l'électrolyte et améliorer la stabilité structurale en diminuant le stress mécanique associé à la déformation volumique. Il est aussi envisageable de varier la composition du matériau (en modulant les proportions de Ni-Co-Mn) [48, 49] :

- Enrichir en nickel afin d'augmenter la capacité initiale du matériau, ce qui fait perdre une partie de l'efficacité coulombique de celui-ci du fait de l'accentuation d'une distorsion Jahn-Teller des ions Ni^{2+} qui peuvent occuper des sites destinés au lithium ;
- Enrichir en manganèse, ce qui confère au matériau une excellente stabilité thermique au détriment d'une importante capacité (il est d'ailleurs possible de l'utiliser comme revêtement de NMC riche en nickel afin de le stabiliser) ;
- Enrichir en cobalt pour améliorer la cyclabilité (meilleure rétention de capacité) en négligeant le coût du métal ;
- Enrichir en lithium, c'est à dire sur-lithier le matériau pour augmenter la capacité et l'énergie du système aux dépens d'une bonne stabilité du matériau à l'état délithié. En effet, la sur-lithiation entraîne la diminution de la teneur en ions nickel dans l'espace interfeuillet responsable de la stabilité du matériau d'une part ; et l'augmentation du taux de métaux de transition à degrés d'oxydation plus élevés, instables, d'autre part.

Le composé de NMC riche en Ni, de composition $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ (NMC-622) qui peut fournir des capacités soutenues de 185 mAh/g est certainement le matériau le plus prometteur en termes de performances et de sécurité (notamment pour une application en véhicule électrique) et fera donc l'objet d'une partie de ces travaux de thèse.

1.5.1.2 Composé à structure spinelle LiMn_2O_4

Le spinelle LiMn_2O_4 dans lequel les ions Li^+ se déplacent dans les trois dimensions, a principalement été envisagé comme une alternative au matériau d'électrode positive LiCoO_2 pour sa capacité électrochimique importante (154 mAh.g^{-1} : comparable à celle de LiCoO_2), son faible coût et sa toxicité minimale tout en s'affranchissant, cette fois, totalement de la présence de cobalt.

1.5.1.2.1 Structure spinelle

LiMn_2O_4 cristallise dans une structure cubique du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ dont le paramètre de maille est $8,24 \text{ \AA}$ [50]. Cette dernière est présentée figure 1-11. Les ions oxygène occupent les sites 32e pour constituer un empilement CFC de formule M_3O_4 avec ($M = 1\text{Li}, 2\text{Mn}$) tandis que les atomes de lithium et de manganèse occupent respectivement les sites tétraédriques 8a et octaédriques 16d. Deux groupes de 16 positions équivalentes pour les sites octaédriques (16c, 16d) et huit groupes de 8 positions équivalentes pour les sites tétraédriques 8a sont définis rendant possibles toutes les compositions entre $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$ et $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$. Les ions Li^+ sont susceptibles d'occuper les deux types de sites [50] alors que les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} occupent exclusivement les sites octaédriques. Enfin, les octaèdres MnO_6 , liés par une liaison métallique Mn-Mn, confèrent au matériau une bonne conductivité électronique (10^{-4} S/cm). Ce composé (LiMn_2O_4) a l'avantage d'être parfaitement stable à l'air dans le temps.

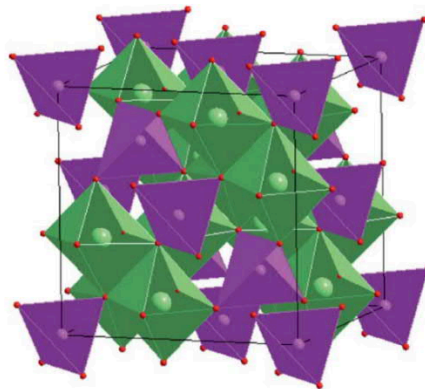


Figure 1-11 : Maille d'une structure spinelle stœchiométrique LiMn_2O_4 [51]

1.5.1.2.2 Mécanisme d'insertion/désinsertion des cations Li^+

Hunter *et al.* [52] furent les premiers à constater que le matériau $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ peut être chimiquement délithié menant à une autre phase d'oxyde de manganèse de type $\lambda\text{-MnO}_2$. L'aptitude de ce matériau à insérer/désinsérer le lithium a ensuite été confirmée par de nombreuses études électrochimiques, principalement menées par Thackeray *et al.* [17]. De la structure spinelle $\lambda\text{-MnO}_2$, l'insertion du lithium se réalise en deux étapes : pour $0 \leq x \leq 1$, les sites tétraédriques 8a sont progressivement remplis pour former le spinelle $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$ de même structure ; pour $1 \leq x \leq 2$, les sites tétraédriques 8a étant saturés, les cations s'insèrent dans le réseau de sites octaédriques 16c du spinelle pour finalement former un composé de structure quadratique $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Lors d'un cyclage galvanostatique, l'équilibre

$\lambda\text{MnO}_2 \rightarrow \text{LiMn}_2\text{O}_4$ se traduit par un plateau électrochimique à environ 4 V tandis que la transition de phase se traduit par un second plateau électrochimique à plus bas potentiel (2,8 V) (fig.1-12Figure).

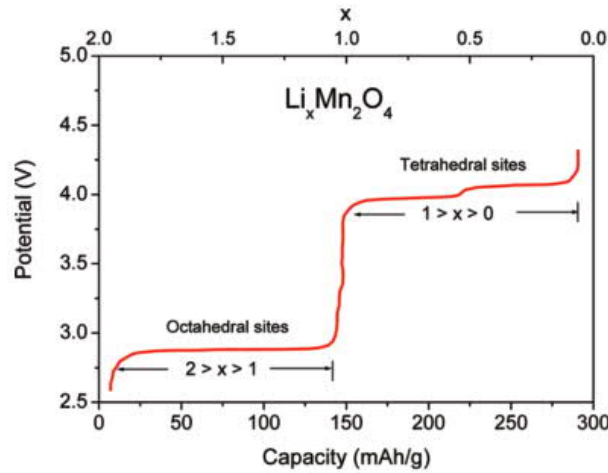
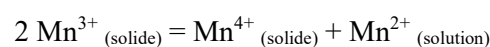


Figure 1-12 : Courbe d'une charge galvanostatique de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ face lithium entre 2,5 et 4,2 V vs Li^+/Li [13]

Nota bene : l'intérêt porté au plateau de 2,8 V est nettement moindre ce qui peut être expliqué par son bas potentiel accentuant de nombreux phénomènes indésirables (effet Jahn-Teller, expansion volumique, dissolution des ions Mn^{2+} dans l'électrolyte liquide) [53]. En effet, lors de la lithiation, l'augmentation de la concentration des ions Mn^{3+} et donc la diminution du degré d'oxydation moyen du manganèse, de configuration électronique de valence $3d^4 4s^2$ est à l'origine d'une distorsion de type Jahn-Teller. Ce phénomène, responsable d'un changement structural (passant de cubique à quadratique), survient au niveau du plateau à 2,8 V et s'accompagne d'une expansion volumique du matériau [54]. Les changements répétés de structure et donc la variation de volume de l'électrode, au cours des cycles, exercent des contraintes mécaniques sur les particules amenant au broyage électrochimique du matériau. Ces dernières ont alors tendance à se désolidariser du collecteur de courant, ce qui entraîne une perte de matériau actif et ainsi de capacité.

L'extraction du lithium du spinelle LiMn_2O_4 procure une capacité théorique de 148 mAh.g^{-1} (110 mAh.g^{-1} en réalité) [54] et présente de bonnes performances à forts courants [55, 56, 57]. Néanmoins le LMO ne présente pas une bonne cyclabilité : il est sujet à une baisse de capacité rapide notamment à hautes températures (supérieures à 50°C) [58, 59, 60, 61]. Cette perte de capacité peut être expliquée par la dissolution du manganèse résultant d'une réaction de dismutation des ions Mn^{3+} en surface des particules du matériau LiMn_2O_4 via l'action des protons provenant de traces d'eau dans l'électrolyte :



Les ions Mn^{4+} , étant insolubles dans l'électrolyte, restent dans le matériau tandis que les ions Mn^{2+} sont, quant à eux dissous, engendrant une perte de matériau actif [62]. De plus, cette réaction de

dismutation est responsable d'un changement de la nature chimique de la SEI formée à l'électrode négative du fait de la migration dans l'électrolyte des ions Mn^{2+} dissous ; en résulte une augmentation d'impédance et une chute de capacité [63]. Par ailleurs, un début d'effet Jahn-Teller (responsable de la distorsion de la maille) à l'état lithié (c'est-à-dire lorsque l'accumulateur est déchargé) entraînant une importante variation volumique peut également dégrader mécaniquement le matériau comme expliqué ci-dessus. Enfin, la perte de capacité peut également provenir de l'oxydation de l'électrolyte à haut potentiel [61, 64].

La substitution d'une partie du manganèse par un autre métal de transition permet de limiter la dissolution du manganèse et l'effet Jahn-Teller [65]. De nombreuses études ont été menées dans cette perspective, en vue d'une utilisation du matériau à haut potentiel (4 V). Plusieurs cations dopants ont été testés pour former des matériaux de type $LiM_yMn_{2-y}O_4$ ($M = Ti, Cr, Co, \text{ and } Ni$ [66]). Bien que les structures spinelles dopées délivrent des capacités initiales inférieures, la rétention de la capacité ainsi que la cyclabilité des électrodes substituées $LiM_yMn_{2-y}O_4$ sont nettement meilleures que dans le cas du spinelle non dopé $LiMn_2O_4$. Ainsi, le matériau $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_2$ (LNMO) par exemple procure une capacité théorique de 147 mAh.g^{-1} [67]. Dans ce composé, l'atome de manganèse n'est présent qu'à l'état d'oxydation Mn (+IV) : il est donc électrochimiquement inactif c'est-à-dire plus stable. Des modifications de ce type d'électrode par le dépôt de couches de surface inhibant les réactions parasites ont aussi été envisagées tels que des dépôts d'oxydes ZnO [68].

Le LMO demeure tout de même intéressant car il est bon marché, ne présente pas de risques environnementaux et est compatible avec de forts courants de par ses conductivités électronique et ionique élevées. Au court de ce travail, c'est ce dernier matériau qui a été choisi pour être étudié, les résultats pouvant être transposable à un homologue dopé.

1.5.1.3 Composé polyanionique à structure olivine LFP

La structuration des batteries NMC ne permettant pas de réduire suffisamment les risques et les coûts de fabrication des batteries, un autre type de matériau avec une structuration différente a été envisagé exempt des métaux onéreux comme le cobalt ou le manganèse. C'est le phosphate de fer lithié qui a été introduit par Padhi et Goodenough en 1997 [69] lorsqu'ils ont découvert ses propriétés d'intercalation et de désintercalation d'ions lithium. Ce matériau appartient à la famille des conducteurs ioniques NASICON (10^{-3} S/cm) du fait d'une diffusion des ions selon une direction.

1.5.1.3.1 Structure olivine

La phospho-olivine $LiFePO_4$ cristallise dans une structure orthorhombique ($a=10,3377 \text{ \AA}$, $b=6,0112 \text{ \AA}$, $c=4,6950 \text{ \AA}$) et se compose d'un réseau d'octaèdres de FeO_6 et tétraèdres PO_4 liés par les sommets et les arêtes permettant aux ions lithium de diffuser entre les couches d'octaèdres sur une

dimension (fig. 1-13) où les ions lithium occupent les sites octaédriques. (Ce composé polyanionique permet aux ions Li^+ de traverser un groupe de particules de LiFePO_4 de $15 \mu\text{m}$ en 1min.)

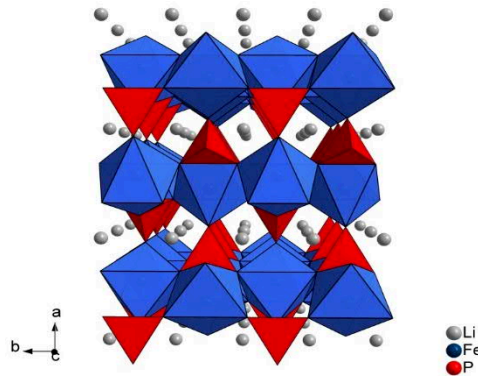


Figure 1-13 : Structure cristallographique du LFP [24]

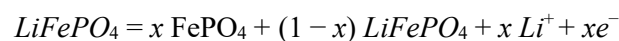
Les octaèdres sont connectés entre eux par les coins, les distances Fe-Fe sont importantes ($> 4 \text{ \AA}$) et rendent la structure isolante électroniquement. La faible conductivité électronique (10^{-10} S/cm à température ambiante) est la raison pour laquelle la délithiation du LiFePO_4 n'est pas réellement un processus diffusif homogène. Le processus est décrit par la réaction d'échange suivante :



Les canaux (axe c) dans lesquels se trouvent les ions lithium sont vidés de proche en proche lors de la charge de l'accumulateur.

1.5.1.3.2 Mécanisme d'insertion/désinsertion des cations Li^+

L'échange de lithium conduit à la formation de deux phases stables où l'une est lithiée (LiFePO_4) et l'autre non (FePO_4) [38, 69, 70] :



La présence continue des deux phases conduit à un profil de tension avec un plateau autour de $3,4 \text{ V}$ (fig. 1-14). Ce mécanisme biphasé n'est pas optimal puisque seuls les grains de surface sont réellement exploités, ce qui conduit à une faible densité de courant. Les transformations de phases (selon la valeur de x) dépendent de la température et de la taille des particules.

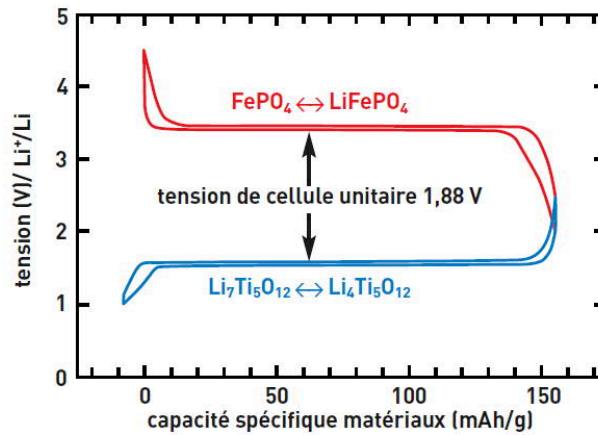


Figure 1-14 : Courbe d'une charge galvanostatique de LFP face au LTO entre 2,5 et 4,2 V vs Li^+/Li^0

Différents mécanismes diphasiques ont été proposés parmi lesquels un mécanisme cœur-coquille (suggéré par Padhi et Goodenough [69]) qui a été contesté par Richardson *et al.* [71] en affirmant la coexistence de domaines de deux phases dans une même particule, dont la proportion varie, puis contredit une seconde fois par l'équipe de Delmas [72] qui a exposé un modèle dit « domino-cascade ». Ce dernier affirme que ce sont la forte concentration d'ions et de lacunes de lithium aux interfaces et les distorsions du matériau provenant de la différence de volume entre les phases (LiFePO_4 et FePO_4) qui conduisent à une intercalation des ions très rapide au niveau de l'interface [73]. Les mécanismes ont été établis suite à des travaux sur des morphologies, des tailles de particules et des synthèses différentes ce qui pourrait tout à fait expliquer l'élaboration de mécanismes différents.

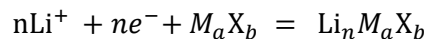
L'énergie spécifique des accumulateurs intégrant une électrode positive composée de LFP est plus faible que celle des accumulateurs utilisant des oxydes lamellaires en raison d'un potentiel assez faible (3,55 V). En revanche, le LFP rivalise en termes de capacité théorique (170 mAh/g) avec les matériaux au cobalt. De plus, du fait de la similitude des structures de LiFePO_4 et FePO_4 (même groupe d'espace et variation de volume à l'échelle cristalline de seulement 6,81%), le processus de charge/décharge reste réversible au cours de cyclage prolongé. Enfin, la réaction électrochimique est compatible (pas de réactions parasites) avec les solvants organiques évoqués plus avant, même lors d'éventuels échauffements de la batterie ce qui confère à ce matériau une excellente cyclabilité et une bonne sûreté [74, 75]. A noter qu'aujourd'hui, l'optimisation de ce matériau porte sur l'amélioration de sa conductivité électronique par une diminution de la taille des particules ($< 1 \mu\text{m}$), un enrobage par une couche de carbone (comme ce sera le cas dans ces travaux) ou de matériaux nanostructurés (comme le TiO_2) et/ou un dopage avec des ions métalliques (Mg, Nb) [76, 77] à l'instar du LMO [51] et du NMC [49, 78].

1.5.2 Matériaux d'électrode négative

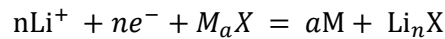
La plupart des batteries lithium-ion commerciales utilisent des matériaux carbonés comme électrode négative, mais d'autres variétés d'anodes émergent en remplacement du carbone pour augmenter soit la capacité des accumulateurs, soit leur sûreté.

L'insertion des ions lithium peut s'accompagner d'une modification de la structure du matériau formant une nouvelle phase solide. Elle se fait de différentes manières en fonction des matériaux utilisés :

- Par intercalation (dans la plupart des cas notamment avec le graphite) :



- Par conversion avec certains oxydes :



- Par formation d'alliage :



Avec M le cation métallique et X l'anion.

1.5.2.1 Les matériaux d'intercalation

Le type de matériaux largement privilégié actuellement pour l'élaboration d'électrodes anodiques rassemblant les propriétés citées précédemment est le carbone sous forme de graphite [79] (capacité théorique de 372 mAh.g⁻¹) mais d'autres composés d'intercalations sont aussi employés comme les oxydes de titane de différentes structures (Li₄Ti₅O₁₂, TiO₂ [5, 80]) et les composés à base d'étain tels Li₂CuSn et Cu₆Sn₅ [81] ou encore les nanocomposites SnO₂/graphène [82].

1.5.2.1.1 Les matériaux carbonés : graphite

Les matériaux carbonés sont largement utilisés comme électrodes négative du fait de leur faible potentiel électrochimique très proche de celui du lithium métallique et leur légèreté. De plus, ils sont abondants et économiques. Les carbones graphitiques présentant une meilleure cyclabilité sont préférés aux carbones durs.

1) Structure lamellaire

Le graphite est un matériau bidimensionnel à grande surface spécifique constitué de couches mono-atomiques de carbones conjugués (appelées graphène), très bon conducteur. Le graphite cristallise sous forme hexagonale (la plus stable thermodynamiquement) et/ou sous forme rhomboédrique (fig. 1-15).

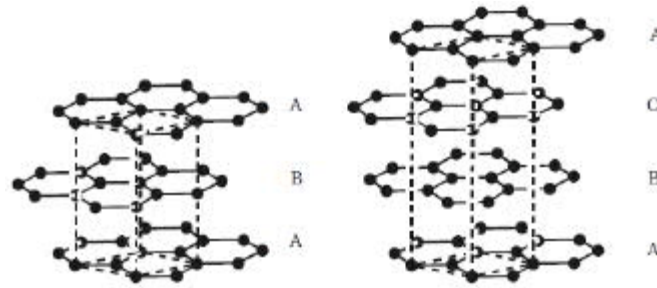


Figure 1-15 : Structures hexagonale et rhomboédrique du graphite [79]

Les carbones d'un même plan de graphène sont fortement liés par liaison covalentes (la liaison C-C mesure 1,421 Å) permettant d'atteindre une bonne conductivité électronique tandis que les plans de graphène sont liés par des interactions de Van der Waals de faible intensité. Les performances électrochimiques du graphite sont dépendantes des caractéristiques structurales de celui-ci à savoir la morphologie, la taille des particules, la surface spécifique, la porosité... Lors de l'insertion des ions, le lithium se place au centre des hexagones, la distance entre les plans augmente alors de près de 10%.

2) Mécanisme d'insertion/désinsertion des cations Li^+

L'empilement de feuillets de graphène faiblement liés permet aux ions lithium de s'insérer avec une bonne accessibilité ionique à la porosité du matériau (fig. 1-16) ce qui confère au matériau une importante capacité.

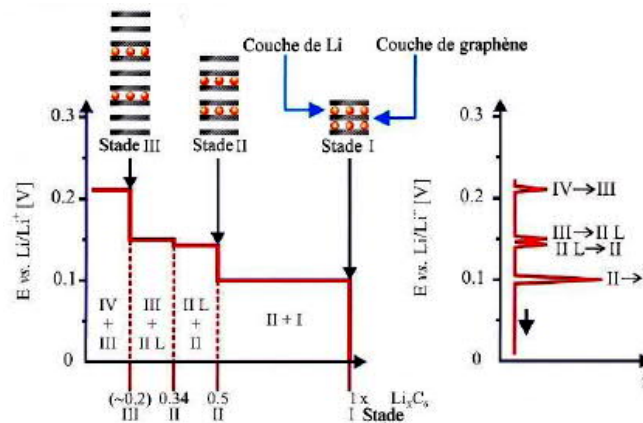
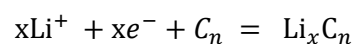


Figure 1-16 : Stades d'insertion du lithium dans le graphite [83]

La réaction d'intercalation des ions Li^+ par les plans latéraux du matériau hôte pouvant insérer jusqu'à 1 atome de Li pour 6 atomes de carbone ($x=1$ et $n=6$) se déroule selon l'équation suivante :



Cette réaction présente différents stades d'intercalation (figure 1-16) qui interviennent entre 0,0 V et 0,25 V au cours desquels des séquences périodiques d'espaces interplans inoccupés se créent jusqu'à remplissage total [83]. En effet, il est plus favorable énergétiquement de remplir totalement un espace

interfeuillet que plusieurs partiellement. Le Lithium diffuse avec un coefficient élevé dans le graphite ($D_{Li} = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{S}^{-1}$).

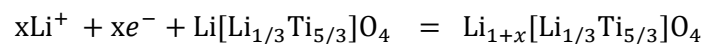
Malgré les nombreux avantages du graphite, ce matériau d'anode n'est pas optimal. La formation d'une SEI épaisse (aux premiers cycles) conduit à une perte importante de capacité ; de plus, la possible formation (difficile mais effective en charge rapide) de dépôt de lithium métal et de dendrites sur les composés carbonés en charge diminue la sécurité des systèmes composés de graphite ; enfin, l'exfoliation des électrodes de graphite par co-intercalation de molécules de solvant en même temps que les ions Li^+ et leur réduction entraînant la production de gaz est responsable de la mauvaise cyclabilité de nombreux systèmes carbonés [20, 84]. Ces différentes faiblesses et notamment en termes de sécurité ont conduit à l'élaboration d'électrodes négatives alternatives telle que le Titanate de Lithium, matériau extrêmement prometteur et actuel principal concurrent du graphite qui fera l'objet de la totalité des travaux de thèses présentés dans ce manuscrit.

1.5.2.1.2 Le titanate de lithium comme matériau d'électrode négative

Le LTO présente une structure spinelle comme pour le LMO mais modifiée. La faculté de ce nouveau matériau d'insérer réversiblement du lithium à relativement bas potentiel (1,5 V vs Li) a été rapportée pour la première fois par Colbow *et al.* [85]. Ce matériau est vite apparu comme un candidat sérieux pour la prochaine génération d'anodes fiables avec une bonne cyclabilité et ne nécessitant pas de SEI en théorie (du fait de son potentiel de fonctionnement compris dans la fenêtre de stabilité des électrolytes).

1) La structure cristallographique du LTO

Le LTO présente une structure spinelle dérivée du matériau LiTi_2O_4 , dont 1/6 des cations titane sont substitués par des ions lithium, menant à la stœchiométrie $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ soit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Un ion Li^+ par maille $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ (ou trois ions Li^+ par maille $\text{Li}_3[\text{LiTi}_5]\text{O}_{12}$) s'insère dans le réseau selon la réaction ci-après :



Avant la lithiation (fig. 1-17a), une partie des sites tétraédriques 8(a) est occupée par des ions Li^+ , une partie des sites 16(d) est occupée de façon aléatoire par des ions Ti^{4+} et Li^+ tandis que les ions O^{2-} sont situés sur les positions 32(e). En cours de lithiation (fig. 1-17b), les ions Li^+ insérés remplissent progressivement les sites 16(c) (les interactions Li-Li n'empêchant pas l'occupation simultanée des sites 8(a)). Néanmoins, en fin de lithiation (fig. 1-17c), les interactions Li-Li forcent les ions nouvellement insérés à occuper tous les sites 16(c) disponibles (les sites 8a sont vides). Le matériau adopte alors une structure cubique de type CFC dans le groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$. La Diffraction des Rayons X (DRX) a permis de mettre en évidence la très faible variation du paramètre de maille au cours de cette réaction

de (dé)lithiation ($a = 8,370 \pm 0,005\text{\AA}$) et de souligner le caractère “zero-strain” de ce matériau qui lui confère une excellente cyclabilité [86], d'où l'intérêt de l'étude.

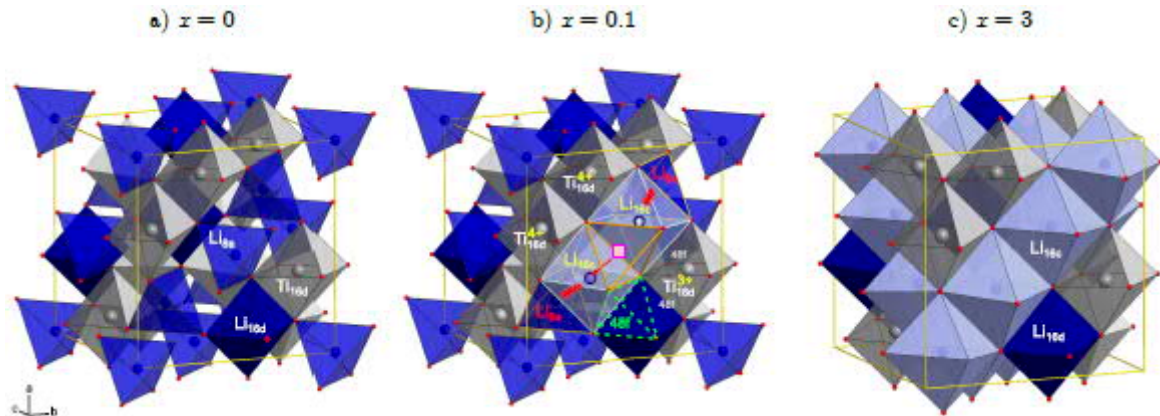


Figure 1-17 : Structure cristalline du composé $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec x le nombre de lithium inséré ; a) avant lithiation, $x = 0$; b) en cours de lithiation, ici $x = 0.1$; c) à la fin de la lithiation, $x = 3$ [86]

2) Mécanisme d'insertion/désinsertion des cations Li^+

Ferg *et al.* [87] furent les premiers à considérer le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme un matériau d'électrode négative. Cette étude a été par la suite suivie par de nombreuses autres visant à mesurer les performances électrochimiques et à évaluer la fiabilité et l'apport au niveau de la sûreté d'accumulateurs constitués d'une anode de LTO. Lors de la lithiation du LTO, le potentiel chute rapidement jusqu'à atteindre un plateau à 1,55 V vs Li (fig. 1-18) puis reste constant durant une grande partie de la lithiation et finalement décroît rapidement jusqu'à 1,2 V vs Li [88] ou 1,0 V vs Li [89]. L'existence d'un plateau de potentiel bien défini est une nouvelle fois la signature de la coexistence de deux phases, une lithiée et une non-lithiée. Ceci permettra de contrôler facilement l'état de charge (SOC) de la cathode (pour laquelle le potentiel varie en fonction de son état de charge), présentant ainsi un avantage certain en termes de sécurité.

La détermination des mécanismes de diffusion du lithium au sein du LTO a fait l'objet de nombreux travaux. Le groupe de Wilkening et Schmidt a publié une série de résultats qui permettent de les résumer [86, 91, 92]. Ils ont confirmé le mécanisme de diffusion du lithium de proche en proche $16(c) - 8(a) - 16(c)$ entre les sites tétraédriques $8(a)$ et les sites octaédriques $16(c)$ de la même façon que dans le LMO. De plus, ils ont mis en évidence une influence de l'avancement x de la lithiation (dans $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) sur les valeurs de coefficient de diffusion du lithium obtenues par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Tout d'abord, dans le LTO non lithié ($x = 0$), le coefficient de diffusion du lithium est faible mais augmente rapidement dès le début de la lithiation ($x = 0,1$), un comportement caractéristique d'une quasi solution-solide. Le coefficient de diffusion continue alors d'augmenter avec l'avancement de la lithiation et la stœchiométrie du matériau se rapproche de plus en plus de $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ au niveau des joints de grain jusqu'à atteindre $x = 3$ [93].

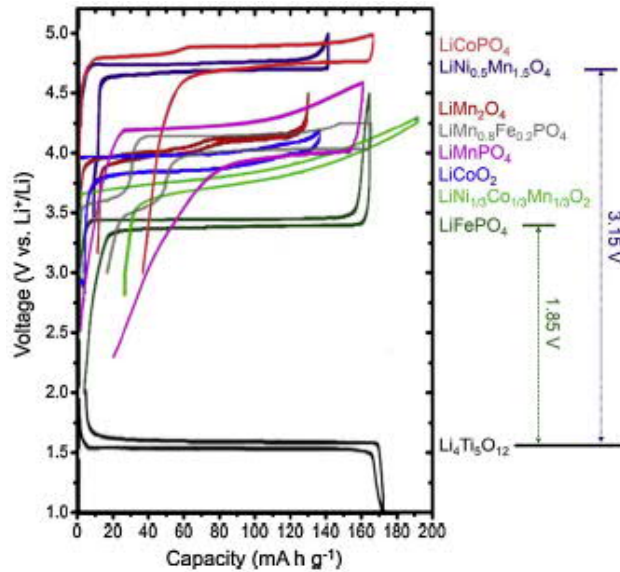


Figure 1-18 : Courbes de charge et décharge d'une électrode LTO ainsi que de différentes électrodes positives basées sur les matériaux $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiCoPO_4 , $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$, LiMnPO_4 et $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [90]

Les courbes de cyclage galvanostatique du LTO et de différents matériaux d'électrode positive sont représentés figure 1-18. Des électrodes LTO ont été cyclées avec les principaux matériaux d'électrode positive c'est-à-dire $\text{Li}_2\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{3.2}\text{O}_8$, LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, LiFePO_4 , NMC, HE-NMC, $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ et des performances électrochimiques remarquables en termes de cyclabilité ont été obtenues [90] ; notamment avec un système LFP//LTO subissant une perte de capacité de seulement 5% après 30 000 cycles [94]. Cependant, le potentiel de l'électrode LTO à 1,55 V vs Li^+/Li^0 induit une densité d'énergie peu élevée ($67,5 \text{ Wh.Kg}^{-1}$). A noter que la fiabilité et la sûreté des batteries LMO//LTO a été soulignée à plusieurs reprises et à différentes températures [95, 96].

Malgré ses atouts, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ présente une faible conductivité électronique à l'état oxydé/déliéthyé ($\sim 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$) ce qui limite son fonctionnement aux régimes rapides de charge/décharge. Ainsi, plusieurs approches ont été développées afin d'améliorer la cyclabilité de l'électrode : (i) procéder à un traitement de surface (ii) réduire la taille du matériau LTO à une échelle nanométrique structurée pour une meilleure diffusion des ions lithium et (iii) doper (à l'aide d'ions tels que Mg^{2+} , Sn^{2+} , Nb^{5+} , V^{5+} ...) le matériau de LTO via la création de sites Ti^{3+} [90, 97]. D'autre part, un obstacle majeur à une large application commerciale des anodes $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est la réactivité de surface de ce matériau. En effet, la dégradation de l'électrolyte à l'interface LTO/électrolyte conduit à la formation d'une couche de surface (celle-là même que nous souhaitons éviter en travaillant à haut potentiel) et à un important dégagement gazeux [90, 97, 98] dès le trempage de l'électrode dans le solvant de l'électrolyte. Ces derniers phénomènes aux interfaces et notamment la formation d'une SEI à la surface du LTO dont l'étude est au cœur de ce travail de thèse seront plus longuement décrits à la fin de ce chapitre. Les traitements de surface du LTO via l'élaboration de divers *coatings* cités ci-dessus [90] pourraient également permettre

de s'affranchir de la formation d'une SEI et réduire les phénomènes de dégagement gazeux en isolant la matière active de l'électrolyte.

Pour des applications spécifiques nécessitant des batteries à très haute densité d'énergie, les matériaux anodiques d'insertion présentent des capacités limitées et des tensions de fonctionnement de cellule relativement faibles (en particulier pour les composés d'oxyde de titane). D'autres types de matériaux ont donc été étudiés comme alternatives tels que les matériaux d'alliage et les matériaux de conversion.

1.5.2.2 Les matériaux d'alliage et les matériaux de conversion

Plus récemment, les métaux et les demi-métaux qui peuvent former électrochimiquement des alliages au lithium ont été étudiés comme des alternatives intéressantes, car ils conduisent à des valeurs de capacité rechargeable très élevées [99]. Parmi ces matériaux, le silicium et l'étain peuvent s'allier avec 3,75 et 4,4 atomes de Li par atome (c'est-à-dire $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$), ce qui correspond respectivement à une capacité maximale de 3578 mAh.g^{-1} et 994 mAh.g^{-1} , plus élevée que les matériaux classiques commercialisés actuellement (à savoir le graphite, 372 mAh.g^{-1}). Contrairement au LTO, un problème crucial réside dans les grandes variations de volume subies lors de l'alliage avec le lithium (comme illustré fig. 1-19) induisant des performances en cyclage trop faibles pour permettre leur industrialisation [100]. De fait, ces deux derniers cas s'accompagnent d'une forte dilatation (gonflement) de l'électrode (de l'ordre de 300% d'augmentation du volume dans le cas des composés de silicium par exemple [101]) ce qui se traduit par de fortes contraintes mécaniques et par la perte de contacts électriques entre les particules actives (Si ou Sn), la matrice conductrice et le collecteur de courant.

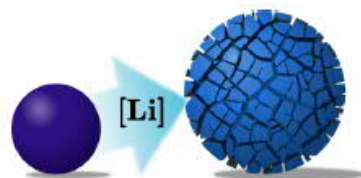


Figure 1-19 : Schéma représentant l'augmentation de volume et la fissuration résultant de la réaction d'alliage avec le lithium (issu de la publication d'Obravac *et al.* [101])

La dernière famille de matériaux étudiée comme matériaux pour électrode négative est appelée matériaux de conversion. La majeure partie de l'attention sur ce type de matériaux a été consacrée aux oxydes de métaux de transition (TMO) [100, 102] qui présentent des capacités théoriques élevées (jusqu'à 1233 mAh.g^{-1} pour MnO_2) du fait de la réduction complète du métal de transition à l'état métallique. Des phases intermédiaires, Li-MX , peuvent être formées, mais la réduction complète conduit à la formation de nanoparticules métalliques (M) intégrées de manière homogène dans une matrice Li_nX comme le montre la figure 1-20. Pour les cations, la plupart des métaux de transition 3d appartiennent à la famille des matériaux de conversion. En ce qui concerne les anions, des sulfures, des nitrures, des phosphures et des fluorures ont été étudiés ($\text{X} = \text{S}, \text{N}, \text{P}, \text{F}$). Le potentiel de la réaction de conversion

varie souvent entre 0,2 V et 1,5 V (vs Li^+/Li^0) pour les oxydes, les sulfures et les nitrures, mais peut atteindre des valeurs allant jusqu'à 3 V pour les fluorures. Les disulfures de molybdène (MoS_2) ou encore les matériaux composites et oxydes d'étain, de germanium, de cuivre (cette énumération n'est pas exhaustive) sont également employés [100].

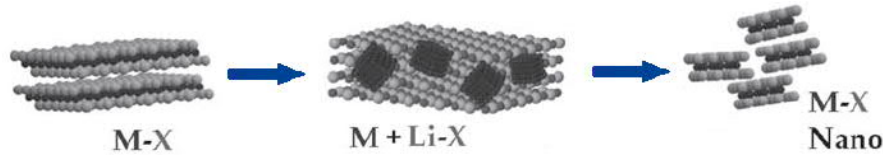


Figure 1-20 : Schéma d'une réaction de conversion inspiré de la référence [100]

Ces matériaux, dont la mise en œuvre est bon marché, sont stables à haute température et présentent des capacités élevées. En revanche, ils ont pour inconvénient d'avoir de faibles conductivités électroniques (d'autant plus lorsqu'ils sont lithiés à cause du produit Li_nX qui est isolant) et de faibles coefficients de diffusion du lithium et sont sujets à des variations volumiques importantes et des réorganisations structurales qui peuvent aboutir à leur broyage électrochimique [102] au cours de la réaction, induisant des performances en cyclage trop variables et trop faibles comparées au LTO.

Le fonctionnement de ce type de matériaux (d'alliage et de conversion) étant très différent de celui de ceux présentés précédemment parce qu'il ne s'agit pas d'un matériau d'insertion, ils ne seront pas davantage traités dans ce document.

1.5.2.3 Conclusions

De manière générale, nous avons vu que des performances supérieures des matériaux d'anode et de cathode peuvent être obtenues en réduisant la taille des grains de matière active et en limitant la présence d'impuretés structurales (structures locales inhomogènes), très courantes dans le cas des spinelles qui constitue également un facteur essentiel d'altération des performances électrochimiques des électrodes. En effet, les grains nanométriques révèlent de meilleures propriétés électrochimiques mais une plus faible stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte [5, 38]. De nombreux travaux sur les nanostructures pour les matériaux d'électrodes sont menés actuellement [103] mais ceux-ci ne feront pas l'objet de notre étude. Les différentes technologies de matériaux d'électrodes vont continuer à coexister en fonction de leur application (puissance, énergie), au moins à court terme, et la recherche en développera de nouveaux. Il en est de même pour les formulations d'électrolyte.

Pour conclure cette partie de chapitre concernant les principaux matériaux d'électrodes employés dans les batteries Li-ion, notons que cette revue non-exhaustive avait pour but de fournir les informations que nous avons jugé nécessaires vis-à-vis des matériaux d'électrodes d'intérêt pour ce travail de thèse : le NMC, LMO, LFP et LTO qui seront cyclés et analysés mais également le graphite, non utilisé au cours des travaux de thèse mais dont l'état de l'art le concernant nous a été utile.

1.6 L'électrolyte

L'électrolyte est un élément majeur constitutif d'une batterie Li-ion. Il joue un rôle clé dans le bon fonctionnement du système et dans sa sureté en fonction de sa stabilité (chimique et électrochimique), de son état (liquide ou solide) et de sa dégradation.

1.6.1 Le solvant

De nombreux solvants peuvent être utilisés au sein d'électrolytes liquides mais ils doivent, afin d'assurer convenablement et durablement leur fonction, remplir les prérequis suivants [104] :


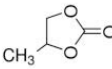
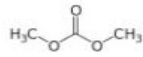
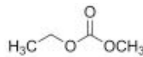
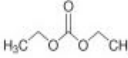
- Être capables de dissoudre un sel de lithium à une concentration suffisante (constante diélectrique élevée $\epsilon > 30$) ;
- Avoir une faible viscosité η pour faciliter le transport des ions (bonne conduction ionique) ;
- Être à l'état liquide dans une large plage de températures (point de fusion bas (T_f) et point d'ébullition élevé (T_{eb})) ;
- Être aprotiques du fait d'un contact avec l'électrode négative fortement réductrice et de l'électrode positive fortement oxydante ;
- Être inertes chimiquement vis-à-vis du séparateur ;
- Être sûrs (Point éclair T_c élevé), non toxiques et bons marché.

En pratique, il est difficile de trouver un seul composé avec toutes ces propriétés, ce sont donc des mélanges de solvants qui sont généralement utilisés. Les solvants usuels appartiennent à deux familles : les éthers (R-O-R') et les esters (R-COO-R'). Incorporés dans l'électrolyte dans les années 1980, les éthers ont lentement été remplacés par les esters qui sont actuellement les principaux solvants à être utilisés dans les électrolytes. Les principaux esters et alkyl-carbonates utilisés peuvent être de structure cyclique comme le carbonate d'éthylène (EC) ou le carbonate de propylène (PC), de structure linéaire symétrique comme le diméthyl- ou diéthyl-carbonates (DMC et DEC) ou linéaire asymétrique comme l'éthyl-méthyl-carbonate (EMC). Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 1-2.

Les carbonates d'alkyle présentent une large fenêtre de stabilité électrochimique (gamme de potentiel applicable sans dégradation) entre 1,0 V (LUMO) et 4,7 V (HOMO) par rapport au couple redox Li^+/Li^0 . L'EC est presque toujours utilisé car il fournit une meilleure couche de surface passivante SEI à la surface de l'électrode négative et empêche la co-intercalation du solvant dans le cas du graphite. Cependant, l'EC est solide à température ambiante et présente une viscosité élevée à 40 °C de sorte qu'il est souvent couplé à des carbonates linéaires moins visqueux (DMC et/ou DEC). En effet, ces derniers (lorsqu'ils solvatent les ions Li^+ du sel de LiPF_6) confèrent à l'électrolyte une bonne conductivité (de l'ordre de 10^{-2} S/cm à température ambiante) du fait de leur viscosité relativement faible conduisant à une faible énergie d'activation pour la diffusion des ions ; et une stabilité assez élevée à température

ambiante. Enfin, il faut souligner la principale faiblesse des carbonates d'alkyle : ils sont très inflammables (point éclair bas (T_f)) et ne fonctionnent que sur une gamme de température s'étendant de -20 à 40 °C (gamme limitante dès l'échauffement de la batterie puisque dès 30°C certains électrolytes se décomposent et s'enflamment) [1,10,104].

Tableau 1-2 : Principaux solvants utilisés dans les électrolytes liquides non aqueux : point d'ébullition (T_{eb}), point de fusion (T_f), point éclair, viscosité (η), constante/permittivité diélectrique (ϵ_r), et densité de masse (P) (adaptés de la référence [104] et de Sigma Aldrich)

Solvant	Structure	T_{eb} (°C)	T_f (°C)	T_e (°C)	η (cPo) (25°C)	ϵ_r (25°C)	P (g.cm ⁻³)
EC		248	37	160	1,9 (40°C)	89,78	1,321
PC		242	-55	132	2,53	64,92	1,200
DMC		91	4	18	0,59	3,107	1,063
EMC		107	14,5	23	0,65	2,958	1,006
DEC		126	-43	31	0,75	2,805	0,969

Dans les accumulateurs étudiés ici, le mélange de solvant choisi est EC/EMC en proportion massique 3/7 comme suggéré par Zhang *et al.* [105]. Parmi les différents carbonates d'alkyle linéaires, EMC est celui qui possède la meilleure compatibilité thermique avec EC [106] et permet de combiner au mieux une basse température du liquidus et une haute conductivité ionique (12 mS.cm⁻¹ environ) [107].

1.6.2 Le sel de lithium

Le sel de lithium est essentiel pour assurer une conductivité ionique élevée à l'électrolyte. Les spécifications requises sont les suivantes :

- dissolution complète dans des solvants non-aqueux,
- mobilité élevée des ions solvatés dans les solvants sélectionnés (Li⁺ en particulier),
- anion inerte vers les solvants et stable contre la décomposition oxydante à l'électrode positive.

Les principaux sels de lithium classiquement employés dans les batteries Li-ion sont répertoriés dans le tableau 1-3.

Tableau 1-3 : Principaux sels de lithium utilisés dans les électrolytes liquides non aqueux et leurs paramètres caractéristiques : masse molaire (M), point de fusion (T_f), point de décomposition (T_{dec}) et conductivité (σ) (adapté de la référence [104])

Sel	M (g.mol ⁻¹)	T _f (°C)	T _{décomposition} (°C)	Al _{corrosion}	σ (mS.cm ⁻¹) 1 M, 25°C (in EC/DMC)
LiBF ₄	93,9	293	> 100	Non	4.9
LiPF ₆	151,9	200	80	Non	10.7
LiAsF ₆	195,9	340	> 100	Non	11.1
LiClO ₄	106,4	236	> 100	Non	8.4
LiTFSI	286,9	234	> 100	Oui	9.0

L'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆) est le sel le plus couramment utilisé dans les batteries Li-ion commercialisées. Pourtant, en observant les propriétés répertoriées dans le tableau 3, il peut être surprenant qu'il surpasse tous les autres sels. En effet, le LiAsF₆ a une meilleure conductivité ionique dans EC/DMC, le LiBF₄ a une mobilité ionique plus élevée et le LiTFSI a une constante de dissociation plus élevée [108]. Le LiPF₆ est également connu pour être thermiquement instable et extrêmement sensible aux traces d'eau et d'alcool (formation d'acide fluorhydrique) [109,110], ce qui a conduit au développement de nouveaux sels comme le fluoroalkylphosphate de lithium « LiFAP » (LiPF₃(C₂F₅)₃) commercialisé par Merk [111] dont le coût reste néanmoins un frein à son utilisation. Les autres sels classiques souffrent aussi de nombreuses faiblesses : LiAsF₆ est toxique, LiBF₄ présente une faible conductivité ionique, le risque de réactions violentes est trop élevé avec LiClO₄ en raison de la formation de peroxyde par la décomposition du perchlorate (ClO₄⁻) et enfin LiTFSI (illustré fig. 1-21) ne permet pas la passivation du collecteur de courant en aluminium, alors sujet à la corrosion.

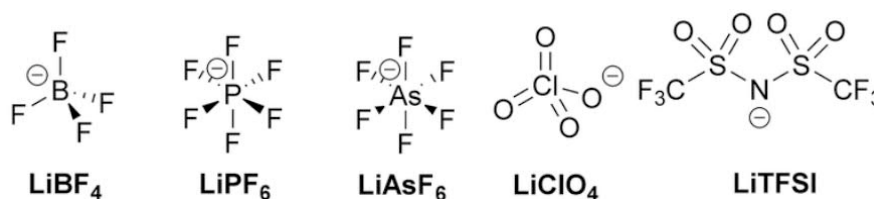


Figure 1-21 : Sels de LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiClO₄ et LiTFSI

Le LiPF₆ présente donc l'avantage de ne présenter aucune faiblesse éliminatoire et c'est la combinaison de ses propriétés qui en fait actuellement le sel de lithium le plus employé. Il est généralement introduit à des teneurs de l'ordre de 1 M permettant ainsi d'atteindre une conductivité ionique optimale de l'électrolyte tout en évitant tout phénomène de gradient de concentration. A trop forte concentration, la conductivité est limitée par l'augmentation de la viscosité de l'électrolyte, par les interactions ioniques plus fortes et la formation de paires d'ions réduisant la mobilité ionique. A trop

faible concentration, le transport des ions Li^+ devient limitant. Au cours de l'étude, le sel de LiPF_6 , dissout (à 1,0 M) dans un mélange de solvants EC : EMC (3:7) est utilisé.

Nota bene : L'emploi de liquides ioniques permettrait de travailler sur des fenêtres de potentiel plus larges (5 à 6 V) avec des conductivités ioniques plus élevées (jusqu'à 25 mS/cm) mais leur utilisation à des températures élevées est pour le moment un frein à leur développement, de même que la solubilité du sel de lithium dans ces liquides très visqueux.

1.6.3 Les additifs

Le sel de lithium et le solvant sont les deux composants essentiels de l'électrolyte. Cependant, des additifs sont couramment employés dans l'industrie afin d'augmenter les performances électrochimiques ainsi que la sécurité des batteries Li-ion. En effet, ils peuvent améliorer (i) la formation de la SEI, (ii) le piégeage de l'eau et des acides, (iii) la stabilisation du sel de Lithium (une base de Lewis peut par exemple réduire la décomposition de LiPF_6), (iv) le dépôt de lithium, (v) la sécurité du système (protection contre les surcharges et la formation de dendrites, ignifuge), (vi) la solvation, (vii) l'inhibition de la corrosion du collecteur, et (viii) la mouillabilité du séparateur (non polaire) et/ou la dilution de la viscosité [112]. Les additifs permettent notamment d'augmenter la capacité réversible et la cyclabilité des accumulateurs. Les additifs sont souvent (mais pas toujours) sacrificiels et utilisés essentiellement pour la formation de couches de surface passivantes lors des premiers cycles de charge/décharge (c'est-à-dire l'amélioration de la formation d'une SEI). En l'absence de distinction claire entre un additif et un co-solvant, l'ajout d'un nouveau composé constituant moins de 10% de l'électrolyte est généralement considéré comme un additif [112]. La conductivité des électrolytes peut ainsi être accrue par l'emploi de ligands qui se coordonnent aux anions par l'intermédiaire d'une lacune électronique favorisant la dissociation du sel. La formation de paires d'ions est alors limitée et de ce fait, la conductivité ionique et le nombre de transfert des ions Li^+ sont augmentés. Les composés fluorés à base de bore ont montré d'excellents résultats en termes de conductivité ionique des ions Li^+ [113].

Les additifs les plus utilisés sont les carbonates substitués par des halogènes comme le fluoroéthylène carbonate (FEC) [114], le propylène sulfite [115], ainsi que le vinylène carbonate (VC) breveté par SAFT [116] qui agit essentiellement au niveau de l'interface anode/électrolyte, en formant une couche de surface épaisse constituée de composés organiques stables à des potentiels inférieurs à 0,9 V [117]. En effet, des études ont montré que la dégradation de VC peut donner des chaînes polymères par un procédé de polymérisation radicalaire impliquant la double liaison. La couche de surface résultante présente de meilleures propriétés mécaniques et améliore la protection et la cohésion de l'électrode [118, 119, 120]. Cependant, la perte de capacité, l'impédance et le dégagement de gaz des cellules contenant du VC augmentent toutes à des potentiels et températures élevés. Des additifs soufrés (qui augmentent la conductivité ionique de la SEI et réduisent l'impédance des systèmes) ont récemment

été proposés afin d'éviter ces limitations et permettre l'utilisation de cellules Li-ion haute tension comme le Prop-1-ene-1,3-sultone utilisé par Madec *et al.* [121]. D'autres additifs ont également été testés avec des résultats variables selon la nature des électrodes utilisés pour le cyclage des batteries. Parmi eux, des additifs azotés tels que la pyridine, le Diméthylacétamide (DMAC) ou encore le Lithium 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)-imidazole [122] permettent de fonctionner à des températures élevées (55°C) contrairement au FEC. Enfin, certains additifs comme l'anhydrite glutarique (GA) permettent de passiver efficacement non seulement l'électrode négative mais également la positive (LNMO) sans augmenter la résistivité de la couche de surface [123].

Pour certaines applications, les performances des électrolytes liquides n'étant pas optimales et n'offrant pas une sécurité maximale du fait de possibles fuites de liquide et de formation de dendrites, et ce malgré l'ajout d'additifs, la recherche s'est également orientée vers l'élaboration d'électrolytes alternatifs solides tels que les électrolytes dits « polymères » [13, 124] d'une part et les électrolytes solides incombustibles à structure de Type NASICON ($\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$) et de type LiPON ($\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$) (bons conducteurs d'ion Li^+) d'autre part [125, 126] qui ne feront pas l'objet de notre étude.

Les principaux constituants des batteries lithium-ion ayant été décrits, la partie suivante portera sur le vieillissement des batteries aux niveaux des interfaces électrodes/électrolyte, le sujet principal de cette thèse notamment en ce qui concerne les réactions et les interactions mises en jeu lors du fonctionnement d'accumulateurs Li-ion constitués d'une anode de LTO.

1.7 Mécanismes de vieillissement aux interfaces électrode/électrolyte

Au cours des processus électrochimiques, les interfaces électrode/électrolyte peuvent être le lieu de réactions parasites consommatrices d'électrons/d'ions Li^+ , surtout à bas (réduction) ou hauts (oxydation) potentiels qui sont alors en concurrence avec les réactions de demi-cellule faradique souhaitées à la surface des électrodes négatives et positives. Une décomposition électrolytique et un dépôt de produits réactionnels aux interfaces sont alors observés. L'instabilité des électrolytes, utilisés hors de leur fenêtre de stabilité en potentiel, est responsable de l'aspect critique des interfaces vis-à-vis des performances électrochimiques des systèmes : capacités, tensions, durée de vie et sûreté [127].

1.7.1 Les interfaces électrode négative/électrolyte : SEI

L'étude des phénomènes aux interfaces électrode négative/électrolyte a été initiée par Peled [32] dont les travaux sur l'électrode de lithium métal ont abouti au concept de Solid Electrolyte Interphase (SEI). Ce concept a depuis été largement généralisé par abus de langage à toutes les électrodes négatives de batterie lithium-ion (notamment le graphite et le LTO).

1.7.1.1 Concept de SEI

La SEI ou Solid Electrolyte Interphase est la couche de passivation qui se forme à la surface des électrodes au cours du cyclage de l'accumulateur. Ce film, à l'interface électrode/électrolyte, est assimilable à un électrolyte solide par ses caractéristiques (forte résistivité électronique, bonne conductivité ionique $t_{Li^+} = 1$). Il est constitué des produits issus de la dégradation de l'électrolyte (des solvants et du sel de lithium) qui vont se déposer à la surface des électrodes du fait de leur faible solubilité.

Dès le premier cycle, l'électrolyte est réduit de façon irréversible à la surface de l'anode [128], principalement composée de carbonates ($ROCO_2Li$, Li_2CO_3) et de fluorure de lithium (LiF). La formation de cette couche entraîne une perte de capacité dite irréversible due à la diminution du nombre d'ions Li^+ intercalés dans les électrodes (ceux-ci étant consommés à l'interface). Cependant, la SEI est indispensable au bon fonctionnement de la batterie : elle aide à stabiliser les phénomènes d'insertion/extraction réversibles des ions Li^+ en protégeant l'anode d'autres réactions parasites aux cycles suivants, comme la co-intercalation de molécules de solvant susceptible d'entraîner l'exfoliation du matériau d'électrode dans le cas du graphite. La SEI est insoluble dans l'électrolyte et bonne conductrice d'ions Li^+ du fait de la formation d'un réseau dense entre les ions Li^+ et les anions carbonates $ROCO_2^-$. De plus, la formation d'une fine couche limite la création de dendrites de lithium sur le graphite qui se développent à travers l'électrolyte et peuvent court-circuiter la cellule lors de sa charge (sous forte tension) et entraîner l'allumage des électrolytes inflammables. A l'inverse, une couche trop épaisse peut réduire la capacité de l'accumulateur et conduire à de mauvaises performances électrochimiques [20, 129]. Les épaisseurs typiques de la SEI sont de l'ordre de quelques Å à quelques dizaines ou quelques centaines d'Å, sa composition est complexe et controversée dans la littérature. Un contrôle fin de la formation de la SEI et de ses caractéristiques est donc nécessaire pour assurer de bonnes performances et la sûreté de la batterie. En effet, la SEI doit passiver l'électrode, c'est-à-dire être isolante électroniquement mais perméable aux ions afin d'assurer la diffusion rapide des ions Li^+ entre le matériau actif et l'électrolyte tout en étant non soluble et résistante mécaniquement (pour absorber les éventuelles déformations du matériau d'électrode). La formation d'une mauvaise couche de passivation conduit à une dégradation graduelle de la capacité à mesure que la couche SEI s'épaissit. La consommation de lithium à l'interface lors de la recharge, est la source la plus courante de la perte de capacité des accumulateurs Li-ion. Il existe donc deux catégories de réactions à la surface des électrodes : les bénéfiques qui contribuent à la formation et à la réparation de la SEI et les indésirables/parasites qui entraînent une perte de capacité et de puissance. Afin d'obtenir de bonnes propriétés de SEI après un nombre de cycles le plus faible possible, de nombreuses combinaisons de solvants et de sels de lithium peuvent être envisagées [104] et ceci sans compter l'ajout éventuel de faibles quantités d'additifs souvent privilégié (solution qui s'avère généralement à la fois efficace et économique).

1.7.1.2 Composition chimique de la SEI [129, 130]

Les principales espèces formant la SEI, issus de la dégradation à la fois des solvants et des sels constituant l'électrolyte sont :

- LiF, Li₂CO₃, Li₂O,
- les alkyl-carbonates (ROCO₂Li),
- les alcoxides (ROLi),
- les oxydes de polyéthylène (PEO) et carbonates de polyéthylène,
- les fluorophosphates (Li_xPF_y, Li_xPF_{3-x}O),
- les phosphates (PO(OR)₃),
- le formate de lithium (HCO₂Li).

1.7.1.2.1 Décomposition des solvants

Les solvants à base de carbonates d'alkyles se réduisent à l'anode pour former des alkylcarbonates de lithium (ROCO₂Li), des alcoolates (ROLi), et des oxalates. Les réactions de réduction des carbonates cycliques (EC) et linéaires sont listés dans le tableau 1-4 ainsi que les éventuelles trans-estérifications et polymérisations (où ↑ signifie que l'espèce formée est à l'état gazeux) :

Tableau 1-4 : Principales réactions de formation de la SEI résultant de la dégradation des solvants et provoquant la formation de gaz

Réactions avec EC
$2EC + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow (CH_2OCO_2Li)_2 + CH_2=CH_2\uparrow$ $EC + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow Li_2CO_3 + CH_2=CH_2\uparrow$ $nEC \rightarrow -(CH_2-CH_2-O)_n + nCO_2\uparrow$ $n(x+y) EC \rightarrow -[(CH_2-CH_2-O)_x-(CH_2-CH_2-OCO_2)_y]_n^- + nxCO_2\uparrow$
Réactions avec DMC/EMC
$ROCO_2R' + e^- + Li^+ \rightarrow ROLi + R'C'O_2$ $R'C'O_2 + e^- + Li^+ \rightarrow R'OLi + CO\uparrow$ $2ROCO_2R + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow 2ROCO_2Li + R-R\uparrow$ $DMC + e^- + Li^+ \rightarrow CH_3OCO_2Li + R'$ $nR' \rightarrow R_n \text{ (polymère)}$ $nR' + e^- + Li^+ \rightarrow RLi$ $ROCO_2R + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow Li_2CO_3 + R-R\uparrow$ $(CH_2OCO_2Li)_2 \rightarrow Li_2CO_3 + CO_2\uparrow + CH_2=CH_2\uparrow + 1/2O_2\uparrow$
Réactions entre solvants
$EMC \leftrightarrow DMC + DEC$ $ROCO_2R + EC \rightarrow ROCO_2CH_2CH_2O_2CO_2R$

La formation d'oxalate de lithium ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$), de succinate de lithium ($\text{LiO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$) ainsi que de polymères (oxyde de polyéthylène et polycarbonates) ont également été rapportés dans la littérature (grâce notamment à la caractérisation par ToF-SIMS de ces derniers) [131, 132].

1.7.1.2.2 Décomposition et effets des sels de lithium

La dégradation des sels contribue également à la formation de la SEI. Le sel d'hexafluorophosphate de lithium est très sensible à l'eau [109, 110] et la formation d'acide fluorhydrique (HF), un gaz incolore très corrosif, est le résultat de cette sensibilité. De plus, dans les solvants carbonates, le LiPF_6 se dissocie (partiellement pour former un équilibre) en fluorure de lithium (LiF) et pentafluorure de phosphore (PF_5) [133, 134] ; ce qui donne lieu à plusieurs réactions secondaires et à la formation notamment de gaz et de nouveaux (fluoro)phosphates. Les réactions dans lesquelles le LiPF_6 est impliqué sont rapportées dans le tableau 1-5 :

Tableau 1-5 : Principales réactions de formation de la SEI résultant de la dégradation du sel LiPF_6 et provoquant la formation de gaz

Réactions avec LiPF_6 et réactions secondaires
$\text{LiPF}_6 \rightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5$ $\text{LiPF}_6 + n\text{e}^- + n\text{Li}^+ \rightarrow (n-x)\text{LiF} + \text{Li}_x\text{PF}_{6-n+x}$ $\text{PF}_5 + 2\text{x}\text{e}^- + 2\text{x}\text{Li}^+ \rightarrow \text{xLiF} + \text{Li}_x\text{PF}_{5-x}$ $\text{LiPF}_6 + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow 3\text{LiF} + \text{POF}_3\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$ $\text{PF}_5 + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{LiF} + \text{POF}_3\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$ $\text{POF}_3 + 2\text{x}\text{e}^- + 2\text{x}\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}_x\text{PF}_{(3-x)}\text{O} + \text{xLiF}$ $\text{POF}_3 + 3\text{ROLi} \rightarrow \text{PO}(\text{OR})_3 + 3\text{LiF}$ $\text{PO}(\text{OR})_3 + \text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n \rightarrow \text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-OP}(\text{OR})_3$
Réactions avec les impuretés (H_2O et HF)
$\text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiF} + \text{POF}_3\uparrow + 2\text{HF}$ $\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POF}_3\uparrow + 2\text{HF}$ $\text{ROCO}_2\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + \text{ROH}$ $2\text{CO}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO}\uparrow$ $\text{H}_2\text{O} + 2\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\uparrow$ $\text{H}_2\text{O} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2\uparrow$ $\text{ROCO}_2\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{ROCO}_2\text{H}$ $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{HF} \rightarrow 2\text{LiF} + \text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{HF} \rightarrow 2\text{LiF} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ $\text{Li}_2\text{O} + 2\text{HF} \rightarrow 2\text{LiF} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{LiOH} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}_2\text{O}$

Nota bene : La dégradation des solvants de l'électrolyte peut être catalysée par les espèces PF_5/HF issues de la décomposition du sel de lithium LiPF_6 à 55°C (qui agit comme un acide de Lewis) et notamment la polymérisation de EC (via des transestérifications) [133, 135, 136] (fig. 1-22).

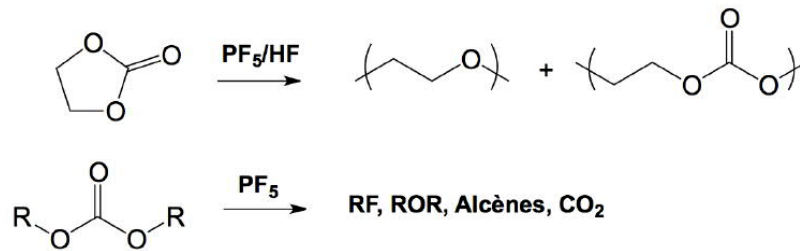


Figure 1-22 : Polymérisation à partir de EC et dégradation des solvants organiques de l'électrolyte catalysées par PF₅/HF [135, 136]

Formée de composés à la fois organiques et inorganiques, plusieurs modèles ont été suggérés pour décrire la SEI. Ces modèles ont des similitudes mais aussi des différences. Alors que Peled *et al.* ont proposé une structure de type mosaïque présentée figure 1-23 [137], Aurbach *et al.* ont suggéré la formation d'une structure en multicouches [130] avec une première couche dense constituée principalement de composés inorganiques assurant le rôle d'isolant électronique recouverte d'une seconde couche organique ou polymère permettant un bon transport des ions Li⁺. Plus récemment, Malmgren *et al.* ont énoncé l'existence de gradients de concentrations à travers une unique couche composant la SEI [138], résultat sur lequel nous reviendrons au cours de ce manuscrit concernant la distribution des espèces de la SEI formée à la surface du LTO.

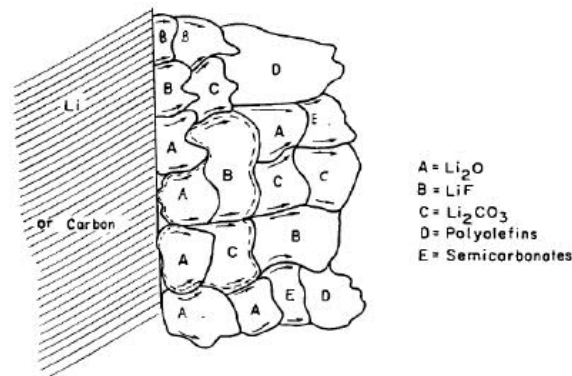


Figure 1-23 : Représentation schématique d'une structure de type mosaïque de la SEI [137]

La formation d'une couche de passivation a été largement étudiée sur des électrodes négatives en lithium métallique ou en matériaux carbonés mais elle a peu été analysée sur des électrodes de LTO notamment en systèmes complets tels que LTO vs LFP, LTO vs LMO et LTO vs NMC ce qui fera l'objet d'une partie de notre étude.

1.7.1.3 L'interface électrode de LTO / électrolyte

Le matériau LTO, ayant un potentiel d'insertion/extraction du lithium (1,55 V vs Li⁺/Li⁰) situé dans la fenêtre de stabilité de la majorité des électrolytes usuels, a tout d'abord été considéré pour son absence de réactivité vis-à-vis des espèces de l'électrolyte (solvants et sels) [139]. Pourtant la formation d'une SEI sur le LTO, dont la composition chimique, les mécanismes de formation et l'influence sur les

performances électrochimiques ont été caractérisés par différentes méthodes analytiques, a tout de même été observée, accompagnée d'une importante et problématique génération de gaz [98].

1.7.1.3.1 Composition et formation de la SEI sur le LTO

En théorie, aucune SEI ne devrait se former entre 1,0 V et 2,5 V (fenêtre de potentiel sur laquelle le LTO est le plus souvent cyclé), cependant, El Ouatani *et al.* [120] en collaboration avec la SAFT ont rapporté pour la première fois, la présence de produits de dégradation des espèces de l'électrolyte en surface d'une électrode de LTO, cyclée entre 1,0 V et 3,0 V face à du LCO. Les analyses XPS ont montré la formation d'un dépôt composé des mêmes espèces que celles trouvées sur le graphite mais majoritairement constitué d'espèces carbonatées (ROCO_2Li), d'oxalates et de LiF. Sur le LTO cyclé face au lithium à 25°C entre 1,0 V et 2,5 V, la SEI se forme au cours de la lithiation (en charge) et se dissout au cours de la délithiation de la même manière que sur les électrodes de graphite. Des résultats semblables ont ensuite été obtenus après cyclage du LTO face au NMC-111 par He *et al.* [98], face au LNMO par Dedryvère *et al.* [140] et face au LFP par Lai *et al.* [141] insistant sur le rôle protecteur et passivant que devrait avoir la couche de surface (à l'instar de la SEI formée sur le graphite). De plus, il a été suggéré par Gieu *et al.* en demi-pile que l'ajout de l'additif VC dans l'électrolyte maintiendrait une meilleure capacité après long cyclage (au-delà de 40 cycles), ce qui est attribué à sa capacité à faciliter la formation d'une SEI plus épaisse et passivante [142]. Pourtant, la formation d'une SEI à la surface du LTO entraîne une augmentation de l'impédance des cellules au cours du cyclage [141].

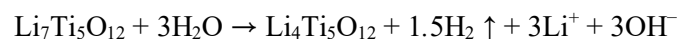
Leanza *et al.* [143] ont expliqué la formation de la SEI à la surface du LTO via la réduction préférentielle de l'électrolyte sur les particules de LTO lithiées. Le processus électrochimique mis en jeu est directement lié à la co-insertion des solvants entraînés par les ions Li^+ dans les plans extérieurs de la structure du matériau de LTO. Un tel mécanisme, inattendu à la surface du LTO, mis en évidence par microscopie d'émissions des photoélectrons par rayonnement synchrotron (X-ray photoemission electron microscopy, XPEEM) et supporté par des calculs DFT (density functional theory), entraîne le déplacement de l'énergie LUMO du solvant en dessous du niveau de Fermi du LTO lithié, ce qui conduit donc à une instabilité chimique de l'électrolyte et à sa réduction. De plus, simultanément à la réduction de l'électrolyte, au même potentiel (1,55 V), une réaction de dissolution partielle de la couche de sous-produits électrolytiques entre en compétition avec la réduction des espèces et devient prédominante en délithiation. A température ambiante et en début de cyclage, il ne se forme donc pas de couche de passivation stable sur le LTO et le mécanisme de réduction-dissolution est responsable de la consommation d'électrolyte et de dégagement gazeux, préjudiciables à la durée de vie de la batterie [143, 144]. Cependant, après quelques cycles, la réduction d'électrolyte diminue, probablement en raison d'une stabilisation de la SEI et/ou d'un changement structurel de surface qui empêche la co-insertion de solvant.

D'autre part, il a été montré que l'ajout de noir de carbone est utile pour augmenter la conductivité des électrodes de LTO à l'état délithié et ainsi palier à l'augmentation d'impédance des systèmes, accélérant la perte de capacité en cyclage, (et ce de façon plus marquée à 60°C). Song *et al.* [145] ont ainsi attribué ce phénomène à la formation d'une SEI plus épaisse en présence de noir de carbone et notamment à la formation en plus grande quantité de LiF fortement passivant, bouchant les pores de l'électrode et réduisant ainsi considérablement la diffusion des ions Li⁺. La quantité de LiF, déposé préférentiellement sur le noir de carbone, augmente avec la surface spécifique de noir du carbone utilisé comme agent percolant [41, 146].

Enfin, Gieu *et al.* ont récemment montré que la couche de surface s'épaissit avec l'augmentation de la température de cyclage en demi-piles, du fait d'une dégradation plus importante de l'électrolyte à hautes températures (60°C et 85°C) entraînant une perte de capacité plus importante [147].

1.7.1.3.2 Dégagement gazeux

Au cours du cyclage de batteries comprenant une électrode de LTO, une génération d'importantes quantités de gaz a été observée, allant de pair avec la formation de la SEI. En effet, des analyses par chromatographie en phase gazeuse sur des systèmes LMO//LTO et NMC//LTO lors du stockage à différentes températures (30°C, 45°C, 60°C et 80°C) ont révélé un dégagement important de dihydrogène attribuée à l'hydrolyse de traces d'eau résiduelles (dont la contribution s'avère significative puisqu'elle correspondrait à 15% du volume de gaz généré) mais également à la dégradation des solvants carbonatés linéaires (DMC, EMC, DEC) ; et dans une moindre mesure des gaz carbonés tels que CO₂, CO, C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n} avec n=1.2.3), produits de dégradation des solvants carbonatés cycliques de l'électrolyte [148, 149] :



Des dégagements spontanés de CO₂ ont également été constatés lors du stockage de poudres de LTO immergées dans des solvants seuls ou des électrolytes, en l'absence de toute activité électrochimique, prouvant que les solvants carbonatés présentent une réactivité intrinsèque vis-à-vis du composé Li₄Ti₅O₁₂ [97, 98]. De plus, au cours du cyclage de batteries NMC//LTO et du maintien de celles-ci à l'état chargé, des dégagements gazeux plus importants (et notamment à haute température) surviennent aussi. Leur composition variable signifie que des réactions de dégradation différentes sont mises en jeu lorsque le LTO est lithié, ce qui est en accord avec les travaux de Leanza *et al.* [143]. L'augmentation de la pression est essentiellement détectée sur le plateau de potentiel à 1,55 V lors du premier cycle au cours duquel la SEI (qui passive progressivement l'électrode) se forme en dégageant principalement du CO₂, assimilé à une dégradation catalysée par les ions Ti⁴⁺ [97, 98, 150] comme représenté figure 1-24.

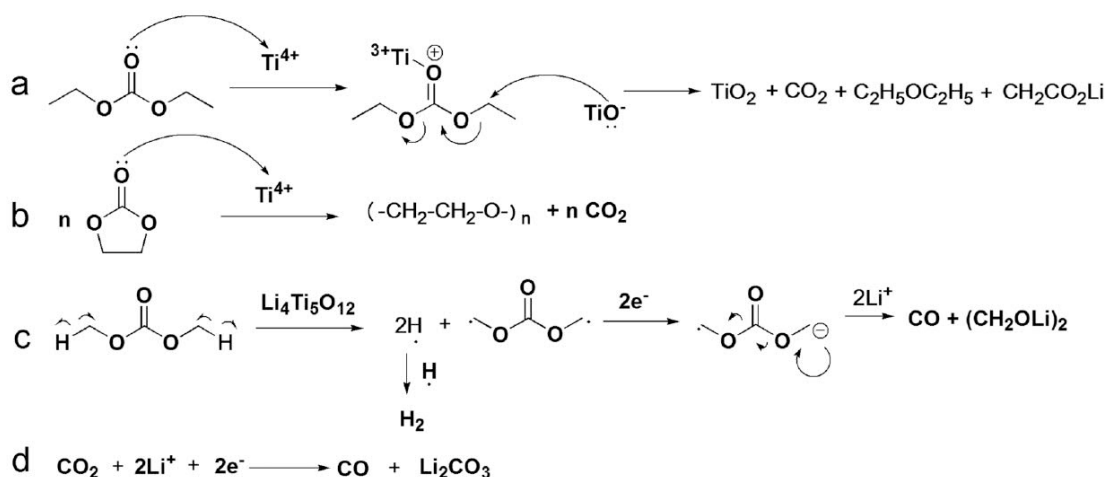


Figure 1-24 : Réactions entre l'électrode Li₄Ti₅O₁₂ et les carbonates d'alkyles menant à la formation de H₂, CO₂ et CO et des changements de phase au voisinage de l'interface électrode/électrolyte [98]

Par ailleurs, des clichés obtenus par microscopie électronique en transmission (TEM) ont révélé un changement de phase sur les premiers nanomètres du matériau et la présence d'une SEI en surface des particules de LTO [98]. C'est une perte d'ions Li⁺ et O²⁻ des plans atomiques les plus externes des particules de LTO et la réaction des Ti³⁺ (du LTO lithié) avec le solvant de l'électrolyte qui induiraient la formation de la nouvelle phase observée d'anatase TiO₂, et le dégagement de gaz (CO₂, CO) dans le même temps (fig. 1-25) [97, 98, 151, 152]. De plus, les traces d'anatase TiO₂ peuvent catalyser les réactions de dégagement gazeux via des réactions de décarboxylation des solutions électrolytiques [153].

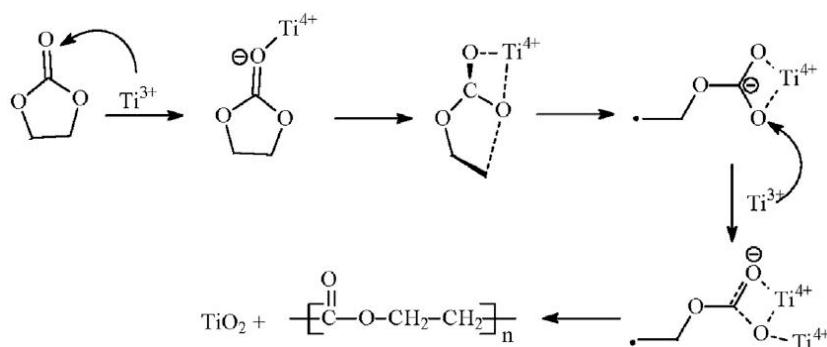


Figure 1-25 : Formation de TiO₂ via la dégradation chimique de l'électrolyte à la surface du LTO lithié [152]

Afin de limiter les dégagements de gaz, différentes stratégies sont actuellement utilisées. En effet, on cherche à contrôler la réactivité interfaciale et à éviter le contact direct du LTO et de l'électrolyte : (i) via un revêtement de carbone en surface, (ii) via un revêtement en oxyde métallique, (iii) et via la formation d'une couche SEI dense, compacte, recouvrante et stable (en utilisant éventuellement des additifs) [154]. Il est également possible d'adapter le choix et les mélanges de solvants pour réduire la formation de gaz : par exemple l'emploi du PC (solvant très coûteux), réduit les volumes de gaz générés au cours du cyclage [153].

1.7.2 Les interfaces électrode positive/électrolyte

La connaissance des interfaces électrode positive / électrolyte et les mécanismes impliqués dans la formation de dépôts à la surface des électrodes positives et les autres processus redox sont encore peu connus mais peuvent influencer sur le fonctionnement des accumulateurs.

1.7.2.1 Oxydation de l'électrolyte à la cathode

Un dépôt est également formé à la surface des électrodes positives provenant de l'oxydation de l'électrolyte. Les mécanismes d'oxydation des solvants EC et DMC ($>4,2$ V vs Li^+/Li) sur des métaux ont été proposés par Moshkovich *et al.* [155] et sont décrits sur les figures 1-26 et 1-27 (respectivement) via deux voies de décomposition différentes selon que les carbonates d'alkyles soient linéaires (DMC) ou cycliques (EC), la dégradation de ces derniers étant prioritaire. Les produits de décomposition ont été identifiés à l'aide d'une série d'analyses in-situ par spectroscopie infrarouge (FT-IR), résonance magnétique nucléaire (RMN), spectroscopie de masse (MS) et à l'aide d'une microbalance à quartz (EQCM). La formation de composés comme des aldéhydes, des esters et des oligomères de EC ou DMC a ainsi pu être mise en évidence. Les mécanismes proposés entraînent des dégagements gazeux de CO_2 et la formation de protons très réactifs qui peuvent conduire à une acidification du milieu et à des réactions acido-basiques parasites. Un relargage de dioxygène peut également conduire à des attaques nucléophiles des solvants carbonatés [31] du fait de la réactivité de surface des électrodes positives LiM_xO_y (notamment composées de manganèse et de nickel), ce qui peut provoquer l'ouverture des carbonates cycliques et la formation d'alkoxydes de lithium (ROLi) avant même tout cyclage.

Alors que la SEI à l'anode semble se décomposer partiellement au cours de la délithiation et se reformer au cours du cycle de réduction suivant, l'épaisseur du film de surface cathodique augmente constamment avec le nombre de cycles, la durée de stockage et la température [156] mais reste globalement toujours inférieure à l'épaisseur de la SEI formée à la négative. Notons que la nature des espèces déposées à la surface de l'électrode positive varie peu selon le matériau étudié, et consiste majoritairement en des polyéthers et des alkylcarbonates. Sur la base de ces observations, le concept d'interface solide perméable (SPI) plutôt que SEI a été introduit par Edström *et al.* [156] pour mieux décrire le caractère de la couche formée sur la cathode en cours de stockage/cycle, couche qui ne semble malheureusement pas passiver l'électrode et empêcher la dégradation de l'électrolyte.

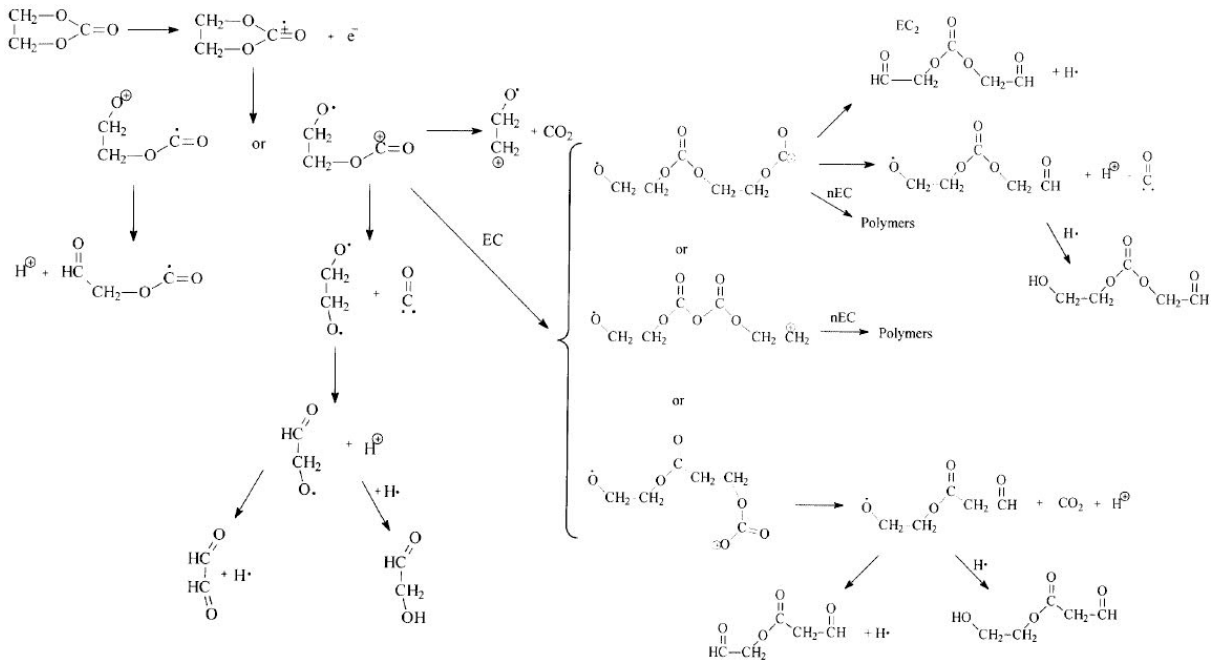


Figure 1-26 : Mécanisme de décomposition en oxydation de EC proposé par Moshkovich *et al.* [10]

La formation de cette couche à l'interphase électrode positive / électrolyte sur différents matériaux d'électrode positive (LFP [73], NMC [122], LNMO [140], LMO [146]) a également été mise en évidence par XPS. Bien que la formation de cette couche interfaciale ne résulte pas de la réduction de l'électrolyte, les espèces détectées sont globalement les mêmes que celles composant la SEI formée sur les électrodes négatives. Ainsi, l'interface électrode positive/électrolyte est composée d'espèces organiques (polyéthers et polycarbonates), mais également d'espèces inorganiques tels que les sels LiF, Li_xPF_y et Li_xPF_yO_z après cyclage et/ou stockage à l'état chargé (100% SOC) des batteries.

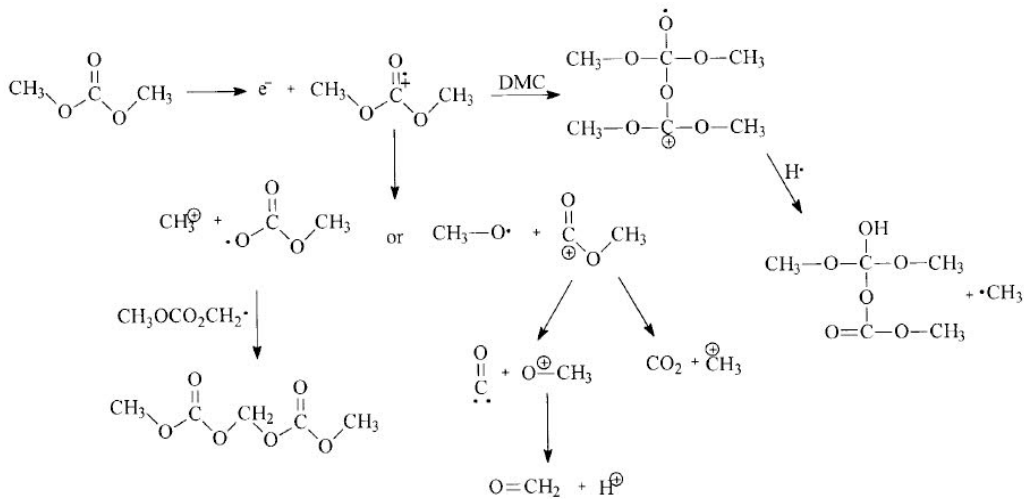
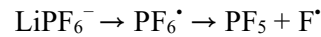


Figure 1-27 : Mécanisme de décomposition en oxydation de DMC proposé par Moshkovich *et al.* [10]

Quant à la dégradation du sel de lithium à la cathode, elle est d'origine majoritairement thermique et/ou due à la présence de traces d'eau (tableau 1-5), dont les produits formés peuvent provoquer une

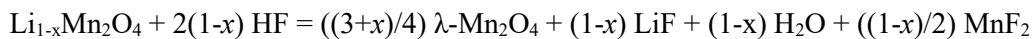
hausse de l'impédance du système [31]. Cependant, la possibilité d'une oxydation de l'anion PF_6^- est envisageable à haut potentiel [61, 104] et conduit à la formation de HF lorsque le radical F^\bullet parvient à réagir avec le radical H^\bullet formé suite à l'oxydation des solvants électrolytiques et de H_2O présent en tant qu'impureté :



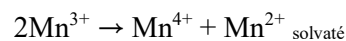
Nota bene : L'oxydation de l'électrolyte, généralement évaluée par voltampérométrie et chronoampérométrie, dépend du choix de l'électrode de travail qui influe sur les valeurs de potentiel d'oxydation. Ainsi, d'après la littérature, les couches formées à la surface des électrodes de LFP sont plus fines que celles formées dans les mêmes conditions sur les autres types d'électrodes positives [73, 156] tandis que leur formation est accélérée par les couples redox du manganèse et du nickel [130]. Par exemple, un dépôt se forme spontanément à la surface de l'électrode de LiMn_2O_4 par trempage dans l'électrolyte.

1.7.2.2 Dissolution d'ions de métaux de transition

A haut potentiel, le HF peut ensuite venir attaquer le matériau actif (notamment de type spinelle) et ainsi catalyser la dissolution d'ions divalents Mn^{2+} dans l'électrolyte (et des acides organiques issus de l'oxydation de l'électrolyte) :



Le manganèse forme alors des espèces insolubles (et isolantes) MnO_2 , MnF_2 qui précipitent à la surface de l'électrode. De même, l'oxydation de l'anion peut engendrer la réduction d'ions tétravalents Mn^{4+} de la structure en ions trivalents Mn^{3+} qui peuvent alors, via la réaction de dismutation (décrite précédemment), libérer de nouveau des ions Mn^{2+} dans la solution électrolytique [52, 61, 62] :



Les ions Mn^{4+} , insolubles, restent dans la structure du matériau actif et vont modifier sa surface de telle sorte que le phénomène de dismutation et de dissolution du manganèse soit limité après quelques cycles. Les différents mécanismes menant à la formation d'ions solubles Mn^{2+} par attaque acide (HF) à l'interface cathode/électrolyte et à la modification du nombre d'oxydation du manganèse à la surface de l'électrode sont présentés sur la figure 1-28.

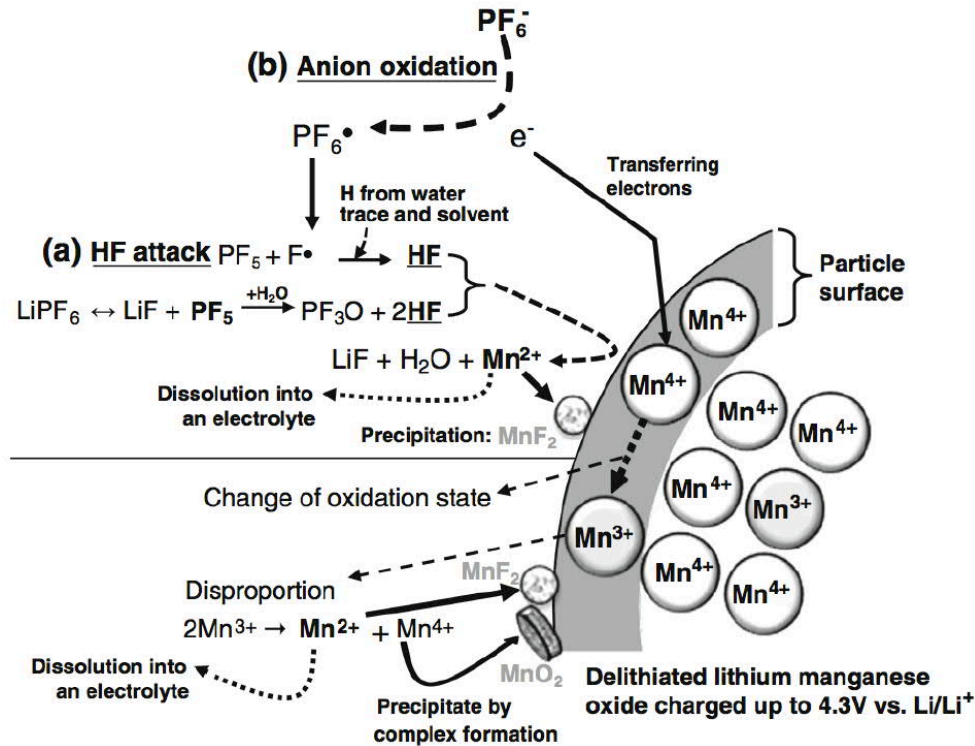


Figure 1-28 : Dissolution du manganèse et modification de surface à partir d'une électrode délithiée par (a) attaque acide de HF et (b) oxydation de l'anion PF_6^- mises en évidence par DRX, FTIR et ICP (issu de la publication de Choi *et al.* [61])

Nota bene : A l'état chargé, lorsque l'électrode positive (de structure spinelle LMO) est délithiée, le manganèse est majoritairement à l'état +IV dans l'électrode mais les deux états d'oxydation du manganèse (Mn +III et Mn +IV) sont toujours présents dans la matière active [157].

Park *et al.* ont simulé numériquement par des méthodes DFT l'impact de la dissolution de particules provenant du matériau actif de structure spinelle LiMn_2O_4 sur les performances du système [158] : la perte de matière active n'explique pas à elle-seule les pertes de capacité. En effet elle entraîne une diminution du transport des ions Li^+ dans l'électrode, une réduction de la vitesse des réactions électrochimiques et donc de la capacité.

De manière plus générale, les cathodes de types oxydes à structure spinelle (LMO, LNMO...) mais aussi à structures lamellaires (LCO, NMC) et olivines (LFP) sont toutes soumises au phénomène de dissolution des ions de métaux de transition. Ce dernier a été systématiquement étudié après trempe des différentes électrodes positives dans l'électrolyte (LiPF_6 1M dans EC:DEC 1/1) à 55°C pendant 7 jours par AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) [159]. La quantité d'ion de métaux de transition Mn, Co, Ni, et Fe dissoute dans l'électrolyte varie en fonction de la nature et de la composition des matériaux actifs : le LMO montre une dissolution de manganèse élevée (autour de 3,0% massique) par rapport aux oxydes $\text{LiNi}_{10,5-y}\text{Mn}_{0,5-y}\text{Co}_{2y}\text{O}_2$ dans lesquels le manganèse existe sous forme de Mn^{4+} et présentent une dissolution ionique plus faible (environ 1,0% massique d'ions dont 0,4% de manganèse) ; et par rapport au LFP qui présente une légère dissolution des ions métalliques de 0,5%. Zheng *et al.* ont montré que

c'est l'attaque acide du matériau d'électrode du NMC à haut potentiel qui provoque la dissolution des espèces Ni, Co et Mn dans des proportions différentes, le manganèse étant l'espèce la plus présente dans l'électrolyte, suivi du nickel et du cobalt. En effet, la dissolution de ces derniers est lente et ne se produit que dans des conditions de cyclage abusives (surcharge, hauts potentiels, hautes températures) [160].

Même de faibles quantités d'ions de métaux de transition dans l'électrolyte peuvent affecter la durée de vie des batteries lithium-ion [61] du fait de leur possibles interactions avec les autres espèces présentes à la surface des électrodes positives et négatives. Par conséquent, il est nécessaire d'étudier les phénomènes aux interfaces électrode/électrolyte à la cathode et à l'anode mais également les interactions entre les électrodes pour évaluer leur influence sur les performances des batteries.

1.7.3 Influence des interactions entre électrodes positive et négative sur les interfaces électrode/électrolyte

De nombreuses études ont montré que les espèces issues des métaux transition dissoutes dans l'électrolyte à la cathode au cours du cyclage migrent à l'anode pour s'y déposer [63, 161, 162, 163]. Ce phénomène est particulièrement important pour les électrodes à base de manganèse, notamment pour les matériaux de LMO et, dans une moindre mesure, de NMC [161].

1.7.3.1 Influence des ions de métaux de transition sur les interfaces électrodes/électrolyte

Le manganèse a été identifié comme étant à l'origine d'une chute de capacité rapide dans le cas de systèmes composés d'une électrode graphite. Shin *et al.* ont révélé que la présence d'un dépôt d'ions Mn à l'anode induit une instabilité de la couche de surface formée dont la croissance est alors accélérée : en effet, des mesures XPS montrent que la SEI est plus épaisse sur l'anode en graphite en présence de manganèse [161]. De plus, la SEI formée en présence d'ions Mn^{2+} dissous s'avère être de composition chimique légèrement différente, la couche est plus riche en oxygène. Cette couche peut provenir d'une augmentation de la quantité d'espèces organiques résultant d'une décomposition supplémentaire de l'électrolyte catalysée par le dépôt de Mn comme représenté figure 1-29 [164]. D'autre part, les ions Mn^{2+} dissous diffusent facilement à travers la SEI poreuse et se déposent principalement au niveau de la couche inorganique à l'interface. Les ions Mn^{2+} interagissent alors avec des espèces SEI inorganiques via ledit mécanisme d'échange d'ions. Le principal composé de manganèse formé à la surface de l'anode est alors identifié comme étant le MnF_2 , particulièrement stable dans les conditions redox d'une batterie. Enfin, les ions Mn^{2+} dissous peuvent se co-intercaler dans la structure lamellaire du graphite à la fois via des défauts de la couche et via des fissures dans le graphite, ce qui peut provoquer un désordre structurel de surface de ce dernier.

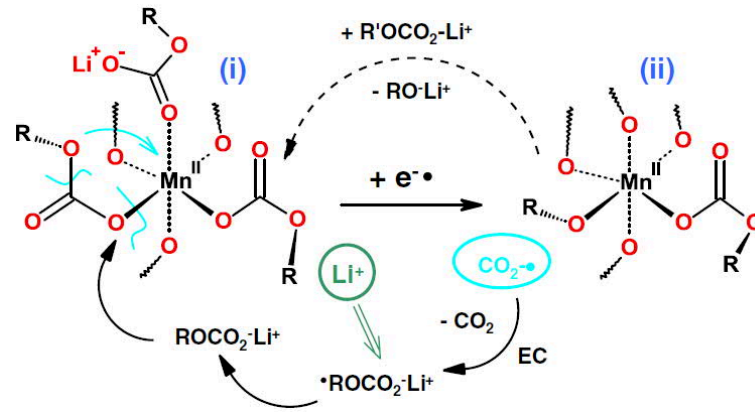


Figure 1-29 : Représentation schématique du mécanisme électro-catalytique de Leung pour les ions Mn II dans le SEI. La complexation des anions par Mn II dans la matrice SEI donne un centre actif (complexe i).

Après acceptation de l'électron (complexe ii), ce dernier peut réduire ses anions directement en anions alkoxyde (RO^-) et donner un dioxyde de carbone, anion radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ qui diffuse dans la matrice externe de la SEI vers le solvant et le réduit, se convertissant en CO_2 et piégeant le lithium. De cette manière, les équivalents réducteurs sont « transférés » de la SEI interne vers l'extérieur. Lorsque les carbonates remplacent les oxydes dans la sphère interne du complexe ii, il se produit un renouvellement du centre électro-catalytique i [164]

Nota bene : Li *et al.* ont aussi montré l'existence d'un dépôt de fer provenant du LFP sur une électrode de graphite et suggéré ainsi que celui-ci faciliterait le transport des électrons à travers la SEI et accélérerait sa formation et sa croissance tout au long du cyclage et ce accompagné d'une perte de capacité continue [163].

La présence d'ions de métaux de transition, et en particulier de manganèse, à la surface de l'électrode négative LTO a aussi été mis en évidence par plusieurs groupes dans le cas de cyclage de différents systèmes [146, 148, 165]. Gieu *et al.* ont d'ailleurs confirmé, dans le cas du système LTO vs LMO, la présence de manganèse principalement à l'état d'oxydation +II, au sein du composé MnF_2 . Wu *et al.* ont montré de façon plus systématique (en analysant les performances de cellules complètes de LCO//LTO dans lesquelles ont été introduites diverses impuretés de manganèse) que le dépôt d'ions Mn dissous à la surface du LTO contribue de manière significative à la perte de capacité de la batterie Li-ion via la détérioration de la SEI [166]. Ainsi, les effets du manganèse à la surface du LTO seraient les mêmes qu'à la surface du graphite. Les résultats montrent une augmentation progressive de la résistance du film et une diminution de la rugosité de surface du LTO qui peut être expliquée par l'accumulation d'espèces issues de la décomposition de l'électrolyte, (les mêmes qu'en demi-piles [146]) menant à la formation d'une SEI défectueuse, plus épaisse mais pas plus passivante. Des analyses XPS révèlent d'ailleurs que le film de passivation formé en présence d'ions de manganèse contient moins d'espèces compactes de type carbonate et d'avantage d'espèces instables de type oxalate. De plus, la formation d'isolants électroniques comme MnF_2 , MnCO_3 et autres oxydes Mn_xO_y à la surface des électrodes peut provoquer l'augmentation de la résistance interne des accumulateurs [161]. Enfin, notons que la dissolution métallique n'est pas considérée comme ayant un impact direct important dans la perte de

matière active mais peut, dans les électrodes positives lamellaires notamment, accélérer le mécanisme de passivation de la surface.

Si la migration (ou la diffusion) d'ions de métaux de transition de l'électrode positive à l'électrode négative est possible alors d'autres ions issus de la dégradation de l'électrolyte à la cathode positive sont susceptibles de se retrouver à la surface de l'électrode négative.

1.7.3.2 Interactions entre électrodes

Une partie des produits de décomposition de l'électrolyte à l'anode est créée au niveau de l'électrode positive par oxydation et migre vers l'électrode négative qu'elle soit composée de graphite [167] ou de LTO [140]. Les produits de dégradation de la cathode sont ensuite réduits (ou juste déposés) pour former la SEI à l'anode, ainsi composée à la fois d'espèces issues de la réduction et de l'oxydation de l'électrolyte. Les réactions de réduction supplémentaires au niveau de l'électrode négative entraînent une consommation excessive de charge, une augmentation de l'épaisseur de la SEI (notamment d'espèces oxygénées) et donc une perte de capacité plus importante du système. Ces interactions entre électrodes ont notamment été mises en évidence par spectrométrie de masse par Metzger *et al.* Ces auteurs ont en effet observé, au cours du cyclage, un dégagement important de H₂ dans des cellules complètes graphite/NMC classiques, en particulier à haut potentiel (où l'oxydation de l'électrolyte est importante). ; A l'inverse, la quantité de H₂ s'est avérée être extrêmement réduite lorsque les électrodes sont compartimentées via l'utilisation d'une cellule étanche (joint en aluminium) [168]. Le faible dégagement d'H₂, dans le cas du système à deux compartiments, proviendrait uniquement de la réduction de traces d'eau. La diffusion à l'anode et leur réduction ultérieure d'espèces protonées (R-H⁺), issues de l'oxydation de l'électrolyte à la cathode, sont à l'origine du dégagement important décelé en cellules classiques dans lesquelles les interactions sont possibles.

Alors qu'il est régulièrement observé dans la littérature, la présence à la négative d'espèces provenant de la positive, l'influence de la SEI et la diffusion de ses espèces à la positive est beaucoup plus rare et n'a été suggéré pour la première fois qu'en 1999 par Aurbach *et al.* [169]. Pourtant, des études effectuées sur des cellules NMC-Li, NMC-graphite et NMC-LTO montrent que la couche de surface à la cathode se forme non seulement par décomposition électrolytique mais également par migration de produits de décomposition anodique [170, 171]. De ce fait, l'électrode négative a une influence importante sur la formation et la composition d'un dépôt à l'interface cathode/électrolyte : les résultats XPS indiquent en effet qu'une couche plus épaisse (comprenant plus d'espèces organiques) est formée, après cyclage, sur l'électrode NMC lorsque le Lithium métal est utilisé comme électrode négative [171]. Le Li-métal comparé au graphite ou au LTO en tant qu'électrode négative a un effet néfaste sur le cyclage du système, il entraîne une perte rapide de capacité attribuée à l'augmentation de l'épaisseur des couches de surfaces et de la polarisation de l'accumulateur (ce qui fait atteindre les potentiels de coupure avant que la cellule ne soit complètement chargée/déchargée).

Dahn *et al.* ont également mis en évidence que les interactions entre électrodes avaient des effets délétères sur le cyclage de cellules Li-ion de type LNMO/LTO [172]. Afin de réduire leur nombre, différentes études ont proposé la possibilité de recourir à des *coatings* des électrodes (cathodes ou anodes) de type Al_2O_3 [48, 49, 90, 171]. Assez récemment, Jung *et al.* ont proposé l'utilisation (mais difficilement viable industriellement) d'un séparateur de type céramique $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ capable de limiter les échanges (autre que celui des ions Li^+) entre les électrodes [173].

Malgré le nombre croissant d'études concernant les interfaces électrodes positives/électrolytes, les conditions expérimentales de formation, de croissance et de modification ainsi que l'intime interaction entre le film et le matériau actif ne sont toujours pas très bien définies [31, 156]. En particulier le rôle bénéfique ou contraignant joué des SPI, également appelées EEI (Electrode Electrolyte Interfaces) [164, 174] et/ou CEI (Cathode Electrolyte Interfaces) [171], dans le bon fonctionnement de l'accumulateur doit encore être éclairci ; notamment afin d'évaluer le rôle joué par la formation de cette couche de surface et l'influence de la nature de l'électrode sur la SEI formée à la négative.

Nota bene : Certains auteurs mentionnent le terme de « Cross talking » (conversation croisée) pour parler des interactions entre électrodes, terme que nous utiliserons dans la suite de ce manuscrit. De la même façon qu'il est entendu de parler de SEI et de couche de surface... Nous ferons l'amalgame par la suite entre les termes *SEI*, *EEI*, *SPI*, *CEI* et *couche de surface*.

1.8 Conclusions et objectifs

Après avoir rappelé le principe de fonctionnement d'accumulateurs Li-ion puis montré l'intérêt du NMC, LMO et LFP comme alternatives au LCO en tant que cathodes d'une part et celui du LTO comme remplaçant du graphite en tant qu'anode d'autre part, nous avons détaillé les nombreuses réactions survenant au niveau des interfaces électrodes/électrolyte au cours du cyclage, responsables des principales défaillances des batteries. Certains paramètres (porosité, surface spécifique...) peuvent être maîtrisés par l'utilisation de particules nanométriques, par le choix d'un liant (plutôt qu'un autre), par l'ajout d'additifs dans l'électrolyte ou encore par le développement d'architectures innovantes (afin d'améliorer significativement la cyclabilité des batteries). En revanche, les phénomènes interfaciaux (dont sont tributaires les performances électrochimiques de la batterie) qui se produisent à la surface des matériaux d'électrode, liés à la dégradation des électrolytes, restent encore mal compris (de par leur simultanéité et leur interdépendance) et notamment en ce qui concernent les interactions entre les électrodes et les différentes navettes responsables de dépôts plus ou moins passivants à la surface de ces dernières. Afin de proposer des solutions adéquates, le contrôle de la passivation des électrodes et la compréhension des mécanismes mis en jeu restent donc essentiels. Dans le but d'observer ces mécanismes, de nombreuses techniques de caractérisation ont été déployées, chacune apportant des informations complémentaires. Dans les chapitres suivants nous mettrons en œuvre majoritairement

trois d'entre elles, dédiées à l'analyse d'extrême surface : XPS, MEB/AES, ToF-SIMS ; et de façon plus anecdotique l'EIS, l'ICP-AES et la DRX.

L'objectif de cette étude consiste donc à étudier, de façon systématique, l'impact des phénomènes interfaciaux sur les performances en cyclage d'électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, cyclées face à trois cathodes différentes (dans des conditions de tension, courant, température variables). Issus des trois grandes familles de matériaux d'électrode positives (lamellaires, spinelles et olivines respectivement), les matériaux actifs de NMC, LMO et LFP ont ainsi été choisis afin d'évaluer l'influence des interactions entre électrodes sur les propriétés (composition, proportions, distributions, épaisseur...) de la SEI formée à la surface du LTO. En plus de l'analyse de la SEI formée sur les électrodes négatives, via un couplage unique de trois techniques complémentaires d'extrême surface (XPS, AES et ToF-SIMS), celles formées aux interfaces électrodes positives/électrolyte (encore peu explorées) ont également été étudiées et corrélées aux résultats obtenus à l'électrode négative.

Bibliographie

- [1] R. Rosset, D. Bauer, A. J. Bard. *Electrochimie : Principes méthodes et applications*. (1997).
- [2] Nagaura, T.; Tozawa, K. *Prog. Progress in Batteries & Solar Cells. Batteries Sol. Cells* 1990, 9, 209–217.
- [3] P. Millet. Réacteur électrochimique. *Techniques de l'ingénieur J4* 802.
- [4] C. Lefrou, J. Fouletier, P. Fabry. Conductivité des électrolytes. *Techniques de l'ingénieur K* 840.
- [5] J. Robert. J. Alzieu. Accumulateurs Considérations théoriques. *Techniques de l'ingénieur D* 3 351.
- [6] D. Devilliers. Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques. *Techniques de l'ingénieur K* 830v2.
- [7] M. -L. Doublet. Batteries Li-ion, Concepts théoriques. *Techniques de l'ingénieur AF* 6 612.
- [8] Whittingham, Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry, M. S. *Science* 1976, 192, 1126-1127.
- [9] Brandt, K. *Solid State Ionics* 1994, 69, 173-183.
- [10] Dampier, F. W. The Cathodic Behavior of CuS, MoO₃, and MnO in Lithium Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 1974, 121, 656-660.
- [11] Walk, C. R.; Margalit, N. δ -LiV₂O₅ as a positive electrode material for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* 1997, 68, 723-725.
- [12] Murphy, D. W.; Christian, P. A.; DiSalvo, F. J.; Carides, J. N. *Journal of The Electrochemical Society* 1979, 126, 497-499.
- [13] Tarascon, J. M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414, 359–367 (2001).
- [14] N. Nitta, F. Wu, Jung Tae Lee and Gleb Yushin. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*. Vol 18, n° 5, (2015).
- [15] B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* vol 139, issue 10, 2776-2781 (1992).
- [16] Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. *Materials Research Bulletin* 1980, 15, 783-789.
- [17] M.M. Thackeray, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, S.P. Road. Lithium insertion into manganese spinels. (Received February 4, 1983; Refereed), *Exp. Tech.* 18 (1983) 461–472.
- [18] Yazami, R.; Touzain, P. *Journal of Power Sources* 1983, 9, 365-371.
- [19] J. R. Dahn, U. von Sacken, M. W. Juskow and H. Al-Janaby. Rechargeable LiNiO₂/Carbon Cells. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 8, (1991).
- [20] T. Osaka, & Nara, H. *Nanoscale Technology for Advanced Lithium Batteries*. (2014).
- [21] Lundgren, Henrik. *Thermal Aspects and Electrolyte Mass Transport in Lithium-Ion Batteries*. Stockholm: KTH, 2015.
- [22] M. Montaru, "Contribution à l'évaluation du vieillissement des batteries de puissance utilisées dans les véhicules hybrides selon leurs usages", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France (2009).
- [23] Diard J. P., Le Corre B., Montella C., "Cinétique électrochimique", Hermann, Paris (1997).
- [24] Nitta, N. & Yushin, G. High-capacity anode materials for lithium-ion batteries: Choice of elements and structures for active particles. *Part. Part. Syst. Charact.* 31, 317–336 (2014).
- [25] Christian M. Julien, Alain Mauger, Karim Zaghib, Henri Groult. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics* 2014, 2, 132-154.
- [26] S. Mandal, Amarilla, J. M., Ibáñez, J. & Rojo, J. M. The Role of Carbon Black in LiMn₂O₄-Based Composites as Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 148, A24 (2001).

- [27] Zhou, F., Xin, S., Liang, H.-W., Song, L.-T. & Yu, S.-H. Carbon Nanofibers Decorated with Molybdenum Disulfide Nanosheets: Synergistic Lithium Storage and Enhanced Electrochemical Performance. *Angew. Chemie Int. Ed.* 53, 11552–11556 (2014).
- [28] Lux, S. F., Schappacher, F., Balducci, a., Passerini, S. & Winter, M. Low Cost, Environmentally Benign Binders for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 157, A320 (2010).
- [29] X. Chen, W. Xu, J. Xiao, M.H. Engelhard, F. Ding, D. Mei, D. Hu, J. Zhang, J.-G. Zhang. Effects of cell positive cans and separators on the performance of high-voltage Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 213 (2012) 160-168.
- [30] John B. Goodenough and Kyu-Sung Park. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4) :1167–1176, 2013.
- [31] Magali Gauthier, Thomas J. Carney, Alexis Grimaud, Livia Giordano, Nir Pour, Hao-Hsun Chang, David P. Fenning, Simon F. Lux, Odysseas Paschos, Christoph Bauer, Filippo Maglia, Saskia Lupart, Peter Lamp, and Yang Shao-Horn. Electrode–Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(22) :4653–4672, 2015.
- [32] E. Peled. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems: The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* 1979, 126, 2047-2051.
- [33] X.Y. Zhang, W.J. Jiang, A. Mauger, Qilu, F. Gendron, C.M. Julien, Minimization of the cation mixing in $\text{Li}_{1+x}(\text{NMC})_{1-x}\text{O}_2$ as cathode material, *J. Power Sources*, 195 1292-1301 (2010).
- [34] E. Antolini, LiCoO_2 : Formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties *Solid state ionics*, 2004 (170), 159-171.
- [35] D. Belov, M.-H. Yang, Investigation of the kinetic mechanism in overcharge process for Li-ion battery. *Solid State Ionics*, 2008 (179), 1816-1821.
- [36] T. Ohzuku, A. Ueda, Solid-State Redox Reactions of LiCoO_2 (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1994 (141), 2972-2977.
- [37] J. Zhou, P. H. L. Notten, Studies on the degradation of Li-ion batteries by the use of microreference electrodes. *J. Power Sources*, 2008 (177), 553-560.
- [38] Janina Molenda and Marcin Molenda. Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on LiFePO_4 System. *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, Dr. John Cuppoletti (Ed.), ISBN: 978-953-307-353-8, InTech, DOI: 10.5772/21635 (2011).
- [39] Rajesh Tripathi, Guerman Popov, Xiaoqi Sun, Dominic H. Ryan et Linda F. Nazar. Ultra-rapid microwave synthesis of triplite LiFeSO_4F . *J. Mater. Chem. A*, 1, 2990–2994 (2013).
- [40] Martin Winter, Jürgen O. Besenhard, Michael E. Spahr, and Petr Novák. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials*, 10(10) :725–763, 1998.
- [41] J.-. B. Gieu, PhD thesis, Etude des interfaces électrode/électrolyte dans les batteries lithium-ion : cas de l'électrode négative à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Université de Pau et des Pays de l'Adour 2016.
- [42] Yoshiyuki Inaguma. Fast Percolative Diffusion in Lithium Ion-conducting Perovskite-type Oxides. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 114 1103-1110 (2006).
- [43] Patrick Rozier and Jean Marie Tarascon. Review - Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges. *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (14) A2490-A2499 (2015).
- [44] Y. Idemoto, T. Matsui. Thermodynamic stability, crystal structure, and cathodic performance of $\text{Li}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ depend on the synthetic process and Li content. *Solid State Ionics*, 2008 (179), 625-635.
- [45] Feng Lin, Isaac M. Markus, Dennis Nordlund, Tsu-Chien Weng, Mark D. Asta, Huolin L. Xin & Marca M. Doeff. Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries. *NATURE COMMUNICATIONS* | 5:3529 |.
- [46] I. Belharouak, Y. K. Sun, J. Liu, K. Amine. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as a suitable cathode for high power applications. *J. Power Sources*, 2003 (123), 247-252.

- [47] Jing Li, Hanshuo Liu, Jian Xi, Andrew R. Cameron, Mengyun Nie, Gianluigi A. Botton, and J. R. Dahn. The Impact of Electrolyte Additives and Upper Cut-off Voltage on the Formation of a Rocksalt Surface Layer in $\text{LiNi}_0.8\text{Mn}_0.1\text{Co}_0.1\text{O}_2$ Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (4) A655-A665 (2017).
- [48] L. Bodenes, PhD thesis, Etude du vieillissement de batteries lithium-ion fonctionnant à haute température par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS). Université de Pau et des Pays de l'Adour 2013.
- [49] Patrick Rozier, and Jean Marie Tarascon. Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges. *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (14) A2490-A2499 (2015).
- [50] L. Cras, PhD thesis, Oxydes LiMnO pour accumulateurs au lithium : synthèses nouvelles , aspects structuraux et électrochimiques. Université Joseph Fourier 1996.
- [51] Ragupathy Pitchai, Velmurugan Thavasi, Subodh G. Mhaisalkar and Seeram Ramakrishna. Nanostructured cathode materials: a key for better performance in Li-ion Batteries. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 11040.
- [52] C. Hunter, P.O. Box, Preparation of a New Crystal Form of Manganese Dioxide. (1981) 142–147.
- [53] Y. Wang, B. Liu, Q. Li, S. Cartmell, S. Ferrara, Z.D. Deng, J. Xiao, Lithium and lithium ion batteries for applications in microelectronic devices: A review, *J. Power Sources*. 286 (2015).
- [54] M. M. Thackeray. Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(8) :2558–2563, 1995.
- [55] M. M. Thackeray. Manganese oxides for lithium batteries. *Progress in Solid State Chemistry*, 25(1):1–71, 1997.
- [56] Yoshio Nishi. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *Journal of Power Sources*, 100(1) :101–106, 2001.
- [57] V. Manev, B. Banov, A. Momchilov, and A. Nassalevska. LiMn_2O_4 for 4 V lithium-ion batteries. *Journal of power sources*, 57(1) :99–103, 1995.
- [58] R.J. Gummow, A. de Kock, and M.M. Thackeray. Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells. *Solid State Ionics*, 69(1): 59–67, 1994.
- [59] A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre, and J.-M. Tarascon. Self-Discharge of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ Li-Ion Cells in Their Discharged State Understanding by Means of Three-Electrode Measurements. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(1) :194–209, 1998.
- [60] J.S. Gnanaraj, V.G. Pol, A. Gedanken, and D. Aurbach. Improving the high-temperature performance of LiMn_2O_4 spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method. *Electrochemistry Communications*, 5(11) :940–945, 2003.
- [61] N.-S. Choi, J.-T. Yeon, Y.-W. Lee, J.-G. Han, K.T. Lee, S.-S. Kim. Degradation of spinel lithium manganese oxides by low oxidation durability of LiPF_6 -based electrolyte at 60 °C *Solid State Ionics*, 219 (2012) 41-48.
- [62] Dong H. Jang, Seung M. Oh. Electrolyte Effects on Spinel Dissolution and Cathodic Capacity Losses in 4 V $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Rechargeable Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(10) : 3342–3348, 1997.
- [63] C. Zhan, J. Lu, a Jeremy Kropf, T. Wu, A.N. Jansen, Y.-K. Sun, X. Qiu, K. Amine, Mn(II) deposition on anodes and its effects on capacity fade in spinel lithium manganate-carbon systems., *Nat. Commun.* 4 (2013) 2437.
- [64] Yong yao Xia, Yunhong Zhou, and Masaki Yoshio. Capacity Fading on Cycling of 4 V $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(8) :2593–2600, 1997.
- [65] Qiming Zhong, Arman Bonakdarpour, Meijie Zhang, Yuan Gao, and J. R. Dahn. Synthesis and Electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(1) :205–213, 1997.
- [66] D. Capsoni, M. Bini, G. Chiodelli, V. Massarotti, C.B. Azzoni, M.C. Mozzati, A. Comin, Physical Chemistry Chemical Physics, 3 (2001) 2162-2166.
- [67] Arumugam Manthiram. Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3) :176–184, 2011.

- [68] J.C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales. Re-examining the effect of ZnO on nanosized 5 V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel: An effective procedure for enhancing its rate capability at room and high temperatures. *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 4278-4284.
- [69] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy et J. B. Goodenough, *Phosphoolivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries*, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997), p. 1188–1194.
- [70] I. T. Lucas, A. S. McLeod, J. S. Syzdek, D. S. Middlemiss, C. P. Grey, D. N. Basov et R. Kostecki, IR Near-Field Spectroscopy and Imaging of Single Li_xFePO_4 Microcrystals. *NanoLetters* 15, 1-7 (2015).
- [71] G. Y. Chen, X. Y. Song, T. J. Richardson. Electron Microscopy Study of the LiFePO_4 to FePO_4 Phase Transition. *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 A295 (2006).
- [72] C. Delmas, M. Maccarion, L. Croguenec, F. Le Cras, F. Weill. Lithium deintercalation in LiFePO_4 nanoparticles via a domino-cascademodel. *Nat. Mater.* 7 665 (2007).
- [73] L. Castro, PhD thesis, Matériaux d'électrode positive à base de phosphates pour accumulateurs Li-ion et phénomènes aux interfaces : Apport de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS). Université de Pau et des Pays de l'Adour 2012.
- [74] C.A.J. Fisher, V.M. Hart Prieto, M.S. Islam. Surface structures and crystal morphologies of LiFePO_4 : relevance to electrochemical behaviour. *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1209.
- [75] S.I. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, *Nat. Mater.* 7 (2008) 707.
- [76] M. X. Gao, Y. Lin, Y. H. Yin, Y. F. Liu et H. G. Pan, *Structure optimization and the structural factors for the discharge rate performance of LiFePO_4/C cathode materials*, *Electrochimica Acta*, 55 (2010), p. 8043–8050.
- [77] C. R. Sides, F. Croce, V. Y. Young, C. R. Martin et B. Scrosati, A high-rate, nanocomposite LiFePO_4 /carbon cathode, *Electrochemical and Solid State Letters*, 8 (2005), p. A484–A487.
- [78] H. Li, Z. Wang, L. Chen, and X. Hua. Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries. *Adv. Mater.* 2009, 21, 4593–4607.
- [79] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, Third Edition, 2001.
- [80] Kirchgeorg, R., Kallert, M., Liu, N., Hahn, R., Killian, M. S., Schmuki, P., Key factors for an improved lithium ion storage capacity of anodic TiO_2 nanotubes. *Electrochimica Acta* 198 (2016) 56–65.
- [81] S. Liu, Q. Li, Y. Chen and F. Zhang, *J. Alloys Compd.*, 478 (2009) 694.
- [82] Yuanfu Deng, Chengcheng Fang, Guohua Chen, The developments of SnO_2 /graphene nanocomposites as anode materials for high performance lithium ion batteries: A review, *Journal of Power Sources* 304 81–101 (2016).
- [83] A. Chagnes, PhD thesis, Propriétés de transport dans les électrolytes concentrés à base de γ -butyrolactone : application aux accumulateurs rechargeables au lithium. Université de Tours 2002.
- [84] D. J. Xiong, L. D. Ellis, Remi Petibon, Toren Hynes, Q. Q. Liu, and J. R. Dahn, Studies of Gas Generation, Gas Consumption and Impedance Growth in Li-Ion Cells with Carbonate or Fluorinated Electrolytes Using the Pouch Bag Method. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2) A340-A347 (2017).
- [85] K. M. Colbow, J. R. Dahn, and R. R. Haering. Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$. *Journal of Power Sources*, 26(3):397–402, 1989.
- [86] Walter Schmidt, Patrick Bottke, Michael Sternad, Peter Gollob, Volker Hennige, and Martin Wilkening. Small Change—Great Effect: Steep Increase of Li Ion Dynamics in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at the Early Stages of Chemical Li Insertion. *Chemistry of Materials*, 27(5):1740–1750, 2015.
- [87] E. Ferg, R. J. Gummow, A. De Kock, and M. M. Thackeray. Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(11): L147–L150, 1994.
- [88] K. Zaghbi, M. Simoneau, M. Armand, and M. Gauthier. Electrochemical study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode for lithium polymer rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 81–82: 300–305, 1999.

- [89] Zhijie Chen, Honsen Li, Langyuan Wu, Xiaoxia Lu, and Xiaogang Zhang. Li₄Ti₅O₁₂ Anode: Structural Design from Material to Electrode and the Construction of Energy Storage Devices. *Chem. Rec.* 2017, 17, 1–32.
- [90] Bote Zhao, Ran Ran, Meilin Liu, and Zongping Shao. A comprehensive review of Li₄Ti₅O₁₂-based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 98: 1–71, 2015.
- [91] Walter Schmidt and Martin Wilkening. Diffusion-induced 7Li NMR spin-lattice relaxation of fully lithiated, mixed-conducting Li₇Ti₅O₁₂. *Solid State Ionics*, 287: 77–82, 2016.
- [92] Walter Schmidt and Martin Wilkening. Discriminating the Mobile Ions from the Immobile Ones in Li_{4+x}Ti₅O₁₂: 6Li NMR Reveals the Main Li⁺ Diffusion Pathway and Proposes a Refined Lithiation Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(21): 11372–11381, 2016.
- [93] M. Wagemaker, D. R. Simon, E. M. Kelder, J. Schoonman, C. Ringpfeil, U. Haake, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, and F. M. Mulder. A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel Li_{4+x}Ti₅O₁₂. *Advanced Materials*, 18(23): 3169–3173, 2006.
- [94] K. Zaghbi, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger, and C.M. Julien. Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications. *Journal of Power Sources*, 196(8): 3949–3954, 2011.
- [95] Ilias Belharouak, Gary M. Koenig, and K. Amine. Electrochemistry and safety of Li₄Ti₅O₁₂ and graphite anodes paired with LiMn₂O₄ for hybrid electric vehicle Li-ion battery applications. *Journal of Power Sources*, 196(23): 10344–10350, 2011.
- [96] Kebin Chen, Zhiqiang Yu, Shawn Deng, Qiang Wu, Jianxin Zou, and Xiaoqin Zeng. Evaluation of the low temperature performance of lithium manganese oxide/lithium titanate lithium-ion batteries for start/stop applications. *Journal of Power Sources*, 278: 411–419, 2015.
- [97] Tao Yuan, Zhuopeng Tan, Chunrong Ma, Junhe Yang, Zi-Feng Ma, and Shiyong Zheng. Challenges of Spinel Li₄Ti₅O₁₂ for Lithium-Ion Battery Industrial Applications. *Adv. Energy Mater.* 2017, 1601625.
- [98] Yan-Bing He, Baohua Li, Ming Liu, Chen Zhang, Wei Lv, Cheng Yang, Jia Li, Hongda Du, Biao Zhang, Quan-Hong Yang, Jang-Kyo Kim, and Feiyu Kang. Gassing in Li₄Ti₅O₁₂-based batteries and its remedy. *Scientific Reports*, 2, 2012.
- [99] A. N. Dey. Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 118(10): 1547, 1971.
- [100] Jordi Cabana, Laure Monconduit, Dominique Larcher, and M. Rosa Palacín. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Advanced Materials*, 22(35): E170–E192, 2010.
- [101] M. N. Obrovac and V. L. Chevrier. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chemical Reviews*, 114(23): 11444–11502, 2014.
- [102] Whittingham, M Stanley. Lithium Batteries and Cathode Materials, *Chem.Rev.* 2004, 104, 4271–4301.
- [103] M. Osiak, H. Geaney, E. Armstrong et C. Structuring materials for lithium-ion batteries: advancements in nanomaterial structure, composition, and defined assembly on cell performance. O'Dwyer, *J. Mater. Chem. A*, 2, 9433–9460 (2014).
- [104] Kang Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*, 104(10): 4303–4418, 2004.
- [105] S.S. Zhang, T.R. Jow, G.L. Henriksen, LiPF₆-EC-EMC electrolyte for Li-ion battery, *J.of power sources*, 107 18-23 (2002).
- [106] M.S. Ding, Kang Xu, S.S. Zhang, T. R. Jow, Liquid-Solid Phase Diagrams of Binary Carbonates for Lithium Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (4) A299-A304(2001).
- [107] M. S. Ding, K. Xu, S. S. Zhang, K. Amine, G. L. Henriksen and T. R. Jow, Change of Conductivity with Salt Content, Solvent Composition, and Temperature for Electrolytes of LiPF₆ in Ethylene Carbonate-Ethyl Methyl Carbonate, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (10) A1196-A1204 (2001).
- [108] Ue, M. Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ -Butyrolactone. *Journal of The Electrochemical Society* 1994, 141, 3336-3342.

- [109] Campion, C. L., Li, W., & Lucht, B. L. Thermal Decomposition of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2005, *152*, A2327-A2334.
- [110] Heider, U.; Oesten, R.; Jungnitz, M. Challenge in manufacturing electrolyte solutions for lithium and lithium ion batteries quality control and minimizing contamination level. *J. Power Sources* 1999, *81-82*, 119-122.
- [111] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, H.-J. Kim. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochim. Acta* 2004, *50*, 247.
- [112] S. S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 2006, *162*, 1379.
- [113] L. F. Li, H. S. Lee, H. Li, X. Q. Yang, X. J. Huang. A pentafluorophenylboron oxalate additive in non-aqueous electrolytes for lithium batteries. *Electrochem. Comm.* 2009, *11*, 2296.
- [114] Burak Aktekin, Reza Younesi, Wolfgang Zipprich, Carl Tengstedt, Daniel Brandell, and Kristina Edström. The Effect of the Fluoroethylene Carbonate Additive in LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ - Li₄Ti₅O₁₂ Lithium-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (4) A942-A948 (2017).
- [115] G. H. Wrodnigg, T. M. Wrodnigg, J. O. Besenhard, M. Winter. Propylene sulfite as film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries. *Electrochem. Comm.* 1999, *1*, 148.
- [116] B. Simon and J.-P. Boeue, U.S. Pat. 5,626,981 1997.
- [117] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider. On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries *Electrochim. Acta*, *4*, 1423-1439 (2002).
- [118] Herstedt, M.; Rensmo, H.; Siegbahn, H.; Edström, K. Electrolyte additives for enhanced thermal stability of the graphite anode interface in a Li-ion battery. *Electrochimica Acta* 2004, *49*, 2351-2359.
- [119] El Ouatani, L.; Dedryvère, R.; Siret, C.; Biensan, P.; Reynaud, S.; Iratçabal, P.; Gonbeau, D. The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, *156*, A103-A113.
- [120] El Ouatani, L.; Dedryvère, R.; Siret, C.; Biensan, P.; Gonbeau, D. Effect of Vinylene Carbonate Additive in Li-Ion Batteries: Comparison of LiCoO₂/C, LiFePO₄/C, and LiCoO₂/Li₄Ti₅O₁₂ Systems *Journal of The Electrochemical Society* 2009, *156*, A468-A477.
- [121] Lénaïc Madec, Lin Ma, Kathlyne J. Nelson, Remi Petibon, Jon-Paul Sun, Ian G. Hill, Jeff R. Dahn. The Effects of a Ternary Electrolyte Additive System on the Electrode/Electrolyte Interfaces in High Voltage Li-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (6) A1001-A1009 (2016).
- [122] Chao Xu, Fabian Jeschull, William R. Brant, Daniel Brandell, Kristina Edström, and Torbjörn Gustafsson. The Role of LiTDI Additive in LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Graphite Lithium-Ion Batteries at Elevated Temperatures. *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (2) A40-A46 (2018).
- [123] Bouayad, H.; Wang, Z.; Dupré, N.; Dedryvère, R.; Foix, D.; Franger, S.; Martin, J. F.; Boutafa, L.; Patoux, S.; Gonbeau, D.; Guyomard, D. Improvement of electrode/electrolyte interfaces in high-voltage spinel lithium-ion batteries by using glutaric anhydride as electrolyte additive. *Journal of Physical Chemistry C* 2014, *118*, 4634-4648.
- [124] C.A. Vincent, B. Scrosati, *Modern Batteries – An introduction to Electrochemical power sources*, 2^{ième} edition, Arnold, London 1997, 221.
- [125] Eiji Kobayashi, Larisa S. Plashnitsa, Takayuki Doi, Shigeto Okada, Jun-ichi Yamaki. Electrochemical properties of Li symmetric solid-state cell with NASICON-type solid electrolyte and electrodes. *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 894-896.
- [126] Keerthi Senevirathne, Cynthia S. Day, Michael D. Gross, Abdessadek Lachgar, N.A.W. Holzwarth. A new crystalline LiPON electrolyte: Synthesis, properties, and electronic structure. *Solid State Ionics* 233 (2013) 95-101.
- [127] A. J. Smith, J. C. Burns, S. Trussler, and J. R. Dahn. Precision Measurements of the Coulombic Efficiency of Lithium-Ion Batteries and of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(2): A196, 2010.
- [128] Agubra, V. a. & Fergus, J. W. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *J. Power Sources* 268, 153-162 (2014).

- [129] Seong Jin An, Jianlin Li, Claus Daniel, Debasish Mohanty, Shrikant Nagpure, David L. Wood III. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon* 105 (2016) 52-76.
- [130] D. Aurbach. Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 89(2): 206–218, 2000.
- [131] Augustsson, A.; Herstedt, M.; Guo, J. H.; Edström, K.; Zhuang, G. V.; Ross, J. P. N.; Rubensson, J. E.; Nordgren, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2004, 6, 4185-4189.
- [132] Peled, E.; Bar Tow, D.; Merson, A.; Gladkikh, A.; Burstein, L.; Golodnitsky, D. *Journal of Power Sources* 2001, 97-98, 52-57.
- [133] Sloop, S. E.; Pugh, J. K.; Wang, S.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K. Chemical Reactivity of PF₅ and LiPF₆ in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4, A42-A44.
- [134] Tasaki, K.; Kanda, K.; Nakamura, S.; Ue, M. Decomposition of LiPF₆ and Stability of PF₅ in Li-Ion Battery Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* 2003, 150, A1628-A1636.
- [135] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, S. Laruelle. Nanocomposite Electrodes in Lithium Ion Batteries. *Analytical Chemistry*, 78 (2006) 3688-3698.
- [136] 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. *Journal of Power Sources*, 178 (2008) 409-421.
- [137] E. Peled, D. Golodnitsky, and G. Ardel. Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(8): L208–L210, 1997.
- [138] S. Malmgren, K. Ciosek, M. Hahlin, T. Gustafsson, M. Gorgoi, H. Rensmo, and K. Edström. Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 97: 23–32, 2013.
- [139] D.P. Abraham, E.M. Reynolds, E. Sammann, A.N. Jansen, and D.W. Dees. Aging characteristics of high-power lithium-ion cells with LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ and Li₄/3Ti₅/3O₄ electrodes. *Electrochimica Acta*, 51(3): 502–510, 2005.
- [140] R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, and D. Gonbeau. Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel LiMn_{1.6}Ni_{0.4}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ Lithium-Ion Battery. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(24): 10999–11008, 2010.
- [141] Chun Yan Lai, Jing Jing Xu, and Yong Feng Wei. Study on the Solid Electrolyte Interface at the Surface of Anode Electrode in Li₄Ti₅O₁₂/LiFePO₄ Battery System. *Advanced Materials Research*, 347-353: 3522–3526, 2011.
- [142] J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez, “Influence of Vinylene Carbonate Additive on the Li₄Ti₅O₁₂ Electrode/electrolyte Interface for Lithium-ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, 164(6), A1314 (2017).
- [143] Daniela Leanza, Carlos A. F. Vaz, Izabela Czekaj, Petr Novak, Mario El Kazzi. Solving the puzzle of Li₄Ti₅O₁₂ surface reactivity in aprotic electrolytes in Li-ion batteries by nanoscale XPEEM spectromicroscopy. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018.
- [144] Wei Liu, Haohan Liu, Qian Wang, Jian Zhang, Baojia Xia, Guoquan Min. Gas swelling behaviour at different stages in Li₄Ti₅O₁₂/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ pouch cells. *Journal of Power Sources* 369 (2017) 103-110.
- [145] Min-Sang Song, Ryoung-Hee Kim, Seung-Wook Baek, Kug-Seung Lee, Kyusung Park, and Anass Benayad. Is Li₄Ti₅O₁₂ a solid-electrolyte-interphase-free electrode material in Li-ion batteries Reactivity between the Li₄Ti₅O₁₂ electrode and electrolyte. *J. Mater. Chem. A*, 2(3) :631–636, 2014.
- [146] J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez, “New Insights in the Characterization of the Electrode/electrolyte interfaces within LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ cells, by X-ray Photoelectron Spectroscopy, Scanning Auger Microscopy and Time-of-Flight Secondary Ions Mass Spectrometry,” *Journal of material Chemistry A*, 5, 15315 (2017).
- [147] J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez, “Temperature Effects on Li₄Ti₅O₁₂ Electrode/electrolyte interfaces at the first cycle: A X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy Study,” *Journal of Power Sources*, 318, 291 (2016).

- [148] I. Belharouak, G. M. Koenig, T. Tan, H. Yumoto, N. Ota, and K. Amine. Performance Degradation and Gassing of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Lithium-Ion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(8): A1165–A1170, 2012.
- [149] Kai Wu, Jun Yang, Yang Liu, Yao Zhang, Chenyun Wang, Jinmei Xu, Feng Ning, and Deyu Wang. Investigation on gas generation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cells at elevated temperature. *Journal of Power Sources*, 237: 285–290, 2013.
- [150] Minglong He, Elias Castel, Andreas Laumann, Gerhard Nuspl, Petr Novák, and Erik J. Berg. In Situ Gas Analysis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Based Electrodes at Elevated Temperatures. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(6): A870–A876, 2015.
- [151] Weiqiang Lv, Jianmin Gu, Yinghua Niu, Kechun Wen, and Weidong He. Review - Gassing Mechanism and Suppressing Solutions in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Based Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (9) A2213-A2224 (2017).
- [152] Lan Zhang, Suojiang Zhang, Qian Zhou, Kent Snyder, Theodore Miller. Electrolytic solvent effects on the gassing behavior in LCO||LTO batteries. *Electrochimica Acta* 274 (2018) 170-176.
- [153] Cuiping Han, Yan-Bing He, Ming Liu, Baohua Li, Quan-Hong Yang, Ching-Ping Wong, and Feiyu Kang. A Review of Gassing Behavior in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2017, DOI: 10.1039/C7TA00303J.
- [154] Qian Wang, Jian Zhang, Wei Liu, Xiaohua Xie, Baojia Xia. Quantitative investigation of the gassing behavior in cylindrical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ batteries. *Journal of Power Sources* 343 (2017) 564-570.
- [155] M. Moshkovich, M. Cojocaru, H.E. Gottlieb, D. Aurbach. The study of the anodic stability of alkyl carbonate solutions by in situ FTIR spectroscopy, EQCM, NMR and MS. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 497 (2001) 84–96.
- [156] K. Edström, T. Gustafsson, and J. O. Thomas. The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery. *Electrochimica Acta*, 50(2–3): 397–403, 2004.
- [157] J.-S. Chen, L.-F. Wang, B.-J. Fang, S.-Y. Lee, R.-Z. Guo. Rotating ring–disk electrode measurements on Mn dissolution and capacity losses of spinel electrodes in various organic electrolytes. *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 515-521.
- [158] J. Park, J.H. Seo, G. Plett, W. Lu, A.M. Sastry. Numerical Simulation of the Effect of the Dissolution of LiMn_2O_4 Particles on Li-Ion Battery Performance *Electrochemical Solid-State Letters*, 14 (2011) A14.
- [159] W. Choi and A. Manthiram. Comparison of Metal Ion Dissolutions from Lithium Ion Battery Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (9) A1760-A1764 (2006).
- [160] H. Zheng, Q. Sun, G. Liu, X. Song, V.S. Battaglia. Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -based cells. *Journal of Power Sources*, 207 (2012) 134-140.
- [161] Hosop Shin, Jonghyun Park, Ann Marie Sastry, Wei Lu. Degradation of the solid electrolyte interphase induced by the deposition of manganese ions. *Journal of Power Sources* 284 (2015) 416-427.
- [162] Yoon Koo Lee, Jonghyun Park, and Wei Lu. A Comprehensive Study of Manganese Deposition and Side Reactions in Li-Ion Battery Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (12) A2812-A2822 (2017).
- [163] Dongjiang Li, Dmitri Danilov, Jie Xie, Luc Raijmakers, Lu Gao, Yong Yang, Peter H.L. Notten. Degradation Mechanisms of C6/LiFePO4 Batteries: Experimental Analyses of Calendar Aging. *Electrochimica Acta*. S0013-4686(15)31086-0. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.electacta.2015.12.161>.
- [164] James A. Gilbert, Ilya A. Shkrob, and Daniel P. Abraham. Transition Metal Dissolution, Ion Migration, Electrocatalytic Reduction and Capacity Loss in Lithium-Ion Full Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2) A389-A399 (2017).
- [165] L. Chancelier, A. Benayad, T. Gutel, S. Mailley, and C. C. Santini. Characterization of LTO//NMC Batteries Containing Ionic Liquid or Carbonate Electrolytes after Cycling and Overcharge. *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (6) A1008-A1013 (2015).
- [166] Ke Wu, Li Qian, Xiaoman Sun, Ningning Wu, Hailei Zhao, Yingchun Zhang. Influence of manganese ions dissolved from LiMn_2O_4 cathode on the degradation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based lithium-ion batteries. *J Solid State Electrochem.* (2017).
- [167] J. C. Burns, Adil Kassam, N. N. Sinha, L. E. Downie, Lucie Solnickova, B. M. Way, and J. R. Dahn. Predicting and Extending the Lifetime of Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (9) A1451-A1456 (2013).
- [168] Michael Metzger, Benjamin Strehle, Sophie Solchenbach, and Hubert A. Gasteiger. Origin of H_2 evolution in LIBs: H_2O Reduction vs. Electrolyte Oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (5) A798-A809 (2016).

- [169] D. Aurbach, B. Markovsky, M.D. Levi, E. Levi, A. Schechter, M. Moshkovich, Y. Cohen. New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries. *Journal of Power Sources* 81–82_1999. 95–111.
- [170] Erik Björklund, Daniel Brandell, Maria Hahlin, Kristina Edström, and Reza Younesi. How the Negative Electrode Influences Interfacial and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathodes in Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (13) A3054-A3059 (2017).
- [171] Shuyu Fang, David Jackson, Mark L. Dreibelbis, Thomas F. Kuech, Robert J. Hamers. Anode-originated SEI migration contributes to formation of cathode electrolyte interphase layer. *Journal of Power Sources* 373 (2018) 184-192.
- [172] S. R. Li, C. H. Chen, X. Xia, and J. R. Dahn. The Impact of Electrolyte Oxidation Products in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (9) A1524-A1528 (2013).
- [173] S. R. Li, C. H. Chen, X. Xia, and J. R. Dahn. The Impact of Electrolyte Oxidation Products in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (9) A1524-A1528 (2013).
- [174] X. Yu, A. Manthiram. Electrode–electrolyte interfaces in lithium-based batteries. *Energy and Environmental Science*. 11(3) 527-543 (2018).

Chapitre 2. Protocole expérimental et Analyses des composés de référence

L'objectif principal de ce travail de thèse est l'étude des processus mis en jeu au cours des cyclages aux interfaces matériaux d'électrodes/électrolyte (LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$, et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / EC:EMC (3:7)) entraînant la formation d'une couche de passivation (la SEI) à la surface des dites électrodes. La faible épaisseur de cette couche (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) nécessite l'utilisation de techniques dédiées à l'analyse d'extrême surface. Ce chapitre décrit le protocole expérimental de préparation des échantillons suivi au cours de ce travail ainsi que le principe des différentes techniques d'analyses employées pour la caractérisation de ces derniers (XPS, Auger, ToF-SIMS).

L'élaboration, les cyclages et les caractérisations électrochimiques des matériaux d'électrode ont été réalisés à la SAFT tandis que les caractérisations physico-chimiques (XPS, Auger, ToF-SIMS) ont été effectuées au sein de l'équipe d'analyse de surface à l'IPREM. Les conditions de cyclage ayant une influence directe sur la structure, la morphologie et la composition des interfaces étudiées ici, l'analyse des poudres de matériaux utilisés pour la réalisation des électrodes et les électrodes non cyclées de LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$, et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui serviront de références pour l'étude des électrodes après cyclage, sont aussi présentées dans ce chapitre.

2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons étudiés au cours des trois années de thèse ont tous été obtenus selon le même mode opératoire : ils ont été directement prélevés de piles boutons ayant toutes subies un plus ou moins grand nombre de tests électrochimiques (cycles de charge/décharge, mesure d'impédance, etc.). L'assemblage et la formulation de ses éléments constitutifs ont été réalisés dans les laboratoires bordelais de la SAFT.

2.1.1 Préparation des électrodes

L'obtention d'électrodes nécessite tout d'abord la préparation d'une encre qui est ensuite enduite sur collecteur de courant puis séchée.

2.1.1.1 Formulation de l'encre

L'encre est composée de matériau actif, de percolant électroniques (noir de carbone ici) et de liant (PVdF dans notre cas), le tout dispersé dans un solvant (la N-Méthyl Pyrrolidone, NMP), qui est évaporé après enduction. Les électrodes sont obtenues à partir d'encres bien homogènes : celles-ci ne doivent

pas contenir d'agrégats (de grumeaux) et doivent être suffisamment visqueuses pour ne pas décanter dès l'arrêt de l'agitation.

Classiquement l'encre est préparée de façon à obtenir un taux de matière sèche de l'ordre de 50%. Des mélanges d'environ 50 g ont été ainsi préparés avec des compositions de 93% massique en matériau actif, de 3% massique en polymère PVdF et de 4% massique en carbone (valeurs optimales déterminées par le laboratoire). Ces proportions ont été choisies pour optimiser au mieux les performances des différentes électrodes de l'étude (LTO, NMC, LMO et LFP) tout en travaillant de telle sorte que les différentes analyses et les différents cyclages soient comparables.

Au préalable, le PVdF est dissout dans 50 g de NMP pendant 1 h dans un bécher de 100 mL jusqu'à obtenir un gel, puis le noir de carbone y est dispersé à son tour pendant 30 min avant l'ajout final de la poudre de matériau actif. Le mélange est effectué à la pâle (1000 tr/min) et est laissé sous agitation pendant 2 h avant enduction.

La référence du carbone est le Super C65 Timcal tandis que celle du polymère polyfluorure de vinyldène est le Solef 5130. Les références des matériaux actifs, LTO, LFP NMC (622) et LMO sont respectivement le Posco D8, le P2E, le PGN60 et le L22.

2.1.1.2 Enduction

Après la réalisation de l'encre, celle-ci est placée au dessiccateur et dégazée afin d'éviter lors de l'enduction la formation de bulle et de trous. Une fois dégazée (10 min), l'encre est versée puis enduite sur le collecteur de courant : feuillet en aluminium de 20 μm d'épaisseur.

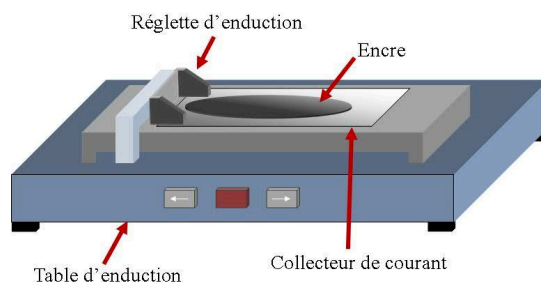


Figure 2-1 : Schéma du principe d'enduction

Le collecteur est placé sur une table d'enduction et est maintenu plaqué grâce à un système d'aspiration. Une règle dont la hauteur peut être réglée avec précision (au micromètre près) permet de déposer la quantité d'encre voulue, comme le montre la figure 2-1. L'étape d'enduction permet d'ajuster le grammage, paramètre caractéristique de l'électrode dont les performances électrochimiques de l'accumulateur dépendent en partie. Celui-ci est défini par la masse de matière enduite (c'est-à-dire : matière active + liant + percolant) par unité de surface. Il s'exprime usuellement en mg/cm^2 selon la formule suivante :

$$\text{Grammage} = \frac{\text{Masse de matière enduite}}{\text{Surface de l'électrode}}$$

Lorsque le grammage des électrodes est élevé, le système équipé de celles-ci fournit une grande capacité et lorsqu'il est faible une forte puissance. Un grammage moyen, environ 10 mg/cm², est choisi pour l'électrode LTO tout au long de cette étude et de sorte que cette électrode soit la limitante ($C^-/C^+ = 0,9$) dans chaque système, le grammage des contre électrodes, LFP, NMC et LMO est adapté. Les grammages obtenus sont respectivement 12 mg/cm², 9 mg/cm² et 17 mg/cm² environ.

2.1.1.3 Séchage

La température de séchage de l'électrode doit être optimisée de façon à ce que le séchage soit rapide mais n'altère pas les performances de l'accumulateur final. Ici, les enductions sont séchées dans une étuve à 90°C pendant 15 min.

2.1.1.4 Calandrage

Les électrodes sont calandrées de façon à réduire leur porosité. Le calandrage consiste à faire passer les électrodes entre deux rouleaux dont l'espacement sera réduit progressivement afin d'aplanir les électrodes à l'épaisseur souhaitée. Ainsi, un meilleur contact entre les différents matériaux est également obtenu. Le principe est présenté sur la figure 2-2.

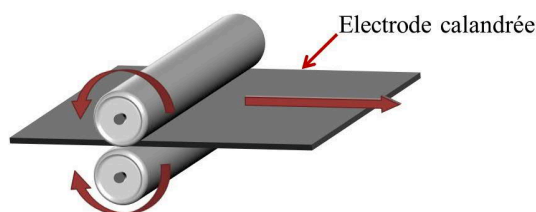


Figure 2-2 : Schéma du calandrage

De l'épaisseur finale, dépendra la porosité des électrodes qui correspond au pourcentage de vide présent dans l'électrode. La porosité est donc ajustée lors de l'étape de calandrage, une fois l'électrode enduite. Il est nécessaire de contrôler sa valeur car une porosité trop importante limite le contact électronique entre les particules de matériaux actifs et entraîne l'apparition de fortes polarisations lors du cyclage du système. Une trop faible porosité ne permet pas à l'électrolyte de pénétrer profondément dans les pores de l'électrode et donc aux ions Lithium de réagir avec celle-ci. Le calcul de cette dernière est donné par l'équation ci-dessous :

$$\%_{porosité} = \left(1 - \frac{V_{occupé}}{V_{total}}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{\sum \frac{m}{\rho}}{S_{électrode} \times e_{matière\ enduite}}\right) \times 100$$

Une fois l'électrode calandree, elle est stockée en salle sèche pour être préservée de l'humidité ambiante. Pour le montage des boutons, des disques de 1,8 cm de diamètre sont découpés à l'emporte-pièce et prélevés des feuilles d'électrodes calandrees.

2.1.1.5 Propriétés des électrodes

Des mesures de porosité et de surface spécifique (BET, voir annexe) ont été effectuées sur les électrodes de LTO, LFP, NMC et LMO. La figure 2-3 représente les isothermes d'adsorption / désorption obtenus pour les électrodes de LTO (a), LFP (b), NMC (c) et LMO (d).

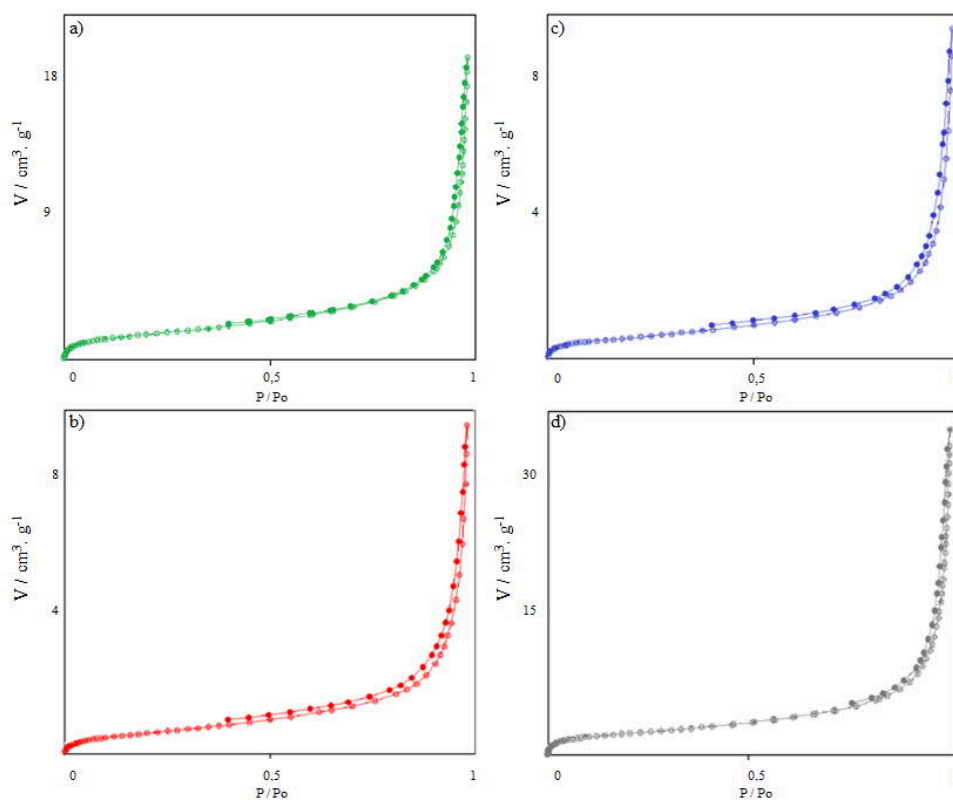


Figure 2-3 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote pour les électrodes de LTO (a), LFP (b), NMC (c) et LMO (d)

D'après la forme des isothermes, toutes les électrodes correspondent à des agrégats de grains (matériaux actifs) peu poreux ou dont les pores sont difficilement accessibles au gaz (fermés). Le diamètre des pores est toujours du même ordre de grandeur, de l'ordre de 20,4 nm ($\pm 0,1$) pour l'électrode LTO, de 26,3 nm pour l'électrode LFP, de 26,1 nm pour l'électrode NMC, de 25,6 nm pour l'électrode LMO. De fait, les surfaces spécifiques des électrodes sont proches : 5,9 m².g⁻¹ pour l'électrode LTO, 7,6 m².g⁻¹ ($\pm 0,1$) pour l'électrode LFP et elle est plus faible pour l'électrode NMC et l'électrode LMO, 2,3 m².g⁻¹ et 2,4 m².g⁻¹, respectivement. Par la suite, avec les valeurs des surfaces spécifiques des électrodes, il sera possible de normaliser les diagrammes de Nyquist issus des mesures d'impédance électrochimique. Le tableau 2-1 rassemble les données relatives aux électrodes préparées.

Tableau 2-1 : Récapitulatif de la composition et des propriétés générales des électrodes LTO, LFP, NMC et LMO

Matériau Actif	Composition (% massique)			Propriétés électrodes			
	MA	PVdF	n.d.c	Grammage (mg/cm ²)	Porosité (%)	Diamètre (mm)	Surface spécifique (m ² /g)
LTO	93.0	3.0	4.0	10.0	48.0	18.0	5.9
LFP	93.0	3.0	4.0	12.0	38.0	18.0	7.6
NMC	93.0	3.0	4.0	9.2	39.0	18.0	2.3
LMO	93.0	3.0	4.0	17.4	40.0	18.0	2.4
Li	X	X	X	X	X	20.0	X

Afin d'optimiser les propriétés électrochimiques des matériaux d'électrodes, les propriétés physico-chimiques (composition, structure, porosité et morphologie), directement liées à ces dernières, ont été contrôlées. Ainsi, différentes caractérisations physico-chimiques, en lien avec les travaux XPS, ont été effectuées :

- La diffraction de rayons X (DRX), pour s'assurer de la cristallinité des matériaux (bien connue),
- La microscopie électronique à balayage (SEM), pour visualiser la morphologie des différents matériaux enduits avant et après cyclages,

2.1.2 Préparation de l'électrolyte

L'électrolyte est un mélange des solvants organiques : carbonate d'éthylène (EC) et carbonate d'éthylméthylène (EMC) en proportions respectivement 3/7 en volume dans lequel est dissous le sel de lithium LiPF₆ (1 M). L'électrolyte peut être formulé avec 1% en masse d'additif. Dans chaque pile complète, 250 µL d'électrolyte sont introduits à l'aide d'une micropipette. L'utilisation de solvants organiques aprotiques (dépourvus d'atome d'hydrogène labile) est contraignante : en effet, afin de ne pas réagir avec l'eau, il doit être manipulé dans un environnement anhydre (taux d'H₂O < 2 ppm) : l'humidité et l'air suffiraient à le dégrader conduisant à son inflammation. C'est pourquoi le travail de préparation des cellules électrochimiques est effectué en boîte à gants sous atmosphère contrôlée (argon).

2.1.3 Assemblage des piles boutons

Les accumulateurs au format pile bouton sont ceux utilisés dans notre étude et pour la plupart des tests en recherche car ils permettent d'obtenir rapidement des informations sur les performances électrochimiques des matériaux. Différents types de montages en pile bouton existent (fig. 2-4) :

- La demi-pile qui correspond à une électrode de travail placée en face d'une pastille de lithium métal, ce qui permet de connaître le comportement d'une seule électrode ;

- La pile complète à 2 électrodes qui correspond à une électrode positive placée en face d'une électrode négative de LTO, ce qui permet d'étudier le comportement de l'accumulateur complet ;
- La pile complète à 3 électrodes qui correspond à une pile bouton complète à deux électrodes dans laquelle est placée une électrode de référence en lithium métal (entre les séparateurs), ce qui permet de connaître le comportement de chacune des 2 électrodes dans l'accumulateur complet (les potentiels atteints par ces dernières sont ainsi exactement connus au cours des premiers cycles) ;
- Le bi-bouton à 4 électrodes qui correspond à l'assemblage des 2 demi-piles formées d'une cathode vs Li et d'une anode vs Li qui permet de compartimenter chaque électrode pour en éviter les interactions.

Le montage des accumulateurs s'effectue en boîte à gants sous argon avec une teneur en eau inférieure à 5 ppm pour éviter le contact des éléments avec l'eau ou l'air. Avant montage, les différents éléments constitutifs de la pile sont nettoyés à l'éthanol puis séchés avant d'être rentrés en boîte à gants. Les joints et les séparateurs sont séchés une nuit dans une étuve à 60°C alors que les autres éléments sont séchés dans un Büchi (enceinte en verre à vide chauffante) à 110°C sous vide dynamique pendant 20 à 30 minutes puis laissés une nuit sous vide statique avant d'être de nouveau mis sous vide dynamique de 20 à 30 minutes avant l'entrée en boîte à gants. Les schémas des différents montages réalisés et la composition des piles boutons sont présentés figure 2-4.

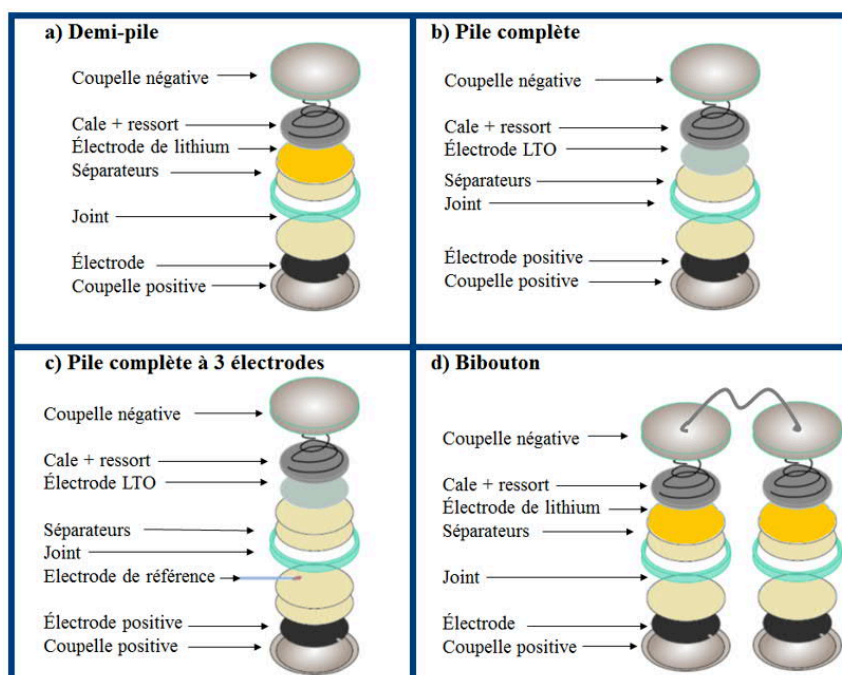


Figure 2-4 : Schéma des différents montages en bouton réalisés au cours des travaux de thèse

L'électrode positive, sur laquelle est déposé un excès d'électrolyte, est placée dans la coupelle inférieure munie d'un joint en plastique. On dépose ensuite les séparateurs microporeux en polypropylène (deux couches pour éviter tout court-circuit lors du sertissage), imbibés d'électrolyte

(250 μ L) puis l'électrode négative, la cale et le ressort. La coupelle supérieure (diamètre 2,2 cm) est alors sertie dans le joint à l'aide d'une presse adaptée. Les séparateurs microporeux assurent la conduction des ions de l'électrolyte tout en empêchant le contact entre l'électrode positive et l'électrode de lithium métal. La cale et le ressort assurent le maintien de la demi-pile et le contact entre les composants. La coupelle supérieure permet de fermer la demi-pile. Les piles sont ensuite connectées au potentiostat pour les cyclages et les analyses par spectroscopie d'impédance.

Nota bene : l'acier inoxydable de la coupelle est inerte (chimiquement) aux potentiels étudiés [1].

2.1.4 Ouverture des piles boutons

Après cyclage, les piles boutons sont à nouveau introduites en boîte à gants afin de procéder à leur ouverture (à l'aide d'une pince coupante) pour le prélèvement des électrodes et leurs analyses futures. Celles-ci sont délicatement extraites et rincées avec du DMC (trempées une minute environ) afin de solubiliser le dépôt de sel de lithium restant dans/sur l'électrode.

Nota bene : Pour le post-traitement des échantillons, il est recommandé de laver les électrodes dans un solvant qui est déjà un composant de l'électrolyte afin de maintenir la qualité des échantillons. Dans notre cas, l'EMC étant très coûteux, il a été choisi d'utiliser le DMC. Une comparaison a été effectuée pour vérifier que le lavage au DMC n'affectait pas la SEI d'avantage qu'un lavage au EMC.

Les électrodes, après avoir été séchées (après évaporation du solvant), sont ensuite conditionnées dans des piluliers eux-mêmes stockés dans des bocaux hermétiques en boîte à gants dans l'attente des analyses de surface. La mise en place des morceaux d'électrodes (obtenus à l'aide de ciseaux) sur les porte-échantillons (pour analyses) est réalisée en boîte à gants sous argon directement connectée aux différents appareils ou à l'aide de valises de transfert spécifiques. Les porte-échantillons sont munis de masques métalliques conférant un serrage mécanique qui maintient les échantillons immobiles tout en assurant une évacuation efficace des charges. Notons que ce sont les faibles profondeurs d'analyse des différentes techniques employées au cours de ce travail (de l'ordre du nanomètre) et la réactivité des espèces composant les couches interfaciales à analyser (sensibles en particulier vis-à-vis de l'eau et du dioxygène) qui imposent ces conditions très strictes de préparation, de manipulation et de conservation des échantillons pour limiter au maximum la contamination de surface de ces derniers et ainsi garantir la fiabilité et la reproductibilité des résultats.

2.2 Tests électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques des matériaux d'électrodes (principalement par cyclage galvanostatique) ont été réalisées avec un galvanostat-potentiostat VMP Biologic. Les programmes de cycles de charge/décharge sont écrits sous EC-Lab et les données sont traitées par ce même logiciel.

Deux méthodes seront essentiellement employées pour le suivi et la détermination de l'influence des différents paramètres électrochimiques sur les performances des cellules étudiées : le cyclage galvanostatique et la spectroscopie d'impédance notamment sur système symétrique (techniques le plus couramment utilisées dans le domaine des batteries Li-ion [2, 3, 4]). Les descriptions de ces deux techniques font l'objet d'une annexe. Le traitement complet de mesures par spectroscopie d'impédance étant complexe, nous nous contenterons d'apporter des observations qualitatives sur l'évolution des signaux mesurés.

Lors des cyclages galvanostatiques, un courant constant négatif est appliqué lors de la décharge et positif lors de la charge jusqu'à ce que la batterie atteigne des tensions (minimale et maximale) définies pour chaque système étudié (tandis que le potentiel est enregistré au cours du temps), de sorte que les piles fonctionnent à régime relativement lent au premier cycle, C/10-D/10. Pour les cycles suivants, un régime plus élevé de C/2-D/2 est adopté. En fonction de la température de cyclage désirée, les piles boutons sont laissées à température ambiante ou placées dans des étuves thermostatées. Dans notre cas, pour les premiers cycles, à 60°C, la connectique utilisée doit être adaptée aux hautes températures.

Une étude en demi-pile pour chaque électrode (LTO, LFP, NMC et LMO vs Li) a été effectuée, avant cyclage en boutons complets, afin de s'affranchir de certains phénomènes limitants, liés à l'utilisation d'une source finie de lithium et ainsi observer le seul comportement de chaque électrode. Les potentiels de coupures en charge et décharge sont respectivement de 1,0 V et 2,0 V ; 2,9 V et 3,8 V ; 2,5 V et 4,1 V ; et 3,6 V et 4,2 V vs Li^+/Li^0 . Il a donc été réalisé un premier cycle à C/10 à 60°C entre avec un pulse à C/1 à la demi-charge (50% SOC) pour les électrodes de LFP, NMC et LMO ; et à la demi-décharge (50% DOD) pour l'électrode de LTO (la tension à circuit ouvert d'une pile LTO/Li est d'environ 2,9 V), qui sera appelé par la suite cycle de référence. La figure 2-5 affiche les différentes courbes électrochimiques des cyclages obtenus avec les quatre demi-piles.

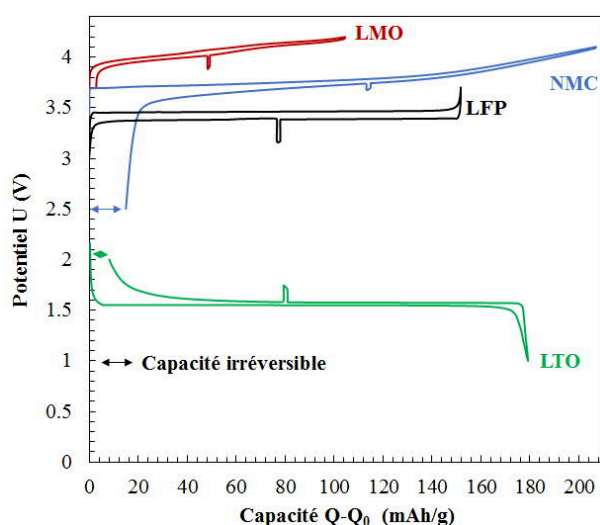


Figure 2-5 : Profils de charge et de décharge d'accumulateurs LTO/Li, LFP/Li, NMC/Li et LMO/Li utilisant un électrolyte à solvant binaire EC/EMC (3:7) et LiPF_6 (1M) au 1^{er} cycle aux régimes C/10 :D/10 à $60,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$

Les profils de charge/décharge laissent apparaître une capacité irréversible qui correspond à la formation d'une couche de passivation à la surface des électrodes (sauf pour l'électrode de LFP qui présente une efficacité très proche des 100% dès le premier cycle). Ce premier cycle à 60°C sera appelé cycle de formation, car c'est lors de cette première charge/décharge que l'on forme l'essentiel de la couche de passivation (« Solid-Electrolyte Interface : SEI »), plus dense et thermiquement plus stable que si elle avait été formée à TA (environ 25°C). Les capacités obtenues lors de cette première étape sont répertoriées pour chaque système dans le tableau 2-2. Malgré une efficacité coulombique moindre du fait d'une réactivité avec l'électrolyte importante, le LTO atteint dès la fin du premier cycle 96% de sa capacité théorique tandis que les électrodes positives n'atteignent qu'environ 93% de leur capacité théorique.

Tableau 2-2 : Récapitulatif de l'évolution des capacités au cours du premier cycle en demi-pile des électrodes LTO, LFP, NMC et LMO

	LTO	LFP	NMC	LMO
Capacité Théorique (mAh/g)	175	160	208	110
Capacité Chargée (mAh/g)	179	152	205	105
Capacité Déchargée (mAh/g)	169	152	193	102
Capacité Irréversible (mAh/g)	10	0	12	3
Efficacité Coulombique (%)	95	100	94	97

Cette technique (GCPL) de caractérisation permet également de mesurer la chute ohmique et ainsi la détermination de la résistance en série. Les résistances internes des électrodes, par le biais de l'échelon de courant appelé « pulse » (en passant de C/10 à C), ont ainsi été évaluées. Au bout de 30 secondes de pulse, le potentiel est considéré stable et la résistance interne peut être calculée :

$$R_i = \left| \frac{U_{C/10} - U_{C/1}}{I_{C/10} - I_{C/1}} \right|$$

$U_{C/10}$ est la tension juste avant le pulse et $U_{C/1}$ est la tension prise au bout de 30 secondes de pulse à C/1.

De plus, des polarisations de concentration (qui correspondent à une différence de potentiel entre le théorique thermodynamique et l'expérimental dû à une limitation cinétique des composants en fonction du courant imposé) apparaissent. Ces dernières sont plus élevées pour les électrodes de LFP (tableau 2-3), connues pour être moins conductrices. Les calculs de résistances internes réalisés sont cohérents avec l'évolution des polarisations. A cause de la résistance interne des cellules électrochimiques, la polarisation au régime 1C-1D ne peut être ignorée.

Les valeurs de capacités et de résistances obtenues avec les différentes électrodes préparées au laboratoire (dans EC/EMC (3:7) LiPF₆ 1,0 M) valident leur utilisation future en cellules complètes pour des cyclages prolongés.

Tableau 2-3 : Récapitulatif de l'évolution des polarisations et des résistances internes au cours du premier cycle en demi-pile des électrodes LTO, LFP, NMC et LMO

	LTO	LFP	NMC	LMO
Polarisation (mV)	45	70	53	48
Delta E (mV)	145	235	140	130
Delta I (mA)	2,80	4,11	3,51	4,77
R_i (Ohm)	51,8	57,2	39,9	27,3

2.3 Analyse de surface

Au cours de cette thèse, la surface des électrodes est étudiée grâce à la mise en œuvre de trois techniques complémentaires basées sur l'analyse d'extrême surface : la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), la microscopie Auger à balayage (*Scanning Auger Microscopy*, SAM) et la spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS). Le couplage de ces différents outils permet de caractériser dans leurs ensembles (composition chimique, distributions latérales et en profondeur des espèces détectées) les couches interfaciales formées au cours du cyclage à la surface des électrodes. La présentation des notions essentielles concernant ces trois techniques, bien que succincte, permettra de disposer des éléments nécessaires pour la compréhension des conditions et contraintes expérimentales mais également à l'interprétation des résultats.

2.3.1 La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), également appelée ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) a été développée dans les années 1950 à Uppsala (en Suède) par le groupe de K. Siegbahn.

2.3.1.1 Principe général de la photoémission

2.3.1.1.1 Généralités [5]

Le principe de l'XPS est basé sur la détection et l'analyse des électrons, de cœur ou de valence, émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. En effet, l'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'éjection d'un électron (schéma fig. 2-6), c'est l'ionisation par effet photoélectrique. L'énergie du photon X incident est du même ordre de grandeur que l'énergie d'ionisation des électrons de cœur. L'énergie cinétique des photoélectrons émis est alors mesurée, ce qui permet d'obtenir le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée.

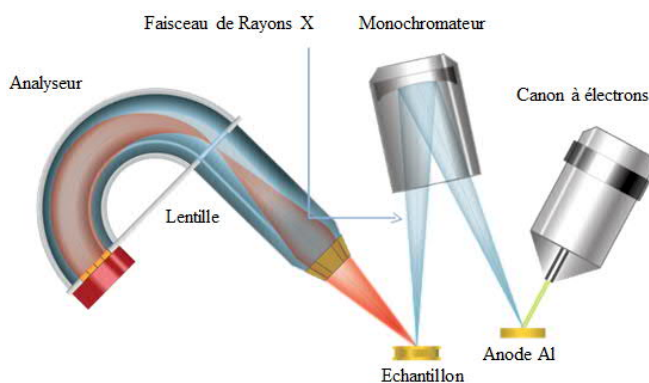


Figure 2-6 : Représentation des principaux éléments d'un spectromètre XPS

Les photons incidents ont tous la même énergie $h\nu$ (loi de Planck Einstein) car le faisceau est monochromatique (ν est constante dans un cas idéal). Une partie de l'énergie absorbée sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, et l'autre partie est convertie en énergie cinétique, c'est cette dernière qui est mesurée. L'application de la loi de conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} à l'énergie de liaison E_L (ou potentiel d'ionisation du photoélectron) émis k par la relation :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(K)$$

$E_i(N)$ et $E_f(N-1)$ étant respectivement les énergies fondamentales du système dans l'état initial (neutre) à N électrons et final (ionisé) à $N-1$ électrons et $h\nu$ étant l'énergie du photon.

Nota bene : En XPS, usuellement, c'est la radiation de la raie $K\alpha$ de l'aluminium (1486,6 eV) ou du magnésium (1253,6 eV) qui sert de source primaire et qui permet d'analyser la surface de l'échantillon sur une épaisseur comprise entre 0 et 10 nm en fonction de la nature physicochimique de l'échantillon. Il est tout de même possible d'utiliser d'autres sources comme par exemple la source Argent qui va émettre une raie $L\alpha$ (2984,3 eV) et ainsi permettre de sonder plus en profondeur (jusqu'à 20 nm) la surface analysée.

La quantité d'énergie $E_i(N) - E_f(N-1)$ étant définie comme l'énergie de liaison de l'électron émis, la relation précédente peut donc s'exprimer comme suit :

$$E_L(K) = E_f^k(N-1) - E_i^k(N) = h\nu - E_{cin}(K)$$

En toute rigueur, le spectromètre ne permet pas la mesure directe de l'énergie cinétique d'un électron ; il compte, pour une énergie cinétique donnée, le nombre de photoélectrons récupérés pendant un intervalle de temps fixé. Une fenêtre d'énergie cinétique est par conséquent balayée pour un nombre fini de valeurs. Le nombre de photoélectrons détecté pour chaque valeur d'énergie cinétique constitue l'intensité du signal. Un spectre XPS reporte toutes les valeurs d'intensité pour un intervalle en énergie choisi. Les spectres XPS se présentent alors sous la forme de raies (comme montré sur la figure 2-7 représentant un spectre général à faible résolution acquis à la surface d'une électrode de LTO), caractérisées par leur position sur l'échelle des énergies, qui émergent d'un fond continu qui résulte lui-

même des collisions inélastiques subies par certains électrons lors de leur trajet dans le solide. L'observation d'un pic est issue de l'existence d'un état final ionisé, séparé de l'état initial (neutre) par une quantité d'énergie discrète comme étant l'énergie de liaison de l'électron.

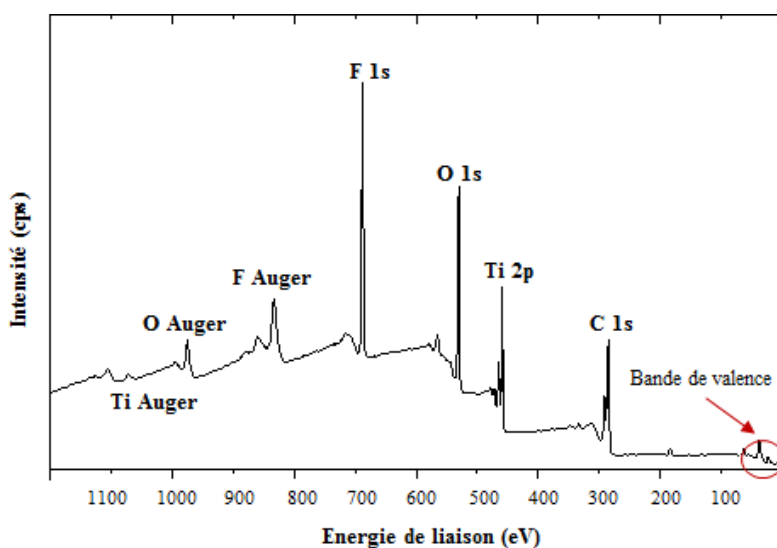


Figure 2-7 : Spectre XPS d'une électrode brute de LTO/n.d.c/PVdF

Des pics de cœur (≈ 30 à 1000 eV) qui témoignent, considérant le libre parcours moyen des photoélectrons dans le solide, de la chimie d'extrême surface ; et des bandes de valence (≈ 0 à 30 eV) qui sont plus représentatives du volume, sont généralement distingués. L'intérêt de déterminer les énergies de liaison associées aux électrons des niveaux de cœur vient du fait que celles-ci sont sensibles à l'environnement chimique des atomes.

L'énergie d'ionisation des électrons de cœur renseigne essentiellement sur les caractéristiques de la nature de l'atome ; tandis que l'information chimique est tirée des petits déplacements du pic XPS caractéristiques de la variation d'énergie entre couches de valence (dans le domaine de l'UV/visible/proche IR en général). Il est finalement possible d'avoir accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus. Enfin, des analyses quantitatives peuvent être extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics.

Suite à la photoionisation, le système final peut se désexciter selon deux processus complémentaires :

- Par fluorescence X : elle correspond à la transition d'un électron d'une orbitale plus externe pour combler la vacance générée par l'éjection du photoélectron ;
- Par effet Auger : l'énergie libérée par la transition électronique est communiquée à un autre électron externe qui est à son tour éjecté de l'ion. Les électrons Auger sont enregistrés sur le même spectre que les photoélectrons.

La probabilité qu'un électron généré à la profondeur z soit détecté suit une loi d'atténuation :

$$I(z) = I^\infty (1 - e^{-\frac{z}{\lambda \cos \theta}})$$

Avec θ l'angle de détection par rapport à la normale à la surface et λ la longueur d'atténuation (libre parcours moyen inélastique de l'électron).

Nota bene : $I(3.\lambda) = 0,05$ ce qui signifie que la contribution des électrons au-delà de $z=3.\lambda$ est négligeable : l'XPS est donc bien une technique de caractérisation de surface.

2.3.1.1.2 Environnements chimiques et modèles de potentiel [6]

Les atomes établissent des liaisons chimiques entre eux dans lesquelles seuls les électrons de valence sont échangés. Pourtant, l'établissement de ces liaisons perturbe les niveaux d'énergie des électrons de cœur qui sont également sensibles à l'environnement chimique de l'atome en question. La variation de l'énergie de liaison par rapport à une référence donnée qui fait naître la notion de déplacement chimique, peut être appréhendée sur la base de propriétés liées à l'état initial en utilisant les modèles de potentiel électrostatique.

Lorsqu'un atome A se trouve dans l'environnement d'un atome B (lié ou non) plus électronégatif, la probabilité de présence des électrons de valence autour de B augmente. Il est alors plus difficile d'extraire un électron de cœur de A retenu plus fortement du fait du potentiel positif créé autour de cet atome. Sur le spectre photoélectronique, le phénomène se traduit par un déplacement des positions des pics de cœur de A vers des positions d'énergies de liaison plus élevées. Dans le cadre du modèle de potentiel électrostatique, l'expression commune pour traduire le déplacement chimique du niveau d'un atome A porteur d'une charge $q_A \neq 0$ (en interaction avec des atomes B) par rapport à sa position dans un atome A libre de charge nulle est :

$$\Delta E_L = Kq_A + e^2 \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{AB}}$$

Avec r_{AB} la distance entre l'électron de cœur de l'atome A et celui de l'atome B voisin. Le premier terme représente la contribution intra-atomique qui, à la suite d'une modification de la distribution électronique dans les couches de valence de l'atome A, est relative aux interactions régnant dans les atomes équivalents à l'atome A (de même charge q_A), mais isolés de la molécule. Le deuxième terme qui représente la contribution extra-atomique, traduit l'influence de l'énergie potentielle induite par la présence des atomes voisins de l'atome A qui sont assimilés à des charges ponctuelles. C'est une approximation considérant que les orbitales atomiques (de l'atome A) sont gelées c'est-à-dire que la distribution spatiale des orbitales reste inchangée suite à la photoionisation.

De la même manière, l'énergie de liaison correspond à la valeur opposée de l'énergie de l'orbitale dont l'électron est extrait dans l'état fondamental ε_j , et par conséquent :

$$E_l = -\varepsilon_j$$

2.3.1.1.3 Le couplage spin-orbite et les processus multiélectroniques

A l'état initial, il existe aussi des interactions entre le moment cinétique intrinsèque de l'électron, le spin S et son moment orbital L . C'est le couplage de Russell-Saunders pour lequel le moment angulaire total J d'un électron sur une couche donnée est défini par la relation :

$$J = L \pm S$$

Le couplage spin-orbite est responsable de l'éclatement des raies en deux composantes, excepté pour la raie s (puisque $L = 0$ pour ce niveau). La règle de multiplicité $2J+1$ définit l'intensité de ces deux composantes : ainsi, pour le niveau de cœur $2p$ de l'atome de titane (fig. 2-8), la composante $Ti\ 2P_{3/2}$ est théoriquement deux fois plus intense que la composante $Ti\ 2P_{1/2}$. De façon générale, l'éclatement des pics d'un niveau électronique est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié et de chaque niveau électronique ce qui pourra nous permettre dans certains cas de différencier le degré d'oxydation d'un atome. Dans le cas du titane, l'écart de 5,7 eV est caractéristique d'un état d'oxydation +IV de l'élément.

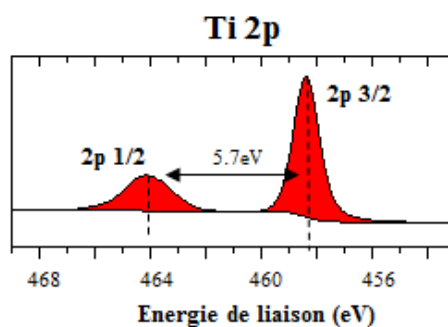


Figure 2-8 : Spectre XPS haute résolution Ti 2p présentant un couplage spin-orbite

Suite à la photoionisation, plusieurs processus multiélectroniques (couplages entre électron éjecté du niveau de cœur $2p$ et électrons non appariés,) peuvent intervenir et conduire à la formation de plusieurs états finals, d'états ionisés excités, en plus de l'état fondamental ionisé associé au pic primaire (souvent le plus intense), et ainsi générer des structures additionnelles et des pics supplémentaires sur les spectres, notamment dans le cas des éléments de la première ligne des métaux de transitions et des oxydes associés ayant des niveaux d partiellement occupés (Ti, Mn, Co, Ni...).

- **Les structures à multiplets de spin :** Dans le cas des composés paramagnétiques, la photoémission d'un électron peut conduire à plusieurs états finaux du fait de couplages entre les électrons non-appariés de valence et l'électron de cœur non-apparié qui résulte de la photoémission.
- **Les pics satellites :** Ce sont des pics secondaires de photoionisation dont leur exploitation se révèle parfois plus pertinente que les déplacements chimiques pour différencier les degrés d'oxydation d'un élément chimique. En effet, un changement soudain du potentiel électrostatique est ressenti par l'ensemble du cortège électronique externe lors de la photoémission d'un électron

de cœur. Une relaxation de ces niveaux externes en résulte, pouvant conduire, simultanément à l'éjection de l'électron de cœur, soit à une excitation d'un électron de valence vers un niveau non occupé situé, dans l'état initial, au-dessus du niveau de Fermi (transition *shake-up*), soit à l'éjection d'un électron de valence dans le continuum des niveaux libres (transition *shake-off*). Dans les deux cas, l'énergie ΔE de transition (*shake-up* ou *shake-off*) concomitante à la photoémission est à retrancher de l'énergie cinétique du photoélectron qui est donc émis avec une énergie cinétique distincte, inférieure de ΔE de celle du pic principal.

- **Les pics Auger :** Ils sont associés à un processus de désexcitation multiélectronique (dont le principe sera plus longuement expliqué dans la suite de ce chapitre) qui suit la photoionisation primaire. Contrairement aux pics de photoionisation, l'énergie cinétique des raies Auger est indépendante de l'énergie $h\nu$ des photons.

Ces phénomènes peuvent fournir des informations complémentaires et utiles pour l'analyse des échantillons.

2.3.1.1.4 Spectre de valence

En XPS, l'analyse des spectres de valence est moins courante que celle des pics de cœur car l'interprétation approfondie des bandes de valence nécessite le support de calculs théoriques. Pourtant ces spectres, correspondant à une visualisation expérimentale de la densité des états électroniques occupés du solide, sont susceptibles de renseigner sur la nature des liaisons chimiques et les interactions interatomiques. Elles peuvent ainsi servir d'empreinte pour des détails structuraux fins. Par exemple, l'utilisation de codes adaptés au traitement de systèmes périodiques (phases cristallisées) permet d'accéder au calcul des densités d'états (DOS : *Density of states*) théoriques. Généralement, et sur la base d'échantillons de référence, l'analyse en haute résolution des pics de cœur, qui constitue le mode d'exploitation principal de la technique XPS, fournit des informations suffisantes sur l'environnement chimique des atomes à l'échelle locale, les degrés d'oxydation, les transferts électroniques...

Des études de pics de cœur (30 à 1100 eV) mais aussi de spectres de valence (10 à 30 eV) sur certains échantillons seront menées. En effet, plusieurs travaux au sein de l'équipe ont montré l'intérêt de l'étude des spectres de valence supportée par des modélisations pour l'identification précise d'espèces chimiques aux interfaces tels les carbonates de lithium [7, 8].

2.3.1.2 Conditions expérimentales d'analyse

La mesure de l'intensité des pics de cœur, la connaissance des sections efficaces de photoionisation et des énergies de liaison correspondantes (paramètres qui dépendent du composé étudié ainsi que de l'appareillage utilisé et des conditions expérimentales mises en œuvre) permettent donc de déterminer la composition élémentaire de la surface d'un matériau.

2.3.1.2.1 Analyses XPS

Les analyses XPS ont été effectuées à partir d'un spectromètre $K\alpha$ (Thermo-Fisher, fig. 2-9) directement connecté à une boîte à gants sous atmosphère d'argon équipée d'un système de régénération performant (taux de O_2 et de H_2O contrôlés (< 1 ppm). Cet appareil utilise la radiation de la raie $K\alpha$ de l'aluminium dont le rayonnement X est micro-focalisé sur l'échantillon à analyser. Le spectromètre est équipé d'un monochromateur permettant la réalisation de spectres à haute résolution, c'est-à-dire qui ne présentent pas de raies satellites ($K\beta$), qui filtre une partie du fond continu de freinage (*bremsstrahlung*) qui améliorent le rapport signal/bruit de chaque pic et la résolution en énergie de la raie incidente et donc des pics obtenus. Une ellipse de 400 μm de diamètre est irradiée lors de l'analyse des échantillons. La pression résiduelle dans la chambre d'analyse est d'environ 10^{-9} mbar. L'utilisation du mode scan avec une énergie de passage (*Pass Energy*) de 20 eV permet d'obtenir tant une bonne résolution en énergie pour l'analyse des pics de cœur, qu'un nombre de coups satisfaisant (intensité des pics de cœur) ainsi qu'un nombre de scans (déterminé pour chaque pic de cœur en fonction du rapport signal/bruit) raisonnable (temps de manipulation de l'ordre de 4 heures par échantillon).

Les effets de charge ont été minimisés grâce à l'utilisation de pattes métalliques pour fixer les électrodes à analyser sur le porte-échantillon et d'un système de neutralisation de type double faisceau plus performant qu'un *Flood Gun* classique utilisant seulement un flux d'électrons de faible énergie. Ce système de neutralisation combine des électrons avec des ions de faible énergie de manière à compenser plus efficacement les charges de surface. En effet, en ce qui concerne les échantillons isolants, la création d'une charge positive résiduelle et non-homogène à la surface de l'échantillon suite à l'émission de photoélectrons, élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées. Un flux d'électrons de faible énergie (inférieure à ~ 10 eV), produit par un *flood gun*, permet d'uniformiser et de diminuer cette charge.

Afin d'éviter la dégradation de certaines phases et/ou de réduction de certains éléments sous l'impact du flux de photons X (tel que le fluor [9]), des acquisitions en mode itératif ont été effectuées sur la totalité des échantillons analysés pour chaque pic de cœur. Ainsi la comparaison des scans successifs permet de contrôler l'évolution de la forme du pic et de s'éliminer les scans après lesquels les échantillons instables sous le faisceau de rayons X se seraient dégradés dans les conditions d'analyse utilisées. Le temps d'irradiation et donc la dose de photons reçue par unité de surface sont alors réduits.

Un traitement rigoureux des spectres (soustraction du bruit de fond et désomation [10]) permet, à partir de l'analyse des composés de référence (poudres, électrodes...), l'obtention de résultats XPS tant qualitatifs que quantitatifs.



Figure 2-9 : Spectromètre XPS K-alpha de Thermo-Fisher avec sa boîte à gants connectée

Une seconde approche a consisté à faire varier l'énergie du faisceau incident, afin de sonder à des profondeurs différentes. La variation de l'énergie cinétique des photoélectrons implique une variation de leur libre parcours moyen ce qui explique les différences de profondeur d'analyse : c'est ce qu'on appelle le « *depth profiling* ». Actuellement, en laboratoire, le seul moyen de faire varier la valeur du faisceau incident est l'utilisation d'une autre source de rayon X. Certaines analyses XPS ont donc été réalisés à l'aide d'un spectromètre Escalab 250 Xi (figure 2-10), équipé d'une source Al K α monochromatisée ($h\nu = 1486,6$ eV) et d'une source Ag L α ($h\nu = 2984,3$ eV).



Figure 2-10 : Spectromètre XPS Escalab 250 Xi de Thermo-Fisher avec sa boîte à gants connectée

Nota bene : Les analyses XPS avec la source argent s'avèrent extrêmement chronophages à cause d'un comptage bien plus faible du fait de l'utilisation d'une raie L α du second ordre.

2.3.1.2.2 Traitement des spectres XPS

Les spectres XPS issus des poudres de références présentés dans ce manuscrit ont tous été calibrés à partir de la raie C 1s du carbone de contamination (son énergie de liaison est fixée à 285,0 eV). En

revanche, les spectres XPS obtenus après l'analyse des électrodes ont été calibrés à partir de la composante du PVdF : $\underline{\text{CF}}_2$ (son énergie de liaison étant fixée à 290,7 eV).

Nota bene : La calibration est d'une extrême importance [11] pour la comparaison des spectres acquis à sur des surfaces hybrides organiques/inorganiques comme peuvent l'être celles des électrodes cyclées au cours de ces travaux de thèse. Des effets de charge peuvent faire varier les énergies de liaison et décaler les pics analysés.

Sur la base des composés de référence et de résultats issus de la littérature, la désomation des pics de cœur est effectuée de façon systématique à l'aide du logiciel Casa XPS. L'intensité du bruit de fond I_B est à soustraire au point i et est proportionnelle au nombre de photoélectrons (I_{XPS}) d'énergie cinétique supérieure à $E_{\text{cin}}(i)$ [10] puisque la contribution réelle d'un signal n'est obtenue qu'après élimination des contributions parasites dues aux pertes d'énergie inélastiques des photoélectrons par collision dans le solide qui sont à l'origine de ce bruit de fond. Au cours de cette étude, la fonction représentative choisie pour chaque composante utile aux différentes désommations correspond au produit d'une fonction gaussienne (70 %) et d'une fonction lorentzienne (30%). De plus, en modulant l'intensité de chaque pic de cœur par sa section efficace de photoionisation (valeur issue des tables de facteurs de Scofield [12]) l'analyse quantitative est effectuée. Enfin, la modélisation du fond continu influence la quantification des espèces dans le cas des oxydes de métaux de transition [13]. Une fonction de type Shirley est utilisée, notée GL(30), sauf mention contraire pour des cas particuliers où une fonction linéaire est alors employée. En effet, le choix de la ligne de base dépend (entre autres) des caractéristiques intrinsèques des composés qui déterminent la structuration du fond continu. Dans le cas de notre étude (exclusivement comparative), il est donc important, pour tous les échantillons, de conserver la même ligne de base.

Nota bene : Les pourcentages atomiques qui seront présentés dans ce manuscrit sont calculés par rapport à l'ensemble des atomes à la surface des électrodes, excepté l'hydrogène qui ne peut être détecté par XPS. Les quantifications des différentes contributions ont été réalisées en utilisant les intensités relatives données par :

$$I_i = \frac{A_i/\sigma_i}{\sum_{k=0}^n (A_k/\sigma_k)}$$

Où A est la surface du pic détecté et σ la section efficace de photoionisation de Scofield [14].

Pour la représentation des spectres XPS déconvolués, des pointillés sont utilisés pour tracer le spectre expérimental tandis que le trait plein correspond à l'enveloppe du spectre simulé obtenus à partir des différentes composantes.

2.3.2 Microscopie Auger à Balayage

La Microscopie Auger à Balayage (SAM) a été développée suite à la découverte des électrons Auger dans les années 1920 par Lise Meitner puis clairement identifiés par Pierre Auger (qui leur a donné son nom). C'est une microscopie électronique dont le fonctionnement repose sur l'effet Auger qui permet la réalisation de cartographies élémentaires avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre (meilleure que celles de l'XPS et du ToF-SIMS) en plus d'analyses spectroscopiques standards et de profilométrie.

2.3.2.1 Principe général de la spectroscopie Auger [15]

La spectroscopie d'électrons Auger (AES) est une technique non destructive d'analyse chimique d'extrême surface (2-5 nm) dont le principe est basé sur un type spécifique d'interaction entre un faisceau d'électrons incidents et le cortège électronique des atomes à la surface de l'échantillon. L'AES fournit des informations quantitatives sur l'état élémentaire et chimique des surfaces de matériaux solides.

En effet, lorsqu'un faisceau électronique pénètre un échantillon solide, il subit diverses interactions (résumés fig. 2-12) qui conduisent à des émissions électroniques et électromagnétiques variables :

- d'électrons rétrodiffusés, électrons primaires ayant subi de nombreux chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons et qui sont alors réémis avec une énergie plus faible mais relativement proche de leur énergie initiale,
- de photons X provenant de la relaxation de l'échantillon après ionisation de celui-ci par les électrons incidents,
- d'électrons secondaires, électrons de plus faible énergie issus des couches proches de la surface résultant également de l'ionisation des atomes,
- d'électrons Auger, électrons possédant une énergie caractéristique de l'élément émis lors d'un mécanisme de désexcitation après ionisation.

Ces différentes émissions sont issues de zones d'interaction plus ou moins larges et plus ou moins profondes dans l'échantillon comme illustré sur la figure 2-11.

Tout comme pour la spectroscopie XPS, la probabilité pour que les électrons Auger générés à la profondeur z puissent être détectés est donnée par une loi de décroissance exponentielle de la forme :

$$I(z) = I^{\infty} (1 - e^{-\frac{z}{\lambda \cdot \cos\theta}})$$

Avec θ l'angle de détection par rapport à la normale à la surface et λ la longueur d'atténuation de l'ordre du nanomètre dans la gamme d'énergie cinétique considérée en analyse Auger (de 0 à 2500 eV).

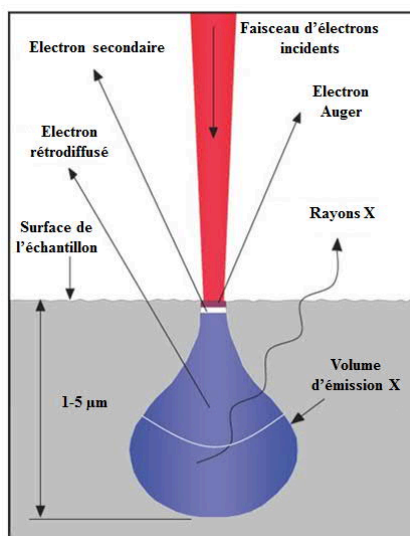


Figure 2-11 : Représentation des différentes zones d'émission lors de l'interaction électron-matière

L'effet Auger est un processus de désexcitation non radiatif par lequel une particule incidente (électron et/ou photon) éjecte un électron d'un niveau de cœur d'un atome (avec une énergie de liaison E_1), laissant alors une vacance à un niveau d'énergie donnée ; cette lacune électronique est alors comblée par un électron moins lié, d'un niveau électronique supérieur (avec une énergie de liaison E_2), l'énergie excédentaire est récupérée puis spontanément communiquée à un troisième électron (avec une énergie de liaison E_3 avant l'éjection) qui est alors éjecté. La figure 2-12 schématise cet effet. C'est cet électron finalement émis qui est appelé électron Auger dont l'énergie cinétique E_C s'écrit :

$$E_C = E_1 - E_2 - E_3$$

Le principe de la mesure consiste donc à observer les différentes transitions Auger (qui émergent d'un fond continu, provenant de la détection des électrons secondaires et rétrodiffusés) et à mesurer l'énergie cinétique de ces électrons. Un spectre Auger reporte l'intensité du signal en fonction de l'énergie cinétique (souvent comprise entre 0 et 2500 eV). A partir de l'énergie cinétique et de l'intensité d'un pic Auger, il est possible de déterminer l'identité élémentaire et la quantité d'un élément détecté.

La comparaison de la position énergétique de la raie Auger la plus intense (ou d'énergie cinétique la plus élevée) avec des valeurs expérimentales tabulées obtenues sur les éléments purs permet l'identification des éléments. Comme pour la spectroscopie XPS, l'énergie cinétique est sensible à l'environnement chimique mais l'interprétation est plus complexe du fait que ce phénomène implique trois niveaux d'énergie. C'est pour cette raison que la spectroscopie d'électrons Auger est d'avantage utilisée pour des analyses élémentaires notamment au cours de ces travaux de thèse.

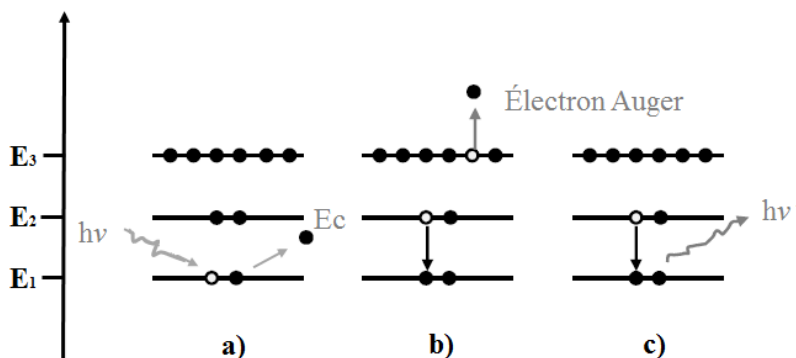


Figure 2-12 : Processus d'émission d'un électron Auger : a) ionisation par un électron du faisceau incident, b) relaxation et émission de l'électron Auger, c) état final doublement ionisé

Nota bene : L'émission d'un électron Auger ne fait à aucun moment intervenir un processus photoélectrique interne, c'est-à-dire l'émission d'un photon X lors de la transition de l'électron du niveau E_2 au niveau E_1 , entraînant l'éjection d'un électron d'un tiers niveau. Il s'agit effectivement d'un transfert d'énergie direct entre deux électrons en une seule étape. En effet, les règles de sélection ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0$ ou ± 1), régissant les transitions donnant lieu à l'émission de rayons X ne permettent pas certaines transitions pourtant observées par effet Auger, non soumises aux règles de sélection. Ce processus non radiatif implique donc trois niveaux d'énergie et conduit à un état final doublement ionisé. Ce phénomène entre en compétition, la plupart du temps, avec le processus de désexcitation radiatif qui consiste en l'émission d'un photon X n'impliquant pas un troisième niveau d'énergie et dont l'énergie s'écrit :

$$h\nu = E_1 - E_2$$

La probabilité d'éjection d'électrons Auger est plus importante que la probabilité de désexcitation radiative lorsque l'énergie de liaison du niveau initial est inférieure à 10 keV (numéro atomique $Z < 31$). Enfin, les transitions Auger faisant intervenir trois niveaux d'énergie et deux vacances, la détection des éléments H et He est donc impossible.

2.3.2.2 Notation spécifique

La nomenclature utilisée pour désigner une raie Auger inclue le symbole chimique de l'atome concerné suivi de trois lettres correspondant à chacun des trois niveaux et sous-niveaux électroniques impliqués dans le processus :

- la première désigne le niveau de la lacune initiale,
- la deuxième correspond à l'origine de l'électron comblant la lacune,
- la troisième caractérise le niveau de l'électron éjecté.

En fonction du numéro atomique de l'élément considéré, de nombreuses transitions peuvent être induites par cascade jusqu'à l'obtention de lacunes dans la bande de valence. Dans ce dernier cas, c'est la lettre « V » qui est alors utilisée pour désigner les niveaux électroniques.

La figure 2-13 représente un spectre Auger type obtenu à la surface d'une électrode de LTO cyclée face au NMC. Les pics Auger caractéristiques des éléments lithium, phosphore, carbone, titane oxygène et fluore sont détectés à environ 36 eV, 115 eV, 260 eV, 380 eV, 500 eV et 645 eV respectivement.

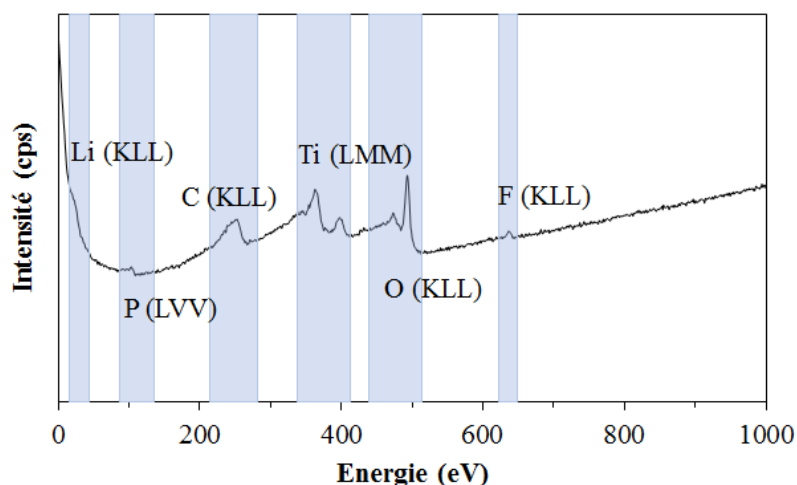


Figure 2-13 : Spectre AES (type) d'une électrode de LTO/n.d.c/PVdF cyclée face au NMC

Nota bene : Le lithium, situé dans le domaine des basses énergies, est difficile à imager car il apparait avec le pic d'émission des électrons secondaires. Dans la mesure où les autres éléments chimiques sont plus facilement détectables et permettent de caractériser les différentes espèces de surface, le lithium sera par la suite que très rarement imagé.

2.3.2.3 Conditions expérimentales d'analyse

Les analyses par spectroscopie d'électrons Auger ont été réalisées avec un spectromètre Auger JEOL JAMP 9500F (JEOL Ltd, Tokyo, Japon, fig. 2-14) fonctionnant sous ultra-vide ($P < 2.10^{-7}$ Pa). L'enceinte ultravide est équipée d'une source à émission de champ du type Schottky. L'appareil est équipé d'un analyseur hémisphérique couplé à un détecteur multicanaux (7 channeltrons) qui offre de bonnes conditions pour des analyses Auger résolues en énergie et d'un détecteur d'électrons secondaires permettant l'acquisition d'images en Microscopie Électronique à Balayage (SEM).



Figure 2-14 : Microscope Auger JEOL JAMP 9500F

Contrairement au SEM / EDS qui a une profondeur d'analyse typique de 1-3 μm , l'AES est une technique d'analyse de surface avec une profondeur d'analyse typique inférieure à 5 nm et est donc plus adaptée pour l'analyse de composition de couches ultra-minces et à l'échelle nanométrique, ce qui est tout à fait adéquat pour l'analyse de la SEI à la surface des électrodes. En revanche, la position du porte-échantillon par rapport à la configuration du détecteur (angle de tilt de 30° , distance de travail de 23 mm), les conditions de multi-détection (nombre de channeltrons utilisés), la tension d'accélération (10 KeV), le courant de sonde (proche de 5 nA) le temps d'acquisition et la vitesse de balayage ont dû être optimisés afin d'adapter au mieux la technique à l'analyse de surface d'électrodes rugueuses et poreuses aux effets de bords importants, recouvertes par une couche de surface hybride (composées d'espèces organiques/inorganiques susceptibles de réagir sous le faisceau électronique). De plus, la SEI n'étant pas toujours parfaitement conductrice (et devant même être idéalement un isolant électronique), les électrodes ont été fixées sur le porte échantillon à l'aide d'un masque métallique qui limite les éventuels effets de charge résultant de l'ionisation de la surface. Pour obtenir des résultats fiables et compte tenu de l'extrême sensibilité à l'air des échantillons, tous les transferts sont réalisés à l'aide d'une valise de transfert spécifique.

La résolution spatiale importante de l'appareil a été mise à profit dans notre étude pour l'acquisition de cartographies élémentaires par Microscopie Auger à Balayage plutôt que pour l'exploitation et la détermination des états d'oxydation et des environnements chimiques des différents éléments de l'échantillon à cause de la nature multiélectronique des pics Auger qui les rend complexes.

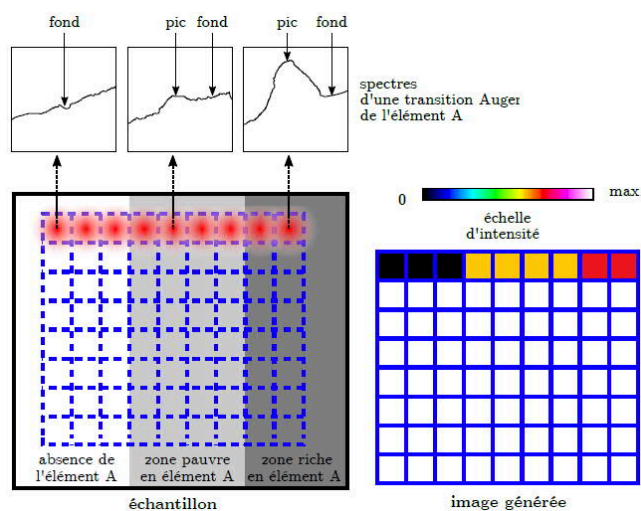


Figure 2-15 : Schéma de principe de l'acquisition d'une cartographie élémentaire SAM [16]

En effet, il est possible par spectroscopie Auger de quadriller la zone à cartographier en concentrant l'analyse sur le pic Auger de l'élément d'intérêt et en balayant différents points de l'échantillon avec un faisceau d'électrons micro-focalisé. La différence "pic sur fond" est calculée et utilisée pour représenter l'intensité du pic Auger en chacun des points de l'image analysés par une échelle de couleur (fig. 2-15).

Cette dernière est indépendante pour chaque élément cartographié : seule une différence de contraste est représentée pour une analyse qualitative.

Nota bene : Un système de correction de signal du type « probe tracking » a été utilisé pour contrôler et compenser les potentielles dérives provenant généralement de l'équilibre des effets de charge de surface de l'échantillon mais aussi des fluctuations liées à l'instrument (vibrations, variation de champ électrique et électromagnétique, dissipation de chaleur des échantillons etc.). Les clichés SAM et SEM réalisés au cours de l'étude ont donc systématiquement été enregistrés et comparés à l'image référence initiale afin d'évaluer la dérive totale.

2.3.3 La Spectrométrie de Masse d'Ion Secondaire à Temps de Vol

La spectrométrie de masse d'ion secondaire à temps de vol (ToF-SIMS pour Time-of-Flight Secondary Ion Mass spectrometry) est une technique relativement récente, (développée en 1976 par Todd Macfarlane) qui trouve de nombreuses applications de nos jours dans des domaines variés tels que la biologie, les polymères, la micro-électronique... Elle permet de caractériser de manière élémentaire et moléculaire l'extrême surface (1-2 nm) de tous types de matériaux compatibles avec un environnement ultra-vide ($\sim 10^{-8}$ Pa).

2.3.3.1 Principe général de la spectrométrie de Masse d'Ions secondaires à Temps de Vol [17]

Le principe de la technique (figure 2-16) repose sur l'analyse des ions secondaires éjectés de la surface d'un échantillon lors de son bombardement par un faisceau focalisé d'ions primaires (Au^+ , Au_3^{++} dans notre cas) accélérés de quelques centaines d'eV à quelques dizaines de keV. Via un analyseur à temps de vol, les ions secondaires émis sont sélectionnés, collectés et analysés en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z), ce qui permet d'obtenir un spectre de masse comprenant les espèces élémentaires et moléculaires présentes à la surface de l'échantillon. Parallèlement à l'information spectroscopique, des images chimiques 2D sont acquises, permettant de localiser les espèces chimiques choisies sur l'aire analysée, avec une résolution spatiale $l/\Delta l$ optimale pouvant atteindre 100nm. Afin de déterminer la composition en profondeur, un deuxième faisceau d'ions (Ar^+ , O_2^- ou C_{60}^+) permet d'abraser progressivement la surface de l'échantillon. La détection des ions ainsi éjectés permet de suivre la composition chimique en fonction de la profondeur avec une résolution inférieure au nm que nous exploiterons au cours de cette étude en réalisant des décapages successifs à la surface des électrodes. Tous les éléments du tableau périodique et leurs isotopes sont détectables avec une très grande sensibilité (ppm/femtomole).

De plus, le ToF-SIMS possède une excellente résolution en masse $m/\Delta m = 10000$ sur une large gamme de masse de 0 à 10 000 uma. C'est pourquoi, afin de s'assurer que les petites quantités d'espèces

(métalliques par exemple) détectées en surface des électrodes cyclées dans ce travail, ne proviennent pas d'une pollution quelconque qui aurait pu avoir lieu lors de la synthèse du matériau actif (étape durant laquelle, nous n'avons aucun contrôle à la SAFT), des analyses ToF-SIMS ont été effectuées au préalable sur des électrodes non cyclées.

Lorsque l'interaction du faisceau d'ions primaires avec l'échantillon provoque la pulvérisation des atomes de la surface, une fraction de ceux-ci sont ionisés et sont accélérés vers l'analyseur à temps de vol avec une énergie cinétique de quelques keV. Celle-ci étant fixée par la tension d'extraction, le temps qu'il faut pour traverser l'analyseur est proportionnel à la racine carrée du ratio masse/charge ($E_c = 1/2 mv^2$). Le faisceau d'analyse produit des pulses de l'ordre de la ns, ce qui permet de chronométrer le temps de vol des ions et donc de déterminer leur masse, les plus rapides étant les plus légers.

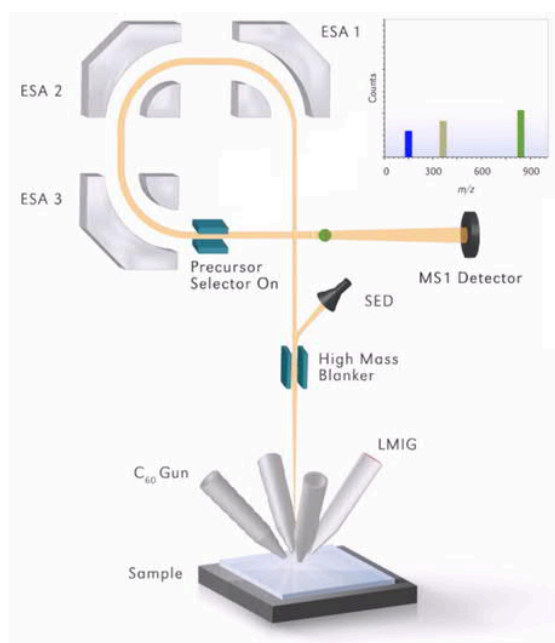


Figure 2-16 : Représentation des principaux éléments d'un spectromètre ToF-SIMS NanoToF TRIVT V de chez Physical Electronics et principe de fonctionnement d'une acquisition de spectre de masse [18]

L'équation ci-dessous permet de déterminer le rapport m/z en partant de la mesure du temps de vol :

$$t_{\text{ToF}} = L \left(\frac{m}{2z \cdot (U + E_i)} \right)^{1/2}$$

Avec t_{ToF} le temps de vol du fragment ionisé, L la longueur de la chambre d'analyse, U le potentiel d'ionisation et E_i l'énergie initiale de l'ion.

Il en résulte que plus le temps de comptage sera long, plus des ions ou des groupements d'ions de masse élevée seront détectés, aux dépens de la résolution spatiale. Grâce à l'obtention de la masse et de l'intensité exactes des pics SIMS, il est possible d'identifier un élément ou un fragment moléculaire. Le taux de pulvérisation d'une surface et la probabilité d'ionisation pouvant varier fortement en fonction de l'environnement dans lequel les espèces analysées se situent (effets dits « de matrice »), seule une

analyse semi-quantitative est possible en ToF-SIMS (via l'analyse de composés de références et la réalisation de mesures dans des conditions opératoires similaires) grâce à la formule suivante :

$$I = I_p \cdot y \cdot \alpha \cdot \theta \cdot \eta$$

Avec I l'intensité du pic, I_p la dose d'ions primaires, y le taux de pulvérisation, α la probabilité d'ionisation, θ la concentration de l'espèce considérée, η le rendement de transmission de l'instrument connu (95% environ).

2.3.3.1.1 Profilométrie par ToF-SIMS

La profilométrie est le mode d'utilisation le plus répandu en ToF-SIMS pour l'analyse des matériaux de batteries. Elle consiste en l'alternance de phases d'analyse avec des phases d'abrasion de la surface permettant de décaper l'échantillon sur quelques dizaines de nanomètres voire micromètres et ainsi obtenir des profils de concentration en profondeur pour chaque espèce détectée. Des images 3D peuvent être reconstruites à partir de ces profils de concentration, qui permettent de visualiser la répartition spatiale en profondeur d'espèces choisies sur le volume analysé ; cette spécificité a été particulièrement utilisée dans le cadre de ce travail.

Nota bene : le « depth-profiling » est également accessible depuis un XPS via un décapage progressif des échantillons mais avec une résolution en profondeur moindre. De plus, il s'avère que l'utilisation d'argon monoatomique (Ar^+) peut causer des dommages menant à de mauvaises interprétations par XPS [20].

2.3.3.1.2 Imagerie ToF-SIMS

En ce qui concerne la réalisation d'images, même si la résolution spatiale ultime autour de 100 nm n'est pas comparable à celle d'un microscope électronique, la cartographie chimique accessible pour tous les éléments notamment les plus légers comme le Li et la grande sensibilité font du ToF-SIMS un outil très puissant. La figure 2-17 montre un exemple d'images ToF-SIMS obtenues sur la poudre de liant polymérique PVdF.

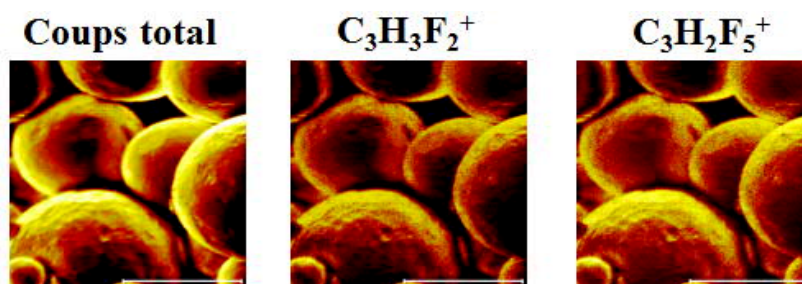


Figure 2-17 : Images ToF-SIMS obtenues à la surface d'une poudre de PVdF (surface pulvérisée : 50x50 μm)

Nota bene : L'appareil installé à l'IPREM est également équipé d'un canon FIB (Focused Ion Beam) in-situ qui permet d'effectuer des coupes en profondeur pouvant atteindre 100 à 150 μm et *in-fine* de réaliser de la tomographie 3D ; cette spécificité pourrait présenter un intérêt particulier pour les matériaux de batteries sensibles à l'air [19] et pourrait être appliquée en perspective de ce travail.

2.3.3.2 Conditions expérimentales d'analyse

Les analyses ToF-SIMS sont effectuées à l'aide d'un spectromètre de masse NanoToF II TRIFT V (Physical Electronics, Chanhassen (MN), US, fig. 2-18) équipé d'un canon LMIG (Liquid Metal Ion Gun) à 30 keV, comprenant un émetteur Au pouvant délivrer un faisceau d'ions primaires monoatomiques Au^+ , ou constitué de clusters d'or de type Au_2^+ ou Au_3^{++} . Pour les expériences de décapage, le canon d'ions monoatomiques Ar^+ a été utilisé.

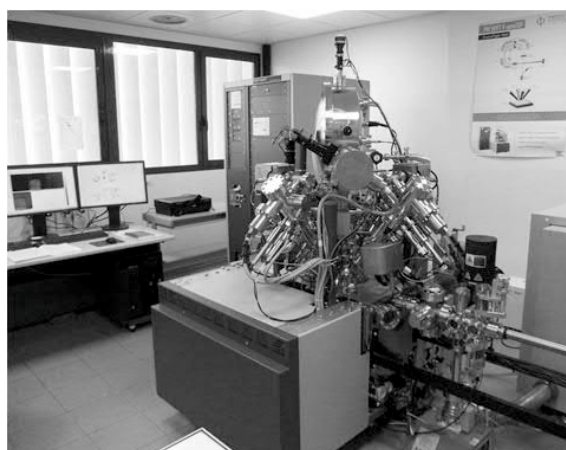


Figure 2-18 : Spectromètre ToF-SIMS PHI (TRIFT V nanoToF II)

Tous les spectres de masse sont acquis dans les mêmes conditions expérimentales, ce qui permet de réaliser une analyse semi-quantitative (en comparant le rapport des intensités de pics). En effet, l'analyse de surface par ToF-SIMS ne mesure que 30 à 40% des particules chargées à la surface de l'électrode suite à l'ionisation. Il n'est donc pas possible d'obtenir une quantification rigoureuse. De plus, les rendements d'ionisations varient en fonction des propriétés physiques et chimiques de la surface étudiée.

Pour l'analyse de surface, le canon LMIG a tout d'abord été réglé pour délivrer des ions primaires Au^+ avec un courant continu de 12 nA sur une taille de faisceau de 50 μm de diamètre, la plage de masse est fixée entre 0 et 800 μm et le nombre de scans a été fixé à 30 (dose : 5×10^{13} ions/ cm^2) pour les deux polarités. Par la suite, des ions primaires Au_3^{++} (dose : 2×10^{12} ions/ cm^2) ont été utilisés afin de réduire la fragmentation des molécules analysées à la surface des électrodes. Les expériences de décapage sont effectuées avec un canon à gaz Ar^+ 5 kV avec un courant continu de 300 nA et une surface pulvérisée de 500 x 500 μm^2 . Notez que les pics de lithium Li^+ ($m/z=6$) et Li^+ ($m/z=7$) sont très intenses et doivent

être masqués pendant la mesure afin de mieux détecter les pics les plus faibles. Dans un second temps, des conditions de décapages plus douces ont été utilisées : canon à gaz Ar^+ 3 kV avec un courant continu de 150 nA.

Le traitement des données est effectué à l'aide du logiciel ToF-DR fourni par Physical Electronics. Tous les spectres de masse à polarité positive sont calibrés en utilisant les pics K^+ ($m/z=39$), Ti^+ ($m/z=48$) et TiO^+ ($m/z=64$) et tous les spectres en polarité négative sont calibrés en utilisant F^- ($m/z=19$), O^- ($m/z=16$) et P^- ($m/z=31$). Pour l'identification des différentes molécules qui auraient des masses très proches, la forme des pics peut permettre de faciliter leur caractérisation : en effet, les pics organiques de masses le plus souvent plus élevées sont symétriques tandis que les pics inorganiques de masses souvent plus faibles, présentent une asymétrie plus importante. Nonobstant, l'utilisation du CD (Contrast Diaphragm) en cas de saturation de l'analyseur peut aussi modifier la forme des pics.

Comme lors des analyses en spectroscopie Auger, les mêmes précautions pour le transport et le positionnement des échantillons sont employées, à savoir le recours à une valise de transfert spécifique et l'utilisation d'un masque métallique afin d'éviter l'utilisation d'adhésif isolant pour s'affranchir au mieux des effets de charge.

Nota bene : Comme pour l'XPS, une étape de neutralisation de charges à l'aide d'un double faisceau d'ions et/ou électrons (suivant la polarité) peut être nécessaire pendant le temps d'analyse pour compenser les éventuelles charges stagnantes à la surface des échantillons isolants.

2.4 Etude des composés de références

Comme annoncé en introduction de chapitre, une étude (préliminaire à celle des électrodes cyclées) sur les différents composants des électrodes utilisées dans ce travail a été nécessaire et a facilité l'interprétation des résultats après cyclage.

Au préalable, les poudres de noir de carbone utilisé comme percolant électronique, de liant PVdF et de matériaux actifs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$, ont donc été caractérisées individuellement par XPS et sont présentées ici. Les poudres des composés de référence ont été finement broyées dans un mortier sous atmosphère contrôlée avant d'être pastillées et déposées sur du scotch de cuivre (conducteur) fixé au porte échantillon. Cette préparation a pour but de réduire la contamination de surface et d'obtenir une surface à analyser (par XPS) la plus plane et la plus homogène possible.

2.4.1 Poudre de noir de carbone

Le noir de carbone utilisé se présente sous la forme d'une poudre noire de surface spécifique élevée ($65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Par XPS, seuls les éléments Carbone et Oxygène sont détectés en surface de la poudre : ce

sont donc les orbitales C 1s et O 1s qui sont considérées. Le pic de cœur C 1s représenté figure 2-19, révèle une composante majoritaire située à 284,3 eV qui correspond aux atomes de carbone de type structuré, graphitique. La composante détectée à 285,0 eV est attribuée à la présence de carbones aliphatiques (C–C / C–H) tandis que les composantes localisées à 286,5 eV et 288,8 eV sont respectivement caractéristiques de la présence d’environnements de type C–O et O–C=O (en accord avec le pic O 1s non présenté ici). Ces composantes proviennent d’une contamination superficielle des particules de noir de carbone.

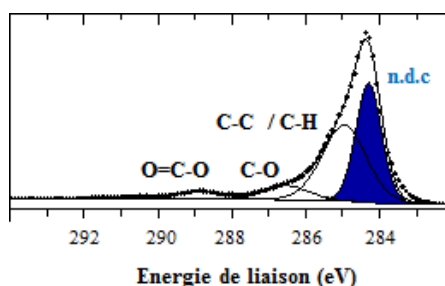


Figure 2-19 : Spectre XPS C 1s du noir de carbone

Les pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (position en eV) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface de la poudre de noir de carbone sont répertoriés dans le tableau 2-4.

Tableau 2-4 : Pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (position en eV) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface de la poudre de noir de carbone (n.d.c)

Orbitale	Position	At. %	Attribution
C 1s	284.3	40.3	n.d.c
	285.0	39.9	C-C / C-H
	286.5	7.7	C-O
	288.8	4.6	C=O
	290.3	1.6	O-C=O
		93.9	
O 1s	532.1	3.3	O=C
	533.5	2.8	O-C
		6.1	

2.4.2 Poudre de liant polymérique : PVdF

Les éléments C et F sont détectés en surface de la poudre de PVdF par XPS. La figure 2-20 présente les pics de cœur C 1s et F 1s du liant polymérique PVdF utilisé dans ce travail. Le pic de cœur C 1s du PVdF est constitué de deux composantes majoritaires à 290,7 eV et 286,2 eV. En accord avec la formule chimique du liant $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-$, le pic à haute énergie de liaison est attribuable aux atomes de carbone

liés aux atomes de fluor tandis que le second pic à plus basse énergie de liaison est attribuable aux atomes de carbone liés aux atomes d'hydrogène. Le décalage vers les hautes énergies de liaison de ce second pic peut résulter de la présence de deux groupements CF_2 en seconds voisins dans l'environnement $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n-$ et/ou de l'existence de groupements terminaux CF_3 . Le pic de cœur F 1s du liant PVdF présente une composante située à 687,7 eV attribuée aux atomes de fluor liés par liaison covalente à un atome de carbone dans l'environnement $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n-$ et une composante de faible intensité à 689,5 eV attribuée à un atome de carbone dans l'environnement CF_3 , (terminaison du polymère).

De nouveau, sur le spectre C 1s, les composantes détectées à 285,0 eV à 286,5 eV et 288,8 eV sont attribuables à la présence de carbones aliphatiques, d'environnements de type C–O et O–C=O (en accord avec le pic O 1s non présenté ici) provenant d'une contamination de surface de la poudre.

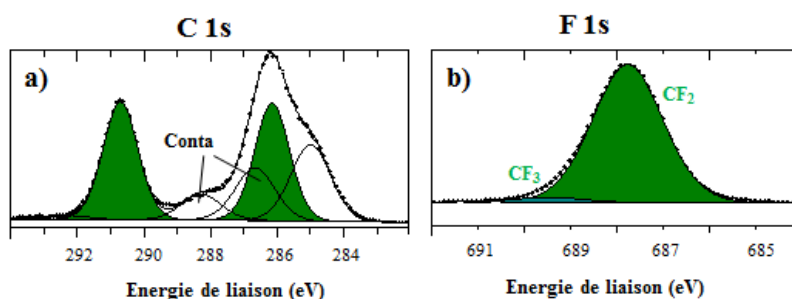


Figure 2-20 : Spectres XPS (a) C 1s et (b) F 1s du liant PVdF

Les pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (position en eV) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface de PVdF de carbone sont répertoriés dans le tableau 2-5.

Tableau 2-5 : Pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (position en eV) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface de la poudre de PVdF

Orbitale	Position	At. %	Attribution
C 1s	284.9	12.4	C-C / C-H
	286.2	16.8	CH ₂
	286.7	8.5	C-O
	288.1	4.1	C=O
	290.7	16.8	CF ₂
	292.3	0.8	CF ₃
		59.4	
O 1s	532.4	3.4	O=C
	533.5	1.1	O-C
		4.5	
F 1s	687.7	33.9	CF ₂
	689.5	2.2	CF ₃
		36.1	

2.4.3 Poudre de Li₄Ti₅O₁₂

Les éléments Li, Ti, O, et C sont détectés en surface de la poudre Li₄Ti₅O₁₂ par XPS. Les orbitales analysées tout au long de ces travaux de thèse, sont celles dont la section efficace de photoionisation est la plus importante, soit : Li 1s, O 1s, C 1s et Ti 2p. Cette dernière orbitale, contrairement aux métaux de transitions de type Ni, Mn, Co et Fe, ne présente pas (figure 2-21a) de spectres avec structures fines rendant particulièrement complexe la désomation. Compte tenu du couplage spin-orbite, le pic de cœur Ti 2p est divisé en deux composantes, Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2} situées à 458,4 eV à 464,1 eV (5,7 eV d'écart), avec un rapport d'aires de 1/2, caractéristiques du titane Ti⁴⁺ ayant un environnement proche riche en atomes d'oxygène et de lithium dans [21, 22]. De plus, les pics satellites de type *shake up* ressortent à des énergies de liaison suffisamment hautes et éloignés des pics principaux à 471,4 eV et 477,2 eV (non visibles sur la figure), pour éviter tout recouvrement entre eux.

Le spectre O 1s (fig. 2-21b) présente une composante principale localisée à 529,8 eV, attribuée aux atomes d'oxygène de type O²⁻ de la structure du LTO. Deux autres composantes à plus haute énergie de liaison sont également observables et proviennent probablement de la présence d'une faible contamination en surface de la poudre. Les pics de cœur de Li 1s à 54,4 eV (fig. 2-21c) met en évidence l'unique environnement chimique du lithium dans la structure du LTO.

Enfin, la figure 2-21d présente le spectre de valence de la poudre qui servira de référence pour des cas bien spécifiques dans certaines des études présentées dans ce manuscrit : celui fait apparaître

les pics Ti 3p à 37,0 eV, O 2s à 22,1 eV, O 2p et C 2p à 6,8 eV et Ti 3d à 5,0 eV tous caractéristiques des éléments composant la poudre de LTO.

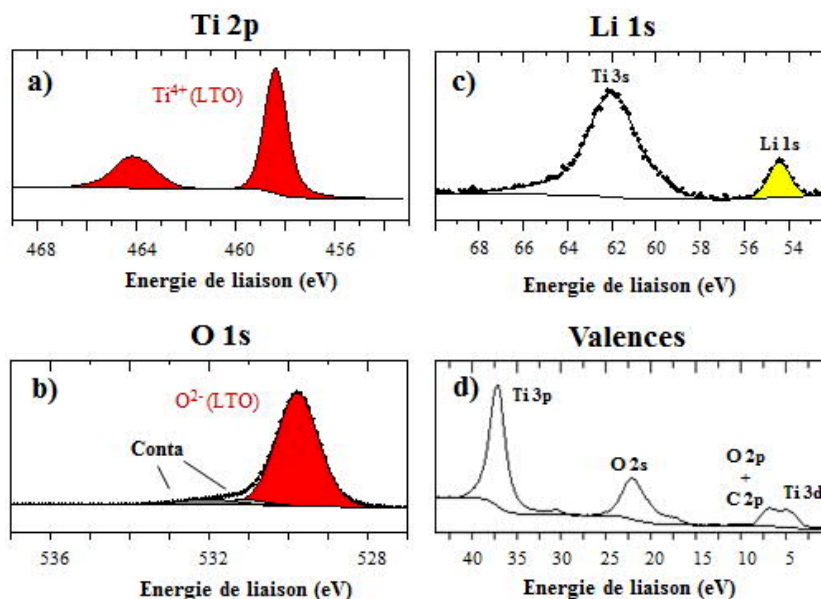


Figure 2-21 : Spectres XPS Ti 2p (a), O 1s (b), Li 1s (c) et Ti 3p, O 2p, C 2p et Ti 3d (d) du matériau de LTO

Le tableau 2-6 indique les pourcentages atomiques des éléments analysés à la surface du matériau actif de LTO. Les rapports $[\text{at. \% (Ti}^{4+}) / \text{at. \% (Li}^{+})] = 2,38$ et $[\text{at. \% (O}^{2-}) / \text{at. \% (Ti}^{+})] = 1,24$ sont respectivement très proches des valeurs théoriques 2,4 et 1,25 ce qui signifie que la stœchiométrie en surface est bien respectée.

Tableau 2-6 : Pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (position en eV) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface de la poudre de LTO (seule l'énergie de liaison de la composante Ti 2p_{3/2} est indiquée)

Orbitale	Position	At. %	Attribution
Li 1s	54.4	13.7	Li ⁺ (LTO)
C 1s	285.0	21.4	C-C / C-H
	286.7	1.7	C-O
	289.3	1.1	O ⁻ C=O/CO ₃ ²⁻
		24.1	
Ti 2p	458.4	17.0	Ti ⁴⁺ (LTO)
O 1s	529.8	40.6	O ²⁻ (LTO)
	531.1	2.8	O=C / C-O-Li
	532.1	1.7	O=C
		45.1	

2.4.4 Poudre de $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ (NMC622)

Les éléments Li, Ni, Mn, Co, O, et C sont détectés en surface de la poudre $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ par XPS. C'est un oxyde lamellaire avec une composition enrichie en nickel (et appauvrie en cobalt) de formule $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ qui a été choisi pour ses bonnes performances en cyclage (cf. chapitre 1). Cette composition implique un mélange complexe d'ions Mn^{4+} , Co^{3+} , Ni^{2+} et Ni^{3+} : outre la caractérisation des espèces de surface, le suivi de la réversibilité du processus électrochimique au cours du cyclage de ce matériau se fera via l'évolution de l'allure des spectres caractéristiques des métaux Ni, Co et Mn (il sera difficile au cours du cyclage de connaître le degré d'oxydation exact du Nickel dont l'environnement dans la structure du NMC est particulier).

La figure 2-22a présente le pic de cœur Ni 2p du matériau NMC étudié. Chaque spectre est divisé en deux composantes (Ni 2p_{3/2} et Ni 2p_{1/2}) en raison du couplage spin-orbite, avec un rapport d'intensité de 2/1. Chacune de ces composantes est constituée d'un pic principal et d'un pic satellite de type *shake up*. Ni 2p_{3/2} située à 854,9 eV et Ni 2p_{1/2} à 872,8 eV et les pics satellites associés aux alentours de 861,4 eV et de 879,0 eV respectivement, indiquant que le nickel se trouve majoritairement en surface dans l'état d'oxydation +II [23, 24]. Le spectre de Mn 2p (fig. 2-22b) présente également deux composantes majeurs Mn 2p_{3/2} située à 642,7 eV (caractéristique du Mn +IV) et Mn 2p_{1/2} à 654,0 eV. Le satellite *shake-up* associé à la composante Mn 2p_{3/2} est occulté par la présence du pic Mn 2p_{1/2}, tandis que celui associé à la composante 2p_{1/2} se situe aux alentours de 665,6 eV. Le manganèse se trouve dans l'état d'oxydation +IV : en effet, pour l'état d'oxydation +III, le 1^{er} maximum serait décalé vers les basses énergies de liaison (vers 641 eV) [25]. Il a été reporté dans la littérature [25] que pour la 1^{ère} série des métaux de transition, l'énergie de liaison du pic satellite 2p_{3/2} diminue considérablement entre la configuration électronique d⁴ et d⁵. Le pic satellite de la composantes 2p_{3/2} des ions Mn^{3+} (d⁴) et Mn^{4+} (d³) est donc recouvert par la composante 2p_{1/2} (d'où l'absence de pics satellites visibles pour la composante Mn 2p_{3/2} dans le cas des ions Mn^{3+} et Mn^{4+}).

Enfin, la figure 2-22c présente le pic de cœur Co 2p. Comme dans le cas des pics de cœur de Ni 2p et de Mn 2p, chaque spectre est constitué de deux composantes principales, celle attribuée à la composante Co 2p_{3/2} se situe à 780,1 eV et le pic satellite associé aux alentours de 790 eV ; celle attribuée à la composante 2p_{1/2} est située à 795,0 eV, et le pic satellite à environ 805 eV. La position du pic satellite situé à 10 eV du pic principal permet donc de conclure quant à la présence d'ions Co^{3+} [26]. Dans un modèle de champs de ligands, les transitions multiélectroniques au cours du processus de photoémission avec transfert d'un électron d'un niveau du ligand (ici l'oxygène O 2p) vers les niveaux 3d du métal peuvent expliquer la présence simultanée des pics principaux et des pics *shake up*. L'intensité du pic satellite et son énergie de liaison sont dépendantes du degré d'oxydation du métal et de la nature des ligands. Ainsi, dans le cas du Co 2p, l'observation des énergies de liaison des pics

satellites bien distinctes est plus appropriée que celle des énergies de liaison des pics principaux très proches pour la détermination de l'état d'oxydation du cobalt entre le Co^{3+} et Co^{4+} [26].

Le pic de cœur O 1s est représenté sur la figure 2-22d. La présence d'un pic fin (en rouge) à basse énergie de liaison (529,4 eV) est caractéristique des anions O^{2-} du réseau cristallin. Les pics larges à plus haute énergie de liaison proviennent de la présence de carbonate de lithium Li_2CO_3 et/ou d'autres espèces oxygénées adsorbées en surface, (dépendantes du mode opératoire de synthèse du matériau) mais également par la présence d'atomes d'oxygène sous-coordinés en surface du matériau. Sur le spectre C 1s, figure 2-22e, les composantes détectées à 285,0 eV à 286,5 eV, 288,2 eV et 289,9 eV sont attribuables à la présence de carbones aliphatiques, d'environnements de type C–O, O–C=O et carbonate CO_3^{2-} [27].

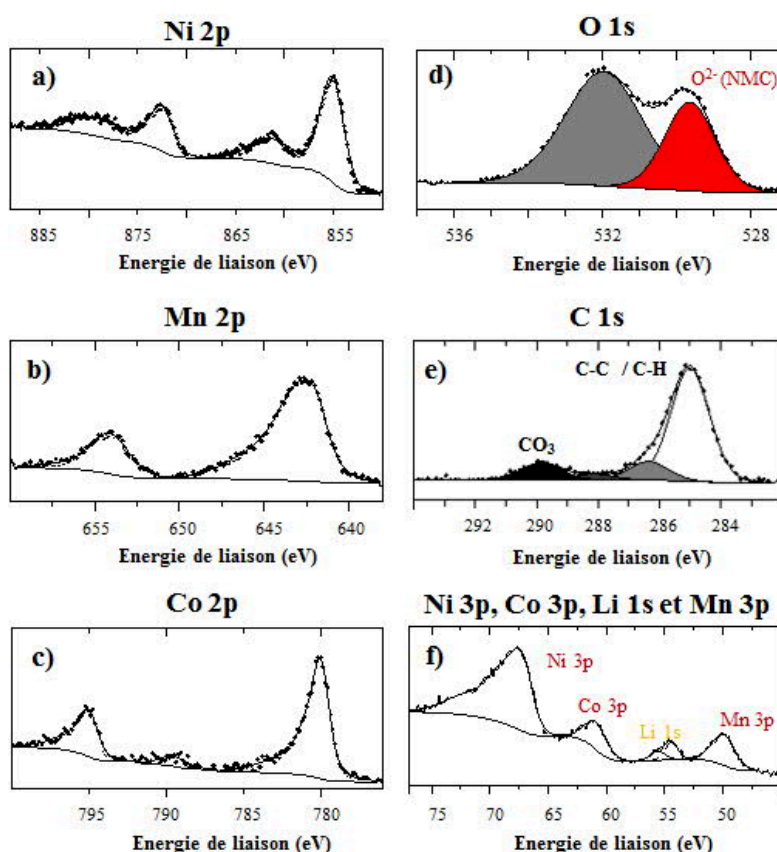


Figure 2-22 : Spectres XPS Ni 2p (a), Mn 2p (b), Co 2p (c), O 1s (d), C 1s (e) et Ni 3p, Co 3p, Li 1s et Mn 3p (f) du matériau de NMC 6/2/2

Nota bene : La composante O^{2-} du réseau cristallin du NMC apparaît à des énergies de liaisons de inférieures (de 0,3 à 0,5 eV) à la composante caractéristique des oxygènes structurale du LTO. En effet, dans la structure lamellaire, les atomes oxygènes sont plus proches des métaux de transitions (environ 3 Å) que dans la structure spinelle (8 Å) [28, 29]. Ainsi, le caractère ionique des liaisons O-M est plus marqué dans la structure lamellaire et les électrons de l'oxygène plus disponibles abaissant l'énergie de

liaison de la composante O^{2-} de la structure lamellaire par rapport à celle de la structure spinelle (en accord avec un effet d'état initial).

L'analyse de la région d'énergie de liaison 45-78 eV (fig. 2-22f) permet également l'étude des pics de cœur Mn 3p, Li 1s, Co 3p et Ni 3p mais de façon moins résolue puisque les structures fines et les satellites sont plus difficiles à détecter en raison d'une section efficace de photoionisation plus faible. De plus, les composantes $3p_{3/2}$ et $3p_{1/2}$ (des atomes de Ni, Co et Mn) sont trop proches en énergie de liaison pour être différenciées et les pics satellites associés ne peuvent pas être mis en évidence à cause du chevauchement de ces pics dans la faible gamme énergétique considérée. Cette région s'avèrera, néanmoins, très utile pour étudier les électrodes de NMC dans lesquelles seront ajoutés au matériau actif des composés fluorés qui perturberont l'étude des orbitales 2p du nickel. Le spectre XPS présente donc une composante à 49,9 eV attribuée à Mn 3p, à 61,2 eV attribuée à Co 3p et à 67,6 eV attribuée à Ni 3p. Dans cette région, le pic de cœur Li 1s est aussi observable et est constitué d'une composante majoritaire à 54,4 eV caractéristique des ions Li^+ du réseau cristallin. La seconde composante (traduite par un épaulement à environ 55,6 eV) est attribuée au carbonate de lithium de surface Li_2CO_3 [24].

Le tableau 2-7 indique les pourcentages atomiques des éléments analysés à la surface du matériau actif de NMC. Les pourcentages atomiques relèvent effectivement une teneur en lithium hors matériau actif en bon accord avec une augmentation du pourcentage atomique associé aux atomes de carbone et d'oxygène dans un environnement de type carbonate ($E_{\text{Liaison}} \approx 290$ eV) attribué à Li_2CO_3 .

Tableau 2-7 : Pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (position en eV) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface de la poudre de NMC 6/2/2

Orbitale	Position	At. %	Attribution
Li 1s	54.4	9.2	Li^+ (NMC)
	55.6	7.7	Li^+ (Li_2CO_3)
		16.8	
Mn 3p	49.9	1.8	NMC
Co 3p	61.2	1.6	NMC
Ni 3p	67.6	5.9	NMC
C 1s	285.0	17.0	C-C / C-H
	286.3	3.8	C-O
	288.2	1.1	O-C=O
	289.9	3.6	CO_3
		25.4	
O 1s	529.5	18.2	O^{2-} (NMC)
	532.0	30.1	$O^-/O=C-O/CO_3^{2-}$
		48.3	

Notons que les rapports [at. % (Ni(NMC)) + at.% (Co(NMC)) + at.% (Mn(NMC))] / at.% (Li(NMC)) et at.% (O(NMC)) / at.% (Li(NMC)) sont respectivement proches de 1 et de 2 ce qui signifie que la stœchiométrie en surface est bien respectée.

2.4.5 Poudre de LiMn_2O_4

Les éléments Li, Mn, O, et C sont détectés en surface de la poudre LiMn_2O_4 par XPS. L'orbitale Mn 2p constitue la sonde la plus exploitable pour l'évaluation du degré de lithiation et de la réversibilité du processus d'insertion du lithium dans la structure spinelle du LMO au cours du cyclage. C'est pourquoi, afin de caractériser son degré d'oxydation formel, bien que l'orbitale Mn 3s présente un éclatement dû à l'effet de multiplet de spin, bon indicateur du degré d'oxydation du manganèse, l'étude XPS sera focalisée sur l'orbitale Mn 2p dont la section efficace associée est très supérieure (d'un facteur 10). Les spectres XPS Mn 2p correspondant aux ions Mn^{3+} et Mn^{4+} , présents simultanément dans le LMO, respectivement de configurations électroniques d^4 et d^3 , présentent d'une part leurs maxima à des énergies de liaison très proches et d'autre part des pics supplémentaires dus à des satellites de type *shake-up* (comme expliqué plus haut) et à des effets de multiplets de spin (essentiellement pour la configuration d^3). Les signatures obtenues sont donc complexes, les spectres sont larges et asymétriques (vers les énergies de liaison croissantes). De ces différents facteurs, en résulte une désomation du pic de cœur Mn 2p difficile. En plus de la poudre de matériau actif de référence LMO, nous avons donc analysé deux autres composés de référence à base d'oxydes de manganèse : des poudres de Mn_2O_3 (degré d'oxydation (+III) du manganèse) et de Li_2MnO_3 (degré d'oxydation (+IV) du manganèse) afin de faciliter la caractérisation du degré d'oxydation du manganèse dans le LMO. Ainsi, nous avons simplifié la désomation des pics de cœur Mn 2p en utilisant les enveloppes expérimentales des spectres XPS Mn 2p associés aux oxydes de manganèse de références Mn_2O_3 et de Li_2MnO_3 . Via le logiciel CasaXPS®, les enveloppes de référence peuvent être transportées, en gardant les mêmes largeurs à mi-hauteur et après soustraction de leurs lignes de base, sous le spectre Mn 2p expérimental à désommer. Ainsi, chaque enveloppe est attribuée à un degré d'oxydation [16, 30].

La figure 2-23 présente les pics de cœur du Mn 2p du matériau actif à structure spinelle LiMn_2O_4 étudié dans ce travail (a) et de matériaux de référence Mn_2O_3 (b) et Li_2MnO_3 (c). Les spectres XPS Mn 2p associés aux composés LiMn_2O_4 , Mn_2O_3 et Li_2MnO_3 présentent de larges composantes Mn $2p_{3/2}$ avec des maxima situés respectivement à 642,1 eV, 641,6 eV et 642,5 eV. Les énergies de liaison obtenues pour les pics principaux ainsi que la présence et les positions des pics satellites sont en accord avec la littérature [31]. La désomation du pic de Mn 2p du matériau actif à l'aide des enveloppes s'avère efficace et concluante : deux états d'oxydation du manganèse (+III, +IV) sont bien détectés à la surface du LMO dans les mêmes proportions.

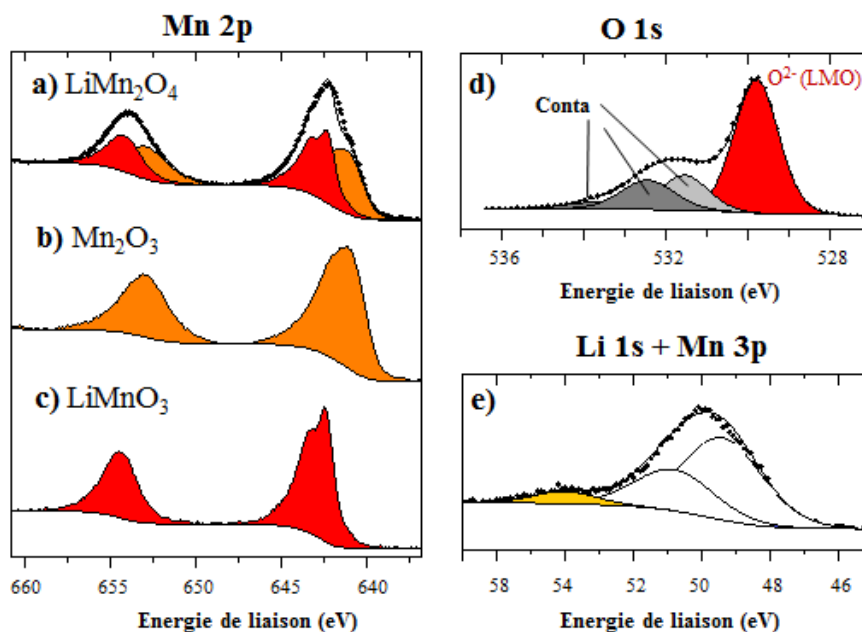


Figure 2-23 : Pics de cœur Mn 2p des composés de références LiMn₂O₄ (a), Mn₂O₃ (b), et Li₂MnO₃ (c) et pics de cœur O 1s (d) et Li 1s (en jaune) et Mn 3p (e) du composé LiMn₂O₄

Le pic de cœur XPS O 1s, figure 2-23d, présente une fine composante située à 529,9 eV attribuée aux anions O²⁻ présents au sein de la structure spinelle. L'épaule observé du côté des hautes énergies de liaison, localisé à ~ 532 eV témoigne de la présence d'atomes d'oxygène sous-coordinés en surface du matériau mais également de contamination de surface caractérisée par des fonctions OH de surface à 531,2 eV et par des groupements de type C-O et O-C=O, révélées à partir de l'analyse conjointe des pics de cœur O 1s et C 1s. De plus, Signalons également la présence classique de carbone de contamination (liaisons C-C, C-H) à la surface de chaque échantillon, son énergie de liaison C 1s étant fixée à 285,0 eV pour calibrer les spectres XPS. Enfin, la figure 2-23e présente les pics de cœur Li 1s et Mn 3p relatif au matériau actif de référence, localisés à 54,1 eV (composante unique symétrique attribuée au lithium contenu dans le composé Li₁Mn₂O₄) et 49,6 eV. Notons que ce dernier pic est caractérisé par une asymétrie marquée résultant de l'effet de multiplet de spin.

Le tableau 2-8 reporte les données quantitatives XPS relatives à la poudre de LMO de référence. Les rapports O/Mn (1,7) et Li/Mn (0,96) estimés par XPS sont proches des valeurs théoriques (2 et 1). Le rapport Mn/O estimé par XPS pour LiMn₂O₄ (0,4) est proche de la valeur théorique (0,5).

Tableau 2-8 : Pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (position en eV) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface de la poudre de LMO (seule l'énergie de liaison de la composante Mn 2p_{3/2} est indiquée)

Orbitale	Position	At. %	Attribution
Li 1s	54.0	14.9	Li ⁺
C 1s	285.0	26.8	C-H / C-C
	286.6	3.0	C-O
	288.9	2.0	O-C=O
		31.8	
O 1s	529.8	24.9	O ²⁻
	531.4	3.3	OH
	532.1	6.6	O ⁻ /O=C
	533.6	3.2	O-C
		38.0	
Mn 2p	641.5	7.7	Mn ³⁺
	642.3	7.6	Mn ⁴⁺
		15.3	

2.4.6 Poudre LiFePO₄

Les éléments Li, Fe, C, O, et P sont détectés en surface de la poudre LiFePO₄ par XPS. Tout comme pour les matériaux à base de manganèse, de nickel et/ou de cobalt, l'analyse XPS des pics de cœur Fe 2p (orbitale du fer présentant la section efficace la plus importante) nécessiterait une analyse préalable de composés de référence. Ces pics de cœur présentent une asymétrie marquée, une structure en multiplets, des satellites de type *shake-up* et des recouvrements en énergies de liaison pour les deux degrés d'oxydation présents simultanément dans le matériau actif de LFP au cours du cyclage (Fe(II) et Fe(III)). Pour autant, la méthode de désomation des spectres Mn 2p du LMO précédemment employée via l'utilisation d'enveloppes des composés de référence n'est pas applicable avec le Fe 2p. Néanmoins, comme pour le NMC, le suivi de l'allure des spectres nous permettra d'estimer le degré de lithiation au cours du cyclage tout au long de ce travail.

Le LiFePO₄ a donc été analysé seul et la figure 2-24 présente les spectres XPS lui étant associés : Fe 2p (a), O 1s (b), C 1s (c) et P 2p (d). L'éclatement spin orbite du spectre Fe 2p de LiFePO₄ conduit à des composantes Fe 2p_{3/2} et Fe 2p_{1/2} séparées de 14 eV avec des énergies de liaison de 709,4 eV et 723,4 eV respectivement. Les pics satellites *shake up* du Fe (II) (état d'oxydation dans lequel se trouve le fer dans le LFP de référence) sont localisés aux pieds des pics principaux à 714,6 eV et 728,6 eV, soit à 5,2 eV des pics principaux. Les satellites font apparaître une sorte d'épaule ce qui contribue à élargir le pic principal et à renforcer son asymétrie vers les hautes énergies de liaison, également

attribuée à la signature d'une structure en multiplets. Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux reportés dans la littérature [32].

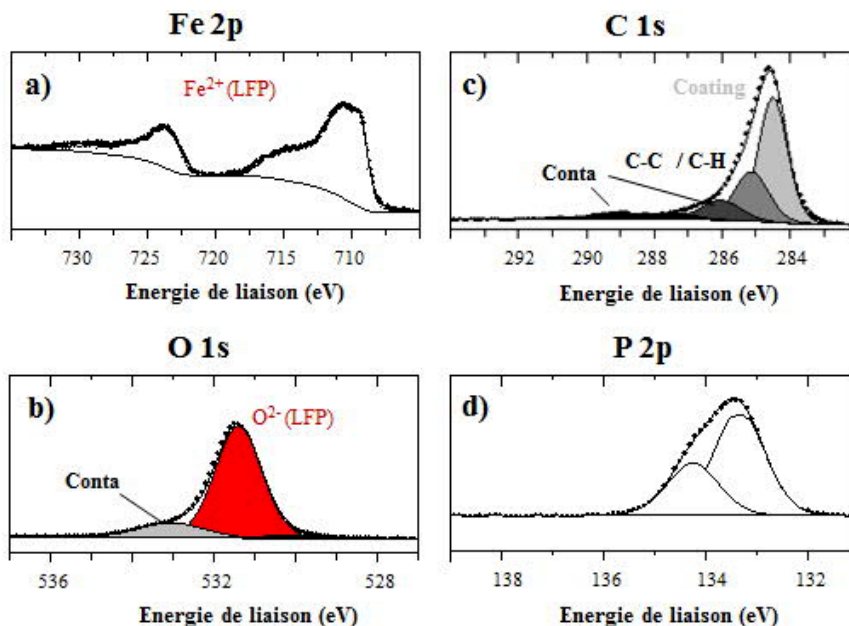


Figure 2-24 : Pics de cœur Fe 2p (a), O 1s (b), C 1s (c) et P 2p (d) du composé de référence LiFePO₄

Le pic de cœur O 1s (fig. 2-24b) montre une composante principale, attribuée aux anions O²⁻ du composé LiFePO₄, à 531,3 eV. Ces oxygènes participent à la fois aux liaisons des octaèdres FeO₆ et des tétraèdres PO₄. Des composantes de plus faibles intensités (à 532,7 eV et 533,7 eV) sont observées à plus hautes énergies de liaison et sont associées à des espèces oxygénées adsorbées à la surface du matériau. Ces énergies de liaison sont plus élevées que celles observées pour les oxydes lamellaires (NMC) et les spinelles (LTO et LMO). La différence d'énergie de liaison du pic O 1s peut être expliquée par le fait que les liaisons P–O ont un caractère fortement covalent [33]. Une troisième composante de très faible intensité vers 529,8 eV est observée : elle pourrait être attribuée à la présence d'impuretés de surface d'oxyde de fer Fe₂O₃ en surface des matériaux LiFePO₄. La formation possible d'hématite α -Fe₂O₃, forme cristalline la plus stable sous atmosphère ambiante, au cours des synthèses du LFP est le plus probable [33]. Comme l'indique la figure 2-24c, le spectre C 1s du matériau présente une composante à 284,4 eV attribuée au *coating* de carbone recouvrant la surface des particules, celle à 285,0 eV correspondant à la présence en surface à des carbones aliphatiques (C-C/C-H), celles à 286 eV et 287,2 eV sont attribuées aux environnements C-O et C=O, et celle vers 289,1 eV est attribuée à l'environnement O=C-O (de type alkyl-carbonate). Quantitativement le *coating* représente 27% de la composition chimique de surface du LiFePO₄. Sur la figure 2-24d, les spectres associés aux niveaux P 2p, du fait du couplage spin-orbite, présentent deux composantes séparées de 0,9 eV (*i.e.* un doublet) 2p_{1/2} à 133,2 eV et 2p_{3/2} à 134,1 eV, caractéristiques des environnements P-O dans les tétraèdres PO₄. Les pics de Li 1s et de Fe 3p ne sont pas représentés car ils se recouvrent, il est donc difficile de les

différencier : le pourcentage atomique du Li 1s est calculé en soustrayant l'aire (pondérée par les RSF) du Fe 2p à l'aire du pic de Fe 3p + Li 1s.

Le tableau 2-9 reporte les données quantitatives XPS relatives à la poudre de LFP de référence. Les rapports O/P (3,1) et Li/Fe (1,4) et Li/P (1,0) estimés par XPS sont proches des valeurs théoriques (4,0 ; 1,0 ; et 1) mais manifestent un déficit de fer et d'oxygène (de la structure) en surface du matériau de LFP.

Tableau 2-9 : Pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (position en eV) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface de la poudre de LMO (seules les énergies de liaison des composantes Fe 2p_{3/2}, et P 2p_{3/2} sont indiquées)

Orbitale	Position	At. %	Attribution
Li 1s	54.3	7.8	Li ⁺
P2p	133.2	8.0	PO ₄ ⁻
C1s	284.4	26.7	Coating
	285.0	12.4	C-C / C-H
	286.0	5.5	C-O
	287.2	1.6	C=O
	288.9	2.0	O-C=O
		48.2	
O1s	529.8	1.2	Fe ₂ O ₃
	531.3	24.6	PO ₄ ⁻
	532.7	4.0	O=C
	533.7	0.8	O-C
		30.6	
Fe 2p	709.4	5.4	Fe ²⁺ (LFP)

D'autres poudres d'espèces chimiques susceptibles d'être détectées à la surface des électrodes cyclées (telles que le LiF, le Li₂CO₃, le sel de LiPF₆...) ont également été analysées (non présentées dans ce manuscrit) afin de connaître leurs signatures spectrales. Le LiPF₆ se dégrade sous le faisceau de rayon X, justifiant le travail en mode itératif mentionné plus haut.

2.5 Etude des électrodes composites de référence

Ici, les analyses SEM (Scanning Electron Microscopy), SAM et XPS des électrodes complètes de départ (c'est-à-dire avant toute imprégnation d'électrolyte et/ou cyclage) sont exposées ainsi que l'analyse ToF-SIMS de l'électrode de LTO non cyclée (afin de détecter une éventuelle modification des

matériaux bruts lors de la mise en forme des électrodes via le mélange, dans la NMP, du matériau actif avec le liant PVdF et le percolant noir de carbone).

2.5.1 Electrode brute de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ non cyclée

2.5.1.1 Analyses SEM et SAM

Une image SEM de la surface d'électrode de LTO non cyclée est présentée sur la figure 2-25 (image en haut à gauche). Cette image SEM est représentative de la surface totale de l'échantillon (en effet, d'autres images enregistrées à différents endroits de l'électrode sont similaires). Deux types de particules peuvent être identifiés sur l'image : les particules en gris clair sont attribuées aux grains LTO et les particules en gris foncé correspondent au noir de carbone. Le LTO est composé de particules secondaires micrométriques (1-5 μm) et de particules primaires nanométriques (< 100 nm).

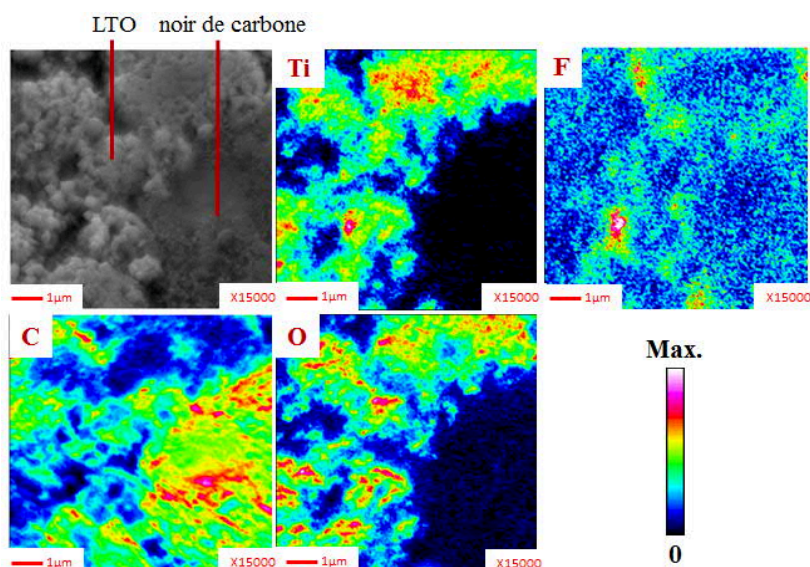


Figure 2-25 : (De gauche à droite et de haut en bas) Cliché SEM de la surface de l'électrode LTO brute non cyclée ; Cartographies chimiques réalisées par spectroscopie des électrons Auger, représentant la répartition chimique du titane (Ti), du fluor (F) du carbone (C), et de l'oxygène (O)

Les cartographies SAM de titane Ti, de fluor F, de carbone C et d'oxygène O sont également présentées à la figure 2-25. Notez que ces cartographies sont indépendantes en intensité les unes des autres et qu'aucune comparaison semi-quantitative ne peut être réalisée à partir de celles-ci. Les zones riches en titane se recouvrent avec celles riches en oxygène, ce qui permet d'identifier les particules LTO à la surface de l'électrode. Au contraire, les zones riches en carbone correspondent aux régions pauvres en titane et en oxygène et peuvent être attribuées aux particules de noir de carbone. Le fluor est distribué de manière plus homogène à la surface de l'électrode bien qu'il semble être en quantité plus importante au niveau des joints de grain et des limites LTO/n.d.c, ce qui indique que le liant de PVdF recouvre toute la surface de l'électrode et assure la cohésion entre le matériau actif et l'agent percolant.

2.5.1.2 Analyse XPS

Les spectres XPS Ti 2p, O 1s, C 1s et F 1s de l'électrode LTO non cyclée sont présentés sur la figure 2-26. Aucun changement significatif n'est observé sur le pic de cœur Ti 2p entre la poudre de matériau actif initial LTO et l'électrode négative de départ associée. Il ne comporte toujours qu'un seul doublet aux composantes situées à 458,7 eV et à 464,4 eV. Ce résultat signifie que la mise en forme de l'électrode composite n'implique pas de modification chimique de l'extrême surface des particules de matériau actif. D'autre part, le spectre O 1s (fig. 2-26b) présente de nouveau une composante fine et majoritaire (en rouge) à 530,1 eV, caractéristique du LTO mais aussi deux composantes de plus faible intensité situées à plus hautes énergies de liaison, 531,5 eV et 532,8 eV, provenant d'une légère contamination de surface de l'électrode. Le spectre C 1s (fig. 2-26c) est composé de la contribution du noir de carbone (fine composante en bleue, n.d.c.) détectée à 283,9 eV, qui domine le spectre en intensité du fait de sa surface spécifique élevée et de la contribution du PVdF avec ses composantes CH₂ située à 286,2 eV, CF₂ à 290,7 eV et CF₃ à 293,1 eV.

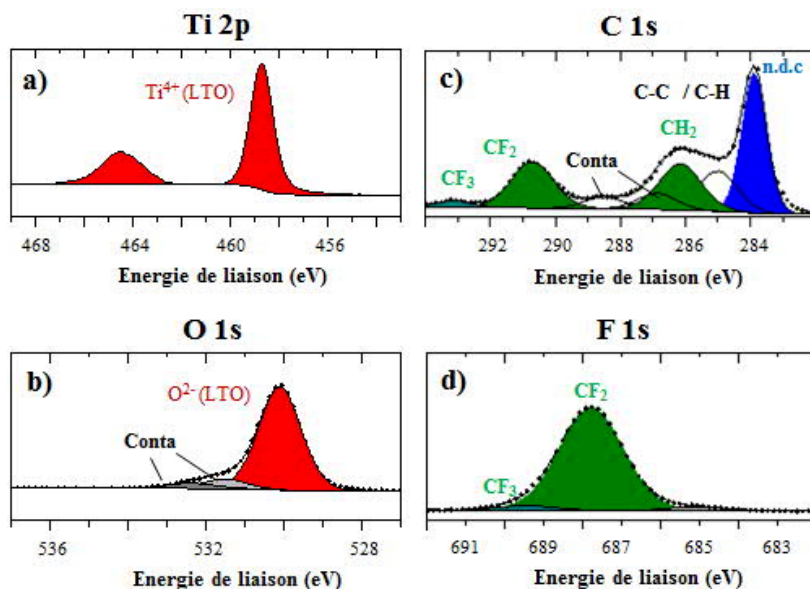


Figure 2-26 : Pics de cœur Ti 2p (a), O 1s (b), C 1s (c) et F 1s (d) de l'électrode de référence de LTO

D'autres composantes (qui traduisent la présence de contaminants organiques à la surface de l'électrode, en accord avec le pic O 1s) apparaissent sur le spectre C 1s telle la composante localisée à 285,0 eV provenant des carbones aliphatiques et les deux composantes caractéristiques des liaisons C-O situées à 286,9 eV et O=C-O 288,5 eV.

Enfin, le spectre F 1s (fig. 2-26d), très semblable à celui obtenu avec la poudre de référence, n'est désommé qu'à l'aide des deux composantes du PVdF, localisées à 687,8 eV et à 689,5 eV relatives aux environnements CF₂ et CF₃. Ceci révèle que le liant PVdF ne semble pas modifié lors de la fabrication de l'électrode.

Le tableau 2-10 indique les pourcentages atomiques des éléments analysés à la surface de l'électrode de LTO. Au total, en comptant les différentes contributions des orbitales considérées, le LTO compte pour 26,6 at.%, le noir de carbone et le PVdF représentent 17,1 at.% et 40,7 at.% du total des espèces détectées en surface de l'électrode LTO non cyclée.

Tableau 2-10 : Pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (position en eV) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface de l'électrode de LTO (seule l'énergie de liaison de la composante Ti 2p_{3/2} est indiquée)

Orbitale	Position	At %	Attribution
Li 1s	54.8	5.5	Li ⁺ (LTO)
C 1s	283.9	17.1	CB
	285.0	7.8	C-C / C-H
	286.2	9.8	CH ₂
	286.9	3.1	C-O
	288.5	2.4	C=O/O-C=O
	290.7	9.8	CF ₂
	293.0	0.7	CF ₃
		50.7	
Ti 2p	458.7	6.3	Ti ⁴⁺ (LTO)
O 1s	530.1	14.8	O ²⁻ (LTO)
	531.5	1.4	O=C / C-O-Li
	532.8	0.9	O=C-O/C-O-C
		17.1	
F 1s	687.8	18.6	CF ₂
	689.5	1.8	CF ₃
		20.4	

Les composantes caractéristiques du matériau actif LTO des spectres XPS Ti 2p, O 1s et Li 1s (non présenté) sont toutes décalées d'environ 0,4 eV vers les énergies de liaison croissantes, par rapport à la poudre de référence décrite plus haut. Ce décalage peut être induit par la faible conductivité électronique (à l'état délithié) du composé LTO produisant un effet de charge différentielle. Ce dernier phénomène implique que la charge positive provoquée par l'éjection des photoélectrons s'équilibre différemment en raison de la coexistence, dans l'échantillon, de phases conductrices et isolantes réparties différemment.

2.5.1.3 Analyse ToF-SIMS

Pour faciliter l'interprétation des données ToF-SIMS, les composés de référence qui composent l'électrolyte et les électrodes ont d'abord été analysés afin d'établir une base de données avec leurs principaux ions secondaires spécifiques dans les deux polarités (positive et négative). Des composés tels que le sel électrolytique LiPF₆, le matériau actif en poudre LTO, le liant PVdF et l'additif carboné ont ainsi été analysés.

Tableau 2-11 : Principaux ions secondaires des poudres de référence (LTO, PVdF, LiPF₆, Li₂CO₃, CB, LiF) détectés par ToF-SIMS sur une gamme m/z comprise entre 0 et 160 dans les deux polarités (ID signifie identification de la formule chimique des ions)

Poudre de référence LTO				Poudre de référence PVdF				Poudre de référence LiPF ₆			
Polarité (+)		Polarité (-)		Polarité (+)		Polarité (-)		Polarité (+)		Polarité (-)	
m/z	ID	m/z	ID	m/z	ID	m/z	ID	m/z	ID	m/z	ID
7	Li	16	O	12	C	19	F			45	LiF ₂
27	C ₂ H ₃	17	OH	31	CF	31	CF	33	Li ₂ F	63	PO ₂
31	CF	19	F	41	H ₃ F ₂	39	F ₂ H	59	Li ₃ F ₂	71	Li ₂ F ₃
30	Li ₂ O	24	C ₂	43	C ₃ H ₃ O					79	PO ₃
39	K	32	C ₂ H ₇ Li	51	CHF ₂					82	PO ₂ F
Poudre de référence Li ₂ CO ₃				Poudre de référence CB				Poudre de référence LiF			
Polarité (+)		Polarité (-)		Polarité (+)		Polarité (-)		Polarité (+)		Polarité (-)	
m/z	ID	m/z	ID	m/z	ID	m/z	ID	m/z	ID	m/z	ID
48	Ti	35	Cl	69	CF ₃	50	CF ₂	85	Li ₄ F ₃	85	HPF ₃
64	TiO	36	COLi	77	C ₃ H ₃ F ₂	59	F ₃ H ₂	159	Li ₂ PF ₆	101	PF ₂ O ₂
91	Zr	42	COLi ₂	95	C ₂ H ₂ F ₃					145	PF ₆
30	Li ₂ O	63	LiC ₂ O ₂	13	CH	12	Cl	14	Li ₂		
31	Li ₂ OH	64	LiC ₂ O ₂ H	14	CH ₂	13	CH	19	F	19	F
37	Li ₃ O	67	LiCO ₃	15	CH ₃	16	O	33	Li ₂ F	26	LiF
81	Li ₃ CO ₃	127	LiC ₂ O ₆	26	C ₂ H ₂	24	C ₂	59	Li ₃ F ₂		

Le tableau 2-11 présente une liste des principaux pics détectés pour ces composés sur une gamme de m/z comprise entre 0 et 160 Daltons dans les deux polarités. Le LiF présente les mêmes pics que le LiPF₆ sur la gamme de masse entre 0 et 85 en polarité positive et entre 0 et 26 en polarité négative.

De plus, l'électrode brute non cyclée de LTO a aussi été analysé par ToF-SIMS et le spectre ToF-SIMS recueilli en polarité positive dans la plage 0-100 m/z est présenté en figure 2-27. Un grand nombre de fragments est observé et attribué à des ions secondaires organiques, comme m/z = 13 (CH⁺), 14 (CH₂⁺), 15 (CH₃⁺), 26 (C₂H₂⁺), 27 (C₂H₃⁺) et 29 (C₂H₅⁺) provenant du noir de carbone (en bleu) et du PVdF (en vert) : m/z = 31 (CF⁺), 51 (CHF₂⁺), 69 (CF₃⁺), 77 (C₃H₃F₂⁺) et 95 (C₂H₂F₃⁺). Les ions

secondaires positifs caractéristiques du LTO ont également été détectés : $m/z = 14$ (Li_2^+), 48 (Ti^+), 49 (TiH^+) et 64 (TiO^+). Le processus d'ionisation provoque la formation d'espèces telles que TiF^+ (67) ou TiO_3H^+ (97), dues à la fragmentation de molécules plus grosses et/ou au réarrangement d'ions. L'électrode brute de LTO présente également des espèces de contamination de surface tels que le potassium (K^+) $m/z = 39$ dont le rendement d'ionisation est élevé.

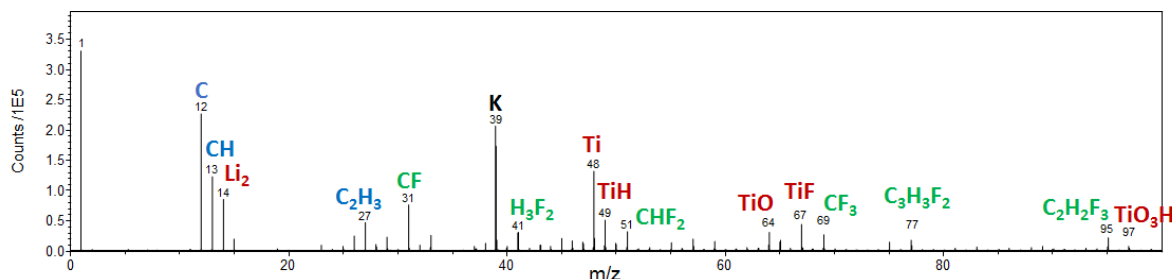


Figure 2-27 : Spectre ToF-SIMS de l'électrode brute de LTO sur une gamme m/z de 0 à 100 en polarité positive

Enfin, le ToF-SIMS n'est pas une technique quantitative, toutefois les analyses ayant été effectuées exactement dans les mêmes conditions, il a été possible, par la suite, de comparer les intensités des signaux et d'en déduire des informations semi-quantitatives.

2.5.2 Electrode brute de $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ non cyclée

2.5.2.1 Analyses SEM et SAM

Une image SEM de la surface d'électrode de NMC non cyclée est présentée sur la figure 2-28 (image en haut à gauche). Deux zones bien distinctes peuvent être identifiées sur l'image : des particules en gris clair sont attribuées aux grains NMC et la fine poudre les encerclant correspond au noir de carbone. Le NMC est composé de particules micrométriques secondaires (5-10 μm) et de particules primaires (< 1 μm).

Les cartographies SAM de titane Ni, de fluor F, de carbone C et d'oxygène O sont également présentées à la figure 2-28. Les zones riches en nickel (en manganèse et en cobalt également, non présentés car d'intensités moindres) sont similaires à celles riches en oxygène, ce qui permet d'identifier les particules NMC à la surface de l'électrode. Au contraire, les zones riches en carbone correspondent aux régions pauvres en nickel et en oxygène et peuvent être attribuées aux agglomérats de noir de carbone. Le fluor qui apparaît faiblement à la surface de l'électrode, est distribué de manière plus homogène à la surface de l'électrode (comme pour l'électrode de LTO), ce qui indique que le polymère de PVdF joue bien son rôle de liant à la surface des électrodes et est recouvert pas le noir de carbone et le matériau actif.

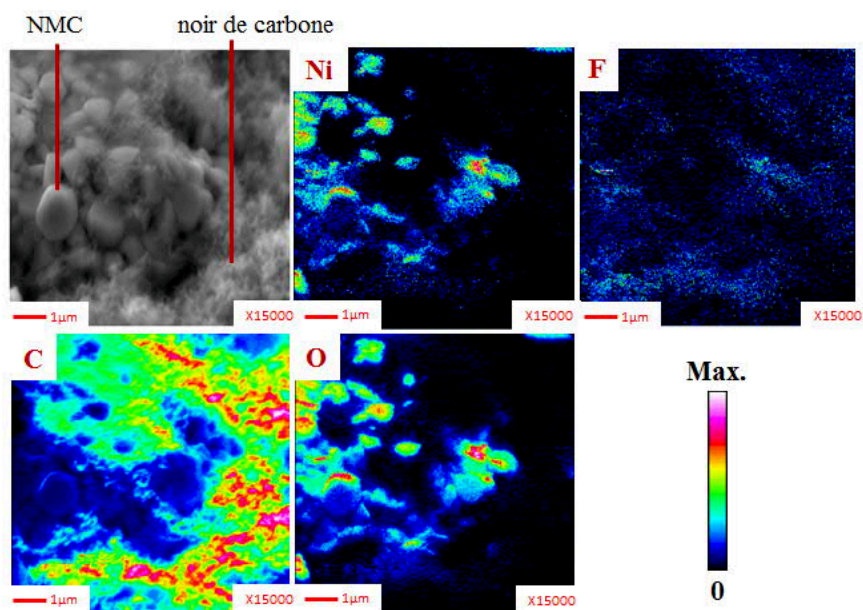


Figure 2-28 : (De gauche à droite et de haut en bas) Cliché SEM de la surface de l'électrode NMC brute non cyclée ; Cartographies chimiques réalisées par spectroscopie des électrons Auger, représentant la répartition chimique du nickel (Ni), du fluor (F), du carbone (C), et de l'oxygène (O)

2.5.2.2 Analyse XPS

Les spectres XPS Ni 3p, Co 3p, Li 1s, Mn 3p, O 1s, C 1s et F 1s de l'électrode NMC non cyclée sont présentés sur la figure 2-29. Seuls les pics de cœur 3p des métaux de transition Ni, Co et Mn sont représentés. Le choix a été fait de ne pas représenter les pics de cœur 2p. En effet, du fait de la présence du liant fluoré dans la formulation de l'électrode, les pics Ni 2p sont recouverts par les pics Auger KLL du fluor (lorsque la source X utilisée en XPS est l'aluminium, ce qui est le cas ici). Nous avons donc choisi d'étudier essentiellement les orbitales 3p. Les pics de cœur Ni 3p, Co 3p, Li 1s, Mn 3p et O 1s à la surface de l'électrode de NMC ont des allures très proches de celles obtenues lors de l'étude de la poudre de matériau actif de référence. La composante attribuée précédemment à la présence de Li_2CO_3 est d'ailleurs toujours bien présente sur spectre du Li 1s à 55,6 eV et du C 1s à 289,9 eV. Comme pour l'électrode de LTO, le spectre C 1s de l'électrode NMC présente deux composantes d'intensité proches localisées à 286,2 et 290,7 eV respectivement et une composante à plus haute énergie de liaison à 292,4 eV, CH_2 , CF_2 et CF_3 , signatures du liant PVdF de référence. De même, le pic fin à plus basse énergie de liaison (284,5 eV en bleu) peut être attribué au carbone de l'agent conducteur : le noir de carbone. Les autres composantes minoritaires situées à 286,7 et 288,2 eV correspondent à des liaisons de type C=O ou O-C=O, impuretés d'extrême surface de l'électrode. Le spectre de F 1s, en parfait accord avec les observations du spectre C 1s, reproduit presque à l'identique celui obtenu avec la poudre de PVdF de référence.

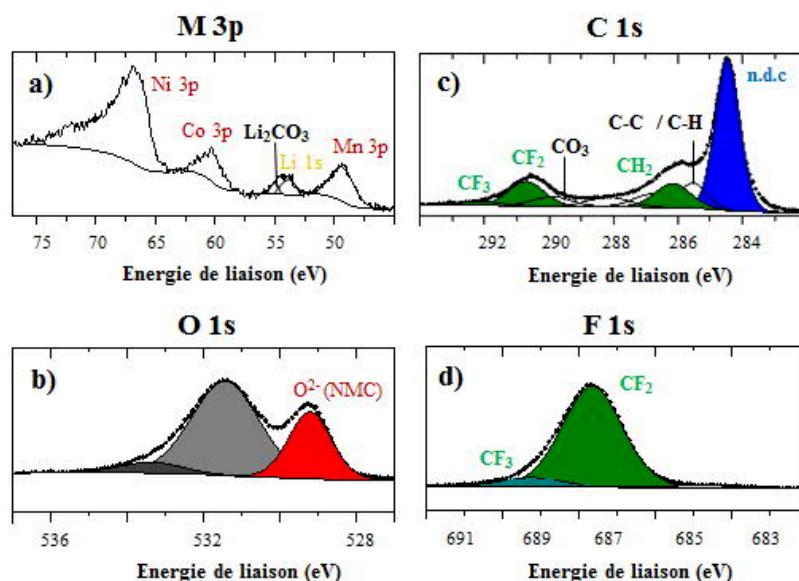


Figure 2-29 : Spectres XPS Ni 3p, Co 3p, Li 1s et Mn 3p (a), O 1s (b), C 1s (c) et F 1s (d) de l'électrode de NMC

Le tableau 2-12 indique les pourcentages atomiques des éléments analysés à la surface de l'électrode de NMC. Au total, en comptant les différentes contributions des orbitales considérées, le matériau actif de NMC compte pour 6,7 at.% seulement tandis que le pourcentage atomique associé au liant à l'extrême surface mesuré par XPS atteint environ 36,2 at.%, pour une teneur en noir de carbone de 32,2%. Le tableau reporte également les pourcentages atomiques des métaux Ni, Mn et Co, ainsi que leur stœchiométrie. La composition expérimentale est proche de la théorique pour lesquelles on retrouve la composition enrichie en nickel et appauvrie en manganèse et en cobalt. De nouveau, ces résultats signifient que la surface du matériau actif ne semble en aucun cas altérée par la mise en forme de l'électrode.

Tableau 2-12 : Pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (position en eV) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface de l'électrode de NMC

Orbitale	Position	At %	Attribution
Li 1s	54.3	2.0	Li ⁺ (NMC)
	55.6	1.5	Li ₂ CO ₃
3.5			
C 1s	284.5	32.2	CB
	285.4	6.7	C-C / C-H
	286.2	7.9	CH ₂
	286.8	4.2	C-O
	288.2	3.1	C=O
	289.9	2.8	O-C=O / CO ₃
	290.7	7.9	CF ₂
292.4	1.5	CF ₃	

Orbitale	Position	At %	Attribution
		66.4	
O 1s	529.2	2.7	O ²⁻ (NMC)
	531.5	5.7	CO ₃ /O=C-O
	533.3	0.8	O-C=O
		9.2	
Mn 3p	49.3	0.4	Mn ⁴⁺
F 1s	687.6	16.6	CF ₂
	689.4	2.2	CF ₃
		18.8	
Co 3p	60.6	0.3	Co ³⁺
Ni 3p	67.3	1.4	Ni ³⁺ /Ni ²⁺

2.5.3 Electrode brute de LiMn₂O₄ non cyclée

2.5.3.1 Analyses SEM et SAM

L'image acquise par SEM (fig. 2-30), caractéristique de toute la surface de l'électrode brute LMO non cyclée, permet d'identifier les zones où sont situées les particules du matériau LMO en gris et le noir de carbone en noir. Les particules secondaires de LMO d'une dizaine de micromètres sont constituées de particules primaires d'une taille inférieure de l'ordre du micromètre.

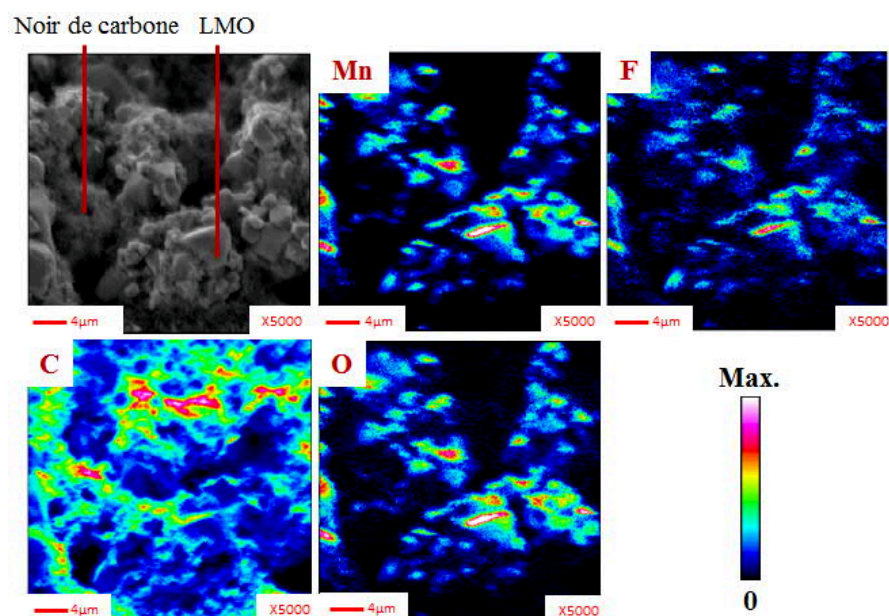


Figure 2-30 : (De gauche à droite et de haut en bas) Cliché SEM de la surface de l'électrode LMO brute non cyclée ; Cartographies chimiques réalisées par spectroscopie des électrons Auger, représentant la répartition chimique du manganèse (Mn), du fluor (F) du carbone (C), et de l'oxygène (O)

Les cartographies SAM de manganèse Mn, de fluor F, de carbone C et d'oxygène O sont également présentées à la figure 2-30. Sur ces cartographies, les maxima d'intensité du manganèse et de l'oxygène sont superposables et confirment la position des particules du matériau actif. Comme attendu, la cartographie du carbone présente des maxima d'intensité au niveau des minima d'intensité des cartographies du manganèse et de l'oxygène, permettant ainsi de localiser le noir de carbone. Par ailleurs, la répartition du fluor est bien moins homogène que pour les électrodes de LTO et de NMC. Il semblerait que davantage de PVdF soit localisé sur les particules de LMO [16]. La taille plus importante des particules de LMO par rapport à celles du LTO et du NMC explique probablement un mélange plus difficile de ces dernières avec le noir de carbone et le PVdF.

2.5.3.2 Analyse XPS

Les spectres XPS Mn 2p, O 1s, C 1s et F 1s de l'électrode LMO non cyclée sont présentés sur la figure 2-31. Les mêmes observations sont constatées pour ce type d'électrode. Le pic Mn 2p est de nouveau désommé à l'aide des enveloppes obtenues sur les poudres Mn_2O_3 et $LiMnO_3$, et ce avec succès : les deux contributions, caractéristiques du composé $LiMn_2O_4$, situées à 641,4 eV pour le Mn^{3+} et 642,2 eV pour le Mn^{4+} présentent des pourcentages atomiques identiques. Les spectres O 1s de la poudre et de l'électrode de LMO sont également similaires avec la composante majoritaire (en rouge) détectée à 529,7 eV, caractéristique du LMO et trois composantes à plus hautes énergies de liaison, attribuées à une contamination organique légèrement plus importante pour l'électrode. On retrouve aussi la signature du liant PVdF sur les spectres de C 1s et de F 1s. Comme pour les électrodes précédemment décrites, le pic caractéristique du noir de carbone est situé à 284,4 eV.

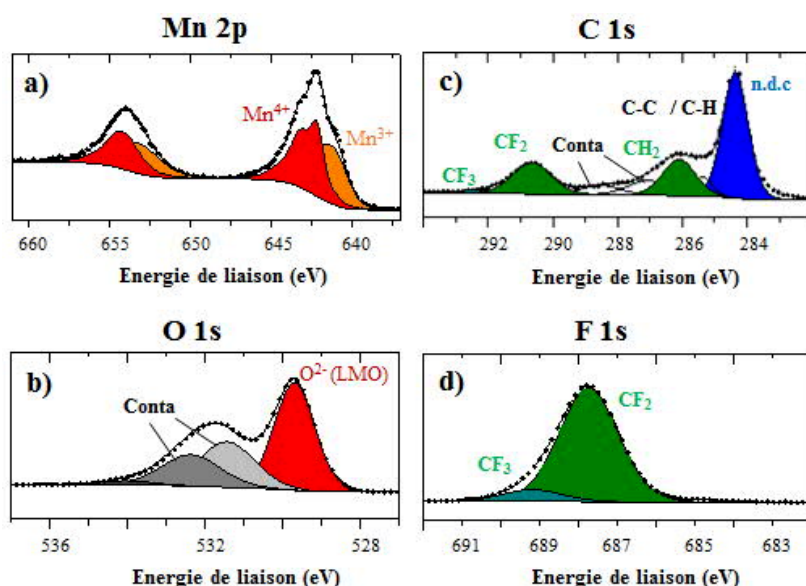


Figure 2-31 : Spectres XPS Mn 2p (a), O 1s (b), C 1s (c) et F 1s (d) de l'électrode de LMO

Nota bene : la position en énergie de liaison du pic de noir de carbone (à 284 eV) peut légèrement fluctuer en fonction de la nature des électrodes étudiées et de leurs différentes préparations, en raison du phénomène de charge différentielle (préalablement décrit dans le paragraphe 2.5.1.2).

Le tableau 2-13 indique les pourcentages atomiques des éléments analysés à la surface de l'électrode de LMO. Au total, en comptant les différentes contributions des orbitales considérées, le matériau actif de LMO compte pour 17,2 at.%, le noir de carbone et le PVdF représentent 28,3 at.% et 37,4 at.% du total des espèces détectées en surface de l'électrode LMO non cyclée.

Tableau 2-13 : Pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (position en eV) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface de l'électrode de LMO (seule l'énergie de liaison de la composante Mn 2p_{3/2} est indiquée)

Orbitale	Position	At %	Attribution
Li 1s	54.0	5.1	Li ⁺ (LMO)
C 1s	284.4	28.3	CB
	285.4	3.5	C-C / C-H
	286.1	8.5	CH ₂
	287.1	4.9	C-O
	288.5	3.1	C=O
	290.6	8.5	CF ₂
	292.2	1.3	CF ₃
		58.1	
O 1s	529.7	7.6	O ²⁻ (LMO)
	531.4	1.9	CO ₃ / C-O-Li
	532.5	3.4	O=C-O
	534.0	0.3	O-C=O
		13.2	
Mn 2p	641.4	2.3	Mn ³⁺ (LMO)
	642.2	2.3	Mn ⁴⁺ (LMO)
		4.6	
F 1s	687.7	17.0	CF ₂
	689.2	2.1	CF ₃
		19.1	

2.5.4 Electrode brute de LiFePO_4 non cyclée

2.5.4.1 Analyses SEM et SAM

Une image SEM de la surface d'électrode de LFP non cyclée est présentée sur la figure 2-32 (image en haut à gauche). L'image ne permet pas d'identifier, comme à la surface des autres électrodes, deux zones distinctes. Seuls des agglomérats de LFP submicroniques (100-200 nm) sont ainsi bien visibles à la surface de l'électrode tandis que le noir de carbone est beaucoup moins visible bien qu'il semble être localisé au niveau des joints de grain. Le mélange des différentes poudres lors de la préparation de l'électrode a donc permis d'obtenir une encre et une électrode homogène. Un zoom plus important pourrait nous permettre de visualiser une différence entre les particules de LFP et de noir de carbone mais ne permettrait pas d'être représentatif de la surface et ne pourrait donc pas être considéré comme référence.

Les cartographies SAM de fer Fe, de phosphore P, de fluor F, de carbone C et d'oxygène O sont également présentées à la figure 2-32. De nouveau, il est difficile de distinguer deux zones différentes, contrairement aux autres électrodes (LTO, NMC, LTO), du fait notamment du *coating* de carbone recouvrant les particules de notre LFP. Tous les éléments sont répartis de façon homogène à la surface de l'électrode. Cependant, la faible profondeur d'analyse de l'AES (< 5 nm) peut nuancer ce résultat : en effet l'importante détection du carbone provenant de la présence du *coating* conducteur peut atténuer les contrastes obtenus pour les autres éléments plus faiblement détectés.

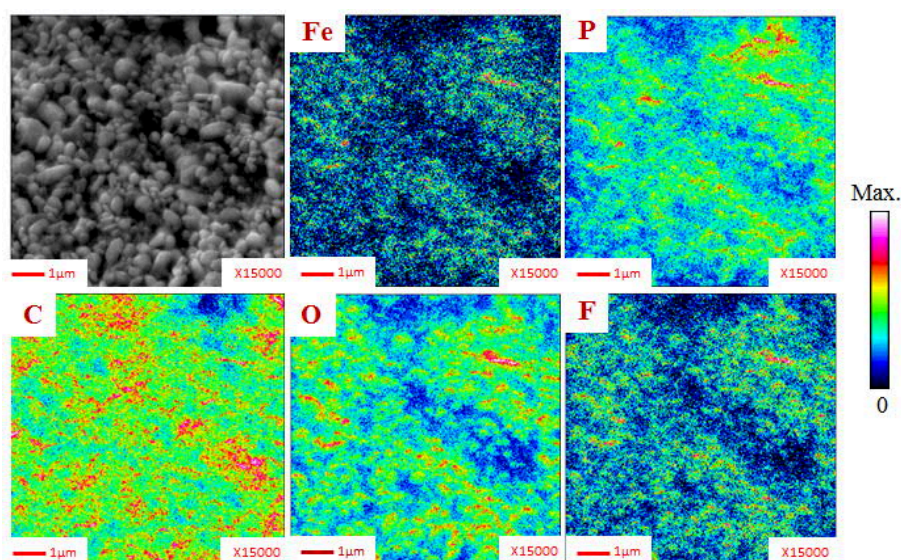


Figure 2-32 : (De gauche à droite et de haut en bas) Cliché SEM de la surface de l'électrode LFP brute non cyclée ; Cartographies chimiques réalisées par spectroscopie des électrons Auger, représentant la répartition chimique du fer (Fe), du phosphore (P), du carbone (C), de l'oxygène (O) et du fluor (F)

2.5.4.2 Analyse XPS

Les spectres XPS Fe 2p, O 1s, P 2p, C 1s, F 1s et les valences de l'électrode LFP non cyclée sont présentés sur la figure 2-33. Les pics de cœur Fe 2p, O 1s et P 2p, caractéristiques du matériau actif, sont très similaires à ceux observés sur la poudre du composé de référence. Aussi, le spectre F 1s de l'électrode est similaire à celui de la poudre de PVdF.

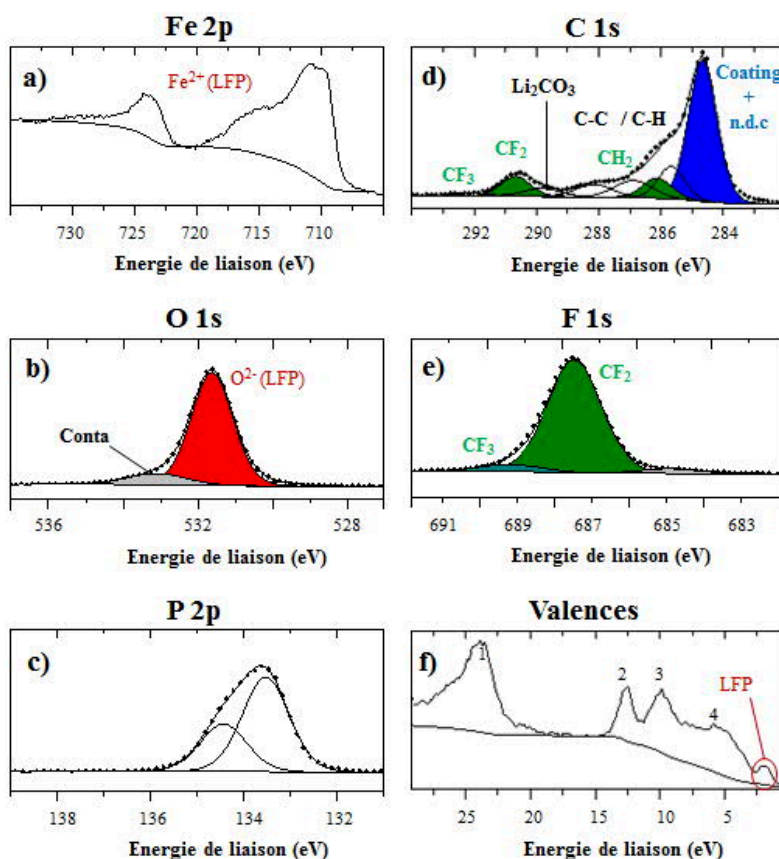


Figure 2-33 : Pics de cœur Fe 2p (a), O 1s (b), P 2p (c), C 1s (d), F 1s (e) et spectres de valences (f) de l'électrode de référence de LFP

En revanche, on peut noter sur le spectre C 1s, comme pour celui obtenu après analyse de l'électrode de NMC, en plus des contributions provenant de la présence à la surface de l'électrode de noir de carbone (en bleu) et de PVdF (en vert) et des contaminant classiques (C-C/C-H, C-O, O-C=O), une composante à 289,7 eV traduisant la présence d'un dépôt de carbonate à la surface de l'électrode qui peut provenir de *coating* de carbone du matériau actif (dont la composante se confond avec celle du noir de carbone). La composante O 1s des carbonates n'est pas visible sur le spectre de cette orbitale car elle est recouverte pas celle du matériau actif PO₄ en revanche, les valences prises entre 0 eV et 30 eV révèlent quatre pics (numérotés 1, 2, 3 et 4 à 24 eV, 12 eV, 10 eV et 6 eV) caractéristiques des [34] carbonates (accompagnant souvent les *coatings* de carbone). De plus les valences révèlent un pic fin à 2 eV attribué à l'électron *spin down* du niveau Fe 3d qui nous sera très utile pour la suite de ce travail (concernant le LFP) puisque celui-ci, caractéristique de la présence de Fe²⁺ dans la structure de l'olivine

disparaît lors de la délithiation de la structure en parfait accord avec la configuration électronique attendue (3d)5(3d)0 du cation Fe^{3+} dans FePO_4 [35].

Nota bene : La faible composante traduisant la présence d'impureté de Fe_2O_3 en petite quantité à la surface de la poudre de référence de LFP a disparu du spectre O 1s sur l'électrode du fait d'une sensibilité insuffisante de notre appareil après mélange de la poudre avec le noir de carbone et le PVdF.

Le tableau 2-14 indique les pourcentages atomiques des éléments analysés à la surface de l'électrode de LFP. Au total, en comptant les différentes contributions des orbitales considérées, le matériau actif de LFP compte pour 27,1 at.%, le noir de carbone (*coating* inclus) et le PVdF représentent 25,2 at.% et 23,8 at.% du total des espèces détectées en surface de l'électrode LFP non cyclée.

Tableau 2-14 : Pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (position en eV) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface de l'électrode de LFP (seules les énergies de liaison des composantes Fe 2p_{3/2} et P 2p sont indiquées)

Orbitale	Position	At %	Attribution
Li 1s	54.4	2.2	Li^+ (LFP)
	55.6	5.0	Li_2CO_3
		7.2	
P 2p	133.4	6.9	PO_4^{2-}
C 1s	284.4	25.6	CB
	285.3	7.8	C-C / C-H
	286.1	5.0	CH_2
	286.7	4.2	C-O
	288.0	3.2	C=O
	289.7	1.0	O-C=O/ CO_3
	290.7	5.0	CF_2
	292.1	0.7	CF_3
		52.5	
O 1s	531.5	15.9	O^{2-} (LFP)
	533.0	2.1	O=C / C-O-Li
		18.0	
Fe 2p	709.8	2.1	Fe^{2+} (LFP)
F 1s	687.6	12.1	CF_2
	689.3	1.2	CF_3
		13.3	

Nota bene : Les teneurs en liant et en additif carboné dans toutes les électrodes sont élevées par rapport à leur pourcentage effectif dans la composition de l'électrode (pourcentage massique de matière

active supérieur à 93%, pourcentage massique de liant et d'additif égal à 7%). Ce phénomène est dû à un effet de surface : en effet, le liant polymérique et le noir de carbone recouvrent la surface des particules de matière active afin d'assurer la cohésion et la conductivité de l'électrode.

2.6 Conclusions

Le couplage de plusieurs méthodes d'analyses physico-chimiques, aux caractéristiques intrinsèques complémentaires, s'avère indispensable lorsqu'il s'agit de caractériser des échantillons complexes faisant intervenir différents phénomènes aux interfaces comme c'est le cas pour des matériaux d'électrodes. Chaque technique, employée au cours de ces travaux de thèse, est capable d'étudier des aspects bien spécifiques des interfaces : la spectroscopie XPS permet d'accéder à l'environnement chimique dans lequel se trouvent les éléments à la surface des électrodes de manière quantitative ; l'AES se révèle particulièrement pertinente pour réaliser des cartographies chimiques élémentaires de la surface des électrodes avec une excellente résolution latérale ; et le ToF-SIMS, de par sa haute sensibilité et sa résolution en profondeur (1-2 nm), permet de caractériser les couches de surface des électrodes en offrant la possibilité d'associer les profils de décapages des différentes espèces chimiques et moléculaires analysées pour la réalisation d'images 3D.

Ainsi, dans ce chapitre, nous avons procédé à une étude détaillée par XPS des poudres et des électrodes utilisées dans nos travaux. Tous les environnements identifiés serviront de référence afin d'observer d'éventuelles évolutions après cyclage et/ou stockage des différents systèmes. Par ailleurs, des cartographies Auger élémentaires des électrodes non cyclées et de la spectrométrie de masse réalisée à la surface de l'électrode de LTO (uniquement), centre d'intérêt de notre étude, ont été effectuées et serviront également de référence pour décrire la répartition des espèces à la surface et en profondeur de la SEI.

Bibliographie

- [1] X. Chen, W. Xu, J. Xiao, M.H. Engelhard, F. Ding, D. Mei, D. Hu, J. Zhang, J.-G. Zhang. Effects of cell positive cans and separators on the performance of high-voltage Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 213 (2012) 160-168.
- [5] Tran Minh Duc. Analyse de surface par ESCA. *Techniques de l'ingénieur P 2* 626.
- [6] Brundle, C. R. & Baker, A. D. *Electron Spectroscopy : Theory , Techniques and Applications Basic Concepts of X-ray Photoelectron Spectroscopy*.
- [7] Dedryvere, R.; Gireaud, L.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Tarascon, J. M.; Gonbeau, D. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109, 15868-15875.
- [8] El Ouatani, L.; Dedryvere, R.; Siret, C.; Biensan, P.; Reynaud, S.; Iratcabal, P.; Gonbeau, D. *Journal of The Electrochemical Society* 2009, 156, A103-A113.
- [9] Nordh, T.; Younesi, R.; Brandell, D.; Edström, K. Depth profiling the solid electrolyte interphase on lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂) using synchrotron-based photoelectron spectroscopy. *Journal of Power Sources* 294 (2015) 173-179.
- [10] Shirley, D. A. *Metals* 4709.
- [11] B. Vincent Crist. XPS in industry-Problems with binding energies in journals and binding energy databases. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Volume 231, 2019, Pages 75-87.
- [12] Scofield, J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 8, 129–137 (1976).
- [13] Aronniemi, M., Sainio, J. & Lahtinen, J. Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: The effect of the background subtraction method. *Surf. Sci.* 578, 108–123 (2005).
- [14] S. J. Rezvani, M. Pasqualini, A. Witkowska, R. Gunnella, A. Birrozzi, M. Minicucci, H. Rajantie, M. Copley, F. Nobili. Binder-induced surface structure evolution effects on Li-ion battery performance. *Applied Surface Science*, Volume 435, 30 March 2018, Pages 1029-1036.
- [15] J. Cazaux. Spectroscopie Auger. *Techniques de l'ingénieur P 2* 620v2.
- [16] J.- B. Gieu, PhD thesis, Etude des interfaces électrode/électrolyte dans les batteries lithium-ion : cas de l'électrode négative à base de Li₄Ti₅O₁₂. Université de Pau et des Pays de l'Adour 2016.
- [17] E. Darque-Ceretti, H. N. Migeon, M. Aucouturier. Émission ionique secondaire SIMS, *Techniques de l'ingénieur P 2* 618.
- [18] Site web Phy : <https://www.phy.com/surface-analysis-equipment/nanotof.html>
- [19] A. Bordes, PhD thesis, Etude de l'insertion du lithium dans des électrodes à base de silicium. Apports de l'analyse de surface (XPS, AES, ToF-SIMS). Université Pierre et Marie Curie 2016.
- [20] Rafati, A.; Davies, M. C.; Shard, A. G.; Hutton, S.; Mishra, G.; Alexander, M. R. *Journal of Controlled Release* 2009, 138, 40-44.
- [21] L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, and D. Gonbeau. Effect of Vinylene Carbonate Additive in Li-Ion Batteries: Comparison of LiCoO₂/C, LiFePO₄/C, and LiCoO₂/Li₄Ti₅O₁₂ Systems. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(6):A468, 2009.
- [22] R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, and D. Gonbeau. Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel LiMn_{1.6}Ni_{0.4}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ Lithium-Ion Battery. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(24) :10999–11008, 2010.
- [23] E. T. D. Kosova N.V., V.V. Kaichev. Optimization of Ni²⁺/Ni³⁺ ratio in layered Li(Ni,Mn,Co)O₂ cathodes for better electrochemistry. *J. Power Sources*, 2007 (174), 965–969.
- [24] L. Bodenes, PhD thesis, Etude du vieillissement de batteries lithium-ion fonctionnant à haute température par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS). Université de Pau et des Pays de l'Adour 2013.
- [25] Wallbank, B.; Main, I. G.; Johnson. C.E. 2p and 2s Shake-up Satellites in Solid Compounds Of 3d Ions. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 5, 259–266 (1974).

- [26] L. Dahéron, H. Martinez, R. Dedryvère, I. Baraille, M. Ménétrier, C. Denage, C. Delmas, D. Gonbeau. Surface Properties of LiCoO₂ Investigated by XPS Analyses and Theoretical Calculations. *J. Phys. Chem. C*, 2009 (113), 5843-5852.
- [27] P. Verma, P. Maire, P. Novák. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion Batteries. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6332–6341.
- [28] Christian Julien, Alain Mauger, Karim Zaghbi, Henri Groult. Optimization of Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Materials* 2016, 9, 595; doi:10.3390/ma9070595.
- [29] Walter Schmidt and Martin Wilkening. Diffusion-induced ⁷Li NMR spin-lattice relaxation of fully lithiated, mixed-conducting Li₇Ti₅O₁₂. *Solid State Ionics*, 287 :77–82, 2016.
- [30] R. Grissa, H. Martinez, S. Cotte, J. Galipaud, B. Pecquenard, F. Le Cras. Thorough XPS analyses on overlithiated manganese spinel cycled around the 3V plateau. *Applied Surface Science* 411 (2017) 449–456
- [31] Banerjee, D. & Nesbitt, H. W. XPS study of reductive dissolution of birnessite by oxalate: Rates and mechanistic aspects of dissolution and redox processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3025–3038 (1999).
- [32] Yamashita, T. & Hayes, P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Appl. Surf. Sci.* 254, 2441–2449 (2008).
- [33] J.-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1319.
- [34] L. Castro, PhD thesis, Matériaux d'électrode positive à base de phosphates pour accumulateurs Li-ion et phénomènes aux interfaces : Apport de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS). Université de Pau et des Pays de l'Adour 2012.
- [35] S. Leroy, PhD thesis, Etude d'interfaces électrode/électrolyte dans des batteries Li-ion. Approche par XPS et AFM. Université de Pau et des Pays de l'Adour 2006.

Chapitre 3. Etude des interactions entre électrodes : Influence de la cathode

Comme évoqué dans l'état de l'art, la formation d'un dépôt d'espèces chimiques en surface du LTO après cyclage est un facteur déterminant des performances électrochimiques d'un accumulateur Li-ion. La formation de cette couche, appelée « *Solid Electrolyte Interphase* » (SEI), qui est constituée de produits de dégradation des solvants de l'électrolyte et du sel de lithium, permet la passivation de la surface des électrodes tout en maintenant une bonne diffusion des ions Li^+ .

L'objectif de ce troisième chapitre est d'analyser la composition chimique de la couche interfaciale formée en surface des électrodes LTO en systèmes complets, avant et après cyclage et ainsi d'évaluer l'influence de la nature de la contre-électrode et son impact sur les performances électrochimiques des batteries. Pour cela, les trois techniques de surface : XPS, AES, ToF-SIMS ont été utilisées ainsi que des mesures de spectroscopie d'impédance pour la caractérisation de la SEI.

Dans un premier temps, les électrodes LTO ont été cyclées (en piles boutons) face aux trois types de matériaux cathodiques utilisés dans le cadre de cette étude et dument justifié dans le chapitre 1 : LiMn_2O_4 (LMO), $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ (NMC), LiFePO_4 (LFP) et analysées à la fin des 1^{ères} charges et décharges et des 100^{èmes} charges et décharges. Des analyses XPS ont été réalisées sur toutes les électrodes cyclées et les résultats sont présentés dans ce chapitre. De même, les cartographies Auger de toutes les électrodes aux premiers et aux centièmes cycles ont également été réalisées. En ce qui concerne les mesures ToF-SIMS, seules les électrodes de LTO, brutes et après cyclage ont été analysées.

Dans un second temps, nous avons ainsi cherché à compartimenter les électrodes positive et négative afin d'empêcher toute interaction entre elles lors des tests électrochimiques. Tout en conservant les potentiels de cyclages des boutons complets, nous avons aussi réalisé des bi-boutons (assemblage des 2 demi-piles formées d'une cathode vs Li et d'une anode vs Li) puis des boutons symétriques (montage de boutons constitués de deux électrodes de LTO, l'une lithiée, l'autre délithiée) afin de se substituer au bi-boutons présentant des problèmes de fonctionnement majeurs. En effet, l'importante contribution du lithium fortement réducteur des constituants de l'électrolyte n'a pas permis d'assurer la bonne cyclabilité des systèmes et la caractérisation de l'interphase uniquement constitué par le matériau d'insertion et l'électrolyte.

3.1 Comparaison des systèmes électrochimiques

Les résultats obtenus et résumés dans la première partie de ce chapitre, concernent l'analyse systématique, via l'utilisation des techniques d'analyse de surface XPS, SAM et ToF-SIMS, de la

formation de la SEI à l'interface électrode LTO/électrolyte au cours du premier et centième cycle en fonction de l'électrode positive : LFP, NMC et LMO.

3.1.1 Comparaison des systèmes LTO//NMC et LTO//LMO

Dans un premier temps, les systèmes LTO vs NMC et LTO vs LMO à haute densité d'énergie ont été comparés puis le système LTO vs LFP à plus faible densité d'énergie a été étudié séparément car il présentait des performances électrochimiques moindres.

3.1.1.1 Influence de la contre-électrode sur la SEI formée à la surface du LTO

Une partie des résultats comparant les systèmes LTO vs LMO et LTO vs NMC et présentant des densités d'énergies plus élevées que le système LTO vs LFP, a fait l'objet d'une publication en octobre 2018 dans la revue *Journal of Electrochemical Society* [1]. L'évolution des performances électrochimiques (capacité, cyclabilité, polarisation) des deux différents systèmes a été mise en relation avec la formation d'une SEI analysée par XPS et AES à la surface des électrodes et notamment de celles de LTO.

3.1.1.1.1 Publication n°1



Influence of the Positive Electrode on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) Electrode/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Batteries

Nicolas Gauthier,^{1,2} Cécile Courrèges,¹ Lionel Goubault,² Julien Demeaux,² Cécile Tessier,^{2,*} and Hervé Martinez^{1,2}

¹IPREM, UMR 5254 CNRS/UPPA, Technopôle Hélioparc, 64000 Pau, France

²SAFT, 33000 Bordeaux, France

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)-based negative electrode for lithium-ion batteries is of interest for electrical vehicles due to its safety, low cost and cycling stability. In this study, the effect of the positive electrode on the electrochemical performances of LTO electrodes, in relation with the Solid Electrolyte Interphase (SEI) properties, has been investigated. Full cells LTO/ $\text{LiNi}_{3/5}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{O}_2$ (NMC) and LTO/ LiMn_2O_4 (LMO) were cycled at 40°C over 100 cycles and the electrodes were analyzed by XPS and Scanning Auger Microscopy (SAM) after one and 100 cycles. For both systems, LTO electrodes are homogeneously covered by surface layers since the first cycle which induces an irreversible capacity loss. This latter is more important for LTO/LMO compared to LTO/NMC. Both SEI layers are composed of organic (polyethylene oxides, oxalates) and inorganic species (LiF, phosphates and fluorophosphates) but in different proportions: more fluorine species are detected for LTO/LMO for instance. Moreover, the SEI is thicker on the LTO electrode when cycled versus LMO compared to NMC and contains small amounts of manganese, homogeneously spread over the surface. In conclusion, a thick SEI associated with the presence of metallic species could alter the passivating role of the SEI and explain the less efficient electrochemical performance of LTO/LMO cells.
© 2018 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.0261813jes]

Manuscript submitted July 25, 2018; revised manuscript received September 5, 2018. Published September 15, 2018.

Nowadays, Li-ion batteries are widely used for electrical energy storage such as in portable electronic devices, hybrid and full-electric vehicles.¹ Many efforts have been devoted in the last decade to the development of new compounds, new mechanisms and new chemistries (e.g. Li-air, Na-ion, Li-S).² Among all the electrochemical energy storage systems, Li-ion batteries are the most developed and exhibit the best performances.³ However, the technology of Li-ion batteries still suffers from limitations regarding the power and energy densities.⁴ Moreover, the development of electric vehicles has increased the demand and the requirements in terms of capacity, voltage and safety of batteries. The electrochemical performance of Li-ion batteries depends on the intrinsic properties of the active materials and on the electrode/electrolyte interfaces. Thus, the formation of a surface layer (5–10 nm) called “Solid Electrolyte Interphase”⁵ (SEI) during cycling plays a key role in batteries efficiency. This SEI comes from the degradation of the electrolyte solvents and the lithium salt. It has to ensure the passivation of the electrode surface by reducing parasitic reactions while maintaining a good diffusion of lithium ions.

Currently, the most common high voltage positive materials used for electric vehicles are layered metal oxide $\text{LiNi}_{3/5}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{O}_2$ (NMC 622)⁶ and spinel oxide LiMn_2O_4 (LMO)^{7,8} that typically operate at 3.9 V and 4.1 V vs Li^0/Li^+ , respectively. These materials are generally paired with carbonaceous negative electrodes. However, several analyses have revealed Mn dissolution in the electrolyte and deposition at the negative electrode surface (graphite) which is a potential issue for batteries performances^{9,10,11} because of the SEI destabilization. Consequently, the use of an alternative active material to graphite, like the titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), has been considered. This approach seems quite promising as Zhan et al.¹² have reported a better capacity retention for LMO/LTO cells compared to LMO/graphite ones. Moreover, even if its theoretical capacity ($175 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) remains lower than the one of graphite ($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), the LTO active material presents interesting properties: its very low volume expansion during lithiation leads to good performances such as a very low capacity decrease upon long cycling for instance.^{13,14,15} Moreover, the lithiation/delithiation of LTO is characterized by a potential plateau at 1.55 V vs Li^0/Li^+ , which is higher than the reduction potential of lithium (therefore avoiding any dendrite formation and/or lithium plating) and of the majority of organic solvents.¹⁶ From that point of view, LTO electrodes are considered safer than graphite ones. Nevertheless, different studies have shown the formation of a SEI on

the LTO electrode surface at different temperatures in half and full cells.^{17–22} More recently, Nordh et al.²³ and Gieu et al.²⁴ highlighted the presence of Mn cations on the LTO electrode cycled versus LMO at room temperature. An important gassing behavior occurring at the electrode/electrolyte interface was also reported for both systems LTO/NMC and LTO/LMO.^{18,25} That is why it is essential to better understand the interfacial phenomena in full cells during cycling. The behavior of electrode/electrolyte interfaces within half and full cells was also studied for the first cycle at high cycling temperatures^{21,24,26} but the SEI characteristics of LTO electrodes after prolonged cycling with different positive electrodes remain to be explored.

Therefore, this new paper follows the work initiated by Gieu et al.^{21,22,24} in our laboratory on the study of LTO electrode/electrolyte interfacial phenomena by reporting a long cycling study of full cells. The goal is to characterize the SEI properties of LTO electrodes as function of the positive electrode, either LMO or NMC. To do so, electrochemical performance was correlated to surface analyses after one cycle as well as after 100 cycles at 40°C without any additives in the electrolyte using two main techniques: X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) in order to determine the chemical environments of the interfacial layers and Scanning Auger Microscopy (SAM) which allows the acquisition of chemical mapping at the electrode surfaces.

Experimental

Electrode preparation.—The electrode formulation requires first the preparation of an ink which is coated on a current collector (aluminum), then dried (80°C) and calendered. The ink is prepared by mixing (i) 93 wt% of anhydrous active material (LTO, NMC, LMO) supplied by SAFT, (ii) 4 wt% of carbon black (CB) as conductive additive with a specific surface of $65 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (99.8% purity) and (iii) 3 wt% of poly(vinylidene fluoride) (PVdF) as polymeric binder. These proportions are chosen to optimize the capacities of the different electrodes so that all analyses and cycles are comparable. Moreover, in order to focus on LTO performance, the electrode capacities are balanced to be limited by the LTO negative electrode (active material) mass.

Coin cells composition and assembly.—Electrodes are assembled in coin cells using 0.25 mL of electrolyte and two PP separators. The liquid electrolyte is a mixture of ethylmethyl carbonate (EMC, purity $\geq 98\%$) and ethylene carbonate (EC, anhydrous, 99% purity) (7:3 in volume), containing LiPF_6 lithium salt (battery grade, purity $\geq 99.99\%$, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). For the first cycle, a third electrode, made

*Electrochemical Society Member.

²E-mail: herve.martinez@univ-pau.fr

of a small piece of metallic lithium, isolated from the electrodes by being sandwiched between the two separators and attached to an outgoing isolated inox wire, is used in order to control independently the potentials of both electrodes. For the next cycles, coin cells are assembled without reference electrode, in order to avoid any leak. All the coin cells are assembled under controlled argon atmosphere with low $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ levels (<2 ppm) in a glove box.

Galvanostatic cycling and sample preparation.—The cells are cycled at 60°C (in a thermostatic oven) under galvanostatic mode at C/10 rate from open circuit voltage with a Biologic MPG2 (Biologic SA, Claix, France) apparatus for the first cycle, and then at 40°C (in a thermostatic oven) under galvanostatic mode at C/2 rate for 100 cycles. The first cycle is carried out at low rate and 60°C in order to force the formation of a passivating layer at the LTO electrodes surface.²¹ The cycling conditions at higher rate and 40°C should intensify the oxidation-reduction phenomena occurring at the interfaces while being representative of difficult operating conditions of Li-ion batteries in electric vehicles. The full-cells cycling experiments are controlled through LTO electrode potential between 1.0 V and 2.0 V for the first cycle thanks to the third lithium electrode. For the next hundred cycles, the cells are cycled between 1.9 V and 3.0 V for the NMC/LTO system and between 2.0 V and 3.1 V for the LMO/LTO system. After cycling, coin cells are opened in a glove box with low $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ levels (<2 ppm). All LTO, NMC and LMO electrodes are carefully extracted and rinsed with a large excess of dimethyl carbonate in order to remove traces of electrolyte.

Surface analysis.—*Scanning electron microscopy (SEM) and scanning auger microscopy (SAM).*—For SEM and SAM analysis, a JEOL JAMP 9500F Auger spectrometer working under UHV conditions (pressure $< 2.10^{-7}$ Pa) is used. The samples are transferred from the glove box to the machine using a transfer vessel. SEM images are recorded using an acceleration voltage of 10 kV and a low target current of 5 nA to avoid any sample degradation. Scanning Auger acquisitions are carried out in constant analyzer energy mode to allow defining the useful energy width in order to get a significant peak background-intensity difference between the Auger transition and the background shape. The sample holder configuration is fixed at 30° . An “auto probe tracking” correction is also used to control and compensate any possible drift. The SAM and SEM images are recorded after each frame sequence and compared with an initial reference image to evaluate any possible drift. The chemical mappings are processed using the JEOL software. A scale of colors materializes the concentration of each element independently (ranging from white for the maximum of signal to black for no signal).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).—XPS analyses are conducted with a Thermo Scientific K-Alpha X-ray photoelectron spectrometer using a focused monochromatized Al-K α radiation ($h\nu = 1486.6$ eV). To avoid any moisture or air exposure, the samples are transferred using a transfer vessel to the XPS spectrometer, which is directly connected to an argon dry glove box working at low $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ levels (< 5 ppm). The analysis chamber conditions are held constant under ultra-high vacuum (pressure $< 1.10^{-8}$ Pa). Survey spectra (wide energy range from -5.0 eV to 1200.0 eV BE) are recorded at a constant pass energy (PE) of 200 eV and core ionization peaks are recorded at a constant PE of 20 eV, both in large area mode analysis (ellipsoidal area of $200 \times 400 \mu\text{m}^2$). Peak fitting is processed with a non-linear Shirley-type background and the mathematical components are obtained and optimized by a weighted least-squares calculation method using 30% Lorentzian and 70% Gaussian line shapes. The spectral calibration is obtained thanks to the experimental profiles based on the CF_2 component (290.7 eV) originated from the PVdF binder in C 1 s core peaks. Quantification is carried out with CasaXPS processing software using basis of Scofield's relative sensitivity factors corrected for -0.6 in intensity.

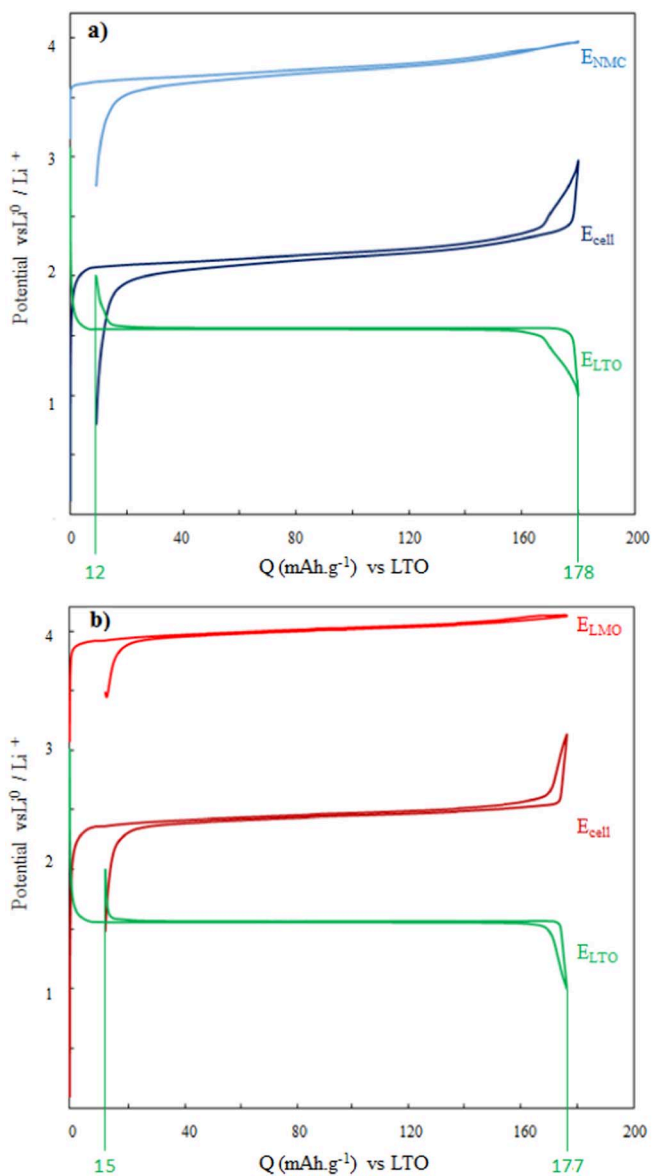


Figure 1. Galvanostatic profiles of a) LTO/NMC and b) LTO/LMO cells for the first cycle at 60°C , displaying the potentials of LTO electrodes vs Li^0/Li^+ (E_{LTO}), the NMC electrode vs Li^0/Li^+ (E_{NMC}), the LMO electrode vs Li^0/Li^+ (E_{LMO}) and the cell voltages (E_{CELL}).

Results and Discussion

Electrochemical results.—The galvanostatic profiles obtained at the first cycle for NMC/LTO and LMO/LTO cells are presented in Figure 1a and Figure 1b, respectively. The evolution of each electrode potential (E_{LTO} , E_{NMC} and E_{LMO}) vs Li^0/Li^+ is displayed together with the evolution of the cell voltage (E_{cell}): the LTO/NMC cell reaches a flat voltage of 2.3 V whereas a higher voltage plateau of 2.5 V is obtained with the LTO/LMO system. Indeed, the working voltage of the LMO electrode is usually higher than the NMC electrode potential. For both systems, capacities per gram of LTO after the first charge, i. e. 177 mAh.g^{-1} for LTO/LMO and 178 mAh.g^{-1} for LTO/NMC, are close to the theoretical value (175 mAh.g^{-1} for the LTO) but exceed it. Moreover, after the first discharge, capacity losses of 12 mAh.g^{-1} and 15 mAh.g^{-1} are observed for LTO/NMC and LTO/LMO, respectively. These results indicate that Li^+ ions, supplied by positive electrodes in excess, are irreversibly consumed by parasitic reactions, like reduction mechanisms to form surface layers.

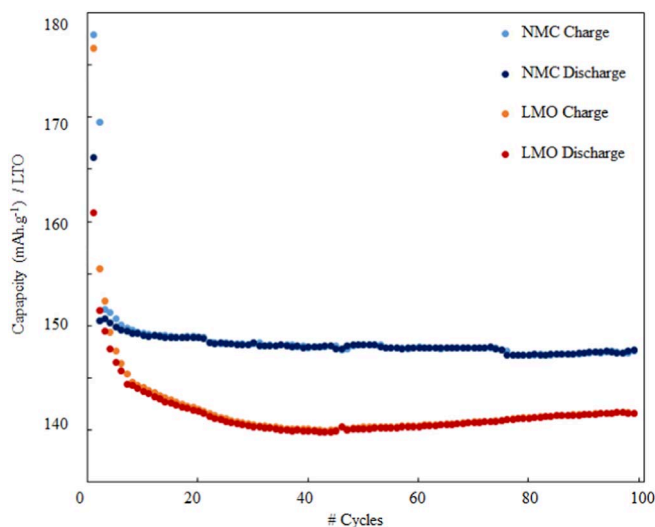


Figure 2. Charge and discharge capacities of the NMC/LTO (blue curves) and LMO/LTO systems (red curves) for the first 100 galvanostatic cycles.

Figure 2 shows the charge and discharge capacities as a function of the cycle number for NMC/LTO (in blue) and for LMO/LTO (in red) coin cells. During the 100 cycles, both charge and discharge capacities decrease and converge toward the same value for each system. This observation indicates a decrease of the cells reversible capacity and a decrease of the irreversible capacity per cycle for both systems. However, better performance for the LTO/NMC system is noted. Indeed, the capacity retention becomes stable faster for the LTO/NMC system with an important decrease for the first ten cycles followed by a stable capacity until the 100 cycles. However, for the LTO/LMO system, the capacity decrease occurs until the 30th cycle. Moreover, the capacity remains higher (about 5 mAh.g⁻¹ higher after 100 cycles) for LTO/NMC system than for LTO/LMO cell. In addition, the LTO/LMO system has a small capacitive increase from the 50th cycle and does not achieve true stability after 80 cycles.

In the following, surface analysis techniques (XPS and SAM) are used to characterize the surface layers formed on LTO electrodes in correlation with the electrochemical performance of the battery.

Surface analysis.—Characterization of the pristine LTO electrode.—A SEM image of the pristine electrode surface is presented in Figure 3 (top left image). This SEM picture is representative of the whole sample surface as other images recorded at different locations of the electrode were similar. Two different types of particles can be identified on the image: light gray particles are attributed to LTO grains and dark gray particles corresponds to the carbon black. The SAM mappings of titanium Ti, fluorine F, oxygen O and carbon C are also presented in Figure 3. The titanium-rich areas are similar to the oxygen-rich ones, which allows to identify the LTO particles at the electrode surface. On the contrary, carbon-rich areas match with titanium and oxygen-poor regions and can be attributed to carbon black particles. Fluorine is homogeneously distributed at the electrode surface which indicates that the PVdF binder homogeneously covers the electrode surface.

The Ti 2p XPS core spectrum of the pristine electrode is presented in Figure 4a. Due to spin-orbit coupling, each Ti 2p spectrum is split into two peaks (Ti 2p_{3/2} and Ti 2p_{1/2}), with an area ratio of about 2/1. This spectrum consists of a Ti 2p_{3/2} component at 458.7 eV and Ti 2p_{1/2} at 464.6 eV, in agreement with Ti⁴⁺ ions in an oxygen environment. The ratio Ti⁴⁺/Li⁺ = 1.2 is in agreement with the stoichiometry of Li₄Ti₅O₁₂ material at the extreme surface of the pristine LTO electrode.

The O 1s spectrum of the pristine LTO electrode (Figure 4b) shows a narrow peak at 530.1 eV characteristic of O²⁻ anions of the LTO crystalline network and two other minor peaks at higher binding energy assigned to weakly adsorbed species at the surface (O–H or O=C and C–O–C chemical environments, accounting for 1.4 at. % and 0.9 at. % respectively). The ratio O²⁻/Ti⁴⁺ = 2.4 is the one theoretically expected.

The C 1s spectrum of the pristine electrode (Figure 4c) is composed of the characteristic peaks of the additives: the three peaks at 286.2 eV (9.8 at. %), 290.7 eV (9.8 at. %) and 293.1 eV (0.9 at. %) are respectively attributed to CH₂, CF₂ and CF₃ (end-polymer) chemical environments from the PVdF binder (in green) and the narrow peak at 283.9 eV to

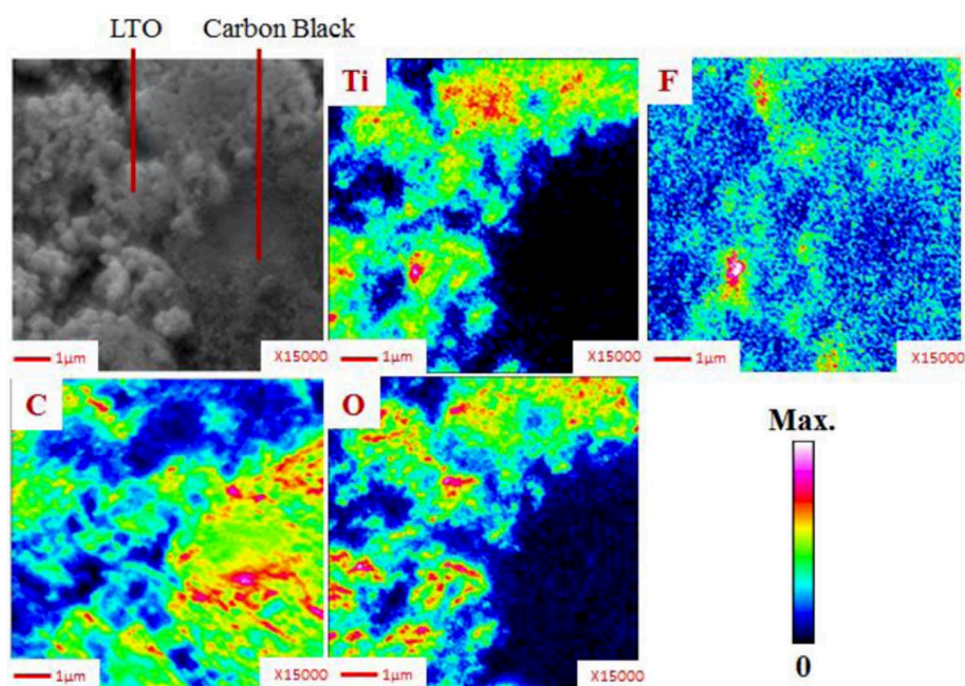


Figure 3. SEM image and SAM mappings of titanium Ti, fluorine F, carbon C and oxygen O of the LTO pristine electrode.

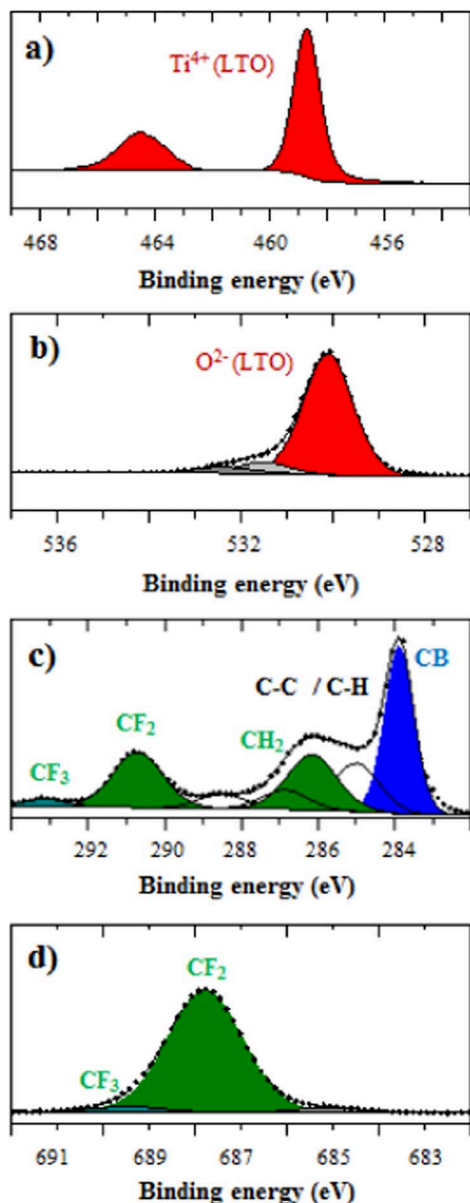


Figure 4. a) Ti 2p, b) O 1s, c) C 1s and d) F 1s XPS spectra of the LTO pristine electrode. CB = carbon black.

carbon black (blue) accounting for 17.1 at.%. The peak at 285.0 eV (7.8 at.%) and the other low intensity peaks at 286.9 eV (3.1 at.%) and 288.5 eV (2.4 at.%) are assigned respectively to adventitious hydrocarbon and adsorbed contaminants species from carbon black, in agreement with O 1s peaks.

The PVdF of the pristine LTO electrode is also observed on the F 1s spectrum (Figure 4d) with two components at 687.9 eV (18.6 at.%) attributed to CF₂ environment and at 689.5 eV (1.8 at.%) characteristic of CF₃ environment. The ratios CF₂/CF₃ = 1.9 and CF₃/CF₂ = 2.6 confirm the assignment.

Binding energies (BE) and atomic concentrations (at.%) of the different chemical environments identified by XPS at the surface of the pristine and the cycled LTO electrodes are reported in Table I and in Table II for better clarity.

Cycled electrodes analysis.—Redox process of the active material.—Figure 5 shows Ti 2p core peaks of the pristine LTO negative electrode (first line) and the LTO electrodes cycled versus NMC electrodes (column a) as well as versus LMO (column b) after 1 charge, after 1

cycle, after 100 charges and after 100 cycles. Note that the lithiation of LTO corresponds to a reduction process (Ti⁴⁺ → Ti³⁺) and therefore to the charge of the battery.

For the two systems, at the end of the first charge of the two systems, new Ti 2p_{3/2} and Ti 2p_{1/2} components at 456.8 eV and at 458.4 eV respectively, are detected which is in agreement with a reduction process of Ti⁴⁺ into Ti³⁺ following the insertion of lithium ions into Li₄Ti₅O₁₂ during charge. The overall quantity of detected titanium at the LTO electrode surface decreases in the same proportion for the two systems compared to the pristine one (from 6.3 at. % to 1.9 at. % for LTO/NMC and 1.8 at. % for LTO/LMO), which is in agreement with the formation of a surface layer. Note that the Ti³⁺/(Ti³⁺ + Ti⁴⁺) ratio is lower than expected for a fully lithiated material in the case of LTO electrode cycled versus LMO (0.4) whereas it is closer for LTO electrode cycled versus NMC (0.5) which can be related to the properties of the surface layer.

At the end of the first discharge (one cycle), the Ti 2p spectra are very similar to the one of the pristine electrode, which shows the good reversibility of the electron transfer over the first cycle. The overall quantity of titanium after the 1st discharge is higher than after the first charge (from 1.9 at. % to 4.1 at. % for LTO/NMC and from 1.8 at. % to 4.6 at. % LTO/LMO). This is characteristic of a decrease of the surface layer thickness and thus evidences a partial dissolution, during the LTO delithiation, of the surface film formed during the 1st charge.

After the 100 charges, the spectra are very similar to those after the first charge showing that the lithiation process still occurs over cycling. However, after 100 cycles the Ti³⁺ component is still present in the discharged state and in larger proportion for LTO/LMO (it represents 17% of the total detected titanium) compared to LTO/NMC (13%). Note that this phenomenon is unexpected. This observation is in agreement with the loss of capacity for both cells upon electrochemical cycling and shows that an irreversible process is involved.

Note that the titanium is detected during all the cycling which proves that the thickness of the interfacial layer is lower than 10 nm for both systems as the XPS analysis depth is about 5–10 nm.

SEI formation.—The Figure 6 shows O 1s and C 1s XPS core spectra of the pristine LTO negative electrode (first line), the cycled LTO negative electrodes after the first charge, the first discharge, the 100 charges, and 100 cycles facing NMC electrode (columns a) and c)), and after 1 charge, after 1 cycle, 100 charges, and 100 cycles facing LMO electrode (columns b) and d)).

At the end of the first charge, the appearance of three new O 1s components, accounting for ~10.0 at. %, 533.0 eV (O = C or C–O–C, ~4.0 at. %) and 534.0 eV (O–P, ~3.0 at. %) can be observed on both LTO electrodes. This evidences the covering process of the electrode by a surface layer from the deposition of new species, namely oxalates, poly(ethylene oxide) (PEO), EtOCO₂Li and phosphates ((PO₄³⁻) or PO(RO)₃). At the same time, the O 1s component of LTO strongly decreases from 14.8 at. % to 4.6 at. % for the LTO/NMC cell and from 14.8 at. % to 3.7 at. % for the LTO/LMO cell. The analysis of C 1s spectra also allows to show the formation of organic species at the electrode surface. Indeed, after the first charge, the appearance of new C 1s components at 286.7 eV, 287.8 eV and 289.2 eV attributed to C–O, C=O and O=C–O/CO₃ chemical environments respectively are observed for both electrodes. The corresponding species appear in more important quantity for the LTO/LMO system (5.5 at. % for C–O for LTO/LMO against 3.8 at. % for C–O for LTO/NMC for instance). On the C 1s spectra, the intensity of the carbon black component drops from 17.1 at. % to 7.7 at. % for LTO/NMC and to 5.7 at. % for LTO/LMO. Moreover, the intensity of the PVdF components has decreased and the intense components at 285.0 eV assigned to C–C/C–H like carbon atoms from organic SEI species have increased for the two systems.

At the end of the first cycle, the SEI components are still visible on the O 1s spectrum but in lower quantity than after the 1st charge which shows the partial dissolution process of the carbonates formed upon charge for both systems. Furthermore, the increase of

Table I. Binding energies (BE) and atomic percentages (at.%) of the different chemical environments identified by XPS at the surface of the pristine LTO and cycled LTO electrodes after the first charge, after the first discharge, after the hundredth charge and after the hundredth discharge for LTO/NMC cells (only P 2p_{3/2} and Ti 2p_{3/2} binding energies are specified).

Orbital	Pristine electrode		1 st charge		1 st discharge		100 th charge		100 th discharge		Assignments
	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	
Li 1s	54.6	5.5	55.1	2.7	54.9	3.3	54.8	4.1	54.4	3.0	Li (LTO)
	55.3	0.0	55.9	14.8	56.2	6.5	56.0	8.1	55.8	7.7	Lithiated species
		5.5		17.5		9.8		12.2		10.7	
P 2p			133.6	0.8	133.8	1.7	133.8	1.3	133.7	1.0	Phosphates
			134.9	0.2	135.1	0.9	135.1	2.2	134.7	1.2	Fluorophosphates
			137.1	0.2	138.2	0.2	137.0	0.2	136.8	0.2	LiPF ₆
		0.0	1.2		2.5		3.7		2.4		
C 1s	283.9	17.1	283.3	7.7	283.8	13.6	283.3	9.4	283.3	13.0	CB
	285.0	7.8	285.1	17.1	284.9	7.0	284.9	9.4	285.0	10.7	C-C / C-H
	286.2	9.8	286.2	4.7	286.2	7.5	286.2	5.5	286.2	6.1	CH ₂
	286.9	3.1	286.8	3.8	286.8	3.8	286.9	3.9	286.9	3.3	C-O
	288.5	2.4	288.2	1.5	288.0	2.0	288.1	1.7	288.1	1.9	C = O
			289.4	1.9	289.2	1.2	289.3	1.2	289.5	2.4	O-C = O / CO ₃
	290.7	9.8	290.7	4.7	290.7	7.5	290.7	5.5	290.8	6.1	CF ₂ (PVdF)
	293.1	0.7	292.3	0.1	293.1	0.4	292.6	0.3	293.0	0.2	CF ₃ (PVdF)
		50.7		41.5		43.0		36.7		43.5	
Ti 2p			456.5	1.0			456.6	1.7	456.7	0.5	Ti ³⁺
	458.7	6.3	458.4	0.9	458.8	4.1	458.6	1.3	458.4	3.3	Ti ⁴⁺
		6.3		1.9		4.1		3.0		3.8	
O 1s							528.0	0.3	528.1	0.2	Li ₂ O
	530.1	14.8	529.9	4.6	530.2	9.6	529.9	6.4	529.8	8.5	O ²⁻ (LTO)
	531.5	1.4	531.6	6.8	531.7	5.7	531.6	6.2	531.5	5.4	CO ₃ / C-O-Li
	532.4	0.9	532.9	3.3	533.0	2.1	532.7	5.0	532.6	3.7	O=C / C-O-C
			534.0	1.6	533.9	0.9	534.0	1.9	533.9	1.5	O-P
		17.1		16.3		18.3		19.7		19.4	
F 1s			685.2	10.7	685.3	5.6	685.2	7.1	685.0	4.9	LiF
			686.4	0.2	686.9	0.9	686.3	2.8	686.3	1.5	Fluorophosphates
	687.8	18.6	687.9	10.4	687.8	14.5	688.0	14.2	687.8	13.2	CF ₂ (PVdF)
	689.5	1.8	689.8	0.4	689.1	1.3	690.5	0.5	689.9	0.6	CF ₃ (PVdF)
		20.4		21.7		22.3		24.6		20.2	

the carbon black (from 7.7–5.7 at. % to 13.6–10.1 at.%) and the PVdF (from 4.7–3.5 at. % to 7.5–6.5 at.%) components are in agreement with this dissolution. This is accompanied by an important decrease of the C-C/C-H component at 285.0 eV. Nevertheless, as compared to the spectrum of the pristine electrode, the spectra obtained at the end of the first cycle still show CO components and weaker PVdF and Carbon Black components intensities. These results show that a dissolution phenomenon occurs upon discharge but this one is partial; a passivation layer is still covering the surface of the negative electrode at the end of the first cycle for both systems.

After 100 cycles, a similar behavior is observed for both interfaces during charge and discharge. However, the dissolution phenomenon between the 100th charge and 100th discharge is lower than between the 1st charge and the 1st discharge. This could be related to a surface structural rearrangement and a stabilization of the SEI after long cycling, that is to say a better passivation of LTO electrodes.^{27,28} Note that the SEI dissolution phenomenon at the 100th discharge is more pronounced for the LTO/NMC system than for the LTO/LMO system: the component attributed to carbon black increase more for instance (from 9.4–7.1 at. % to 13.0–8.1 at. %). Moreover, the accumulation of oxygenated species upon cycling at the surface of the LTO vs LMO electrode is more important compared to LTO vs NMC one. Especially, the O 1s peak at 534.0 eV attributed to O-P environment characteristic of (fluoro)phosphates account for ~2.4 at. % for LTO/LMO system against ~1.5 at. % for LTO/NMC cell. A comparable behavior is observed on C 1s spectra. The CO components are in the same proportions for both electrodes but the PVdF and carbon black components are less intense for the LTO/LMO system, which means that the SEI is thicker for LTO vs LMO electrode.

Note that the shift of the signal of carbon black and LTO oxygen components toward the lower binding energies during the electrode lithiations is due to a differential charging effect.¹⁶

Figure 7 shows F 1s and P 2p XPS core spectra of the cycled LTO negative electrodes after the first charge, the first discharge, the 100 charges, and 100 cycles facing NMC electrode (columns a) and c)), facing LMO electrode (columns b) and d)).

For the two systems, two F 1s components are observed upon cycling. The intense one at 685.0 eV (light gray) corresponds to LiF (~11 at.%) and the second less intense component at a higher binding energy 686.3 eV (dark gray) corresponds to fluorophosphates (Li_xPO_yF_z) deposited at the surface of the electrodes. The analysis of P 2p spectra also allows to evidence the presence of phosphates at 133.8 eV, fluorophosphates at 134.9 eV and salt residue at around 137.0 eV. These results confirm the degradation process of the LiPF₆ salt and the deposition of related species like LiF at the surface of LTO negative electrodes.

At the end of the first cycle, the intensity of the LiF component is weaker compared to the 1st charge (from ~11 at. % to ~5 at. %) for both electrodes which is in agreement with the SEI dissolution process during discharge already observed on O 1s and C 1s spectra. As previously discussed, this dissolution phenomenon is weaker during the 100th cycle compared to the 1st cycle. Finally, the deposition at the LTO electrode surface of greater amounts of LiF (9.2 at. %) and (fluoro)phosphates (4.7 at. %) on LTO vs LMO electrode compared to LTO vs NMC one (4.9 at. % and 1.5 at. %, respectively) is noticeable, which is probably due to the higher working potential of the LTO/LMO system.

Manganese detection on LTO electrode surface.—Manganese is detected by XPS at the surface of the LTO electrode cycled versus LMO

Table II. Binding energies (BE) and atomic percentages (at.%) of the different chemical environments identified by XPS at the surface of the pristine LTO and cycled LTO electrodes after the first charge, after the first discharge, after the hundredth charge and after the hundredth discharge for LTO/LMO cells (only P 2p_{3/2}, Ti 2p_{3/2} and maxima Mn 2p_{3/2} envelopes binding energies are specified).

Orbital	Pristine electrode		1 st charge		1 st discharge		100 th charge		100 th discharge		Assignments	
	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %		
Li 1s	54.6	5.5	55.0	2.5	55.0	3.7	54.7	2.5	54.5	2.4	Li (LTO)	
	55.2	0.0	56.1	17.3	56.7	7.2	56.2	18.8	56.4	13.1		Lithiated species
		5.5		19.8		10.9		21.3		15.5		
P 2p			133.8	2.3	133.9	1.7	133.7	1.1	133.9	1.7	Phosphates	
			134.9	1.2	135.0	0.5	134.6	1.9	135.1	1.5		Fluorophosphates
			137.0	0.3	137.1	0.2	137.6	0.6	136.9	0.3		
		0.0		3.8		2.3		3.6		3.5		
C 1s	283.9	17.1	283.2	5.7	283.8	9.7	283.3	7.1	283.3	8.1	CB	
	285.0	7.8	285.1	10.2	285.0	7.5	285.0	8.1	285.0	7.7	C-C / C-H	
	286.2	9.8	286.1	3.5	286.1	6.6	286.2	3.9	286.2	4.8	CH ₂	
	286.9	3.1	286.7	5.5	286.7	4.0	286.6	3.3	286.7	3.7	C-O	
	288.5	2.4	287.7	2.4	287.8	2.4	287.8	2.0	287.8	2.5	C=O	
			289.0	1.5	289.0	1.7	289.2	1.0	289.1	1.4	O-C=O / CO ₃	
	290.7	9.8	290.7	3.5	290.7	6.5	290.7	3.9	290.7	4.8	CF ₂ (PVdF)	
	293.1	0.7	292.8	0.3	292.1	0.5	293.0	0.3	292.8	0.3	CF ₃ (PVdF)	
		50.7		32.5		38.8		29.5		33.2		
Ti 2p			456.5	0.8			456.6	1.0	456.6	0.5	Ti ³⁺	
	458.7	6.3	458.3	1.0	458.8	4.6	458.6	0.8	458.4	2.5	Ti ⁴⁺	
		6.3		1.8		4.6		1.8		3.0		
O 1s			527.9	0.1	528.3	0.3	528.2	0.1	527.8	0.2	Li ₂ O	
	530.1	14.8	529.8	3.7	530.1	10.1	529.9	4.3	529.8	5.8	O ²⁻ (LTO)	
	531.5	1.4	531.7	9.1	531.7	4.7	531.5	5.2	531.5	4.5	CO ₃ /C-O-Li	
	532.4	0.9	533.0	3.4	533.1	3.1	532.6	4.4	532.9	4.6	O=C/C-O-C	
			533.9	2.7	534.2	1.3	533.9	2.1	534.3	2.4	O-P	
		17.1		18.9		19.2		16.1		17.5		
Mn 2p		0.0	641.4	0.5	641.6	0.6	641.7	0.9	641.6	0.9	Mn species	
F 1s			685.3	11.1	685.1	4.7	685.4	10.1	685.4	9.2	LiF/ MnF ₂	
			686.2	2.1	686.4	1.9	686.1	7.5	686.2	4.7	Fluorophosphates	
	687.8	18.6	687.6	8.2	687.7	15.3	687.8	8.3	687.8	11.6	CF ₂ (PVdF)	
	689.5	1.8	689.0	1.1	690.0	1.2	689.3	1.0	689.7	1.0	CF ₃ (PVdF)	
		20.4		22.6		23.6		26.9		26.5		

(Figure 8) but it is not observed in the case of LTO/NMC cell. This manganese comes from a dissolution at the LMO positive electrode and a migration to the negative electrode through the electrolyte. The shapes of the Mn 2p spectra detected at the LTO electrodes surface cycled versus LMO (Figure 8) display a maximum of intensity between 641.4 eV and 641.7 eV with satellites characteristic of Mn²⁺ cations.^{12,24,29} According to Carver et al.³⁰ this manganese may be originated from MnF₂. Consequently, the F 1s component at 685.0 eV (Figure 7) may also result from a partial contribution of MnF₂ and not only LiF. The presence of manganese at the LTO electrode surface cycled versus LMO can explain a destabilization of the SEI inducing a loss of capacity more important for the LTO/LMO system.

Also, the presence of manganese may explain the recovered capacity halfway through cycling observed in Figure 4. Indeed, the manganese can promote the re-oxidation of certain SEI species and the release of lithium leading to a delay in the SEI stabilization but to a small gain in capacity too. This reversible phenomenon should exist from the beginning of the cycling but should be balanced by the irreversible reactions, occurring in quantity at the interfaces until the 50th cycle, until the thickness of the SEI is sufficient to avoid further reactions and irreversible reductions of lithium.

This result suggests that both the anode and the cathode influence the electrochemical performances of LTO/LMO cells, as similarly suggested by Lucht et al. in the case of graphite/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ system.³¹

Spatial distribution of the chemical species at the LTO electrodes surface: SAM analysis.—SEM images and SAM chemical mappings at high spatial resolution (~10–100 nm) are carried out on the surface of

LTO electrodes cycled versus NMC and LMO electrodes after the hundredth charge so as to describe the spatial distribution of SEI species (Figure 9). For the two systems, similar SEM images are obtained, where carbon black rich and LTO rich areas can be distinguished. Note that the deposition and the growing of the SEI cannot be evidenced by SEM as previously observed,^{21,22,24} because the images are similar to the pristine electrode one (Figure 3). After the 100th charge for both LTO/LMO and LTO/NMC systems, the overlap of the titanium and oxygen mappings confirm the localization of LTO particles. Nevertheless, oxygen and carbon are detected besides the LTO particles and carbon black areas (weak blue signal) respectively which show the deposition of organic species on the surface of LTO electrode, due to the SEI formation.

Regarding the LTO electrode cycled versus LMO, titanium is less detected at the end of the hundredth charge, which is in agreement with the lower XPS Ti 2p signal. The phosphorus mappings for the two systems reveal the presence of deposited species at the electrode surface, mainly localized on the LTO particles, which evidences a preferential reactivity of the lithium salt anion with the active material. Concerning fluorine mappings, a more homogeneous repartition is revealed on LTO electrode cycled versus NMC compared to electrode cycled versus LMO for which fluorine species are deposited mainly on LTO particles. According to XPS analysis, fluorine which originated from both PVdF binder and SEI fluorinated species (especially fluorophosphates), is in greater quantity on the LTO electrode surface cycled versus LMO. Thus, the difference is only due to a greater amount of phosphates on the electrode cycled versus LMO. The manganese mapping obtained for the LTO electrode cycled versus LMO indicates

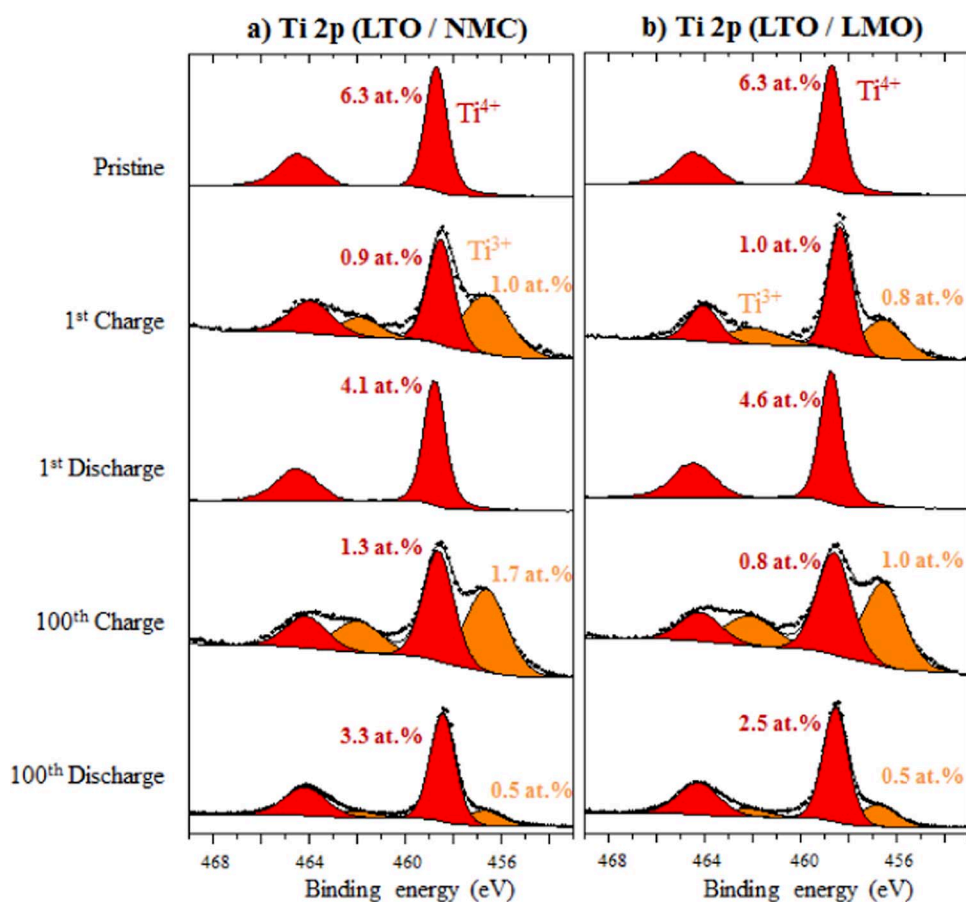


Figure 5. Ti 2p XPS spectra of the LTO negative pristine electrode (first line), the cycled LTO negative electrodes after the first charge, after the first discharge, after the hundredth charge and after the hundredth discharge for a) LTO/NMC and b) LTO/LMO cells.

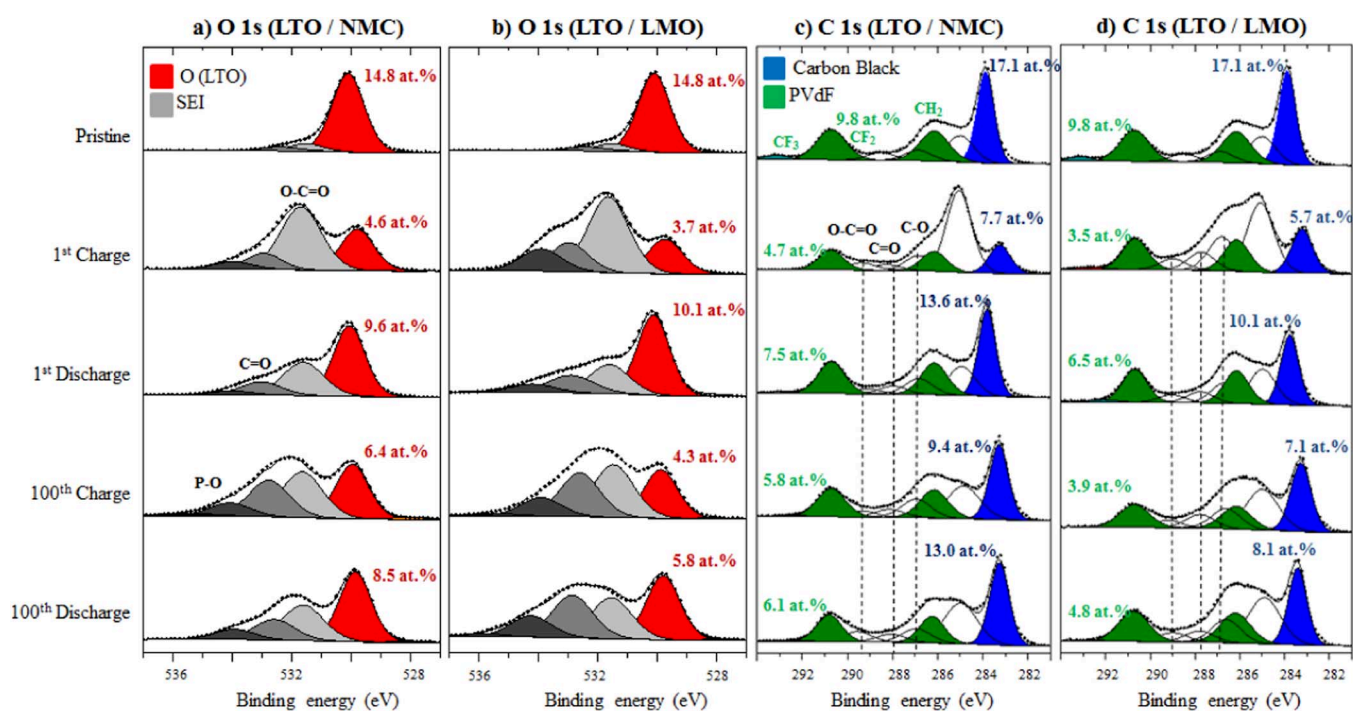


Figure 6. O 1s and C 1s XPS spectra of the LTO negative pristine electrode (first line), the cycled LTO negative electrodes after the first charge, after the first discharge, after the hundredth charge and after the hundredth discharge for a) and b) LTO/NMC as well as for b) and d) LTO/LMO cells, respectively.

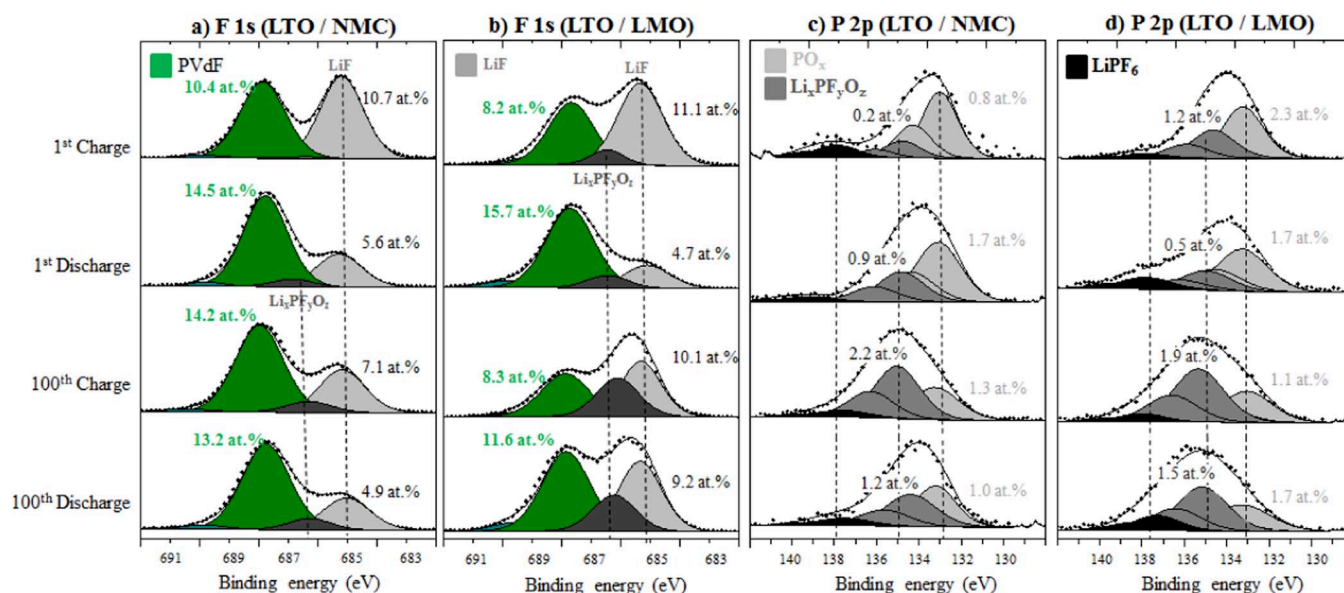


Figure 7. F 1s and P 2p XPS spectra of the cycled LTO negative electrodes after the first charge, after the first discharge, after the hundredth charge and after the hundredth discharge for a) and c) LTO/NMC as well as for b) and d) LTO/LMO cells.

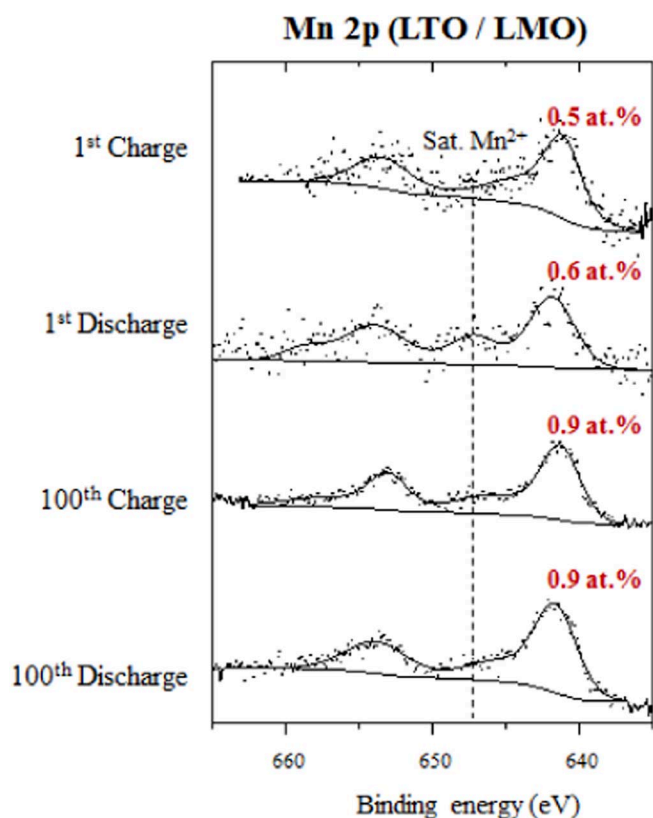


Figure 8. Mn 2p XPS spectra of the cycled LTO negative electrodes versus LMO after the first charge, after the first discharge, after the hundredth charge and after the hundredth discharge.

a homogeneous distribution over the surface whereas manganese is not detected on the LTO electrode cycled versus NMC in agreement with the XPS results (Figure 8).

Influence of the nature of the positive electrode.—The SEI layers formed at the positive electrode/electrolyte interface were also analyzed by XPS and SAM after cycling but the data are not pre-

sented here for a non-exhaustive presentation. Briefly, for the two systems LTO/NMC and LTO/LMO, the positive surface layers remain thinner than the XPS and SAM depth of analysis (~ 5 nm) and their chemical composition is similar to the one formed of the LTO surface layer. Considering inorganic species, an increase of phosphates/fluorophosphates amount can be noted on LMO surface electrode compared to NMC electrode after long cycling, whereas the content of LiF is quite stable and slightly more important for NMC electrode. No significant difference is observed for organic species. Regarding the chemical mapping of fluorine and phosphorus by SAM, fluorophosphates species are still deposited preferentially on the active material particles for both LMO and NMC electrodes. Nevertheless, the layer formed at the LMO electrode surface is slightly thicker than the one formed at the NMC electrode surface which could be in agreement with the capacities evolution upon cycling. However, considering that the thickness of the SEI formed at LTO electrodes is greater than the one of the SEI formed at the positive electrodes and that the electrodes were balanced to be limited by the LTO electrode active mass, the evolution of the capacities upon cycling is more likely related to differences occurring at the LTO electrodes.

That is why it is of interest to quantitatively analyze the SEI chemical composition at LTO electrodes surface for the two LTO/LMO and LTO/NMC systems in order to better understand the evolution of their electrochemical performance. The atomic percentages of characteristic elements of the pristine electrode (LTO, carbon black CB and PVdF) and the main SEI species (organic species, LiF and fluorophosphates) deposited at LTO electrodes surface after 100 cycles (as estimated from XPS analysis, Table I and Table II), are presented in the Figure 10 for both LTO/NMC (in blue) and LTO/LMO (in red) systems. Note that to calculate the total amount of LTO, the amounts of lithium, oxygen and titanium assigned to LTO are added. In the same way, the amount of PVdF is evaluated taking into account the amounts of CH_2 , CF_2 and CF_3 from C 1s and F 1s spectra. These three elements (LTO, carbon black CB and PVdF) are all in lower quantities on the electrode cycled versus LMO compared to the electrode cycled versus NMC while the SEI species (organic species, LiF and fluorophosphates) are in a larger proportion. The amount of deposited organic species from solvent degradation (sum of carbon and corresponding oxygen) at LTO electrodes surface after 100 charges is $\sim 27\%$ for both systems. However, the amount of inorganic species is much higher at the LTO electrode surface when cycled versus LMO than versus NMC. Indeed, the amount of LiF accounts for about

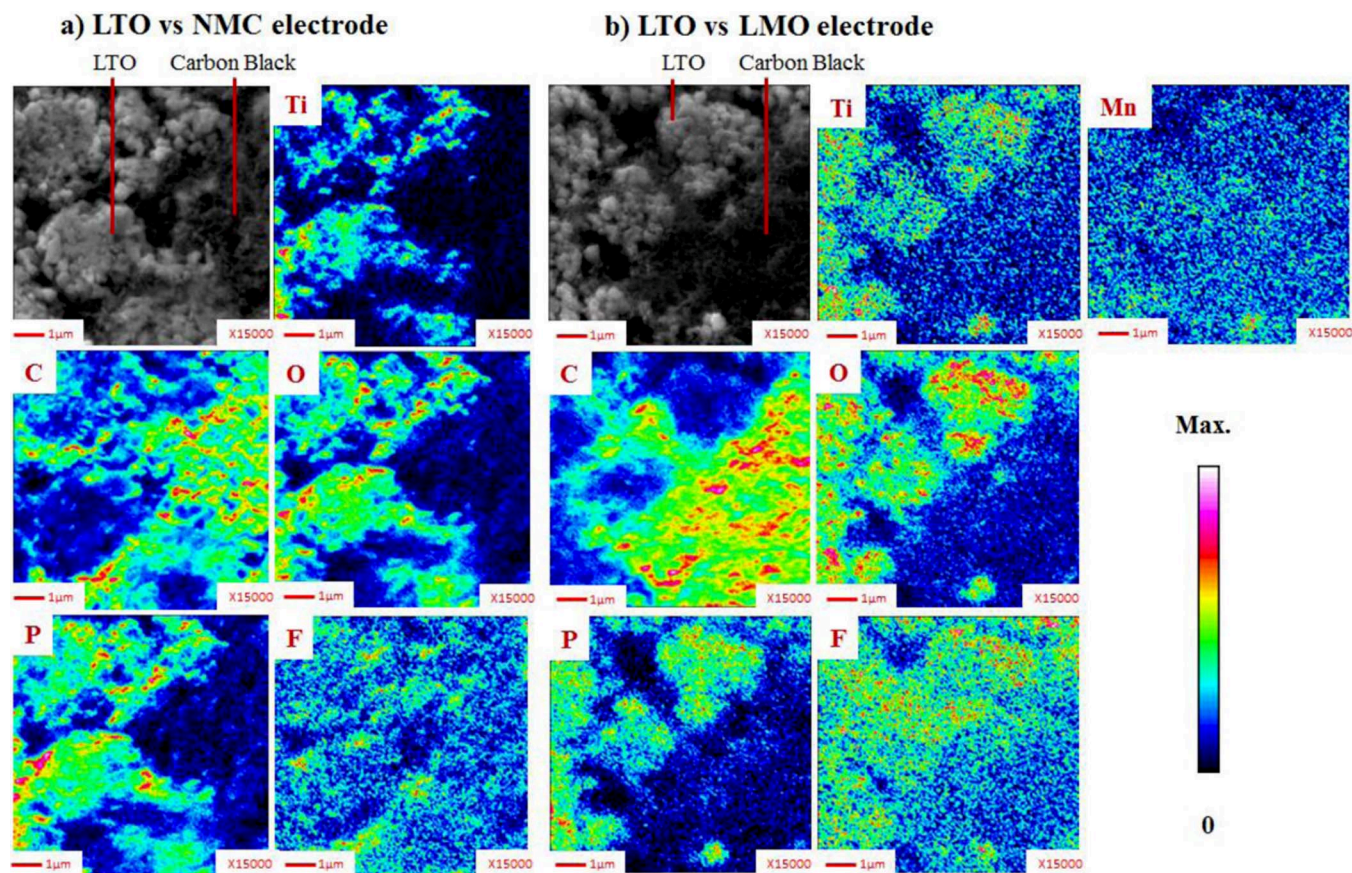


Figure 9. SEM images and SAM chemical mappings of carbon C, phosphorus P, titanium Ti, oxygen O, fluorine F, and manganese Mn on LTO electrodes surface at the end of the hundredth charge for LTO/NMC a) and LTO/LMO b) cells.

14% at the LTO electrode surface after the 100th cycle for LTO/NMC while it accounts for about 20% in the case of LTO/LMO. Moreover, ~7% of fluorophosphates are present at the LTO electrode surface for LTO/NMC while it is ~15% for LTO/LMO. These results evidence a degradation process of LiPF₆ salt more important for LTO/LMO than for LTO/NMC cells.

As a whole, this XPS analysis highlights that both LTO electrodes are covered by surface layers as soon as the first cycle occurs. Their chemical compositions are similar and consists of both organic species (oxalates, PEO) and inorganic ones (LiF, fluorophosphates). Never-

theless, at the end of the hundredth cycle, the intensity of the LTO material components (in O 1s spectra) together with the intensity of the carbon black components (in C 1s spectra) indicate that the SEI is thicker at the LTO electrode surface for LTO/LMO cell compared to LTO/NMC one. Moreover, from the first charge to the end of the hundredth cycle, manganese species are detected in the SEI at the LTO electrode surface cycled versus LMO due to the migration of manganese cations dissolved at the LMO positive electrode. Thus, in the case of LTO/LMO, other mechanisms than the electrochemical reduction of solvents at the LTO electrode surface have to be considered to explain the formation of the SEI layer. For instance, the reaction of MnF₂ at the LTO electrode surface could be due to the reaction between a manganese metallic deposit (from a precipitation of the manganese ions) and electrolyte species. Then, a catalytic phenomenon could occur at the LTO electrode interface and increase the electrolyte degradation. Note also that diffusion phenomena of organic species formed at the positive electrodes by oxidation of the solvents that can migrate to the negative electrode can also occur in both systems. These species could be easily adsorbed onto the negative electrode surface because of the large specific surface area of the active material (~10 m².g⁻¹ for LTO).

Conclusions

This study establishes a link between the SEI formation over LTO electrodes and the electrochemical performance of LTO/NMC and LTO/LMO Li-ion batteries. The electrochemical results are directly correlated with the growth of the SEI thickness and its chemical composition especially with the presence of manganese species (from migration) on the LTO electrode cycled versus LMO, as observed by XPS and SAM experiments.

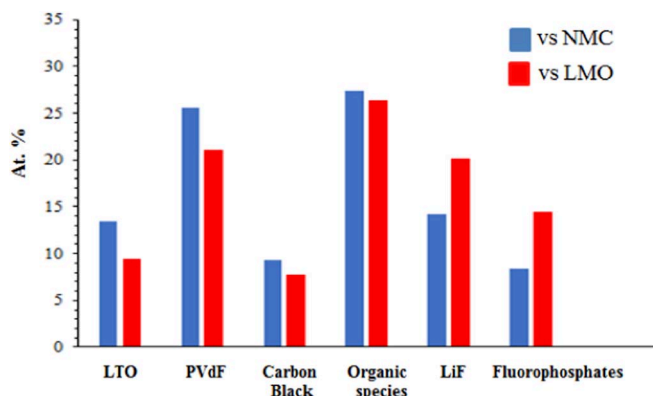


Figure 10. Histogram comparing the amount of species detected at the surface of LTO electrodes at the end of the 100th lithiation cycle facing NMC (blue) and cycled facing LMO (red).

The two complementary surface analysis techniques provide a complete study of interfaces. XPS results quantitatively show that the lithiation and delithiation phenomena of Li^+ ions in the LTO electrodes appear reversible after long cycling, whatever the positive electrode used. They also prove that both electrodes are covered by surface layers of similar chemical composition during the first charge. During discharges, a part of the deposited species is dissolved at the LTO electrode surface but this phenomenon is more pronounced for the LTO/LMO system. Moreover, the SEI layer formed on the LTO electrode cycled versus LMO is thicker than the SEI layer formed on the LTO electrode versus NMC, which is mainly due to the greater quantities of fluorinated species for LTO/LMO. Indeed, the high potential of the LMO electrode promotes an increase of phosphates/fluorophosphates contents on LMO electrode surface but also on LTO electrode surface (due to a possible migration from the positive to the negative electrode). The SAM analyses are in agreement with the XPS data and show a preferential fluorophosphates deposition on the active materials particles. Besides, the SEI contains small amounts of manganese compound for the LTO/LMO system, homogeneously spread over the surface, as detected by XPS and SAM chemical mapping. The presence of manganese and the excess of fluorophosphates induce an instability of the SEI formed on the LTO electrode versus LMO which could explain less efficient electrochemical properties compared to LTO/NMC cells. Overall and importantly, the choice of the positive electrode clearly impacts the passivation process of LTO electrodes surface with the formation of different proportions of organic and inorganic species.

This work contributes to the understanding of the LTO electrode/electrolyte interfaces in LTO/NMC and LTO/LMO systems working at 40°C and to the evaluation of the influence of the positive electrode. Analysis of cycled electrodes separated by compartments are currently in progress to study the evolution of interfacial layers composition and thickness over cycling without any possible interactions between the electrodes with a particular focus on manganese deposition. Moreover, it could be of interest to characterize the diffusion of metals like manganese and SEI species within the LTO electrodes along cycling using for instance Time-of-Flight Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS). Finally, this study should be supplemented by carrying out prolonged cycling in greater elements as pouch cells which would also allow to extend to the understanding of the gassing phenomena for instance.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge SAFT company and the French CNRS (national center for scientific research) for financial support.

ORCID

Hervé Martinez  <https://orcid.org/0000-0002-6621-199X>

References

- J.-M. Tarascon and M. Armand, "Issues and Challenges facing Rechargeable Lithium Batteries," *Nature*, **414**, 359 (2001).
- D. P. Singh, F. M. Mulder, A. M. Abdelkader, and M. Wagemaker, "Facile Micro Templating LiFePO_4 Electrodes for High Performance Li-ion Batteries," *Adv. Energy Mater.*, **3**, 572 (2013).
- B. Dunn, H. Kamath, and J.-M. Tarascon, "Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices," *Science*, **334**, 928 (2011).
- M. Osiak, H. Geaney, E. Armstrong, and C. O'Dwyer, "Structuring Materials for Lithium-ion Batteries: Advancements in Nanomaterial Structure, Composition, and Defined Assembly on Cell Performance," *J. Mater. Chem.*, **A 2**, 9433 (2014).
- E. Peled, "The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline earth Metals in Nonaqueous Battery Systems - the Solid Electrolyte Interphase Model," *Journal of The Electrochemical Society*, **126**(12), 2047 (1979).
- L. Bodenes, R. Dedryvère, H. Martínez, F. Fischer, C. Tessier, and J.-P. Pères, "Lithium-ion Batteries Working at 85°C : Aging Phenomena and Electrode/electrolyte Interfaces Studied by XPS," *Journal of The Electrochemical Society*, **159**, A1739 (2012).
- I. Belharouak, G. M. Koenig, and K. Amine, "Electrochemistry and safety of $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ and Graphite Anodes paired with LiMn_2O_4 for Hybrid Electric Vehicle Li-ion Battery Applications," *Journal of Power Sources*, **196**(23), 10344 (2011).
- J.-M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, and S. Colson, "The Spinel Phase of LiMn_2O_4 as a Cathode in Secondary Lithium Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, **138**, 2859 (1991).
- M. S. Wu, P. C. J. Chiang, and J. C. Lin, "Electrochemical Investigations on Capacity Fading of Advanced Lithium-Ion Batteries after Storing at Elevated Temperature," *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1041 (2005).
- D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, and U. Heider, "On the Use of Vinylene Carbonate (VC) as an Additive to Electrolyte Solutions for Li-ion Batteries," *Electrochimica Acta*, **47**, 1423 (2002).
- J. M. Tarascon, "Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel LiMn_2O_4 ," *Journal of The Electrochemical Society*, **141**, 1421 (1994).
- C. Zhan, J. Lu, J. Kropf A, T. Wu, A. N. Jansen, Y.-K. Sun, X. Qiu, and K. Amine, "Mn(II) Deposition on Anodes and its Effects on Capacity Fade in Spinel Lithium Manganate-Carbon Systems," *Nature Communications*, **4**, 2437 (2013).
- P. G. Bruce, B. Scrosati, and J.-M. Tarascon, "Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2930 (2008).
- B. Zhao, R. Ran, M. Liu, and Z. Shao, "A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives," *Materials Science and Engineering R*, **98**, 1 (2015).
- K. Zaghib, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger, and C. M. Julien, "Safe and Fast-charging Li-ion Battery with Long Shelf Life for Power Applications," *Journal of Power Sources*, **196**(8), 3949 (2011).
- Y.-B. He, M. Liu, Z.-D. Huang, B. Zhang, Y. Yu, B. Li, F. Kang, and J.-K. Kim, "Effect of Solid Electrolyte Interface (SEI) Film on Cyclic Performance of $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ Anodes for Li-ion Batteries," *J. Power Sources*, **239**, 269 (2013).
- R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, and D. Gonbeau, "Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ Lithium-Ion Battery," *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 10999 (2010).
- Y.-B. He, B. Li, M. Liu, C. Zhang, W. Lv, C. Yang, J. Li, H. Du, B. Zhang, Q.-H. Yang, J.-K. Kim, and F. Kang, Gassing in $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ -based Batteries and its Remedy, Scientific Reports 2 2012.
- M.-S. Song, R.-H. Kim, S.-W. Baek, K.-S. Lee, K. Park, and A. Benayad, "Is $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ a Solid-Electrolyte-Interphase-Free Electrode Material in Li-ion Batteries? Reactivity between the $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ Electrode and Electrolyte," *Journal of Materials Chemistry A*, **2**(3), 631 (2014).
- L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, and D. Gonbeau, "Effect of vinylene carbonate additive in li-ion batteries: comparison of LiCoO_2/c , LiFePO_4/c , and $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ systems," *J. Electrochem. Soc.*, **156**(6), A468 (2009).
- J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez, "Temperature Effects on $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ Electrode/electrolyte interfaces at the first cycle: A X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy study," *Journal of Power Sources*, **318**, 291 (2016).
- J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez, "Influence of Vinylene Carbonate Additive on the $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ Electrode/electrolyte Interface for Lithium-ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, **164**(6), A1314 (2013).
- T. Nordh, R. Younesi, M. Hahlin, R. F. Duarte, C. Tengstedt, D. Brandell, and K. Edström, "Manganese in the SEI Layer of $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ Studied by Combined NEX-AFS and HAXPES Techniques," *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 3206 (2016).
- J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez, "New Insights in the Characterization of the Electrode/electrolyte interfaces within $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ cells, by X-ray Photoelectron Spectroscopy, Scanning Auger Microscopy and Time-of-Flight Secondary Ions Mass Spectrometry," *Journal of material Chemistry A*, **5**, 15315 (2017).
- I. Belharouak, G. M. Koenig Jr., T. Tan, Hiroyuki Yumoto, Naoki Ota, and K. Amine, "Performance Degradation and Gassing of $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Lithium-Ion Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, **159**(8), A1165 (2012).
- L. Bodenes, R. Naturel, H. Martinez, R. Dedryvère, M. Menetrier, L. Croguennec, J.-P. Pères, C. Tessier, and F. Fischer, "Lithium Secondary Batteries Working at Very High Temperature: Capacity Fade and Understanding of Aging Mechanisms," *Journal of Power Sources*, **236**, 265 (2013).
- M. Kitta, T. Akita, Y. Maeda, and M. Kohyama, "Study of Surface Reaction of Spinel $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ during the first Lithium Insertion and Extraction Processes using Atomic Force Microscopy and Analytical Transmission Electron Microscopy," *Langmuir*, **28**(33), 12384 (2012).
- X. Lu, L. Gu, Y.-S. Hu, H.-C. Chiu, H. Li, G. P. Demopoulos, and L. Chen, "New Insight into the Atomic-Scale Bulk and Surface Structure Evolution of $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ Anode," *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1581 (2015).
- M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. Lau, A. R. Gerson, and R. S. Smart, "Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of first Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Applied Surface Science*, **257**, 2717 (2011).
- J. C. Carver, "Use of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to Study Bonding in Cr, Mn, Fe, and Co Compounds," *The Journal of Chemical Physics*, **57**, 973 (1972).
- D. Lu, M. Xu, L. Zhou, A. Garsuch, and B. Lucht, "Failure Mechanism of Graphite/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cells at High Voltage and Elevated Temperature," *Journal of The Electrochemical Society*, **160**(5), A3138 (2013).

3.1.1.1.2 Conclusions

Dans cette publication, il a donc été montré que la rétention de capacité au cours du cyclage est plus importante pour le système LTO vs NMC que pour LTO vs LMO. L'analyse XPS a permis d'expliquer cette différence en montrant que la SEI formée sur le LTO cyclé face au LMO est plus épaisse que celle formée sur le LTO cyclé face au NMC du fait d'une dégradation plus importante de l'électrolyte à la surface du LMO qu'à la surface du NMC et notamment du sel de lithium. En effet, les espèces fluorées (LiF et fluorophosphates) sont déposées en plus grande quantité sur le LTO cyclé au regard du LMO qui fonctionne à plus hauts potentiels qu'au regard du NMC. Lors des décharges des différentes cellules (et surtout lors de la première), un phénomène de dissolution partielle de la SEI est observé. Enfin, l'AES a révélé que les fluoro-phosphates sont préférentiellement déposés sur les particules de matériaux actifs tandis que le manganèse (également détecté par XPS), contribuant à la chute de performances de la pile, se dépose de façon homogène sur toute la surface du LTO uniquement cyclé face au LMO.

Nota bene : Les résultats XPS présentés dans la publication n°1 sont en accord avec les mesures d'impédance effectuées sur ces deux systèmes comme le montre la figure 3-1. Une mesure d'impédance sur les deux systèmes à l'OCV avant cyclage a été réalisée au préalable et les impédances obtenues se sont avérées être similaires. Les mesures et les évolutions d'impédance des deux systèmes après cyclage sont donc comparables. Ainsi, au 1^{er} comme au 100^{ième} cycle, les valeurs de résistances du système LTO vs NMC sont inférieures à celle du système LTO vs LMO. Néanmoins, pour les deux systèmes, l'impédance augmente au cours du cyclage probablement avec l'augmentation de l'épaisseur de la SEI sur chacun des systèmes, en corrélation avec la perte de capacité plus importante (environ 8.5%) après 100 cycle qu'après le 1^{er} cycle.

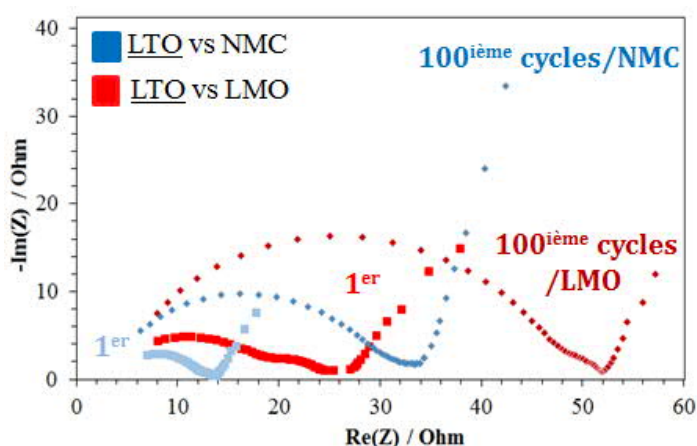


Figure 3-1 : Spectroscopie d'impédance électrochimique réalisée à 25 °C au potentiel à l'abandon (OCV) à la fin du 1^{er} et du 100^{ième} cycles de charge/décharge sur les systèmes LTO vs NMC (bleus) et LTO vs LMO (rouges)

Comme énoncé dans la publication n°1, la surface des électrodes positives (LMO et NMC) a également été analysée et la formation d'une couche de surface a aussi été mise en évidence dont le

moindre impact sur les performances électrochimiques (par rapport à celle formée sur le LTO) dans les conditions de cyclages considérées fait l'objet du paragraphe suivant.

3.1.1.2 Analyses de surface des électrodes positives : NMC et LMO

3.1.1.2.1 Les électrodes NMC

La figure 3-2a représente les pics XPS Ni 3p, Co 3p, Mn 3p et Li 1s de l'électrode NMC de référence non cyclée et des électrodes cyclées à 60°C en fin de 1^{ère} délithiation (1^{ère} charge), en fin de 1^{ère} lithiation (1^{ère} décharge).

En fin de délithiation du NMC (charge de la cellule), il est difficile d'observer une nouvelle composante apparaître au niveau du nickel dont une partie (environ 70%) devrait passer de degrés d'oxydation +II et +III à +IV lors de la première délithiation du NMC. Cependant, il est possible d'observer un shift (-2,5 eV) et un élargissement du pic de Ni 3p à la fin de la première et de la centième charge attribuable à l'oxydation attendue du nickel consécutive à la délithiation [2]. Dès la première lithiation, l'intensité du pic de lithium augmente pour ne plus revenir à sa valeur minimale atteinte à la première délithiation du NMC ce qui est caractéristique d'un dépôt d'espèces lithiées en surface. Le shift vers les hautes énergies de liaisons de la composante caractéristique des espèces de surface lithiées provient de l'augmentation au cours du cyclage de la quantité de LiF déposée (le fluor étant l'élément le plus électronégatif).

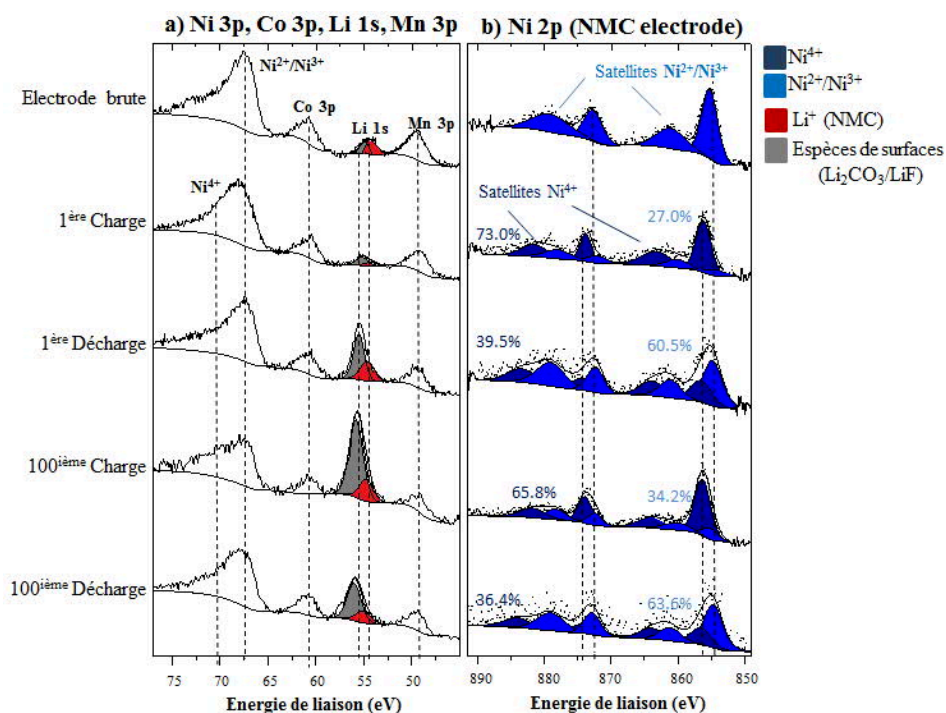


Figure 3-2 : Pics de cœur Ni 3p, Co 3p, Li 1s et Mn 3p obtenus avec une source Al (1486,6 eV) (a) et pics de cœur Ni 2p obtenus avec une source Ag (2984,3 eV) (b) de l'électrode NMC de référence non cyclée ; des électrodes NMC cyclées en piles complètes en fin de 1^{ère} délithiation, fin de 1^{ère} lithiation, fin de 100^{ième} délithiation et fin de 100^{ième} lithiation.

Nota bene : Le fait que le nickel, le cobalt et le manganèse soient détectés par XPS prouve que l'épaisseur de la couche de surface caractérisée par le pic gris à 55.3 eV sur la figure 3-2 (attribuable au lithium du LiF et du Li_2CO_3) est inférieure à 10 nm.

Afin de mettre en évidence le processus d'oxydo-réduction du nickel lors du cyclage, il est préférable de travailler avec le pic Ni 2p mais celui-ci n'étant pas exploitable avec la source Al (1486,6 eV) (le pic Auger du fluor, sort aux mêmes énergies de liaisons), il est nécessaire de travailler avec une source Ag (2984,3 eV). En effet, avec cette dernière, les rayons X ont une énergie plus élevée entraînant l'augmentation des énergies cinétiques des électrons de cœur. Ainsi, les énergies de liaison des électrons Auger sont modifiées et les pics Auger sont déplacés tandis que les énergies des pics de cœur conservent la même énergie de liaison. La figure 3-2b représente les pics XPS Ni 2p obtenus avec la source argent au cours du cyclage. Le processus d'oxydo-réduction de nickel étant un phénomène complexe, il est proposé ici de simplifier son étude en ne différenciant pas les deux degrés d'oxydation du nickel (+II et +III) initialement présents dans le NMC de l'électrode brute dont les énergies de cœur sont très proches autour de 854,9 eV pour la composante $\text{Ni}_{3/2p}$ [3]. Ledit processus n'apparaît pas totalement réversible au premier cycle, puisque le spectre Ni 2p n'est pas tout à fait identique à celui de l'électrode de départ. En effet, le pic caractéristique des ions Ni^{4+} n'a pas suffisamment perdu en intensité et indique que la quantité de nickel oxydé +IV reste supérieure à la quantité initiale détectée à la surface de l'électrode brute. Le même constat peut être fait après 100 cycles, une partie de la réversibilité du processus semble avoir été perdue. Cette perte de réversibilité (non visible en électrochimie) peut être expliquée par un fonctionnement partiel de l'électrode (c'est-à-dire que la zone analysée n'a fonctionné qu'une partie du cyclage sans impacter ce dernier puisque le NMC est en excès par rapport au LTO) et non pas uniquement par une dégradation du matériau. L'acquisition des pics de cœur Ni 2p avec la source argent étant très chronophage et leur étude pour la caractérisation du degré d'oxydation de l'élément très complexe, seules les orbitales 3p du nickel seront par la suite étudiées afin d'analyser les variations globales d'intensité et d'énergie des pics.

La figure 3-3 présente les spectres XPS C 1s (a), O 1s (b) et F 1s (c) caractéristiques de la SEI des électrodes de NMC brutes et cyclées en boutons complets, en fin de charge (délithiation) et décharge (lithiation), au premier et au centième cycles. Au cours de la 1^{ère} charge, les intensités des composantes caractéristiques de l'additif carboné (284,5 eV en bleu) et du PVdF (286,2 eV et 290,7 eV en vert) diminuent très peu, par rapport à l'électrode non cyclée. Sur le spectre de l'oxygène, on peut même noter une augmentation de la composante attribuée à l'oxygène du NMC (529,3 eV en rouge) et la disparition du pic large, (et donc une dissolution lors de la délithiation) à plus haute énergie de liaison (531,8 eV) que l'on avait identifié comme étant issu de carbonate de lithium de surface, d'autres espèces adsorbées dépendantes du mode de synthèse du matériau NMC ou encore dû à la présence d'atomes d'oxygène sous-coordinés en surface. Une partie des carbonates semblent donc se dissoudre au cours de la délithiation du matériau. Cependant, au cours du cyclage qui suit, le NMC semble être recouvert par

d'autres espèces oxygénées de mêmes natures que celles détectées à la surface des électrodes de LTO : oxalates, (alkyl)carbonates, PEO... D'autre part, les spectres du fluor mettent en évidence l'apparition au cours du 1^{er} cycle de LiF à la surface du NMC et d'une petite quantité de fluorophosphates. En fin de 1^{ère} décharge, l'intensité des composantes caractéristiques de l'additif carboné, de l'oxygène du NMC et du PVdF diminue par rapport à la 1^{ère} charge au profit des espèces caractéristiques de la SEI et évolue peu jusqu'au 100^{ième} cycle. La couche de surface semble alors être stabilisée.

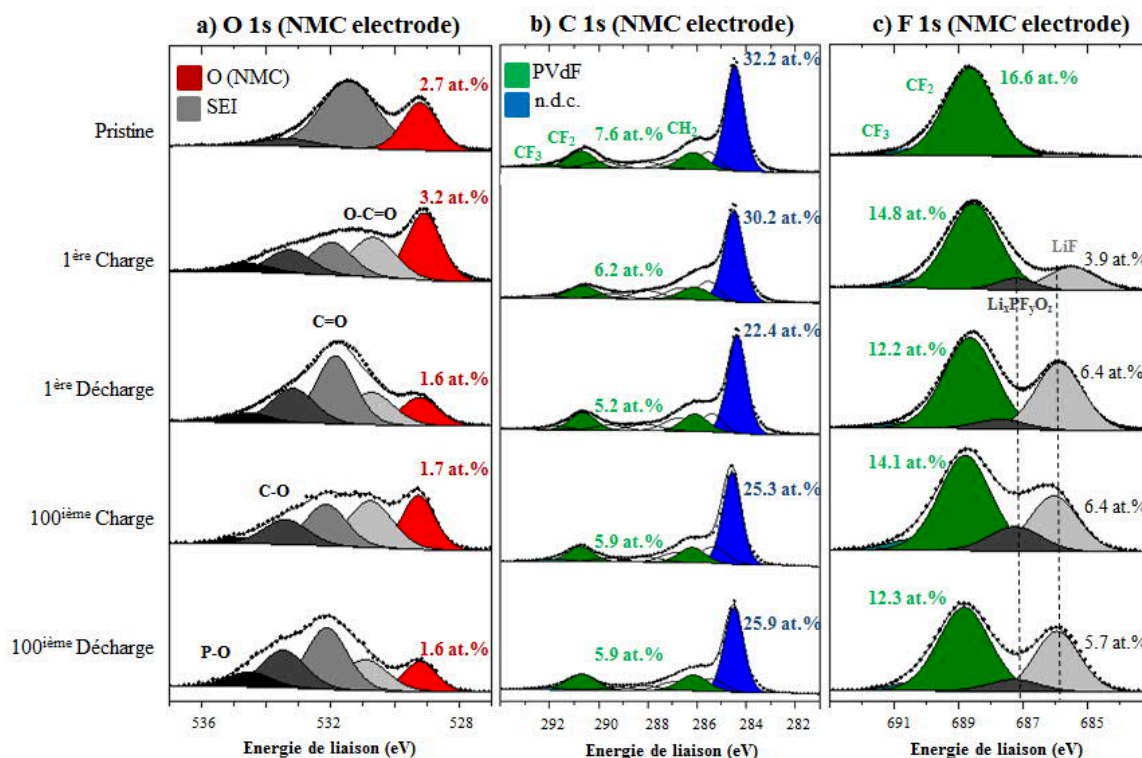


Figure 3-3 : Pics de cœur O 1s (a), C 1s de (b) et F 1s de (c) de l'électrode NMC de référence non cyclée ; des électrodes NMC cyclées en boutons complets en fin de 1ère délithiation, fin de 1ère lithiation, fin de 100ième délithiation et fin de 100ième lithiation

La figure 3-4 présente l'image SEM et les cartographies chimiques du nickel, du manganèse, du cobalt, du phosphore, du fluor, de l'oxygène et du carbone d'une électrode NMC à la fin du 100^{ième} cycle. L'image SEM révèle deux zones : la moitié supérieure est une zone riche en NMC tandis que la moitié inférieure est une zone riche en noir de carbone. Les cartographies du nickel, cobalt et manganèse confirment la localisation des particules de NMC. La détection en Auger de ces derniers indique que l'épaisseur des couches de surface déposées sur le NMC est inférieure à 5 nm (à l'instar de l'électrode de LMO), ce qui est en accord avec les résultats par XPS et avec la littérature [4, 5]. Comme attendu, la cartographie de l'oxygène montre qu'un excès d'oxygène est présent là où se trouvent les particules de NMC.

Selon l'analyse XPS, le signal de fluor provient à la fois du liant PVdF et des espèces fluorées de la SEI (LiF et phosphates). Or, d'après l'étude des composés de référence, la distribution du PVdF est

homogène à la surface de l'électrode. La cartographie du fluor fait ressortir une zone avec plus de signal au niveau du matériau actif, ce qui indiquerait un dépôt préférentiel du LiF. Cependant la différence de contraste est assez faible d'une zone à l'autre et les excès de fluor correspondent aux bords des particules de NMC. La répartition du fluor est donc, homogène comme sur l'électrode de LTO et la petite différence de contraste s'explique par un effet de rugosité/topographie (l'électrode n'étant pas plane).

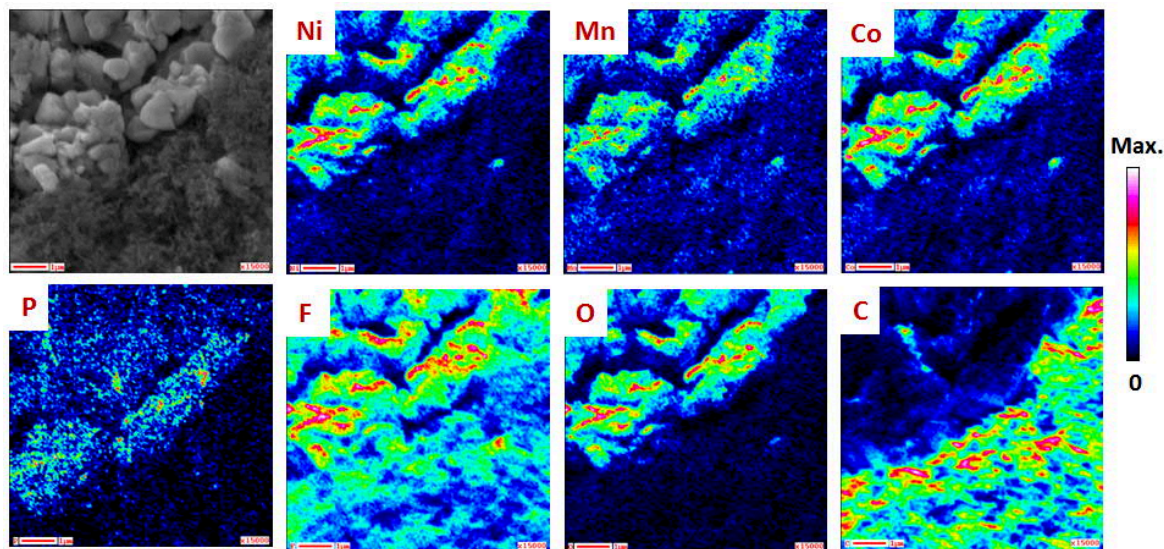


Figure 3-4 : (De gauche à droite et de haut en bas) Cliché SEM de la surface de l'électrode NMC en fin de 100^{ième} lithiation ; Cartographies chimiques réalisées par spectroscopie des électrons Auger, représentant la répartition chimique du nickel (Ni), du manganèse (Mn), du cobalt (Co), du phosphore (P), du fluor (F), de l'oxygène (O) et du carbone (C)

Au contraire, la cartographie du phosphore semble indiquer un dépôt préférentiel des fluorophosphates sur les particules de NMC comme celui observé sur le LTO ce qui semble signifier que les espèces phosphatées se déposent prioritairement sur les oxydes des métaux de transition ; c'est-à-dire au niveau des matériaux actifs.

3.1.1.2.2 Les électrodes LMO

La figure 3-5 représente les pics XPS Mn 2p de l'électrode de référence LMO non cyclée ; des électrodes LMO cyclées à 60°C en fin de 1^{ère} délithiation (1^{ère} charge), et en fin de 1^{ère} lithiation (1^{ère} décharge), et à 40°C en fin de 100^{ième} délithiation, et en fin de 100^{ième} lithiation en boutons complets. En fin de délithiations, la part de la composante caractéristique aux ions Mn^{3+} diminue nettement mais n'atteint pas une valeur nulle car le cyclage est effectué avec un excès de capacité de LMO par rapport au LTO. L'oxydation d'une partie des ions Mn^{3+} en Mn^{4+} , consécutive à la délithiation, confirme la désinsertion des ions Li^+ de la structure du LMO. Les rapports d'intensité $Mn^{4+}/(Mn^{4+}+Mn^{3+})$ (0,5) sont similaires à la valeur théorique après chaque lithiation. Le processus d'oxydo-réduction apparaît réversible au cours du cyclage ; les spectres Mn 2p aux 1^{ers} et 100^{èmes} cycles sont comparables.

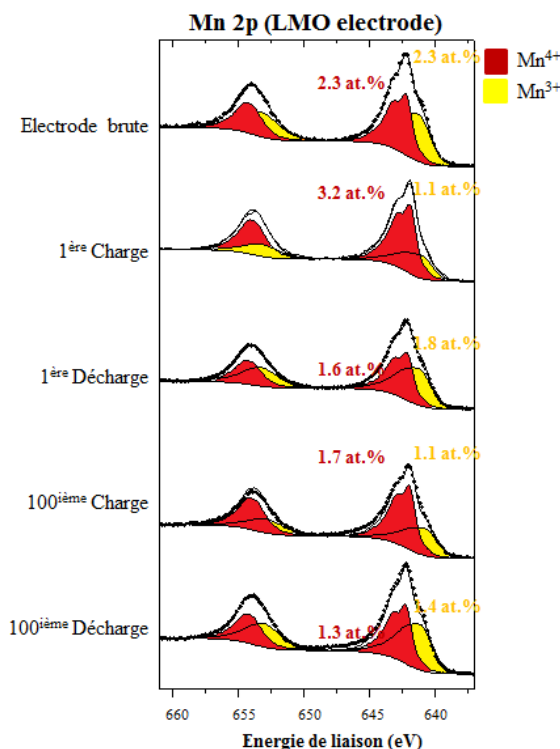


Figure 3-5 : Analyse XPS : pics de cœur Mn 2p de l'électrode LMO de référence non cyclée ; des électrodes LMO cyclées en piles complètes en fin de 1^{ère} délithiation, fin de 1^{ère} lithiation, fin de 100^{ième} délithiation et fin de 100^{ième} lithiation

La figure 3-6 présente les spectres XPS O 1s (a), C 1s (b) et F 1s (c) caractéristiques de la SEI des électrodes de LMO brutes et cyclées en boutons complets, en fin de charge (délithiation) et décharge (lithiation), au 1^{er} et au 100^{ième} cycle. Les intensités des composantes caractéristiques de l'oxygène du LMO (529,7 eV), de l'additif carboné et du PVdF diminuent peu au cours de la première charge, par rapport à l'électrode non cyclée. Sur le spectre de l'oxygène, on peut noter l'augmentation de la composante à 532,5 eV caractéristique de liaisons de type C=O et d'espèces issues de la dégradation des solvants de l'électrolyte ; et l'apparition (lors de la délithiation) du pic à 533,8 eV caractéristique de liaison O-P, c'est-à-dire de fluoro-phosphates. Ceci est en accord avec l'apparition sur le spectre du fluor du pic à 686,3 eV, attribué aux fluoro-phosphates. Lors des cycles suivants, l'intensité des composantes caractéristiques de l'additif carboné, de l'oxygène du LMO et du PVdF varie très peu. La couche de surface semble se stabiliser dès la fin du premier cycle et son épaisseur (inférieure à 5 nm) entre le premier et le centième cycle évolue peu.

Les électrodes de LMO et de NMC n'ayant pas les mêmes porosités ni les mêmes tailles de particules, la comparaison quantitative de leur recouvrement ne peut être aussi précise que lorsque nous comparons les électrodes de LTO à différents états de charges ou cyclées versus différentes positives. Pour autant, en calculant les rapports des pourcentages atomiques des composantes caractéristiques des électrodes et notamment de la composante caractéristique de l'oxygène issu de la structure des matériaux actifs (pic rouge à environ 529,5 eV sur les spectres O 1s) après le centième cycle et ceux des électrodes non cyclées, on peut conclure que le LMO est légèrement plus recouvert que le NMC en raison d'un

potentiel moyen de fonctionnement plus élevé (+0,2 V), ce qui est en accord avec les résultats présentés dans la publication précédente. De la même façon, on peut conclure que les électrodes de LTO sont plus recouvertes que les électrodes positives probablement du fait que les espèces issues de la réduction de l'électrolyte ou de la réduction des produits de dégradation formés à la positive sont plus stables (moins solubles) que les espèces issues de l'oxydation de l'électrolyte.

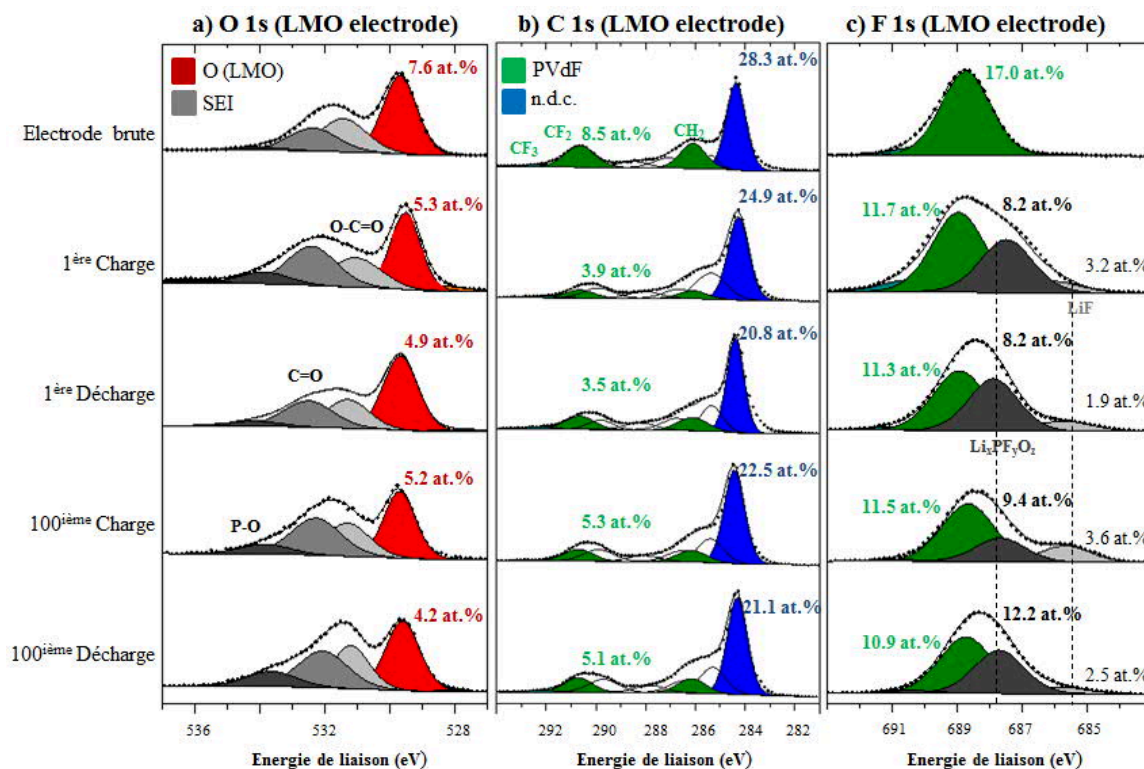


Figure 3-6 : Pics de cœur O 1s (a), pic de cœur C 1s de (b) et pics de cœur F 1s de (c) de l'électrode LMO de référence non cyclée ; des électrodes LMO cyclées en boutons complets en fin de 1^{ère} délithiation, fin de 1^{ère} lithiation, fin de 100^{ième} délithiation et fin de 100^{ième} lithiation

La figure 3-7 présente l'image SEM et les cartographies chimiques du manganèse, de l'oxygène, du phosphore, du fluor et du carbone d'une électrode LMO à la fin de la 100^{ième} charge. L'image SEM révèle différentes zones : au centre de l'image, une zone riche en noir de carbone et autour, notamment sur la gauche de l'image, une zone riche en LMO. Les cartographies du manganèse et de l'oxygène confirment la localisation des particules de LMO. D'après l'analyse XPS, le signal de fluor provient à la fois du liant PVdF et des espèces fluorées de la SEI (LiF et phosphates). D'après les images SAM, le fluor, semble être réparti sur toute la surface de l'électrode, excepté sur la tranche des grosses particules de LMO ce qui est du comme expliqué précédemment à un effet de topographie. La répartition du fluor est donc, comme sur l'électrode de LMO réparti de façon homogène. Au contraire, la cartographie du phosphore semble indiquer un dépôt préférentiel des fluoro-phosphates sur les particules de LMO comme celui observé sur les particules de LTO et de NMC ce qui semble signifier une nouvelle fois que les espèces phosphatées se déposent préférentiellement sur les oxydes de métaux de transition (les matériaux actifs).

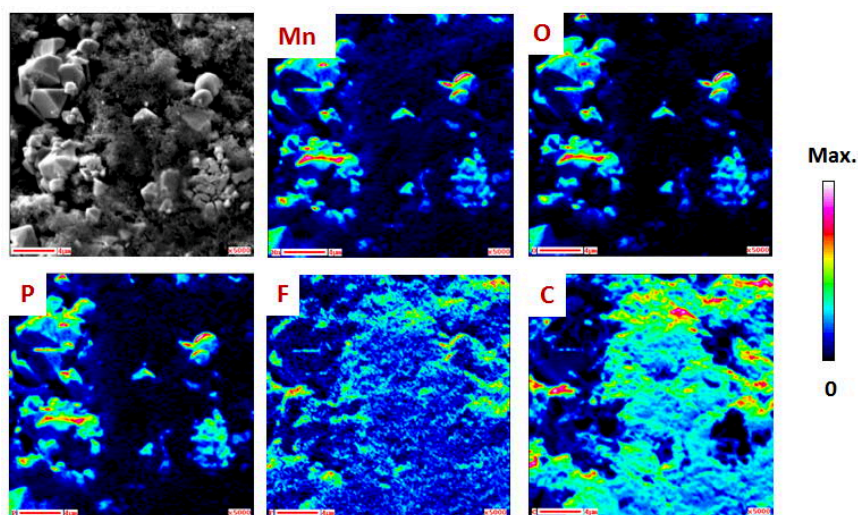


Figure 3-7 : (De gauche à droite et de haut en bas) Cliché SEM de la surface de l'électrode LMO en fin de 100^{ième} lithiation ; Cartographies chimiques réalisées par spectroscopie des électrons Auger, représentant la répartition chimique du manganèse (Mn), de l'oxygène (O), du phosphore (P), du fluor (F) et du carbone (C)

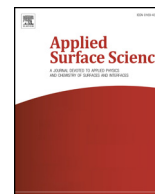
3.1.1.2.3 Conclusions

Les espèces détectées à la surface des électrodes positives sont donc les mêmes (de type oxalates, oxydes de polyéthylène, carbonyles, fluoro-phosphates, LiF) qu'à la surface du LTO mais les couches interfaciales formées sont plus fines, c'est pourquoi l'essentiel de nos analyses est effectué sur les électrodes de LTO. Pour autant, le recouvrement des électrodes de LMO au cours du cyclage est légèrement supérieur à celui des électrodes de NMC du fait d'une quantité de (fluoro)phosphates plus importante ce qui est en accord avec les analyses du LTO et suggère en plus de la migration des ions Mn^{2+} , un « *cross-talking* » entre électrodes positives et négatives.

3.1.1.3 Etude en profondeur de la SEI formée sur le LTO

Des décapages suivis d'analyses par spectrométrie ToF-SIMS ont ensuite été effectués sur les électrodes LTO, donnant ainsi accès à des informations en profondeur sur la composition moléculaire des couches interfaciales. De même, afin de compléter l'étude en profondeur de la SEI, de nouvelles analyses XPS avec la source Argon permettant de sonder la surface plus en profondeur que la source Aluminium ont été réalisées. Ces résultats ont fait l'objet d'une seconde publication soumise dans *Applied Surface Science*.

3.1.1.3.1 Publication n°2



Full Length Article

Probing the in-depth distribution of organic/inorganic molecular species within the SEI of LTO/NMC and LTO/LMO batteries: A complementary ToF-SIMS and XPS study



Nicolas Gauthier^{a,b}, Cécile Courrèges^{a,*}, Julien Demeaux^b, Cécile Tessier^b, Hervé Martinez^{a,c}

^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 SAFT, 111-113 Boulevard Alfred Daney, 33000 Bordeaux, France

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

ARTICLE INFO

Keywords:

Li-ion Batteries
SEI
Li₄Ti₅O₁₂ (LTO)
LiN_{3/5}Co_{1/5}Mn_{1/5}O₂ (NMC)
LiMn₂O₄ (LMO)
ToF-SIMS
Depth-profiles
XPS (Al and Ag sources)

ABSTRACT

Spinel Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) is an attractive candidate for negative electrode materials of Li-ion batteries because of its outstanding safety characteristics. In this paper, the influence of common high voltage cathodes, LiNi_{3/5}Co_{1/5}Mn_{1/5}O₂ (NMC) and LiMn₂O₄ (LMO), upon the electrochemical performances of LTO/LMO and LTO/NMC cells, in relation with the Solid Electrolyte Interphase (SEI) properties formed over the LTO surface, is studied. After cycling, the electrodes were analyzed by ToF-SIMS and XPS with two X-ray sources (Ag and Al) to investigate both the chemical composition and the in-depth distribution of specific SEI species at the electrode surface. Facing both counter-electrodes, LTO electrodes are covered by surface layers due to the degradation of electrolyte components inducing an irreversible capacity loss, more important for LTO/LMO cells. The chemical composition of both layers is similar: organic and inorganic species but the SEI formed on LTO electrode cycled facing LMO electrode is thicker and contains small amounts of manganese compounds from the positive electrode. Moreover, 3D mappings reconstructed from ToF-SIMS depth-profile experiments, display different in-depth spatial distributions of SEI species, which are in agreement with XPS results. Consequently, the impact of interactions between electrodes on the formation of surface films is discussed.

1. Introduction

Li-ion batteries are widely used nowadays for electric energy storage such as in electric vehicles which have increased the demand and the requirements in terms of voltage and safety [1,2]. Their electrochemical performances rely on the intrinsic properties of the active materials and on the electrode/electrolyte interfaces. Thus, the formation of a stable surface layer (5–10 nm), called “Solid Electrolyte Interphase” (SEI) plays a major role in Li-ion batteries working. This SEI is composed of solvent and lithium salt degradation products and should ensure the passivation of the electrode surface while maintaining an efficient diffusion of lithium ions [3,4]. For high current densities, carbon-based anodes, are associated with the risk of lithium plating and dendrites formation, which presents a real safety hazard. In this context, other active materials, such as lithium titanate Li₄Ti₅O₁₂ (LTO), have been considered and extensively studied. Indeed, LTO presents interesting characteristics with a high plateau intercalating potential of 1.55 V vs Li⁺/Li⁰, avoiding any dendrite plating [5,6], and a negligible

change of lattice parameter during Li⁺ insertion/extraction, resulting in a very low capacity decrease upon cycling [7,8]. Nevertheless, different studies have shown the formation of a SEI (composed of LiF, fluorophosphates, alkylcarbonates, oxalates, ethylene oxides) and gas-ging occurring at the LTO electrode surface at different temperatures in half and full cells, which can affect cell electrochemical performances [9–15]. In addition, even if the high working potential of spinel LTO renders the system safer, it is at the cost of a loss of energy density. Consequently, the LTO implementation requires the use of high voltage cathodes such as layered metal oxide LiNi_{3/5}Co_{1/5}Mn_{1/5}O₂ (NMC) electrode [16] and spinel oxide LiMn₂O₄ (LMO) electrode [6,17], which are commonly used until 4 V. However, the manganese-based materials exhibit transition metal dissolution in the electrolyte during cycling and deposition on the negative electrode surface, identified as a potential issue for batteries cycle life [18–21]. In a previous study, we showed that LTO/NMC full cell cycled at 3.0 V presents better electrochemical performances over the first hundred cycles compared to the LTO/LMO system cycled at 3.2 V [22]. Indeed, the capacity becomes stable faster

* Corresponding author.

E-mail address: cecile.courreges@univ-pau.fr (C. Courrèges).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144266>

Received 14 March 2019; Received in revised form 30 September 2019; Accepted 1 October 2019

Available online 11 October 2019

0169-4332/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

for LTO/NMC and remains higher ($147 \pm 3 \text{ mAh g}^{-1}$ after 100 cycles) compared to LTO/LMO ($140 \pm 3 \text{ mAh.g}^{-1}$ after 100 cycles). These electrochemical results were correlated with the formation and the evolution of both LTO electrode/electrolyte interface layers cycled against NMC or LMO electrodes by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Scanning Auger Microscopy (SAM) measurements. XPS analysis quantitatively evidenced that the SEI formed on the LTO electrode cycled facing LMO is thicker than the one formed facing NMC electrode. Besides, the SEI formed on the LTO electrode surface vs LMO contains small amounts of manganese compounds (detected by XPS), homogeneously spread over the surface, as revealed by SAM. Thanks to its high sensitivity and in-depth resolution ($< 1 \text{ nm}$), ToF-SIMS can also be very useful to characterize the in-depth distribution of molecular SEI species, through sputter-depth-profiling experiments. For instance, the accumulation of manganese at the graphite electrode surface has already been observed by secondary ion mass spectrometry [23]. Moreover, the surface of graphite and lithium electrodes have been analyzed by ToF-SIMS and the formation of a surface layer, where the organic products are mostly located in the outer part, has been observed [24,25].

The objective of the present work is to characterize the in-depth spatial distribution of SEI species at the LTO electrode surface over cycling by coupling ToF-SIMS (surface and depth-profile experiments) and XPS using two different sources (Al: 1486.6 eV and Ag: 284.3 eV with a depth of analysis of 5–10 nm and 10–20 nm respectively). The deposition of manganese species at the LTO electrode surface is particularly followed. Moreover, the interactions between the two electrodes during cycling are investigated, which can directly influence on the capacity and the stability of cells. Finally, the in-depth spatial distribution of inorganic and organic SEI molecular species upon cycling is reported for the first time to better understand the SEI impact at the LTO electrode surface on batteries electrochemical performances.

2. Experimental section

2.1. Cell preparation and cycling protocol

The electrodes formulation requires first the preparation of an ink which is then coated on a current collector (in aluminum), calendered and then dried (100°C under vacuum for 12 h to remove residual water). To prepare this ink, 93 wt% of anhydrous active material (LTO, NMC or LMO) supplied by SAFT, 4 wt% of carbon black (CB) as additive with a specific surface of $65 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, (99.8% purity) Super C65 TIMCAL from Alfa Aesar, and 3 wt% of poly(vinylidene fluoride) (PVdF) used as polymeric binder, supplied by Solvay (Solef 5130), are mixed together using a T25 digital ULTRA-TURRAX homogenizer. Note that the electrodes are prepared so that they are limited by the LTO negative electrode active mass. The liquid electrolyte is a mixture of ethylene carbonate (EC) and ethylmethyl carbonate (EMC) (3:7 in volume), containing LiPF_6 as lithium salt (1 mol L^{-1}) from BASF (battery grade) with a water content $< 50 \text{ ppm}$. Coin cells are assembled in an argon-filled glove box using 0.25 ml of electrolyte and two polypropylene (Celgard) separators. Using a MPG2 battery cycler (Biologic SA, Claix, France), cells are cycled at 60°C (in a thermostatic oven) under galvanostatic mode at C/10 rate from open circuit voltage for the first cycle, and at 40°C under galvanostatic mode at C/2 rate (based on the LTO theoretical capacity, 175 mAh g^{-1}) for the next hundred cycles. Full-cells cycling experiments are controlled in order to cycle LTO electrode between 1.0 V and 2.0 V: NMC/LTO cells are then cycled between 1.9 V and 3.0 V and LMO/LTO cells between 2.0 V and 3.1 V. After cycling, coin cells are opened in an argon-filled glove box ($< 1 \text{ ppm H}_2\text{O}$ and O_2) and all LTO, NMC and LMO electrodes are extracted and washed with 1.0 ml of DMC for 30 s in a beaker to remove residus of electrolyte. Note that the washing procedure (which can partially dissolve species deposited at the electrode surface) was strictly the same for all samples so that the results are comparable.

2.2. Surface analyses

2.2.1. Time-of-Flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS)

ToF-SIMS analysis are performed using a TRIFT V nanoToF II (Physical Electronics, Chanhassen (MN), US) equipped with a 30 kV Au-LMIG. The electrode samples are fixed with a metallic mask on the sample holder and transferred from the gloves box to the spectrometer using a transfer vessel to avoid any air exposure. For surface analysis, all mass spectra are acquired using the same experimental conditions which allow performing semi-quantitative analysis (comparing the ratio of peaks intensities): the LMIG gun is tuned to deliver Au^+ primary ions with a DC current of 12 nA over a $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ raster size, the mass range is fixed between 0 and 800 um and the number of frames is set to 30 (dose: $5 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$) for both positive and negative polarities. Depth profile experiments (series of 30 cycles “analysis/sputtering”) are carried out using the previous conditions for surface analysis (Au^+ , $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ raster size) and a 5 kV Ar^+ gas gun for etching (with an etching time of 20 s for each cycle, a DC current of 300 nA and a sputtered area of $500 \times 500 \mu\text{m}^2$). Note that the lithium ($^6\text{Li}^+$ and $^7\text{Li}^+$) peaks appear very intense and have to be blanked during the measurement so that to detect better the smaller peaks. Data processing is performed using ToF-DR software provided by Physical Electronics. All positive polarity mass spectra are calibrated using K^+ (m/z 39), Ti^+ (m/z 48) and TiO^+ (m/z 64) peaks and all negative polarity spectra are calibrated using F^- (m/z 19), O^- (m/z 16) and P^- (m/z 31) peaks.

2.2.2. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

XPS are carried out using an Escalab 250 Xi spectrometer (Thermo Fischer Scientific, Waltham (Massachusetts), US) equipped with two monochromatized sources, either Al K α ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) or Ag L α ($h\nu = 2984.3 \text{ eV}$). Electrode samples are put on a sample holder using a metallic clamp and transferred through an argon-filled glove box with low $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ levels ($< 5 \text{ ppm}$) directly connected to the spectrometer in order to prevent any moisture/air contamination. High resolved spectra are recorded using constant 20 eV and 200 eV pass energies for Al and Ag sources respectively. Analyses are performed using a 0.15 eV step size and short time iterative scans to follow any sample degradation. Only “non degraded” spectra are taken in account and summed for data treatment with CasaXPS software. For spectral calibration, the CF_2 component (at 290.7 eV) from the PVdF binder in C 1s core peak is considered, as the hydrocarbon and carbon black binding energy (\sim at 285 eV) can be shifted due to the presence of SEI species containing C–C/C–H and due to the lithiation state of the electrode [12,13,22]. Peak fitting is processed with a non-linear Shirley-type background and the peak deconvolution is obtained with a weighted least-squares calculation method using 30% Lorentzian and 70% Gaussian line shapes and full width at half maximum (fwhm) constraints.

3. Results and discussion

3.1. ToF-SIMS analysis

3.1.1. References and pristine electrode

To make the interpretation of ToF-SIMS data easier, reference compounds from the electrolyte and the electrodes were first analyzed separately in order to establish a database with the main specific secondary ions for each species both in positive and negative polarities. Only positive spectra are shown in this paper as they present the peaks of interest for our study. Therefore, relevant compounds like LTO-powder active material, PVdF binder, carbon additives, LiPF_6 electrolyte salt and LiF were analyzed. Table 1 displays a list of the main peaks detected over a 0–100 m/z range for these compounds in the positive polarity.

Moreover, LTO pristine electrode was analyzed before cycled electrodes; the ToF-SIMS spectrum collected in the positive polarity in the

Table 1

Main secondary ions detected by ToF-SIMS for references powders (LTO, PVdF, CB, LiPF₆/LiF, Li₂CO₃) over a 0–100 m/z range in the positive polarity (ID stands for identification).

LTO Powder		Reference PVdF		Reference CB		References LiPF ₆ /LiF		Reference Li ₂ CO ₃	
m/z	ID	m/z	ID	m/z	ID	m/z	ID	m/z	ID
7	Li	12	C	13	CH	14	Li ₂		
27	C ₂ H ₃	31	CF	14	CH ₂	19	F		
30	Li ₂ O	41	H ₃ F ₂	15	CH ₃			30	Li ₂ O
39	K	43	C ₃ H ₃ O	26	C ₂ H ₂	33	Li ₂ F	31	Li ₂ OH
48	Ti	51	CHF ₂	27	C ₂ H ₃	59	Li ₃ F ₂	37	Li ₃ O
64	TiO	69	CF ₃	29					
97	TiO ₃ H	77	C ₃ H ₃ F ₂		C ₂ H ₅	85	Li ₄ F ₃	81	Li ₃ CO ₃

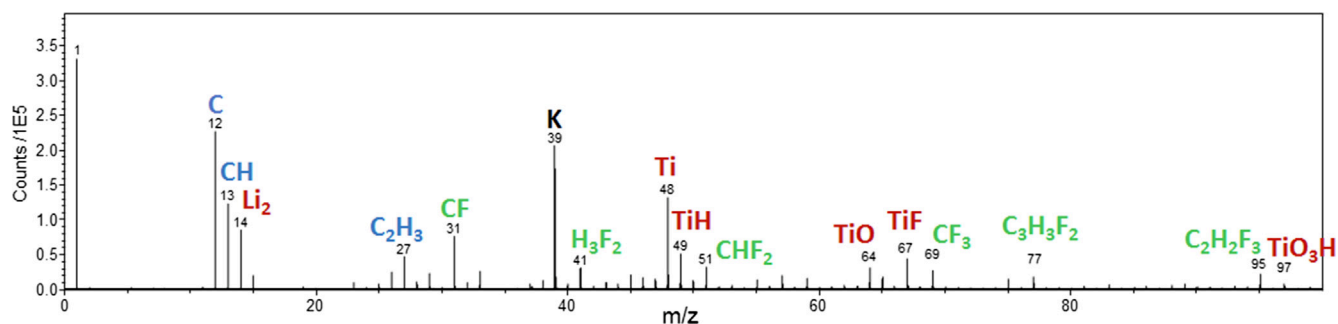


Fig. 1. ToF-SIMS mass spectrum of the pristine LTO electrode over 0–100 m/z range in the positive polarity (blue, red and green peaks are attributed to carbon black, LTO active material and PVdF respectively). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

0–100 m/z range is presented in Fig. 1. A large number of fragments is observed and assigned to organic fragments, for instance m/z = 26 (C₂H₂⁺), 27 (C₂H₃⁺) and 29 (C₂H₅⁺) from the carbon black (in blue) and m/z = 31 (CF⁺), 51 (CHF₂⁺), 69 (CF₃⁺), 77 (C₃H₃F₂⁺) and 95 (C₂H₂F₃⁺) from the PVdF binder (in green). The secondary ions characteristic of the LTO active material are also detected: m/z = 14 (Li₂⁺), 48 (Ti⁺), 49 (TiH⁺), and 64 (TiO⁺). The ionization process causes the formation of species like TiF⁺ (m/z = 67) or TiO₃H⁺ (m/z = 97) which come from the fragmentation of bigger molecules and/or re-arrangement of ions. Potassium (m/z = 39), which has a high ionization yield, is also detected and attributed to surface contamination, coming from the chemical synthesis of the LTO powder.

3.1.2. Cycled LTO electrodes

Surfaces of LTO electrodes cycled facing either NMC or LMO electrodes were characterized after 1 and 100 cycles by ToF-SIMS (spectroscopic analysis and depth-profile experiments). Fig. 2 presents the mass spectra obtained over 0–100 m/z range of cycled LTO negative electrode, after the first charge (a), the first discharge (b) facing NMC electrode, and after the first charge (c) and the first discharge (d) facing LMO electrode. Note that potassium is detected for all cycled electrodes whatever the state of charge, but in lower proportion compared to the other peaks, due to its dissolution during the washing of cycled electrodes.

At the end of the first charge (Fig. 2a and 2c), the main positive secondary ion detected is Li₂F⁺ for both LTO electrodes facing NMC and LMO, which is characteristic of the SEI formation from LiPF₆ salt decomposition [26]. Organic species like carbonates or polymeric species m/z = 32 (CH₄O⁺) and m/z = 59 (C₄H₄Li⁺) related to the EC/EMC solvent degradation, are also detected but in lower proportion. Moreover, specific secondary ions m/z = 48 (Ti⁺), m/z = 64 (TiO⁺) of the LTO active material are still observed. Thus, ToF-SIMS evidences the covering process of the LTO electrodes by a thin (< 10 nm) and inhomogeneous (as the electrode compounds are still detected) surface layer since the first cycle, which is consistent with XPS results previously obtained in our group [22]. At the end of the first discharge, SEI

fragments (Li₂F⁺ and C₄H₄Li⁺) are still visible on the mass spectra for the two systems but, the intensity of Ti⁺ peak increases, which highlights the dissolution process of the surface layer formed upon charge, as already observed by XPS [22]. Note that this SEI dissolution phenomenon at the discharge state is partial; a passivation layer is still covering the surface of the negative electrode at the end of the first cycle, as similarly observed on graphite by Zhuo *et al.* using ToF-SIMS analysis [27]. Moreover, the ratio of the peaks intensities of Ti⁺/Li₂F⁺ and Ti⁺/C₄H₄Li⁺ are respectively lower for the electrode cycled facing LMO (0.2 and 0.8) than facing NMC (0.4 and 1.6). This suggests that the SEI at the LTO electrode cycled facing LMO is thicker than the one cycled facing NMC, which is once again consistent with our previous XPS results [22].

For the LTO/LMO system, manganese Mn⁺ ion (fragment at m/z = 55), is also detected in positive polarity at the surface of LTO electrodes since the first charge. This manganese comes from the LMO positive electrode dissolution and migrates through the electrolyte to the negative electrode during cycling. Due to the high sensitivity of ToF-SIMS, it is also possible to detect heavy metals (Ni⁺, Mn⁺ and Co⁺) in low intensity at the LTO electrode surface facing NMC, coming from the NMC electrode dissolution during cycling (Fig. 3). Note that the detection of elemental metals in the ToF-SIMS positive spectrum is mainly due to ionization process of SIMS, it does not mean they exist at the metallic state at the LTO electrode surface; these Mn⁺, Ni⁺ and Co⁺ secondary ions are likely to come from molecules containing these metals, like MnF₂ for the LTO/LMO system, as suggested by XPS [22]. Indeed, this dissolution phenomenon of metals was already observed by XPS in our previous study for the LTO/LMO full cell but not for the LTO/NMC one. The number of counts for Mn⁺ detected by ToF-SIMS at the LTO electrode surface cycled facing LMO is significant (around 2000 counts) whereas the one for LTO electrode cycled facing NMC is weaker (around 400 counts) so that it cannot be detected by XPS. These metals dissolution/migration processes are a proof of interactions between the two electrodes during cycling even for the LTO/NMC full cell. The presence of manganese in greater quantity over the LTO electrode surface vs LMO can destabilize the SEI and boost parasitic reactions at

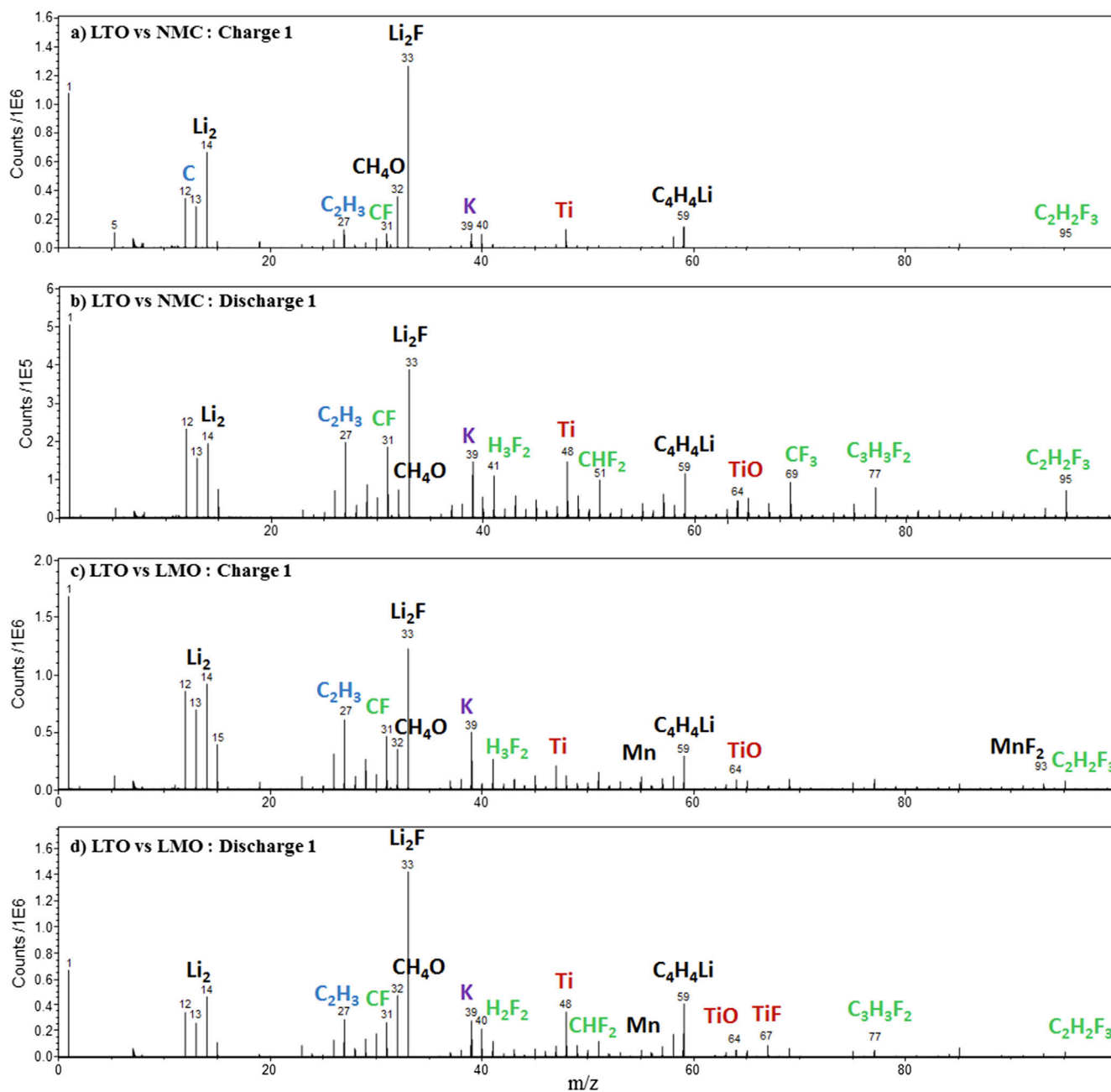


Fig. 2. ToF-SIMS positive ion spectra over 0–100 m/z range for LTO electrodes cycled facing NMC after the first charge (a), the first discharge (b), and for LTO electrodes cycled facing LMO after the first charge (c), and the first discharge (d).

the electrode surface, which can entail the additional capacity loss observed for this system [19,22].

Interestingly, ToF-SIMS also reveals (Fig. S1) the presence of Titanium (coming from the LTO electrode dissolution) in low intensity at the positive electrode surfaces after cycling which is not possible to detect by XPS. Even if the formation of layers at the surface of positive electrodes had only a limited impact on the electrochemical performance of the systems in these conditions, this is another proof of interactions between electrodes: from the positive electrode to the negative one but also from the negative electrode to the positive one.

After the hundredth charge (Fig. S2), the same main fragments are detected for both systems at the LTO electrode surfaces as after the first charge: m/z = 14 (Li₂⁺) and 33 (Li₂F⁺) from LiPF₆ salt decomposition; 32 (CH₄O⁺) and 59 (C₄H₄Li⁺) from solvent degradation. At the end of the 100th cycle, the intensity of the C₄H₄Li⁺ peak is weaker compared to the 100th charge whereas the number of counts detected for the Ti⁺

peaks increase on both electrodes, which is in agreement with the SEI dissolution process during discharge already observed at the first cycle. Moreover, the ratios Ti⁺/Li₂F⁺ and Ti⁺/C₄H₄Li⁺ are respectively lower for the LTO electrode cycled facing LMO (0.2 and 1.2) than for the one facing NMC (0.3 and 1.8), which is consistent with a thicker SEI layer for the LTO/LMO cell. Regarding the detection of Mn⁺, it is still detected at the LTO electrode surface facing LMO after 100 cycles and in similar quantity than after one cycle; Ni⁺, Co⁺ and Mn⁺ are also weakly detected on the LTO electrode surface facing NMC after 100 cycles. No difference in the amount of Mn-species on the LTO electrode (vs LMO) surface can be noticed on the ToF-SIMS spectra between charges and discharges and between the 1st and the 100th cycles. The concentration of Mn-species seems therefore independent of the charging state and it seems that most of the dissolved Mn is deposited since the first charge.

In order to have more information about Manganese and SEI species

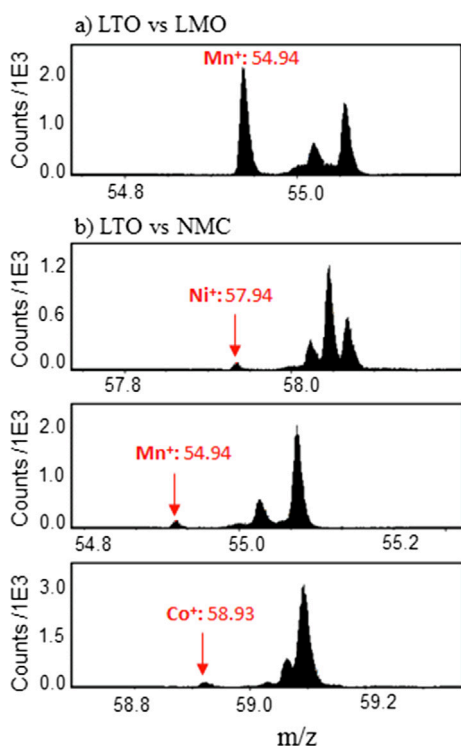


Fig. 3. ToF-SIMS positive ion spectra of LTO electrodes cycled facing LMO (a) and NMC (b) after the first cycle over Mn^+ , Ni^+ , and Co^+ specific m/z ranges.

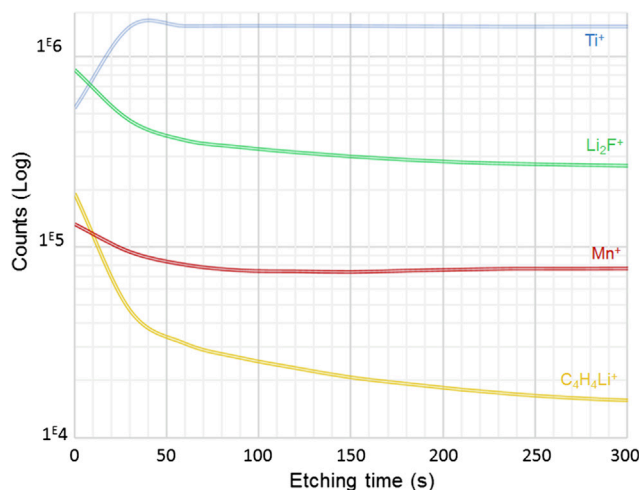


Fig. 4. ToF-SIMS depth profiles of Ti^+ (blue), Li_2F^+ (green), Mn^+ (red) and $\text{C}_4\text{H}_4\text{Li}^+$ (yellow) secondary ions over 300 s etching time for the LTO/LMO system after the first cycle. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

spatial distribution at the LTO electrode surfaces and because of the high in-depth resolution of ToF-SIMS, depth-profiles experiments (series of “analysis/sputtering” cycles) were performed after the first and the hundredth cycles for the two systems. No sputtering experiment has been performed on the pristine electrode as the objective is to analyze the 3D distribution of SEI specific species deposited at the LTO electrode surface during cycling. Fig. 4 presents the concentration depth profiles of Ti^+ (representing the electrode active material, in blue), Li_2F^+ (representing inorganic SEI species, in green), $\text{C}_4\text{H}_4\text{Li}^+$ (representing organic SEI species, in yellow) and Mn^+ (in red) secondary ions obtained in the positive polarity for the LTO electrode cycled vs LMO after the first cycle, over 300 s of etching. Organic species ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Li}^+$) concentration decreases quickly with the etching

whereas a distinct rise of the bulk active material species (Ti^+) concentration is observed. Concerning LiF related species (Li_2F^+) and Manganese compounds, their concentration are gradually decreasing from the extreme surface to the bulk of the electrode but with a lower concentration gradient than $\text{C}_4\text{H}_4\text{Li}^+$. Therefore, organic species are located mostly at the top surface of the LTO electrode while LiF and Manganese species are located both at the top surface and more deeply in the electrode surface layer, which is in agreement with a previous study by Nordh *et al.* [28].

Fig. 5 displays the 3D images reconstructed from depth-profile experiments performed in the positive polarity on LTO electrodes cycled vs NMC and vs LMO after one cycle and hundred cycles. The signal intensity of considered secondary ions (Ti^+ , Li_2F^+ , $\text{C}_4\text{H}_4\text{Li}^+$ or Mn^+) is plotted over the analyzed area ($50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m} = x$ and y dimensions) versus the etching time (the z axis, 800 s). For a better visibility, the z axis is over-dimensioned compared to the other axes. Each species has a 3D spatial distribution over the analyzed volume with one specific color (Ti^+ in blue, Li_2F^+ in green, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Li}^+$ in yellow and Mn^+ in red). When a color is not appearing anymore on the image, it means the signal intensity of the secondary ion is too low in the mass spectrum to be plotted. The final 3D map corresponds to the overlay of all 3D spatial distributions of the considered species. Note that it was not possible to reconstruct the 3D spatial distribution of Mn^+ , Co^+ and Ni^+ secondary ions detected on the LTO electrode surface cycled facing NMC as their signal intensities in the mass spectra were too weak.

After the first cycle for the LTO/LMO system, organic species (in yellow) are located exclusively at the top surface of the electrode while LiF related species (in green) and Manganese (in red) are present both at the extreme surface and more deeply in the electrode surface layer. The same trend is observed for the LTO electrode cycled facing NMC, organic species (in yellow) are accumulated only at the top of the electrode surface, whereas LiF compounds diffuse more in the surface layer. Moreover, LiF species seem to insert deeper in the SEI of LTO electrode facing LMO than in the one of LTO electrode facing NMC after one cycle. Concerning organic species, their 3D spatial distribution seems more inhomogeneous over the LTO electrode surface cycled facing LMO than facing NMC, which can be explained by the presence of manganese inducing a destabilization of the SEI and a decrease of electrochemical performances of LTO/LMO cells. On the contrary, the SEI of LTO/NMC cells seems more protective (organic compounds are homogeneously spread over the surface) which is in good agreement with the coulombic efficiency evolution, indicating the passivation of the LTO electrodes (vs NMC) since the first cycle.

After the hundredth cycle, organic species are still mostly concentrated at the top surface of the LTO electrode for both systems. Note that for LTO/LMO cells, organic species are spread more homogeneously all over the LTO electrode surface compared to the first cycle, which could be related to a surface structural rearrangement and a stabilization of the SEI after long cycling, meaning a better passivation of the LTO electrode in correlation with a stabilization of the capacity [22,26,28]. 3D imaging also evidences that a greater amount of LiF inserts deeper within the SEI of the LTO electrode after hundred cycles than after the first cycle. Regarding the signal of $^{55}\text{Mn}^+$, its profile after 100 cycles is very similar to the one after the first cycle: it is gradually decreasing from the extreme surface layer to the inner of the SEI, which confirms that Manganese deposition mainly occurs at the first cycle. For LTO/NMC system, organic compounds are still mainly located at the extreme surface after hundred cycles, meaning a stable SEI correlated with a stable capacity, while LiF related species insert more deeply into the SEI of the LTO electrode after 100 cycles than after one cycle, like for LTO/LMO cells. However, more LiF related species are formed for LTO/LMO cells than for LTO/NMC ones after 100 cycles, which can be related to the longer time spent at a higher potential, degrading more LiPF_6 salt and producing LiF in greater proportion, which is consistent with a thicker SEI for the LTO/LMO system.

Several hypothesis can be mentioned to explain why LiF is found in

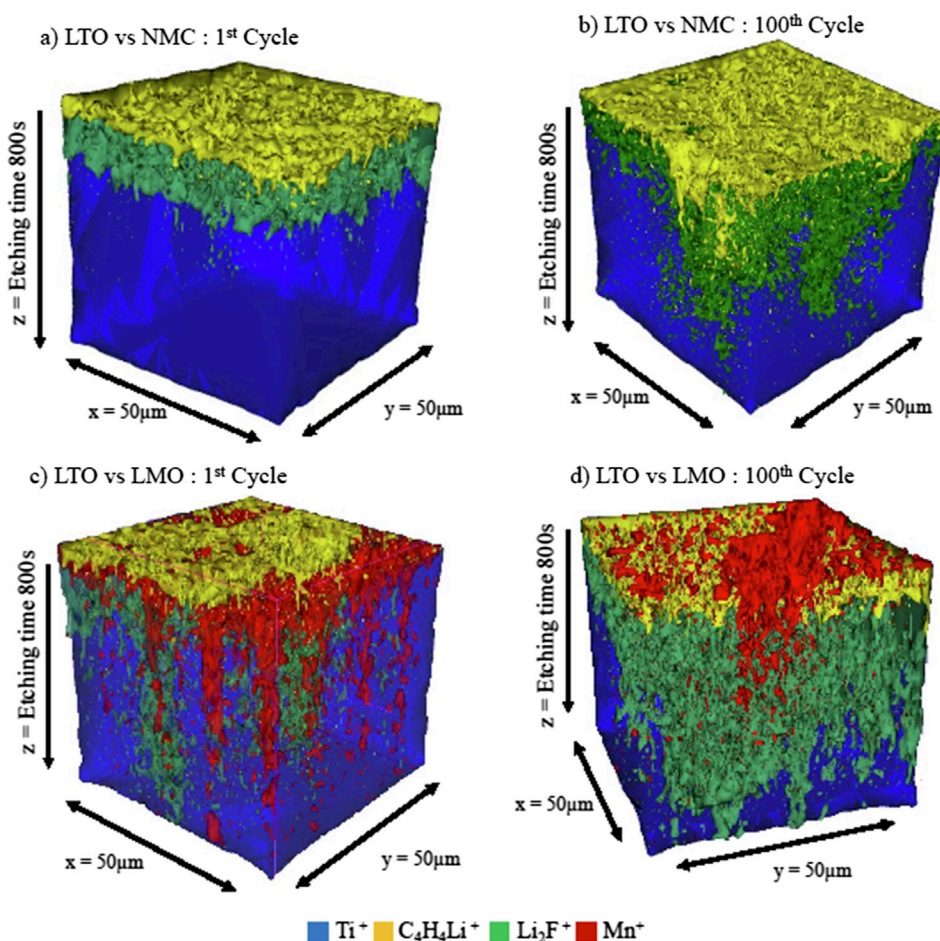


Fig. 5. 3D images reconstruction from ToF-SIMS depth profile experiments showing the spatial distributions of Ti^+ , $\text{C}_4\text{H}_4\text{Li}^+$, Li_2F^+ and Mn^+ secondary ions over $50 \mu\text{m}$ (x axis) by $50 \mu\text{m}$ (y axis) raster size and 800 s etching time (z axis), at the LTO electrodes surfaces at the end of the first and the hundredth cycles versus NMC electrode (a) and (b) and versus LMO electrode (c) and (d).

the inner part of the SEI for both systems: as suggested by Nordh et al. [28], it is the first one to be formed from LiPF_6 salt degradation, but the presence of LiF both at the extreme surface and deeply in the SEI during all the cycling suggests that part of LiF may be formed elsewhere, particularly at the positive electrode surface; LiF related species then diffuse through the electrolyte to be finally deposited on the LTO electrode surface. Moreover, the smaller size of LiF related species compared to organic ones can also play a role in their spatial distribution into the SEI. Consequently, these ToF-SIMS experiments highlight that salt degradation products (mostly LiF) and active materials dissolution species (Mn, Ni and Co) are also produced at the positive electrodes and then migrate to the negative electrodes surface where they are either reduced or simply deposited. These degradation phenomena seem to be accelerated at high voltage (here for LMO electrode) which is in agreement with the results of Madec et al. [29].

In order to complement and confirm the previous ToF-SIMS results, XPS analysis were performed using two different incident photons beams, either Al (1486.6 eV, depth of analysis of 5–10 nm) or Ag (2984.3 eV, depth of analysis of 10–20 nm), so that to obtain chemical information at the top of the electrode surface (with Al source) and deeper into the electrode (with Ag source).

3.2. XPS analysis

Fig. 6 presents C 1s (a), O 1s (b) and F 1s (c) XPS core peaks of cycled LTO negative electrodes in front of LMO electrode at the end of the first cycle obtained with the two sources (XPS spectra of LTO electrodes cycled versus NMC are reported in the supporting

information, Fig. S4). With Al $K\alpha$ radiation (first line), the analysis of C 1s spectra shows the formation of new organic species at the electrode surface at the end of the first cycle. Indeed, in addition to the components characteristics of the pristine electrode (carbon black at 283.9 eV in blue, CH_2 at 286.2 eV, CF_2 at 290.7 eV and CF_3 at 292.1 eV from the PVDF binder in green [11]), the appearance of C 1s components at 286.7 eV, 287.8 eV and 289.2 eV attributed respectively to C–O, C=O and O=C–O/ CO_3^{2-} chemical environments are observed. Similarly, three O 1s components at 531.6 eV (O=C–O or C–O–Li chemical environments), 533.0 eV (O=C or C–O–C) and 534.0 eV (O–P) can also be detected on the LTO electrode surface [21,29] in addition to the LTO component at 530.0 eV (in red). This evidences the covering process of the electrode by a surface layer (SEI) from the deposition of new species, namely oxalates, poly(ethylene oxide) (PEO), EtOCO_2Li and phosphates ((PO_4^{3-}) or $\text{PO}(\text{RO})_3$). On the F 1s spectrum, an intense component at 685.2 eV (light gray) corresponding to LiF and a second less intense component at 686.3 eV (dark gray) corresponding to fluorophosphates ($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$) deposited at the surface of the electrode are observed in addition to the most intense peak at 687.8 eV corresponding to CF_2 of the PVDF (green) [22,30]. All these results confirm the degradation process of the electrolyte LiPF_6 salt and the solvent after the first cycle and the deposition of related species at the surface of the negative electrode. With Ag $L\alpha$ radiation (second line), the SEI components are still visible on the O 1s spectrum but in lower relative intensity than with Al $K\alpha$ radiation, which confirms that organic species are mainly located at the LTO electrode surface. This is accompanied by a decrease of C–C/C–H (from surface contamination and SEI species) component intensity at 285.0 eV on the C 1s spectrum (from 19.1% to

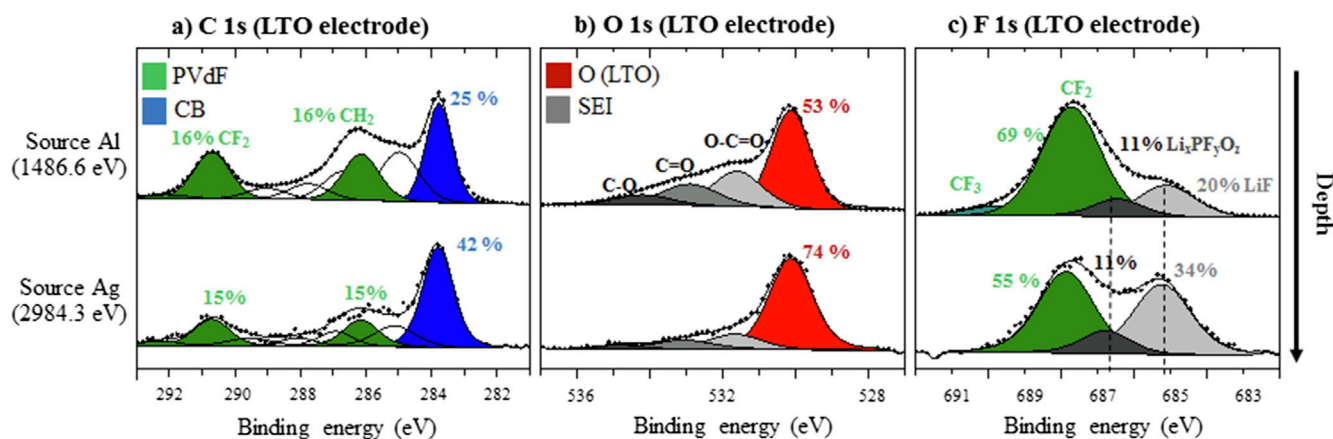


Fig. 6. C 1s (a), O 1s (b) and F 1s (c) XPS spectra of cycled LTO negative electrodes at the end of the first cycle in front of LMO electrode obtained with Al K α radiation ($h\nu = 1486.6$ eV) (first line) and Ag L α radiation ($h\nu = 2984.3$ eV) (second line). The relative percentages of main components are reported in the figure.

12.3%). However, regarding F 1s spectra, LiF is in greater proportion than CF_2 component with Ag source (34% compared to 20% with Al source), which means LiF species are present deeper in the LTO electrode surface layer than the other SEI species, which is consistent with ToF-SIMS depth-profile results.

Note that with Al source, quantification is carried out using Scofield's relative sensitivity factors [31] whereas with Ag source, the choice was made to calculate only the relative percentages (% reported in Fig. 6) which are sufficient to qualitatively compare the evolution of the different components in spectra. Atomic concentrations (at. %) of the different chemical environments identified by XPS with Al source at the surface of the cycled LTO electrodes are reported in Table S1.

At the end of the hundredth cycle (spectra in supporting information, Figs. S3 and S5), similar organic SEI species (C–O, C=O and O=C–O/ CO_2) are detected in C1s and O1s spectra at the LTO electrode surface than after the first cycle with Al source, but in greater quantities which proves the growth of the SEI thickness over cycling. With Ag source, the intensity of these components decreases which proves that organic species are still mainly located on top of the LTO electrode surface after the hundredth cycle like after the first one. Concerning fluorine species, the ratio between CF_2 and LiF peaks is independent of the number of cycles but it is greater when the depth of analysis is deeper. This result proves again that LiF diffuses into the SEI upon cycling, which is in agreement with ToF-SIMS results.

Finally, titanium, carbon, oxygen and fluorine species from LTO electrode active material are detected with Al source during all the cycling which proves that the thickness of the interfacial layer is lower than 10 nm for both systems as the XPS analysis depth is about 5–10 nm. Moreover, considering the 10–20 nm analysis depth of XPS with Ag source, this result allows estimating the ToF-SIMS sputtered depth (Figs. 4 and 5) between 20 nm and 30 nm, as Ti^{+} active material (in blue) is detected in majority at the end of the etching.

4. Conclusions

LTO electrodes cycled facing either LMO or NMC were characterized by ToF-SIMS (surface analysis, depth-profile experiments and 3D images reconstruction) and XPS using 2 different sources (Al and Ag), which gives new insights on the in-depth distribution of SEI species over cycling and proves the consistency of the results obtained with these two techniques.

For both systems, it was found that organic SEI species are located exclusively at the top surface of the electrode whereas inorganic compounds like LiF are present both at the top of the surface layer and more deeply into it since the first cycle; this insertion of LiF within the SEI of the electrode is even more pronounced after 100 cycles. Moreover, Manganese is detected at the LTO electrode surface cycled vs LMO as

well as deeply into the surface layer since the first cycle and its proportion does not seem to evolve with cycling; this proves the dissolution of the manganese at the LMO electrode, its migration through the electrolyte and its deposition and insertion into the SEI formed at LTO electrode during the first cycle. Furthermore, the trace-sensitivity of ToF-SIMS also allows to detect small amounts of Ni, Mn and Co metals at the LTO electrode cycled facing NMC, as well as low amount of titanium at the LMO or NMC electrodes, which confirms the interactions between negative and positive electrodes during cycling.

The presence of manganese compounds and the formation of a thicker layer on the anode facing LMO than facing NMC, especially due to greater quantities of fluorinated species entering deeply in the SEI, can impede the diffusion of lithium and explain the decrease of the retention capacity for the LTO/LMO system. Overall, even if $LiPF_6$ salt may be the first compound to degrade, our ToF-SIMS results highlight for the first time failure mechanisms which seem to be driven by oxidative parasitic reactions at the positive electrode and interactions with the negative one. To go further into this study, other types of salts like for instance $LiClO_4$ could be tested [32].

Finally, this study proves that ToF-SIMS, thanks to its high sensitivity and high in-depth resolution, is well adapted to characterize very thin surface layers commonly found at the electrolyte/electrode interfaces, whose properties greatly influence batteries electrochemical performances. Consequently, ToF-SIMS is a very promising analysis tool in the field of battery science, as a complement to XPS technique.

Acknowledgements

The work was supported by funding from The French National Research Agency via the project ANR-11-EQPX-0027 MARSS and SAFT company.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no competing financial interest.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144266>.

References

- [1] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.* 22 (2010) 587–603.
- [2] K. Wu, J. Yang, Y. Zhang, C. Wang, D. Wang, Investigation on $Li_4Ti_5O_{12}$ batteries developed for hybrid electric vehicle, *J. Appl. Electrochem.* 42 (12) (2012) 989–995.

- [3] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (8) (1997).
- [4] E. Peled, S. Menkin, Review, SEI: past, present and future, *J. Electrochem. Soc.* 164 (7) (2017) A1703–A1719.
- [5] J.B. Goodenough, The Li-Ion rechargeable battery: a perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (4) (2013) 1167–1176.
- [6] Z. Chen, H. Li, L. Wu, X. Lu, X. Zhang, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode: structural design from material to electrode and the construction of energy storage devices, *Chem. Rec.* 17 (2017) 1–32.
- [7] T. Ohzuku, Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells, *J. Electrochem. Soc.* 142 (5) (1995) 1431–1435.
- [8] K. Zaghib, M. Simoneau, M. Armand, M. Gauthier, Electrochemical study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries, *J. Power Sources* 81–82 (1999) 300–305.
- [9] 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 (2) (2009) A103.
- [10] R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, D. Gonbeau, Electrode/electrolyte interface reactivity in high-voltage spinel $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lithium-ion battery, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10999–11008.
- [11] M.-S. Song, R.-H. Kim, S.-W. Baek, K.-S. Lee, K. Park, A. Benayad, Is $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a solid-electrolyte-interphase-free electrode material in li-ion batteries? Reactivity between the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode and electrolyte, *J. Mater. Chem. A* 2 (3) (2014) 631–636.
- [12] J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, H. Martinez, Temperature effects on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode/electrolyte interfaces at the first cycle: A X-ray photoelectron spectroscopy and scanning auger microscopy study, *J. Power Sources* 318 (2016) 291–301.
- [13] J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, H. Martinez, Influence of Vinylene Carbonate additive on the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode/electrolyte interface for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (6) (2013) A1314–A1320.
- [14] K. Wu, J. Yang, Y. Liu, Y. Zhang, C. Wang, J. Xu, F. Ning, D. Wang, Investigation on gas generation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cells at elevated temperature, *J. Power Sources* 237 (2013) 285–290.
- [15] Q. Wang, J. Zhang, W. Liu, X. Xie, B. Xia, Quantitative investigation of the gassing behavior in cylindrical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ batteries, *J. Power Sources* 343 (2017) 564–570.
- [16] L. Chancelier, A. Benayad, T. Gutel, S. Mailley, C.C. Santinia, Characterization of LTO//NMC batteries containing ionic liquid or carbonate electrolytes after cycling and overcharge, *J. Electrochem. Soc.* 162 (6) (2015) A1008–A1013.
- [17] I. Belharouak, G.M. Koenig, K. Amine, Electrochemistry and safety of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and graphite anodes paired with LiMn_2O_4 for hybrid electric vehicle Li-ion battery applications, *J. Power Sources* 196 (23) (2011) 10344–10350.
- [18] T. Joshi, K. Eom, G. Yushin, T.F. Fuller, Effects of dissolved transition metals on the electrochemical performance and SEI growth in lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 161 (12) (2014) A1915–A1921.
- [19] K. Wu, L. Qian, X. Sun, N. Wu, H. Zhao, Y. Zhang, Influence of manganese ions dissolved from LiMn_2O_4 cathode on the degradation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based lithium-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* (2017).
- [20] J. Gilbert, I. Shkrob, D. Abraham, Transition metal dissolution, ion migration, electrocatalytic reduction and capacity loss in lithium-ion full cells, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2) (2017) A389–A399.
- [21] J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, H. Martinez, New insights in the characterization of the electrode/electrolyte interfaces within $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cells, by X-ray Photoelectron Spectroscopy, Scanning Auger Microscopy and Time-of-Flight Secondary Ions Mass Spectrometry, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 15315–15325.
- [22] N. Gauthier, C. Courrèges, L. Goubault, J. Demeaux, C. Tessier, H. Martinez, Influence of the positive electrode on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) electrode/electrolyte interfaces in Li-Ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 165 (13) (2018) A2925–A2934.
- [23] D.R. Vissers, Z. Chen, Y. Shao, M. Engelhard, U. Das, P. Redfern, L.A. Curtiss, B. Pan, J. Liu, K. Amine, Role of manganese deposition on graphite in the capacity fading of lithium ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 14244–14251.
- [24] Lu. Peng, Chen Li, Eric W. Schneider, Stephen J. Harris, Chemistry, impedance, and morphology evolution in solid electrolyte interphase films during formation in lithium ion batteries, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 896–903.
- [25] M.R. Busche, T. Drossel, T. Leichtweiss, D.A. Weber, M. Falk, M. Schneider, M.L. Reich, H. Sommer, P. Adelhelm, J. Janek, Dynamic formation of a solid-liquid electrolyte interphase and its consequences for hybrid-battery concepts, *Nat. Chem.* (2016) 8.
- [26] J.C. Daigle, Y. Asakawa, P. Hovington, K. Zaghib, Schiff base as additive for preventing gas evolution in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based lithium-ion battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (47) (2017 Nov 29) 41371–41377.
- [27] Z. Zhuo, P. Lu, C. Delacourt, R. Qiao, K. Xu, F. Pan, S.J. Harris, W. Yang, Breathing and oscillating growth of Solid-electrolyte-interphase upon electrochemical cycling, *Chem. Commun.* 54 (2018) 814–817.
- [28] T. Nordh, R. Younesi, D. Brandell, K. Edström, Depth profiling the solid electrolyte interphase on lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) using synchrotron-based photoelectron spectroscopy, *J. Power Sources* 294 (2015) 173–179.
- [29] L. Madec, L.D. Ellis, Exploring interactions between electrodes in $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}]\text{O}_2/\text{graphite}$ cells through electrode/electrolyte interfaces analysis, *J. Electrochem. Soc.* 164 (14) (2017) A3718–A3726.
- [30] P. Verma, P. Maire, P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion Batteries, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6332–6341.
- [31] J.H. Scofield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 8 (1976) 129–137.
- [32] J.M. Tarascon, D. Guyomard, New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{carbon}$ Li-ion cells, *Solid State Ionics* 69 (1994) 293–305.

Supporting information

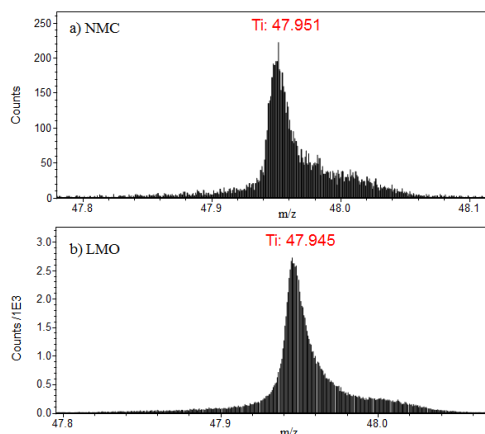


Figure S1. ToF-SIMS positive ion spectra of NMC a) and LMO b) electrodes cycled facing LTO after the first cycle, over 47.8-48.2 m/z range.

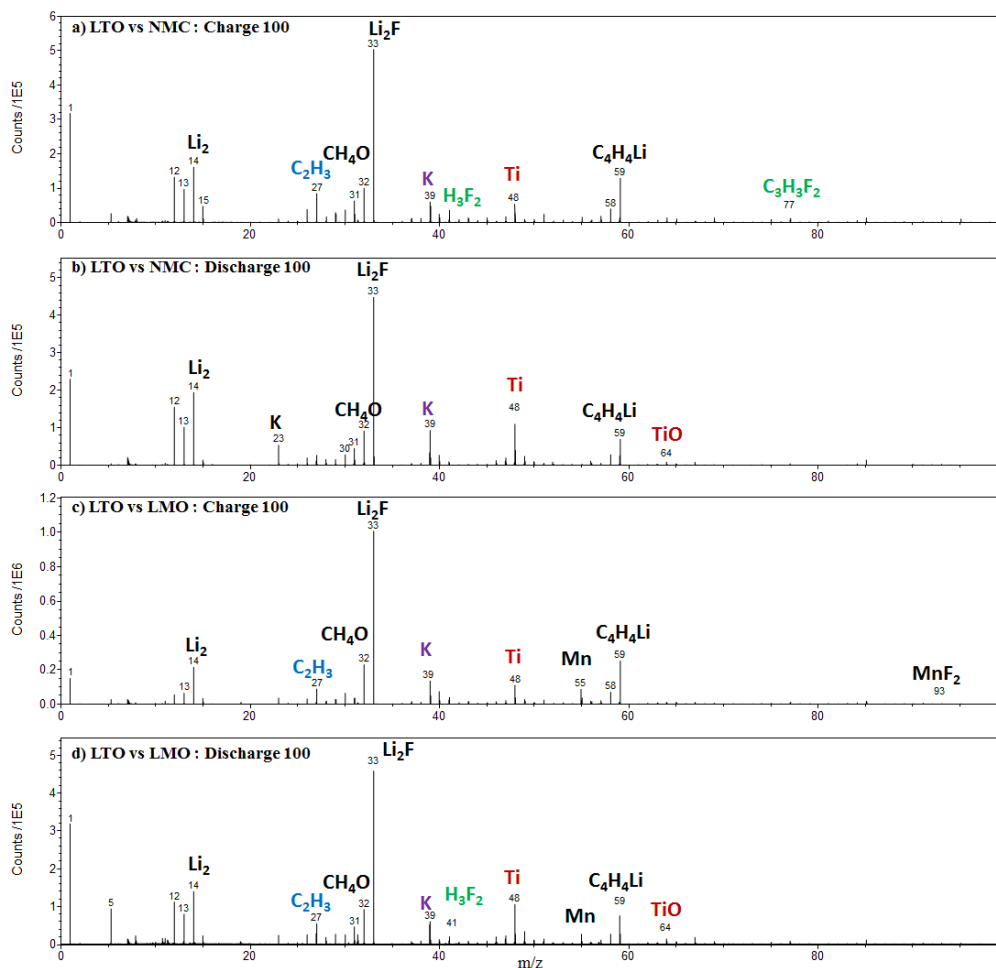


Figure S2. ToF-SIMS positive ion spectra of LTO electrodes cycled facing NMC after the hundredth charge a), after the hundredth discharge b), and cycled facing LMO after the hundredth charge c) and after the hundredth discharge d), over 0-100 m/z range.

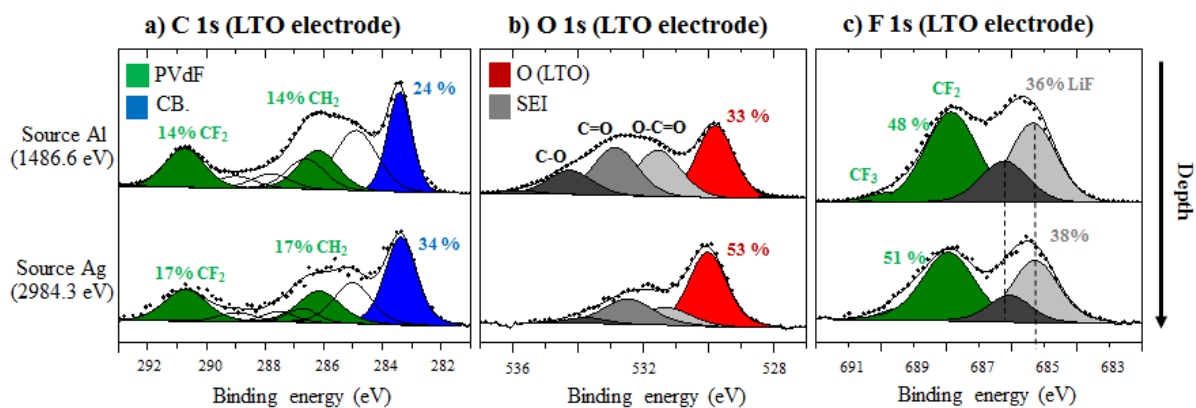


Figure S3. C 1s a), O 1s b) and F 1s c) XPS spectra of cycled LTO negative electrodes at the end of the hundredth discharge in front of LMO electrode obtained with Al K α radiation ($h\nu = 1486.6$ eV) (first line) and Ag L α radiation ($h\nu = 2984.3$ eV) (second line).

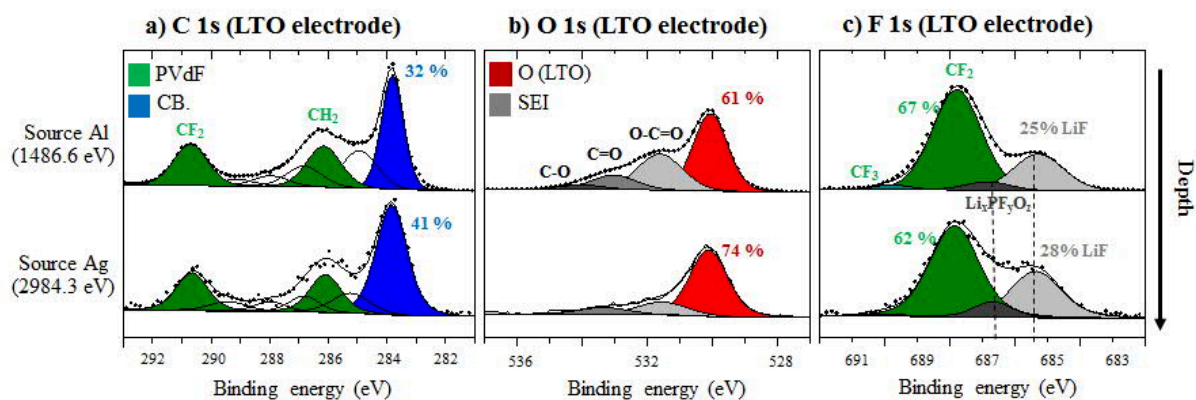


Figure S4. C 1s a), O 1s b) and F 1s c) XPS spectra of cycled LTO negative electrodes at the end of the first discharge in front of NMC electrode obtained with Al K α radiation ($h\nu = 1486.6$ eV) (first line) and Ag L α radiation ($h\nu = 2984.3$ eV) (second line).

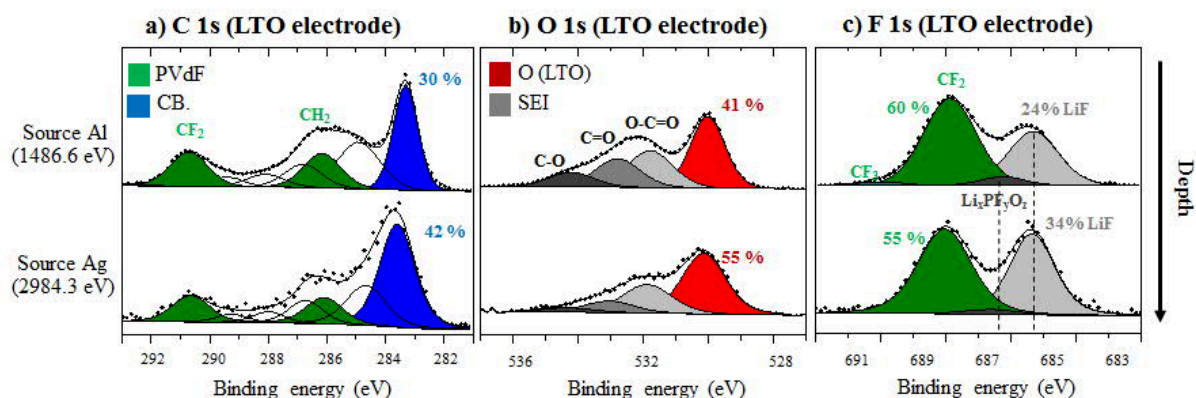


Figure S5. C 1s a), O 1s b) and F 1s c) XPS spectra of the cycled LTO negative electrodes at the end of the hundredth discharge in front of NMC electrode obtained with a monochromatized Al K α radiation ($h\nu = 1486.6$ eV) (first line) and Ag L α radiation ($h\nu = 2984.3$ eV) (second line). (in color)

Orbital	1 st discharge (vs NMC)		1 st discharge (vs LMO)		100 th discharge (vs NMC)		100 th discharge (vs LMO)		Assignments
	BE	at. %	BE	at. %	BE	at. %	BE	at. %	
Li 1s	54.9	3.3	55.0	3.7	54.4	3.0	54.5	2.4	Li (LTO) Lithiated species
	56.2	6.5	56.7	7.2	55.8	7.7	56.4	13.1	
		9.8		10.9		10.7		15.5	
P 2p	133.8	1.7	133.9	1.7	133.7	1.0	133.9	1.7	Phosphates Fluorophosphates LiPF ₆
	135.1	0.9	135.0	0.7	134.7	1.2	135.1	1.5	
	138.2	0.2	137.1	0.2	136.8	0.2	136.9	0.3	
		2.5		2.5		2.4		3.5	
C 1s	283.8	13.6	283.8	9.7	283.3	13.0	283.3	8.1	CB C-C / C-H CH ₂ C-O C=O O=C=O / CO ₃ ²⁻ CF ₂ (PVdF) CF ₃ (PVdF)
	284.9	7.0	285.0	7.5	285.0	10.7	285.0	7.7	
	286.2	7.5	286.1	6.6	286.2	6.1	286.2	4.8	
	286.8	3.8	286.7	4.0	286.9	3.3	286.7	3.7	
	288.0	2.0	287.8	2.4	288.1	1.9	287.8	2.5	
	289.2	1.2	289.0	1.7	289.5	2.4	289.1	1.4	
	290.7	7.5	290.7	6.5	290.8	6.1	290.7	4.8	
	293.1	0.4	292.1	0.5	293.0	0.2	292.8	0.3	
		43.0		38.8		43.5		33.2	
Ti 2p					456.7	0.5	456.6	0.5	Ti ³⁺ Ti ⁴⁺
	458.8	4.1	458.8	4.4	458.4	3.3	458.4	2.5	
		4.1		4.4		3.8		3.0	
O 1s			528.3	0.3	528.1	0.2	527.8	0.2	Li ₂ O O ²⁻ (LTO) CO ₃ / C-O-Li O=C / C-O-C O-P
	530.2	9.6	530.1	10.1	529.8	8.5	529.8	5.8	
	531.7	5.7	531.7	4.7	531.5	5.4	531.5	4.5	
	533.0	2.1	533.1	3.1	532.6	3.7	532.9	4.6	
	533.9	0.9	534.2	1.3	533.9	1.5	534.3	2.4	
		18.3		19.2		19.4		17.5	
Mn 2p			641.6	0.6			641.6	0.9	Mn species
F 1s	685.3	5.6	685.1	4.7	685.0	4.9	685.4	9.2	LiF/ MnF ₂ Fluorophosphates CF ₂ (PVdF) CF ₃ (PVdF)
	686.9	0.9	686.4	1.9	686.3	1.5	686.2	4.7	
	687.8	14.5	687.7	15.3	687.8	13.2	687.8	11.6	
	689.1	1.3	690.0	1.2	689.9	0.6	689.7	1.0	
		22.3		23.6		20.2		26.5	

Table S1. Binding energies (BE) in eV and atomic percentages (at.%) of the different chemical environments identified by XPS at the surface of cycled LTO electrodes after the first discharge and the hundredth discharge for LTO/NMC and LTO/LMO cells (only P 2p_{3/2}, Ti 2p_{3/2} and maxima Mn 2p_{3/2} envelopes binding energies are specified).

3.1.1.3.2 Conclusions

L'analyse des spectres de masse et de profils en profondeur a confirmé le dépôt d'une couche plus épaisse mais de même nature chimique sur l'anode (électrode LTO) cyclée face au LMO que face au NMC. De plus, la reconstitution d'images 3D d'espèces chimiques (à partir de profils en profondeur réalisés par décapage ToF-SIMS avec des ions Ar^+) a permis de visualiser la répartition spatiale des espèces chimiques de la SEI dans son épaisseur et de mettre en évidence que le dépôt organique de la SEI est situé en extrême surface tandis que les espèces fluorées, produites prioritairement et très probablement à la positive, migrent à travers l'électrolyte d'une électrode à l'autre et pénètrent dans l'épaisseur de la SEI à la surface de l'électrode de LTO. Ce travail, complémentaire à celui effectué par XPS avec les sources Al et Ag (permettant également de sonder la surface à différentes profondeurs), a donc fourni de nouvelles informations sur le SEI. De plus, la sensibilité et la résolution spatiale en profondeur (~ 1 nm) élevées du ToF-SIMS ont permis de détecter des espèces provenant des métaux de transition, comme le manganèse et le titane, dans la SEI.

Nota bene : Pour plus de précision quant à l'épaisseur réelle creusée par ToF-SIMS, il faudrait équiper l'appareil d'un profilomètre ou transférer et analyser l'échantillon décapé par AFM.

3.1.2 Le Système LTO vs LFP

Par ailleurs, le LTO a été cyclé face à un troisième type d'électrode positive, le LFP. Bien que celui-ci présente une densité d'énergie moindre par rapport aux systèmes LTO//NMC et LTO//LMO, du fait d'un fonctionnement à un potentiel plus bas (à 3,45 V vs Li^+/Li), sa cyclabilité et sa stabilité thermique présentent un intérêt pour des applications privilégiant la durée de vie ou la sécurité par exemple (cf. Chapitre 1).

3.1.2.1 Cyclage galvanostatique

Le cyclage du système LTO//LFP est effectué entre 1,6 V et 2,6 V au premier cycle puis entre 1,6 V et 2,4 V aux cycles suivants soit plus de 0,5 V en-dessous des systèmes LTO//NMC et LTO//LMO qui cyclent jusqu'à 3,0 V et 3,2 V (conditions choisies pour nos études sauf spécification contraire). La figure 3-8 présente les courbes de cyclage galvanostatique obtenues au 1^{er} et au 100^{ème} cycles en systèmes complets. La capacité chargée au premier cycle atteint la valeur théorique de 178 mAh/g mais dès la décharge, c'est-à-dire la délithiation du LTO, une perte de capacité de 26 mAh/g est observée. La capacité diminue encore régulièrement tout au long du cyclage pour atteindre une valeur de 112 mAh/g, au 100^{ème} cycle (avec une faible efficacité coulombique proche de 97%). La perte de capacité au premier cycle, cycle de formation, à 60°C est caractéristique de la formation d'une SEI que nous allons chercher à caractériser par la suite. En revanche, aucune explication n'est pour le moment donnée à la perte continue de capacité durant le cyclage à C/2.

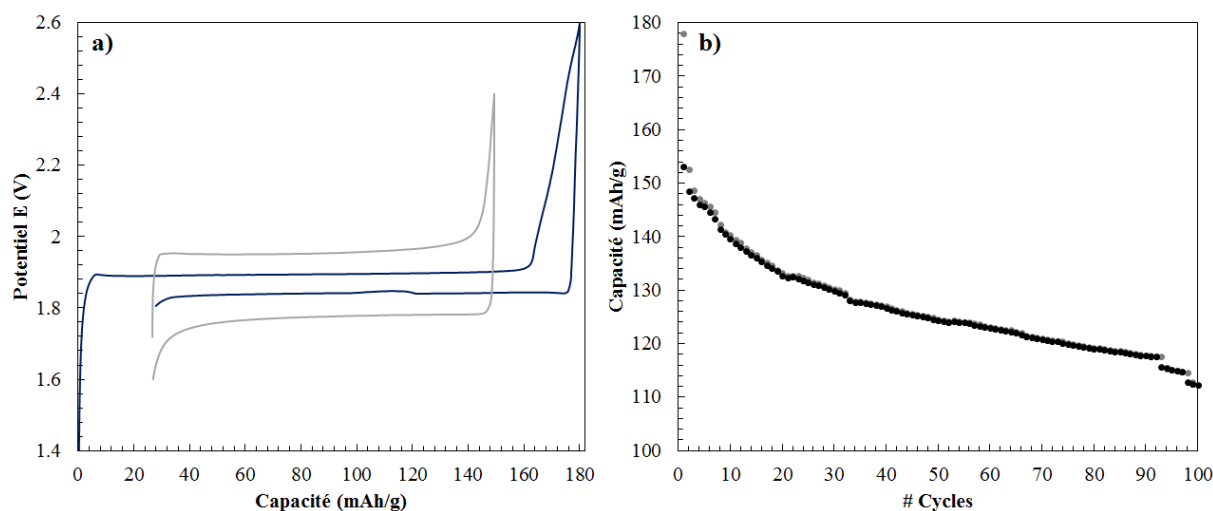


Figure 3-8 : Cyclage galvanostatique (a), cycle de formation (bleu foncé) et 100^{ième} cycle (gris) et évolution de la capacité au cours du cyclage (b)

Lors du cycle final à C/10 (fig. 3-8) suivant le cyclage prolongé en boutons complets classiques, une petite partie de la capacité (6 mAh/g) est récupérée sans revenir à la capacité après le premier cycle 158 mAh/g, comme observé pour les autres systèmes. Enfin, le système polarise beaucoup plus que les précédents : 65 mV à C/10 et 200 mV à C/2 probablement dû au fait d'un calandrage imparfait et des propriétés intrinsèques du LFP (comme sa faible conductivité malgré le *coating* de carbone).

3.1.2.2 Analyses de surface des électrodes du système LTO vs LFP

3.1.2.2.1 Les électrodes LTO

La figure 3-9 représente les pics XPS Ti 2p de l'électrode de référence non cyclée ; des électrodes LTO cyclées face au LFP à 60°C en fin de 1^{ère} lithiation (1^{ère} charge), et en fin de 1^{ère} délithiation (1^{ère} décharge) et à 40°C en fin de 100^{ième} lithiation, et en fin de 100^{ième} délithiation en boutons complets.

A la fin des charges (lithiations du LTO), la composante attribuable aux ions Ti^{3+} apparaît. La réduction d'une partie des ions Ti^{4+} en Ti^{3+} confirme l'insertion des ions Li^+ au sein du LTO. Les rapports d'intensité $Ti^{4+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ égaux à 0,5 sont proches de la valeur théorique (0,6) après lithiation totale. En fin de délithiation, le processus d'oxydo-réduction apparaît réversible au premier cycle, puisque le spectre Ti 2p est semblable à celui de l'électrode de départ, caractéristique des ions Ti^{4+} seuls. En revanche après 100 cycles, une partie de la réversibilité du processus semble avoir été perdue : en effet, il est possible d'observer, sur le spectre, une composante à plus basse énergie de liaison caractéristique du Ti^{3+} . Cette perte de réversibilité, similaire à celle observée sur les électrodes LTO cyclées face aux NMC et LMO, peut être expliquée par la consommation de lithiums liés à la formation de la SEI (pouvant isoler certaines particules de matériau actif LTO et empêchant leur fonctionnement) et/ou par un vieillissement du matériau (comme par exemple un changement de phase de celui-ci en surface) [6].

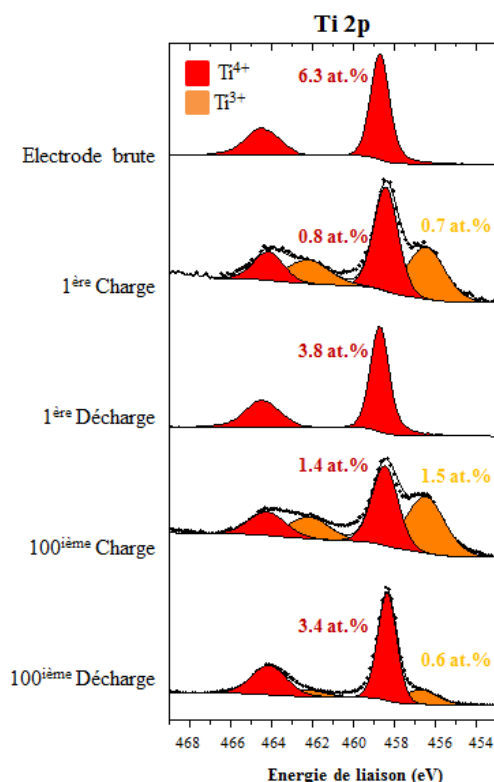


Figure 3-9 : Pics de cœur Ti 2p de (a) l'électrode LTO de référence non cyclée ; des électrodes LTO cyclées face au NMC en piles complètes en fin de 1^{ère} lithiation, fin de 1^{ère} délithiation, fin de 100^{ième} lithiation et fin de 100^{ième} délithiation

La figure 3-10 présente les spectres XPS O 1s (a), C 1s (b) et F 1s (c) caractéristiques de la SEI des électrodes de LTO brutes et cyclées face au LFP en boutons complets, en fin de charge (lithiation) et décharge (délithiation), au premier et au centième cycles. L'intensité des composantes caractéristiques de l'oxygène du matériau actif LTO (530,0 eV), du noir de carbone et du PVdF diminuent dans des proportions similaires, au cours de la première charge (lithiation du LTO) par rapport à l'électrode non cyclée. De plus, les intensités des composantes à plus hautes énergies de liaison sur les spectres d'oxygène et de carbone, caractéristiques d'environnements $\text{Li-O-C=O/CO}_3^{2-}$, O=C et O-C/O-P et des composantes à plus basses énergies de liaison sur les spectres de fluor caractéristiques de LiF augmentent et/ou apparaissent au cours de la 1^{ère} charge indiquant la formation à la surface de l'électrode de produits tels que des oxalates, des oxydes de polyéthylène, des carboxyles et du LiF . A la fin du premier cycle, l'intensité des composantes caractéristiques de l'électrode de départ (pic de l'oxygène du LTO, pic du noir de carbone et pics du PVdF) augmentent à nouveau sans pour autant retrouver leurs valeurs initiales avant cyclage, de telle manière que la SEI semble se dissoudre partiellement lors de la délithiation après s'être formée lors de la lithiation comme sur les électrodes de LTO cyclées face au NMC et au LMO. En fin de 100^{ième} décharge en boutons complets, l'intensité des composantes caractéristiques du LTO, du noir de carbone et du PVdF sont supérieures à la fin de première décharge, ce qui indique que l'épaisseur de la SEI formée sur les particules de LTO n'augmente pas entre le premier et le centième cycle en boutons complets mais a tendance à diminuer. De même, le phénomène de

dissolution entre la charge et la décharge est encore observé au 100^{ième} cycle mais atténué par rapport au 1^{er} cycle ce qui caractérise une stabilisation de la SEI à long cyclage. Ceci peut s'expliquer par un possible réarrangement et à un vieillissement de la SEI après 100 cycles.

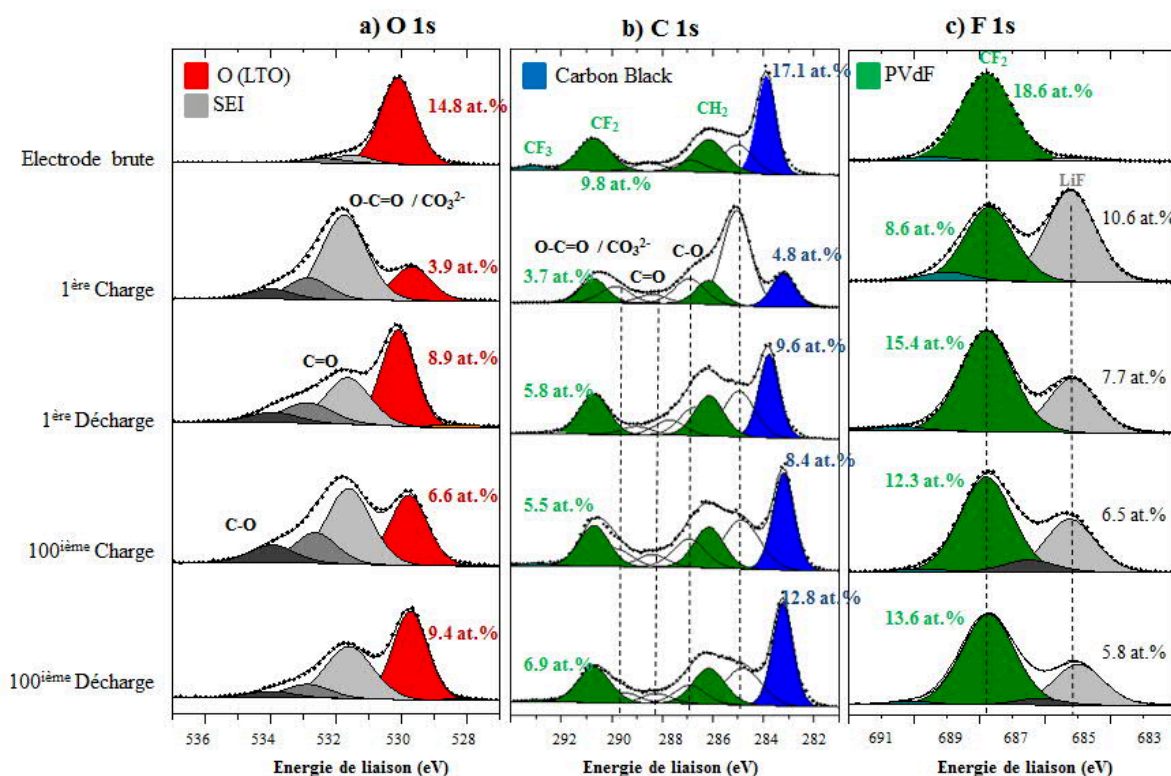


Figure 3-10 : Pics de cœur C 1s de (a) l'électrode LTO de référence non cyclée ; des électrodes LTO cyclées face au LFP en piles complètes en (b) fin de 1ère lithiation, (c) fin de 1ère délithiation, (d) fin de 100ième lithiation et (e) fin de 100ième délithiation ; pic de cœur O 1s de (f) l'électrode LTO de référence non cyclée ; des électrodes LTO cyclées en (g) fin de 1ère lithiation, (h) fin de 1ère délithiation, (i) fin de 100ième lithiation et (j) fin de 100ième délithiation ; pics de cœur F 1s de (k) l'électrode LTO de référence non cyclée ; des électrodes LTO cyclées en (l) fin de 1ère lithiation, (m) fin de 1ère délithiation, (n) fin de 100ième lithiation et (o) fin de 100ième délithiation

L'histogramme figure 3-11 met en évidence le recouvrement du LTO cyclé face au LFP via la formation d'une SEI (de composition très similaire à celle formée sur le LTO cyclé face au NMC et au LMO) au cours des charges et la dissolution partielle de celle-ci au cours des décharges. En revanche, nous pouvons constater que le plus faible recouvrement du LTO cyclé face au LFP par rapport aux cathodes à plus hauts potentiels (NMC et LMO) n'explique pas les médiocres performances électrochimiques obtenues. De plus, la quantité de fluoro-phosphates détectée s'avère être encore plus faible qu'à la surface du LTO cyclé face au NMC, ce qui confirmerait l'influence du potentiel discutée plus haut.

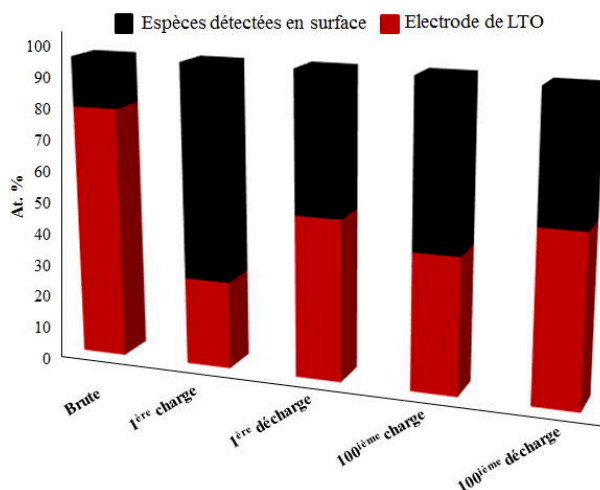


Figure 3-11 : Analyse quantitative sous forme d'historgramme via addition des différents pourcentages atomiques (at.%) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface des électrodes LTO brutes et cyclées en piles complètes face au LFP jusqu'en fin de première et centième lithiation, de première et centième délithiation, avec un électrolyte EC/EMC-1M LiPF6

Les électrodes de LTO cyclées face au LFP ont ensuite été analysées par ToF-SIMS dans des conditions identiques à celles utilisées pour l'acquisition des données à la surface des électrodes de LTO cyclées face au NMC et au LMO. Aucune différence sur les spectres de masse obtenus à la surface des électrodes de LTO cyclées face au LFP n'apparaît clairement comparée aux spectres de masse obtenus à la surface du LTO cyclé face au NMC. Seule la détection du fer, issu du LFP, diffère et est en parfait accord avec les autres résultats ToF-SIMS et l'existence d'un phénomène de « cross-talking » (conversation croisée) entre les deux électrodes. Cependant, la quantité est minime et ne semble pas être significativement plus importante que les quantités de manganèse, de nickel et de cobalt détectés à la surface du LTO cyclé face au NMC. A partir des profils de concentration de Fe^+ , Ti^+ , Li_2F^+ et $\text{C}_4\text{H}_4\text{Li}^+$, il a été possible de reconstituer une image 3D présentée figure 3-12.

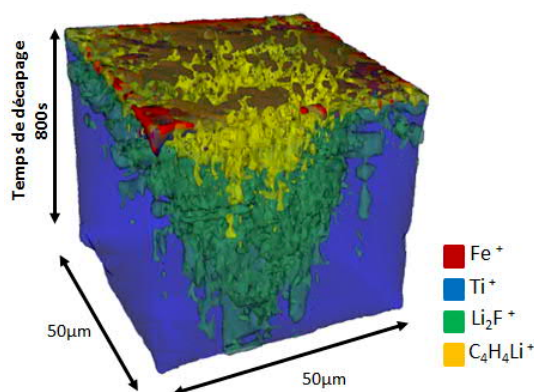


Figure 3-12 : Reconstruction 3D à partir d'un *depth-profile* réalisé par ToF-SIMS (ions Ar^+) en polarité positive représentant la répartition spatiale en profondeur des espèces Ti^+ , $\text{C}_4\text{H}_4\text{Li}^+$, Li_3F_2^+ et Mn^+ à la surface de l'électrode LTO cyclée face au LFP

Comme déjà observé pour les autres systèmes, les espèces fluorées pénètrent dans l'électrode tandis que les espèces organiques, sont déposées exclusivement en surface. En revanche, le fer contrairement

au manganèse sur le LTO cyclé face au LMO, ne pénètre pas dans l'électrode probablement du fait de sa présence en beaucoup plus faible quantité (le fer n'est détecté ni par XPS ni par Auger à la surface du LTO).

Nota bene : Afin de s'assurer de la fiabilité des *depth-profiles* et des reconstructions 3D présentés dans ce paragraphe et dans tout le manuscrit malgré des analyses effectuées sur des surfaces d'électrodes rugueuses et des dépôts inhomogènes et poreux, différentes zones (sur chaque échantillon) ont été découpées. Ainsi, la reproductibilité des mesures a été vérifiée et les images sélectionnées sont bien représentatives de la distribution globale en profondeur des différentes espèces de la SEI.

L'analyse de surface des électrodes de LTO n'expliquant pas ici les mauvaises performances du système LTO vs LFP, nous avons analysé, dans un second temps, la surface des électrodes de LFP.

3.1.2.2.2 Les électrodes LFP

La figure 3-13 représente les pics XPS Fe 2p (a) et de valences (b) de l'électrode de référence LFP non cyclée ; des électrodes LFP cyclées à 60°C en fin de 1^{ère} délithiation (1^{ère} charge), et en fin de 1^{ère} lithiation (1^{ère} décharge) et à température ambiante en fin de 100^{ième} délithiation, et en fin de 100^{ième} lithiation en boutons complets. Du fait du couplage spin-orbite, le spectre du fer comporte deux pics Fe 2p_{3/2} et Fe 2p_{1/2} dont le rapport des aires est égal à 1/2 mais il présente également des pics satellites (pics secondaires de photoionisation) qui compliquent considérablement la déconvolution des spectres de l'élément. En fin de 1^{ère} délithiation (1^{ère} charge du système), il est difficile d'observer une nouvelle composante dont une partie devrait passer d'un degré d'oxydation +II à +III ; en revanche un élargissement du pic principal et une augmentation d'intensité des pics satellites peuvent être attribués à une oxydation du matériau. Après 100 cycles, l'évolution des spectres est plus nette : en fin de délithiation, deux pics caractéristiques du Fe +II à 709,9 eV et 723,4 eV, peu intenses, et du Fe +III à 712,0 eV et 725,5 eV, sont observables. En fin de 100^{ième} lithiation, les deux pics sont toujours visibles mais les intensités sont plus proches, ce qui est caractéristique d'une augmentation de la proportion de Fer +II et donc d'une réduction du Fer +III. Il est donc difficile de mettre en évidence la réversibilité du processus électrochimique en observant seulement le spectre du Fer 2p. Nous nous sommes alors intéressés aux spectres de valences des électrodes de LFP (figure 3-13b). En effet, à très faible énergie de liaison, autour de 3 eV, un petit pic est caractéristique du Fe +III (Fe 3d) dans le LFP et son comportement au cours du cyclage peut apporter une information supplémentaire quant à la réversibilité du processus redox. Lors des délithiations (charges) du LFP, le pic perd en intensité ce qui est caractéristique d'une réduction partielle du matériau actif.

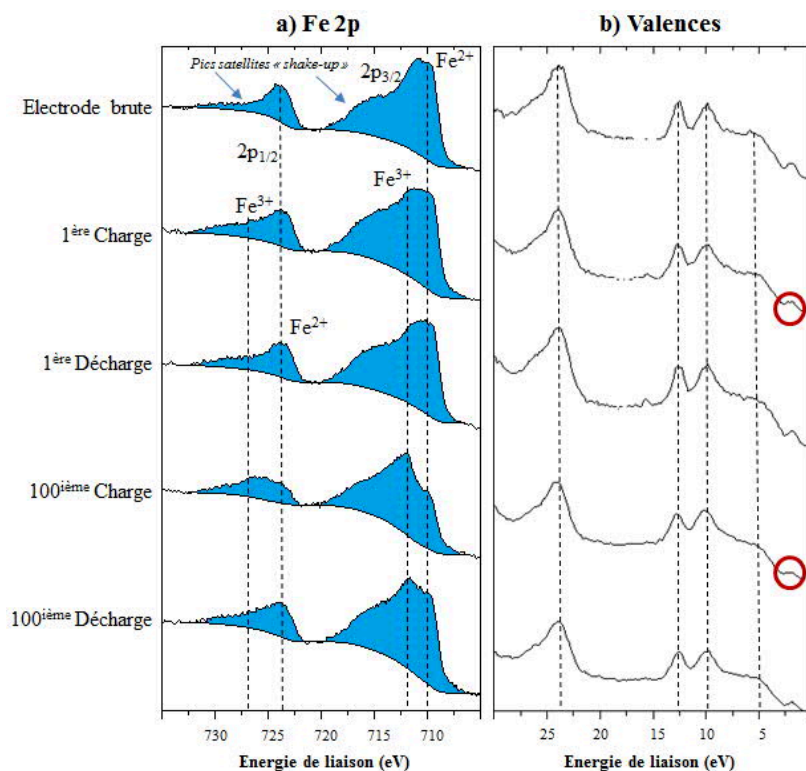


Figure 3-13 : Pics de cœur Fe 2p de (a) et de valences (b) de l'électrode LFP de référence non cyclée ; des électrodes LFP cyclées en piles complètes en fin de 1^{ère} délithiation, fin de 1^{ère} lithiation, fin de 100^{ième} délithiation et fin de 100^{ième} lithiation

La figure 3-14 présente les spectres XPS O 1s, P 2p, C 1s et F 1s caractéristiques des électrodes de LFP brutes et cyclées en boutons complets, en fin de charge (délithiation) et décharge (lithiation), au 1^{er} et au 100^{ième} cycle. Les intensités des composantes caractéristiques de l'oxygène du LFP (531,5 eV), de l'additif carboné et du PVdF (et donc de l'électrode de référence non cyclée) diminuent très peu tout au long du cyclage, par rapport à l'électrode non cyclée. Seul le noir de carbone semble être peu à peu recouvert au cours du cyclage. Aucune couche de surface d'épaisseur significative ne semble pour autant se former à la surface du LFP après cent cycles. Au 100^{ième} cycle, l'intensité du pic de l'oxygène du LFP augmente car de faibles quantités de (alkyl)carbonates peuvent se former pendant le cyclage et apparaître dans la même gamme d'énergie de liaison. En ce qui concerne la très faible augmentation de la quantité de PVdF, celle-ci peut s'expliquer par une petite hétérogénéité de l'enduction de l'électrode de LFP.

L'importante perte de capacité en cyclage des systèmes LTO vs LFP est difficilement explicable du point de vue de l'analyse de surface par XPS : pas d'augmentation de l'épaisseur de la SEI ni de variation de sa composition chimique significative par rapport aux autres systèmes et a priori pas de problème de réversibilité du processus redox bien que plus difficile à mettre en évidence. Nous avons ensuite vérifié la réversibilité de ce dernier par DRX pour les électrodes LFP via des mesures Rietveld des électrodes réduites en poudres (sans prise en compte des structures Al et Graphite minoritaires). Le processus s'avère réversible mais le système ne travaille pas sur 90% de la capacité du LFP comme désiré mais seulement sur 50%. C'est donc la nature de nos électrodes de LFP (faible conductivité,

porosité élevée 38% pour ce type d'électrode) qui perturbent le cyclage. Ce résultat était pressenti après le constat d'une polarisation et d'une impédance du système anormalement élevées par rapport aux autres systèmes.

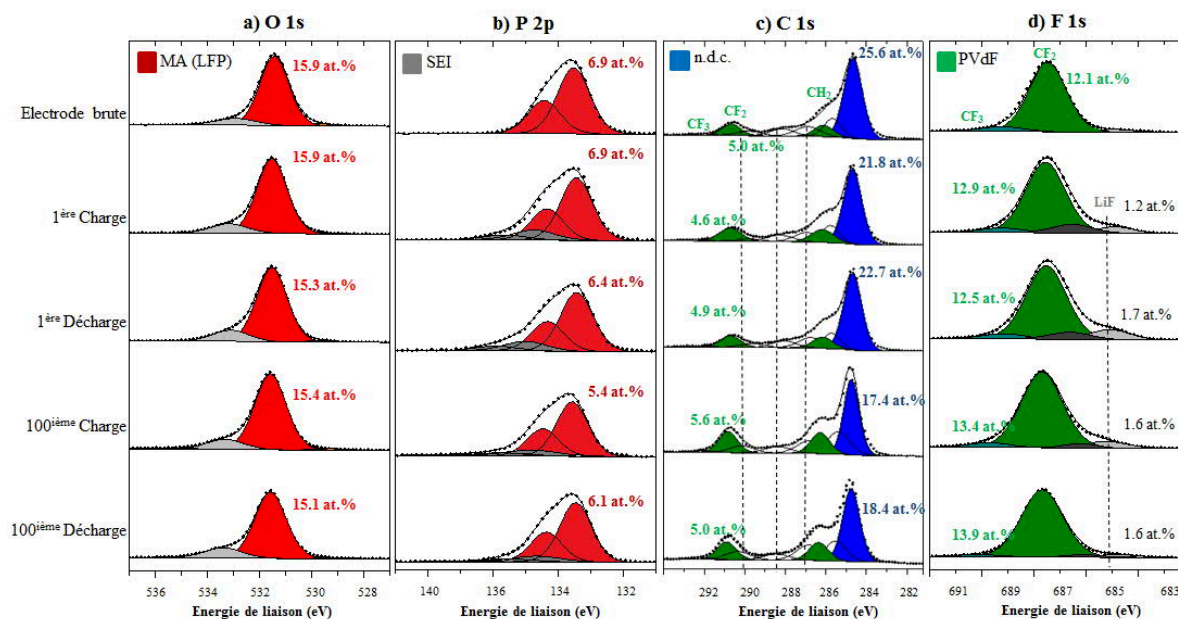


Figure 3-14 : Pics de cœur O 1s (a), pics de cœur P 2p (b), pics de cœur C 1s (c) et pics de cœur F 1s (d) de l'électrode LFP de référence non cyclée et des électrodes LFP cyclées en piles complètes en fin de 1^{ère} délithiation, fin de 1^{ère} lithiation, fin de 100^{ième} délithiation et fin de 100^{ième} lithiation

Un travail plus approfondi sur la formulation des enductions de LFP que nous avons simplifiées initialement afin de travailler avec des électrodes similaires en termes de composition a donc été nécessaire. Ainsi, différentes formulations ont été testées : ajout de noir de carbone, substitution de celui-ci par du graphite (afin d'abaisser la porosité de l'électrode), variation de la quantité de PVdF et utilisation de différents outils de mélange (défloculeuse, planétaire). En raison de l'obtention de porosités toujours trop élevées pour ce type d'enduction « manuelle » (> 40%) et de performances électrochimiques toujours médiocres, des électrodes industrielles de LFP (avec une porosité de 32% dont la composition ne peut être détaillée ici) ont été cyclées face au LTO. Ce qui a permis de vérifier de façon définitive que nos enductions « manuelles » étaient responsables du mauvais comportement des systèmes en cyclage et que celui-ci n'était pas dû à des interactions entre électrodes ou à la formation de couches de surface isolantes ou trop épaisses, etc.

Ainsi, la figure 3-15 présente les courbes d'évolution des capacités en charge et décharge obtenues pour les 100 cycles en systèmes complets : LTO vs LFP « manuel » (gris et noir), LTO vs LFP « industriel » (vert foncé et vert clair). La capacité du système LTO vs LFP industriel (148 mAh/g) se rapproche très fortement de celle du système LTO vs NMC (146 mAh/g) excepté les 30 premiers cycles au cours desquels une remontée capacitive peut être observée, caractéristique d'une faible mouillabilité

de l'électrode de LFP. L'analyse de surface qui a suivi nous a fourni, sans surprise, les mêmes résultats que précédemment en accord donc avec la faible perte de capacité au cours du cyclage.

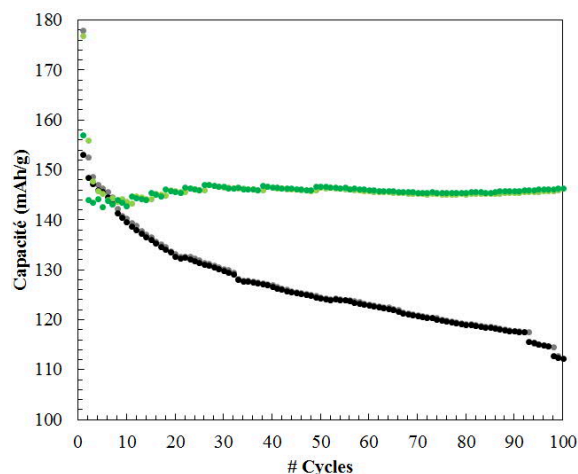


Figure 3-15 : Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle pour les systèmes complets LTO vs LFP (gris et noir), LTO vs LFP industriel (vert clair et vert foncé)

Nota bene : Des électrodes de LTO ont également été formulées avec du graphite plutôt que du noir de carbone afin d'abaisser la porosité assez élevée de 44% à 39% mais une plus faible rétention de capacité en cyclage de ces électrodes comparé à celles constituées de noir de carbone a été observée à cause de la formation d'une SEI plus épaisse. Finalement, nous avons choisi de ne pas poursuivre le travail sur ce type de formulation.

3.1.2.3 Conclusions

La SEI formée à la surface des électrodes de LTO cyclées versus LFP est similaire en termes de composition à celle formée sur les électrodes de LTO cyclées face au LMO et au NMC. Elle est toutefois plus fine.

Le dépôt de surface formé sur les électrodes de LFP étant extrêmement fin, la SEI déposée à la surface des électrodes de LTO ne peut pas provenir que de la migration d'espèces de dégradation de l'électrolyte formées à la positive : ceci suggère de nouveau une réelle réactivité de l'électrolyte et notamment de la réduction des solvants vis à vis de l'électrode de LTO.

Les électrodes de LFP étant compliquées à formuler et fonctionnant à un potentiel relativement faible, le NMC et le LMO seront, dans les prochains chapitres, les matériaux privilégiés pour être associés au LTO. D'autre part, afin d'éviter toute interaction entre électrodes via la migration des espèces de surface et d'évaluer l'importance du phénomène de « *cross talking* », nous avons, dans un second temps, compartimenté les électrodes.

3.2 Compartimentation des électrodes

Le cyclage des piles boutons est toujours rigoureusement le même pour toutes les cellules (boutons complets « classiques », bi-boutons et boutons symétriques) : après 1h d'imprégnation à température ambiante, les boutons sont branchés et laissés 2 h en OCV à 60°C avant d'effectuer un premier cycle de formation à C/10 (la capacité théorique considérée s'élève à 180 mAh/g de matériau actif de LTO). A la suite de ce premier cycle, le cyclage prolongé (100 cycles) est effectué à C/2 avant de réaliser un dernier cycle à C/10 à 40°C. Les essais en bi-boutons et en boutons symétriques ont été réalisés dans les mêmes conditions que les boutons complets classiques et les électrodes analysées de la même manière. Pour chaque étape du cyclage, 4 boutons et/ou bi-boutons ont été réalisés afin d'obtenir au moins trois résultats identiques et ainsi s'assurer de la reproductibilité des résultats

3.2.1 Les bi-boutons

Les bi-boutons dont le montage est détaillé dans le chapitre 2 de ce manuscrit ont déjà fait l'objet d'une étude [7] afin de mettre en évidence des interactions entre électrodes et notamment la migration d'espèces formées à la positive (de type spinelle $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) sur l'électrode négative de graphite. Au cours de notre étude, nous avons cherché à mettre en évidence de façon plus systématique les interactions entre électrodes de LTO avec les trois principales familles de cathode (LFP, NMC et LMO). Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'utilisation des bi-boutons pour chacun des différents système (LTO vs LFP, NMC et LMO) et dans un esprit de synthèse, il a été choisi de ne présenter que les résultats du système le plus performant : LTO vs NMC.

3.2.1.1 Cyclage galvanostatique LTO vs NMC

Le cyclage du système LTO//NMC est effectué entre 1,9 V et 3,0 V. La figure 3-16 présente les courbes de cyclage galvanostatique pour les 100 premiers cycles en systèmes complets classiques (gauche) et bi-boutons (droite). Le cyclage en boutons complets déjà décrit lors de la comparaison des performances des systèmes LTO vs NMC et LTO vs LMO (1^{ère} publication) n'est pas redétaillé mais est bien représenté afin que la comparaison avec le bi-boutons soit plus aisée. Le cycle de formation obtenu en bi-boutons à régime de cyclage considéré comme lent pour ce type d'électrodes est très similaire à celui obtenu en bouton complet avec une perte de capacité supplémentaire de près de 5 mAh/g. La perte de capacité aux premiers cycles, (cycle de formation,) à 60°C est caractéristique de la formation d'une SEI à la surface des électrodes. L'ajout de 2 électrodes de lithium sur lesquelles des SEI épaisses vont se former dans le cas des bi-boutons peut expliquer cette perte de capacité supplémentaire. De plus, lors du cyclage à plus haut régime (C/2), le système polarise davantage en bi-boutons 40 mV contre 20 mV et ne semble cycliser que sur une partie de sa capacité. A noter qu'aucune dérive du potentiel n'est observée. Après le cyclage prolongé à C/2 (100 cycles), un cycle à C/10 est effectué (3-16a, 3-16b) : il permet de restituer une partie de la capacité dans le cas du système complet

mais pas du bi-bouton qui après restitution de 20 mAh/g environ polarise pour ne plus cycliser. La polarisation importante est alors responsable de coupure en charge et en décharge prématurée.

Nota bene : A la fin du cyclage, le cycle nommé « résiduel » consiste à décharger complètement l'accumulateur à bas régime (C/10) dans le cas où les forts régimes imposés auparavant (C/2) ne permettent pas à tout le Li de quitter le LTO hôte.

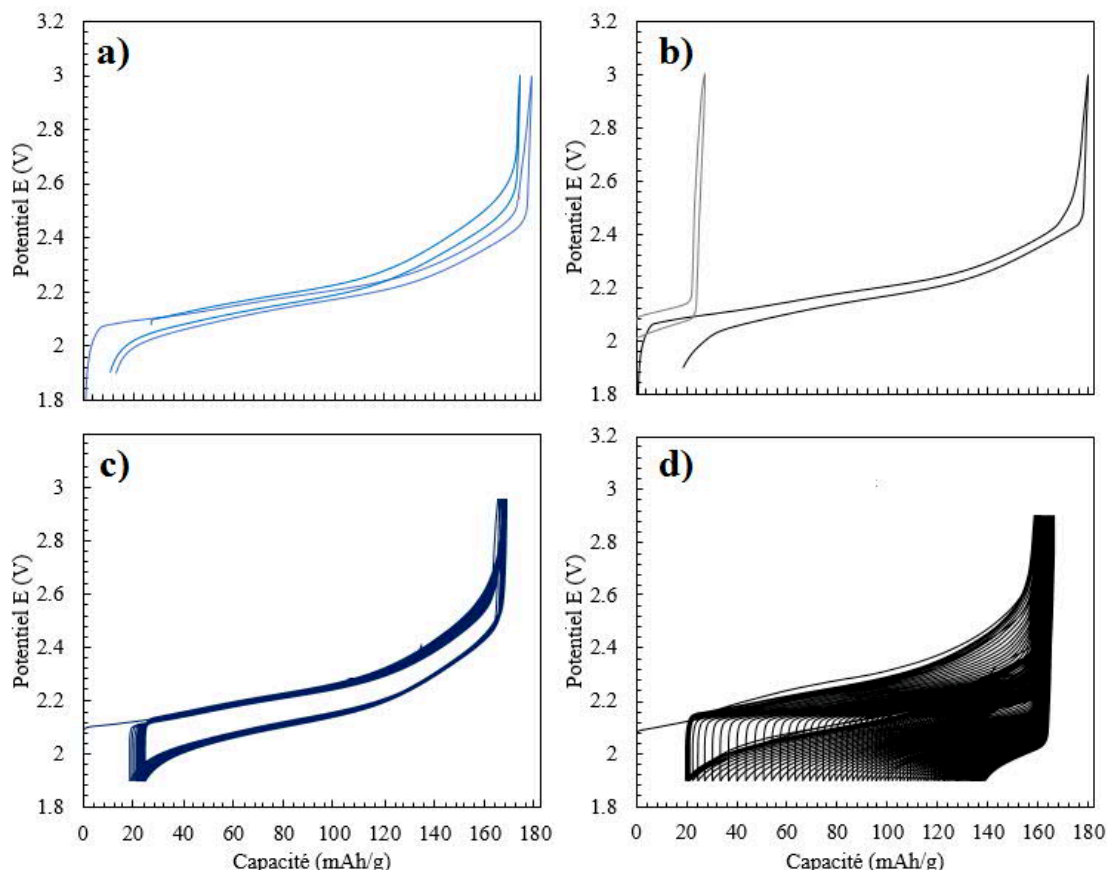


Figure 3-16 : Cyclages galvanostatiques des boutons complets (à droite) et des bi-boutons (à gauche), cycles de formation (bleu et noir) à 60°C et C/10 et cycle de fin (bleus clairs et gris) à 40°C et C/10 (a) et (b), cyclages (bleus foncés et noirs) à 40°C et C/12 (c) et (d)

La figure 3-17 qui représente l'évolution des capacités en charge et décharge obtenues au cours de ce cyclage montre qu'au deuxième cycle aussi une perte de capacité de 10 mAh/g supplémentaire est observée en bi-boutons probablement du fait de la réactivité importante du lithium avec l'électrolyte et d'une modification de la SEI à la surface du lithium du fait d'un changement de régime. La SEI formée sur le lithium étant plus épaisse que celles formées sur le LTO [8, 9, 10], est plus sensible aux variations de courant. Sur une dizaine de cycles, la capacité est stable pour les deux types de système avant que celle-ci ne s'écroule dans le cas des bi-boutons tandis qu'elle reste stable pour les boutons complets avec une efficacité coulombique supérieure à 99,9%. La perte anormale de capacité peut s'expliquer de nouveau par l'utilisation de deux électrodes de lithium dont les couches de surface formées sans additif sont instables (non passivantes) et très réactives vis-à-vis des solvants et du sel de l'électrolyte.

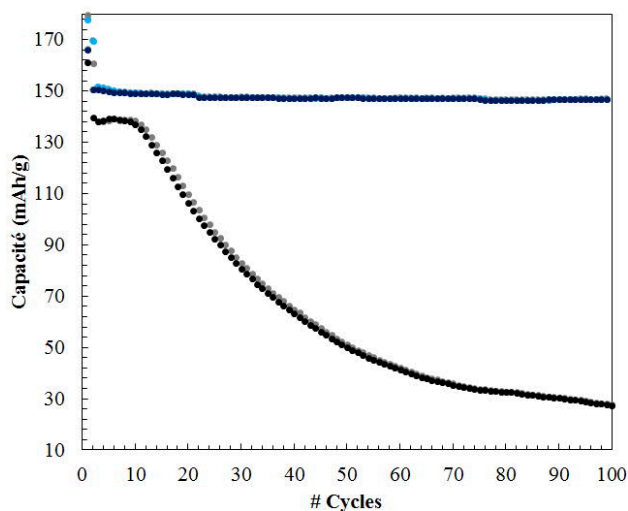


Figure 3-17 : Evolution des capacités en fonction du nombre de cycles pour les boutons complets en charge (bleu clair) et décharge (bleu foncé) ; et pour les bi-boutons en charge (gris) et décharge (noir)

Après une formation à 60°C et une dizaine de cycles à C/2 à 40°C, l'épaisseur de la SEI à la surface des électrodes de lithium croit et ses propriétés électrochimiques évoluent probablement du fait de l'abaissement de la température (effectif avec un retardement dans les boutons d'environ 10 cycles) pour se réarranger, se compacter et ainsi devenir plus résistive, plus impédante et bloquante.

3.2.1.2 Analyses de surface des électrodes

Après cyclage en bi-boutons, les électrodes de LTO et de NMC ont été analysées. De nombreuses électrodes de lithium (extraites des bi-boutons cyclés) ont été analysées avant et après cyclage mais aucun résultat ne sera présenté du fait d'un manque de répétabilité des mesures lié à la haute réactivité intrinsèque du lithium vis-à-vis de son environnement chimique et donc à un état de surface très variable avant cyclage.

3.2.1.2.1 Les électrodes LTO

La figure 3-18 présente les spectres XPS O 1s (a), C 1s (b) et F 1s (c) des électrodes de LTO brutes et cyclées en bi-boutons, en fin de charge (lithiation) et de décharge (délithiation), au 1^{ier} et au 100^{ième} cycle. L'intensité des composantes caractéristiques de l'oxygène de l'électrode de LTO diminuent au cours de la première charge (lithiation du LTO) par rapport à l'électrode non cyclée. De plus, des composantes caractéristiques des mêmes espèces issues de la dégradation de l'électrolyte à la surface des LTO cyclés face au NMC en boutons complets (tels que des carbonates d'alkyle et/ou de lithium, des oxalates, des oxydes de polyéthylène, des carboxyles et des phosphates) augmentent et apparaissent au cours de la 1^{ère} lithiation dans des proportions similaires à celles observées en boutons complets (figure 6 article 1) indiquant la formation d'une SEI à la surface de l'électrode. A la fin du premier cycle, le phénomène de dissolution partielle de la couche de surface est de nouveau constaté. En revanche, au cours du 100^{ième} cycle, les composantes caractéristiques des espèces de la SEI sur les spectres O 1s, C 1s

et F 1s augmentent bien d'avantage en bi-boutons qu'en boutons complets sans diminuer partiellement au cours de la délithiation du LTO. Ainsi, en bi-boutons, la SEI après 100 cycles est beaucoup plus épaisse et notamment du fait d'un important excès d'espèces carbonatées (Li_2CO_3) issues de la dégradation des solvants (EC et EMC) de l'électrolyte et semble plus stable et plus compacte qu'en boutons complets.

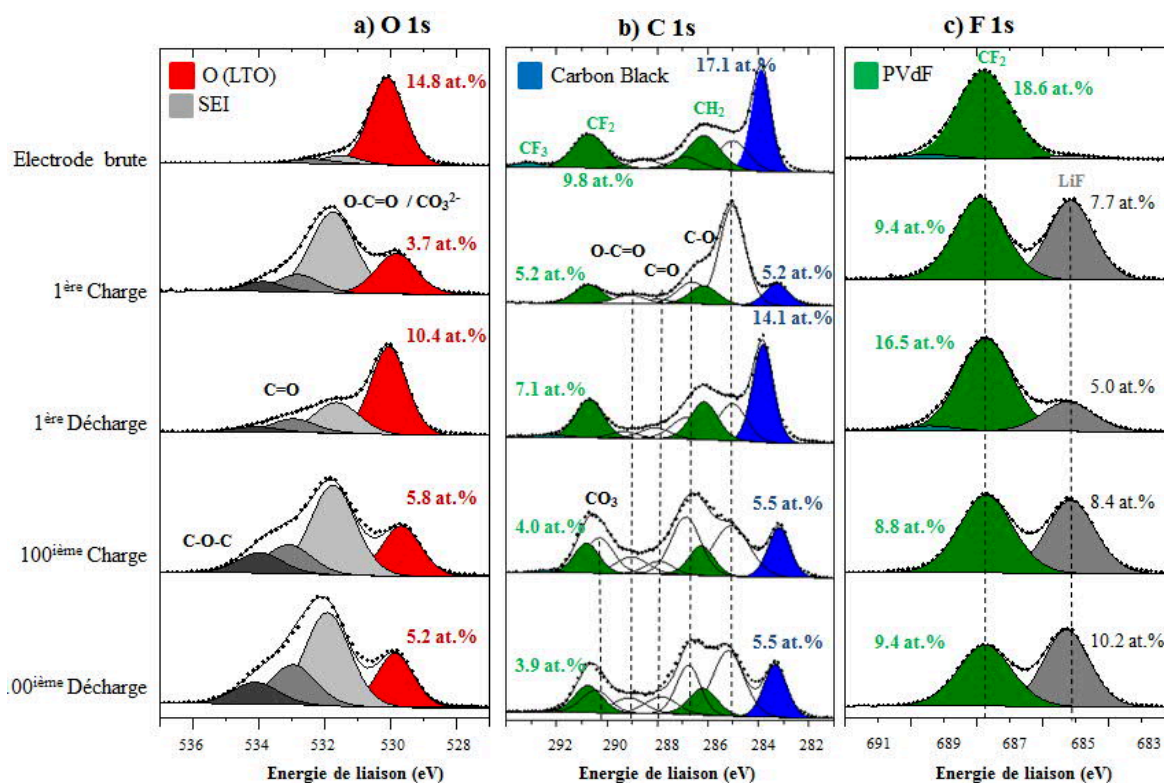


Figure 3-18 : Pics de cœur O 1s (a), pics de cœur C 1s (b) et pics de cœur F 1s (c) l'électrode LTO de référence non cyclée et des électrodes LTO cyclées en bi-boutons face au NMC en fin de 1^{ère} délithiation, fin de 1^{ère} lithiation, fin de 100^{ième} délithiation et fin de 100^{ième} lithiation

Le spectre F 1s obtenu à la surface de l'électrode de LTO cyclée en bi-boutons ne laisse pas apparaître de pic à 686,5 eV caractéristique de la présence de fluoro-phosphates. La compartimentation des électrodes en bi-boutons semble donc empêcher le dépôt de fluoro-phosphates observés autour de 686,5 eV (gris foncé) sur le LTO cyclé en boutons complets. Ce qui serait en parfait accord avec l'hypothèse formulée lors de la comparaison des systèmes LTO vs LMO et LTO vs NMC quant à la formation des fluoro-phosphates à la surface des cathodes.

L'histogramme, figure 3-19 ci-dessous, résume la différence de recouvrement après le centième cycle entre les systèmes complets (bleus) et les bi-boutons (noirs) :

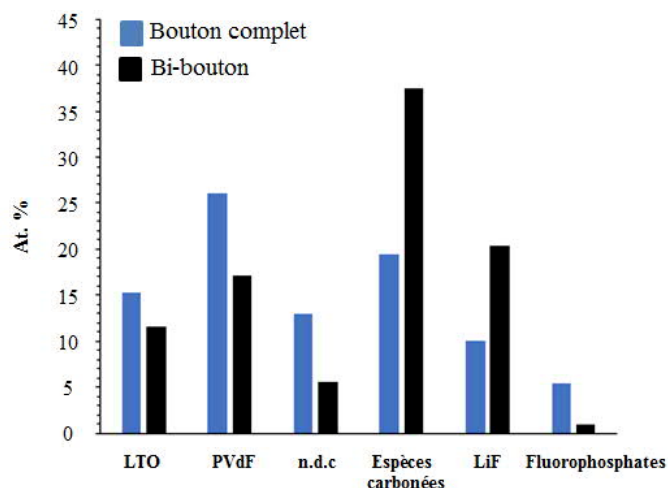


Figure 3-19 : Analyse quantitative sous forme d'histogramme via addition des différents pourcentages atomiques (at.%) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface des électrodes LTO cyclées piles complètes (bleues) et en bi-boutons (noirs) face au NMC en fin de centième délithiation, avec un électrolyte EC/EMC-1M LiPF₆

3.2.1.2.2 Les électrodes NMC

La figure 3-20 présente les spectres XPS C 1s, O 1s et F 1s caractéristiques de la SEI des électrodes de NMC brutes et cyclées en configuration bi-bouton, en fins de charge (délithiation) et décharge (lithiation), au premier et au centième cycle. Au premier cycle, les spectres obtenus sont très similaires à ceux des électrodes en éléments complets (pas d'espèces supplémentaires). Après 100 cycles, les intensités des composantes caractéristiques de l'additif carboné, de l'oxygène du NMC et du PVdF diminuent fortement. Les éléments de transition caractéristiques du NMC (Ni, Mn et Co) ne sont même plus détectés. La quasi-totalité des composantes caractéristiques d'espèces de la SEI augmentent clairement après cyclage en bi-boutons. La SEI formée à la surface du NMC en bi-boutons, à l'instar du LTO, est plus épaisse que celle formée au cours du cyclage de l'électrode de NMC en boutons complet et plus compacte (plus de carbonates) mais pas plus passivante (la capacité chute continuellement au cours du cyclage).

Nota bene : L'absence de re-dissolution de la SEI au cours de la 100^{ième} décharge en bi-boutons peut aussi s'expliquer par la saturation de l'électrolyte en espèces issues de la dégradation de l'électrolyte. De même, la quantité supérieure de fluoro-phosphates détectée à la surface du NMC cyclé en bi-boutons peut provenir du fait que ceux-ci ne se dissolvent que très peu dans un électrolyte saturé par les produits de dégradation de l'électrolyte.

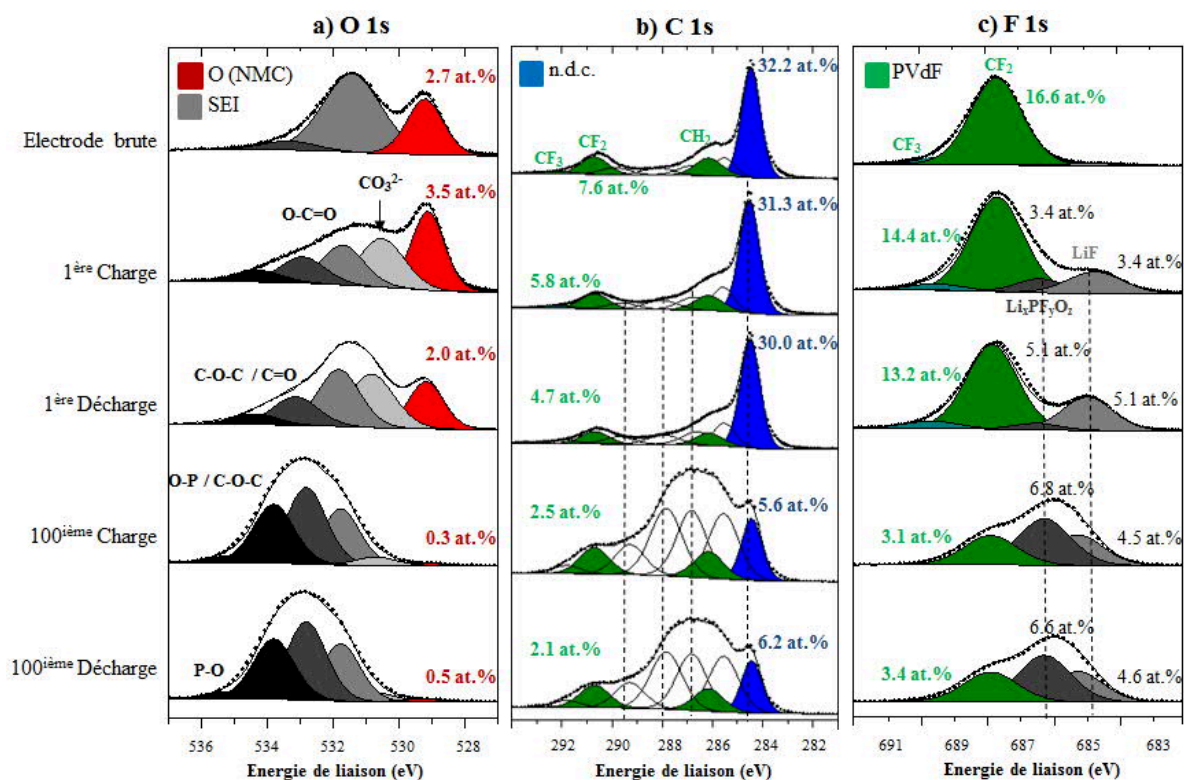


Figure 3-20 : Analyse XPS pics de cœur C 1s de (a) l'électrode NMC de référence non cyclée ; des électrodes NMC cyclées en bi-boutons en (b) fin de 1^{ère} délithiation, (c) fin de 1^{ère} lithiation, (d) fin de 100^{ième} délithiation et (e) fin de 100^{ième} lithiation ; pic de cœur O 1s de (f) l'électrode NMC de référence non cyclée ; des électrodes NMC cyclées en (f) fin de 1^{ère} délithiation, (h) fin de 1^{ère} lithiation, (i) fin de 100^{ième} délithiation et (j) fin de 100^{ième} lithiation ; pics de cœur F 1s de (k) l'électrode NMC de référence non cyclée ; des électrodes NMC cyclées en (l) fin de 1^{ère} délithiation, (m) fin de 1^{ère} lithiation, (n) fin de 100^{ième} délithiation et (o) fin de 100^{ième} lithiation

L'histogramme, figure 3-21, résume la différence de recouvrement des électrodes NMC après le centième cycle en systèmes complets et en bi-boutons :

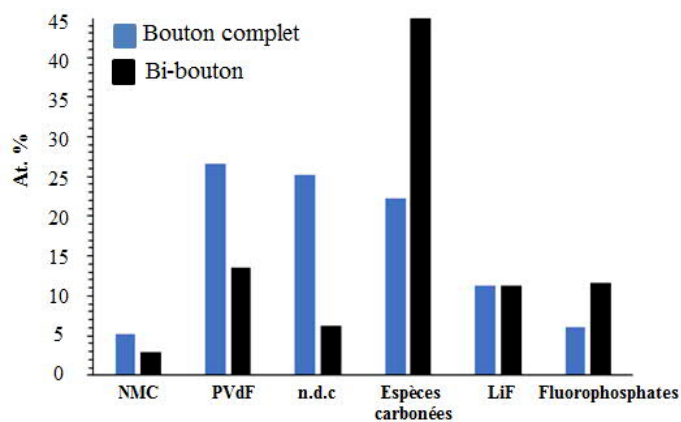


Figure 3-21 : Analyse quantitative sous forme d'histogramme via addition des différents pourcentages atomiques (at.%) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface des électrodes NMC cyclées piles complètes (bleues) et en bi-boutons (noirs) en fin de centième cycle, avec un électrolyte EC/EMC-1M LiPF₆

3.2.1.3 Conclusions

L'augmentation d'épaisseur de la SEI sur les électrodes de LTO et de NMC cyclées en bi-boutons par rapport aux électrodes cyclées en boutons complets provient d'une migration d'espèces compactes (carbonates, LiF) produites à la contre-électrode de lithium, très réactive vis-à-vis de l'électrolyte et explique les pertes de performances électrochimiques observées. La comparaison entre les boutons complets « classiques » et les bi-boutons après 100 cycles est une nouvelle démonstration qu'il existe bien des interactions entre les électrodes via des migrations d'espèces, non seulement des positives vers les négatives mais aussi des négatives (ici, le lithium) vers les positives, comme récemment suggéré par Bjorklund et al. [5]. Ce résultat est en parfait accord avec le fait que le LTO est recouvert pas une couche de surface plus épaisse en demi-pile (LTO vs Li) qu'en pile complète (LTO vs LMO) [8, 11].

Compte tenu des résultats médiocres en configuration bi-boutons, il a fallu suivre un autre mode opératoire, dans lequel les électrodes sont toujours compartimentées afin d'éviter les interactions entre les électrodes tout en s'affranchissant des effets néfastes d'une électrode de lithium, trop réactive pour notre étude. Pour ce faire, nous avons travaillé en boutons symétriques.

3.2.2 Les cellules symétriques

Cette nouvelle étape a consisté à effectuer un premier cycle de formation (à 60°C) en systèmes complets classiques pour les quatre types de batteries étudiées (LTO vs LFP, NMC, LMO et Li) pour en prélever les électrodes de LTO afin de les monter ensuite dans des boutons LTO//LTO et de les faire cycliser dans les mêmes conditions qu'en systèmes complets.

3.2.2.1 Cyclages galvanostatiques

3.2.2.1.1 Pré-lithiation de l'électrodes négatives $Li_4Ti_5O_{12}$

Les accumulateurs lithium-ion symétriques et en particulier les cellules LTO//LTO sont de plus en plus souvent utilisés en cyclage pour isoler et caractériser les performances de l'interface d'une électrode avec électrolyte [12, 13, 14]. Une cellule symétrique est assemblée en utilisant deux électrodes de nature chimique identique, une à l'état déchargé ($Li_4Ti_5O_{12}$, oxydé) et l'autre à l'état pré-chargé ($Li_7Ti_5O_{12}$, réduit). Le cyclage des boutons est toujours rigoureusement le même pour tous les boutons : après 2h d'imprégnation à température ambiante, les boutons sont branchés et laissés de nouveau 2h30 en OCV à 60°C avant d'effectuer une première charge pour une partie des boutons et un premier cycle de formation à C/10 pour l'autre partie des boutons (la capacité théorique considérée s'élève à 175 mAh/g).

Nota bene : La cellule symétrique de référence est constituée d'une électrode n'ayant jamais cyclé et d'une électrode de LTO simplement lithié face au lithium en demi-pile afin d'éviter le plus possible

toute contribution de l'électrode fortement réductrice de lithium. De plus, les séparateurs utilisés sont des séparateurs neufs.

La capacité spécifique des électrodes pré-chargées (réduites) en demi-piles $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$ et en piles complètes face au NMC, LMO et LFP est reportée dans le tableau 3-3. La capacité nominale de l'électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ étant de 175 mAh.g^{-1} , ces résultats montrent qu'aux régimes de charge imposés, compte tenu la capacité irréversible, une lithiation de plus de 90% de l'électrode est atteinte tout en formant une SEI à la surface des électrodes.

Tableau 3-3 : Récapitulatif des capacités obtenues au cours du premier cycle des piles de LTO cyclées versus Li, LFP, NMC et LMO

	vs Li	vs LFP	vs NMC	vs LMO
Capacité Chargée (mAh/g)	179	176	178	177
Capacité Déchargée (mAh/g)	X	164	166	162
Capacité Irréversible (mAh/g)	X	12	12	15
Efficacité Coulombique (%)	X	93	93	92

3.2.2.1.2 Cyclage des cellules symétriques $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

A la suite de cette première charge et de ce premier cycle, les boutons sont démontés et les électrodes et les séparateurs sont extraits de ceux-ci afin de les introduire de nouveaux dans des boutons, les électrodes chargées étant mis en regard des électrodes déchargées. Le cyclage prolongé (100 cycles) qui suit, est alors effectué entre 0,5 V et -0,5 V à C/2 comme pour les boutons complets avant de réaliser un dernier cycle résiduel à C/10 à 40°C. Le profil type de charge/décharge est représenté figure 3-22 pour le 100^{ième} cycle.

Les données concernant le cyclage des cellules symétriques sont présentées figure 3-23 : l'évolution des capacités en charge et décharge obtenues pour les 100 premiers cycles en systèmes symétriques ainsi que les spectres d'impédance électrochimique réalisés au potentiel à l'abandon (OCV) à la fin du 100^{ième} cycle de charge/décharge à 25°C sont ainsi affichés. Après cyclage, la capacité du système LTO vs LTO de référence avec un premier cycle effectué face au lithium est supérieur à la valeur des capacités des boutons symétriques dont le premier cycle est effectué face à une cathode (LFP, NMC, LMO). Ceci suggère une influence certaine des interactions entre électrodes positive et négative dès le premier cycle à température élevée (60°C). D'autre part, les valeurs des capacités des boutons symétriques sont semblables à celles des boutons complets « classiques ». De plus, l'impédance du système symétrique LTO//LTO augmente avec la diminution de la capacité, ce qui peut être expliqué par la formation d'une SEI plus épaisse et plus impédante.

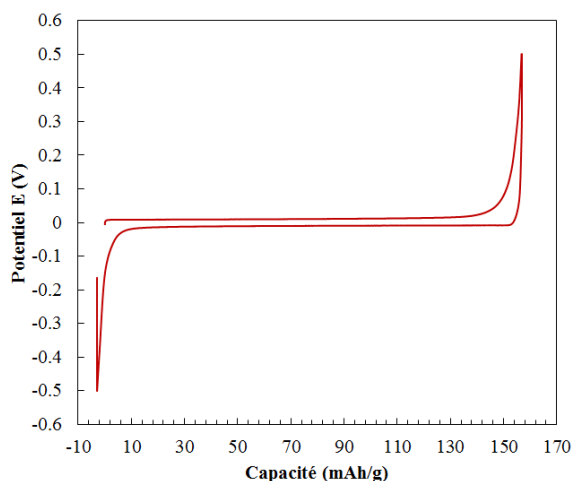


Figure 3-22 : Exemple de cyclage galvanostatique en cellule symétrique à 40 °C LTO vs LTO à régime C/10

L'évolution des capacités des systèmes symétriques n'est pas semblable à celles des systèmes complets pour les électrodes cyclées au premier cycle face au LFP et au NMC. En effet, une remontée capacitive est d'abord observée avant d'atteindre comme en systèmes classiques, une capacité stable après 100 cycles à 40°C. Pour ces deux séries, lors de l'ouverture des boutons complets pour le montage des symétriques, le temps d'exposition à l'atmosphère de la boîte à gants et donc à un séchage des électrodes a été sensiblement plus long ce qui a entraîné comme observé pour le cyclage du système LTO vs LFPI (cf partie 2.1.3), un retard dans l'imprégnation des électrodes. Ayant observé ce phénomène, des précautions ont donc été prises par la suite pour le montage des autres types de cellules symétriques et notamment des LTO//LTO avec un premier cycle effectué face au LMO, qui présentent une évolution de capacités semblable aux boutons complets avec la même instabilité (probablement du fait de la présence de manganèse déposé dès le premier cycle à la surface de l'électrode de LTO).

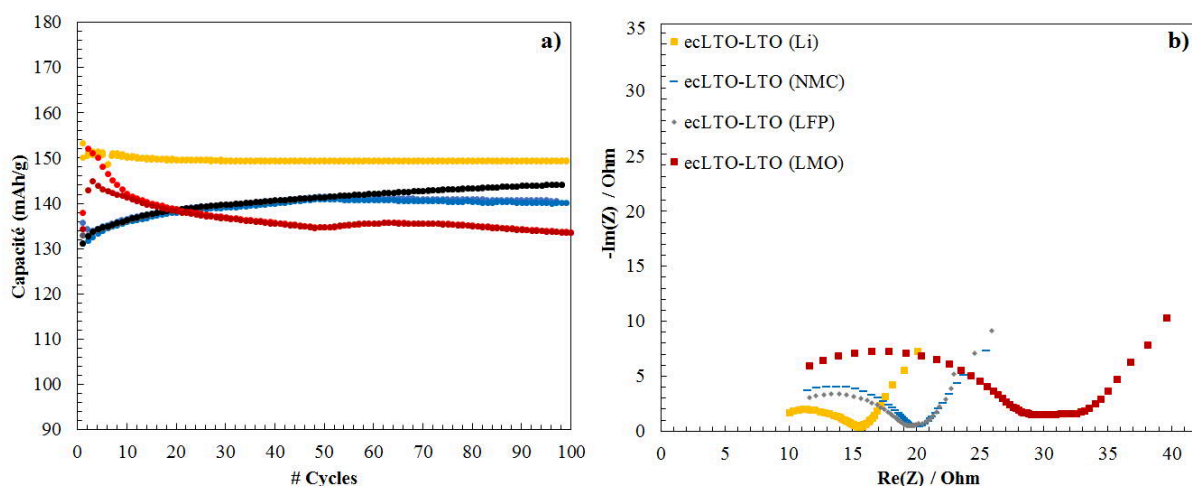


Figure 3-23 : Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle pour les systèmes complets LTO vs LTO avec un premier cycle effectué versus Li (jaunes), NMC (bleu et vert), LFP (gris), LMO (rouge) a). Spectroscopie d'impédance électrochimique réalisée à 25 °C au potentiel à l'abandon (OCV) à la fin du 100ème cycle de charge/décharge b)

Nota bene : Le temps de manipulation à la SAFT étant court lors de chaque campagne de montage de boutons, l'élaboration de ce type de cellules étant complexe et les résultats qui suivent étant parfaitement cohérents et comparables entre eux, il a été choisi de ne pas relancer ce type de cyclage.

3.2.2.2 Analyses de surface des électrodes

L'évolution des capacités obtenues pour les cellules symétriques LTO vs LTO avec un premier cycle effectué face à différentes contre-électrodes peut en effet être expliquée par l'XPS qui quantifie la composition des dépôts de surface obtenus après cyclage (dès la première charge) sur les électrodes.

3.2.2.2.1 Les électrodes négatives de $Li_4Ti_5O_{12}$

La figure 3-24 représente les pics XPS Ti 2p de l'électrode de référence non cyclée ; des électrodes LTO, à l'état délithié, cyclées en symétriques face (a) au lithium (b) au LFP, (c) au NMC et (d) au LMO. Après 100 cycles, une partie de la réversibilité du processus semble avoir été perdue pour chacune des électrodes analysées. En effet, comme en systèmes complets, l'XPS révèle de nouveau qu'une proportion non négligeable de Ti^{3+} (composante orange à plus basses énergies de liaison) n'est pas réoxydée ce qui représente une perte irréversible de capacité d'environ 21 ± 3 mAh/g pour le système symétrique dont le premier cycle du LTO a été effectué en regard d'une électrodes de lithium, d'environ 25 ± 3 mAh/g pour les systèmes symétriques dont le premier cycle du LTO a été effectué en regard des électrodes de LFP et/ou NMC, et 35 ± 3 mAh/g pour le système dont le premier cyclé a été effectué face au LMO.

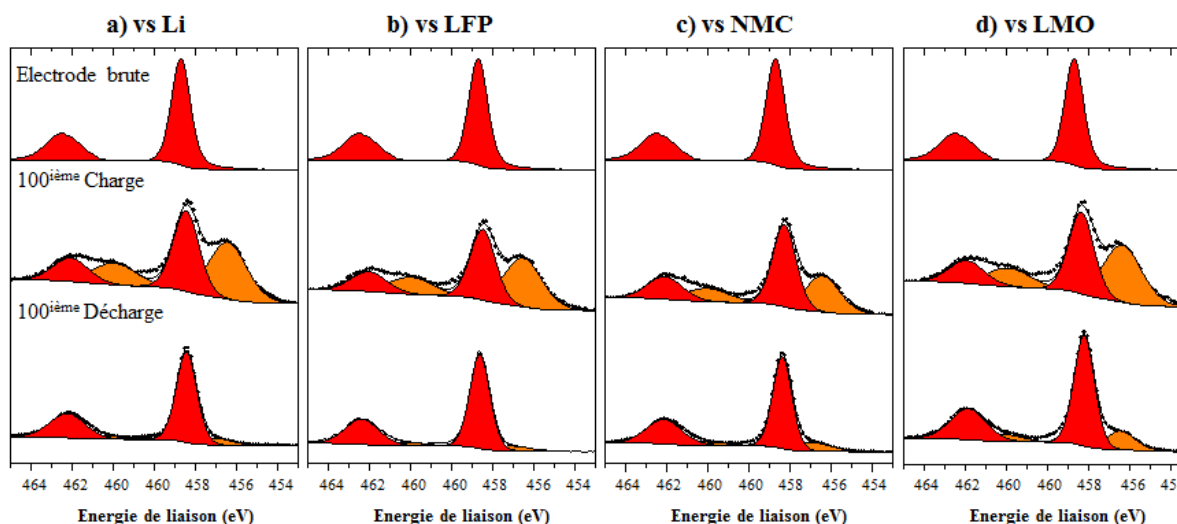


Figure 3-24 : Pics de cœur Ti 2p de l'électrode brute de LTO non cyclée et des électrodes de LTO cyclées à 40°C à C/2 D/2 en cellules symétriques avec un premier cycle (a) versus Lithium (b) versus LFP, (c) versus NMC et (d) versus LMO

La perte de réversibilité peut s'expliquer par la perte de lithiums actifs consommés dans la formation de la SEI à la surface des électrodes de LTO au cours du cyclage. L'analyse XPS des pics de

cœur O 1s et leur quantification associée met en évidence la formation d'une SEI à la surface des électrodes cyclées en symétriques figure 3-25. Les pics de cœurs Li 1s, F 1s, P 2p et C 1s ont également été étudiés et sont en accord avec la tendance observée sur le spectre O 1s (ceux-ci ne sont pas représentés par esprit de synthèse). Les espèces organiques (oxalates, polyéthylène oxydes, polycarbonates) issues de la dégradation des solvants (et les espèces inorganiques issues de la dégradation du sel de LiPF₆, LiF et fluorophosphates), identiques à celles détectées en systèmes complets sont déposées en quantités supérieures pour les électrodes de LTO cyclée dont le premier cycle est effectué face au LMO > NMC > LFP > Li.

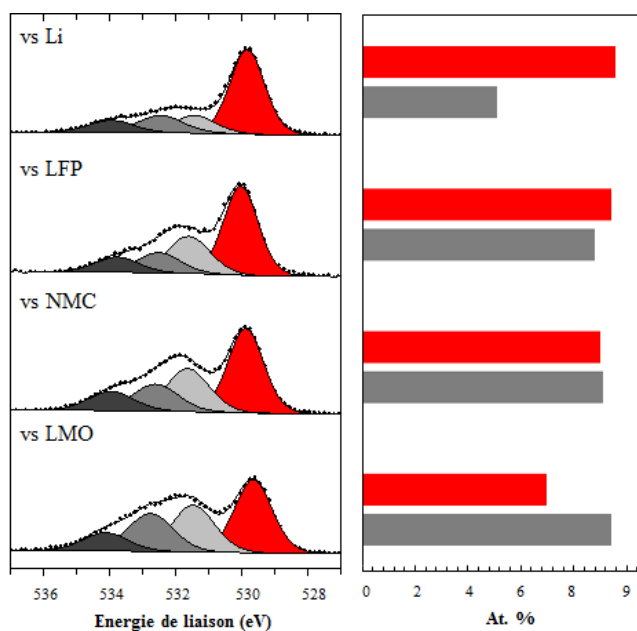


Figure 3-25 : (a) Pics de cœur O 1s des électrodes de LTO, à l'état déchargé, cyclées à 40°C à C/2 D/2 en cellules symétriques avec un premier cycle versus Lithium versus LFP, versus NMC et versus LMO et (b)

En plus d'une SEI plus épaisse, du manganèse est (de nouveau) détecté à la surface du LTO cyclé au premier cycle face au LMO, figure 3-26. La présence de manganèse [15] accentue la dégradation de l'électrolyte via une augmentation du nombre de réactions parasites. En outre, la déstabilisation de la SEI par le manganèse peut expliquer l'allure de la courbe d'évolution de la capacité au cours du cyclage.

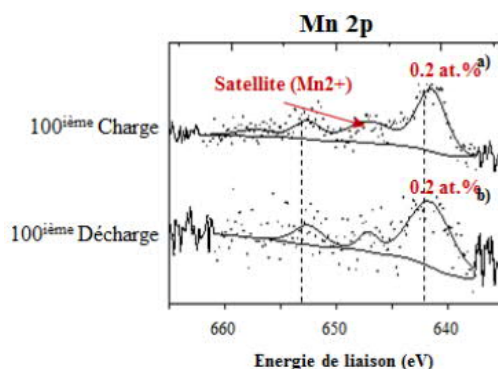


Figure 3-26 : Pics de cœur Mn 2p acquis à la surface des électrodes de LTO cyclées à 40°C à C/2 D/2 en cellules symétriques avec un premier cycle versus LMO

Nota bene : Afin de confirmer cette hypothèse et de s'affranchir de l'effet du potentiel de l'électrode positive au premier cycle, il serait intéressant de tester, en cyclage, des systèmes LTO-LTO avec un premier cycle face au Li, en ajoutant un sel de manganèse dans l'électrolyte, $Mn(PF_6)_2$ par exemple, pour modéliser le phénomène de dissolution du manganèse et évaluer clairement ses effets [16].

La figure 3-27 présente l'image SEM et différentes cartographies chimiques d'une électrode LTO cyclée en bouton symétrique à la fin du 100^{ième} cycle. Toutes les cartographies réalisées après cyclage en bouton symétrique sont similaires à celles obtenues après cyclage en boutons complets. L'image SEM révèle de nouveau deux zones : la moitié supérieure droite est une zone riche en LTO tandis que la moitié inférieure gauche est une zone riche en noir de carbone. Les cartographies du titane et de l'oxygène confirment la localisation des particules LTO. Toutefois, de l'oxygène est également détecté en quantité plus faible sur le noir de carbone, mettant ainsi en évidence la formation d'une SEI. De même, la cartographie du carbone montre la présence de carbone majoritairement sur le noir de carbone mais également à côté (signal bleu), confirmant la formation d'une SEI.

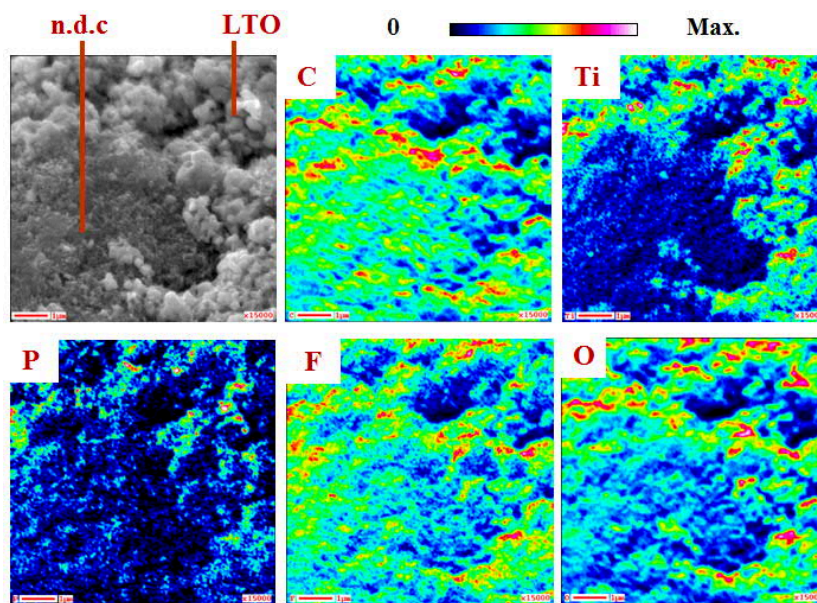


Figure 3-27 : (De gauche à droite et de haut en bas) Cliché SEM de la surface de l'électrode LTO en fin de 100^{ième} lithiation en symétrique avec un 1^{er} cycle face au lithium ; Cartographies chimiques réalisées par spectroscopie des électrons Auger, représentant la répartition chimique du carbone (C), du titane (Ti), du phosphore (P), du fluor (F) et de l'oxygène (O)

D'après l'analyse XPS, le signal de fluor provient à la fois du liant PVdF et des espèces fluorées de la SEI (LiF et phosphates). De plus, lors de l'analyse des électrodes de référence, nous avons montré que la distribution PVdF est homogène à la surface de l'électrode. La cartographie du phosphore semble indiquer un dépôt préférentiel des fluoro-phosphates sur les particules de LTO comme déjà observé sur les électrodes LTO cyclées face au NMC. Au contraire, la cartographie du fluor, ne fait pas ressortir la

zone avec nettement plus de signal, ce qui indique un dépôt homogène de LiF (seule autre espèce fluorée de la SEI) à la surface de l'électrode.

La comparaison quantitative par XPS des couches de surface formées sur les électrodes de LTO des systèmes symétriques à leurs systèmes complets correspondant révèle bien que les espèces formées sont identiques mais que leurs proportions varient, figure 3-28. Les espèces organiques sont en quantités équivalentes en boutons complets ou symétriques (excepté pour le système avec le LFP *coaté* carbone qui entraîne le dépôt d'espèce carbonés sur le LTO) tandis que les fluoro-phosphates sont en quantité supérieure après 100 cycles en cellules symétriques ce qui confirme l'hypothèse (formulé en première partie) quant à la formation des fluoro-phosphates majoritairement à la positive et à leurs migrations à la négative. Enfin, probablement à la suite de l'ouverture des boutons après le premier cycle (qui doit perturber le fonctionnement des interfaces), les capacités en bouton symétrique sont légèrement inférieures à celles obtenues en bouton complet. De plus, la quantité de LiF est toujours plus importante en bouton symétrique qu'en bouton complet (du fait d'une extrême sensibilité aux traces d'air et d'eau). De plus, comme en systèmes complets, le phénomène de dissolution partielle en délithiation, de respiration de la SEI à la surface de toutes les électrodes de LTO est observable.

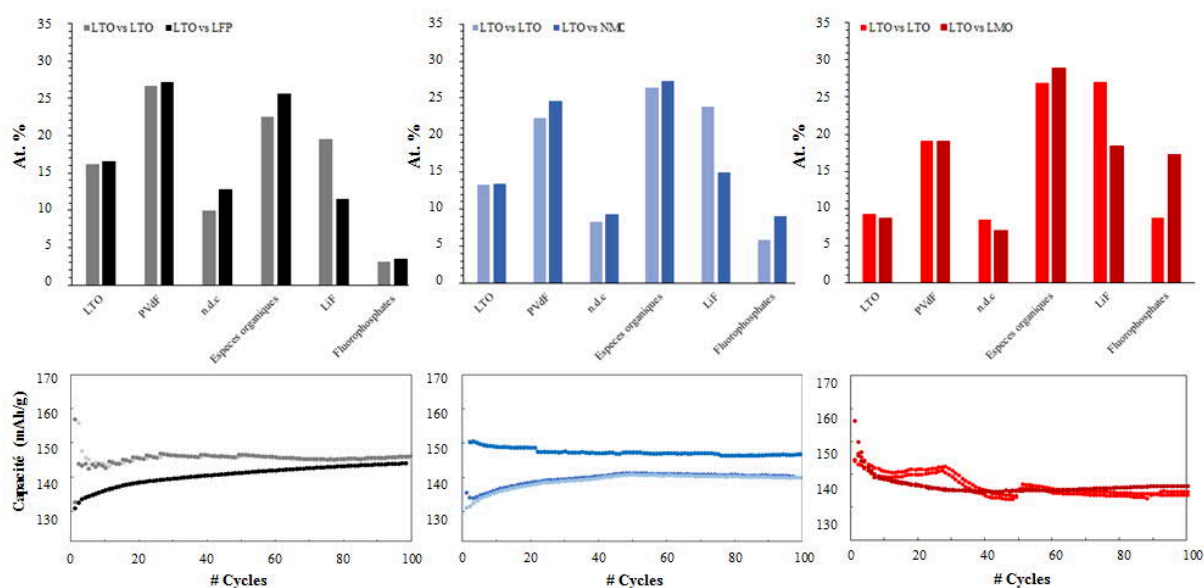


Figure 3-28 : Analyse XPS quantitative sous forme d'histogrammes des électrodes de LTO cyclées en complets face au LFP, NMC et LMO et en symétriques ; et évolutions des capacités au cours des cyclages associés

3.2.2.2.2 Les électrodes positives

Bien que l'épaisseur de la SEI sur les électrodes positives soit bien plus faible que celle formée sur le LTO et donc que son analyse semble avoir un impact moins important, des systèmes symétriques montés avec les cathodes (LFP, NMC et LMO) ont également été cyclés et les électrodes analysées. Ainsi, les couches de surface formées sur le LFP et le NMC sont d'épaisseur semblable, que le cyclage

soit effectué en complet face au LTO ou en bouton symétrique, figure 3-29. En revanche, en cellules symétriques, les électrodes de LMO sont plus recouvertes qu'en cyclage classique face au LTO et notamment du fait de la présence en plus grande quantité de fluoro-phosphates ce qui indiquerait que la majeure partie des espèces issues de la dégradation du sel de l'électrolyte LiPF_6 , détectées en cellules complètes sur le LTO, serait formée à la surface des cathodes et notamment du LMO.

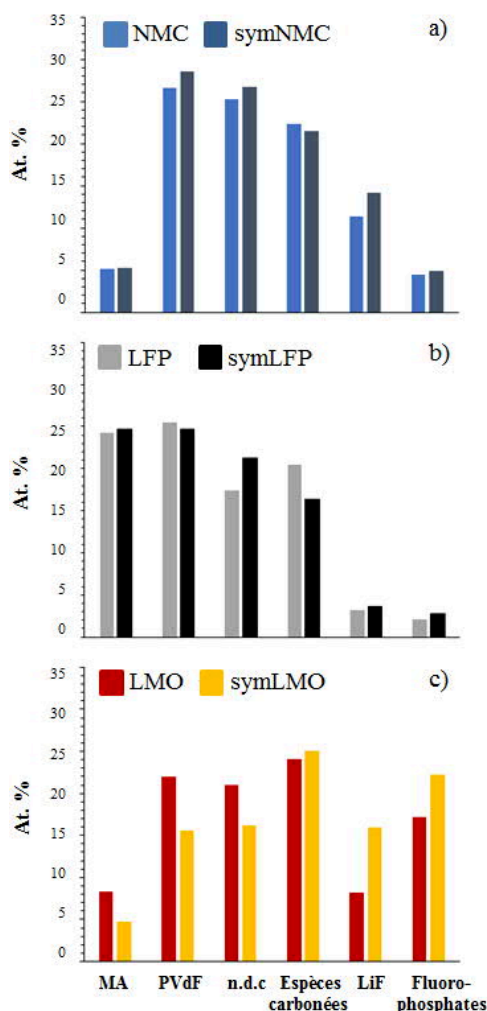


Figure 3-29 : Analyse XPS quantitative sous forme d'histogrammes des électrodes de (a) NMC, (b) LFP et (c) LMO cyclées en symétriques

3.2.2.2.3 Conclusions

Finalement, le cyclage en boutons symétriques a non seulement confirmé certaines tendances (fluoro-phosphates, effet du manganèse, respiration de la SEI) mais également mis en évidence l'extrême importance du premier cycle de formation à 60°C en système complet. Dès la première charge, une SEI épaisse (toute proportion gardée, l'épaisseur de la SEI reste inférieure à 10 nm) mais très probablement métastable est formée à la surface des LTO. La SEI au cours du cyclage va se dissoudre partiellement, se réarranger, se densifier et se stabiliser. Le vieillissement de la SEI peut aussi s'effectuer via le dépôt d'autres espèces formées dès le premier cycle mais pas forcément déjà déposées à la surface

des électrodes et présentes dans l'électrolyte (contenu dans les séparateurs) ou via la (re)dissolution d'espèces et notamment de LiF. Le montage de ces boutons symétriques s'est avéré concluant en termes de résultat mais extrêmement chronophage.

3.3 Conclusions

Les principaux résultats obtenus dans ce chapitre montrent que les phénomènes d'insertion et désinsertion des ions Li^+ dans les électrodes LTO apparaissent réversibles, quelle que soit la contre électrode employée pour le cyclage. Lorsque les électrodes LTO sont cyclées, une couche interfaciale, constituée de (poly)éthylène oxydes, de (alkyl)carbonates de lithium, d'oxalates, de LiF et de (fluoro)-phosphates, est formée au cours de la 1^{ère} lithiation. Un dépôt d'espèces contenant de manganèse (+II), telles que MnF_2 , est également détecté à la surface des électrodes de LTO cyclées face à l'électrode de LMO, issu de la dissolution de cette dernière. Les espèces fluorées issues de la dégradation du sel de LiPF_6 (fluoro-phosphates, LiF) sont déposées en plus grande quantité sur les LTO en regard des LMO qui cyclent à plus hauts potentiels (qu'en regard du LFP et du NMC). Lors des décharges (et surtout lors de la première), une partie des espèces déposées lors de la charge, principalement le LiF, est dissoute de la surface du LTO mais pas des cathodes qui présentent une SEI plus fine composée des mêmes espèces. L'AES a révélé que les fluoro-phosphates sont préférentiellement déposés sur les particules de matériaux actifs (LTO, NMC, LMO) de type oxydes métalliques tandis que le manganèse (également détecté par XPS) semble se déposer de façon plus homogène sur toute la surface de l'électrode de LTO cyclée face au LMO. D'autre part, les décapages réalisés par ToF-SIMS ont permis de montrer que le dépôt d'espèces organiques est situé en extrême surface de la SEI. Le LiF, une des premières espèces formée (et en partie issu de la dégradation du sel de lithium à la positive), et le manganèse migrent quant à eux, à travers l'électrolyte et pénètrent dans la SEI à la surface de l'électrode de LTO. Du titane est également détecté par ToF-SIMS (en très petite quantité) sur le LMO en boutons complets, ce qui permet d'appuyer l'hypothèse de l'existence d'un « *cross talking* » entre électrodes. Ainsi, une partie des espèces déposées à la surface des électrodes de LTO provient de la dégradation de l'électrolyte à la cathode.

De plus, en compartimentant les électrodes au cours du cyclage par la réalisation successive de bi-boutons puis de cellules symétriques, nous avons confirmé l'existence de telles interactions entre électrodes. Grâce aux bi-boutons, nous avons pu constater un dépôt nettement plus important (plus épais) à la surface des électrodes ayant cyclé face au lithium, preuve d'une migration d'espèces de la négative (électrode de lithium) à la positive. Via le montage de cellules symétriques, nous avons mis en évidence l'extrême importance du premier cycle de formation à 60°C et l'influence de la cathode sur la formation de la SEI au cours de celui-ci, et donc, par voie de conséquence sur les performances en cyclage du LTO.

Après le premier cycle, l'épaisseur de la SEI augmente peu au cours du cyclage en cellules complètes et symétriques : la couche de surface vieillit, se stabilise et probablement se densifie, expliquant l'augmentation d'impédance des systèmes au cours du cyclage. La perte de réversibilité du processus redox observée à la surface des électrodes de LTO, après cyclage, peut s'expliquer par une perte de contact (une perte d'accessibilité) entre l'électrolyte et le matériau actif du fait de la formation de la SEI (et/ou de dégagements gazeux allant de pair) colmatant certaines porosités et isolant certaines particules. Ce phénomène est plus marqué avec l'augmentation de l'épaisseur de la SEI et ainsi probablement avec l'utilisation d'une contre électrode positive travaillant à plus haut potentiel.

En présence de manganèse à la surface du LTO, du fait d'une dissolution de la cathode observée dans le cas des cellules LTO//LMO (qui prouve aussi une migration d'espèces d'une électrode à l'autre), la couche de surface semble être moins passivante. Les propriétés de la SEI (épaisseur, composition chimique, proportions d'espèces fluorées plus importante, présence de métaux de transition...) expliquent ainsi la perte de capacité et l'impédance plus importantes du système LTO vs LMO.

Finalement, la différence de performances électrochimiques entre les systèmes provenant notamment de la dégradation supérieure du sel de lithium (LiPF_6), dans le cas du système LTO vs LMO, peut être dû soit au fait que les cellules LTO//LMO fonctionnent à potentiel plus élevé (+ 150 mV) d'une part ; soit à la présence de manganèse en surface qui pollue la SEI et la déstabilise, d'autre part. La quantité de manganèse détectée variant peu entre le premier et le centième cycle, il est possible de se demander si ce ne sont pas les conditions du premier cycle de formation et notamment la température élevée, 60°C, qui serait responsable d'une dissolution importante du LMO et d'une croissance de la SEI. Afin de répondre à ces interrogations, dans le chapitre 4 de ce manuscrit, nous avons dans un premier temps, procédé au cyclage du système LTO vs LMO à différentes températures (25°C, 40°C et 60°C) sans variation de celles-ci entre le premier cycle à C/10 et le cyclage à C/2 ; et dans un second temps, l'influence des potentiels imposés à la cathode et à l'anode a été évaluée grâce au cyclage de cellules complètes LTO//NMC et demi cellules LTO//Li. Les électrodes extraites des différentes cellules testées dans des conditions variables ont ensuite fait l'objet d'une caractérisation de surface par XPS, Auger et ToF-SIMS.

Bibliographie

- [1] Nicolas Gauthier, Cécile Courrèges, Lionel Goubault, Julien Demeaux, Cécile Tessier, Hervé Martinez. Influence of the Positive Electrode on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) Electrode/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2018), 165 (13) A2925-A2934.
- [2] R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, and D. Gonbeau. Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Lithium-Ion Battery. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 10999–11008.
- [3] L. Bodenes, PhD thesis, Etude du vieillissement de batteries lithium-ion fonctionnant à haute température par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS). Université de Pau et des Pays de l'Adour **2013**.
- [4] L. Madec, R. Petibon, K. Tasakic, J. Xia, J.-P. Sun, I. G. Hill, J. R. Dahn. Mechanism of Action of Ethylene Sulfite and Vinylene Carbonate Electrolyte Additives in $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{graphite}$ Pouch Cells: Electrochemical, GC-MS and XPS analysis. *Chem. Phys.*, 2015, DOI:10.1039/C5CP04221F.
- [5] E. Björklund, D. Brandell, M. Hahlin, K. Edström, R. Younesi. How the Negative Electrode Influences Interfacial and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathodes in Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (13) A3054-A3059 (2017).
- [6] Tao Yuan, Zhuopeng Tan, Chunrong Ma, Junhe Yang, Zi-Feng Ma, and Shiyong Zheng. Challenges of Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for Lithium-Ion Battery Industrial Applications. *Adv. Energy Mater.* 2017, 1601625.
- [7] S. R. Li, C. H. Chen, X. Xia, J. R. Dahn. The Impact of Electrolyte Oxidation Products in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (9) A1524-A1528 (2013).
- [8] J.-B. Gieu, PhD thesis, Etude des interfaces électrode/électrolyte dans les batteries lithium-ion : cas de l'électrode négative à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Université de Pau et des Pays de l'Adour 2016.
- [9] J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez, "Influence of Vinylene Carbonate Additive on the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Electrode/electrolyte Interface for Lithium-ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, 164(6), A1314 (2017).
- [10] J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez, "New Insights in the Characterization of the Electrode/electrolyte interfaces within $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cells, by X-ray Photoelectron Spectroscopy, Scanning Auger Microscopy and Time-of-Flight Secondary Ions Mass Spectrometry," *Journal of material Chemistry A*, 5, 15315 (2017).
- [11] L. Madec, H. Martinez. Impact of the metal electrode size in half-cells studies: example of [12] J.C. Burns, L.J. Krause, D.-B. Le, L.D. Jensen, A.J. Smith, D. Xiong, J.R. Dahn, Introducing symmetric Li-ion cells as a tool to study cell degradation mechanisms graphite/Li coin cells. *Electrochemistry Communications*. Volume 90, May 2018, Pages 61-64.
- [12] J. C. Burns, L. J. Krause, D.-B. Le, L. D. Jensen, A. J. Smith, D. Xiong and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158, A1417.
- [13] L.J. Krause, L.D. Jensen, J.R. Dahn. Measurement of Parasitic Reactions in Li Ion Cells by Electrochemical Calorimetry. *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (2012) A937-A943.
- [14] J. Demeaux, PhD thesis, Impact des phénomènes aux interfaces électrode/électrolyte sur les performances des batteries Li-ion haute tension : Faiblesses et atouts des électrolytes à base de carbonates d'alkyles et de sulfones face aux électrodes $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Université François – Rabelais de Tours, 2013.
- [15] Ke Wu, Li Qian, Xiaoman Sun, Ningning Wu, Hailei Zhao, Yingchun Zhang. Influence of manganese ions dissolved from LiMn_2O_4 cathode on the degradation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based lithium-ion batteries. *J Solid State Electrochem.* (2017).
- [16] Yoon Koo Lee, Jonghyun Park, and Wei Lu. A Comprehensive Study of Manganese Deposition and Side Reactions in Li-Ion Battery Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (12) A2812-A2822 (2017).

Chapitre 4. Variation de différents paramètres de cyclage d'accumulateurs composés d'une électrode de LTO (température, courant, tension)

En plus des facteurs chimiques (nature des solvants, sels, additifs, nature des matériaux d'électrode, liant, etc.), la température et les conditions électrochimiques de cyclage (régime C, profondeur de décharge, etc.) influent aussi sur les propriétés des couches interfaciales affectant ainsi les performances des systèmes étudiés [1]. En effet, toutes les réactions parasites aux interfaces peuvent être accélérées à hautes températures et à hauts et/ou bas potentiels par effet cinétique, catalytique et thermodynamique [2]. Cependant, le lien entre la structure et la composition chimique des couches SEI ainsi que la dépendance aux conditions de fonctionnement de la batterie restent flous.

Comme mentionné plus haut, le premier cycle des accumulateurs étant décisif et ayant toujours été effectué à 60°C avant cyclage à 40°C, une étude variant la température de cyclage (25°C – 40°C – 60°C) a été menée sur le système LTO//LMO dans la première partie de ce chapitre. Ce dernier système a tout d'abord été choisi parce que le LMO est le type de matériau d'électrode à la fois le plus prometteur pour une utilisation en cyclage face au LTO (du fait d'un potentiel de fonctionnement plus élevé que celui du NMC) mais également parce que le matériau est plus sensible à la température du fait de la dissolution d'ions Mn^{2+} . Il est donc plus à même d'exacerber les phénomènes engendrés par une variation de température, ce qui s'avère intéressant ici pour notre étude cherchant à caractériser les phénomènes aux interfaces et non à optimiser les performances du système. Finalement, l'effet de la température de cyclage sur des cellules LTO//NMC a aussi été étudié.

Deux études successives, consacrées au système LTO vs NMC, système le plus performant, ont ensuite été réalisées : l'effet d'un cyclage des cellules à plus hauts potentiels d'une part et l'influence du stockage calendaire ou à un potentiel imposé d'autre part. Ces études ont pour objectifs de vérifier certaines hypothèses formulées dans le chapitre précédent et notamment concernant la formation des fluoro-phosphates à haut potentiel ; et ce, tout en s'affranchissant de l'effet du manganèse déposé en quantité non négligeable sur le LTO lors du cyclage avec le LMO. Par ailleurs, l'influence du courant sur la formation de la SEI a également été étudiée pour les systèmes LTO vs NMC. Enfin, le comportement du LTO à bas potentiel (0,01V) a ensuite été étudié afin d'évaluer la capacité de ce matériau à résister à d'éventuels courts-circuits/surcharges pouvant survenir au cours de la vie d'une batterie. En effet, la surcharge est une des problématiques les plus couramment rapportée par les industriels, car elle peut *a fortiori* entraîner des emballements thermiques pouvant mener jusqu'à l'ouverture et l'explosion de la batterie.

4.1 Etude en température

Chaque réaction chimique au sein de la cellule (réaction électrochimique principale et réactions parasites) est dépendante de la température (via la loi d'Arrhenius). Dans cette partie, des électrodes de LTO ont été cyclées face au LMO en cellules complètes dans les mêmes conditions que précédemment après un cyclage prolongé (100 cycles) mais à différentes températures. Ainsi, l'influence sur les performances électrochimiques et sur les propriétés des interfaces électrode/électrolyte, a été évaluée et notamment en ce qui concerne le dépôt de manganèse à la surface de l'électrode de LTO. Dans un second temps, nous avons également étudié l'effet de la température sur le cyclage (à 40°C et 60°C) du système LTO//NMC.

4.1.1 Impact de la température de cyclage sur les propriétés de la SEI formée sur les électrodes de LTO cyclées versus LMO

Les résultats de l'étude de cellules LTO//LMO cyclées à trois températures différentes : à 25°C, à 40°C et à 60°C ; ont fait l'objet d'une publication, soumise dans *Journal of Power Sources*, présentée ci-dessous.

4.1.1.1 Publication n°3 : Impact de la température



Impact of the cycling temperature on electrode/electrolyte interfaces within $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs LiMn_2O_4 cells

Nicolas Gauthier^{a,b}, Cécile Courrèges^{a,*}, Julien Demeaux^b, Cécile Tessier^b, Hervé Martinez^{a,c,**}

^a CNRS/Univ. Pau & Pays Adour / E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux – UMR 5254, 64000, Pau, France

^b SAFT, 111-113 Boulevard Alfred Daney, 33000, Bordeaux, France

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

HIGHLIGHTS

- Correlation between electrochemical performances and surface analysis.
- The LTO surface layer is thicker at 60 °C than at 40 °C and 25 °C.
- High temperature induces more electrolyte degradation and manganese dissolution.
- Metallic manganese is detected at the LTO electrode surface at 60 °C.

ARTICLE INFO

Keywords:

Li-ion batteries
SEI
LTO
LMO
Temperature
XPS
SAM
ToF-SIMS

ABSTRACT

Reliable development of Li-ion Batteries requires a good understanding of the correlation between electrochemical performances and accurate aging interfaces phenomena. The present study focuses on the SEI characterization formed at both electrodes surface in $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LMO/LTO) cells, depending on the cycling temperature, which is one of the major stress factors for batteries. LMO/LTO cells were cycled at 25 °C, 40 °C and 60 °C over 100 cycles and the chemical composition of surface layers was investigated by XPS, SAM and ToF-SIMS at the end of the 100th cycles. LTO electrodes are covered by surface layers since the first cycle (inducing an irreversible capacity loss) and the SEI thickness increases with the cycling temperature; moreover, organic (alkyl-carbonates, polyethylene oxides, oxalates) and inorganic species (LiF and (fluoro)-phosphates) of the solid interphase are present in different proportions depending on the temperature; more fluorophosphates are especially observed at 60 °C due to a higher chemical degradation of LiPF_6 salt. Finally, small amounts of manganese, heterogeneously spread over the LTO electrode surface, are found at different oxidation states at higher temperatures; for the first time, metallic Mn^0 was detected at the LTO surface after cycling at 60 °C which could explain the important capacity loss of the system at this temperature.

1. Introduction

Commercial Li-ion batteries (LiBs) based on graphite and LiCoO_2 (LCO) have reached their limits regarding cost and safety [1]. Among the different cell chemistries which could overcome these challenges, the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (LTO/LMO) system represents an attractive option especially for lithium-ion batteries used in Hybrid Electrical

Vehicles (HEVs) [2], due to its fast charge capabilities [3]. Indeed, the three dimensional spinel material LiMn_2O_4 (LMO) is a promising cobalt-free cathode material which fulfills the criteria of safety, high energy density (due to its high operating voltage at 4.2 V vs. Li/Li^+) and good thermal stability [4]. Temperature is one of the major factor on LIBs aging and a strict temperature control is needed to ensure the commercial development of LIBs in electrical vehicles [5]. Concerning

* Corresponding author.

** Corresponding author. CNRS/Univ. Pau & Pays Adour / E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux – UMR 5254, 64000, Pau, France.

E-mail address: cecile.courreges@univ-pau.fr (C. Courrèges).

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227573>

Received 22 October 2019; Received in revised form 2 December 2019; Accepted 5 December 2019

Available online 10 December 2019

0378-7753/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

lithium titanate, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, its capacity of 175 mA h/g is lower than graphite (372 mA h/g) but its stability in cycling as well as in calendar aging [3,6,7] and its high potential (1.55 V vs. Li/Li^+) avoiding lithium plating and short-circuits, make it a good candidate, which is already used for electric vehicles [8]. In addition, the high redox reversibility of LTO/LMO cells results in significantly lower expansions during charge and discharge compared to graphite-based cells. For instance, Zhan et al. [9] have reported a better capacity retention for LMO/LTO cells compared to LMO/graphite ones. The damages on the active particles, induced by these volume changes during cycling, are therefore less important in LTO than in graphite [7,10]. The main drawback of LTO/LMO cells which limits its implementation on the batteries market, is its low energy density. Nevertheless, Majima et al. [7] pointed out that LTO based cells, thanks to its smaller expansion factor, would need less packaging than graphite ones. Consequently, if the encapsulation box is included, LMO/LTO cells would have an energy density of 85.5 Wh/kg compared to 94.8 Wh/kg for LMO/graphite ones, which represents only 11% of difference.

Other aging mechanisms could entail capacity fading depending on the intrinsic properties of active materials and their interactions during cycling. For LTO/LMO system, it was proved that manganese (coming from LMO) dissolution in the electrolyte and deposition at the LTO electrode surface, especially at high temperature (over 55 °C), significantly affect electrochemical performances of cells [11–13]. In addition, different studies have reported the formation of a “Solid Electrolyte Interphase” (SEI) and an important gas release at the LTO electrode surface [14–16] coming from the degradation of the electrolyte solvents and the lithium salt, which can lead to a rapid loss of capacity [17]. These surface layers (5–10 nm) play a key role in batteries efficiency as they have to ensure the passivation of the electrode surface by reducing parasitic reactions, while maintaining a good diffusion of lithium ions. In previous papers, our group revealed that Mn deposition at the LTO electrode surface induce a destabilization of the SEI which is a clear issue for LTO/LMO cells [18,19]. Although it is well known that the cycling temperature influence the electrochemical performances of batteries [20,21], the impact of high temperatures on the chemical composition of solid interfaces and the manganese dissolution in LTO/LMO cells after long cycling has to be highlighted. Gieu et al. have already analyzed LTO interfaces within half cells after the first cycle at high cycling temperatures [22] but the SEI characteristics of LTO electrodes in full cells and after long cycling remained unexplored. The objective of this new paper is to complete the work initiated in our laboratory, by characterizing the SEI properties as a function of the temperature in LTO/LMO full cells and after long cycling. To do so, electrochemical performances were correlated to surface analyses after 100 cycles at 25 °C, 40 °C and 60 °C using three main techniques: X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) which quantitatively determines the chemical environments in interfacial layers, Scanning Auger Microscopy (SAM) which allows the acquisition of highly resolved elemental chemical mappings at the electrode surfaces, and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) which characterizes the in-depth spatial distribution of organic and inorganic molecular species within the SEI of LTO electrodes by carrying out high resolution depth profiling experiments and 3D image reconstructions.

2. Experimental section

Electrodes formulation. The first step is the preparation of inks which are coated on an aluminum current collector, calendared and then dried (100 °C under vacuum for 12 h). These inks are obtained by mixing with a T25 digital ULTRA-TURRAX homogenizer (i) 93 wt% of anhydrous active material (LTO or LMO) supplied by SAFT, (ii) 4 wt% of carbon black (CB) as a conductive additive with a specific surface of $65 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ (99.8% purity, nanometric particles Super C65 TIMCAL from Alfa Aesar), and (iii) 3 wt% of poly(vinylidene fluoride) (PVdF) as a binder from Solvay (Solef 5130). In order to focus on LTO performances, the

electrodes capacity is limited by the LTO negative electrode active mass. The loadings of LTO and LMO electrodes are $\approx 9.0 \text{ mg LTO}/\text{cm}^2$ and $\approx 17.0 \text{ mg LMO}/\text{cm}^2$ respectively, corresponding to a theoretical capacity rate of $\text{C}^+/\text{C}^- \approx 0.9$. Electrodes with 18 mm of diameter are prepared by punching out the ink foil and porosities of $\approx 45\%$ and $\approx 40\%$ for LTO and LMO electrodes are respectively obtained by compression. Finally, all electrodes are dried under vacuum at 110 °C for at least 12 h in an oven (Büchi, Switzerland) and then transferred into an argon-filled glove box (MBraun, Germany) without exposure to ambient atmosphere.

Batteries cycling. Electrodes are integrated in coin cells using 0.25 mL of electrolyte and two separators (Celgard, 20 μm thickness) in polypropylene. The liquid electrolyte is a mixture of ethylene carbonate (EC, anhydrous, 99% purity) and ethylmethyl carbonate (EMC, purity $\geq 98\%$) (3:7 in volume), containing LiPF_6 lithium salt (purity $\geq 99.99\%$, 1 mol L^{-1}). Coin cells are assembled in a glove box, under controlled argon atmosphere with low $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ levels ($< 2 \text{ ppm}$). Cells are then cycled at 25 °C, 40 °C or 60 °C in a thermostatic oven, under galvanostatic mode at C/10 rate from open circuit voltage with a Biologic MPG2 (Biologic SA, Claix, France) apparatus for the first cycle, and under galvanostatic mode at C/2 rate for 98 cycles. Finally, a last cycle is performed at C/10 rate to restore the capacity loss due to high C-rate cycling. Note that the first cycle is carried out at low rate in order to ensure the formation of a passivating layer at the LTO electrode surface [21]. Full cells cycling experiments are monitored based on the LTO electrode potential, between 1.0 V and 2.1 V. The coin cells are limited in capacity by the LTO electrodes (the capacity matching between positive and negative is 0.9).

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS). After cycling, the system is kept at the open-circuit voltage (2.0 V) for 2 h; then potential-controlled impedance spectra are recorded from 10 kHz to 10 mHz with a perturbation of 10 mV at 25 °C (10 points per decade).

Samples cleaning. After EIS measurements, coin cells are opened in a glove box with low $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ levels ($< 2 \text{ ppm}$). Both LTO and LMO electrodes are carefully extracted and rinsed with a large excess of dimethyl carbonate in order to remove all traces of electrolyte.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). XPS analyses are carried out with a Thermo Scientific K-Alpha X-ray photoelectron spectrometer using a focused monochromatized $\text{Al-K}\alpha$ radiation ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$). To avoid any moisture or air exposure, the samples are transferred using a transfer vessel to the XPS machine, which is directly connected to an argon dry glove box working at low $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ levels ($< 4 \text{ ppm}$). Core ionization peaks are recorded with a 20 eV constant pass energy (PE) over an ellipsoidal area of $200 \times 400 \mu\text{m}$ [2]. Data treatment is performed with CasaXPS software. Peak fitting is processed with a non-linear Shirley-type background and mathematical components are obtained by a weighted least-squares calculation method using 30% Lorentzian and 70% Gaussian line shapes except for the manganese spectra. Indeed, Mn 2p spectra fitting and interpretation are complex due to the multiplet splitting arising from the presence of unpaired electrons in its electronic configuration. This induces asymmetric shapes and close binding energies even for different oxidation states. Therefore, the deconvolution strategy was based on the use of Mn 2p envelopes of reference compounds in which manganese presents only one oxidation state: Mn^{3+} in Mn_2O_3 and Mn^{4+} in Li_2MnO_3 , as previously performed by our group [18,23]. The spectral calibration is done based on the CF_2 component (290.7 eV) originated from the PVdF binder in C 1s core peaks. Quantifications are calculated using Scofield's relative sensitivity factors corrected by -0.6 in intensity.

Scanning Electron Microscopy (SEM) and Scanning Auger Microscopy (SAM). For SEM and SAM analysis at high spatial resolution ($\sim 10 - 100 \text{ nm}$), a JEOL JAMP 9500F Auger spectrometer is used. In order to avoid any sample degradation, samples are transferred from the glove box to the machine using a transfer vessel. SEM images are recorded using an acceleration voltage of 10 kV and a low target current of 5 nA. Scanning Auger acquisitions are carried out in constant analyzer energy mode to define the useful energy width in order to get a

significant intensity difference between the Auger transition and the background shape. An “auto probe tracking” correction (which compares SAM and SEM images recorded after each sequence with the initial reference image) is also used to evaluate and compensate any possible drift during acquisition. The software provided by JEOL is used for processing the chemical mappings. The concentration of each element is materialized individually through a scale of colors (ranging from black for no signal to white for the maximum of signal).

Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS). ToF-SIMS analysis are carried out using a TRIFT V nanoToF II (Physical Electronics, Chanhassen (MN), US) equipped with a 30 kV Au-LMIG. The electrode samples are fixed on the sample holder with a metallic mask and transferred from the gloves box to the spectrometer thanks to a transfer vessel to avoid any air exposure. All mass spectra are obtained using the same experimental conditions, which allows to perform semi-quantitative analysis (comparing the intensity ratios of peaks). For surface analysis, the LMIG gun is tuned to deliver Au^{3+} primary ions with a direct current (DC) of 12 nA over a 50 μm raster size and the number of frames is set to 30 (dose: 2.2×10^{12} ions/ cm^2) over 0 – 400 m/z range for both polarities. Depth profile experiments (series of 30 “analysis/sputtering” cycles) are carried out using the previous conditions for surface analysis (Au^+ , 50 \times 50 μm^2 raster size) and a 3 kV Ar^+ gas gun for etching (with an etching time of 20 s for each cycle, a DC current of 150 nA and a sputtered area of 500 \times 500 μm^2). Note that $^6\text{Li}^+$ and $^7\text{Li}^+$ peaks in positive polarity and $^{19}\text{F}^-$ and $^{16}\text{O}^-$ peaks in negative

polarity appear very intense and have to be blanked during the measurement in order to detect better smaller peaks. Data processing is performed using ToF-DR software provided by PHI company. All negative polarity spectra are calibrated using OH^- (m/z 17), C_2H^- (m/z 25) and LiF_2^- (m/z 45) peaks and all positive polarity mass spectra are calibrated using K^+ (m/z 39), Li_2F^+ (m/z 33) and Ti^+ (m/z 48) peaks. For depth-profiles graphical representation, the intensity of the secondary ions of interest was normalized related to the total ion counts for both polarities.

3. Results and discussion

3.1. Electrochemical results

Galvanostatic profiles of LMO/LTO cells at 25 °C (in blue), 40 °C (in green) and 60 °C (in red) for the 1st cycle, 99th cycle and 100th cycle are presented in Fig. 1a, Fig. 1b and c, respectively. After the first charge, LTO capacities at 25 °C (173 mAh.g^{-1}) and 40 °C (172 mAh.g^{-1}) are close to the theoretical value (175 mAh.g^{-1}) whereas the capacity is a bit higher at 60 °C (180 mAh.g^{-1}). Moreover, after the first discharge, capacity losses of 4 mAh.g^{-1} , 8 mAh.g^{-1} and 19 mAh.g^{-1} are measured at 25 °C, 40 °C and 60 °C respectively, which indicates that Li^+ ions (supplied by positive electrodes in excess) are irreversibly consumed by parasitic reactions to form surface layers; this phenomenon appears to be more important at 60 °C compared to 40 °C and 25 °C. After the 99th

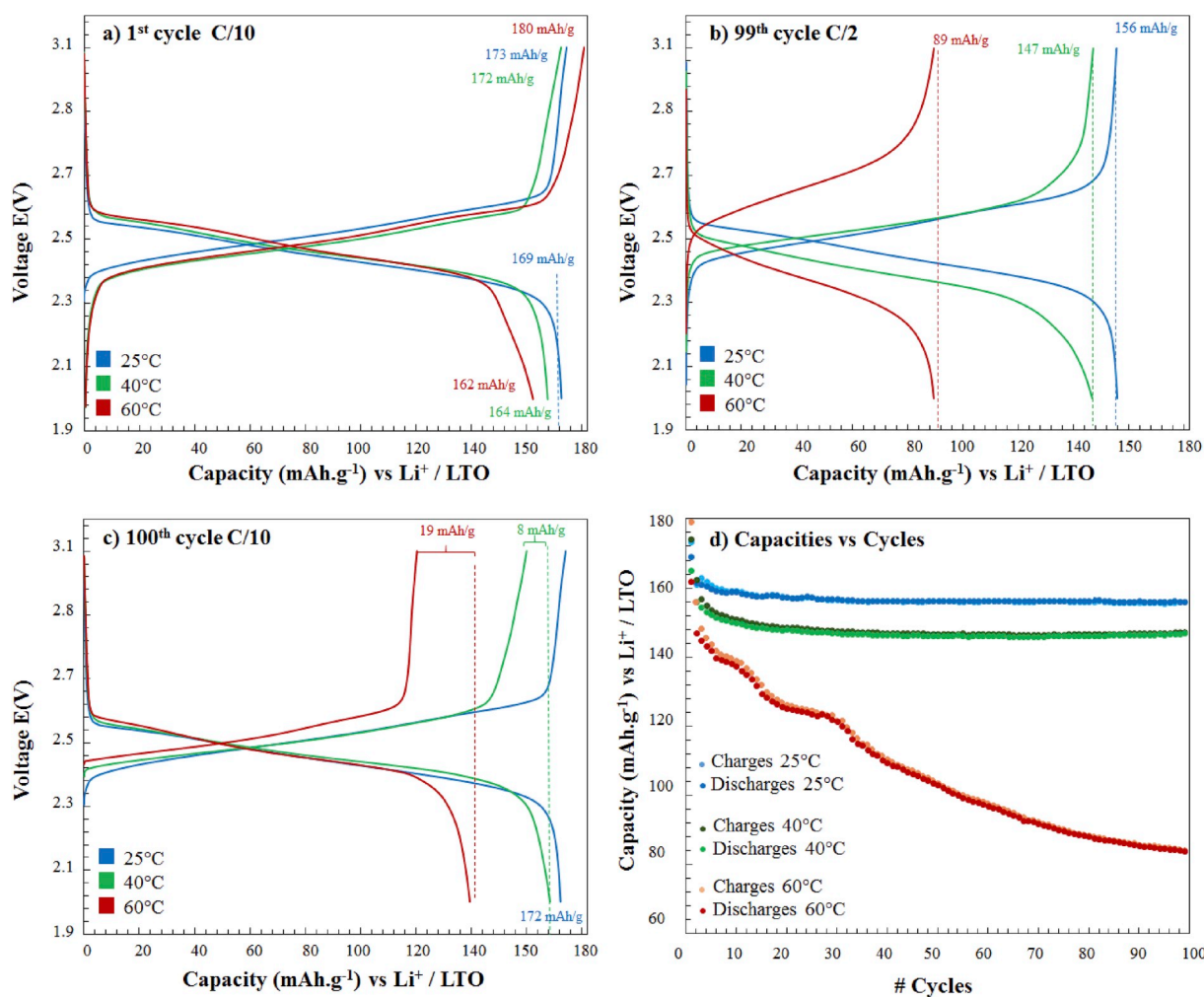


Fig. 1. Galvanostatic charge/discharge voltage profiles of LTO/LMO cells at 25 °C (in blue), 40 °C (in green) and 60 °C (in red) (a) for the 1st cycle at C/10, (b) for the 99th cycle at C/2 and (c) for the 100th cycle at C/10; Charge and discharge capacities of LMO/LTO systems cycled at 25 °C (in blue), 40 °C (in green) and 60 °C (in red) for the first 100 cycles d). (in color). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

charge at C/2 (Fig. 1b), capacities decrease for all temperatures compared to the first charge, especially at 60 °C. This observation indicates a decrease of both reversible and irreversible capacities upon cycling. Moreover, capacity values are the same after the 99th discharge than after the 99th charge, which evidences a stabilization of the capacity after cycling. A higher C-rate regime induces an accumulation of lithium ions at intercalation sites [4]. When the charge is carried out more quickly, some sites will not have the time to be fully occupied by lithium ions, which causes a loss of capacity and a higher polarization of the system. At 40 °C and 60 °C, the electrons and Li⁺ ions mobility is more limited than at 25 °C probably due to the formation of thicker layers at the electrodes surface. The last 100th cycle is performed at a lower C-rate C/10 (Fig. 1c) in order to completely discharge the accumulator. Capacities of 8 mAh.g⁻¹ at 40 °C and 19 mAh.g⁻¹ at 60 °C are restored between charge and discharge, whereas at 25 °C there is no difference between the two states of charge of the cell; moreover, the capacity after the 100th cycle at 25 °C reaches 172 mAh.g⁻¹ which is in agreement with a small polarization and a weak fading of the system at this temperature. On the contrary, at 60 °C, the polarization remains higher due to an important loss of capacity during cycling, which limits the performance of cells.

Fig. 1d shows the evolution of charge and discharge capacities as a function of the cycle number for LMO/LTO coin cells at 25 °C (in blue), 40 °C (in green) and 60 °C (in red) and confirms the previous observations. A fastest degradation rate appears at 60 °C whereas no obvious capacity fading appears for LMO/LTO cycled at 25 °C. Indeed, the capacity retention becomes stable after five cycles for 25 °C, whereas it is after 30 cycles for 40 °C and no stability in capacity is obtained for 60 °C (the coulombic efficiency is under 99.8%). Consequently, the

degradation of cells increases with the temperature, in agreement with an increase of the system impedance. The Nyquist impedance curves of LMO/LTO full cells after 100 cycles at 25 °C (in blue), at 40 °C (in green) and at 60 °C (in red) are shown in Fig. S1. An equivalent circuit (inset in Fig. S1) is used for fitting the electrodes behavior, in which R_s , R_f , and R_{ct} correspond to the ohmic resistance, the film resistance, and the charge transfer resistance, respectively. Constant phase elements CPE_f and CPE_{dl} are used to replace the film capacitance (C_f) and the double-layer capacitance (C_{dl}). The coefficient a_f relates to the roughness of the electrodes surface [17]. The fitted parameters are summarized in Table S1. The film resistance increases with the cycling temperature, which may imply a greater accumulation of insoluble compounds. A gradual decrease of a_f is observed with higher temperature. This might imply that the interfacial film covering electrodes surface at 40 °C and 60 °C may be less uniform than the ones formed at 25 °C.

To further investigate the correlation between electrochemical performances and the cycling temperature, XPS, SAM and ToF-SIMS surface analysis techniques were used to characterize the chemical composition of surface layers formed on both LTO and LMO electrodes.

3.2. Surface analysis

3.2.1. Reversibility of the redox process: XPS analysis

Fig. 2 presents XPS Ti 2p core peaks of the pristine LTO negative electrode (first line) and LTO electrodes after 100 cycles at 25 °C (second line), 40 °C (third line) and 60 °C (fourth line) versus LMO electrodes (column a) and Mn 2p core peaks of the pristine LMO positive electrode (first line) and LMO electrodes after 100 cycles at 25 °C (second line), 40 °C (third line) and 60 °C (fourth line) versus LTO electrodes (column b).

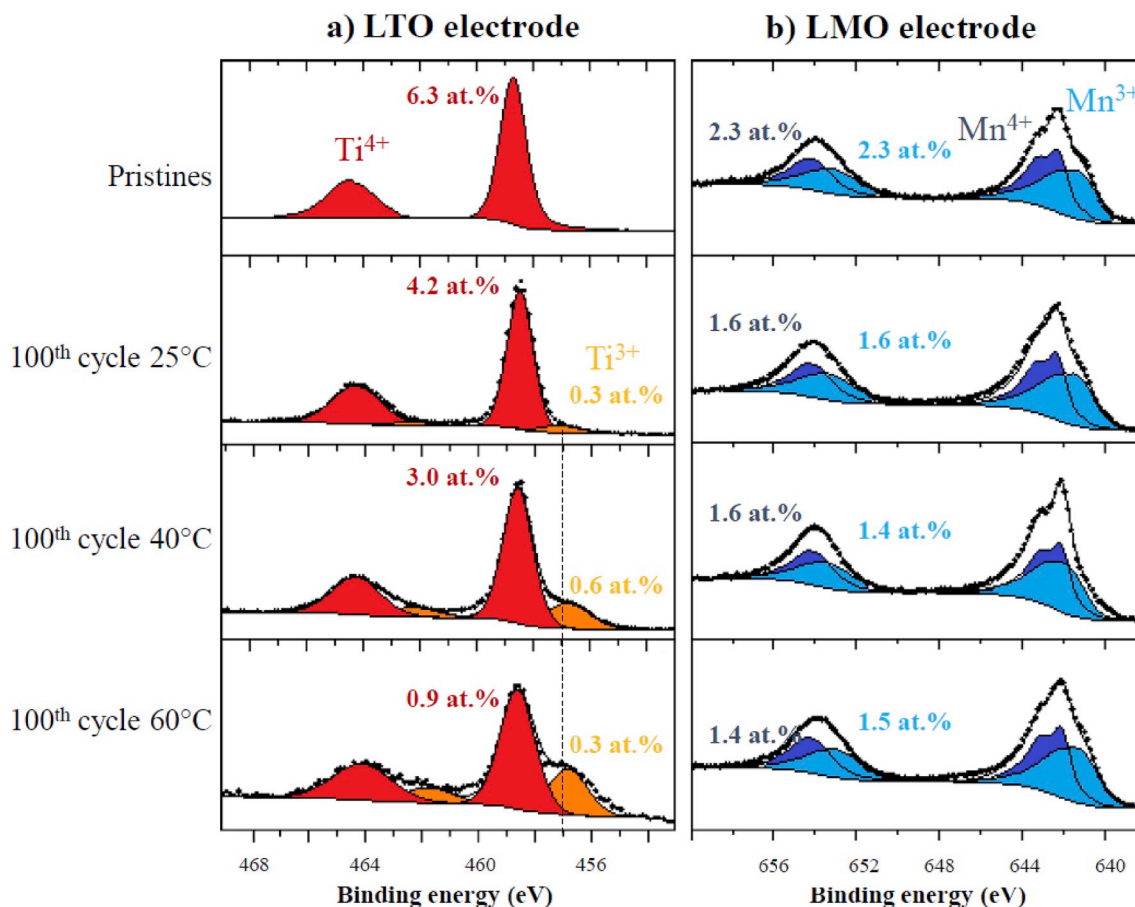


Fig. 2. (a) Ti 2p XPS spectra of the pristine LTO negative electrode (first line) and LTO electrodes after 100 cycles at 25 °C (second line), 40 °C (third line) and 60 °C (fourth line) and (b) Mn 2p core peaks of the pristine LMO positive electrode (first line) and LMO electrodes after 100 cycles at 25 °C (second line), 40 °C (third line) and 60 °C (fourth line). (in color). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Note that the LTO lithiation (charge of the battery) corresponds to a reduction process of titanium ($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$) and to an oxidation of manganese ($Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$).

At the pristine electrodes surface, Ti 2p and Mn 2p signals are split into two components ($2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$) due to spin-orbit coupling. Ti 2p spectra consist of a Ti $2p_{3/2}$ component at 458.7 eV and Ti $2p_{1/2}$ one at 464.4 eV, in agreement with Ti^{4+} ions in an oxygen environment. Concerning Mn 2p spectra, the envelope maxima for each component-doublet, located at 641.4 eV and 642.2 eV, are respectively attributed to Mn^{3+} (from Mn_2O_3 reference) and Mn^{4+} (from Li_2MnO_3 reference) type ions of the $LiMn_2O_4$ material.

After cycling, the two components of Ti^{3+} signal (Ti $2p_{3/2}$ and Ti $2p_{1/2}$ at 456.8 eV and at 458.4 eV respectively), related to the lithiation/reduction process of LTO, are still detected and their proportion increase with the temperature (Ti^{3+} signal represents 25% of the total detected titanium at 60 °C, 20% at 40 °C and 7% at 25 °C). This is attributed to the irreversible consumption of Li^+ ions and/or to the slower electrons and ions transportations onto LTO electrodes due to the formation of a thicker interfacial film at higher temperature. Indeed, Ti 2p is less detected at the LTO electrode surface after cycling at 40 °C (3.6 at. %) and 60 °C (1.2 at. %) compared to 25 °C (4.5 at. %). At the end of the hundredth discharge (100 cycles), the Mn 2p spectra are very similar to the one of the pristine electrode for all cycling temperatures, which shows the good reversibility of the electron transfer over cycling at the LMO electrode. The overall quantity of detected manganese at the LMO electrode surface decreases in the same proportion for the three temperatures compared to the pristine one (from 4.6 at. % to ~3.0 at. %), which also suggests a covering of LMO electrodes by a surface layer. All these observations are in agreement with an increase of the capacity loss

with high temperature.

Note that the titanium and manganese are detected after cycling whatever the temperature which indicates that the thickness of the interfacial layers are lower than 10 nm for both systems, as the XPS analysis depth is about 5 – 10 nm.

3.2.2. Characterization of the chemical composition of surface layers: XPS analysis

Fig. 3 presents XPS O 1s (a) and F 1s (b) core peaks of the pristine LTO negative electrode (first line) and LTO electrodes after 100 cycles at 25 °C (second line), 40 °C (third line) and 60 °C (fourth line) versus LMO electrodes. O 1s and F 1s core peaks of the pristine LMO positive electrode and LMO electrodes are shown in supporting information (Fig. S2).

XPS O 1s spectrum of LTO pristine electrode shows a narrow peak at 530.1 eV which is characteristic of O^{2-} anions of the LTO crystalline network. The two other minor peaks at higher binding energy are assigned to weakly absorbed species at the electrode surface (O–H or O=C and C–O–C chemical environments) and represent 2.3 at. % of the total surface species. After cycling, new O 1s components appear at 531.5 eV and 532.5 eV attributed to oxygenated species deposited at the electrode surface such as polyethylene oxides or $ROCO_2Li$, which are the main components of electrolyte solvent decomposition, and at 533.5 eV which is assigned to (fluoro)phosphates (PO_4^{3-}), $PO(RO)_3$ or $Li_xPO_yF_z$, resulting from the decomposition of $LiPF_6$ salts and reactions with solvent degradation products [24]. At the same time, the LTO O 1s component strongly decreases at high temperature; it counts only for 2.7 at. % at 60 °C compared to 9.2 at. % at 25 °C. This evidences the covering process of LTO electrodes during cycling by a surface layer whose thickness increases with the temperature. In agreement with O 1s

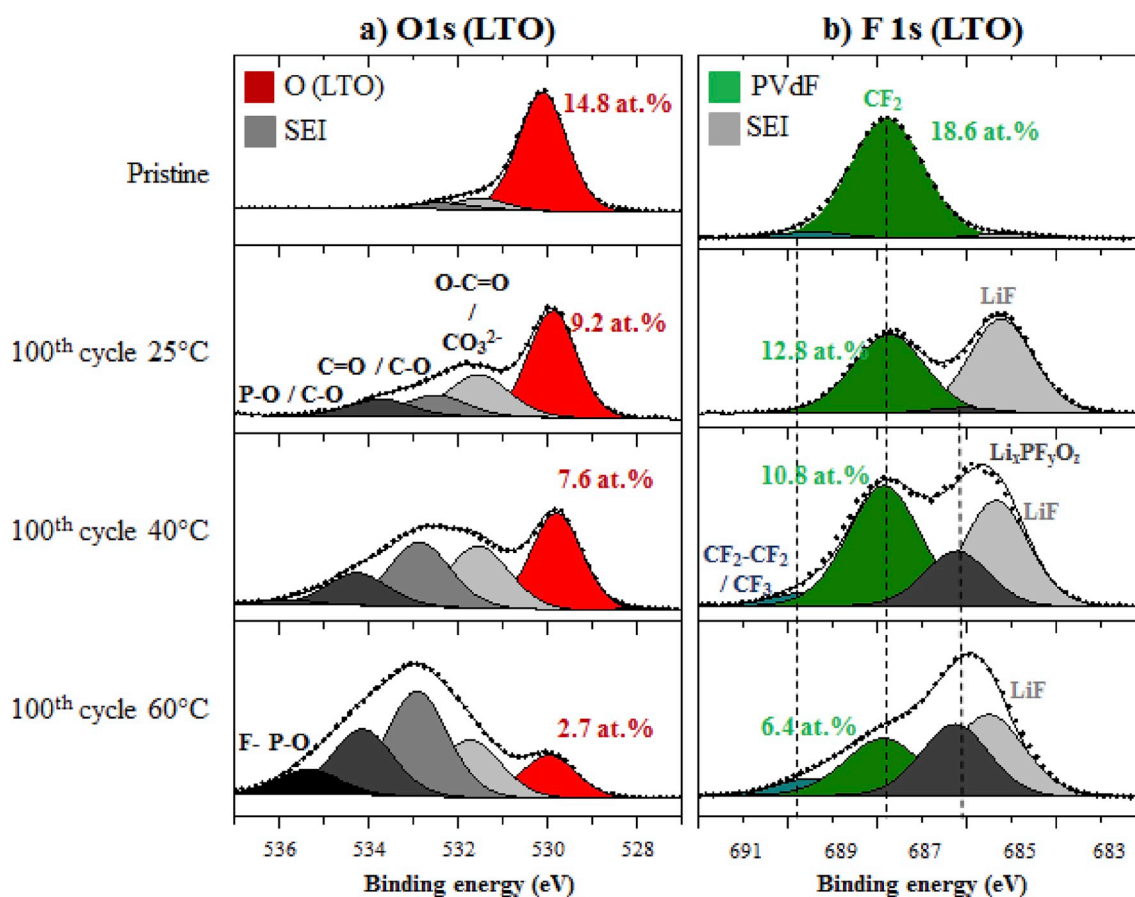


Fig. 3. (a) O 1s and (b) F 1s XPS spectra of the pristine LTO negative electrode (first line) and LTO electrodes after 100 cycles at 25 °C (second line), 40 °C (third line) and 60 °C (fourth line) versus LMO electrodes. (in color). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

spectra, the appearance of new C 1s components after cycling on C 1s spectra (data not shown) at 286.7 eV, 287.8 eV and 289.5 eV, attributed to C–O, C=O and O=C–O/CO₃²⁻ chemical environments respectively, confirms the deposition of organic species at the LTO electrodes surface, which is more important at high temperature.

Concerning F 1s spectrum for the LTO pristine electrode, the two PVdF components, attributed to CF₂ and CF₃/CF₂-CF₂ environments, are observed at 687.9 eV and 689.5 eV respectively. After cycling, the PVdF CF₂ component decreases while the temperature increases which proves once again the formation of a thicker surface layer at the LTO electrode surface at high temperature; on the contrary, the intensity of CF₃/CF₂-CF₂ component slightly increases with the temperature due to a probable degradation or rearrangement of the PVdF structure. Moreover, two new F 1s components are detected after cycling at 685.0 eV (light grey) which corresponds to LiF and at 686.5 eV (dark grey) attributed to fluorophosphates (Li_xPO_yF_z). The proportion of these last one increases with the temperature (2.0 at. % at 25 °C, 4.1 at. % at 40 °C and 8.7 at. % at 60 °C), whereas no major difference is observed at low and high temperatures for the LiF component. These results confirm a chemical degradation process of LiPF₆ salt more important at high temperature.

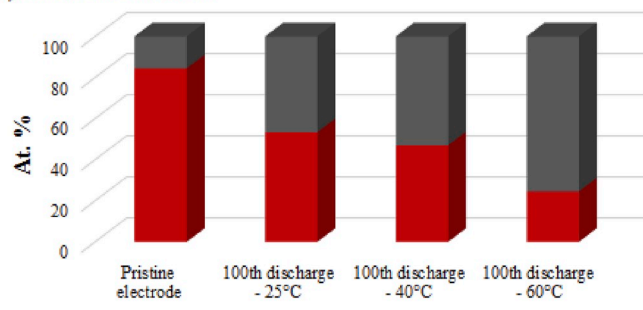
For LMO electrodes (Fig. S2), the proportion of surface species also increases with the temperature but in lesser extent. A greater proportion of fluorophosphates is detected at the LMO electrodes surface after cycling whatever the temperature, which may be due to the cycling at high voltage (4.15 V) on the positive electrode side in agreement with the literature [19,24,25]. This result suggests that a dissolution process of fluorophosphates at the LMO electrode surface and their deposition at the LTO electrode surface after migration through the electrolyte, may occur and this phenomenon is more important at high temperature. In the same way, organic species formed at the LMO electrode (by oxidation of the solvents) can also migrate to the LTO electrode which can explain their greater accumulation at high temperature at the negative electrode surface. Indeed, the important decomposition of LiPF₆ salt at high temperature could entail a change in the LiPF₆ dissociation equilibrium in LiF and PF₅ (as a strong Lewis acid) which catalyzes the solvents degradation in the electrolyte, especially EC [26–28].

P 2p core peak (data not shown) also exhibits an increase of phosphates/fluorophosphates proportions at the LTO electrodes surface when the cycling temperature increases from 25 °C to 60 °C and to a lesser extent at LMO electrodes surface, which is consistent with the previous observations. Note that fluorophosphates could come from parasitic reactions between POF₃ (formed by PF₅ decomposition at high temperature) and solvents of the electrolyte, which leads to gaseous releases and severe fading [29].

The quantitative analysis from O 1s, C 1s, F 1s, Li 1s and P 2p core peak is presented in Fig. 4a and 4b for LTO and LMO electrodes respectively. The atomic percentages of LTO electrode (in red), LMO one (in blue) and deposited surface species (in grey) during cycling are reported in Fig. 4. Note that to determine the atomic percentages of electrodes, the proportions of active materials, carbon black and PVdF components were added; similarly, the amount of surface species corresponds to the sum of organic and inorganic species proportions calculated from XPS spectra. As mentioned before, both LTO and LMO electrodes are covered by surface layers after cycling at 25 °C, 40 °C and 60 °C. The thickness of the SEI formed at LTO electrodes surface increases with the temperature, especially at 60 °C, whereas the temperature influence is less noticeable for LMO surface layers; these ones are slightly thicker at 60 °C, which could be in agreement with the capacity and impedance evolution upon cycling, but to a lesser extent compared to LTO electrode. In all cases, surface layers remain thinner than the XPS depth of analysis (~ 10 nm) as the electrode components are still detected.

Manganese is detected by XPS (Fig. 5) at the LTO electrode surface cycled versus LMO after the 100th charge and 100th discharge at 40 °C and 60 °C but not at 25 °C. This manganese, which comes from a dissolution of the LMO active material at the positive electrode, migrates

a) LTO electrodes



b) LMO electrodes

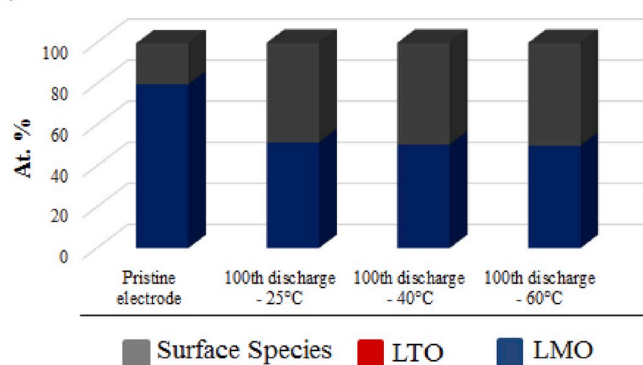


Fig. 4. Histograms comparing the atomic percentages of surface species (in grey), LTO electrode components (in red), LMO electrode components (in blue) detected at the surface of LTO electrodes (a) and LMO electrodes (b) before cycling (pristine electrode) and after 100 cycles at 25 °C, 40 °C and 60 °C. (in color). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

through the electrolyte and is deposited at the negative electrode surface over cycling. Mn 2p spectra at 40 °C display a maximum of intensity between 641.3 eV and 642.0 eV with satellites characteristic of manganese in the oxidation state + II [30]. According to Gieu et al. and Kim et al. [18,31] this manganese is originated from MnF₂ and MnO compounds, which could induce the increase of cells impedance. At 60 °C, the amount of detected manganese at the LTO electrode surface is more important and a new peak appears at 638.0 eV which is attributed to metallic manganese Mn⁰. The LiPF₆ decomposition, more pronounced at high temperature, could lead to an acidification of the electrolyte (HF formation) which promotes the manganese dissolution of LMO spinel and may induce its reduction until the metallic state [9,32]. These manganese species can favor the re-oxidation/reduction of certain SEI species and the release of lithium ions, leading to a delay in the SEI stabilization [11,31,33–35]. Thus, in the case of LTO/LMO cycled at high temperatures, other mechanisms than the electrochemical reduction of solvents at the LTO electrode surface, have to be considered to explain the formation of the SEI layer. On one hand, deposited species come from the dissolution of the positive electrode and migration through the electrolyte (like manganese species and fluorophosphates) and on the other hand, a catalytic phenomenon, increasing the electrolyte degradation due to the presence of manganese species, can occur at the interface. Thereby, the formation of MnO and MnF₂ at the LTO electrode surface could come from the reaction between the electrolyte and deposited manganese species.

Inductively-coupled plasma (ICP) measurements were performed on LTO/LMO full cells cycled at 60 °C which allow to determine a manganese concentration of around 40 ppm in the electrolyte. This value may be underestimated because some of the dissolved Mn species are deposited on the electrodes surface. Nevertheless, the LMO active material loss caused by dissolution in the electrolyte is not substantial.

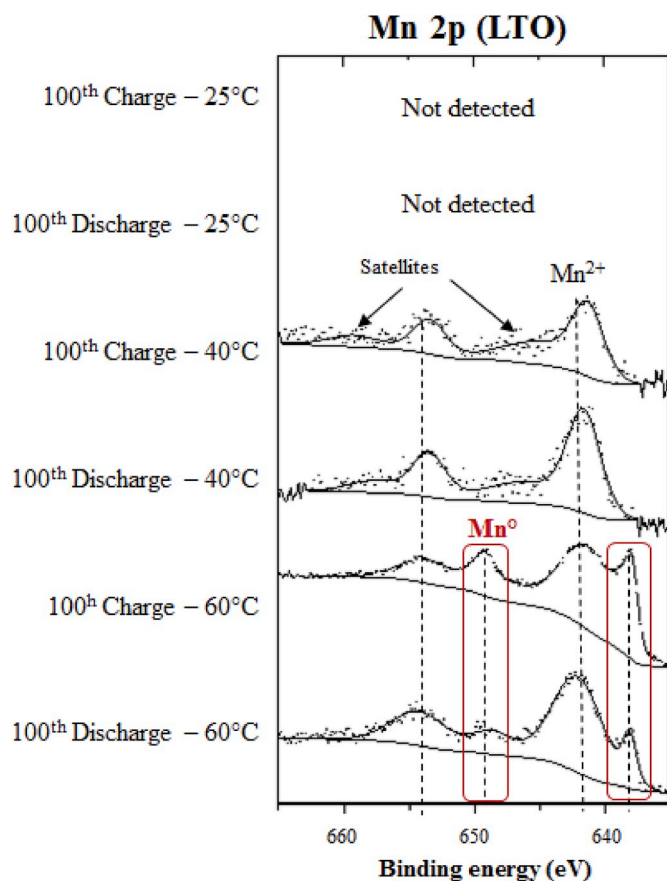


Fig. 5. Mn 2p XPS spectra of cycled LTO electrodes versus LMO after the 100th charge and after the 100th discharge at 25 °C, 40 °C and 60 °C. (in color). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Besides, as the operating voltage of LMO (at 4.15 V vs. Li⁺/Li) is much higher than the reduction potential of manganese ions, these ones can only be deposited on the LTO anodes surface and have no significant influence on LMO cathodes. Therefore, the increase of cells resistance is mainly attributed to changes on the LTO anodes side.

3.2.3. Spatial distribution of elemental chemical species at LTO electrodes surface: SAM analysis

SEM images and SAM chemical mappings of LTO electrodes surface after 100 cycles at 25 °C (a), 40 °C (b) and 60 °C (c) are presented in Fig. 6. Two different types of particles are distinguishable on the SEM picture: the ones attributed to LTO grains in light grey, and the ones corresponding to the carbon black in dark grey. After cycling, the deposition and growing of the SEI with the temperature cannot be demonstrated by SEM as the obtained images are similar to the pristine electrode one (Fig. S3). On SAM images, the overlap of titanium and oxygen mappings (Fig. S3) confirms the localization of LTO particles for all the temperatures. Nevertheless, at 40 °C and 60 °C, oxygen and carbon are detected besides the LTO and carbon black particles, which proves one more time the deposition of organic species on the LTO electrode surface, due to the SEI formation, whose thickness increases at high temperature. However, titanium is still detected at the end of the hundredth discharge at 60 °C, which means that the SEI is thinner than 5 nm. The phosphorus mappings reveal the presence of fluoro-phosphates mainly localized on LTO particles especially at 40 °C and 60 °C, which highlights a preferential reactivity of the lithium salt anion with the active material [19]. Concerning fluorine compounds, a more homogeneous repartition is revealed on LTO electrode cycled at 40 °C compared to electrodes cycled at 25 °C (for which fluorine species are

mainly located on carbon black) and at 60 °C (for which fluorine species are preferentially deposited on LTO particles). According to XPS analysis at 25 °C, SEI fluorine species are mainly originated from LiF, which is preferentially located on carbon black [22]. At higher temperatures, and especially at 60 °C, fluorine signal is generated by LiF but also by fluoro-phosphates which are present in greater quantity; these results are in agreement with the mass spectrometry measurements performed by Gachot et al. [27]. Finally, despite the detection of manganese by XPS at 40 °C and 60 °C, SAM manganese mapping is only obtained at 60 °C and indicates a heterogeneous distribution over the LTO electrode surface as previously suggested by Börner et al. [21].

The SEI layer formed at the LMO positive electrode/electrolyte interface was also analyzed by SAM after cycling but the mappings are not presented here for a non-exhaustive presentation. Note that fluoro-phosphates are preferentially deposited on LMO active material particles but no difference is noticeable with the temperature increase.

3.2.4. In depth distribution of organic and inorganic molecular species at LTO electrodes surface: ToF-SIMS analysis

Fig. 7 shows the mass spectra in negative polarity of cycled LTO negative electrodes at the end of the hundredth cycle at 25 °C (a), 40 °C (b) and 60 °C (c) over 0–120 *m/z* range. At the end of the hundredth cycle, the main negative secondary ions detected are carbonaceous species like *m/z*: 12 (C⁻), *m/z*: 13 (CH⁻), *m/z*: 24 (C₂⁻), *m/z*: 25 (C₂H⁻) related to solvents degradation, and fluorine and phosphorus containing species *m/z*: 45 (LiF₂⁻), *m/z*: 63 (PO₂⁻), *m/z*: 79 (PO₃⁻) and *m/z*: 101 (PO₂F₂⁻), characteristics of the SEI formation from LiPF₆ salt decomposition [36]. The most intense peak *m/z*: 17 (OH⁻) come from solvent degradation but also from the LTO active material. At 40 °C and 60 °C, the intensity of peaks attributed to phosphate species is higher than at 25 °C, suggesting that the SEI at the LTO electrode cycled at higher temperature, is thicker due to more important salt degradation, which is consistent with our previous XPS results. The mass spectra in positive polarity are shown in supporting information (Fig. S4).

Moreover, *m/z*: 71 (MnO⁻) secondary ions (as well as *m/z*: 55 (Mn⁺) in positive polarity, data not shown), specific of the LMO active material, are detected at the LTO electrode surface cycled at 60 °C [18,31], which confirms the dissolution process of the LMO electrode and manganese deposition at the LTO electrode surface at high cycling temperature.

In order to have more information about Manganese and SEI species in-depth spatial distribution at the LTO electrode surfaces, depth-profiles experiments (series of “analysis/sputtering” cycles) were performed in positive and negative polarities after the hundredth cycles at 25 °C (a), 40 °C (b) and 60 °C. Fig. 8 presents the normalized TOF-SIMS depth profiles obtained for Ti⁺ (representing the LTO active material, blue line), Li₂F⁺ (characteristic of inorganic SEI species, green line), MnO⁻ (coming from LMO dissolution, red line), C₃H₆O⁺ (specific of organic SEI species, yellow line) and PO₂⁻ (arising from LiPF₆ salt decomposition, black line) secondary ions of interest over 400 s of etching depending on the cycling temperature.

A distinct rise of the bulk active material species (Ti⁺) intensity is observed during etching for all temperatures, but the slope of the curve is more important at lower temperature (0.8 normalized intensity is reached after 150 s for 25 °C, after 200 s for 40 °C and after 275 s for 60 °C), which clearly evidences the increase of the SEI thickness with higher temperatures. At 25 °C, C₃H₆O⁺ and PO₂⁻ normalized intensities decreases quickly to reach almost zero after the first sputtering phase (30 s) while Li₂F⁻ signal intensity, initially higher, increases, which proves that organic and phosphate species are mainly located at the extreme surface of the SEI and above Li₂F species. The proportion of these last ones gradually decreases during the remaining sputtering time, which evidences that Li₂F compounds are present more deeply into the SEI. At 40 °C, C₃H₆O⁺, PO₂⁻ signals follow the same trend as at 25 °C by decreasing mainly during the first sputtering cycle, but the proportion of PO₂⁻ remains slightly higher over a longer etching time than at 25

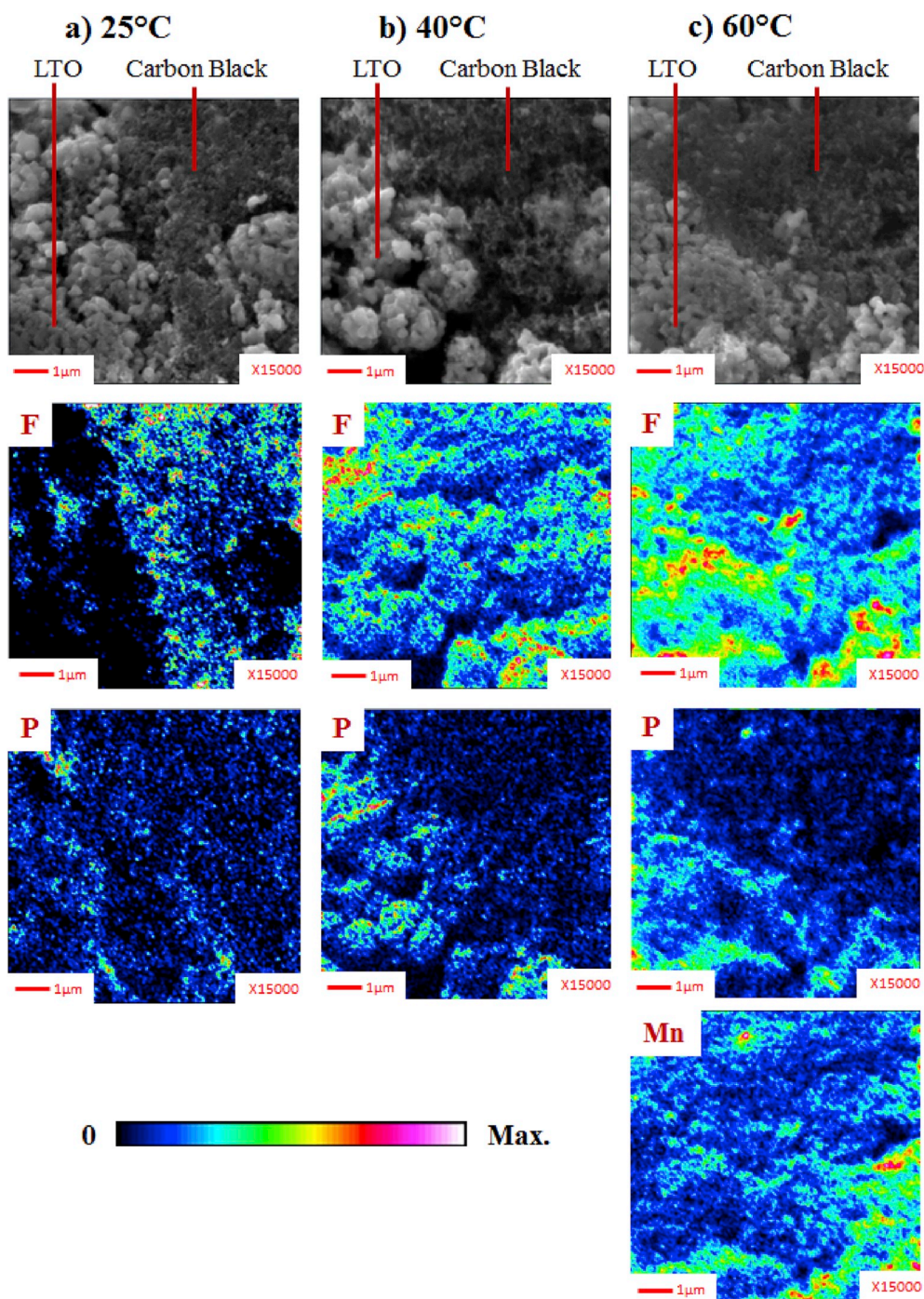


Fig. 6. SEM images and SAM chemical mappings of fluorine F, phosphorus P and manganese Mn on LTO electrodes surface at the end of the hundredth discharge for LTO/LMO cells cycled at 25 °C (a), 40 °C (b) and 60 °C (c). (in color). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

°C, meaning their proportion increases a little bit at 40 °C. This time, no initial increase of Li_2F^- intensity is observed during the first sputtering phase which shows that organic, phosphate and LiF species are mixed together at the extreme surface of the SEI. At 60 °C, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$, PO_2^- and Li_2F^- secondary ions are present in higher proportion at the beginning of the etching compared to 25 °C and 40 °C, which is consistent with a more important salt decomposition at 60 °C, as previously highlighted by SAM and XPS. Like at lower temperatures, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$ and PO_2^- signal intensities mainly decrease during the first sputtering phases at 60 °C, which means they are located in majority at the SEI extreme surface, but the intensities remain higher over a longer etching time compared to 40

°C, meaning they are present in higher proportions and more deeply into the SEI. Concerning Li_2F^- , its proportion gradually decreases from the beginning of the sputtering (corresponding to the SEI top surface) to the end of the etching (related to the inner of the SEI). Finally, concerning manganese related species, the MnO^- normalized intensity is much higher at 60 °C than at 40 °C (for which the signal has been increased $\times 15$ for a better visibility), which is again consistent with a dissolution of LMO, migration through the electrolyte and deposition at the LTO electrode surface more important at 60 °C. The normalized intensity of MnO^- increases after the first sputtering phase and gradually decreases during the remaining sputtering time, which evidences that manganese

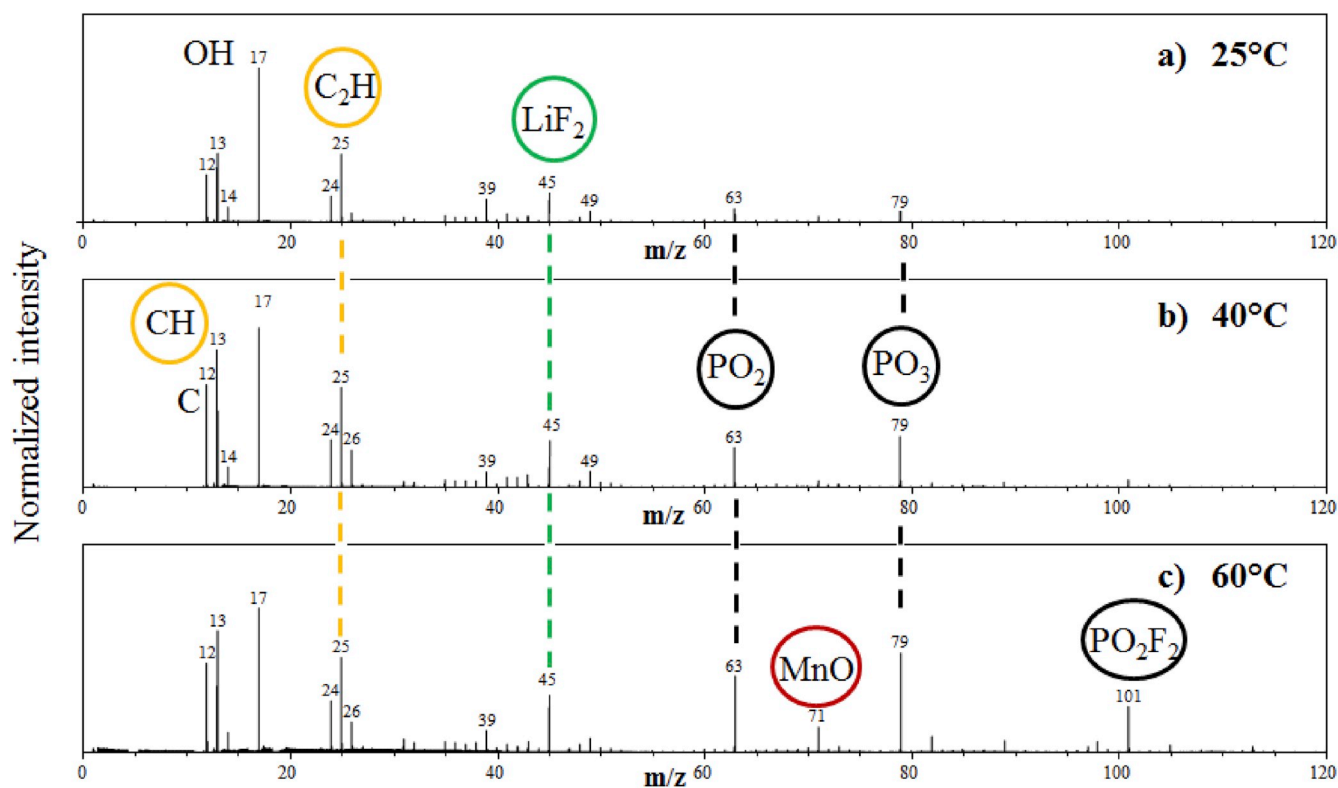


Fig. 7. ToF-SIMS negative ion spectra over 0–120 m/z range for LTO electrodes cycled at 25 °C (a), 40 °C (b), and 60 °C (c) at the end of the hundredth cycle. (in color). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

species are covered by organic and inorganics species at the extreme surface and are present deeply into the SEI.

To better visualize the spatial in-depth distribution of the considered species, 3D images have been reconstructed from depth-profile experiments and are presented under each graph related to one temperature. The signal intensity of Ti^+ (in blue), Li_2F^+ (in green), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$ (in yellow) and PO_2^- (in black) secondary ions is plotted over the analyzed area ($50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m} = x$ and y dimensions) versus the etching time (the z axis, 400 s, which is over dimensioned compared to the other axes) for the three temperatures. When a color is not appearing anymore on the image, it means the signal intensity of the secondary ion is too low in the mass spectrum to be considered. For 60 °C, another 3D image, representing the spatial in-depth distribution of MnO^- (in red) and Ti^+ (in blue) secondary ions, is presented separately for better clarity. Note that the intensity of MnO^- at 40 °C is too weak to be imaged in 3D.

The 3D map at 25 °C clearly highlights that organic and phosphate compounds are located only at the extreme surface of the SEI and that they cover LiF species which insert more deeply into the SEI. The same behavior is observed at 40 °C except that LiF species are also present at the extreme surface and phosphate species proportion is slightly higher. At 60 °C, the increase of the SEI thickness is clearly visible on the 3D map, where all species are present in higher proportions. The same trend as at lower temperature is obtained, where organic and phosphate species are mainly located in the upper part of the SEI while LiF compounds are continuously present from the top surface to the inner part of the SEI. The manganese species 3D map clearly evidences their presence within the SEI and their covering by the upper part of the SEI (composed of inorganics, organics and phosphate species). All these results are consistent with our previous XPS and SAM results [18,19,37] and the literature [27,28,36] and confirm that both salt decomposition (inducing an important LiF and phosphate species deposition at the LTO electrode) and manganese dissolution are intensified at high temperature, which explains lower electrochemical performances of LTO/LMO cells at 60 °C.

4. Conclusions

In conclusion, this work contributes to a better understanding of the impact of the cycling temperature on LTO electrode/electrolyte interfaces in LTO/LMO systems. Thanks to the complementarity of XPS, SAM and ToF-SIMS techniques, it was clearly proved that high temperatures (60 °C) increase the SEI thickness and change its chemical composition as well as the in-depth spatial distribution of SEI species. Indeed, the important LiPF_6 salt decomposition at 60 °C induces the formation and deposition of (fluoro)phosphate species in higher proportions at the LTO surface, as well as a more important manganese dissolution at the LMO positive electrode, which migrates through the electrolyte and insert within the SEI of LTO; moreover, metallic manganese was detected for the first time by XPS at the LTO electrode surface, which could be linked to the PF_5 degradation mechanism at the electrode/electrolyte interface. All these factors destabilize the SEI formed at the LTO electrode surface and can cause the loss of capacity of LTO/LMO cells at high temperature.

Such manganese dissolution detrimental effect will have to be controlled to allow the commercialization of LTO-based LIBs composed of lithium manganese oxides or derivatives. Several options need to be investigated to minimize the fading of LTO/LMO cells at high temperature, like the use of additives in the electrolyte or the replacement of LiPF_6 by fluorophosphates free salts; the coating or doping of lithium titanate particles could also be of interest. Moreover, as the NMC electrode presents less active materials dissolution during cycling and better electrochemical performances than LMO when cycled facing LTO [19], a blend of NMC and LMO materials could also be considered as a good option for the positive electrode.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence

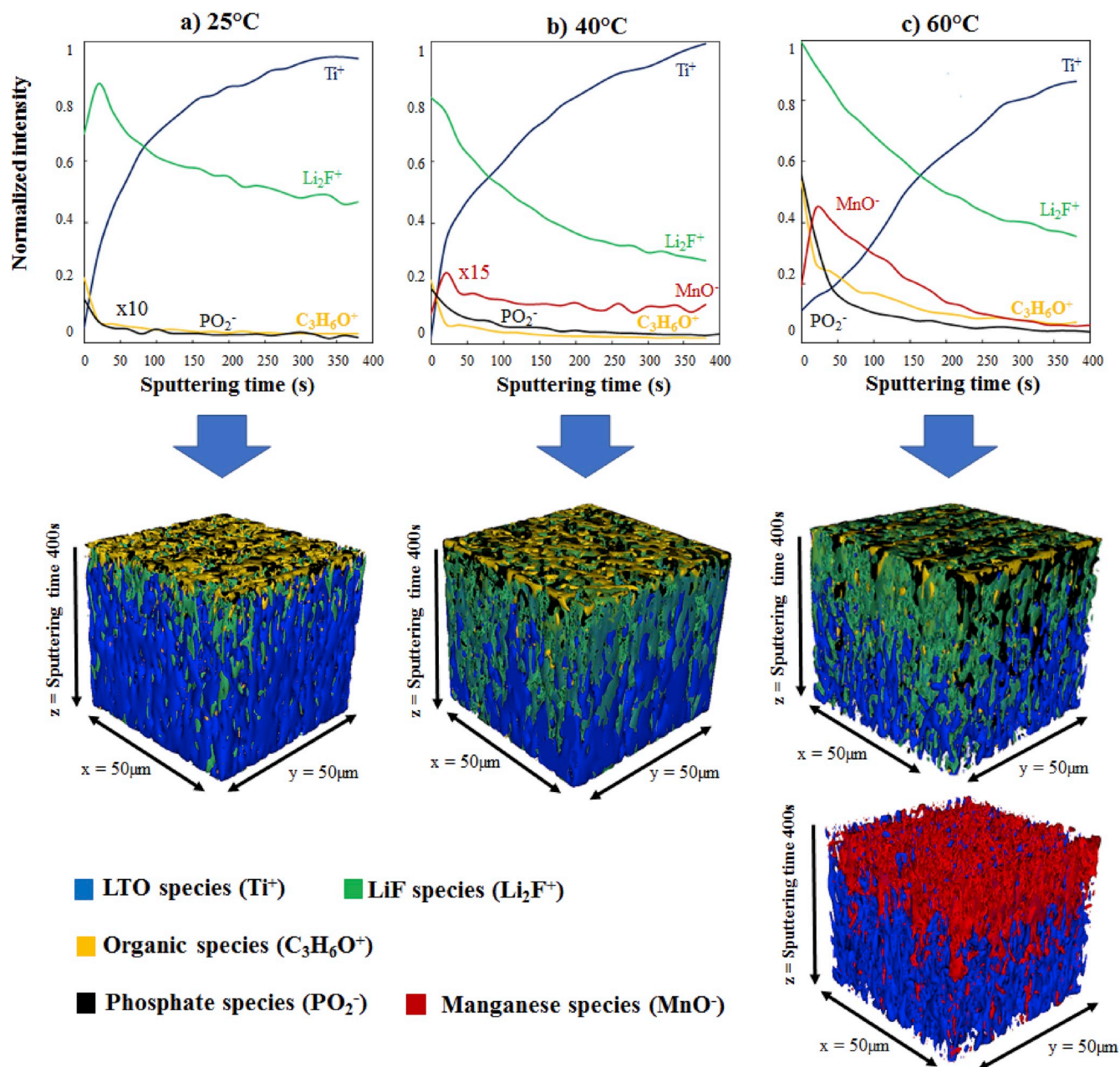


Fig. 8. Normalized ToF-SIMS depth profiles over 400 s of Ti^+ , Li_2F^+ , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$, PO_2^- and MnO^- secondary ions detected at the LTO electrode surface cycled facing LMO after the hundredth cycle at 25 °C (a), 40 °C (b) and 60 °C (c). 3D image reconstructions related to each depth profile, representing the in-depth spatial distribution of LTO (in blue), organic (in yellow), LiF (in green) and phosphates (in black) species. For better clarity, the 3D map representing manganese species (in red) with LTO (in blue) at 60 °C is presented separately. (in color). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge SAFT company, the French CNRS (national center for scientific research) and The French National Research Agency via the project ANR-11-EQPX-0027 MARSS for financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227573>.

References

- [1] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3243.
- [2] T.-F. Yi, L.-J. Jiang, J. Shu, C.-B. Yue, R.-S. Zhu, H.-B. Qiao, Recent development and application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material of lithium ion battery, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 1236.
- [3] N. Takami, H. Inagaki, Y. Tatebayashi, H. Saruwatari, K. Honda, S. Egusa, High-power and long-life lithium-ion batteries using lithium titanium oxide anode for automotive and stationary power applications, *J. Power Sources* 244 (2013) 469–475.
- [4] M.M. Thackeray, Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 142 (8) (1995) 2558–2563.
- [5] T.M. Bandhauer, S. Garimella, T.F. Fuller, A critical review of thermal issues in lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) R1.

- [6] T. Yuan, Z. Tan, C. Ma, J. Yang, Z.-F. Ma, S. Zheng, Challenges of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion battery industrial applications, *Adv. Energy Mater.* 7 (12) (2017).
- [7] M. Majima, S. Ujiie, E. Yagasaki, K. Koyama, S. Inazawa, Development of long life lithium ion battery for power storage, *J. Power Sources* 101 (1) (2001) 53–59.
- [8] G. Pistoia, *Lithium-ion Batteries: Advances and Applications*, Elsevier, 2014.
- [9] C. Zhan, J. Lu, J. Kropf, T. Wu, A.N. Jansen, Y.-K. Sun, X. Qiu, K. Amine, Mn(II) deposition on anodes and its effects on capacity fade in spinel lithium manganate-carbon systems, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2437.
- [10] T. Ohzuku, Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells, *J. Electrochem. Soc.* 142 (5) (1995) 1431–1435.
- [11] J. Vetter, P. Novák, M. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 147 (1–2) (2005) 269–281.
- [12] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche, Aging mechanisms of lithium cathode materials, *J. Power Sources* 127 (1–2) (2004) 58–64.
- [13] N.-S. Choi, J.-T. Yeon, Y.-W. Lee, J.-G. Han, K.T. Lee, S.-S. Kim, Degradation of spinel lithium manganese oxides by low oxidation durability of LiPF_6 -based electrolyte at 60 °C, *Solid State Ion.* 219 (2012) 41–48.
- [14] M.-S. Song, R.-H. Kim, S.-W. Baek, K.-S. Lee, K. Park, A. Benayad, Is $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a solid-electrolyte-interphase-free electrode material in Li-ion battery? Reactivity between the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode and electrolyte, *J. Mater. Chem.* 2 (3) (2014) 631–636.
- [15] Y.-B. He, B. Li, M. Liu, C. Zhang, W. Lv, C. Yang, J. Li, H. Du, B. Zhang, Q.-H. Yang, J.-K. Kim, F. Kang, Gassing in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based batteries and its remedy, *Sci. Rep.* 2 (2012).
- [16] J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, H. Martinez, Influence of vinylene carbonate additive on the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode/electrolyte interface for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (6) (2013) A1314–A1320.
- [17] K. Wu, L. Qian, X. Sun, N. Wu, H. Zhao, Y. Zhang, Influence of manganese ions dissolved from LiMn_2O_4 cathode on the degradation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based lithium-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* 22 (2) (2017) 479–485.
- [18] J.-B. Gieu, V. Winkler, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, H. Martinez, New insights in the characterization of the electrode/electrolyte interfaces within $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cells, by X-ray photoelectron spectroscopy, scanning Auger microscopy and time-of-flight secondary ions mass spectrometry, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 15315–15325.
- [19] N. Gauthier, C. Courrèges, L. Goubault, J. Demeaux, C. Tessier, H. Martinez, Influence of the positive electrode on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) electrode/electrolyte interfaces in Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 165 (13) (2018) A2925–A2934.
- [20] D.R. Wright, N. Garcia-Araez, J.R. Owen, Review on high temperature secondary Li-ion batteries, *Energy Procedia* 151 (2018) 174–181.
- [21] M. Börner, S. Klamor, B. Hoffmann, M. Schroeder, S. Nowak, A. Würsig, M. Winter, F.M. Schappacher, Investigations on the C-rate and temperature dependence of manganese dissolution/deposition in $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 163 (6) (2016) A831–A837.
- [22] J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, H. Martinez, Temperature effects on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode/electrolyte interfaces at the first cycle: a X-ray photoelectron spectroscopy and scanning Auger microscopy study, *J. Power Sources* 318 (2016) 291–301.
- [23] R. Grissa, H. Martinez, S. Cotte, J. Galipaud, B. Pecquenard, F. Le Cras, Thorough XPS analyses on overlithiated manganese spinel cycled around the 3V plateau, *Appl. Surf. Sci.* 411 (2017) 449–456.
- [24] K. Wu, L. Qian, X. Sun, N. Wu, H. Zhao, Y. Zhang, Influence of manganese ions dissolved from LiMn_2O_4 cathode on the degradation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based lithium-ion batteries, *Solid State Electrochem.* (2018), <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3773-2>.
- [25] P. Yan, J. Zheng, S. Kuppen, Q. Li, D. Lv, J. Xiao, G. Chen, J.-G. Zhang, C.-M. Wang, Phosphorus enrichment as a new composition in the solid electrolyte interphase of high voltage cathodes and its effects on battery cycling, *Chem. Mater.* 27 (21) (October 2015) 7447–7451.
- [26] C.L. Campion, W. Li, B.L. Lucht, Thermal decomposition of LiPF_6 -based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 152 (12) (2005) A2327–A2334.
- [27] 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.
- [28] B.S. Parimalam, A.D. MacIntosh, R. Kadam, B.L. Lucht, Decomposition reactions of anode solid electrolyte interphase (SEI) components with LiPF_6 , *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 22733–22738.
- [29] V. Kraft, W. Weber, M. Grutzke, M. Winter, S. Nowak, Study of decomposition products by gas chromatography-mass spectrometry and ion chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry in thermally decomposed lithium hexafluorophosphate-based lithium ion battery electrolytes, *RSC Adv.* 5 (2015) 80150.
- [30] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W. Lau, A.R. Gerson, R.S. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730.
- [31] D. Kim, S. Park, O.B. Chae, J.H. Ryu, Y.-U. Kim, R.-Z. Yin, S.M. Oh, Re-deposition of manganese species on spinel LiMn_2O_4 electrode after Mn dissolution, *J. Electrochem. Soc.* 159 (3) (2012) A193–A197.
- [32] Y. Gao, J. Dahn, Correlation between the growth of the 3.3 V discharge plateau and capacity fading in $\text{Li}_1+x\text{Mn}_2-x\text{O}_4$ materials, *Solid State Ion.* 84 (1–2) (1996) 33–40.
- [33] Y.K. Lee, J. Park, W. Lu, A comprehensive study of manganese deposition and side reactions in Li-ion battery electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 164 (12) (2017) A2812–A2822.
- [34] T. Aoshima, K. Okahara, C. Kiyohara, K. Shizuka, Mechanisms of manganese spinels dissolution and capacity fade at high temperature, *J. Power Sources* 97–98 (2001) 377.
- [35] J.A. Gilbert, I.A. Shkrob, D.P. Abraham, Transition metal dissolution, ion migration, electrocatalytic reduction and capacity loss in lithium-ion full cells, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2) (2017) A389–A399.
- [36] W. Li, A. Dolocan, P. Oh, H. Celio, S. Park, J. Cho, A. Manthiram, Dynamic behaviour of interphases and its implication on high-energy-density cathode materials in lithium-ion batteries, *Nat. Commun.* 8 (2017) 14589.
- [37] N. Gauthier, C. Courrèges, J. Demeaux, C. Tessier, H. Martinez, Probing the in-depth distribution of organic/inorganic molecular species within the SEI of LTO/NMC and LTO/LMO batteries: a complementary ToF-SIMS and XPS study, *Appl. Surf. Sci.* 501 (2020) 144266.

Supporting Information: Impact of the temperature on electrode/electrolyte interfaces within $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs LiMn_2O_4 cells

Table S1. The fitted EIS data of LMO/LTO full cells cycled at 25°C, 40°C and 60°C

Temperature	Re /							W
	Ohm	CPE ₁		R _f / Ohm	CPE ₂		R _{ct} / Ohm	
		Q _f (10 ⁻⁶)	a _f		Q _{dl} (10 ⁻³)	a _{dl}		
25°C	2.1	82.8	0.8	17.4	2.0	0.9	5.1	2.2
40°C	2.7	30.0	0.8	50.4	6.6	0.7	4.3	2.1
60°C	5.0	18.3	0.7	104.3	17.2	0.6	5.4	2.0

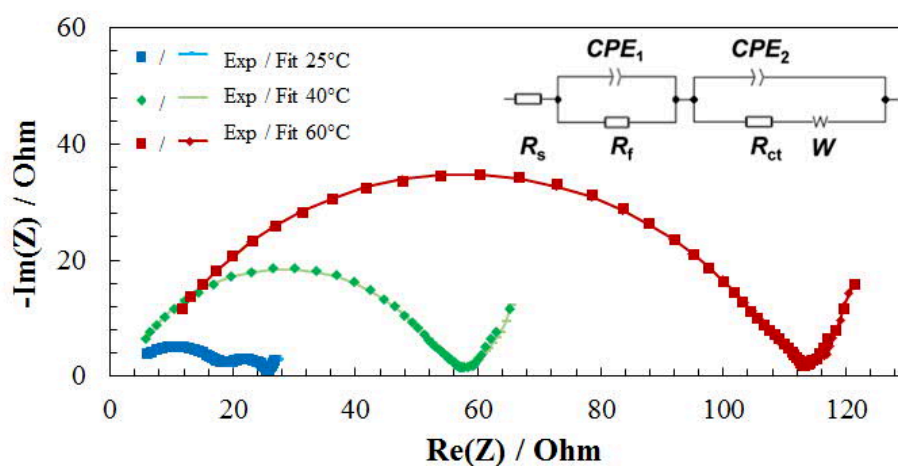


Figure S1. Experimental (Exp) Electrochemical Impedance Spectroscopy results of LMO/LTO full cells at 25°C and fitted curves (Fit) at 0% SOC, after 100 cycles operating at 25°C (in blue), 40°C (in green) and 60 °C (in red) (the circuit used to fit the electrodes behavior is shown)

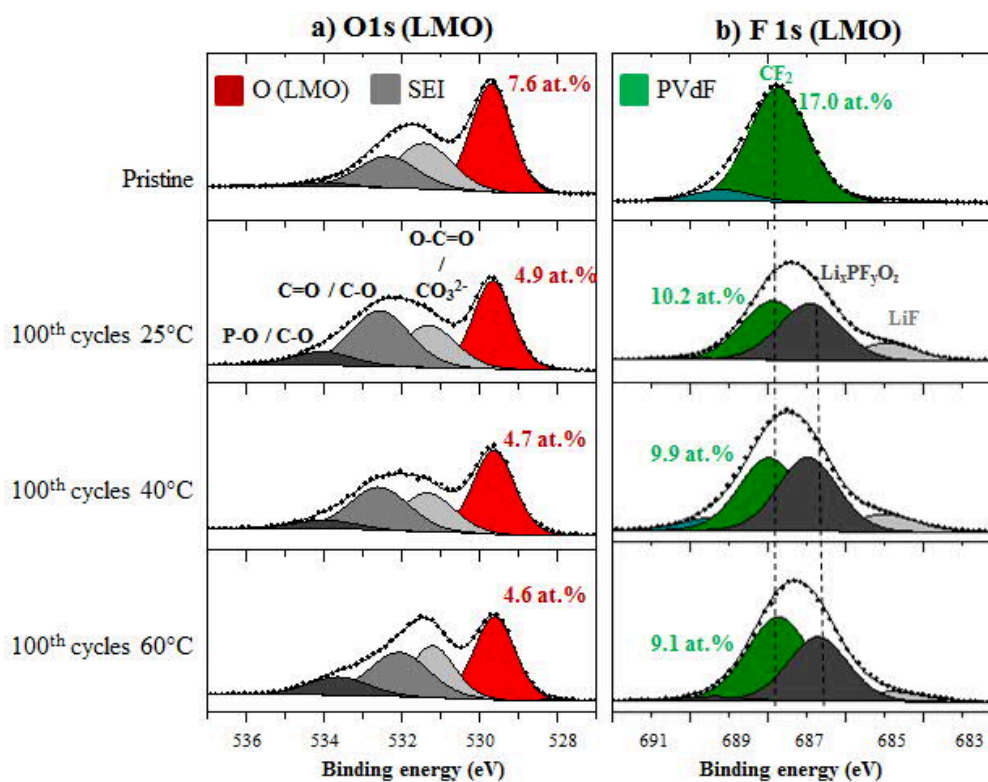


Figure S2. a) O 1s and b) F 1s XPS spectra of the pristine LMO positive electrode (first line) and the LMO electrodes after 100 cycles at 25°C (second line), 40°C (third line) and 60°C (fourth line) versus LTO electrodes.

At the pristine LTO electrode surface (figure S2), the titanium and oxygen-rich areas are similar, which allows to clearly identify the LTO particles at the electrode surface. On the contrary, carbon-rich areas match with titanium and oxygen-poor regions and are obviously attributed to carbon black particles. Fluorine is homogeneously distributed at the electrode surface which exhibits that the PVDF binder homogeneously covers the whole electrode surface.

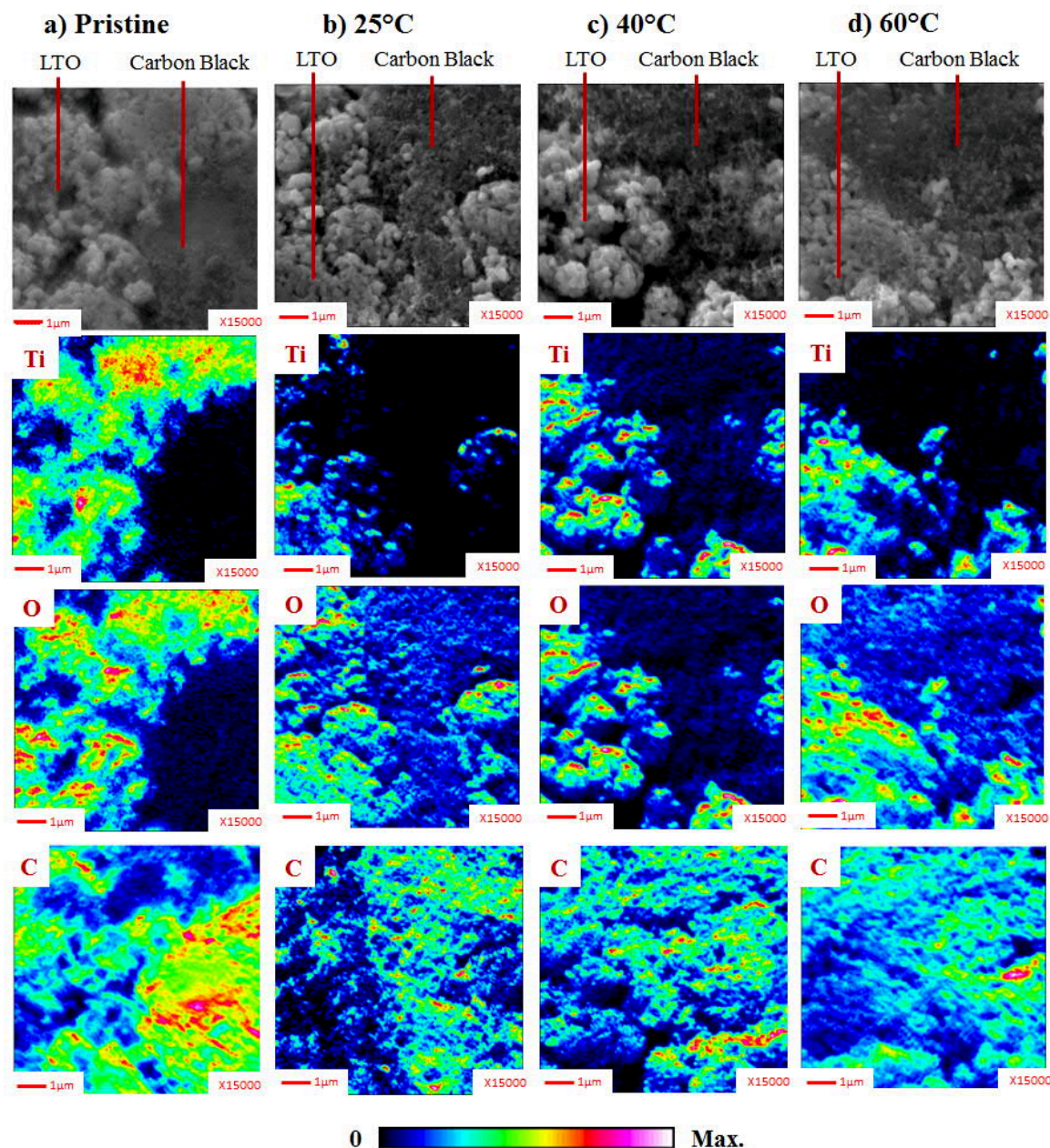


Figure S3. SEM images and SAM chemical mappings of titanium Ti, oxygen O, and carbon C on LTO electrodes surface for the pristine electrode a), at the end of the hundredth discharge for LTO/LMO cells cycled at 25°C b), 40°C c) and 60°C d).

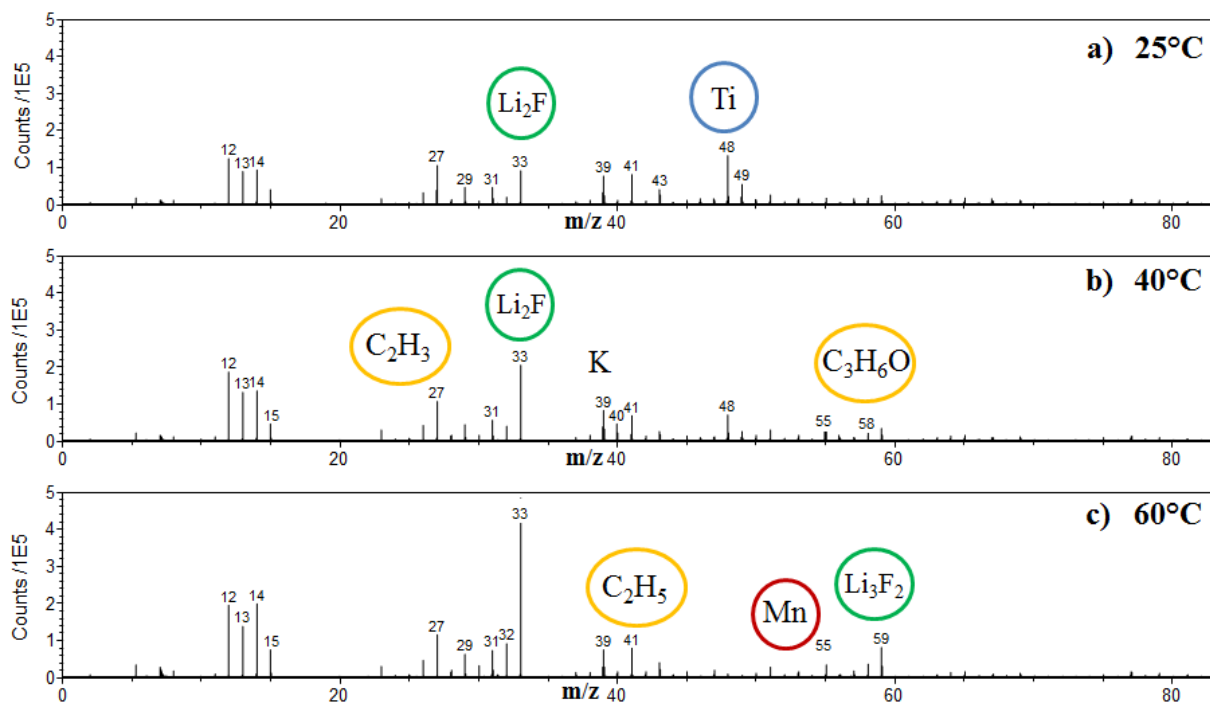


Figure S4. ToF-SIMS positive ion spectra over a 0-110 m/z range for LTO electrodes cycled at 25°C a), 40°C b), and 60°C c) at the end of the hundredth cycle. (in color)

4.1.1.2 Conclusions

Les principaux résultats obtenus lors de ces travaux ont montré que les performances en cyclage (capacité, polarisation...) du système LTO//LMO baissent avec la température et chutent à 60°C. L'analyse de surface complémentaire par XPS, AES et ToF-SIMS a permis d'évaluer les effets de la température de cyclage sur la formation de films à la surface des électrodes négatives de LTO et positives de LMO.

Les espèces organiques (oxalates, polyéthylène oxydes, polycarbonates) sont détectées en quantités légèrement supérieures à 60°C par rapport à 40°C et en net excès par rapport à 25°C. En revanche après cyclage à 60°C, la dégradation du sel LiPF_6 est bien plus importante et la quantité de fluoro-phosphates augmente drastiquement avec la température de cyclage : en passant de 7%.at à 40°C à 23%.at à 60°C. Notons que les fluoro-phosphates sont toujours préférentiellement déposés sur les particules de LTO. Ainsi, l'évolution de la capacité est cohérente avec l'augmentation de l'épaisseur de la SEI avec la température.

Nota bene : Le large excès de LiF sur le LTO cyclé à 25°C peut provenir du fait qu'à cette température il est moins soluble qu'à plus haute température (40°C et 60°C) et vient se déposer sur l'électrode de LTO elle-même moins passivée par le dépôt d'espèces organiques (en déficit par rapport aux autres températures). A 40°C, le LiF se dépose en moins grande quantité qu'à 60°C ce qui cette fois peut s'expliquer par le fait que le sel de lithium se dégrade très fortement à 60°C (comme l'atteste la quantité bien supérieure de fluoro-phosphates à 60°C). En effet, la dégradation prendrait le pas sur le problème de solubilité du LiF à partir d'une température comprise entre 25°C et 40°C.

Sur l'électrode de LMO, les quantités de LiF sont semblables quelle que soit la température et en très faibles quantités par rapport à celles déposées sur les électrodes de LTO ce qui peut paraître surprenant. Cependant, il est aisément remarquable que depuis le début des travaux de thèse et également dans la littérature, le LiF recouvre toujours plus les anodes que les cathodes (ce qui pourrait s'expliquer par une affinité du LiF avec le LTO ou un dépôt préférentiel de celui-ci à bas potentiel).

Du Manganèse, issu de la dissolution de la contre électrode de LMO, est détecté en surface des électrodes de LTO après cyclage à 40°C et 60°C mais pas après un cyclage à 25°C (condition de cyclage plus douce). L'augmentation de la température favorise donc la dissolution du Mn de LMO et sa migration/déposition à la surface du LTO. Du manganèse sous forme métallique est même détecté sur les électrodes de LTO cyclées à 60°C, ce qui est caractéristique d'une réduction du Mn^{2+} à la surface du LTO. De plus, la présence de manganèse en quantité non négligeable à 60°C (1%.at) peut expliquer en plus de l'augmentation de l'épaisseur de la SEI, une augmentation importante de l'impédance du système à 60°C ; en effet, l'ajout d'un couple redox supplémentaire à la surface de l'anode est très

probablement néfaste à la stabilité (via un effet catalytique) de la couche de surface et à la réduction de réactions parasites, affectant ainsi les performances électrochimiques du système [3].

4.1.2 Impact de la température de cyclage sur les propriétés de la SEI formée sur les électrodes de LTO cyclées versus NMC

La figure 4-1 présente l'évolution de la capacité par cycle en fonction de la température à laquelle ont cyclé les cellules LTO vs NMC. A 40 °C, une baisse de capacité d'environ 8 % est notable au cours des 10 premiers cycles. La capacité à 60 °C chute de façon encore plus prononcée avant d'augmenter progressivement et d'atteindre finalement une valeur de 139 mAh/g, soit 15 % de perte de capacité. Cette baisse de la capacité peut être attribuée à une accélération des réactions parasites dues à l'augmentation de la température. De plus, à 60°C, l'efficacité coulombique reste légèrement inférieure tout au long du cyclage à celle atteint par le système cyclé à 40°C ; ce qui suggère une instabilité des couches de surfaces formées à 60°C.

Nota bene : La perte de capacité à 60°C des cellules LTO//NMC reste bien moins importante que celle des cellules LTO//LMO probablement du fait d'une meilleure stabilité de l'oxyde lamellaire NMC à haute température par rapport à celle de la spinelle LMO qui relargue des ions Mn^{2+} en quantité significative (~40 ppm) dans l'électrolyte.

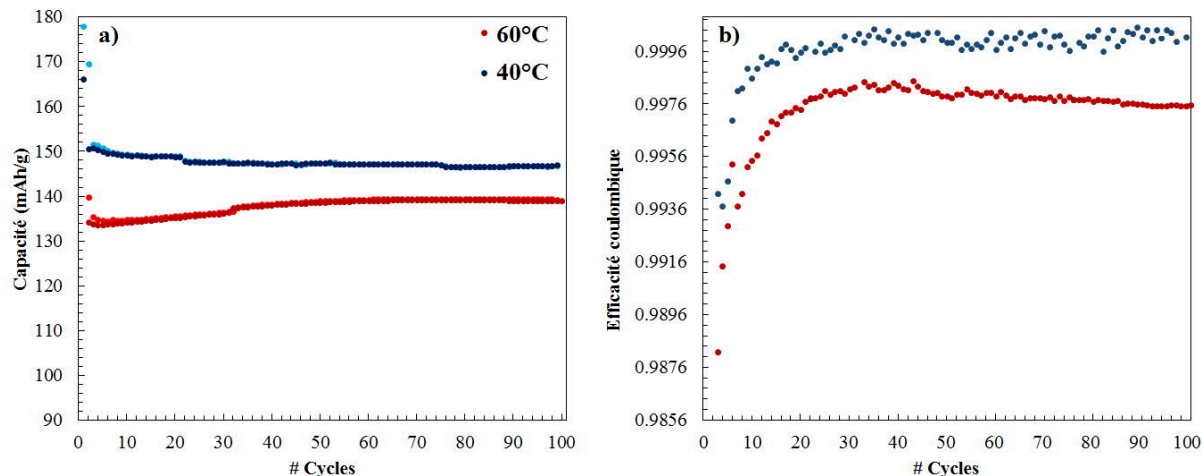


Figure 4-1 : Evolution de la capacité a) et de l'efficacité coulombique b) en fonction du nombre de cycle pour les cellules complètes LTO vs NMC cyclées à 40°C (bleu) et 60°C (rouge)

La Figure 4-2 présente les spectres XPS Li 1s, O 1s, C 1s et F 1s des électrodes LTO cyclées face au NMC à 40°C et à 60°C, en fin de centième lithiation. Comme attendu, toutes les composantes caractéristiques de l'électrode diminuent après cyclage à 60°C. En effet, les composantes caractéristiques du LTO (Li^+ à 54,3 eV sur le spectre Li 1s et O^{2-} à 529,8 eV sur le spectre O 1s, en rouge), du noir de carbone (à 283,5 eV sur le spectre C 1s, en bleu) et du PVdF (CH_2 et CF_2 respectivement à 286,2 eV et 290,7 eV sur le spectre C 1s et à 687,9 eV sur le spectre F 1s, en vert) sont

toutes atténuées au profit des composantes caractéristiques de la SEI issue de la dégradation aussi bien du sel que des solvants de l'électrolyte après cyclage à 60°C : Li-F et Li₂CO₃ à 56,1 eV sur le spectre Li 1s, CO₃²⁻ et O=C-O à 531,7 eV, O=C et C-O-C à 533,0 eV, O-P et C-O-C à 534,1 eV sur le spectre O 1s, C-C et C-H à 285,0 eV, C-O à 286,9 eV, C=O à 288,1 eV et CO₃²⁻ à 289,9 eV sur le spectre C 1s et Li_xPF_yO_z à 686,5 eV et LiF à 685,1 eV sur le spectre F 1s. La quantité de fluoro-phosphates détectée à la surface du LTO cyclée à 60°C augmente en accord avec les observations faites lors de l'étude du système LTO vs LMO par rapport aux autres espèces du fait d'une dégradation importante du sel de LiPF₆ à 60°C [4, 5].

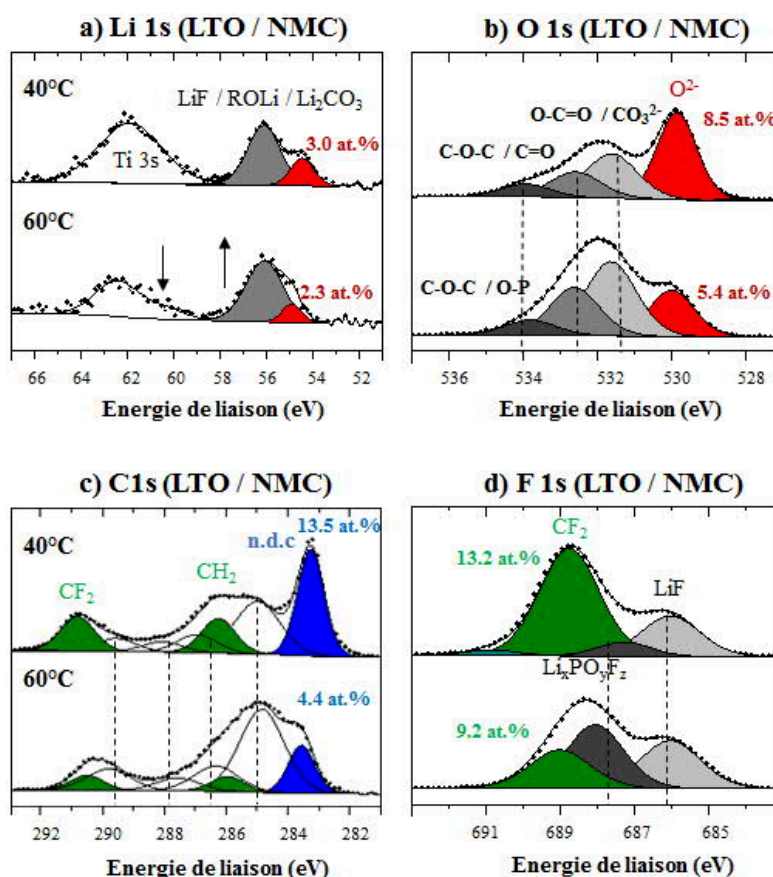


Figure 4-2 : Pics de cœur Li 1s (a), O 1s (b), C 1s (b) et F 1s (c) des électrodes LTO cyclées en boutons complets face au NMC en fin de 100ième lithiation à 40°C (première ligne) et à 60°C (deuxième ligne)

L'histogramme (fig. 4-3) présente les quantités d'espèces détectées à la surface du LTO cyclée versus NMC à 40°C (en bleu) et à 60°C (en rouge) à partir des spectres XPS et confirme que le cyclage à haute température favorise la décomposition de l'électrolyte (les solvants et le sel) et donc la formation d'une SEI plus épaisse à la surface des électrodes de LTO cyclées face au NMC aussi.

Suite à la décomposition chimique du sel LiPF₆, plus importante à 60°C, les solvants sont à leur tour davantage dégradés à haute température pour former des carbonates, des oxalates et des hydrocarbures préférentiellement déposés et/ou réduits à la surface de l'électrode négative de LTO entraînant des pertes importantes de capacité. Notons que les oxalates formés en quantité à 60°C peuvent

être ré oxydés en CO_2 pour créer un mécanisme réversible [5] qui peut expliquer la remontée capacitive constatée figure 4-1.

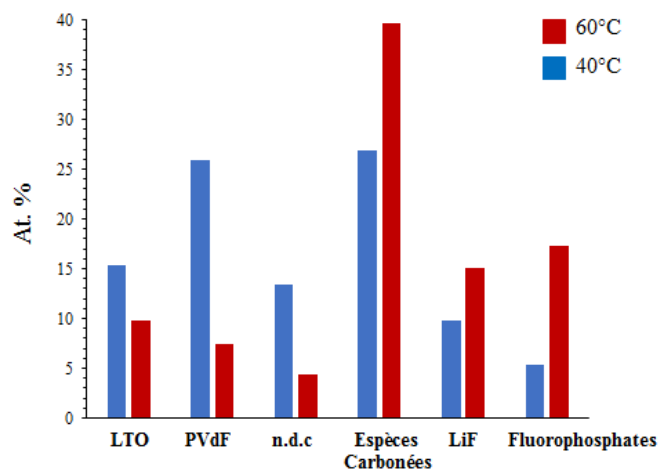


Figure 4-3 : Histogramme comparant la quantité d'espèces détectées en surface de l'électrode de LTO en fin de 100^{ième} lithiation après cyclage à 40°C (bleu) et à 60°C (rouge)

En ce qui concerne les électrodes de NMC (à l'instar des électrodes de LMO), la SEI formée à 60°C est légèrement plus épaisse que celle formée au cours d'un cyclage à 40°C, notamment du fait d'une quantité plus importante de fluoro-phosphates.

4.1.3 Conclusions

Finalement, toutes les réactions parasites aux interfaces exposées plus hauts sont accélérées à hautes températures par effet cinétique ou catalytique (du fait de la présence de davantage de PF_5) quel que soit le couple d'électrodes mis en jeu (LTO//LMO ou LTO//NMC) :

- Dissociation et décomposition chimique du sel LiPF_6 plus importante ;
- Acidification du milieu provenant de la décomposition du sel et de sa réactivité avec les traces d'eau résiduelles contenues dans l'électrolyte qui entraîne la formation de HF et de fluoro-phosphates tels que POF_3 [6] ;
- Dégradation de la cathode plus importante (sous la forme d'une dissolution de manganèse et essentiellement de celle de la structure spinelle (LMO) puisque les oxydes lamellaires (NMC) sont plus stables à 60°C) ;
- Augmentation du nombre de réactions d'oxydoréductions catalysées par PF_5 et le manganèse, entraînant une décomposition plus importante des solvants.

4.2 Influence du potentiel de cyclage de l'électrode positive sur le système LTO//NMC

Afin de mettre en évidence l'influence des hauts potentiels (en plus de la température) sur la dégradation du matériau actif d'une part et de l'électrolyte d'autre part, et ce indépendamment d'un dépôt de manganèse sur le LTO, les rapports C^-/C^+ du système LTO vs NMC ont été variés afin de modifier le potentiel du système LTO//NMC de telle sorte que le NMC travaille jusqu'à 4,0 V, 4,3 V et 4,6 V vs Li. En effet, l'équilibre entre la quantité de matière active négative et positive est primordial et sa valeur change en fonction des tensions d'électrode. Dans une cellule au fonctionnement idéal, les deux quantités doivent être égales ($C^-/C^+ = 1$). Si $C^-/C^+ > 1$, en fin de charge, l'électrode positive peut être surchargée, ce qui peut conduire à la dégradation de sa structure cristalline et à l'oxydation de l'électrolyte. Si $C^-/C^+ < 1$, c'est la négative qui peut être surchargée (sur-lithiée). Notons qu'à 4.6 V, alors que le NMC atteint sa capacité de stockage maximale, le courant électrique qui continue de traverser l'accumulateur entraîne donc la surcharge du matériau NMC.

Ces travaux ont fait l'objet d'une nouvelle publication, soumise dans *Journal of Electrochemical Society*, dans laquelle ont été couplées des analyses XPS et ToF-SIMS.

4.2.1 Publication n°4



Influence of the Cathode Potential on Electrode Interactions within a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ Li-Ion Battery

Nicolas Gauthier,^{1,2} Cécile Courrèges,^{1,z} Julien Demeaux,² Cécile Tessier,^{2,*} and Hervé Martinez^{1,3,z}

¹CNRS/Univ. Pau & Pays Adour / E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux—UMR 5254, 64000 Pau, France

²SAFT, 33000 Bordeaux, France

³Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 80039 Amiens Cedex, France

Interactions occurring between positive and negative electrodes and their impact on electrode–electrolyte interfaces during constant current cycling in $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ li-ion batteries are investigated at various upper cutoff voltages by performing XPS and ToF-SIMS analysis. Below 4.3 V (potential of NMC electrode vs Li^0/Li^+), good capacity retention and low impedance increase over cycles are obtained whereas at higher cycling positive electrode potential, serious capacity loss and critical increase of electrochemical impedance are observed due to electrolyte degradation at the Ni-rich NMC electrodes. This study highlights that salt (LiF and fluorophosphates) and solvents (–CO containing species) degradation products and NMC dissolution products such as manganese or nickel species are formed at the NMC electrodes then migrate to the LTO electrodes surface in full-cells, and these phenomena are intensified at high voltage. Moreover, the formation and the deposition of organo-fluoro-phosphates in the outer part of the SEI of LTO electrodes is revealed thanks to ToF-SIMS molecular in-depth analysis. These results provide valuable insights on the behavior of interfaces at LTO electrodes upon cycling vs NMC at high potential. Overall, failure mechanisms are driven by oxidative parasitic reactions at the cathode and interactions with the anode.

© 2020 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited. [DOI: [10.1149/1945-7111/ab7116](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7116)]

Manuscript submitted October 23, 2019; revised manuscript received January 13, 2020. Published February 11, 2020.

Supplementary material for this article is available [online](#)

Lithium-ion batteries are the main power source of portable electronic devices and other nomad applications. For several years, research efforts have been motivated by an increasing need for efficient energy storage systems for renewable energies and transportation.^{1–3} Because of safety concerns, the use of a graphite negative electrode raises issues for high-power applications such as electrical vehicles (EVs) or hybrid electric vehicles (HEVs). Indeed, due to the low Li^+ intercalation potential of graphite, during a fast charge, metallic lithium might be plated at the surface of the electrode instead of being intercalated. As a result, repeated fast charges entail critical dendritic growth of Li^0 leading to short circuits. As alternative negative electrode for high-power applications, lithium titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) is a good candidate,^{4–6} as it presents almost unchanged lattice parameters (± 0.005 Å) upon Li^+ ion insertion/extraction; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ could be considered as a robust material with a good cycling reversibility. Moreover, it displays an excellent lithium ion mobility and allows high charge rates without any problem of dendrite formation.

Concerning positive electrode material, LiFePO_4 has been the object of an intense international scientific research since it was first proposed by Goodenough et al.⁷ and results to be a good candidate for EVs applications. Indeed, it is safe, less expensive than LiCoO_2 and sustains high cycling rate capability with a high specific capacity. Despite these advantages, it suffers from a low potential (3.45 V vs Li^0/Li^+) in comparison with layered oxides, especially in prospect of using $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode resulting in a "1.9 V Li-ion battery."^{8,9} Indeed, the high working potential of LTO (1.55 V vs Li^0/Li^+) is a drawback for energy density and requires the use of high potential positive electrode like $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}]\text{O}_2$ (NMC) which operates at 4.6 V,¹⁰ allowing an increase of the cell energy density. Numerous research works were focused on substituting the cobalt element in LiCoO_2 by other metals, like Ni, Mn and Al, to enhance the capacity at high voltage or to improve the cyclability.¹¹ In these materials, manganese remains in the +IV oxidation state, reducing problems associated with Jahn-Teller distortion of Mn^{3+} ions in six-coordination sites and Mn dissolution

into the electrolyte, which is considered as one of the main causes of capacity loss.¹² The theoretical capacity of the $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ redox system is 208 mAh.g^{-1} , which corresponds to $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$, $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$ and $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ redox couples at high voltage. Therefore, combining high-voltage lamellar oxides with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ negative electrode material appears to be very interesting in order to get a 3 V system with a high-power density.¹³

However, severe electrolyte degradation could occur above 4.3 V vs Li^0/Li^+ ,^{14,15} leading to the formation of a Solid Electrolyte Interphase (SEI) at both electrodes, considered as the most important issue for rechargeable batteries. Moreover, large cell impedance, which limits the lifetime and the practical use of such material at high voltage in electrical vehicles, was observed.¹⁶ Numerous studies have evidenced the influence of the upper cutoff voltage on electrochemical performance of graphite-based cells.^{17–19} Madec et al. showed that Solid Electrolyte Interphase (SEI) is formed at the electrodes surface upon cycling at high voltage in NMC/graphite cells due to side reactions mainly caused by reduction and oxidation processes of the electrolyte.¹⁰ The main efforts on SEI investigations (structure, chemistry, and evolution) were on graphite electrodes.^{10,12,14,20,21} Nevertheless, few studies have investigated the SEI formation in LTO-based cells and fundamental studies on electrode/electrolyte interfaces using complementary surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ToF-SIMS are quite uncommon.

Our group has already shown that surface layers are formed on both electrodes in LTO/NMC full cells during cycling in non-abusive conditions (voltage < 3.2 V vs Li^0/Li^+), which are mainly composed of amorphous organic (polyethylene oxides, alkylcarbonates, oxalates) and inorganic (Li_2CO_3 and LiF) species.^{22,23} A deep understanding of chemical and physical processes occurring at the electrode/electrolyte interfaces function of the battery operating parameters is crucial for stable operation of LTO-based cells. The dissolution of the positive active material at high potential, which results in the deposition of metal-based species at the negative electrode surface, has already been showed.^{24–27} However, the interactions between positive and negative electrodes, through the diffusion of electrolyte degradation products are not well identified at high voltage and need to be more investigated. XPS is a versatile tool to characterize the chemical composition of surface species

*Electrochemical Society Member.

^zE-mail: cecile.courreges@univ-pau.fr; herve.martinez@univ-pau.fr

formed during cycling and ToF-SIMS depth-profile experiments can highlight the in-depth distribution of molecular species within the SEI. Indeed, our group has already revealed, that inorganic species, especially LiF, insert deeply into the SEI, whereas organic species are located exclusively at the LTO electrode extreme surface.²⁸

The aim of this study is to investigate interactions occurring between negative and positive electrodes upon cycling in LTO/NMC full cells operating at different upper cutoff voltages in a common electrolyte used in LIBs (EC/EMC-LiPF₆). XPS and ToF-SIMS complementary techniques are used to better understand the SEI formation mechanism at electrodes surface in LTO//NMC cells, by characterizing both the SEI chemical composition and the in-depth spatial distribution of specific molecular species.

Experimental

Electrode preparation.—The electrodes formulation requires first the preparation of inks which are coated on a current collector (in aluminum), dried (80 °C) and finally calendered. Inks are prepared by mixing (i) 93 wt% of anhydrous active material (LiNi_{3/5}Mn_{1/5}Co_{1/5}O₂, Li₄Ti₅O₁₂) supplied by SAFT, (ii) 4 wt% of carbon black additive (CB) with a specific surface of 65 m².g⁻¹ (99.8% purity) and (iii) 3 wt% of polymeric binder, poly(vinylidene fluoride) (PVdF). Note that the cell capacity is limited by the LTO active material mass when the cycling of NMC is operating at 4 V. For 4.3 V cycling, the capacity is limited by both LTO and NMC masses, and for 4.6 V it is limited only by the NMC active material mass. Indeed, for each series of NMC coin cells, different cutoff voltages were selected so that only the potential of NMC electrodes was changed while the potential of LTO electrodes remained between 1.0 V and 2.0 V.²³

Coin cells composition and assembly.—LTO and NMC electrodes are assembled in coin cells using two polypropylene (PP) separators immersed into 0.25 ml of electrolyte, which is composed of LiPF₆ lithium salt (battery grade, purity ≥99.99%, 1 mol.l⁻¹) dissolved in a mixture of ethylmethyl carbonate (EMC, purity ≥98%) and ethylene carbonate (EC, anhydrous, 99% purity) (7:3 in volume). Coin cells are prepared under controlled argon atmosphere with low H₂O/O₂ levels (<2 ppm) in a glove box.

Galvanostatic cycling and sample preparation.—For the first cycle, coin cells are cycled with a Biologic BCS (Biologic SA, Claix, France) apparatus at 60 °C (in a thermostatic oven) under galvanostatic mode at C/10 rate from open circuit voltage. For the next hundred cycles, cycling at 40 °C is used to accelerate the ageing of the cells. Cycling is done either between 1.9 V and 3.0 V, or between 1.8 V and 3.3 V, or between 1.8 V and 3.1 V. After cycling, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) are performed from 10 kHz to 10 mHz with a 10 mV perturbation at 25 °C (acquisition time of 10 min/spectrum) to evaluate the impact of degradation phenomena upon cycling. Spectra are recorded at 2.0 V full cell voltage (corresponding to ≈0% state-of-charge (SOC) after the hundredth discharge at open-circuit voltage. After battery testing, coin cells are opened in a glove box with low H₂O/O₂ levels (<2 ppm). Both LTO and NMC electrodes are carefully extracted from coin cells and rinsed with a large excess of dimethyl carbonate (1–2 ml) in order to remove traces of electrolyte. The samples are transferred to the XPS spectrometer using a transfer vessel.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).—Using a focused monochromatized Al-Kα radiation (hν = 1486.6 eV), XPS analyses are conducted with a Thermo Scientific K-Alpha X-ray photoelectron spectrometer which is directly connected to an argon dry glove box working at low H₂O/O₂ levels (<4 ppm) to avoid any moisture or air exposure. Survey spectra (wide energy range from -5.0 eV to 1200.0 eV BE) and core ionization peaks are recorded in large area mode analysis (ellipsoidal area of 200 × 400 μm²) at a constant pass energy (PE) of 200 eV and 20 eV respectively. A non-linear

Shirley-type background is used for the peak fitting process. Moreover, mathematical components are obtained and optimized by a weighted least-squares calculation method using 30% Lorentzian and 70% Gaussian line shapes. The spectral calibration is carried out thanks to the CF₂ component (290.7 eV) originated from the PVdF polymeric binder in C 1s core peaks. Quantification is performed with CasaXPS processing software using basis of Scofield's relative sensitivity factors corrected by a value (-0.6) in intensity.

Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS).—ToF-SIMS analysis are performed using a TRIFT V nanoToF II (Physical Electronics, Chanhassen (MN), US) equipped with a 30 kV Au-LMIG. The electrodes are fixed thanks to a metallic mask on the sample holder and transferred from the gloves box to the spectrometer using a transfer vessel to avoid any air exposure. All mass spectra are acquired using the same experimental conditions to carry out semi-quantitative analysis (comparing the ratio of peaks intensities). For surface analysis, the LMIG gun is tuned to deliver Au⁺ primary ions with a DC current of 12 nA over a 50 μm raster size, the mass range is fixed between 0 and 500 um and the number of frames is set to 30 (dose: 5 × 10¹³ ions cm⁻²) for both polarities. Depth profile experiments are performed with a 3 kV Ar⁺ gas gun with a DC current of 150 nA and sputtered area of 500 × 500 μm². Note that the lithium (⁶Li⁺ and ⁷Li⁺) peaks appear very intense and have to be blanked during the measurement in order to detect better the smaller peaks. ToF-DR software provided by Physical Electronics is used for data processing. All positive polarity mass spectra are calibrated using C⁺ (m/z 12), Na⁺ (m/z 23) and K⁺ (m/z 39) peaks and all negative polarity spectra are calibrated using OH⁻ (m/z 17), C₂H⁻ (m/z 25) and P⁻ (m/z 31) peaks. For depth-profiles graphical representation, the intensity of the secondary ions of interest was normalized related to the total ion counts for both polarities.

Results and Discussion

Electrochemical results.—The galvanostatic profiles obtained at the first cycles for NMC/LTO cells after cycling the cathode at 4.0 V, 4.3 V and 4.6 V (vs Li⁰/Li⁺) are presented in Fig. 1a. Each LTO/NMC cells potential reaches two steps at 2.2 V and 2.4 V. For all systems, the capacities after the first charge (178 mAh.g⁻¹, 192 mAh.g⁻¹ and 219 mAh.g⁻¹ for 4.0 V, 4.3 V and 4.6 V respectively), are higher than the theoretical values (175 mAh.g⁻¹ for LTO electrode and 208 mAh.g⁻¹ for NMC one) but after the first discharge, capacity losses of 12 mAh.g⁻¹, 20 mAh.g⁻¹ and 21 mAh.g⁻¹ are observed for NMC cycled at 4.0, 4.3 and 4.6 V (vs Li⁰/Li⁺), respectively. This result indicates that, at the first cycle at 60 °C, Li⁺ ions are irreversibly consumed in greater quantities at high voltages by parasitic reactions, which leads to surface layer deposition. Figure 1b shows the charge and discharge capacities as a function of the cycle number for NMC/LTO coin cells after cycling the cathode at 4.0 (blue), 4.3 (black) and 4.6 V (red) vs Li⁰/Li⁺. The evolution of capacities (vs Li⁰/LTO) over the 100 cycles is similar for the systems operating at 4.0 V and 4.3 V: both charge and discharge capacities strongly decrease during the first cycles to converge toward the same stable value until 100 cycles (coulombic efficiency close to 100%), respectively 146 mAh.g⁻¹ and 136 mAh.g⁻¹ for 4.0 V and 4.3 V. This observation indicates a decrease of the cell reversible capacity during the first five cycles; However, the capacity at 4.0 V remains higher (+10 mAh.g⁻¹) at the end of the cycling compared to 4.3 V, which proves the better electrochemical performances of the system operating the NMC electrode at lower potential. When the upper NMC cutoff potential is 4.6 V, a clear capacity fading (vs Li⁺/NMC) is observed over the 100 cycles, and the capacity never reaches a stable value.

High voltage (>4.4 V) may promote the re-oxidation of certain SEI species and the release of lithium leading to a small gain in capacity. This reversible phenomenon should exist from the beginning of the cycle but should be balanced by the irreversible

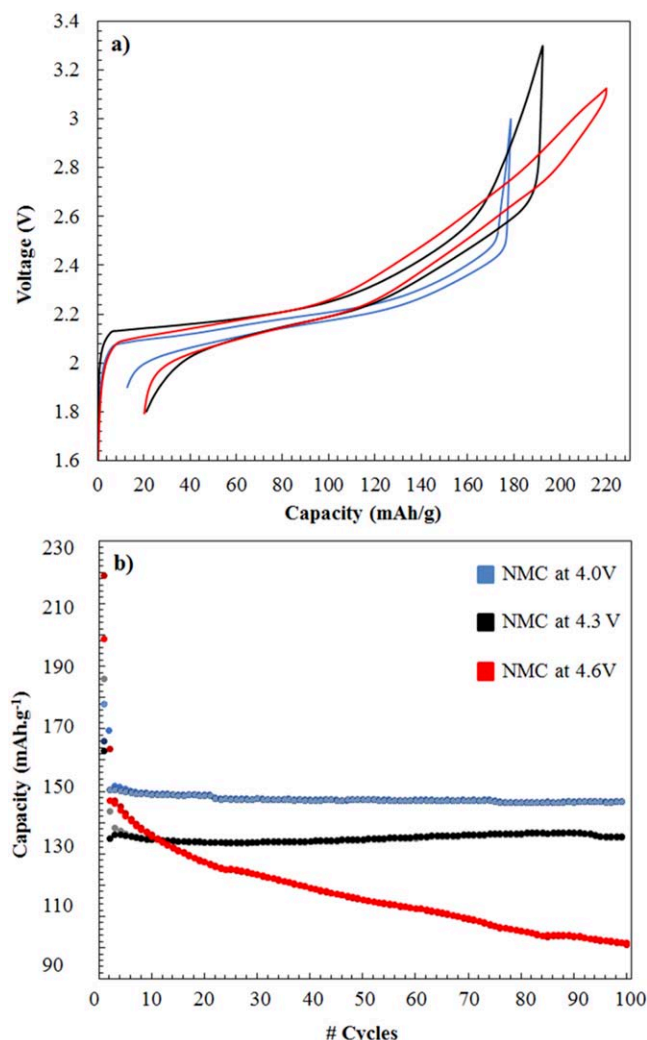


Figure 1. (a) Galvanostatic profiles of NMC/LTO cells at the first cycle at 60 °C, operating the NMC electrode at 4.0 V (blue curve), 4.3 V (black curve) and 4.6 V (red curve) vs Li^0/Li^+ . (b) Charge/discharge capacities vs Li^+/LTO of the NMC/LTO cells operating the NMC electrode at 4.0 V (blue) and 4.3 V (black) vs Li^0/Li^+ ; and charge/discharge capacities vs Li^0/NMC of the NMC/LTO cells operating the NMC electrode at 4.6 V (red) vs Li^0/Li^+ for the first 100 galvanostatic cycles.

reactions, occurring in quantity at the interfaces until the 50th cycle at 4.3 V until the thickness of the SEI is sufficient to avoid further reactions and irreversible reductions of lithium. At 4.6 V, the important continuous loss of capacity upon cycling may mask the phenomenon which should occur without being observed.

To better understand the influence of the cycling voltage on electrochemical performances of LTO/NMC cells, incremental capacity dQ/dV vs potential (V) curves were plotted (Fig. 2) at the end of the first cycle (a) and of the hundredth cycle (b) after cycling at 4.6 V (in red), 4.3 V (in black) and 4.0 V (in blue). The dQ/dV curve of a cell results from the convolution of both electrodes.²⁹ Nevertheless, the LTO electrode, for which Li^+ ions are inserted at a constant potential of 1.55 V, could be considered as a reference electrode, which allow to follow the NMC potential. Thus, the main visible features in the cell dQ/dV curve, reflecting by P1 and P2 peaks at 2.15 V and 2.6 V respectively, originate from the NMC electrode. P1 peak corresponds to a phase transformation, while the region at higher potential between P1 and P2 corresponds to a solid solution.³⁰ P2 peak, which only appears when NMC is cycled until 4.6 V, might correspond to the formation of Li_2MnO_3 rock salt phase during cycling at high voltage.¹³ The location and magnitude of the

peaks change with the cut-off voltage. After cycling, the magnitude of P1 peak characteristic of NMC electrode lithiation decreases with the cutoff voltage, indicating a more important loss of active materials concerned by electrochemical reactions within the battery operation. This failure mechanism is in agreement with the capacity fading observed Fig. 1b. Meanwhile, a noticeable magnitude increase of P2 peak is observed after cycling the NMC electrode at 4.6 V, which may be characteristic of the growth of Li_2MnO_3 phase. Moreover, after cycling at 4.6 V, the peaks shift (of around 100 mV) towards higher voltage corresponds to an increase of the cell polarization. These results prove that an irreversible process occurs at the positive electrode material during cycling at high voltage and contributes to the cells capacity loss.

Figure 3 presents the impedance spectra of NMC/LTO coin cells after cycling at 4.0 V (blue), 4.3 V (black) and 4.6 V (red) vs Li^0/Li^+ for the first hundredth galvanostatic cycles. At 4.3 V and 4.6 V, an increase of the global impedance (which includes the electrolyte, SEI film and charge transfer resistances) is observed compared to 4.0 V, which is in good agreement with the capacity fading observed Fig. 1b and could be related to an extensive electrolyte degradation occurring at the NMC electrodes since the cells are exposed at high potentials. Thus, the formation of passivation films at both electrodes surface becomes relevant by the refinement of the EIS diagrams thanks to the use of an equivalent circuit with two obvious contributions at ~ 5000 Hz and ~ 10 Hz (integrated in Fig. 3) giving good electrical parameters.¹⁷ The increase of the double layer resistance (at lower frequencies 5–10 Hz) probably arises from the degradation/change of the extreme surface NMC active material structure upon cycling at high potential,¹⁰ as the redox process of LTO is considered reversible.²²

Surface analysis.—Our group previously highlighted by XPS that LTO electrodes cycled vs NMC at 4.0 V are covered by surface layers as soon as the first charge occurs. Moreover, a surface structural rearrangement and a stabilization of the SEI is evidenced after long cycling.²³ In this paper, the influence of the voltage on the electrode/electrolyte interfaces at both LTO and NMC surfaces is investigated by XPS and ToF-SIMS at the end of the hundredth cycle after NMC operation at 4.0 V, 4.3 V and 4.6 V. Binding energies (BE) and atomic concentrations (at%) of the different chemical environments identified at the surface of the pristine and the cycled LTO and NMC electrodes are reported respectively in Tables SI and SII (available online at stacks.iop.org/JES/167/040504/mmedia).

SEI formation: XPS analysis.—A careful analysis of the 75–45 eV binding energy range of LTO and NMC electrodes allows to observe the evolution of the lithium peak originated from SEI species and metallic elements of the active materials depending on the voltage. Figure 4a exhibits Ti 3s and Li 1s core peaks of the pristine LTO negative electrode and LTO electrodes cycled vs NMC ones after 100 cycles at 4.0 V, 4.3 V and 4.6 V. The pristine $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode is characterized by a Ti 3s peak at 61.8 eV and a Li 1s peak (in red) at 54.7 eV.²³ Figure 4b presents Ni 3p, Co 3p, Li 1s and Mn 3p core peaks of the pristine NMC positive electrode and NMC electrodes after 100 cycles at 4.0 V, 4.3 V and 4.6 V. Ni 3p, Co 3p, Li 1s and Mn 3p XPS core peaks are respectively located at 67.5 eV, 60.7 eV, at 54.1 eV and at 49.5 eV and can be respectively assigned to a mix of $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, Co^{3+} , Li^+ and Mn^{4+} in an oxygen environment.^{31,32} The Li 1s component at 55.6 eV comes from Li_2CO_3 residues contamination due to the material synthesis. After cycling, the SEI formation can be monitored by the appearance of a new Li 1s component at 56.5 eV, attributed to lithiated species deposited at the surface of the electrodes and coming from the electrolyte salt and solvent decomposition. When the cycling voltage increases, the intensity of this Li 1s peak becomes higher, while the signal intensity of lithium and the different transition metal (Ti, Ni, Co and Mn), characteristic of the active materials, decreases. The $\text{Li}_{\text{SEI}}/(\text{Ti} + \text{Li}_{\text{LTO}})$ and $\text{Li}_{\text{SEI}}/(\text{Ni} +$

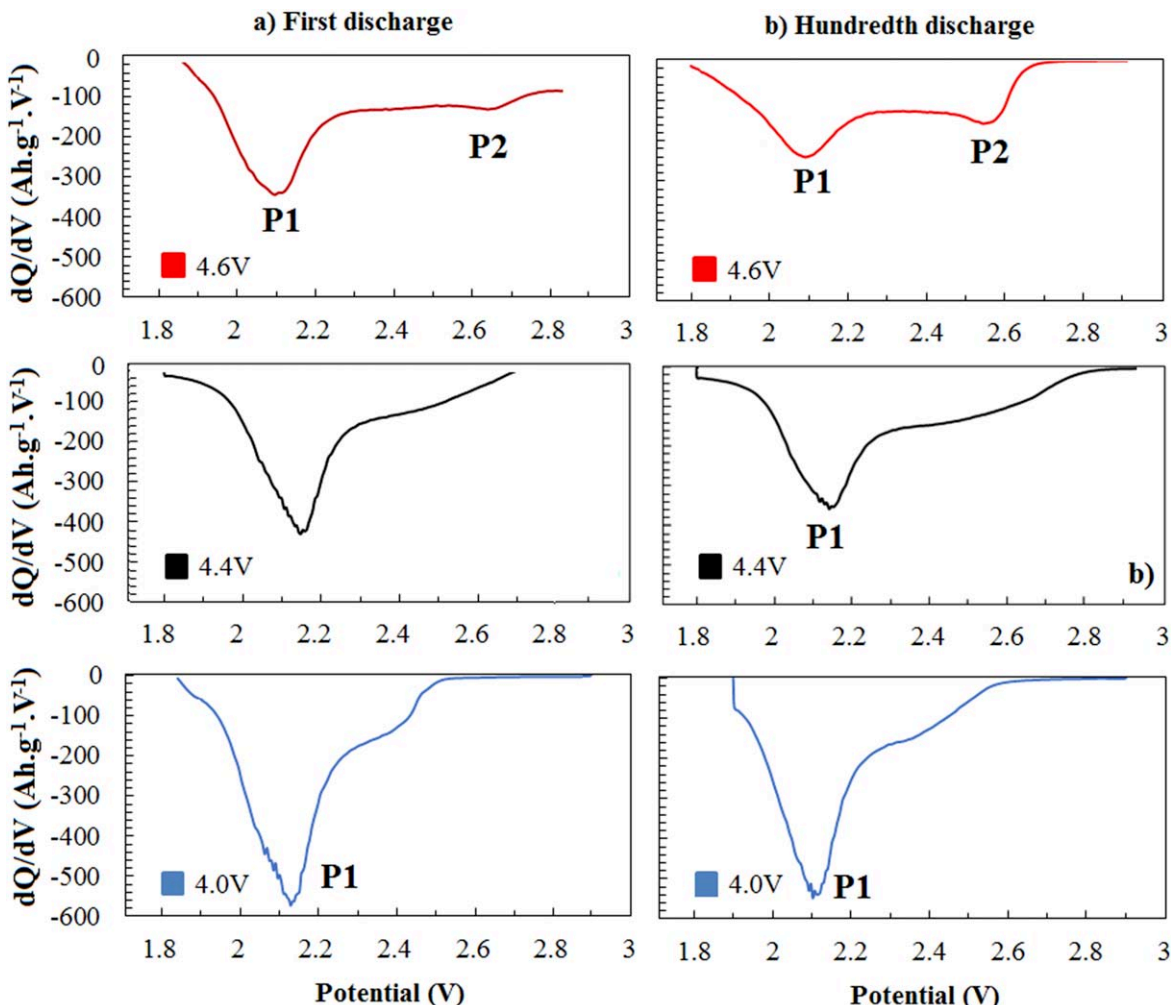


Figure 2. dQ/dV vs potential (V) curves obtained from coin cells after cycling NMC at 4.0 (blue), 4.3 (black) and 4.6 V (red) vs Li^0/Li^+ for the first and hundredth galvanostatic cycles.

Co+Li_{NMC} + Mn) ratios (Tables SI and SII) at LTO and LMO electrodes surface increase from 0.54, to 0.69, to 0.72 at 4.0 V; 4.3 V and 4.6 V respectively for the first ones, and from 0.81, to 0.87, to 0.93 at 4.0 V, 4.3 V and 4.6 V respectively for the second ones. These results evidence the more important covering of active materials with high voltage. In addition, Ti, Ni, Mn and Co are still detected at the end of the 100th cycle whatever the voltage which

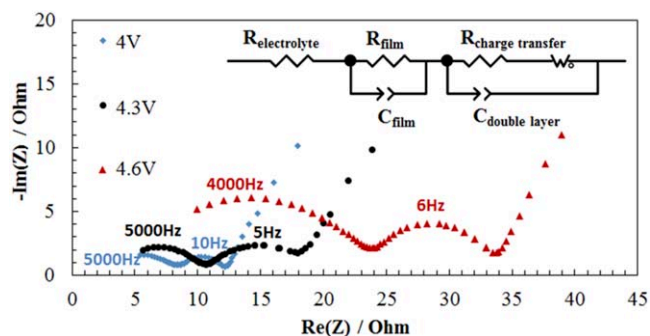


Figure 3. Experimental EIS results of NMC/LTO full cells at 0% SOC and at 25 °C after 100 cycles operating the positive electrode at 4.0 V (blue), 4.3 V (black) and 4.6 V (red) vs Li^0/Li^+ .

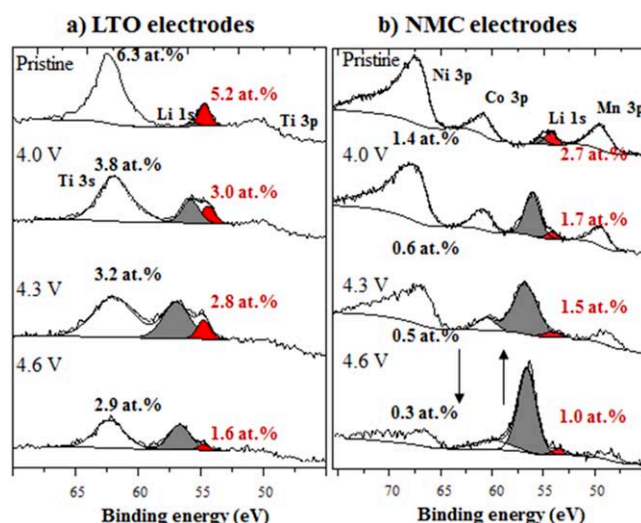


Figure 4. Ti 3s and Li 1s core peaks of the pristine LTO negative electrode (first row) and LTO electrodes after 100 cycles operating the NMC electrode at 4.0 V (second row), at 4.3 V (third row) and at 4.6 V (fourth row) (column a) and Ni 3p, Co 3p, Li 1s and Mn 3p core peaks of the pristine NMC positive electrode (first row) and NMC electrodes after 100 cycles at 4.0 V (second row), at 4.3 V (third row) and at 4.6 V (fourth row) (column b).

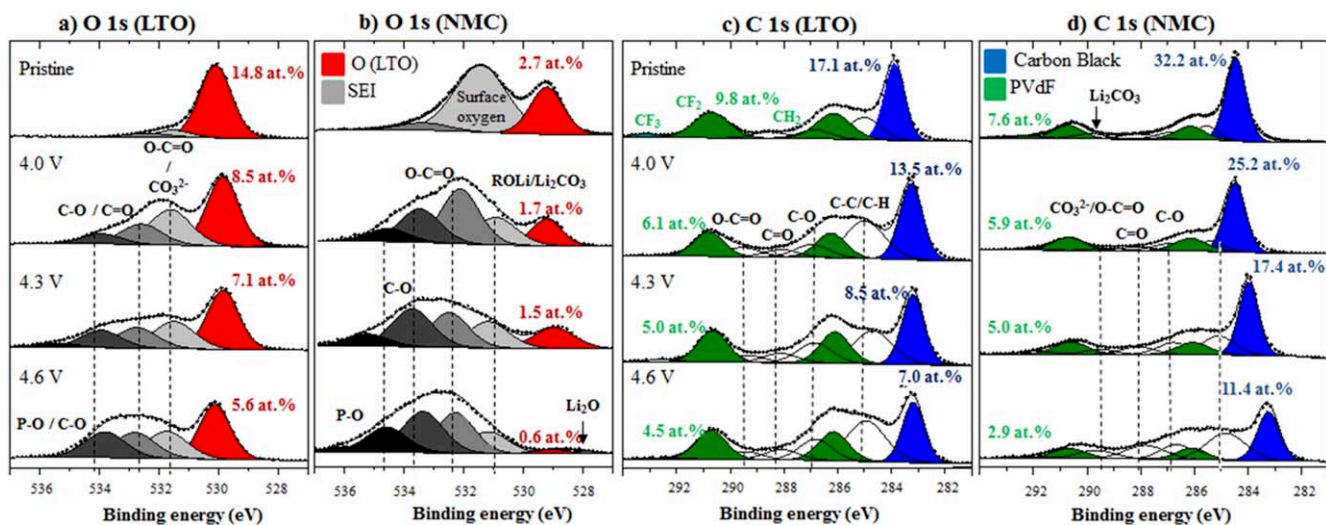


Figure 5. O 1s and C 1s XPS spectra of LTO (column a and c) and NMC (column b and d) pristine electrodes (first row), and LTO and NMC electrodes after 100 cycles operating the cathode at 4.0 V (second row), 4.3 V (third row) and 4.6 V (fourth row).

suggests that the thickness of interfacial layers is lower than 10 nm for both electrodes, as the XPS analysis depth is about 5–10 nm.

Note that the shift of the signal assigned to deposited lithiated species, toward higher binding energies after cycling NMC electrode at higher potential (4.3 V and 4.6 V) could be due to the SEI enrichment by fluorinated and phosphate species, which will be further discussed afterwards.

Figure 5 presents O 1s and C 1s XPS core spectra of LTO (a) and NMC (b) pristine electrodes (first row) and LTO and NMC electrodes after 100 cycles at 4.0 V (second row), 4.3 V (third row) and 4.6 V (fourth row). O 1s spectra of LTO and NMC pristine electrodes exhibit narrow peaks at 530.1 eV and 529.3 eV respectively, characteristics of O^{2-} anions of the LTO and NMC crystalline network. The two other peaks located at higher binding energies are assigned to surface oxygen anions with deficient coordination (especially for NMC) and/or CO_x species coming from powders synthesis. C 1s spectra of LTO and NMC pristine electrodes are composed of characteristic peaks of the additives: the three peaks located at 286.2 eV, 290.7 eV and 293.1 eV are attributed respectively to CH_2 , CF_2 and CF_3 (end of the polymer chain) chemical environments from the PVdF binder (in green); the narrow peak at around ~ 284.0 eV corresponds to carbon black (in blue) and the components at 285.0, 286.9 and 288.7 eV are assigned respectively to C–C/C–H, CO and CO_3 from surface contamination and synthesis residues.

After cycling, new O 1s peaks at 531.5–531.0, 533.2–532.7 and 534.3–533.8 eV are observed for both electrodes. They are assigned respectively to $-CO_3$, $O=C/O-C$ and $O-P/O-C$ environments from Li_2CO_3 , lithium alkoxide (ROLi), oxalates, poly(ethylene oxide) (PEO), $ROCO_2Li$ and phosphates ($(PO_4)^{3-}$ or $PO(RO)_3$).^{10,33–35} An additional weak peak is also detected at 528.0 eV for the NMC electrode after cycling at 4.6 V due to the formation of lithium oxide (Li_2O). Similarly, C 1s spectra of LTO and NMC electrodes show three new peaks at 286.8 (C–O), 288.1 (C=O) and 289.6 eV ($O-C=O/CO_3^{2-}$) coming from the same species (carbonates and derivatives) after cycling. Thus, the chemical nature of the oxygen-containing compounds at both LTO and NMC electrodes surface is similar. Moreover, the components characteristic of both active materials, the binder and the CB decreases when the upper cutoff potential increases. As observed previously, this result evidences an increase of the SEI thickness at both electrodes surface with higher cycling NMC potential, due to a more important solvent degradation. Note that the chemical nature of carbonaceous and oxygenated species from the SEI is the same whatever the NMC potential, but the peaks intensity continuously increases from 4.0 V to 4.6 V.

Furthermore, oxygen and carbon components related to O–C/O–P environments increase more with the voltage than the ones assigned to $O=C/CO_3^{2-}$ environments for both electrodes. Since Gieu et al. have proved that lithium carbonates are mainly formed by solvent reduction at LTO electrodes upon cycling in half cell,³⁴ O–C containing species such as PEO might be generated at the positive electrodes surface and then diffuse to the LTO ones.

It has to be noted that the shift of the signals, related to carbon black and LTO oxygen components towards lower binding energies after cycling NMC electrode at higher potential, is due to differential charging effects, consistent with the presence of a thicker SEI.²³

Figure 6 presents F 1s core peaks of LTO (a) and NMC (b) pristine electrodes (first row) and LTO and NMC electrodes after 100 cycles operating the NMC at 4.0 V (second row), 4.3 V (third row) and 4.6 V (fourth row). The PVdF of the pristine LTO and NMC electrodes is characterized on F 1s spectra by two components (in green) located at 687.9 eV and at 689.5 eV, attributed respectively to CF_2 and CF_3 environments. F 1s spectra obtained for LTO and NMC electrodes cycled at different voltages display two additional

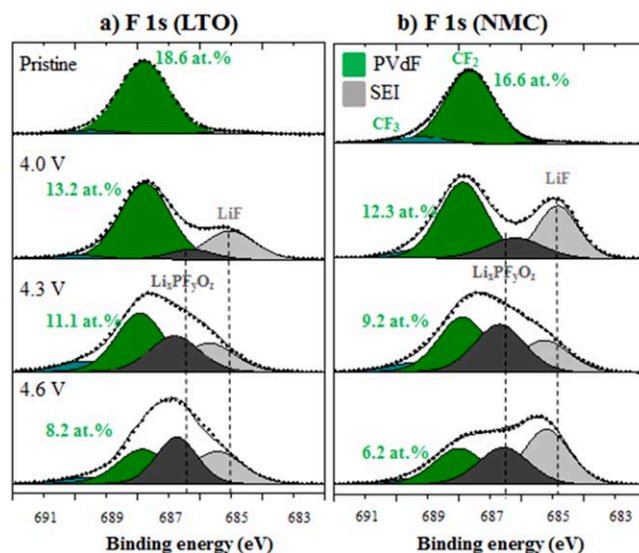


Figure 6. F 1s XPS spectra of LTO (column a) and NMC (column b) pristine electrodes (first row), and of LTO and NMC electrodes after 100 cycles operating the cathode at 4.0 V (second row), at 4.3 V (third row) and at 4.6 V (fourth row).

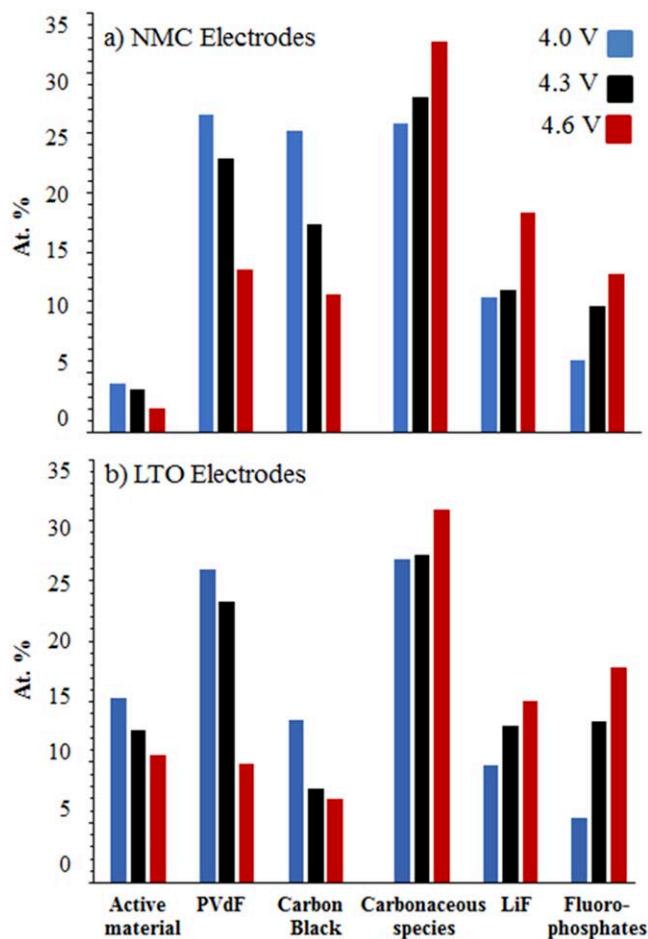


Figure 7. Histogram comparing the amount of species detected at the surface of LTO and NMC electrodes at the end of the 100th cycles operating the cathode at 4.0 V (blue), 4.3 V (black) and 4.6 V (red). Among carbonaceous species, oxalates, PEO, alkyl and lithium carbonates coming from solvent degradation are considered.

peaks compared to the pristine electrodes: the first contribution at low binding energy (685.0 eV) is assigned to LiF,³⁶ and a second peak, at higher binding energy (687.0 eV) is attributed to the formation of (fluoro)phosphates (Li_xPF_y or $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ and also POF_3).^{10,27} These last two peaks (LiF and $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$) come from the degradation of LiPF_6 . This is in agreement with the appearance of peaks at 534.0 eV (O–P), at 133.8 eV (P–O) and at 134.9 eV (O–P–F) respectively in O 1s (Fig. 5) and P 2p spectra (data not shown). At high potential (>4.3 V), the amount of phosphate species detected increases. Thus, the accumulation of (fluoro)phosphates at the surface of the electrodes upon cycling depends on the positive cycling voltage, as suggested in the literature.^{27,37} Therefore, (fluoro)phosphates originate from the salt decomposition mainly at the positive electrode and a diffusion and/or migration through the electrolyte to the negative one. This type of interactions was previously observed by Petibon et al.³⁸ for NMC/graphite system.

Histograms in Fig. 7 present the amounts of active materials (LTO, NMC), carbon black CB, PVdF, and the main SEI species deposited on electrodes (carboned species, LiF and (fluoro)phosphated species) for each potential (4.0 V, 4.3 V and 4.6 V), estimated from XPS analysis (Table SI and table SII). The proportion of active materials, carbon black and PVdF decreases when the NMC cutoff potential increases, while the SEI species (carbonaceous species, LiF and (fluoro)phosphates) are present in higher quantity at both electrodes. Furthermore, the accumulation of carbonaceous and oxygenated species (from solvents degradation)

upon cycling at 4.6 V is more important at the NMC electrodes surface than at the LTO electrodes one.

As a reminder, the LTO electrode potential remains nearly the same when the NMC electrode one is changed from 4.0 V to 4.3 V and to 4.6 V. Thus, the electrolyte degradation should mainly occur at the positive electrode side. However, the covering of LTO electrodes surface increases with high voltage, which is attributed to the diffusion of oxidative products from the NMC electrodes to the negative ones, where they are either reduced or simply deposited.

Note that manganese species are detected by XPS at the LTO electrode surface cycled facing NMC only at 4.6 V (Table SI). The Mn 2p spectrum displays a maximum at 641.6 eV characteristic of Mn^{2+} cations.^{22,23} The presence of manganese species such as MnO and MnF_2 over the LTO electrode surface may explain the destabilization and the growth of the SEI, which induce a more important and continuous loss of capacity after cycling NMC at high potential. This is in agreement with the study performed by Gilbert et al.,³⁹ which suggests that Mn+II catalyze the electrolyte degradation. Moreover, for LTO electrodes, manganese species obviously comes from a dissolution process of the NMC electrode and a migration to the negative electrode through the electrolyte. This result, highlighting interactions between electrodes, could also be correlated to an irreversible structural change of the NMC particles surface and the formation of a Li-ion insulator/electron conductor surface layer, as it was already observed by transmission electron microscopy (STEM).⁴⁰ This structural change of the NMC material surface upon cycling at high voltage and the activation of Li_2MnO_3 domains could contribute to considerably extent the formation of POF_3 and fluorophosphates at 4.6 V (vs Li^0/Li^+).^{27,37}

In-depth spatial distribution of chemical species at the LTO electrode surface: ToF-SIMS analysis.—While there is no potential variation at the LTO electrode side, and due to the interactions between electrodes, the amount of electrolyte degradation products is greater at the LTO electrode surface after cycling NMC at high potential. Furthermore, as previously observed by XPS analysis, species (manganese and phosphate) migration phenomena are more noticeable at the negative electrode. Consequently, ToF-SIMS depth profile experiments were performed at the LTO electrodes surface to visualize the in-depth spatial distribution of SEI species.

Figure 8 presents the mass spectra in positive polarity of LTO pristine electrode and cycled LTO electrodes at the end of the hundredth cycle after cycling at 4.0 V a), 4.3 V b) and 4.6 V c) over 0–100 m/z range. For the pristine electrode (Fig. 8a), a large number of fragments is observed and assigned to organic fragments, for instance $m/z = 12$ (C^+), 13 (CH^+) and 14 (CH_2^+) from the carbon black and $m/z = 31$ (CF^+), $m/z = 41$ (H_3F_2^+), 51 (CHF_2^+), 77 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$) and 95 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3^+$) from the PVdF binder. The secondary ions characteristic of the LTO active material are also detected: $m/z = 48$ (Ti^+), 49 (TiH^+), and 64 (TiO^+). The ionization process is responsible for the formation of species like CF^+ ($m/z = 31$) and TiF^+ ($m/z = 67$) attributed to the fragmentation of larger molecules and/or re-arrangement of ions. Potassium $m/z = 39$ (K^+) is also detected which is attributed to surface contamination. After cycling, the main positive secondary ions detected are carbonaceous species like C_2H_3^+ ($m/z = 27$), C_2H_5^+ ($m/z = 25$) related to organics coming from solvents degradation, and fluorine species Li_2F^+ ($m/z = 33$), characteristic of LiF originated from the salt decomposition.^{22,28} After cycling at 4.3 V and 4.6 V, the intensity of peaks attributed to LTO (Ti^+ , TiO^+) is weaker than at 4.0 V. This result is consistent with a thicker SEI at high voltage. Moreover, Mn^+ ($m/z = 55$) and Ni^+ ($m/z = 58$) coming from the degradation of the NMC electrode, are detected at the LTO electrode surface after cycling the cathode at 4.6 V, which confirms the dissolution process of the electrode. Note that nickel species were not detected by XPS due to a lower sensitivity of the technique compared to ToF-SIMS. The main secondary ions detected in negative polarity (Fig. S2) are phosphorus containing species PO_2^- ($m/z = 63$), PO_3^- ($m/z = 79$), PO_2F^- ($m/z = 82$), POF_2^- ($m/z = 85$), and

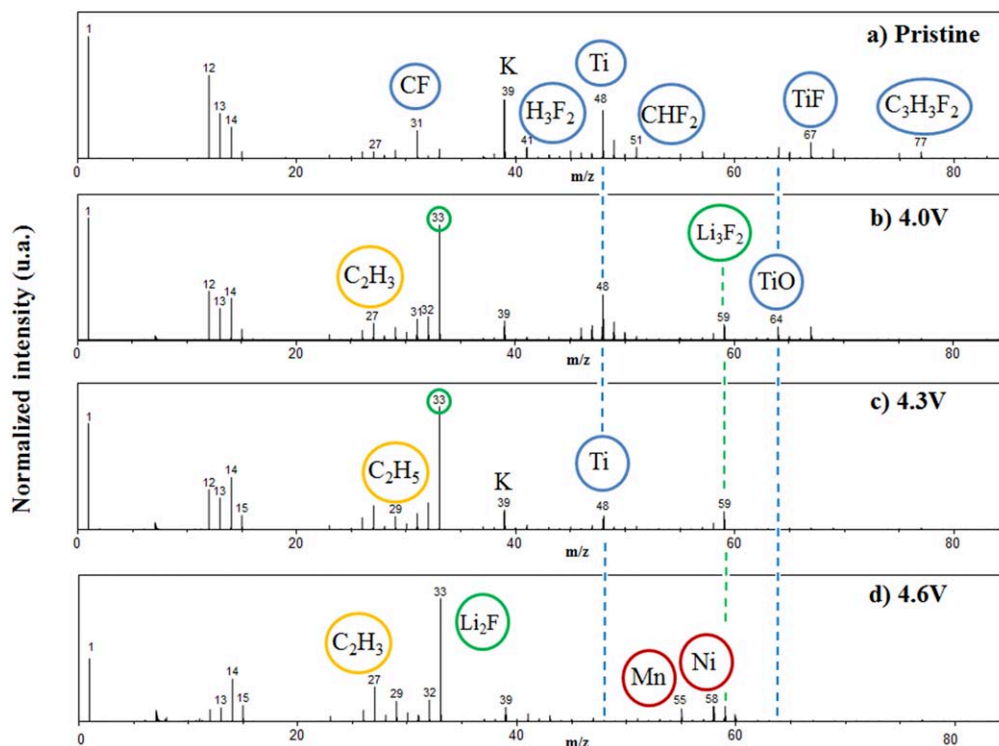


Figure 8. ToF-SIMS positive ion spectra over 0–90 m/z range for LTO electrodes before cycling (a) and after 100 cycles operating the NMC electrode at 4.0 V (b), 4.3 V (c), and 4.6 V (d).

$C_3H_2O_2P^-$ ($m/z = 101$), characteristics of the SEI formation due to $LiPF_6$ decomposition and reactions with organic species. The intensity of the peaks attributed to phosphate species increases with the cutoff potential, which evidences a more important salt degradation after cycling at high voltage, in agreement with XPS results.

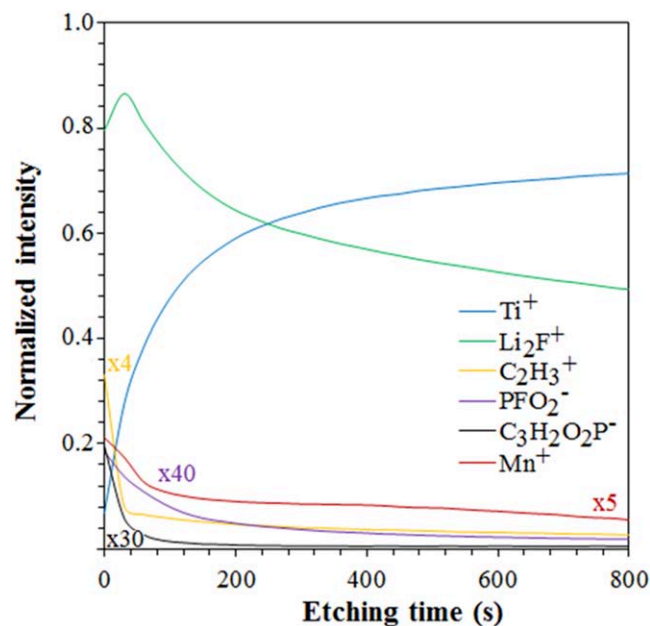


Figure 9. Normalized ToF-SIMS depth profiles over 800 s etching time of Ti^+ , Li_2F^+ , Mn^+ , $C_2H_3^+$, POF_2^- and $C_3H_2O_2P^-$ secondary ions detected in both polarities at the LTO electrode surface cycled facing NMC after hundred cycles at 4.6 V. For better clarity, Mn^+ , $C_2H_3^+$, POF_2^- and $C_3H_2O_2P^-$ signal intensities are multiplied $\times 5$, $\times 4$, $\times 40$ and $\times 30$ respectively.

To characterize the in-depth spatial distribution of specific SEI species, ToF-SIMS depth-profiling experiments were performed on LTO electrodes. For a non-exhaustive presentation, only results obtained after cycling cathode at 4.6 V are presented in this paper, as the most significant modifications of the SEI are reported at this potential. Figure 9 exhibits the depth profiles of secondary ions of interest for the LTO electrode cycled facing NMC at high-potential operation in the positive and negative polarities. The signal of $C_2H_3^+$, characteristic of organic species,^{41–43} is gradually decreasing with the etching time, while a distinct rise of Ti^+ proportion is observed (representing the LTO active material). The profile of $C_3H_2O_2P^-$, related to organophosphates species, shows a similar trend than $C_2H_3^+$ one. Note that organophosphates are less detected at LTO electrodes surface after cycling NMC electrode at 4.0 V and 4.3 V. Concerning Li_2F^+ secondary ions, their proportion, much higher than the other species, increases after the first sputtering phase, which reveals their covering by organic and phosphate species at the extreme surface, and gradually decreases over the etching without being stable, indicating that LiF is present in the inner part of the SEI.²² As far as POF_2^- (fluorophosphates) and Mn^+ , their signals mainly decrease during the first sputtering phases, indicating they are located in majority in the upper part of the SEI. Note that Ni^+ peak is also detected by ToF-SIMS but the signal is lower than the manganese one. Indeed, the nickel dissolution from NMC cathode is weak and only occurs upon cycling at 4.6 V.

To better visualize the in-depth spatial distribution of the considered SEI species, 3D imaging reconstruction was performed from depth-profiles (using ToF-DR software), where the signal intensities of the secondary ions are plotted over the analyzed area ($50 \mu m \times 50 \mu m = x$ and y dimensions) vs the etching time (the z axis, 800 s, which is over dimensioned compared to the other axes). Figure 10 presents the 3D images resulting from the overlay of Ti^+ (in blue), Li_2F^+ (in green), POF_2^- (in purple) and $C_3H_2O_2P^-$ (in black) spatial distributions (image on the left) and of Mn^+ (in red), $C_2H_3^+$ (in yellow) and Li_2F^+ (in green) spatial distributions (image on the right). Note that Ti^+ bulk active material signal was shaded to allow a parallel view of the other species. These 3D maps clearly

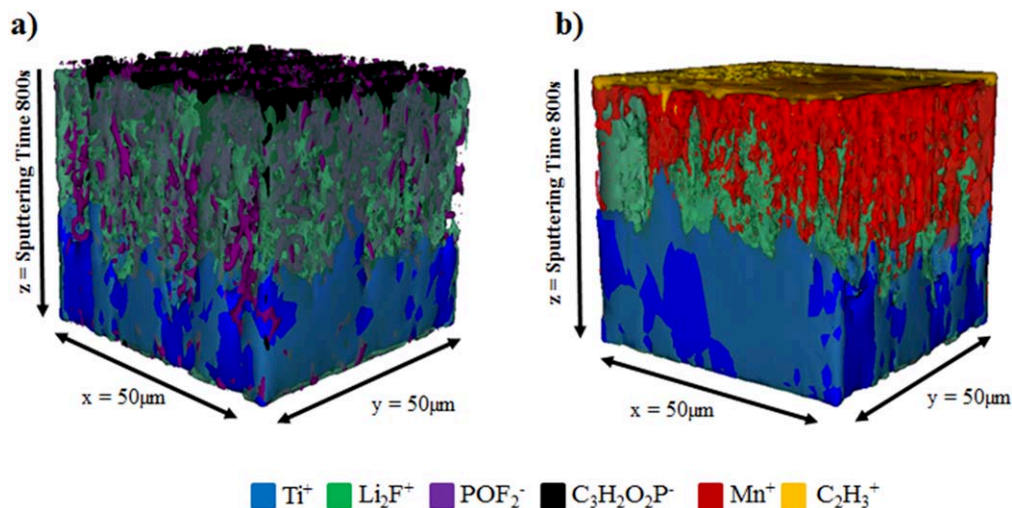


Figure 10. 3D images reconstructed from ToF-SIMS depth profile experiments showing the in-depth spatial distribution of Ti^+ (in blue), Li_2F^+ (in green), POF_2^- (in purple) and $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{P}^-$ (in black) a) and of Mn^+ (in red), C_2H_3^+ (in yellow) and Li_2F^+ (in green) b) at the surface of LTO electrodes cycled facing NMC at 4.6 V (vs Li^0/Li^+) after the hundredth cycle.

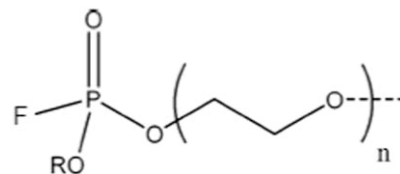
highlight that organic (in yellow) and organophosphate (in black) species are exclusively located at the top surface of the SEI and recover inorganic species, especially Li_2F , which insert more deeply into the SEI. Fluoro-phosphate and metallic (Mn and Ni) species are also present in the inner part of the SEI, but to a lesser extent than Li_2F ; this result confirms the dissolution process of metals coming from the NMC electrode during cycling at high voltage, their migration through the electrolyte and their insertion within the SEI at the negative electrode.

One of the reasons why inorganic species, especially LiF , are found in the inner part of the SEI may come from LiPF_6 salt degradation process, which primarily induces the formation of LiF species; these ones are then the first ones to be deposited at the LTO electrode surface.⁴¹ However, the fact that they are present at the upper and inner parts of the SEI suggests their continuous deposition at the anode during cycling; indeed, part of the inorganic species may be formed at the positive electrode surface and then migrate to the negative electrode side. Moreover, the smaller size of SEI inorganic species compared to organic molecules can also promote their diffusion into the SEI and explain their spatial distribution below organic species.

Concerning organophosphates formation, it may originate from “domino effect” reactions with the electrolyte compounds produced at the positive electrode. Indeed, operating layered lithium transition metal oxides such as NMC at high working potential (4.6 V vs Li^0/Li^+), significantly enhances the side reactions between the cathode and electrolyte solvents. Oxidative solvent products (ethylene oxide with differentiated end-groups such as lithium alkoxides and carbonates) could react with LiPF_6 salt at the positive electrode or at the negative one after diffusing through the electrolyte, which leads to its decomposition (in $\text{LiF}_{(s)}$ and PF_5) and the formation of organophosphates according to different mechanisms described in the literature.^{27,37,44–47} For instance, Gachot et al.⁴⁷ stipulated that PF_5 in the presence of lithium alkoxide forms a first phosphoryl trifluoride, POF_3 which could then react with lithium methoxide molecules. These reactions are consistent with Eqs. 1 and 2.



The formed $\text{OPF}_2(\text{OR})$ continues further reactions with PEO or with one intermediary molecule to generate oligomers with phosphate end groups. A typical schematic of organofluorophosphates is presented below, in scheme 1 ($\text{R} = \text{H}$, CH_3 or PEO chain):



The organofluorophosphates formed at the cathode may then diffuse and/or migrate through the electrolyte and are deposited at the LTO electrode surface, as revealed by ToF-SIMS. These results, associated with XPS analyses, confirm the degradation process of the electrolyte LiPF_6 salt at the surface of the positive electrodes at high voltage.

Conclusions

This paper aims to have a good understanding of the cycling voltage influence on the electrolyte degradation mechanisms as well as interactions between the two electrodes, and consequently on electrode/electrolyte interfaces properties and electrochemical performances of LTO/NMC cells. This study was carried out with two complementary surface analyses techniques XPS and ToF-SIMS, which provide a complete characterization of the interfaces (chemical composition as well as in-depth spatial distribution of organic and inorganic molecular species).

The SEI formation results from multiple processes occurring at the interfaces between LTO and NMC electrodes and the electrolyte in common LiPF_6/EC -based solutions. Cycling at 4.6 V increases the capacity fading and the impedance of the cell, which is directly correlated to the formation of a thicker SEI, especially due to a greater quantity of deposited organo-fluoro-phosphate species. This result highlights a combined solvent and Li-salt (LiPF_6) decomposition at high voltage. ToF-SIMS analysis revealed that organophosphates are located at the LTO extreme surface, which suggests that parasitic reactions occurring at high voltage (above 4.3 V) lead to the formation of degradation products at the cathode. These species then migrate toward the LTO electrodes instead of being only deposited at the NMC electrodes. Thus, other mechanisms than the LTO reactivity and the electrochemical reduction of the solvents at the negative electrode surface have to be considered to explain the formation of the SEI at LTO electrodes. Electrode potentials above 4.3 V produce carbonate solvent oxidation species (PEO and alkyl-carbonates) which leads to the indirect decomposition of LiPF_6 salt and the formation of hybrid organic/inorganic species at both

electrodes. Furthermore, the extent of the cells fading in abusive conditions such as overcharge at 4.6 V is also closely related to the stability of the cathode material structure. Indeed, the deposition of manganese species at LTO electrodes (evidenced by XPS and ToF-SIMS measurements) upon high voltage cycling may catalyze parasitic reactions such as Li-salt decomposition.

Passivating the positive electrode surface appears therefore essential to reduce the reactions occurring at the interface between the electrode and the electrolyte and to promote long lifetime of Li-ion cells dedicated to high voltage cycling. To overcome these limitations, electrolyte additives could also be used as they offer the most simple, economical and effective approach.³³

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge SAFT company and French CNRS (national center for scientific research) for financial support.

References

- J. B. Goodenough and Y. Kim, "Challenges for rechargeable li batteries." *Chem. Mater.*, **22**, 587 (2010).
- B. L. Ellis, K. T. Lee, and L. F. Nazar, "Positive electrode materials for li-ion and li-batteries." *Chem. Mater.*, **22**, 691 (2010).
- N. Gauthier, C. Courrèges, J. Demeaux, C. Tessier, and H. Martinez, "Impact of the cycling temperature on electrode/electrolyte interfaces within Li₄Ti₅O₁₂ vs LiMn₂O₄ cells." *J. Pow. Sour.*, **448**, 227573 (2020).
- C. Capasso and O. Veneri, "Experimental analysis on the performance of lithium-based batteries for road full electric and hybrid vehicles." *Appl. Energy*, **136**, 921 (2014).
- K. M. Colbow, J. R. Dahn, and R. R. Haering, "Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi₂O₄ and Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄." *J. Power Sources*, **26**, 397 (1989).
- E. Ferg, R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, "Spinel anodes for lithium-ion batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L147 (1994).
- A. N. Jansen, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, P. A. Nelson, K. Amine, D. W. Dees, D. R. Vissers, and M. M. Thackeray, "Development of a high-power lithium-ion battery." *J. Power Sources*, **81–82**, 902 (1999).
- A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
- A. Jaiswal, C. R. Horne, O. Chang, W. Zhang, W. Kong, E. Wang, T. Chern, and M. M. Doeff, "Nanoscale LiFePO₄ and Li₄Ti₅O₁₂ for high rate Li-ion batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **156**, 1041 (2009).
- L. Madec and L. D. Ellis, "Exploring interactions between electrodes in Li[Ni_xMn_{1-x-y}Co_{1-y}]O₂/Graphite cells through electrode/electrolyte interfaces analysis." *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A3718 (2017).
- D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S. F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, and B. Stiaszny, "Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective." *J. Mater. Chem. A*, **3**, 6709 (2015).
- R. Jung, F. Linsenmann, R. Thomas, J. Wandt, S. Solchenbach, F. Maglia, C. Stinner, M. Tromp, and H. A. Gasteiger, "Nickel, manganese, and cobalt dissolution from Ni-Rich NMC and their effects on NMC622-graphite cells." *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A378 (2019).
- C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, and H. Groult, "Review: optimization of layered cathode materials for lithium-ion batteries." *Materials*, **9**, 595 (2016).
- D. Lu, M. Xu, L. Zhou, A. Garsuch, and B. L. Lucht, "Failure mechanism of graphite/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cells at high voltage and elevated temperature." *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A3138 (2013).
- E. Markevich, G. Salitra, K. Fridman, R. Sharabi, G. Gershinshy, A. Garsuch, G. Semrau, M. A. Schmidt, and D. Aurbach, "Fluoroethylene carbonate as an important component in electrolyte solutions for high-voltage lithium batteries: role of surface chemistry on the cathode." *Langmuir*, **30**, 7414 (2014).
- A. Fotouhi, D. J. Auger, K. Propp, S. Longo, and M. Wild, "A review on electric vehicle battery modelling: from lithium-ion toward lithium-sulphur." *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **56**, 1008 (2016).
- J. Xia, M. Nie, L. Ma, and J. R. Dahn, "Variation of coulombic efficiency versus upper cutoff potential of Li-ion cells tested with aggressive protocols." *J. Power Sources*, **306**, 233 (2016).
- K. J. Nelson, D. W. Abaranel, J. Xia, Z. Lu, and J. R. Dahn, "Effects of upper cutoff potential on LaPO₄-Coated and Uncoated Li [Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16}] O₂/Graphite Pouch Cells." *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A272 (2016).
- J. Xia, K. J. Nelson, Z. Lu, and J. R. Dahn, "Impact of electrolyte solvent and additive choices on high voltage Li-ion pouch cells." *J. Power Sources*, **329**, 387 (2016).
- M. Z. Winter, "The solid electrolyte interphase—the most important and the least understood solid electrolyte in rechargeable Li Batteries." *Phys. Chem.*, **223**, 1395 (2009).
- K. Xu, "Electrolytes and interphases in li-ion batteries and beyond." *Chem. Rev.*, **114**, 11503 (2014).
- J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez, "New insights in the characterization of the electrode/electrolyte interfaces within LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ cells, by X-ray Photoelectron Spectroscopy, Scanning Auger Microscopy and Time-of-Flight Secondary Ions Mass Spectrometry." *Journal of material Chemistry A*, **5**, 15315 (2017).
- N. Gauthier, C. Courrèges, L. Goubault, J. Demeaux, C. Tessier, and H. Martinez, "Influence of the positive electrode on Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) electrode/electrolyte interfaces in li-ion batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A2925 (2018).
- H. Zheng, Q. Sun, G. Liu, X. Song, and V. S. Battaglia, "Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-based cells." *J. Power Sources*, **207**, 134 (2012).
- N. P. W. Pieczonka, P. J. G. Goulet, and R. F. Aroca, "Understanding transition-metal dissolution behavior in LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ high-voltage spinel for lithium ion batteries." *J. Phys. Chem. C*, **117**, 15947 (2013).
- T. Waldmann et al., *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A2149 (2016).
- A. Guéguen, D. Streich, M. He, M. Mendez, F. F. Chesneau, P. Novak, and E. J. Berg, "Decomposition of LiPF₆ in high energy lithium-ion batteries studied with online electrochemical mass spectrometry." *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A1095 (2016).
- N. Gauthier, C. Courrèges, J. Demeaux, C. Tessier, and H. Martinez, "Probing the in-depth distribution of organic/inorganic molecular species within the SEI of LTO/NMC and LTO/LMO batteries: A complementary ToFSIMS and XPS study." *App. Surf. Sci.*, **501**, 144266 (2020).
- S. Liu, M. Winter, M. Lewerenz, J. Becker, D. Uwe Sauer, Z. Ma, and J. Jiang, "Analysis of cyclic aging performance of commercial Li₄Ti₅O₁₂-based batteries at room temperature." *Energy*, **173**, 1041 (2019).
- A. Devie, M. Dubarry, and B. Y. Liaw, "Overcharge study in Li₄Ti₅O₁₂ based lithium-ion pouch cell." *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1033 (2015).
- L. Dahéron, R. Dedryvère, H. Martinez, M. Ménétrier, C. Denage, C. Delmas, and D. Gonbeau, "Electron transfer mechanisms upon lithium deintercalation from LiCoO₂ to CoO₂ Investigated by XPS." *Chem. Mater.*, **20**, 583 (2008).
- R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, and D. Gonbeau, "Electrode/electrolyte interface reactivity in high-voltage spinel LiMn_{1.6}Ni_{0.4}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ Lithium-Ion Battery." *J. Phys. Chem. C*, **114**, 10999 (2010).
- L. Madec, L. Ma, K. J. Nelson, R. Petibon, J.-P. Sun, I. G. Hill, and J. R. Dahn, "The effects of a ternary electrolyte additive system on the electrode/electrolyte interfaces in high voltage li-ion cells." *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A1001 (2016).
- M. Nie, D. Chalasani, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, and B. L. Lucht, "Lithium ion battery graphite solid electrolyte interphase revealed by microscopy and spectroscopy." *J. Phys. Chem. C*, **117**, 1257 (2013).
- J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez, "Influence of vinylene carbonate Additive on the Li₄Ti₅O₁₂ electrode/electrolyte interface for lithium-ion batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A1314 (2013).
- H. Bouayad et al., "Improvement of electrode/electrolyte interfaces in high-voltage spinel Lithium-Ion batteries by using glutaric anhydride as electrolyte additive." *J. Phys. Chem. C*, **118**, 4634 (2014).
- P. Yan, J. Zheng, S. Kupan, Q. Li, D. Lv, J. Xiao, G. Chen, J.-G. Zhang, and C.-M. Wang, "Phosphorus Enrichment as a new composition in the solid electrolyte interphase of high voltage cathodes and its effects on battery cycling." *Chem. Mater.*, **27**, 7447 (2015).
- R. Petibon, L. Madec, L. M. Rotermund, and J. R. Dahn, "Study of the consumption of the additive prop-1-ene-1,3-sultone in Li[Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}]O₂/graphite pouch cells and evidence of positive-negative electrode interaction." *J. Power Sources*, **313**, 152 (2016).
- J. A. Gilbert, I. A. Shkrob, and D. P. Abraham, "Transition metal dissolution, Ion migration, electrocatalytic reduction and capacity loss in Lithium-Ion full cells." *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A389 (2017).
- F. Lin, I. M. Markus, D. Nordlund, T.-C. Weng, M. D. Asta, H. L. Xin, and M. M. Doeff, "Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries." *Nat. Commun.*, **5**, 3529 (2014).
- T. Nordh, R. Younesi, D. Brandell, and K. Edström, "Depth profiling the solid electrolyte interphase on lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂) using synchrotron-based photoelectron spectroscopy." *J. Power Sources*, **294**, 173 (2015).
- W. Li, A. Dolocan, P. Oh, H. Celio, S. Park, J. Cho, and A. Manthiram, "Dynamic behaviour of interphases and its implication on high-energy-density cathode materials in lithium-ion batteries." *Nat. Commun.*, **8**, 14589.
- P. Lu, C. Li, E. W. Schneider, and S. J. Harris, "Chemistry, impedance, and morphology evolution in solid electrolyte interphase films during formation in Lithium Ion batteries." *J. Phys. Chem. C*, **118**, 896 (2014).
- G. Gachot, P. Ribière, D. Mathiron, S. Grugeon, M. Armand, J.-B. Leriche, S. Pilard, and S. Laruelle, "Gas Chromatography/mass spectrometry as a suitable tool for the Li-ion battery electrolyte degradation mechanisms study." *Anal. Chem.*, **83**, 478 (2010).
- B. S. Parimalam, A. D. MacIntosh, R. Kadam, and B. L. Lucht, "Decomposition Reactions of Anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) Components with LiPF₆." *J. Phys. Chem. C*, **121**, 22733 (2017).
- L. Gireaud, S. Grugeon, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, and S. Laruelle, "Mass spectrometry investigations on electrolyte degradation products for the development of nanocomposite electrodes in lithium ion batteries." *Anal. Chem.*, **78**, 3688 (2006).
- Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, and S. Laruelle, "Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries." *J. Power Sources*, **178**, 409 (2008).

Supporting information: Influence of the cathode potential on electrode interactions

Table S1. Binding energies (BE) and atomic concentrations (at.%) of the different chemical environments identified by XPS at the surface of the pristine LTO electrode and at the surface of the LTO electrodes cycled facing NMC until the hundredth discharge (only P 2p_{3/2}, Ti 2p_{3/2} and Mn 2p_{3/2} binding energies are specified).

Orbital	Pristine electrode		100 th discharge (NMC at 4.0 V)		100 th discharge (NMC at 4.3 V)		100 th discharge (NMC at 4.6 V)		Assignments
	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	
Li 1s	54.6	5.5	54.4	3.0	54.6	2.8	54.9	1.6	Li (LTO) Lithiated species
	55.3	0.0	55.8	7.9	56.6	13.1	56.8	11.5	
		5.5		10.9		16.2		13.2	
P 2p			133.7	1.0	134.0	1.4	133.9	0.6	PO _x
			134.7	1.2	135.2	1.2	135.2	1.8	Li _x PO _y F _z
			136.8	0.2	137.4	0.3	136.7	0.6	LiPF ₆
		0.0		2.4		2.8		3.0	
C 1s	283.9	17.1	283.3	13.5	283.2	8.8	283.8	7.0	CB
	285.0	7.8	285.0	10.2	284.7	7.5	284.7	10.2	C-C / C-H
	286.2	9.8	286.2	6.1	286.1	5.0	286.1	4.5	CH ₂
	286.9	3.1	286.9	3.3	286.8	3.8	286.6	4.3	C-O
	288.5	2.4	288.1	1.9	288.1	2.0	287.9	2.2	C=O
			289.6	2.4	289.3	1.5	289.2	2.8	O-C=O / CO ₃
	290.7	9.8	290.8	6.1	290.7	5.0	290.5	4.5	CF ₂ (PVdF)
	293.1	0.7	293.0	0.2	292.6	0.4	292.0	0.1	CF ₃ (PVdF)
		50.7		43.5		33.7		35.9	
Ti 2p			456.7	0.5	56.8	0.2	56.9	0.2	Ti ³⁺
	458.7	6.3	458.4	3.3	458.8	3.0	458.8	2.7	Ti ⁴⁺
		6.3		3.8		3.2		2.9	
O 1s	530.1	14.8	529.8	8.5	529.8	7.1	530.1	5.6	O ²⁻ (LTO)
	531.5	1.4	531.5	5.4	531.4	4.0	531.5	4.3	CO ₃ / C-O-Li
	532.4	0.9	532.7	3.5	532.7	3.2	532.9	3.7	O=C / C-O-C
			533.9	1.7	533.9	3.3	533.8	3.7	O-P
		17.1		19.2		17.6		17.2	
Mn 2p						641.6	0.2	Mn ²⁺	
F 1s			685.0	4.9	685.5	6.5	685.3	7.5	LiF
			686.5	1.5	686.8	7.2	687.0	11.3	Li _x PO _y F _z
	687.8	18.6	687.8	13.2	687.9	11.1	687.7	8.2	CF ₂ (PVdF)
	689.5	1.8	689.9	0.6	689.8	1.7	689.3	1.2	CF ₃ (PVdF)
		20.4		20.2		26.6		28.2	

Table S2. Binding energies (BE) and atomic concentrations (at.%) of the different chemical environments identified by XPS at the surface of the pristine NMC electrode and at the surface of the NMC electrodes cycled facing LTO until the hundredth discharge (only P 2p_{3/2} binding energies are specified).

Orbital	Pristine electrode		100 th discharge		100 th discharge		100 th discharge		Assignments
	BE (eV)	at. %	at 4.0 V		at 4.3 V		at 4.6 V		
			BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	
Li 1s	54.4	2.0	54.7	1.4	54.1	1.3	54.2	1.0	Li (NMC)
	55.6	1.5	56.2	10.0	56.7	14.0	56.1	17.4	LiF / Li species
		3.5		11.4		15.2		18.4	
P 2p			133.8	0.3	134.1	0.4	133.7	0.9	PO _x
			135.1	0.9	135.5	1.1	135.1	1.5	Li _x PO _y F _z
			137.0	0.2	137.2	0.3	136.6	0.3	LiPF ₆
		0.0		1.4		1.8		2.7	
C 1s	284.5	32.2	284.5	25.2	284.0	17.4	283.2	11.5	CB
	285.4	6.7	285.4	7.3	285.1	7.8	284.9	10.3	C-C / C-H
	286.2	7.9	286.1	5.9	286.1	5.0	286.1	3.0	CH ₂
	286.7	4.2	286.9	4.5	286.8	4.6	286.7	5.0	C-O
	288.2	3.1	288.1	2.6	288.1	3.3	287.8	4.6	C=O
	289.8	2.8	289.4	1.8	289.6	2.2	289.7	2.6	O-C=O / CO ₃
	290.7	7.9	290.7	5.9	290.7	5.0	290.7	2.9	CF ₂ (PVdF)
	292.2	1.6	292.1	0.8	292.1	0.7	291.9	0.4	CF ₃ (PVdF)
		66.4		54.1		45.8		40.3	
O 1s							528.1	0.3	Li ₂ O
	529.3	2.7	529.3	1.7	529.0	1.5	529.1	0.6	O ²⁻ (LTO)
	530.6	0.6	531.0	1.7	531.2	2.3	531.2	2.2	CO ₃ / C-O-Li
	531.7	5.1	532.1	2.3	532.5	2.6	532.3	3.8	O=C-O
	533.3	0.8	533.4	2.1	533.7	3.0	533.4	4.2	C-O-C
			534.5	0.7	535.2	1.0	534.6	3.1	O-P
	9.2		8.5		10.2		14.2		
Mn 3p	49.5	0.4	49.1	0.2	49.5	0.2	49.0	0.1	Mn ⁴⁺ (NMC)
F 1s			685.0	5.7	685.1	5.9	685.2	9.2	LiF
			686.3	4.2	686.4	7.8	686.5	7.5	Li _x PO _y F _z
	687.6	16.6	687.8	12.3	687.7	10.2	687.7	6.2	CF ₂ (PVdF)
	689.2	2.2	689.3	1.6	689.2	2.1	689.2	1.1	CF ₃ (PVdF)
	18.8		23.7		26.0		23.9		
Co 3p	60.8	0.3	60.9	0.2	60.5	0.1	59.6	0.1	NMC
Ni 3p	67.5	1.4	67.8	0.6	67.9	0.5	67.2	0.3	NMC

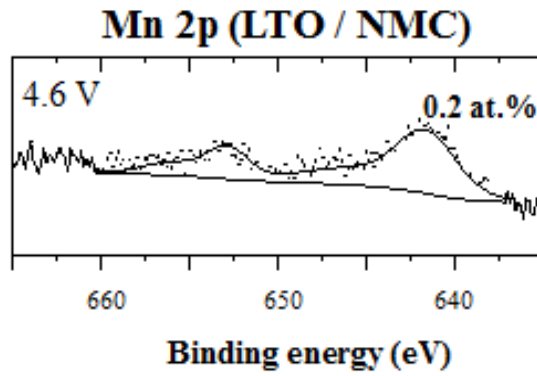


Figure S1. Mn 2p XPS spectrum of the cycled LTO negative electrodes after 100 cycles operating NMC electrode at 4.6 V vs Li^0/Li^+ .

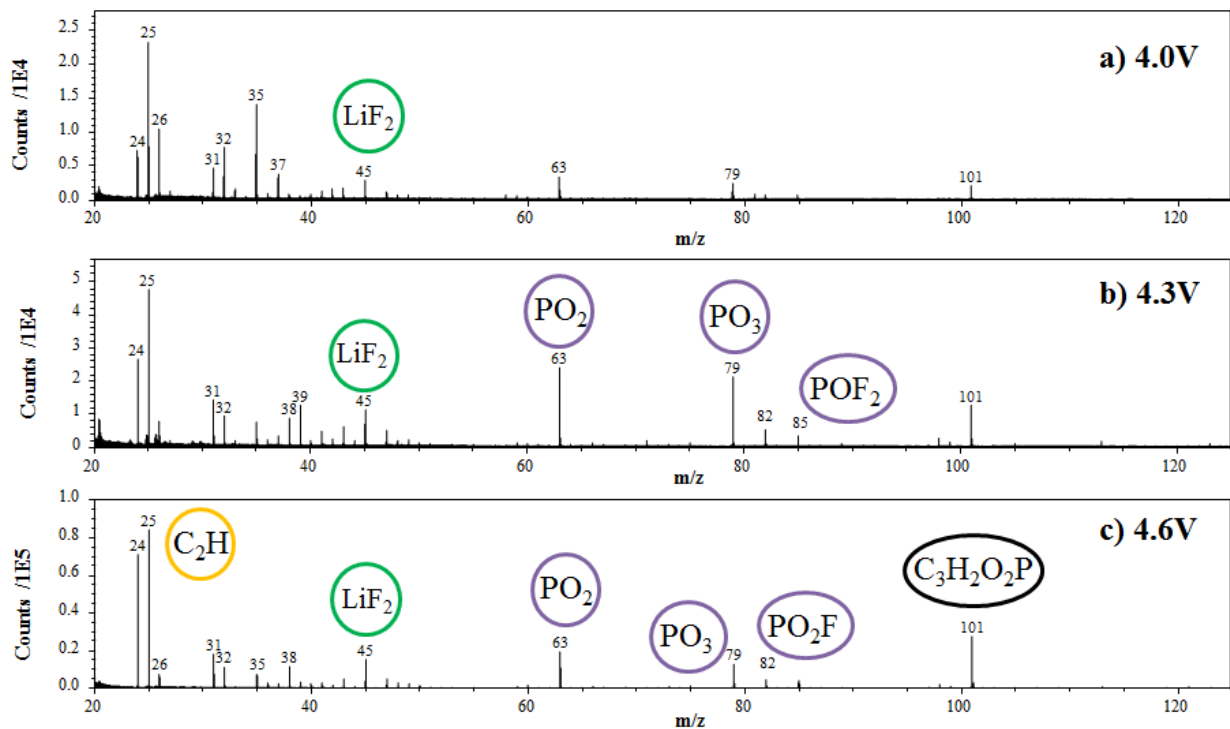


Figure S2. ToF-SIMS negative ion spectra over a 20-125 m/z range for LTO electrodes after 100 cycles operating NMC at 4.0 V a), 4.3 V b), and 4.6 V c). (in color)

4.2.2 Conclusions

Les principaux résultats montrent que la capacité du système LTO//NMC diminue avec l'augmentation du potentiel imposé à l'électrode positive. Afin de s'assurer des potentiels de fonctionnement de chaque électrode, des montages à trois électrodes ont été réalisés au premier cycle. Les cyclages prolongés ont été effectués via des montages à deux électrodes pour éviter toute fuite.

Au-delà de 4,3 V, les dégradations de l'électrolyte et du matériau actif NMC s'accroissent pour ne plus permettre à l'accumulateur de cycliser sans perte de performance continue. En effet, à 4.6V, la tension de fonctionnement du NMC est dépassée. Cette surcharge provoque la désinsertion d'une quantité importante de lithium de la structure lamellaire de la cathode. Cette "extra" désinsertion engendre une transition de phase irréversible du matériau jusqu'à l'effondrement de sa structure cristalline en surface tout en libérant une grande quantité d'espèces oxygénées très réactives [7], entraînant une importante perte de capacité (la nouvelle phase localisée en surface [7] n'a pas été détectée par DRX). Cela signifie de surcroît qu'un excédent d'ions lithium participe à la formation d'une SEI plus épaisse à la surface du LTO.

La formation de SEI plus épaisses à la surface des deux électrodes après cyclage à hauts potentiels, due en particulier aux quantités plus importantes d'espèces carbonées et d'alkyl-fluoro-phosphates, (formés suite à la réaction du sel de lithium avec les espèces issues de la dégradation des solvants), explique la diminution de la capacité observée. La présence de manganèse et de nickel détectée en surface du LTO cyclé à 4,6 V (issue de la dissolution du NMC) vient également polluer la couche de surface et ainsi déstabiliser la SEI empêchant une passivation efficace de l'électrode de LTO comme discuté précédemment. La dissolution du NMC à 4.6 V est plus faible que celle du LMO à 4.2 V (seul 0.2 at.% de manganèse est détecté contre 0.9 at.%).

4.3 Stockage du système LTO vs NMC

Généralement, l'analyse du vieillissement des batteries se fait en séparant les phases d'utilisation de la batterie : en cyclage, en calendaire (ou stockage) et en combiné (cyclage + calendaire). Le vieillissement calendaire d'un accumulateur est la dégradation de celui-ci lorsqu'aucun courant ne circule, c'est-à-dire lorsque la batterie est dite au repos. En effet, même lorsqu'un accumulateur n'est pas utilisé (à l'état chargé ou déchargé), des mécanismes de vieillissement, peut être différents de ceux mis en jeu lors du vieillissement en cyclage, peuvent avoir lieu. Enfin, le vieillissement combiné est la dégradation d'un accumulateur qui vit une succession de phases de repos et de cyclage [8].

Tout d'abord, nous avons analysé les couches de surfaces formées sur les électrodes des électrodes après une simple trempe de ces dernières à chaud (60°C) dans l'électrolyte et/ou intégration (des

électrodes) en cellules complètes LTO//NMC sans mise en tension pendant une durée équivalente à un première charge (12h) : OCV. Par la suite, nous avons réalisé un stockage à chaud (40°C) avec et sans maintien en potentiel (3.0V, état chargé) pour évaluer la réactivité réelle du LTO lithié (après charge de l'électrode à régime C/10 et 60°C) avec l'électrolyte.

4.3.1 Trempe des électrodes non cyclées dans l'électrolyte et OCV

La Figure 4-4 présente les pics de cœur Ti 2p a), O 1s b), C 1s c) et F 1s d) obtenus par XPS à la surface des électrodes de LTO brute (1^{ère} ligne), trempée 15h dans l'électrolyte (2^{ème} ligne) et après 15h OCV (3^{ème} ligne), à 60°C. Que l'électrode de LTO soit intégrée dans une pile bouton et associée à une électrode positive puis laissée à l'OCV ou simplement trempée dans l'électrolyte, aucune réduction du matériau actif (réduction du titane) ni de dégradation de solvants ne sont observées : les spectres Ti 2p, O 1s et C 1s sont très similaires avant trempage ou OCV qu'après. En revanche, sur les spectres F 1s, l'apparition à 285.0 eV d'une composante caractéristique d'un dépôt de LiF (~9 at.%) à la surface des électrodes de LTO, concomitante à une légère baisse de l'intensité des composantes du PVdF (en vert), après trempage ou OCV de l'électrode est observable. Sans mise en tension de l'électrode ni réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+} , le solvant est stable à la surface du LTO alors que le sel de $LiPF_6$, à 60°C se dissocie partiellement en PF_5 soluble dans les carbones et LiF [4] qui précipite à la surface des électrodes. Ceci est en accord avec le fait que le LiF est la première espèce de la SEI formée, résultat énoncé dans le chapitre 3.

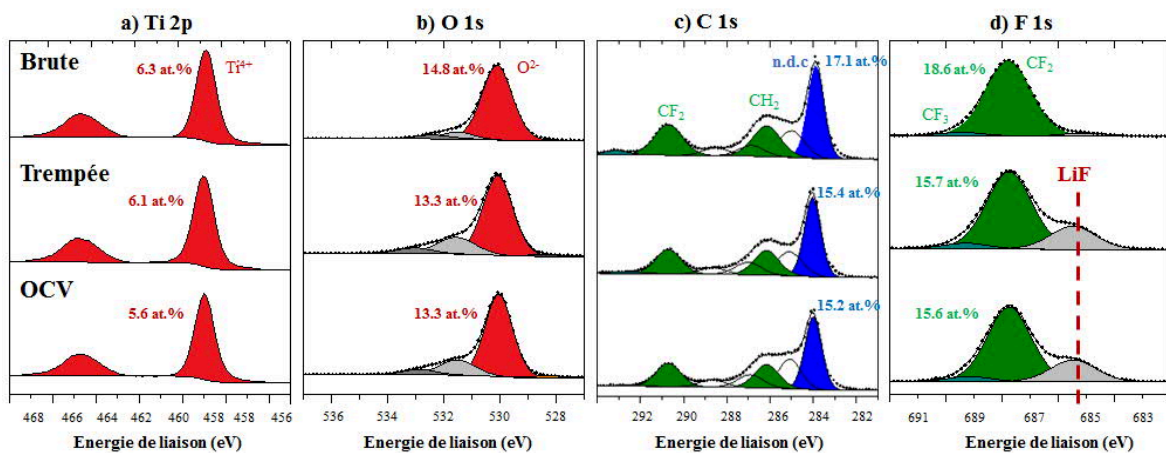


Figure 4-4 : Pics de cœur Ti 2p a), O 1s b), C 1s c) et F 1s d) de l'électrode LTO de référence brute (1^{ère} ligne), trempée (2^{ème} ligne) et après OCV face au NMC dans un électrolyte composé de EC/EMC (3:7) $LiPF_6$ (1M), à 60°C pendant 15h

L'analyse des électrodes positives de NMC (et également de LFP et LMO), après trempage dans l'électrolyte et OCV, a aussi été réalisée et a montré les mêmes résultats : seul un dépôt de LiF (d'environ 10 at.%) est détecté. A la surface des électrodes de NMC, après trempage et OCV, la quantité de Li_2CO_3 détectée initialement sur les électrodes brutes (provenant de la synthèse du matériau actif) se voit même légèrement réduite parce que partiellement dissoute dans l'électrolyte.

4.3.2 Effet du stockage calendaire à 40°C

Un stockage de cellules LTO//NMC à 40°C et à l'état chargé (LTO lithié), avec et sans maintien en potentiel (3.0V), a ensuite été effectué. En effet, nous avons remarqué la formation d'une SEI toujours plus épaisse sur le LTO que sur les électrodes positives (surtout dans le système LTO vs LFP), notamment après lithiation de celui-ci.

4.3.2.1 Performances électrochimiques

La figure 4-5 présente les courbes de cyclage galvanostatique du 100^{ième} cycle (C/2-D/2, 40°C) et des 1^{ers} cycles effectués après 400h de stockage à 40°C à potentiel libre ou imposé (3,0 V) ainsi que les spectres d'impédance électrochimique réalisés au potentiel à l'abandon (OCV). Notons que les temps de cyclage et de stockage à 40°C sont sensiblement les mêmes afin de permettre la comparaison. Après cyclage classique (100 cycles à C/2-D/2 et 40°C entre 1,8 V et 3,0 V), la capacité du système est stable (efficacité coulombique supérieure à 99,9%) et la perte totale de capacité s'élève à 17 mAh/g (par rapport à la capacité de la première charge).

Après stockage calendaire et à potentiel de 3,0 V imposé, les courbes galvanostatiques présentent des inclinaisons plus importantes par rapport à celle obtenue après cyclage classique ce qui est caractéristique d'une contribution plus importante de l'électrode de NMC après stockage, c'est-à-dire que le NMC travaille davantage que sa délithiation est plus profonde. Cette observation s'accompagne de pertes de capacités également plus importantes qu'après cyclage : 28 mAh/g après stockage calendaire et 50 mAh/g après stockage à 3.0 V. Après stockage calendaire, le potentiel du système initialement laissé à 3,0 V atteint 2,5 V en 15 min (courbe « E vs t » non représentée ici), ce qui signifie que le système s'est spontanément relaxé pour arriver sur le plateau du LTO (à 1,55 V). De plus, une perte de capacité supplémentaire est observée (9 mAh/g) en décharge, la SEI n'est donc probablement pas stabilisée après stockage libre contrairement à celles formées au cours du cyclage et du stockage à 3,0 V. De plus, après un long repos, il est possible que la SEI se réarrange à la surface des électrodes lors des cycles suivants pour peut-être permettre aux matériaux de cycliser sur toute leur capacité. En effet, il n'est pas exclu que la capacité perdue soit partiellement récupérée par la suite.

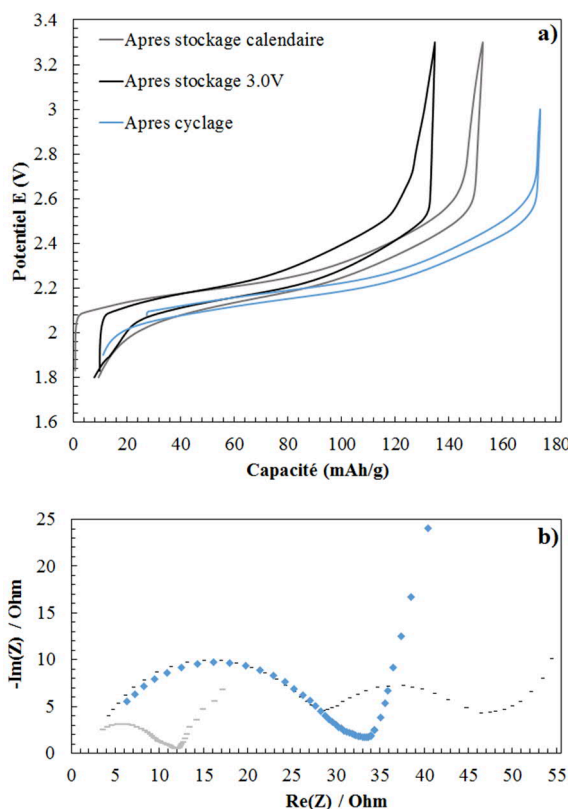


Figure 4-5 : 100^{ième} cycle galvanostatique (bleu), 1^{er} cycle galvanostatique après stockage calendaire (gris) et après stockage à potentiel imposé à 3,0 V (noir), charge/décharge C/10-D/10 à 40°C a). Spectroscopie d'impédance électrochimique réalisée à 25°C au potentiel à l'abandon (OCV) à la fin du 100^{ème} cycle de charge/décharge et à la fin du 1^{er} cycle et après 400h de stockage calendaire et à potentiel imposé b)

Une plus forte polarisation après stockage (à potentiel imposé) qu'après cyclage est observée sur les courbes galvanostatiques, ce qui est en accord avec la nette apparition d'un second demi-cercle (à environ 1 Hz) observée sur le diagramme de Nyquist, figure 4.4b. En revanche, l'impédance du système après stockage calendaire est bien inférieure à celle du système cyclé ce qui est difficilement explicable. Une hypothèse serait que sans mise en tension du système, les couches de surfaces déposées à la surface des électrodes vieillissent moins vite, c'est-à-dire restent moins compactes au cours du temps qu'après cyclage et stockage à 3,0V. Les couches de surface seraient ainsi plus aptes à laisser le transfert ionique avoir lieu au niveau de l'interface entre la matière active et l'électrolyte et donc moins résistives.

4.3.2.2 Analyse de surface

L'évolution des capacités est cohérente avec l'augmentation de la quantité d'espèces déposées à la surface des électrodes comme le résume l'histogramme (fig. 4-6) ci-dessous comparant le système cyclé à ceux stockés en calendaire et à 3,0V. La lecture de ces derniers se fait de la même manière que

précédemment. Ainsi, il nous permet de conclure que le stockage à haut potentiel favorise la décomposition de l'électrolyte (les solvants et le sel).

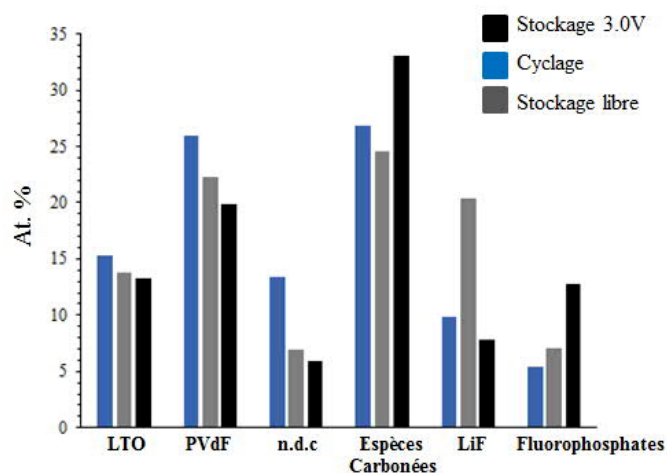


Figure 4-6 : Histogramme comparant la quantité d'espèces détectées en surface de l'électrode de LTO en fin de 100^{ième} délithiation (bleu), et en fin de 1^{ère} délithiation après stockage calendaire (gris) et après stockage à 3,0 V (noir)

En effet, la SEI est en moyenne plus épaisse après stockage à 3,0 V qu'après stockage calendaire et qu'après cyclage et notamment du fait d'un net excès de fluoro-phosphates détectés à la surface de l'électrode de LTO. Ceci, comme relevé dans la publication sur l'impact du potentiel de cyclage, s'accompagne également d'un excès d'espèces organiques déposées à la surface du LTO. Ce dernier résultat est de nouveau cohérent avec l'hypothèse d'une dégradation préférentiel de l'ion PF_6^- à haut potentiel via un mécanisme d'oxydation [9] ou amorcée via des réactions avec des espèces carbonées (oxalates, carbonates d'alkyle et alcoolates de lithium ROLi) issues de la dégradation des solvants à haut potentiel dans lesquelles les espèces en solution $\text{PF}_5/\text{PF}_6^-$ jouent le rôle de catalyseurs [5, 6, 10, 11]. D'autre part, la différence d'épaisseur entre la SEI formée en cyclage et après stockage calendaire est faible et provient essentiellement d'un excès de LiF pour le LTO analysé après stockage libre (puisque la quantité d'espèces carbonées est plus faible qu'après cyclage classique). Cet excès de LiF à l'état chargé peut provenir du fait que le LiF est l'espèce majoritairement créée lors de la première charge, une espèce qui se redissout le plus lors des lithiations/délithiations successives et donc qui est le moins stable en cours du cyclage. Ceci pourrait expliquer le fait qu'après un long repos de l'électrolyte sans polarisation du système, le LiF ait cristallisé en quantité à la surface du LTO, propice au dépôt d'espèces inorganiques. Cette composition, riche en LiF, bon conducteur d'ions Li^+ , est responsable de la faible impédance de la cellule.

Enfin, du manganèse est détecté par XPS (comme lors du cyclage à très haut potentiel, 4,6V) à la surface du LTO stocké face au NMC à 3,0V (fig. 4-7). La présence de cette espèce sur le LTO, de nouveau accompagnée par une perte de capacité importante du système, renforce l'hypothèse d'une usure prématurée de la structure cristallographique du NMC à haut potentiel. La formation en surface

du NMC d'une structure de type *rock salt* (Li_2MnO_3) pourrait expliquer l'augmentation de l'impédance du système et l'apparition d'une nouvelle contribution sur le diagramme de Nyquist. De plus, cette dernière phase peut entraîner une aggravation de l'oxydation des solvants à la surface du NMC [6]. D'autre part, la détection de manganèse peut aussi être caractéristique de la dégradation de l'ion PF_6^- à haut potentiel pouvant indirectement entraîner la réduction de Mn +IV en Mn +III. Le Mn +III peut alors se dismuter (en Mn^{4+} insoluble et Mn^{2+} soluble) et libérer dans l'électrolyte des ions Mn^{2+} qui vont se redéposer à l'anode au cours du cyclage [12].

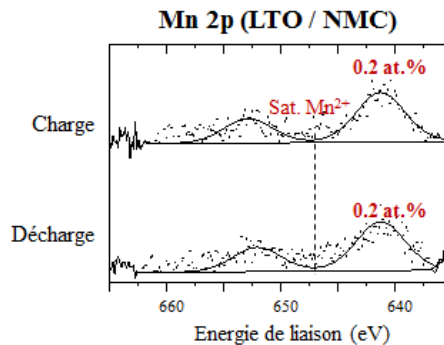


Figure 4-7 : (a) Pics de cœur XPS de Mn 2p acquis à la surface des électrodes de LTO stockées à 40°C en cellules LTO//NMC maintenues chargées pendant 400h à 3.0 V (1^{ère} ligne) puis déchargées (2^{ème} ligne)

Les couches formées à la surface du NMC sont d'épaisseurs inférieures à celles formées sur le LTO et ne présentent que très peu de variation après cyclage ou après stockage. Le NMC après stockage de l'accumulateur à 3,0V présente tout de même un dépôt d'espèces organiques et inorganiques légèrement supérieures tandis que le NMC après stockage calendaire n'est pas recouvert par une quantité de LiF plus importante ce qui pourrait s'expliquer par un dépôt préférentiel de LiF (toujours plus important) sur la négative.

4.3.3 Conclusions

Les couches de surface étant en grande partie formées dès la première charge de l'accumulateur, toutes les électrodes sont recouvertes après cyclage et stockage calendaire ou à potentiel imposé. Après stockage à haut potentiel, les électrodes sont davantage recouvertes et ce, du fait d'un temps plus important de la cellule passé à haut potentiel comparé à celle cyclée normalement. Ce résultat est en parfait accord avec l'étude du système LTO vs NMC effectuée à différents potentiels. C'est donc l'effet du potentiel, précédemment discuté, qui impacte les performances électrochimiques de la cellule. Après stockage calendaire, la SEI formée à la surface du LTO est plus riche en LiF, première et principale espèce déposée lors de la première charge du système.

4.4 Cyclages à différents régimes du système LTO vs NMC

Par la suite, nous avons réalisé des cycles en augmentant le régime (C/2 vs 1C), c'est-à-dire en augmentant les courants de charge/décharge en valeurs absolues afin d'en évaluer les effets sur la SEI formée sur le LTO cyclé face au NMC.

4.4.1 Cyclage galvanostatique

La figure 4-8 présente les courbes de cyclage galvanostatique en fonction du temps obtenues pour des cellules de LTO/NMC cyclées à régimes C/2-D/2 (courbe bleu) et 1C-D/1 (courbe noire) ainsi que les courbes d'évolution des capacités en charge et décharge des cellules correspondantes. L'incrément de la vitesse de charge/décharge (et donc du courant imposé) entraîne une augmentation de la polarisation des cellules (de 100 mV à 250 mV) et une perte de capacité importante. Ainsi, la capacité chute de 147 mAh/g à C/2 et 126 mAh/g à 1C.

L'augmentation de la mobilité des électrons et des ions Li^+ au sein de l'accumulateur affecte la probabilité d'occupation des sites d'intercalation du lithium. En effet, lorsque les charges diffusent plus rapidement à un débit constant ($i=\text{constante}$), les ions Li^+ ont moins de temps pour s'insérer dans les sites d'intercalation des matériaux d'électrodes dont certains ne sont que partiellement remplis ou même vacants. Une augmentation de régime peut également induire des goulots d'étranglements des ions lithium aux niveaux des sites d'intercalation. Il en résulte de ces limitations cinétiques des défauts de matière active au niveau de l'interface électrode/électrolyte, ce qui force le système à s'écarter de son potentiel de fonctionnement habituel. Il se manifeste alors une augmentation de tension (gradient de potentiel dû à l'accumulation des charges aux interfaces électrodes/électrolyte) et par conséquent une polarisation et une perte de capacité.

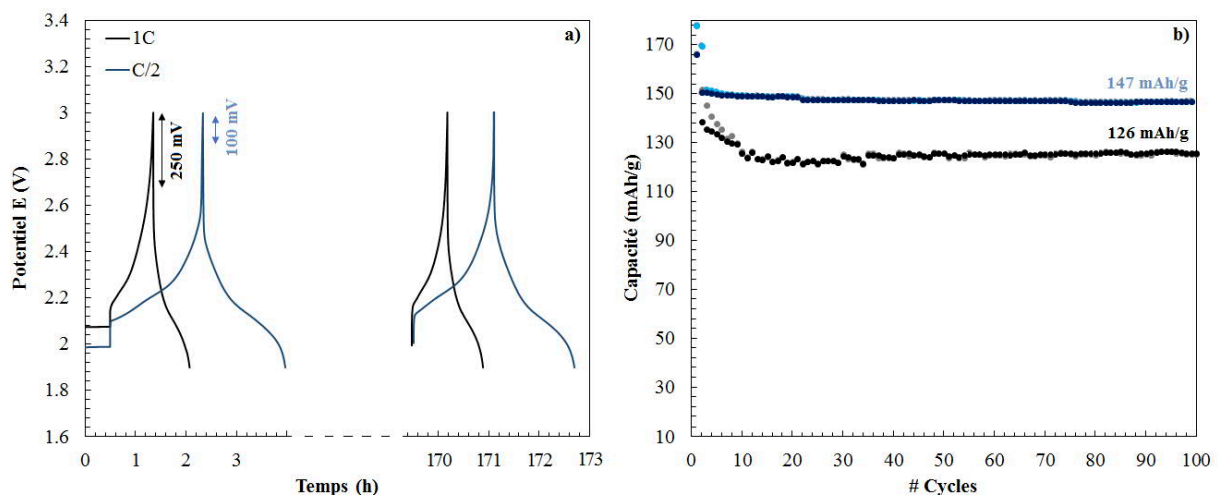


Figure 4-8 : Courbes de cyclage galvanostatique à régimes de charge/décharge C/2-D/2 (bleu) et C/1-D/1 (noir) à 40°C en fonction du temps de cyclage a). Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle pour les cellules complètes LTO vs NMC cyclées à régimes de charge/décharge C/2-D/2 (bleu) et C/1-D/1 (noir) b)

Cette polarisation (qui augmente le potentiel lors de la charge alors qu'elle la diminue lors de la décharge) peut aussi impacter la formation de la SEI à la surface des électrodes. Il devient alors intéressant de voir si une quantité importante d'espèces déposées à la surface des électrodes accompagne l'augmentation du régime de cyclage et contribue à la perte de capacité observée.

4.4.2 Analyse de surface

La Figure 4-9 présente les spectres XPS Ti 2p de l'électrode de LTO brute non cyclée et des électrodes LTO cyclées jusqu'en fin de centième délithiation à régimes C/2 et 1C. Les pics Ti 2p des électrodes cyclées permettent l'identification de deux environnements chimiques caractéristiques du matériau actif LTO délithié Ti^{4+} (en rouge) et lithié Ti^{3+} (en orange). Ce dernier est en proportion plus importante lorsque l'électrode de LTO est cyclée à plus haut régime ce qui indique qu'une partie du matériau actif ne travaille plus après 100 cycles et ce de manière plus marquée à haut régime de cyclage.

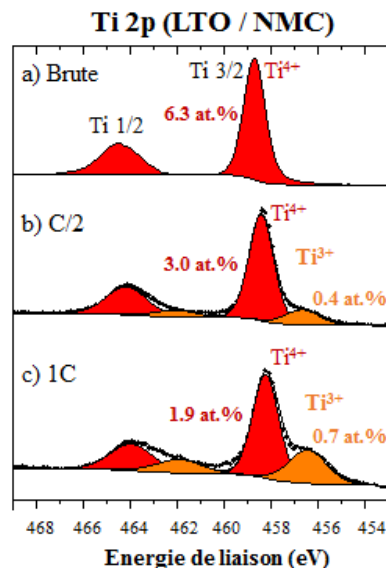


Figure 4-9 : Pics de cœur XPS de Ti 2p de l'électrode de LTO brute non cyclée (a) et des électrodes LTO cyclées en boutons complets face au NMC en fin de 100ième lithiation à régime C/2 (b) et à régime 1C (c)

La Figure 4-10 présente les spectres XPS F 1s, O 1s et Li 1s des électrodes LTO cyclées face au NMC à régime C/2 et à régime 1C, en fin de centième lithiation. Les pics F 1s présentent les mêmes composantes caractéristiques des environnements CF_2 du PVdF à 687,9 eV (en vert), $Li_xPF_yO_z$ à 686,5 eV (en gris foncé) et LiF à 685,1 eV (en gris clair), quelle que soit l'amplitude du courant mais à des intensités différentes. En effet, à haut régime de cyclage (1C), 20% de LiF est détecté à la surface du LTO contre seulement 10% à plus bas régime (C/2). Les pics O 1s sont similaires pour les deux régimes et comportent une composante caractéristique du matériau actif LTO, localisée à 529,6 eV. La plus faible intensité de la composante assignée à l'électrode de LTO cyclée à 1C par rapport à l'électrode cyclée à C/2, confirme le recouvrement supérieur du matériau actif contenu dans les électrodes au cours du cyclage à plus haut régime mais essentiellement dû à un dépôt plus important de LiF. Les

composantes à plus hautes énergies de liaison, caractéristiques des environnements C-O-Li et O=C-O (531.7 eV), O=C et C-O-C (533,0 eV), O-P et C-O-C (534,1 eV) provenant des espèces de la SEI sont détectées dans les mêmes proportions. Concernant les pics de cœur Li 1s (figure 4-9c), l'intensité des composantes caractéristique du Ti 3s et du Li 1s (en rouge) provenant du matériau actif LTO diminue par rapport à l'électrode de départ (cf. chapitre 2), confirmant une fois de plus la formation de la SEI à la surface de l'électrode au cours du cyclage. Notons que dans le cas du cyclage à C/2, la diminution d'intensité de cette composante est moins importante que pour le cyclage à 1C, confirmant une SEI moins épaisse en moyenne. De même, l'intensité de la composante du Li 1s (en gris) attribuée aux espèces de la SEI et notamment au LiF augmentent nettement. Ces deux dernières observations prouvent que la SEI est plus épaisse après cyclage à haut régime du fait d'une quantité plus importante de LiF.

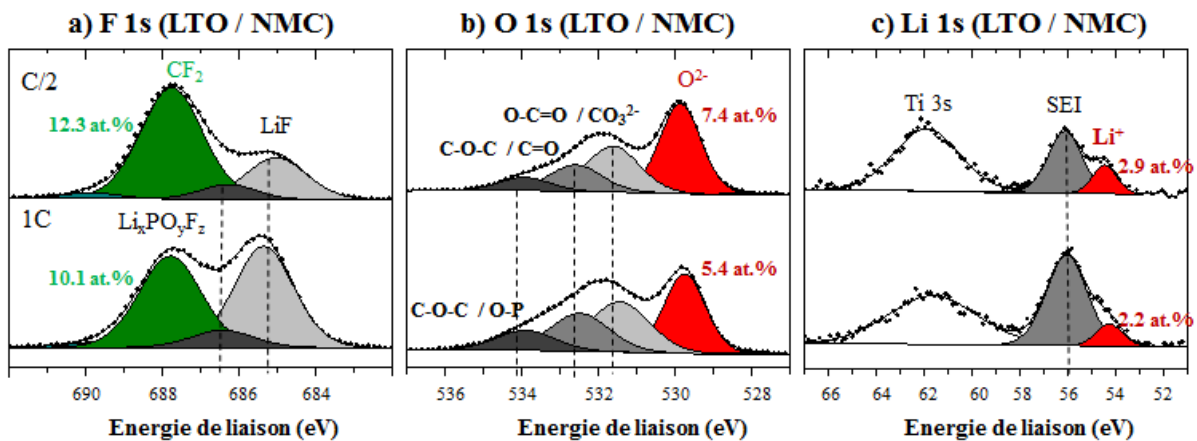


Figure 4-10 : Pics de cœur F 1s (a), pic de cœur O 1s (b) et pics de cœur Li 1s (c) des électrodes LTO cyclées en boutons complets face au NMC en fin de 100^{ème} lithiation à régime C/2 (première ligne) et à régime 1C (seconde ligne)

Nota bene : la composante caractéristique du Ti 3s est plus large après cyclage à 1C, ce qui signifie que le titane se trouve dans un état d'oxydation mixte entre +IV et +III avec une proportion plus importante de Ti³⁺ qu'après cyclage à C/2 car une partie des sites d'intercalation du LTO n'a pas le temps de libérer des ions Li⁺. Ce résultat est en accord avec l'analyse des pics de cœur Ti 2p.

L'analyse des électrodes de NMC correspondantes a également été effectuée : le comportement des films formés à la surface de la cathode est identique à ceux formés à la surface du LTO, c'est à dire que la différence de recouvrement se résume à une quantité plus importante de LiF déposée lorsque l'accumulateur est cyclé à plus haut régime comme l'illustre la figure 4-11.

Nota bene : L'augmentation de la température par effet joule que pourrait entraîner le fonctionnement des cellules à plus fort courant est négligé dans ces conditions : en effet, les éléments (piles boutons) sont de petites tailles et la dissipation de chaleur avec une encapsulation métallique est très rapide.

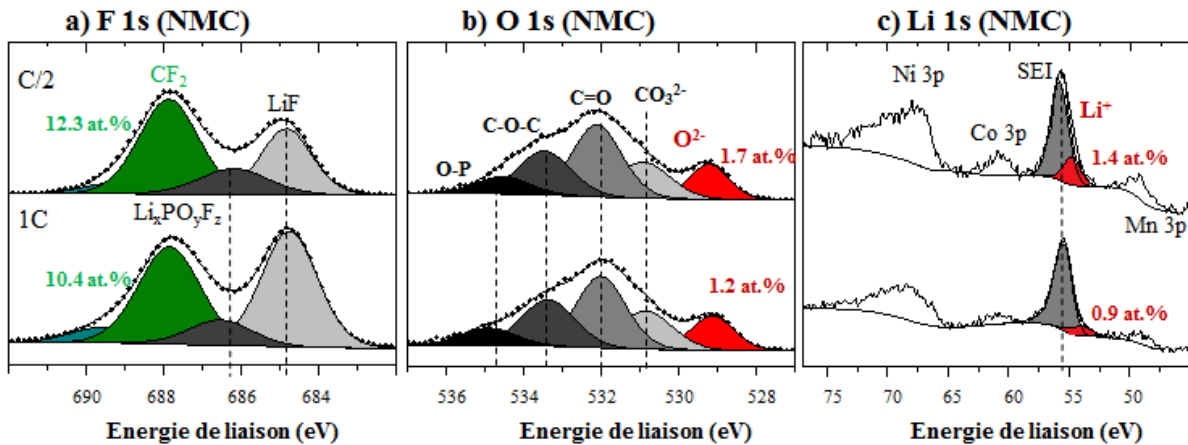


Figure 4-11 : Pics de cœur F 1s (a), pic de cœur O 1s de (b) et pics de cœur Li 1s de (c) des électrodes NMC cyclées en boutons complets en fin de 100ième lithiation à régime C/2 (première ligne) et à régime 1C (seconde ligne)

4.4.3 Conclusions

A plus hauts régimes (forts courants), les pertes de capacité plus importantes peuvent donc être expliquées par le fonctionnement partiel des matériaux actifs d'une part, c'est-à-dire que l'insertion/désinsertion des ions Li^+ au cours du cyclage ne se fait qu'au niveau des sites d'intercalation les plus accessibles ; et par la consommation d'une quantité de Li^+ plus importante (du fait d'une augmentation des polarisations et donc du potentiel) menant à la formation d'une SEI plus épaisse et plus riche en LiF à la surface des électrodes.

4.5 Etude de la sur-lithiation du LTO

Dans cette partie, nous avons fait varier le taux de lithiation du LTO en demi-piles pour atteindre des potentiels de cyclage du LTO proche de 0,0 V afin d'éprouver la structure du matériau et d'évaluer sa résistance à la surcharge. En effet, au-delà de la composition finale $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, il est a priori envisageable de surlithier le matériau aux dépens d'un plateau de potentiel bien défini car les sites tétraédriques $8(a)$ ne sont pas occupés et 2/5 des cations titane ne sont pas non plus réduits [13]. A priori, il n'est pas possible d'insérer plus qu'un Li supplémentaire entre 1,0 V et 0,0 V du fait d'une gêne « stérique » trop importante au-delà de 4 lithiums intercalés dans la structure spinelle du LTO (4^{ème} règle de Pauli). En cyclant jusqu'à des potentiels proches de 0,0 V vs Li^+/Li^0 , une capacité réversible plus importante peut donc être obtenue théoriquement mais c'est sans compter les pertes de capacités imputées à la réduction importante de l'électrolyte à bas potentiels [14, 15].

Nota bene : la lithiation du LTO à 0.0V implique une dégradation importante du collecteur d'aluminium usuellement utilisé. Les électrodes de LTO présentées dans cette partie sont des électrodes dont l'encre de LTO a été enduite sur collecteur de cuivre, stable à bas potentiel.

4.5.1 Etude en demi-Pile

La sur-lithiation a tout d'abord été effectuée en demi-pile LTO//Li afin d'évaluer le comportement de l'électrode de LTO (sa structure et son interface) face à une source infinie de lithium.

4.5.1.1 Cycles de formation

Au cours des premiers cycles de surcharges, les électrodes de LTO ont été étudiées après chaque sur-lithiation et après chaque délithiation complète.

4.5.1.1.1 Performances électrochimiques

La figure 4-12 présente les courbes de cyclage galvanostatique des 5 premiers cycles de formation effectués à 25°C dans un électrolyte classique (EC/EMC (3 :7), LiPF₆ (1M)) à C/10-D/10 à 25°C entre 2,0 et 1,0 V (orange), entre 2,0 et 0,7 V (rouge), entre 2,0 et 0,5 V (vert), entre 2,0 et 0,0 V (noir) et entre 2,0 et 1,0 V (bleu).

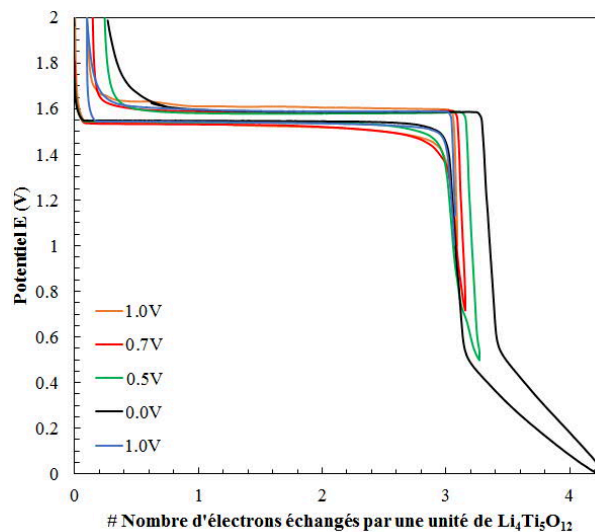


Figure 4-12 : Les 5 premiers cycles galvanostatiques de charge/décharge C/10-D/10 entre 2.0 et 1.0V (orange), entre 2.0 et 0.7V (rouge), entre 2.0 et 0.5V (vert), entre 2.0 et 0.0V (noir) et entre 2.0 et 1.0V (bleu)

Au 1^{er} cycle, effectué sur une plage de potentiel classique, entre 2,0 V et 1,0 V, la perte de capacité est de 6 mAh/g seulement. Au 2nd cycle et 3^{ième}, au cours desquels le potentiel est abaissé à 0,7 V puis à 0,5 V afin de forcer la réduction du solvant et notamment du EC, la perte de capacité augmente respectivement de 8 mAh/g puis de 17 mAh/g. Le cyclage du LTO à 0,0 V au cours du 4^{ième} cycle entraîne de nouveau une perte de capacité semblable à la précédente 18 mAh/g mais permet d'obtenir un pseudo-plateau entre 0,4 V et 0,0 V qui fournit une extra capacité réversible supplémentaire de 54 mAh/g. Ce second plateau correspond à l'insertion de Li⁺ supplémentaires dans la structure Rock Salt du Li₇Ti₅O₁₂ et donc à l'échange d'un électron supplémentaire. Cette insertion est rendue possible car les sites tétraédriques 8(a) de la structure Li₇Ti₅O₁₂ sont alors vacants. Lorsqu'on réalise un

cinquième cycle sur une plage de potentiel classique (2,0-1,0 V), l'efficacité coulombique atteint les 100% pour une capacité de 170 mAh/g soit 97 % de la capacité théorique (175 mAh/g) ce qui suggère la fin du processus de passivation de l'électrode via le recouvrement de celle-ci par une SEI formée à bas potentiel. Ces pertes de capacités successives sont possibles car le travail est effectué en demi-pile avec une source de lithium considérée comme infinie par rapport à la capacité du LTO.

Les spectres d'impédance électrochimique réalisés au potentiel à l'abandon (OCV) aux différents états de charge (lithié, délithié) ainsi que l'évolution de l'impédance totale de la cellule au cours 3 premiers cycles sont présentés figure 4-13. Les spectres d'impédance (a) des interfaces $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /électrolyte et Li /électrolyte sont composés de deux demi-cercles aux hautes (400 Hz) et moyennes (0.1 Hz) fréquences, puis une diffusion de type Warburg à plus basses fréquences. Ces contributions sont caractéristiques de la formation de la SEI à la surface de l'électrode de LTO, d'une impédance de transfert de charge et de la diffusion des ions Li^+ dans la matière active, respectivement [8]. Les résistances attribuées au transfert de charge et à la présence d'un film de surface augmentent globalement au cours des trois premiers cycles et davantage lors de la lithiation du LTO et essentiellement à bas potentiel, au-deçà de 1.0 V. En délithiation, les résistances diminuent, ce qui est caractéristique d'une dissolution partielle de la SEI.

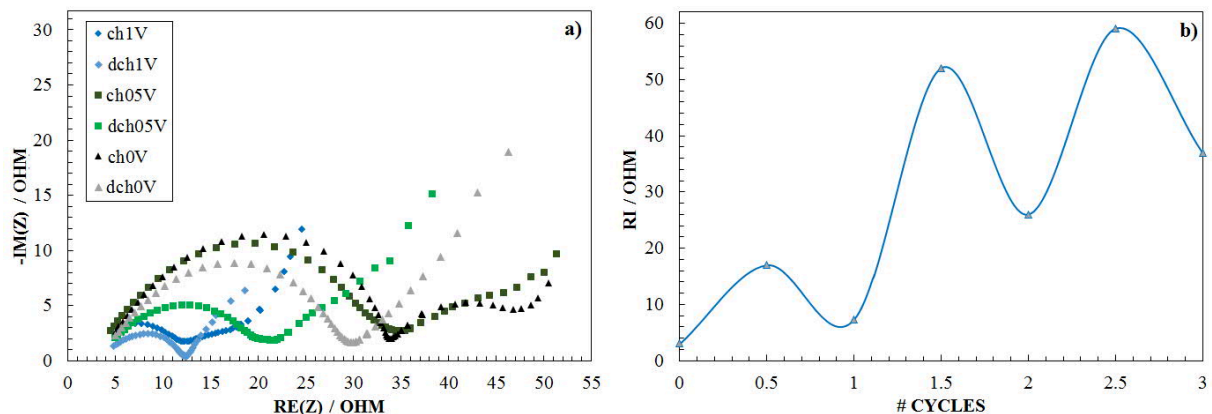


Figure 4-13 : Spectroscopie d'impédance électrochimique réalisée à 25 °C au potentiel à l'abandon (OCV) à l'état lithié et délithié après cyclage a), Evolution de l'impédance (réelle) totale du système LTO//Li au cours des trois premiers cycles b)

4.5.1.1.2 Analyse XPS des électrodes

La figure 4-14 représente les pics de cœur XPS Ti 2p de (a) l'électrode LTO de référence non cyclée ; des électrodes LTO cyclées en demi-piles en (b) fin de 1ère lithiation (entre 2,0 V et 1,0 V), (c) fin de 1ère délithiation (entre 2,0 V et 1,0 V), (d) fin de 2ième lithiation (entre 2,0 V et 0,5 V), (e) fin de 2ième délithiation (entre 2,0 V et 0,5 V), (f) fin de 3ième lithiation (entre 2,0 V et 0,0 V), (g) fin de 3ième délithiation (entre 2,0 V et 0,0 V), (h) fin de 4^{ième} lithiation (entre 2,0 V et 1,0) et (i) fin de 4^{ième} délithiation (entre 2,0 V et 1,0 V).

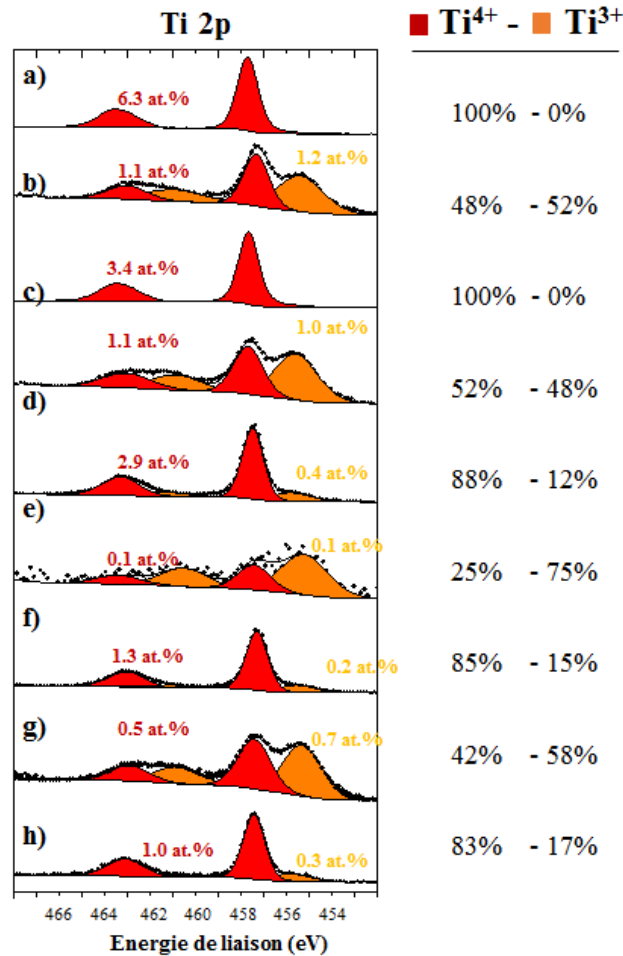


Figure 4-14 : Analyse XPS : pics de cœur Ti 2p de (a) l'électrode LTO de référence non cyclée ; des électrodes LTO cyclées en demi-piles en (b) fin de 1^{ère} lithiation (entre 2,0 V et 1,0 V), (c) fin de 1^{ère} délithiation (entre 2,0 V et 1,0 V), (d) fin de 2^{ième} lithiation (entre 2,0 V et 0,5 V), (e) fin de 2^{ième} délithiation (entre 2,0 V et 0,5 V), (f) fin de 3^{ième} lithiation (entre 2,0 V et 0,0 V), (g) fin de 3^{ième} délithiation (entre 2,0 V et 0,0 V), (h) fin de 4^{ième} lithiation (entre 2,0 V et 1,0) et (i) fin de 4^{ième} délithiation (entre 2,0 V et 1,0 V)

En fin de lithiation à 1,0 V et 0,5 V la composante attribuable aux ions Ti³⁺ apparaît. La réduction d'une partie des ions Ti⁴⁺ en Ti³⁺, consécutive à la lithiation, confirme l'insertion des ions Li⁺ dans la structure du LTO. Les rapports d'intensité Ti⁴⁺/(Ti⁴⁺+Ti³⁺) (0,5) sont proches mais inférieurs à la valeur théorique (0,6). Après lithiation à 0,0 V, 75% du titane est réduit ce qui serait caractéristique de l'insertion de 0,94 lithium supplémentaire lors du passage sur le pseudo-plateau entre 0,4 V et 0,0 V et ce qui est cohérent avec le gain de 54 mAh/g lorsque le cyclage est effectué jusqu'à 0,0 V. Ces observations sont en parfait accord avec les mesures DRX in-situ effectuées par Ma *et al.* [16] qui ont montré que la structure cristallographique du LTO après ré-oxydation ne subissait pas de modification majeure.

En fin de délithiation, le processus d'oxydo-réduction est réversible au premier cycle, puisque le spectre Ti 2p est semblable à celui de l'électrode de départ, caractéristiques des ions Ti⁴⁺ seuls. En revanche après le second cycle, une partie de la réversibilité du processus semble avoir été perdue (au moins en surface) : en effet, il est possible d'observer sur le spectre une composante à plus basse énergie

de liaison caractéristique du Ti^{3+} . Cette perte de réversibilité peut être expliquée par un vieillissement partiel du matériau et/ou un changement de phase de celui-ci en surface. La structure du LTO est donc peu modifiée au cours de la sur-lithiation.

Aucune SEI ne devrait se former théoriquement sur le LTO entre 1,2 V et 3,5 V, en revanche c'est plutôt aux bas potentiels (majoritairement constituée d'espèces fluorées et de copolymères) et aux hauts potentiels (principalement des alkyles carbonates de lithium) que celle-ci peut croître, d'après Shu *et al.* [17] qui ont cyclé le LTO face au lithium dans la fenêtre 0,0-5,0 V.

L'histogramme présenté figure 4-15 compare les quantités d'espèces détectées à la surface du LTO après les différents cycles de formation effectués en demi-piles. La quantité d'éléments caractéristiques de l'électrode de LTO brute diminue dès la première lithiation à 1,0 V pour réaugmenter au cours de la délithiation sans pour autant revenir à sa valeur initiale. Ceci indique l'existence d'un phénomène de dissolution partielle de la SEI formée à la surface du LTO au cours de la délithiation (ou de l'oxydation) du matériau. Ce phénomène est observable au cours des 2 cycles suivants mais ne se manifeste plus au 4^{ième} cycle. Après 3 cycles, dont deux à bas potentiel (0,5 V et 0,0 V), la couche de surface, plus épaisse qu'après le premier cycle, est donc stable et passivante au vu de l'excellente rétention de capacité (99,99%) obtenue au 4^{ième} cycle.

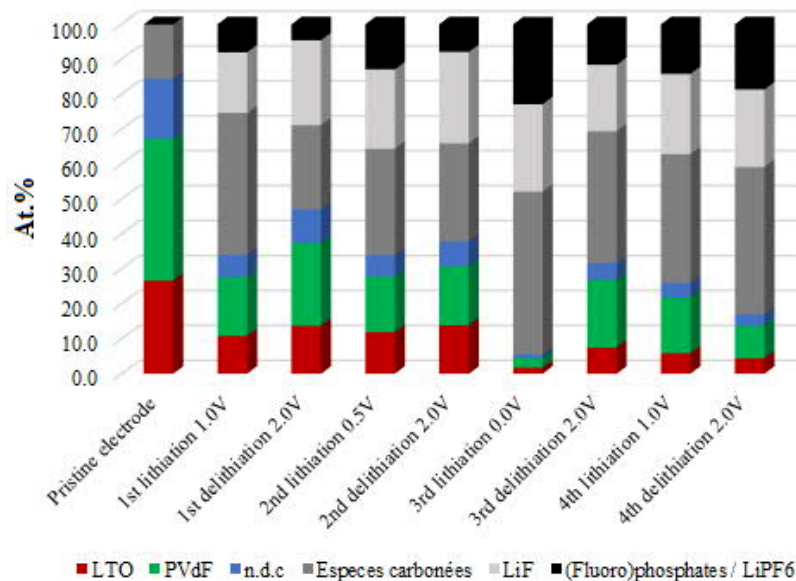


Figure 4-15 : Histogramme comparant la quantité d'espèces détectées en surface de l'électrode de LTO en fins de lithiation et délithiation au cours des 4 cycles de à formation

La dégradation de l'électrolyte et notamment des solvants est plus importante à bas potentiel et davantage à 0,0 V qu'à 0,5 V. En effet, alors que la quantité d'espèces carbonées (carbonates, oxalates...) augmente à bas potentiel, les quantités de LiF et de fluoro-phosphates issus de la dégradation du sel varient peu. Les augmentations notables de fluoro-phosphates à la fin des 2^{ième} et 3^{ième} lithiations à 0,5 V et 0,0 V d'une part et 4^{ième} délithiation d'autre part sont essentiellement dû à la présence en plus

grande quantité à la surface du LTO de sel de LiPF_6 , non dégradé mais piégé dans la matrice SEI, particulièrement épaisse en comparaison des SEI formées en systèmes complets dans ce manuscrit.

Un cyclage avec des passages répétés à 0,0 V a par la suite été effectué afin d'évaluer la robustesse du matériau suite à des sur-lithiations successives, ainsi que de déterminer la réversibilité du processus redox entre 0,4 V et 0,0 V.

4.5.1.2 Cyclage prolongé

La sur-lithiation du LTO, entraînant une légère modification de la structure de ce dernier [16] et la formation d'une SEI très épaisse, peut avoir un impact sur les performances des cellules surchargées sur le long terme ; ce que nous avons évalué ci-après.

4.5.1.2.1 Performances électrochimiques

La figure 4-16 présente les courbes d'évolution des capacités en charge et décharge obtenues pour les 30 premiers cycles (à un régime de C/10-D/10 à 25°C) de demi-piles de LTO cyclées entre 2,0 V et 1,0 V (noir) et entre 2,0 V et 0,0 V (rouge) ainsi que les courbes de cyclage galvanostatique obtenues au 30^{ième} cycle. Le saut de capacité au 12^{ième} cycle sur la courbe noire figure 4-15a correspond au changement du potentiel de coupure (afin d'adoucir les conditions de cyclage) : le système passe d'un cyclage entre 2,0 V et 0,0 V à un cyclage entre 2,0 V et 0,1 V.

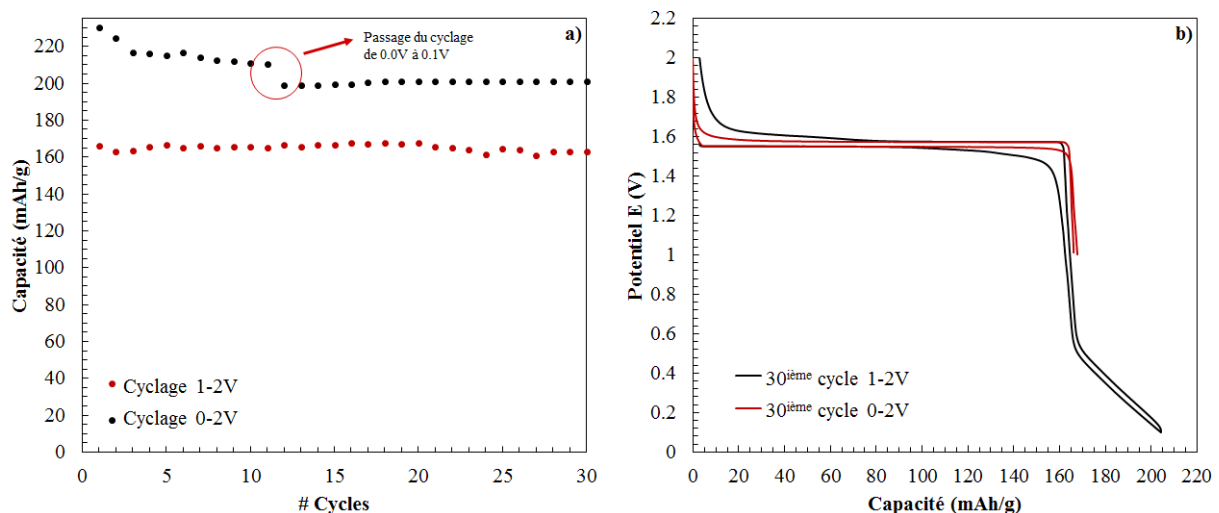


Figure 4-16 : Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour les demi-piles LTO vs Li cyclées entre 2,0 V et 1,0 V (rouge) et entre 2,0 V et 0,0 V (noir), a). 30^{ième} cycle galvanostatique de charge/décharge C/10-D/10, b)

Après une dizaine de cycles, les capacités sont stables pour le système cyclé entre 2,0 V et 1,0 V, à 168 mAh/g, et celui cyclé entre 2,0 V et 0,1 V à 206 mAh/g (162 mAh/g entre 2,0 V et 1,0 V et 44 mAh/g entre 0,4 V et 0,1 V). Non seulement, le LTO supporte très bien un cyclage dans des conditions difficiles avec des surcharges successives mais est capable de fournir de façon répétée

44 mAh/g supplémentaires. De surcroît, le système cyclé à 0,1 V ne polarise pas beaucoup plus : 70 mV essentiellement aux extrémités du plateau à 1,55 V (lorsque le régime de fonctionnement des deux piles reste assez bas : C/10-D/10 par rapport à la capacité théorique du LTO).

4.5.1.2.2 Analyse de surface

Bien que les mécanismes majeurs de réduction de l'électrolyte menant à la dégradation de l'interface à bas potentiel soient déjà connus à la surface du graphite et aient été décrits dans le chapitre 1 de ce manuscrit, les analyses des électrodes de LTO après cyclage entre 1,0 V et 2,0 V et entre 0,0 V et 2,0 V ont été réalisées. La figure 4-17 présente les spectres XPS O 1s, C 1s, et Li 1s obtenus à la surface des électrodes de LTO brutes et cyclées en demi-piles au 30^{ième} cycle. Les éléments caractéristiques de l'électrode de LTO (de couleur rouge pour le LTO, bleue pour le noir de carbone et verte pour le PVDF) ne sont que très peu visibles (<0,1 at.%) lorsque le LTO a été cyclé à 0,0 V.

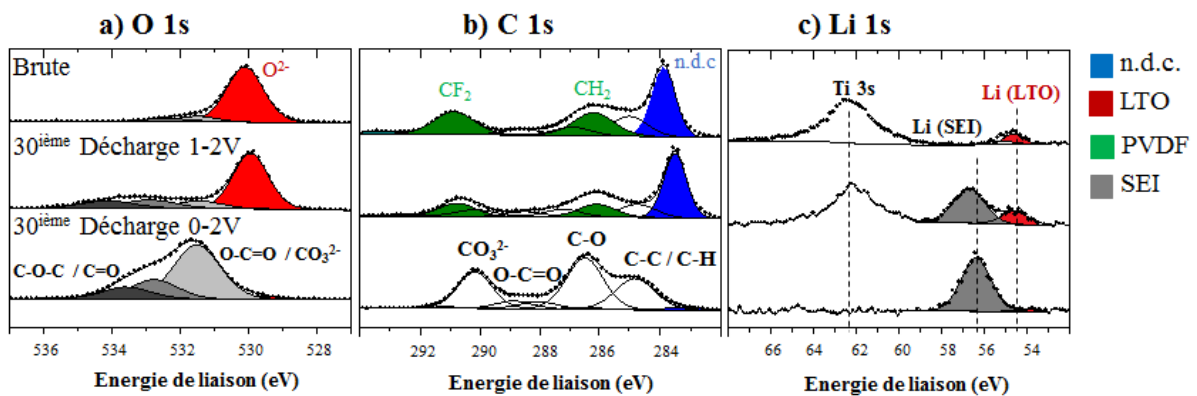


Figure 4-17 : Analyse XPS : pics de cœur O 1s (a), C 1s (b) et Li 1s (c) de l'électrode LTO de référence non cyclée (1^{ère} ligne) ; des électrodes LTO cyclées en demi-piles en fin de 30^{ième} délithiation après cyclage entre 2,0 V et 1,0 V (2^{ième} ligne) et entre 2,0 V et 0,1 V (3^{ième} ligne)

Les réactions de réductions des solvants ont bien été forcées à ce potentiel produisant une quantité d'espèces carbonées (observables sur les spectres O 1s, C 1s et Li 1s) importante capable de recouvrir tout le matériau et notamment de carbonates et dicarbonates en majorité issus de la dégradation (réduction) de EC à bas potentiel selon le mécanisme présenté figure 4-18, qui stabilise l'interface comme en témoignent principalement la présence de pics intenses à 531,6 eV (en gris clair) sur le spectre O 1s, à 290,0 eV sur le spectre C 1s et à 56,0 eV sur le spectre Li 1s [11, 18].

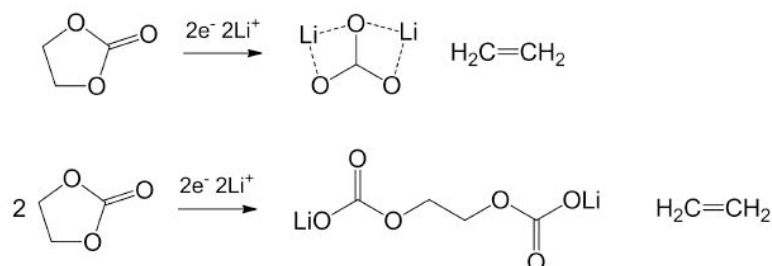


Figure 4-18 : Réduction de EC à bas potentiel [11]

Par ailleurs, après cyclage entre 2,0 et 0,0V, le sel de lithium LiPF_6 n'est pas davantage dégradé : les quantités de LiF et de fluoro-phosphates détectées sur les spectres F 1s (non présentés), ne sont pas significativement différentes (< 2%). Ainsi, l'épais dépôt formé au cours de la sur-lithiation du LTO à 0,0 V semble protéger l'électrode de dégradations supplémentaires aux cycles suivants à bas potentiel entre les deux paliers de lithiation.

Aussi, il a été observé qu'après un unique passage à 0,0V, la demi-pile de LTO cycle de la même manière qu'après un premier cycle réalisé à 25°C entre 2,0 et 1,0 V à bas régime C/10-D/10. Cependant, l'important dépôt formé à 0,0V pourrait limiter, à plus haut régime de fonctionnement, la diffusion des ions Li^+ dans $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, entraînant la formation de craquelures et des pertes de capacité limitant l'accessibilité des chemins de diffusion de Li^+ .

Les épaisseurs de la SEI ont été estimées en utilisant l'intensité relative caractéristique du matériau actif LTO, c'est-à-dire l'orbitale O 1s à 529,5 eV du LTO. L'intensité relative a été définie comme suit :

$$I_{\text{rel}} = \text{at. \% (LTO cyclé)} / \text{at. \% (LTO brute)}$$

Où at. % (LTO cyclé) et at. % (brute) sont les pourcentages atomiques déterminés à partir des quantifications XPS caractéristiques du matériau actif de l'électrode de LTO cyclées et non cyclée. En supposant un modèle simple dans lequel la SEI est considérée comme recouvrant de manière homogène l'électrode, sans porosité et avec une composition moyenne, les épaisseurs des SEI ont ensuite été estimées via la relation :

$$I_{\text{rel}}(z) = e^{-\frac{z}{\lambda}}$$

où le libre parcours moyen, λ , a été estimé en faisant la moyenne (pondérée par les pourcentages atomiques) des valeurs pour le LiF, le poly(acétylène) et poly(méthacrylate de méthyle) [19, 20], molécules chimiques de référence assez similaires aux espèces chimiques composant la SEI.

Nota bene : Cette estimation de l'épaisseur a pu être effectuée tout au long des travaux de thèse mais n'est présentée que dans ce paragraphe car la différence d'épaisseur de la SEI est suffisamment importante pour ne pas prendre en compte l'erreur probablement importante du calcul.

Pour des énergies cinétiques photo-électroniques de ~ 900 eV (O 1s) utilisés dans cette étude, cette procédure permet d'approximer l'épaisseur de la SEI après cyclage à 1.0 V à environ 1.8 nm tandis qu'après cyclage à 0.0V, l'épaisseur de la SEI atteint 10.5 nm (limite de détection en XPS) ce qui est en parfait accord avec les valeurs calculées à partir d'images TEM [17, 21], figure 4-19.

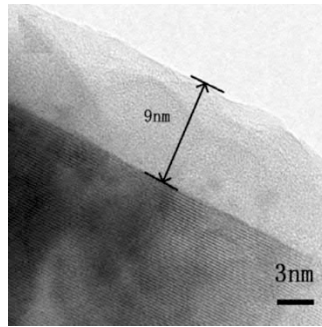


Figure 4-19 : Images HRTEM de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ après cyclage entre 2,5 et 0,0 V [17]

La SEI formée à 0,0V sur le LTO semble donc avoir une épaisseur élevée d'ordre de grandeur similaire à celle formée à la surface du graphite [22]. Les bas potentiels et la réactivité du matériau actif de LTO [17, 21] peuvent expliquer cette augmentation d'épaisseur. D'autre part, des clichés SEM de la surface de chacune des électrodes cyclées jusqu'à 0,0V, présentés figure 4-20, mettent en évidence la formation d'espèces semblables à celles retrouvées à la surface du carbone. En effet, sur chaque image, les particules blanches du matériau actif et l'additif carboné (sous la forme de poudre) sont toujours aisément identifiables, mais aussi des agglomérats de gros cristaux blancs identifiés comme étant des carbonates de lithium d'une part et des films épais (zone noire) probablement des polymères (polyéthylène oxyde (PEO) et polycarbonates) d'autre part (a). Aussi, des cristaux de LiF (b) non amorphes peuvent être détectés (petites billes blanches). La répartition de ces espèces issues de la dégradation importante de l'électrolyte à 0,0V n'est pas homogène à la surface des électrodes.

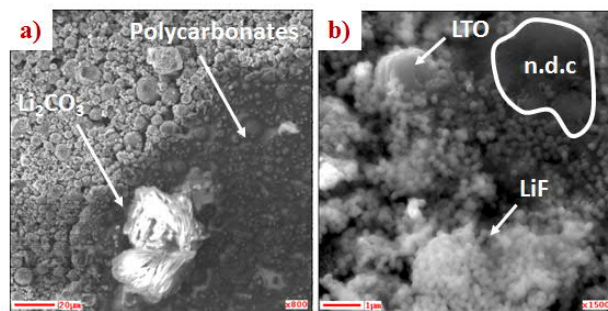


Figure 4-20 : Clichés SEM de la surface des électrodes de LTO cyclées entre 2,0 et 0,0V en demi-piles

La figure 4-21 présente l'image SEM et différentes cartographies chimiques Auger d'une électrode LTO cyclée en demi-pile à la fin du 30^{ième} cycle. L'image SEM révèle deux zones : la moitié supérieure gauche est une zone riche en LTO tandis que la moitié inférieure droite est une zone riche en polymère. La cartographie du carbone montre la présence de ce dernier majoritairement sur la zone identifiée comme étant recouverte de polymères. Toutefois, du carbone est également détecté en quantité plus faible sur le LTO, mettant ainsi en évidence la formation d'une SEI partout à la surface de l'électrode. La cartographie de l'oxygène confirme la nature oxygénée du dit polymère et la localisation des particules de LTO. L'absence de fluor au niveau de la zone du polymère (F étant détecté uniquement à

la surface des particules de LTO), confirme que le polymère est constitué uniquement de carbone et d'oxygène.

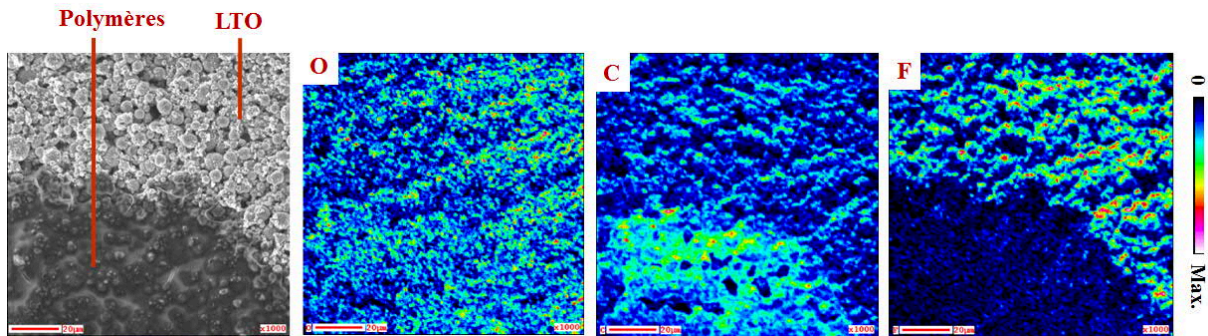


Figure 4-21 : (De gauche à droite) Cliché SEM de la surface de l'électrode LTO en fin de 30^{ième} délithiation en demi-pile ; Cartographies chimiques réalisées par spectroscopie d'électrons Auger, représentant la répartition chimique de l'oxygène (O), du carbone (C) et du fluor (F)

La polymérisation de EC peut être effectivement envisagée à 0.0V, catalysée par PF₅/HF (issus de la décomposition du sel de LiPF₆), autorisant la formation de polymères lorsqu'ils sont associés à des carbonates d'alkyles cycliques telle que présenté figure 4-22 [4, 23].

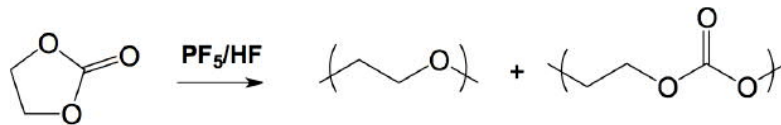


Figure 4-22 : Schéma réactionnel de formation de polymères, catalysée par PF₅/HF issus de la décomposition de LiPF₆ à partir de EC [4]

L'électrode de lithium (étant considérée comme une source infinie d'ions Li⁺ en comparaison à la quantité de Lithium intercalable dans une électrode de LTO), peut compenser en demi-pile les importantes pertes de capacité impliquées dans la formation d'une épaisse couche de surface, au cours du cyclage des électrodes de LTO à 0,0 eV [24]. Aussi, une étude en piles complètes et symétriques a été réalisée.

4.5.2 Etude en piles complètes et symétriques

C'est à travers le cyclage de systèmes complets et symétriques, exempts d'électrode de lithium, que nous pouvons réellement évaluer l'impact d'une sur-lithiation sur les pertes de capacités et l'autodécharge de l'accumulateur.

Ces différents systèmes symétriques LTO//LTO et complets LMO//LTO et NMC//LTO, ont été testés mais la perte de capacité trop importante du fait de la consommation d'ions Li⁺ impliqués dans la formation de la SEI à la surface du LTO et le fonctionnement des électrodes positives à hauts potentiels se sont avérés rédhibitoires pour un cyclage long d'accumulateurs ayant un rapport C⁻/C⁺ proche de 1

avec pour référence, la capacité théorique du LTO de 175 mAh.g^{-1} . Il faudrait rééquilibrer à l'avenir le rapport C^-/C^+ avec la capacité théorique du LTO insérant 4 lithiums, soit 235 mAh.g^{-1} . D'autre part, la surcharge du LTO force le remplacement du collecteur en aluminium par un collecteur cuivre, plus coûteux. En effet, à des potentiels inférieurs à $0,3 \text{ V}$, l'aluminium et les ions Li^+ sont susceptibles de former un alliage Li-AL entraînant la chute des performances de l'accumulateur.

Enfin, après analyse des différentes électrodes ayant subies une surcharge en systèmes complets, outre l'augmentation de l'épaisseur de la SEI sur le LTO, du titane (Ti^{+IV} ou $+III$) a pu être détecté par XPS en très petite quantité ($< 0,01 \text{ V}$) à la surface de l'électrode positive de NMC. La présence de ce titane peut provenir d'une légère dégradation du matériau LTO en surface suite à sa sur-lithiation à l'instar d'une tension trop élevée du côté de la positive lors d'une surcharge [25] et à une dissolution d'ions Ti^{4+} ou Ti^{3+} (le faible comptage du titane détecté à la surface des électrodes positives ne permet pas différencier précisément son degré d'oxydation) dans l'électrolyte et leur migration/diffusion jusqu'à l'électrode positive. A ces potentiel, l'ajout d'additifs dans l'électrolyte afin de passiver rapidement l'électrode de LTO pourrait permettre un cyclage répété à $0,0 \text{ V}$.

4.5.3 Conclusions

L'altération de l'interface LTO/électrolyte a été évaluée à travers le cyclage de demi-piles LTO//Li en abaissant le potentiel de lithiation du LTO de $1,0 \text{ V}$ à $0,0 \text{ V}$. A bas potentiel, le LTO est davantage recouvert par des espèces issues de la dégradation/réduction des solvants et en particulier du solvant cyclique EC (qui est davantage réduit). La perte de capacité est plus importante aux cours des premiers cycles qui permettent de former une couche passivante à la surface du LTO. De plus, la surcharge ne semble avoir qu'un effet très limité sur la fatigue de la structure du LTO qui continue d'insérer et désinsérer des ions Li^+ de façon réversible sur de nombreux cycles. En revanche, bien que la surcharge soit supportée par le LTO, elle l'est beaucoup moins pour l'électrode positive (LMO ou NMC) et l'électrolyte.

Comme nous avons pu le mettre en évidence lors de notre étude en potentiel (des cellules LTO//NMC), un rapport C^-/C^+ élevé peut engendrer un vieillissement prématuré de l'électrode positive et notamment du NMC. En conséquence, c'est un rapport C^-/C^+ bas, inférieur à 1, afin de préserver la santé (c.à.d la structure) de l'électrode positive, qui doit être choisi pour les cellules composées de LTO puisque ce dernier est suffisamment robuste pour supporter des surcharges à répétition. Cette préconisation est en accord avec Zheng et al. [26]. Pour comparaison, avec les cellules intégrant une électrode de graphite, afin d'éviter la formation de dendrites de lithium, la valeur du rapport C^-/C^+ est comprise entre 1,05 et 1,15 d'après Zhang *et al.*[27].

4.6 Conclusions

En conclusion, chaque réaction parasite peut être impactée (activée ou amplifiée) par les conditions de cyclage, ces dernières étant la conséquence directe de l'utilisation de la batterie et de son application. L'effet des trois variables principales (la température (T), le potentiel ou l'état de charge et le courant (I)) sur les performances et l'état des interfaces électrode/électrolyte de l'accumulateur Li-ion a ainsi été étudié. En couplant la spectroscopie de photoélectrons X, la microscopie électronique Auger et la spectrométrie de masse ToF-SIMS, nous avons sondé la structure et la chimie de la couche SEI sur les électrodes cyclées et leurs interactions dans différentes conditions.

Nous avons montré que les électrodes, lorsqu'elles subissent un cyclage à une température ou une tension de coupure élevée, peuvent former à leur surface une SEI plus épaisse et notamment plus riche en organo-fluoro-phosphates, ce qui constitue une preuve directe de la décomposition plus importante du sel de LiPF_6 . Nos études indiquent qu'à haut potentiel la dégradation du sel provient majoritairement de réactions secondaires avec des espèces issues de la dégradation des solvants à la cathode tandis que l'augmentation de la température conduit à une décomposition chimique du LiPF_6 et à une acidification plus importante du système (aggravant la dissolution du manganèse dans l'électrolyte). De plus, ces résultats fournissent de précieuses informations sur les interactions entre la cathode, l'anode et l'électrolyte, ainsi que sur l'évolution des interfaces lors du cyclage de la batterie. Le rôle important joué par la présence de composés de métaux de transition à la surface de l'électrode LTO et notamment de manganèse sur la stabilité des cellules lors du cyclage a de nouveau été confirmé, (le manganèse empêche la passivation efficace de l'électrode de LTO et entraîne une augmentation de la résistance du système et une perte de capacité supplémentaire). Ainsi, la forte dépendance de la formation d'une SEI en fonction de la tension de fonctionnement et de la température sur les performances en cyclage de l'accumulateur Li-ion a été confirmée. Finalement, une étude en demi-pile a été présentée et a mis en évidence la robustesse du LTO dont la structure et les performances en cyclage sur une plus grande plage de potentiel (entre 2,0 V et 0,0 V) ne sont pas ou peu modifiées.

Par la suite, une étude plus détaillée de la chimie des électrolytes dans les batteries lithium-ion constituées d'une électrode de LTO permettra de vérifier les hypothèses présentées dans ce chapitre. Ainsi, nous avons choisi de substituer le sel LiPF_6 par LiBF_4 théoriquement plus stable donc plus performant à haut potentiel, afin d'évaluer l'importance du dépôt de fluoro-phosphates à la surface des matériaux actifs sur les performances électrochimiques du système. D'autre part, la nécessité d'ajouter un agent passivant ne semblant pas être adapté lors du cyclage de LTO, différents solvants d'électrolyte et notamment le mono-solvant 100% EMC, exempt de tout carbonate cyclique, ont été considérés. Enfin, l'influence de la composition de l'électrode du LTO et sa réactivité intrinsèque vis-à-vis de l'électrolyte sur la formation de la SEI a été étudiée. Ces trois aspects font l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and J. Garche, Aging mechanisms of lithium cathode materials, *Journal of Power Sources*, vol. 127, no. 1-2, pp. 58 – 64, 2004.
- [2] T.-F. Yi, L.-J. Jiang, J. Shu, C.-B. Yue, R.-S. Zhu, and H.-B. Qiao, Recent development and application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material of lithium ion battery, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, no. 9, pp. 1236 – 1242, 2010.
- [3] Hosop Shin, Jonghyun Park, Ann Marie Sastry, Wei Lu. Degradation of the solid electrolyte interphase induced by the deposition of manganese ions. *Journal of Power Sources* 284 (2015) 416-427.
- [4] Sloop, S. E.; Pugh, J. K.; Wang, S.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K. Chemical Reactivity of PF_5 and LiPF_6 in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4, A42-A44.
- [5] Steven E. Sloop, John B. Kerr, Kim Kinoshita. The role of Li-ion battery electrolyte reactivity in performance decline and self-discharge. *Journal of Power Sources* 119–121 (2003) 330–337.
- [6] Aurélie Guéguen, Daniel Streich, a Minglong He, a Manuel Mendez, Frederick F. Chesneau, Petr Novák, and Erik J. Berg. Decomposition of LiPF_6 in High Energy Lithium-Ion Batteries Studied with Online Electrochemical Mass Spectrometry. *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (6) A1095-A1100 (2016).
- [7] Finegan, D.P., et al., Investigating lithium-ion battery materials during overcharge-induced thermal runaway: an operando and multi-scale X-ray CT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016. 18(45): p. 30912-30919.
- [8] Eduardo Redondo-Iglesias, Ph.D Thesis, Étude du vieillissement des batteries lithium-ion dans les applications "véhicule électrique" : combinaison des effets de vieillissement calendaire et de cyclage. Université Claude Bernard Lyon 1, 2017.
- [9] N.-S. Choi, J.-T. Yeon, Y.-W. Lee, J.-G. Han, K.T. Lee, S.-S. Kim. Degradation of spinel lithium manganese oxides by low oxidation durability of LiPF_6 -based electrolyte at 60 °C *Solid State Ionics*, 219 (2012) 41-48.
- [10] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, S. Laruelle. Nanocomposite Electrodes in Lithium Ion Batteries. *Analytical Chemistry*, 78 (2006) 3688-3698.
- [11] 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. *Journal of Power Sources*, 178 (2008) 409-421.
- [12] James A. Gilbert, Ilya A. Shkrob, and Daniel P. Abraham. Transition Metal Dissolution, Ion Migration, Electrocatalytic Reduction and Capacity Loss in Lithium-Ion Full Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2) A389-A399 (2017).
- [13] W. Lu, I. Belharouak, J. Liu, and K. Amine. Electrochemical and Thermal Investigation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2):A114, 2007.
- [14] Hao Ge, Ning Li, Deyu Li, Changsong Dai, and Dianlong Wang. Electrochemical characteristics of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ discharged to 0.01 v. *Electrochemistry Communications*, 10(5) :719–722, 2008.
- [15] X.L. Yao, S. Xie, H.Q. Nian, and C.H. Chen. Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a reversible anode material down to 0v. *Journal of Alloys and Compounds*, 465(1-2) :375–379, 2008.
- [16] Rui Ma, Lianyi Shao, Kaiqiang Wu, Miao Shui, Dongjie Wang, Jianguo Pan, Nengbing Long, Yuanlong Ren, and Jie Shu. Comparison of LiVPO_4F to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 8615–8627.
- [17] Jie Shu. Study of the Interface Between $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Electrodes and Standard Electrolyte Solutions in 0.0–5.0 V. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11 (12) A238-A240 (2008).
- [18] P. Verma, P. Maire, P. Novák. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion Batteries. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6332–6341
- [19] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, Calculations of Electron Inelastic Mean Free. *Surf. Interface Anal.*, 1994, 21, 165–176.
- [20] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, Calculations of Electron Inelastic Mean Free II. *Surf. Interface Anal.*, 1991, 17, 927–939.

- [21] Yan-Bing He, Baohua Li, Ming Liu, Chen Zhang, Wei Lv, Cheng Yang, Jia Li, Hongda Du, Biao Zhang, Quan-Hong Yang, Jang-Kyo Kim, and Feiyu Kang. Gassing in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based batteries and its remedy. *Scientific Reports*, 2, 2012.
- [22] L. Madec, R. Petibon, K. Tasaki, J. Xia, J.-P. Sun, I. G. Hill and J. R. Dahn, Mechanism of Action of Ethylene Sulfite and Vinylene Carbonate Electrolyte Additives in $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ /graphite Pouch Cells: Electrochemical, GC-MS and XPS analysis. *The Royal Society of Chemistry* 2013. 00,1-3
- [23] G. Gachot, P. Ribière, D. Mathiron, S. Grugeon, M. Armand, J.-B. Leriche, S. Pilard, S. Laruelle. Gas Chromatography/Mass Spectrometry As a Suitable Tool for the Li-Ion Battery Electrolyte Degradation Mechanisms Study. *Analytical Chemistry*, 83 (2010) 478-485.
- [24] L. Chancelier, A. Benayad, T. Gutel, S. Mailley, C. C. Santinia. Characterization of LTO//NMC Batteries Containing Ionic Liquid or Carbonate Electrolytes after Cycling and overcharge. *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (6) A1008-A1013 (2015).
- [25] Christoph R. Birkl, Matthew R. Roberts, Euan McTurk, Peter G. Bruce, David A. Howey. Degradation diagnostics for lithium ion cells. *Journal of Power Sources* 341 (2017) 373-386.
- [26] Jianming Zheng, Jie Xiao, Zimin Nie, Ji-Guang Zhang, Lattice Mn^{3+} Behaviors in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Full Cells. *J. Electrochem. Soc.* 2013 volume 160, issue 8, A1264-A1268.
- [27] S. Zhang, K. Xu, and T. Jow, “Study of the charging process of a LiCoO_2 -based Li-ion battery”, *Journal of Power Sources*, vol. 160, no. 2, pp. 1349 – 1354, 2006.
- [] Zhen Yang, Qian Huang, Shaojie Li, Jian Mao. High-temperature effect on electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ based anode material for Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* 753 (2018) 192 – 202

Chapitre 5. Influence de la composition de l'électrolyte et de l'électrode

Comme mentionné précédemment, le vieillissement des interfaces au sein des batteries Li-ion est très complexe à étudier dans son ensemble. Il dépend de nombreux paramètres de cyclages mais également de chacun des composants de l'accumulateur : l'électrolyte (son sel, ses solvants et/ou ses additifs), les matières actives positive et négative, les additifs carbonés et/ou polymériques (pour améliorer la conductivité et/ou la tenue mécanique), et enfin les substances secondaires (résidus de fabrication comme les traces d'eau et autres espèces issues de réactions parasites).

En effet, au-delà des impacts majeurs de la température et de la tension sur les mécanismes de formation de la SEI, les effets détaillés de la composition de l'électrolyte et de l'électrode représentent également un intérêt industriel sur l'évolution des interfaces électrode/électrolyte. Ainsi dans cet ultime chapitre, nous avons choisi, dans un premier temps, d'intégrer différents électrolytes aux systèmes LTO//NMC et LTO//LMO afin d'en améliorer les performances électrochimiques et a fortiori d'en évaluer l'impact sur les phénomènes aux interfaces étudiés dans ce manuscrit. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés, à nouveau, à la réactivité du LTO, en formulant une électrode négative sans noir de carbone d'une part et en tentant de lithier chimiquement le LTO d'autre part, afin de déterminer sa réactivité chimique réelle à l'état lithié et ce, indépendamment du potentiel.

5.1 Effet de la composition de l'électrolyte

L'électrolyte étant composé d'un sel de lithium et de solvant, son étude implique de scinder le travail en deux parties : l'une, étudiant l'effet du sel de lithium employé (les sels LiPF_6 , LiBF_4 et LiClO_4 ont été testés) et l'autre étudiant l'effet du ou des solvants utilisés (EC, EMC et/ou PC).

5.1.1 Influence du sel de l'électrolyte

La plupart des batteries Li-ion commercialisées aujourd'hui utilisent des électrolytes à base de LiPF_6 [1, 2, 3]. Toutefois, à cause de son instabilité chimique au-delà de 60°C (il se décompose en libérant PF_5 et LiF) et électrochimique au-delà de 4,3 V, l'utilisation d'autres sels de lithium a été envisagée tels que LiBF_4 et LiClO_4 .

Le sel LiBF_4 a initialement suscité moins d'intérêt que le sel de LiPF_6 car il possède une plus faible conductivité en milieu organique [2] due à une plus faible dissociation des paires d'ions que LiPF_6 . Malgré cet inconvénient, le LiBF_4 est électrochimiquement stable dans EC/DMC jusqu'à plus de 5,1 V vs Li^+/Li [3] ce qui pourrait limiter la dégradation de l'électrolyte dans les systèmes à hauts potentiels

LTO//LMO et LTO//NMC. D'autre part, sa présence dans l'électrolyte limite la corrosion du collecteur de courant en aluminium en formant une mince couche de passivation à sa surface (AlF_3) [4].

Le sel LiClO_4 , dont le faible coût est apprécié, se dissocie convenablement dans un mélange de EC/EMC et permet à l'électrolyte d'avoir une meilleure solubilité et une meilleure conductivité que LiBF_4 ($8,4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C). Cependant, l'ion perchlorate est un fort oxydant et peut réagir violemment avec les solvants organiques [5, 6]. De plus l'ion perchlorate est toxique, goitrogène (c.à.d il favorise l'apparition de goitres), ainsi qu'explosif, rendant son utilisation en industrie difficilement envisageable. De surcroît, LiClO_4 peut entraîner la formation de LiCl qui conduit à la corrosion du collecteur de courant en aluminium [7]. Malgré ces défauts, LiClO_4 est électrochimiquement stable jusqu'à $5,1 \text{ V}$ vs Li^+/Li [3] pour une électrode de type spinelle et ne forme pas de fluorure d'hydrogène (HF) par hydrolyse de l'anion en présence d'humidité [8], et pas non plus d'espèces fluorées en solution, ce qui le rend intéressant pour notre étude afin d'évaluer l'effet de ces dernières sur la stabilité de la SEI.

5.1.1.1 Influence du sel (LiPF_6 , LiBF_4 et LiClO_4) de l'électrolyte sur le système LTO vs NMC

L'influence du sel de lithium (LiPF_6 , LiBF_4 et LiClO_4) sur les performances en cyclage de l'accumulateur a tout d'abord été étudié dans le cas du système LTO//NMC, système le plus performant.

5.1.1.1.1 Performances électrochimiques

La figure 5-1 présente l'évolution des capacités en charge et décharge des systèmes LTO//NMC obtenues pour les 100 premiers cycles avec les trois différents sels de lithium : LiPF_6 , LiBF_4 et LiClO_4 . A l'issue de ces cyclages prolongés, le pourcentage de perte de capacité est de 18% et 20% pour les cellules cyclées avec LiPF_6 et LiBF_4 respectivement, alors qu'il est beaucoup plus important avec LiClO_4 : 60%. La perte de capacité initiale était déjà plus élevée ($52 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) pour le sel de LiClO_4 par rapport à LiPF_6 ($17 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) et LiBF_4 ($22 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). La polarisation des cellules cyclées avec le sel LiClO_4 est sensiblement supérieure à celle des cellules cyclées avec les sels de LiPF_6 et de LiBF_4 (80 mV vs 40 mV et 50 mV). Par ailleurs, il est possible de constater que pour les cellules cyclées avec un électrolyte composé de LiPF_6 , l'essentiel de la perte de capacité apparait aux deux premiers cycles. Finalement, les taux de perte de capacité sont proches pour LiPF_6 et LiBF_4 malgré une instabilité plus importante de la cellule cyclée avec le sel boraté. Notons qu'avec LiBF_4 , l'impédance (non représentée ici) du système LTO vs NMC est supérieure à celle obtenue avec le sel LiPF_6 .

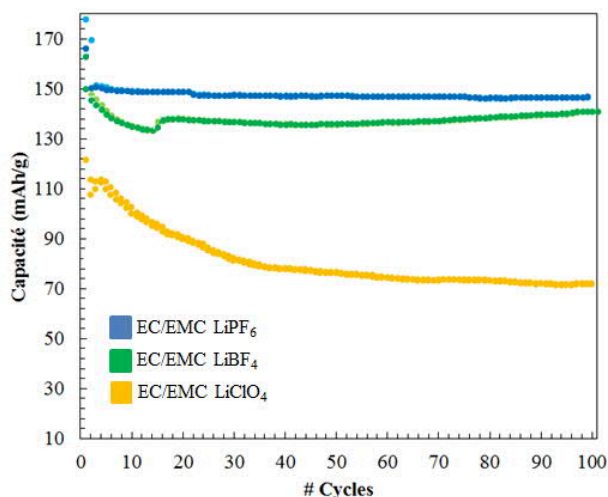


Figure 5-1 : Evolution de la capacité au cours du cyclage des cellules LTO//NMC avec le sel LiPF₆ (bleu), LiBF₄ (vert) et LiClO₄ (jaune)

Les analyses de surfaces des électrodes LTO et NMC cyclées avec les trois différents sels de lithium sont présentées ci-dessous.

5.1.1.1.2 Analyse de surface XPS et Auger

L'influence du sel de lithium employé sur la nature du film formé à la surface du matériau actif de LTO est évaluée quantitativement grâce aux pics de cœur O 1s. La figure 5-2 présente les pics de cœur XPS O 1s de l'ensemble des électrodes de LTO : brute, après 1 charge, après 1 décharge et au centième cycle dans un électrolyte constitué du sel LiPF₆ (a), LiBF₄ (b) et LiClO₄ (c).

Le pic localisé à 529,9 eV, attribué à l'oxygène du réseau cristallin du LTO, est détecté dans des proportions similaires pour LiPF₆ et LiBF₄ quel que soit l'état de charge et le nombre de cycles. Les épaisseurs des SEI formée pour ces deux sels sont donc comparables (< 10 nm). A l'inverse, après cyclage avec LiClO₄, le LTO n'est quasiment plus détecté par XPS au 100^{ième} cycle signifiant que la SEI formée sur le LTO est plus épaisse et plus recouvrante, ce qui est en accord avec l'évolution des performances électrochimiques et l'importante perte de capacité. D'autre part, pour les deux sels fluorés, le phénomène de dissolution partielle en décharges (décrit auparavant) des espèces organiques est observé du fait notamment de la présence en solution d'acide de Lewis tels que PF₅ et BF₃. Bien que la quantité d'espèces organiques détectées soit équivalente et que leur comportement soit semblable, la quantité de carbonates à 531,7 eV est plus importante lorsque le cyclage est effectué avec LiPF₆, comme dans le cas du système LTO//LMO.

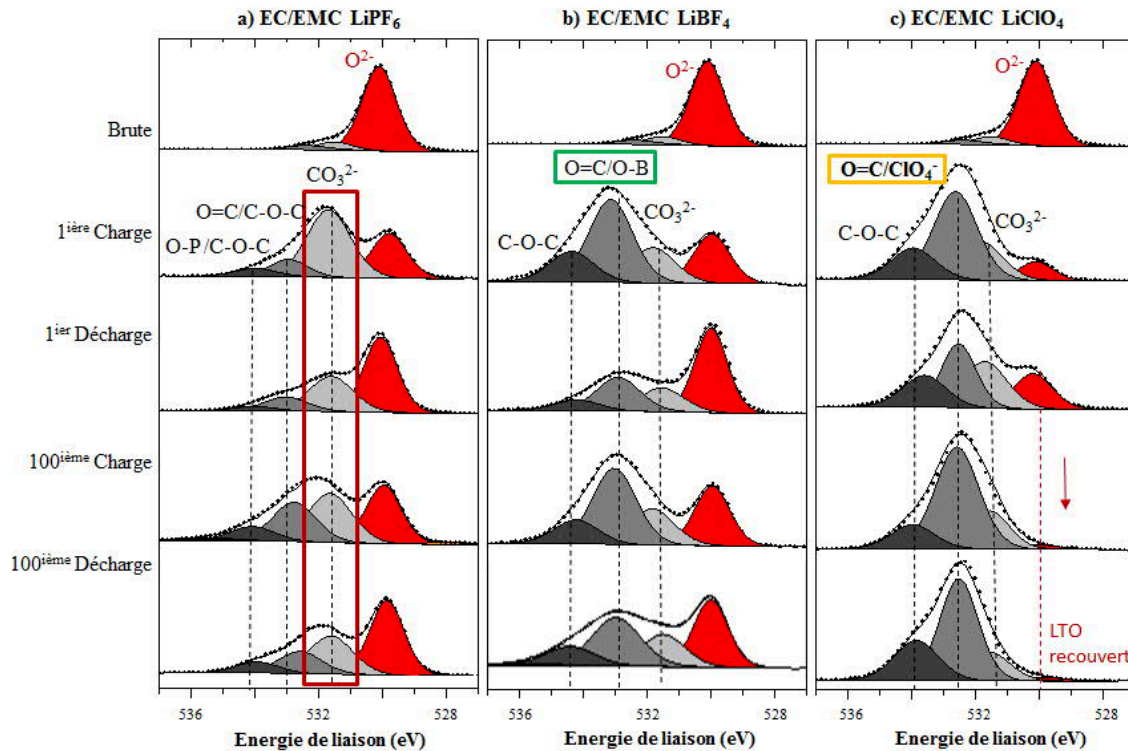


Figure 5-2 : Pics de cœur XPS O 1s de l'électrode LTO de référence non cyclée et des électrodes LTO cyclées dans un électrolyte composé du sel LiPF₆ (a), LiBF₄ (b) et LiClO₄ (c) en fin de 1ère charge, fin de 1ère décharge, fin de 100ième charge et fin de 100ième décharge

De plus, comme observé précédemment lors du cyclage du LMO, la formation de carbonates s'accompagne d'une quantité supérieure de LiF (9,8 at.% pour LiPF₆ contre 4,4 at.% pour LiBF₄) détectée à la surface de l'électrode de LTO ; ce résultat est cohérent avec les propriétés connues du LiBF₄ plus stable que le LiPF₆ vis-à-vis d'une réaction de dismutation, [9] mais également moins hydrophile que son équivalent phosphoré. Par ailleurs, une quantité non négligeable de sel LiBF₄ (mise en évidence par la détection d'une composante à 194,5 eV sur le spectre B 1s), moins soluble dans les solvants carbonatés, est de nouveau piégée dans la SEI (environ 18 at.% contre 1 at.% de résidus pour LiPF₆) notamment à la surface du noir de carbone (diminution importante de l'intensité de la composante caractéristique à 283,5 eV) malgré un lavage identique. Avec le sel LiClO₄, la SEI est composée de LiCl (fig. 5-3) plutôt que du LiF (en plus petite quantité, 2 at.%) qui peut conduire à la corrosion du collecteur en aluminium [10] sans assurer la bonne conductivité de la SEI contrairement à son homologue fluoré [11]. Enfin, notons, que 12 at.% de sel de LiClO₄ se trouve également piégé dans la SEI, du fait d'une solvation plus difficile dans les solvants utilisés pour le cyclage et pour le lavage (EC/EMC et DMC respectivement).

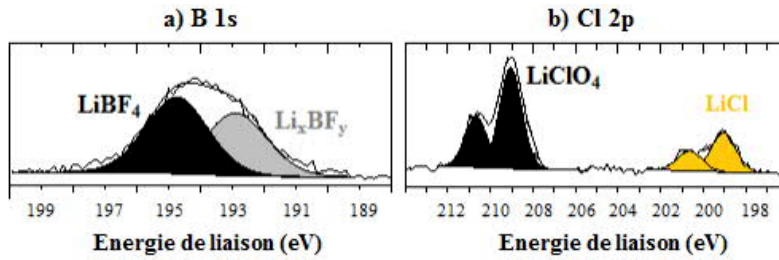


Figure 5-3 : Pic de cœur XPS B 1s (a) et Cl 2p (b) acquis à la surface d'électrodes de LTO cyclées vs NMC à 40°C à C/2 D/2 dans EC/EMC et LiBF₄ ou LiClO₄ à la fin de la centième délithiation

Comme régulièrement observé dans ce manuscrit, la SEI formée sur l'électrode positive NMC est plus fine que sur les électrodes de LTO et les variations d'épaisseur moins marquées en raison de la formation d'espèces de dégradation du sel plus stables en réduction comme LiCl. La figure 5-4 présente les pics de cœur XPS O 1s des électrodes de NMC au centième cycle dans un électrolyte constitué des sels LiPF₆ (a), de LiBF₄ (b) et LiClO₄ (c).

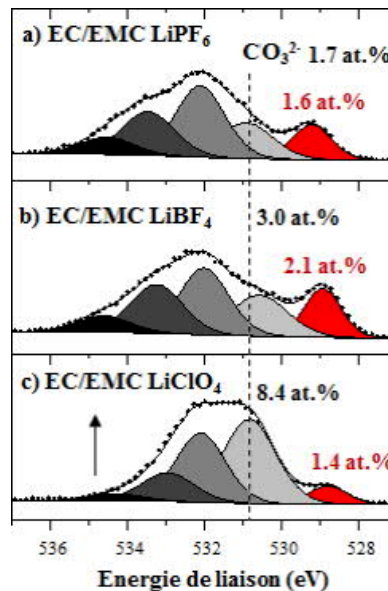


Figure 5-4 : Pics de cœur XPS O 1s des électrodes de NMC cyclées dans un électrolyte composé du sel LiPF₆ (a), LiBF₄ (b) et LiClO₄ (c) en fin de 100ième lithiation

Le recouvrement des électrodes de NMC est similaire pour les trois types de sel de lithium employé malgré un excès de carbonates à la surface du NMC cyclé avec un sel de perchlorate. Le fort pouvoir oxydant du perchlorate accentue la dégradation des solvants de l'électrolyte à la surface du NMC et explique cette augmentation d'espèces carbonées, en accord avec le recouvrement supérieur de l'électrode de LTO cyclée face à ce dernier [12].

En plus de la présence de LiCl à la surface des électrodes (NMC et LTO) cyclées dans EC/EMC et LiClO₄, de l'aluminium est détecté à la surface du NMC, (figure 5-5) à 75,2 eV [13], ce qui confirme un phénomène de corrosion du collecteur de courant, responsable en partie de l'importante perte de capacité observée. En effet, l'inconvénient majeur du sel de LiClO₄ est son impact néfaste sur la

corrosion des collecteurs de courant en aluminium dès 3,5 V vs Li^+/Li . Pour LiPF_6 et LiBF_4 , à ce potentiel, les réactions électrochimiques d'oxydation : $\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ sont suivies de la complexation avec les fluorures (mais pas avec les chlorures) ; $\text{Al}^{3+} + 3\text{F}^- = \text{AlF}_3$, et entraînent le dépôt d'une fine couche protectrice d' AlF_3 qui passive (et donc protège) le collecteur.

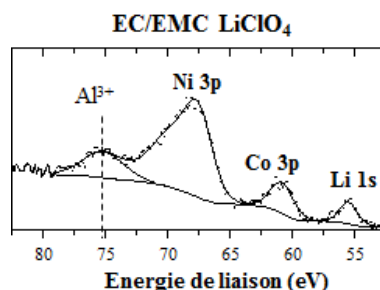


Figure 5-5 : (a) Pics de cœur XPS Al 3p, Ni 3p, Co 3p et Li 1s acquis à la surface d'une électrode de NMC cyclées vs LTO à 40°C à C/2 D/2 dans EC/EMC et LiClO_4 à la fin du centième cycle

La figure 5-6 présente les images SEM et les cartographies chimiques Auger du phosphore, du bore et du chlore d'une électrode LTO cyclée versus NMC avec LiPF_6 , LiBF_4 et LiClO_4 , respectivement.

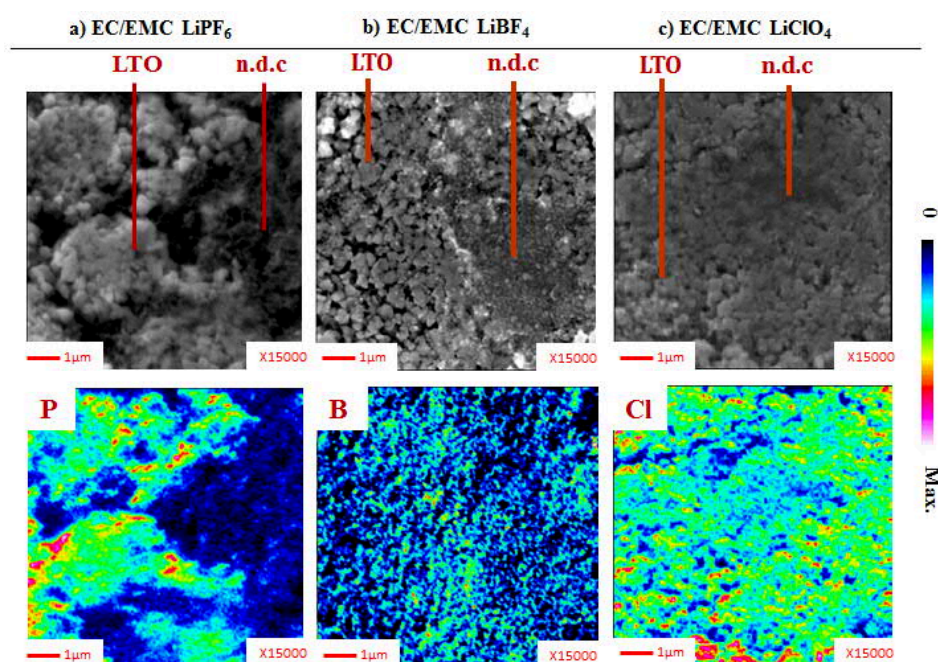


Figure 5-6 : Clichés SEM (1^{ère} ligne) de la surface des électrodes de LTO en fin de 100^{ième} lithiation cyclées versus NMC avec les sels LiPF_6 a), LiBF_4 b) et LiClO_4 c) ; et cartographies chimiques (2^{ème} ligne) réalisées par spectroscopie des électrons Auger, représentant la répartition chimique du phosphore (P), du bore (B) et du chlore (Cl)

Les images SEM révèlent toutes deux zones : une zone riche en LTO et une zone riche en noir de carbone. Les cartographies du titane et de l'oxygène (non présentées) confirment la localisation des particules LTO. Alors que les fluoro-phosphates sont déposés préférentiellement sur les particules d'oxydes métalliques (ce qui manifeste une réactivité préférentielle de l'anion PF_6^- ou PF_5 vis-à-vis du

matériau actif), les borates et les chlorates sont déposés de manière homogène aussi bien sur le matériau actif que sur le noir de carbone composant l'électrode probablement du fait que la majeure partie de ces espèces est issue de résidus de sels LiBF_4 et LiClO_4 piégés dans la SEI.

5.1.1.1.3 Conclusions

Finalement, le système LTO//NMC n'est pas plus performant lorsque les sels LiBF_4 et LiClO_4 se substituent au sel LiPF_6 . La comparaison des SEI formées au cours du cyclage de cellules LTO//NMC pour les trois sels différents LiPF_6 , LiBF_4 et LiClO_4 , révèle une composition chimique similaire au niveau des espèces provenant de la dégradation des solvants. En revanche, alors que la SEI comporte une quantité importante de LiF mais uniquement des traces de sel dans le cas de l'utilisation de LiPF_6 , le phénomène inverse est observé avec LiBF_4 et LiClO_4 : des quantités plus faibles de LiF et LiCl (nécessaires à la bonne conductivité ions Li^+ à travers la SEI) et des quantités importantes de sels sont détectés, indiquant une solubilité et une réactivité plus faibles de sels LiBF_4 et LiClO_4 . Ce dernier entraîne, cependant, une oxydation plus importante des solvants et un dépôt d'espèces plus important/épais sur les électrodes. Pour ces raisons, l'influence du sel LiClO_4 ne sera pas détaillée dans le paragraphe suivant.

5.1.1.2 Influence du sel (LiPF_6 et LiBF_4) sur le système LTO//LMO

La comparaison des effets des sels LiPF_6 et LiBF_4 sur les interfaces électrodes /électrolyte du système LTO//LMO est présentée ci-après. Il a été choisi de substituer le sel LiPF_6 par le sel LiBF_4 théoriquement plus stable donc plus performant à haut potentiel afin d'évaluer l'importance du dépôt de fluoro-phosphates et de LiF à la surface des matériaux actifs sur les performances électrochimiques du système.

5.1.1.2.1 Performances électrochimiques

La figure 5-7 présente les courbes de cyclage galvanostatique obtenues au 1^{er} et au 100^{ième} cycles en systèmes complets LTO//LMO cyclés avec les deux sels d'électrolyte à un régime de C/10-D/10 pour le premier cycle et de C/2-D/2 pour les cents autres cycles. Au cours de la 1^{ière} charge, les capacités atteintes, 179 mAh/g dans un électrolyte à base de LiBF_4 et 178 mAh/g dans un électrolyte à base de LiPF_6 , sont très proches. Avec l'électrolyte à base de LiPF_6 , la capacité irréversible atteint 19 mAh/g alors que la perte de capacité est légèrement moins importante pour les cellules cyclées avec un électrolyte à base de LiBF_4 , 16 mAh/g. Par ailleurs, la polarisation est plus élevée (75 mV) au cours du premier cycle pour les cellules constituées avec le sel LiBF_4 qu'avec LiPF_6 (55 mV), probablement en raison de la conductivité ionique plus faible de l'électrolyte à base de LiBF_4 [14]. Au cours du centième cycle, avec les deux types d'électrolytes, aucune perte supplémentaire de capacité n'est observée. La capacité au centième cycle est toujours plus élevée avec LiBF_4 qu'avec LiPF_6 . Cependant, les cellules polarisent davantage qu'après le premier cycle : respectivement 120 mV et 280 mV pour les électrolytes

à base de LiBF_4 et de LiPF_6 . L'augmentation de la polarisation des cellules est concomitante à une augmentation de l'impédance des systèmes au cours du cyclage. Contrairement au 1^{er} cycle, le phénomène est plus prononcé pour les cellules cyclées avec LiPF_6 . Ainsi, la faible conductivité des solutions constituées de LiBF_4 n'altère pas les performances en cyclage des cellules LTO//LMO. Ce résultat est en accord avec l'étude réalisée par Ellis *et al.* [15] qui suggère que l'utilisation d'électrolyte constitué de LiBF_4 réduit la résistance de transfert de charge au niveau des électrodes positives par rapport à LiPF_6 .

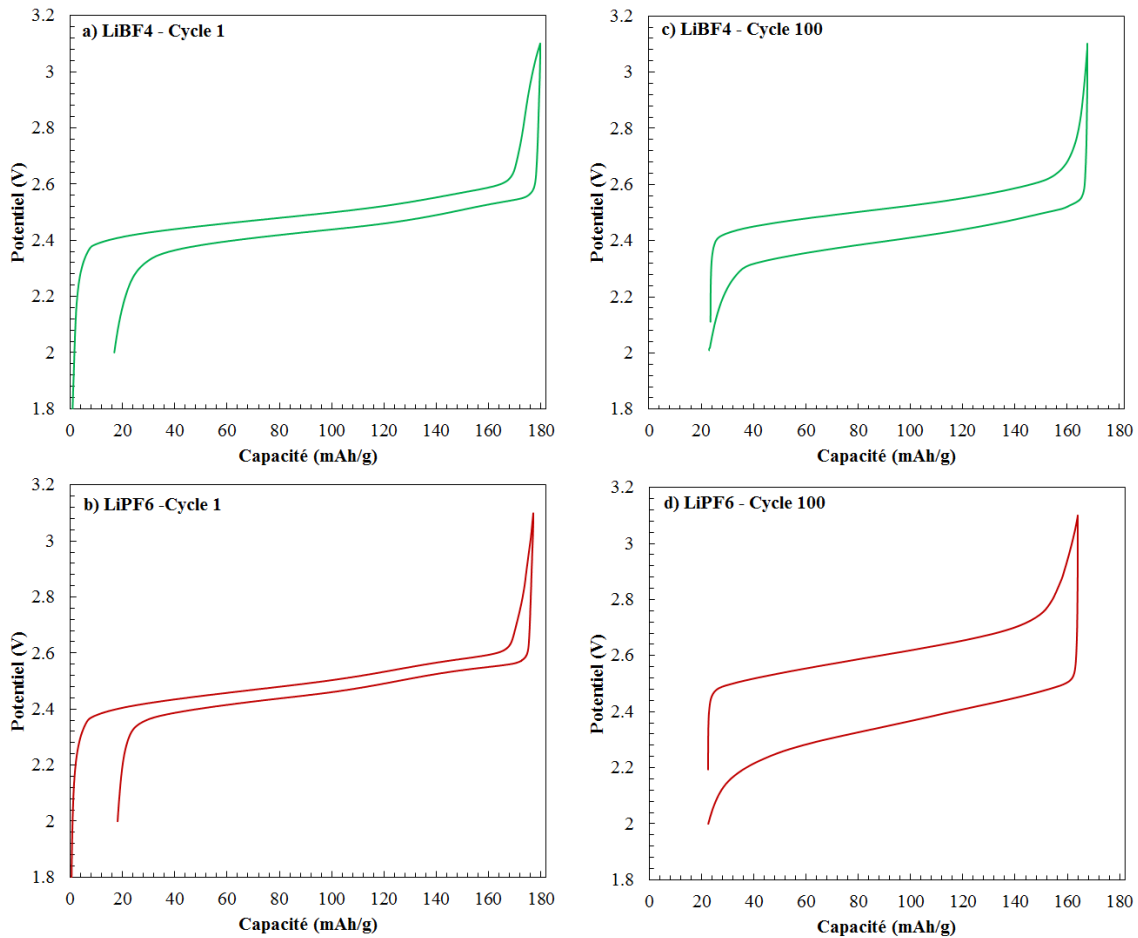


Figure 5-7 : 1^{ers} et 100^{èmes} cycles galvanostatiques pour le système complet LTO vs LMO cyclé à régimes C/10-D/10 and C/2-D/2 entre 3,1 et 2,0 V effectué avec LiBF_4 :EC:EMC et LiPF_6 :EC:EMC, respectivement

L'évolution des capacités, présentée figure 5-8, met en évidence la différence de cyclabilité du système LTO//LMO avec les deux électrolytes. En effet, la capacité réversible des cellules cyclées avec LiBF_4 est légèrement supérieure à celles cyclées avec LiPF_6 . Ce comportement varie de celui observé avec les cellules LTO//NMC précédemment ce qui peut être lié au changement de matériau actif positif et à une affinité différente du LiBF_4 avec la structure lamellaire de NMC. Pendant les quarante premiers cycles, une perte continue de capacité est observée pour le système LTO//LMO cyclé avec le LiPF_6 qui ne se stabilise qu'après le 90^{ème} pour atteindre 140 mAh/g alors que le sel LiBF_4 permet une stabilisation

du système LTO vs LMO dès le 20^{ième} cycle et maintient une capacité légèrement supérieure de 147 mAh/g. Les efficacités coulombiques après le cyclage prolongé, sont relativement élevées avec les deux électrolytes mais est supérieure avec le LiBF₄ : 99,4% pour LiPF₆ et 99,7% pour LiBF₄.

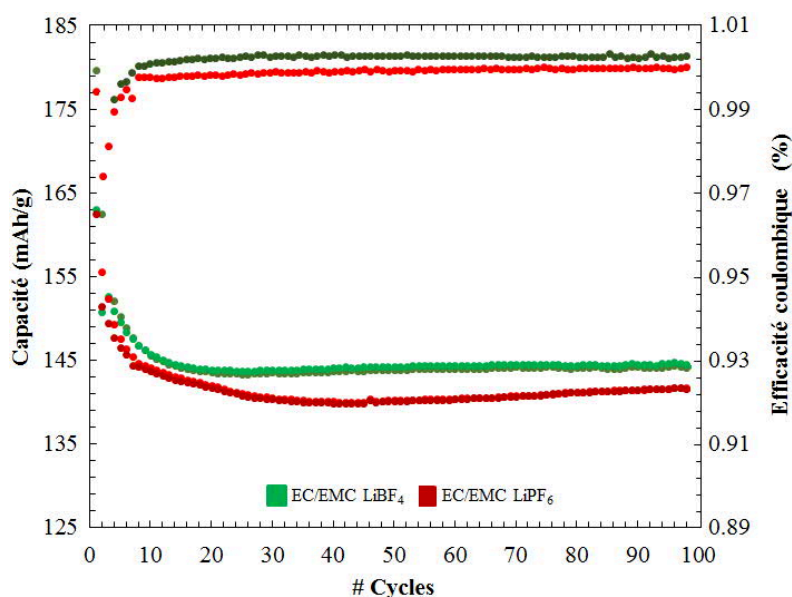


Figure 5-8 : Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle et efficacités coulombiques du système LTO//LMO testé avec deux électrolytes LiPF₆:EC:EMC (rouge) and LiBF₄:EC:EMC (vert)

Pour mieux comprendre l'effet des sels (leurs solvations différentes par les solvants carbonatés), sur la formation de la SEI, ainsi que sur les performances électrochimiques résultantes, des mesures infrarouges et des analyses XPS ont été réalisées par la suite.

5.1.1.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

Les interactions entre les sels LiBF₄ et LiPF₆ et le solvant EMC ont été examinées par FT-IR. La figure 5-9 affiche les spectres FT-IR entre 1600-1900 cm⁻¹, du solvant EMC dans lequel sont dissolus différentes concentrations de sels LiBF₄ et de LiPF₆. Dans cette zone (entre 1600 et 1900 cm⁻¹), les bandes principales de vibration (élongation) sont dues aux groupes carbonyles. En effet, la liaison C=O de la fonction carbonate du solvant a une forte absorption dans la région carbonyle (1650-1850 cm⁻¹) [16]. Le déplacement de la bande caractéristique de carbonyle dépend de son environnement local et est décalé vers un nombre d'onde inférieur lors de sa coordination (avec le cation Li⁺ ou l'acide de Lewis tel que le PF₅). Les bandes d'élongation C=O du EMC non coordonné apparaissent à 1745 cm⁻¹, tandis que pour le solvant coordonné, elles se situent à 1710 cm⁻¹. Lorsque les concentrations de sels augmentent, le rapport entre les liaisons C=O (appartenant à EMC) non coordonnées et coordonnées diminue. La diminution est plus importante dans le cas du sel LiPF₆. Ce résultat signifie que le sel LiPF₆ est plus dissocié et/ou plus solubilisé dans un solvant composé de carbonates que le sel LiBF₄. La coordination des carbonates plus importante par Li⁺ et/ou PF₅ (qui agit comme un catalyseur) peut entraîner une dégradation supérieure de l'électrolyte et la formation d'une SEI plus épaisse.

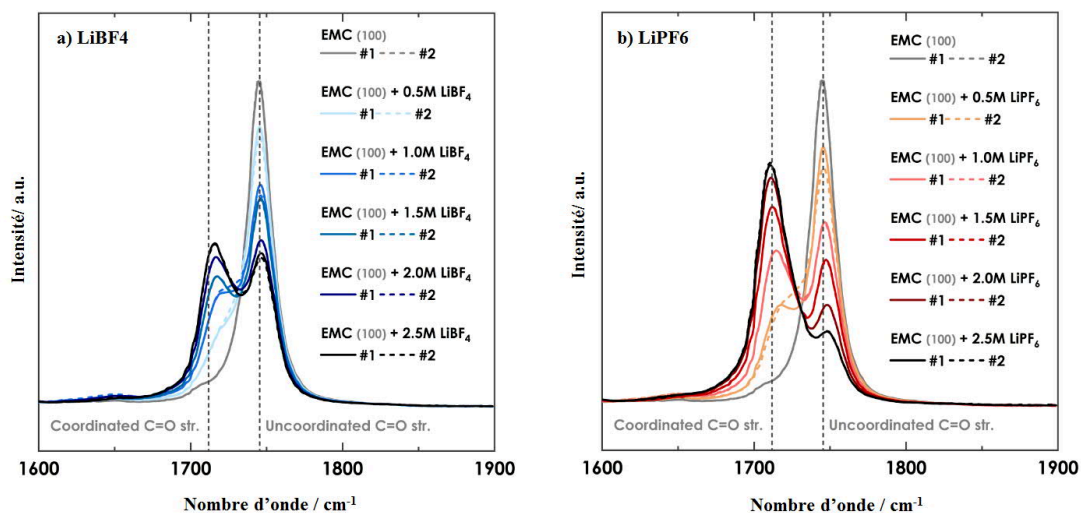


Figure 5-9 : Spectres FT-IR (1600–1900 cm⁻¹) de LiBF₄:EMC (a) et LiPF₆:EMC (b) dans différente molarité

En déconvoluant les spectres FT-IR, deux composantes associées à EMC non coordonné et coordonné dans les électrolytes à base de LiBF₄ (bleu) et de LiPF₆ (rouge) peuvent être suivies en fonction de la concentration en sels de Lithium (fig. 5-10). Comme attendu, la fraction de molécules de EMC coordonnée augmente avec la concentration en sel de lithium. Le nombre moyen de solvation (N_s) de Li⁺ est généralement déterminé à partir de la relation [17] :

$$N_s \frac{C(\text{Li} + \text{PF}_5)}{C(\text{EMC})} = \frac{A_{\text{Li}+\text{PF}_5}}{A_{\text{Li}+\text{PF}_5} + A_{\text{EMC}}}$$

où $A_{\text{Li}+\text{PF}_5}$ et A_{EMC} correspondent aux aires sous la courbe des bandes caractéristiques de EMC coordonné (par Li⁺ ou PF₅) ou non coordonné. Le $C(\text{Li}+\text{PF}_5)$ et le $C(\text{EMC})$ correspondent aux concentrations des cations lithium et EMC [18]. Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle (illustrés fig. 5-10) indiquent que, quelle que soit la concentration en sel, les carbonates sont davantage coordonnés dans les électrolytes à base de LiPF₆.

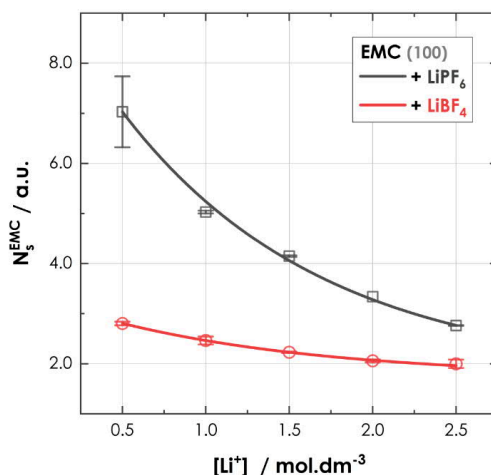


Figure 5-10 : Evolution du nombre de solvation en fonction de la concentration de LiBF₄ (rouge) et de LiPF₆ (noir) selon les mesures FT-IR

Par conséquent, la spectroscopie FT-IR est un bon outil pour étudier la solvation des sels de l'électrolyte. Ainsi, elle suggère que l'affinité des carbonates et donc leur réactivité avec le sel LiPF_6 pourraient être plus importantes qu'avec le sel LiBF_4 .

5.1.1.2.3 Analyse de surface par XPS

Afin d'évaluer le recouvrement des électrodes par la SEI avec les deux sels au cours du cyclage, les pourcentages atomiques de matériau actif LTO calculés en ajoutant les pourcentages atomiques de composants caractéristiques du LTO dans les spectres XPS de Li 1s, Ti 2p et O 1s sont présentés figure 5-11. Le matériau actif LTO est recouvert dès la première charge des accumulateurs avec les deux sels. L'épaisseur de la SEI à la surface du matériau actif dépend de la nature du sel de lithium utilisé : elle augmente plus avec LiPF_6 qu'avec son analogue à base de bore (Figure 5-5). De plus, comme observé au cours des précédentes études, une dissolution partielle de la SEI au cours des délithiations du LTO est observée quel que soit le sel employé. Néanmoins, ce phénomène de dissolution de la SEI est plus prononcé pour la cellule LTO//LMO cyclée dans un électrolyte à base de LiPF_6 que dans un électrolyte à base de LiBF_4 . Une réoxydation/dégradation des espèces de la SEI pendant le processus de délithiation du LTO peut expliquer ce phénomène. Au cours du cyclage prolongé, de moins en moins d'espèces se déposent à la surface de l'électrode, la re-dissolution de la SEI est nettement atténuée au 100^{ième} cycle. Néanmoins, après cyclage, la SEI, constituée d'espèces stables (celles qui ne sont pas dissoutes/réoxydées), est plus épaisse qu'après le premier cycle. Ainsi, la couche de passivation se stabilise davantage avec le sel LiBF_4 . La nature des produits de dégradation des électrolytes composés des sels de lithium LiPF_6 et LiBF_4 dans les cellules LTO//LMO, est détaillée par la suite.

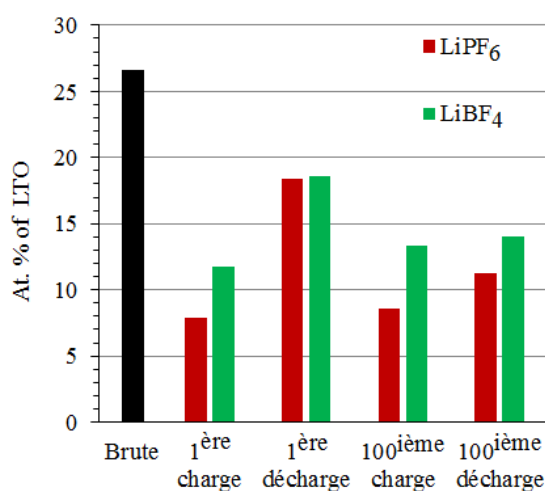


Figure 5-11 : Evolution des pourcentages atomiques du LTO détecté par XPS à la surface des électrodes avant cyclage et après 1^{ère} charge, 1^{ère} décharge, 100^{ième} charge et 100^{ième} décharge avec un électrolyte constitué de sel LiBF_4 (vert) et LiPF_6 (rouge).

Les spectres XPS F 1s, B 1s et P 2p des électrodes de LTO après la première charge, la première décharge, les 100 charges et 100 cycles face au LMO avec un électrolyte constitué de sel LiBF_4 (colonnes a) et c)) et LiPF_6 (colonnes b) et d)) sont présentés figure 5-12. Pour les électrolytes à base de LiPF_6 et de LiBF_4 , deux nouvelles composantes F 1 apparaissent au cours du cyclage. La première à 685,0 eV (gris clair) correspond au LiF et la seconde, aux énergies de liaison supérieures, à 686,4 eV avec LiPF_6 et 686,9 eV avec LiBF_4 (gris foncé), correspond aux espèces fluorophosphatées ($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z/\text{Li}_x\text{PF}_y$) et aux espèces fluoborates (Li_xBF_y) déposées à la surface des électrodes LTO. La composante caractéristique du LiF représente 11,1 at.% à la surface des électrodes LTO cyclées avec LiPF_6 , alors qu'elle ne représente que 7,3 at.% avec LiBF_4 qui est plus faiblement dissocié.

L'analyse des spectres B 1s et P 2p permet également de mettre en évidence la différence de réactivité des sels d'électrolyte. En effet, les spectres B 1s et P 2p montrent l'apparition de deux nouvelles espèces : les fluoroborates à 192,5 eV et les résidus de sel de LiBF_4 vers 194,7 eV ; et trois nouvelles espèces : les phosphates à 133,8 eV, les fluorophosphates à 134,9 eV et les résidus de sel de LiPF_6 à environ 137,0 eV [19]. Contrairement au LiBF_4 , mal solvatoé par les carbonates de l'électrolyte, le LiPF_6 se dissocie facilement en LiF et PF_5 qui peut réagir avec les oxygènes des solvants pour générer $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ en plus de Li_xPF_y [20]. Les résidus de sels sont détectés en plus grande quantité après cyclage avec LiBF_4 qu'avec LiPF_6 ainsi que davantage de Li_xBF_y que de Li_xPF_y sont déposés à la surface des électrodes de LTO, qui sont des produits de réduction des sels. Ce résultat peut s'expliquer en considérant que les espèces boratées sont moins solubles dans les carbonates d'alkyle et se retrouvent davantage piégées dans la SEI. En revanche, les espèces de type fluorophosphate $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$, provenant de réactions parasites entre le sel et les solvants d'électrolyte, sont détectés uniquement après cyclage avec LiPF_6 en raison d'une réactivité plus importante que son homologue boraté.

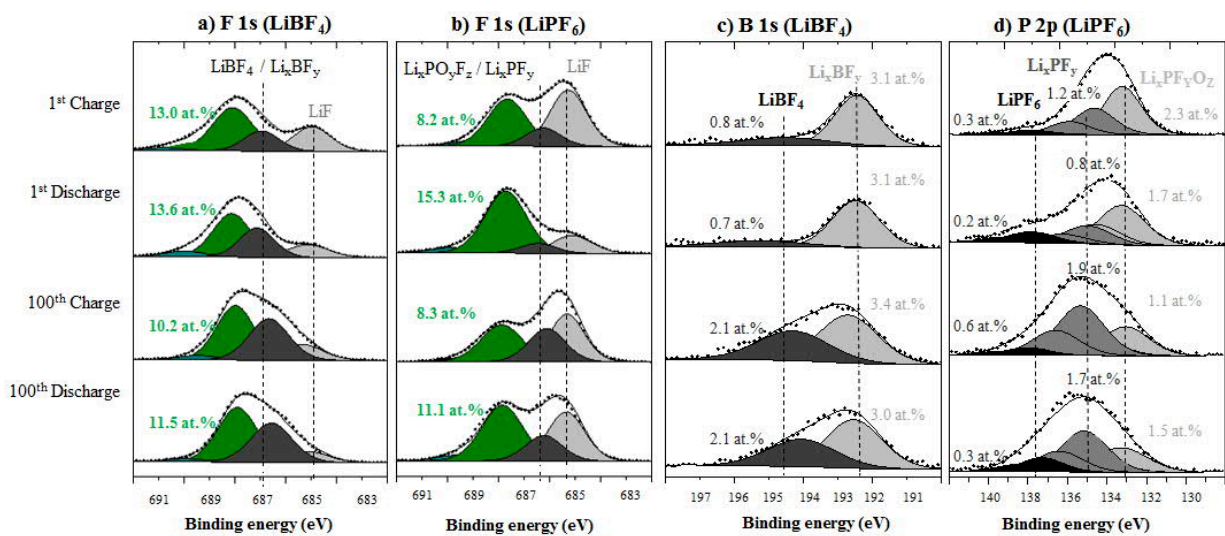


Figure 5-12 : Pics de cœur XPS F 1s, B 1s et P 2p des électrodes de LTO cyclées dans un électrolyte composé du sel LiBF_4 (a et c) et LiPF_6 (b et d) en fin de 1^{ère} charge, fin de 1^{ère} décharge, fin de 100^{ème} charge et fin de 100^{ème} décharge

Les spectres XPS O1s et C1s des électrodes négatives LTO cyclées face à au LMO après la première charge, la première décharge, les 100 charges et 100 cycles avec LiBF₄ (colonnes a) et c)) et avec LiPF₆ (colonnes b) et d)) sont présentés figure 5-13. Dès la 1^{ère} charge, l'apparition de trois composantes O1s à 531,5 eV (environnements chimiques CO₃²⁻), 533,0 eV (O=C et C-O-C) et 534,0 eV (C-O-C ou O-P) est observée. Cela met en évidence le processus de recouvrement de l'électrode de LTO via le dépôt d'oxalates, de poly(oxyde d'éthylène) (PEO), de carbonates de lithium (Li₂CO₃), d'alkylcarbonates et de (fluoro)phosphates. De manière concomitante, la composante O1s caractéristique du matériau actif de LTO diminue au cours de la première charge et plus fortement dans le cas du cyclage avec LiPF₆. Les spectres C1s présentent également l'apparition de nouvelles composantes à 286,7 eV, 287,8 eV et 289,2 eV affectées aux environnements chimiques C-O, C=O et O=C-O/CO₃²⁻. L'intensité de la composante attribuée au noir de carbone diminue et passe de 17,1 at.% à 6,2 at.% avec LiBF₄, et à 5,7% avec LiPF₆. De même, l'intensité des composantes caractéristiques du PVDF diminuent. La composante à 531,5 eV caractéristique des (alkyl)carbonates de lithium apparaît beaucoup plus intense dans le cas de la cellule LTO//LMO cyclée dans un électrolyte à base de LiPF₆ (9,2 at.% contre 5,6 at.%) que dans celui de LiBF₄.

Catalysée par le PF₅/HF, résultant de la décomposition du sel de lithium LiPF₆ [21], la réduction des solvants de l'électrolyte et en particulier le EC se produit à la surface des électrodes de LTO lors de la lithiation. La détérioration de l'électrolyte engendrée par la décomposition de LiBF₄ est limitée par rapport à LiPF₆, comme observé sur les spectres F1s, B1s et P2p. À la fin du premier cycle, l'augmentation de la composante de l'oxygène caractéristique du réseau LTO (de 6,0 à 3,7% en atome à 9,5 à 10,1% en atome), du noir de carbone (de 6,2 à 5,7% en pourcentage à 7,8 à 9,7 at.%) et des composantes attribuées au PVdF (de 5,7-3,5 at.% à 6,0-6,6 at.%) témoignent du processus de dissolution de la SEI, comme indiqué précédemment. La diminution des composantes de la SEI et notamment des carbonates au cours des délithiations du LTO est plus importante avec l'électrolyte constitué de LiPF₆. Le PF₅, acide de Lewis fort résultant de la décomposition du sel LiPF₆, peut aggraver la détérioration de l'électrolyte mais également déstabiliser la SEI via une série de réactions avec la plupart des produits de dégradation de l'électrolyte la composant, tels que les carbonates : Li₂CO₃, RCO₂Li et ROCO₂Li, mais aussi les alcoolates de lithium libèrent du CO₂ et forment des liaisons LiF, ROR, POF₃, OPF₂ (OR) et F₂PO₂Li [22].

Après 100 cycles, un comportement similaire des espèces organiques est observé pour les deux interfaces pendant la charge et la décharge. En effet, même si les espèces de la SEI apparaissent en plus grande quantité à la centième charge, elles sont détectées en plus faible quantité à la fin de la centième décharge. Avec l'électrolyte constitué de LiPF₆, l'intensité de la composante de l'oxygène située à 531,5 eV diminue de manière particulièrement importante, en raison de la réactivité des carbonates de lithium avec LiPF₆.

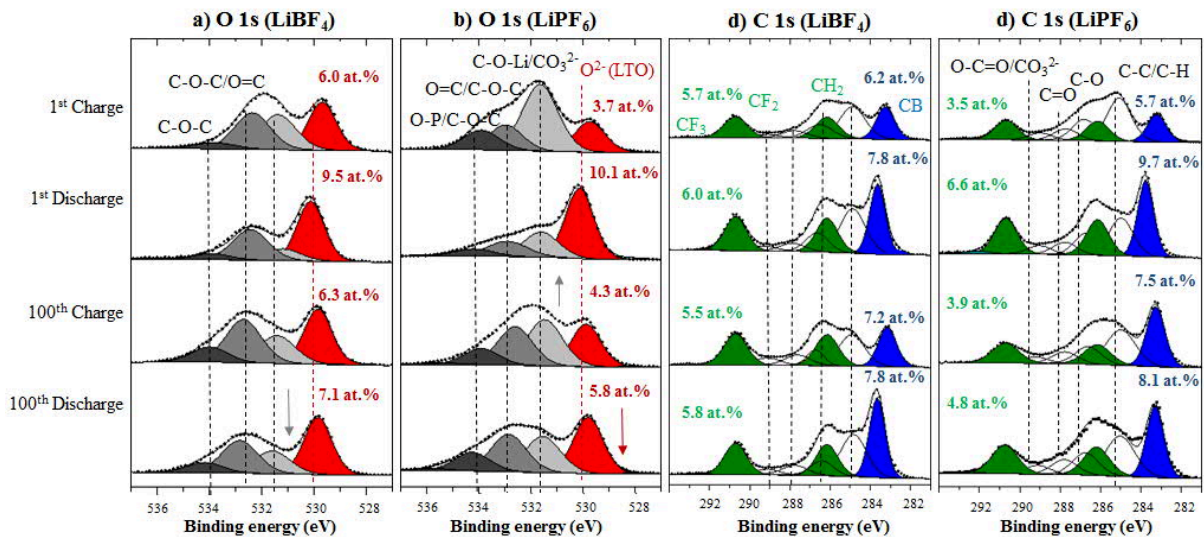


Figure 5-13 : Pics de cœur XPS O 1s et C 1s des électrodes de LTO brutes et cyclées dans un électrolyte composé du sel LiBF_4 (a et c) et LiPF_6 (b et d) en fin de 1^{ère} charge, fin de 1^{ère} décharge, fin de 100^{ème} charge et fin de 100^{ème} décharge

Alors que la présence de manganèse, qui provient d'une dissolution du matériau actif du LMO et d'une migration vers l'électrode négative à travers l'électrolyte, a été confirmée et discutée dans ce manuscrit après cyclage avec LiPF_6 ; aucune espèce composée de manganèse n'est détectée par XPS à la surface de l'électrode LTO cyclée dans un électrolyte à base de sel de LiBF_4 . Le HF étant la principale source de dissolution des matériaux actifs de cathode, en particulier la structure spinelle de LiMn_2O_4 , la détection de manganèse à la surface de l'électrode LTO est due à l'utilisation de sel de LiPF_6 , qui présente un caractère hydrophile plus fort que LiBF_4 . En effet, la décomposition de LiPF_6 en présence de traces d'eau génère la formation de HF et entraîne l'acidification de l'électrolyte qui contribue alors à la dissolution du matériau actif dans l'électrolyte. Les espèces composées de manganèse, résistives telles que MnF_2 , MnO ou MnCO_3 [23, 24, 25, 26] peuvent expliquer en partie l'instabilité de la SEI formée sur le LTO, induisant une perte supplémentaire de capacité.

L'étude du comportement de l'interface électrode positive / électrolyte a également été réalisée par XPS. Pour les deux électrolytes, les couches superficielles des électrodes LMO restent plus minces que celles formées à la surface du LTO et leur composition chimique est très similaire. En ce qui concerne les espèces inorganiques, une légère augmentation de la quantité de LiF peut être notée à la surface des électrodes de LMO cyclées avec LiPF_6 par rapport à celles cyclées avec LiBF_4 , tandis que les teneurs en Li_xBF_y et Li_xPF_y sont relativement stables et légèrement plus importantes avec un électrolyte à base de LiBF_4 . Ces résultats sont cohérents avec les analyses effectuées sur l'anode de LTO. Il n'y a pas de différence significative pour les espèces organiques. A l'instar du manganèse, les espèces issues de la dégradation de l'électrolyte à la cathode peuvent migrer vers la surface des électrodes de LTO. Ce

phénomène est probablement accentué avec le sel de LiPF_6 qui catalyse les réoxydations des produits de la SEI et les réarrangements de cette dernière.

5.1.1.2.4 Conclusions

Notre étude a mis en évidence des performances en cyclage des piles boutons LTO//LMO légèrement accrues pour l'électrolyte constitué du sel LiBF_4 . Malgré une impédance de cellule supérieure avant cyclage (la conductivité du LiBF_4 étant inférieure à celle du LiPF_6), l'accumulateur LTO//LMO avec LiBF_4 présente après 100 cycles une polarisation inférieure par rapport au système cyclé avec LiPF_6 . Ce résultat est expliqué par la formation d'une SEI plus épaisse, moins stable et plus riche en carbonates et LiF à la surface du LTO cyclée avec LiPF_6 . En effet, le sel phosphoré moins stable que son homologue boraté libre dans l'électrolyte du LiF(s) et du PF_5 extrêmement réactif vis-à-vis des solvants de l'électrolyte et des espèces issues de leurs dégradation (tels les carbonates de lithium). De plus, la plus faible réactivité LiBF_4 avec les traces d'eau conduisant à la formation de HF (en partie responsable de la dissolution de la cathode LMO) peut également expliquer que le cyclage avec celui-ci soit plus performant. Avec LiPF_6 , des espèces à base de manganèse se retrouvent à la surface du LTO, ce qui n'est pas le cas avec du LiBF_4 . La dissolution du manganèse (du LMO) au cours du cyclage est donc plus importante avec LiPF_6 qu'avec LiBF_4 .

5.1.1.3 Conclusions

Le sel LiBF_4 permet une légère amélioration des performances en cyclage du système LTO//LMO mais pas de celui LTO//NMC. De fait, outre la réduction de la quantité de carbonates formés, le bénéfice principal du sel LiBF_4 est d'éviter une dissolution trop importante du manganèse issue de l'attaque acide de la spinelle LMO. La présence de manganèse sur l'anode, néfaste à la stabilisation de la SEI (car accentuant les réactions parasites aux interfaces), peut expliquer une fois de plus les pertes de performances observées.

En conclusion, le changement de sel de lithium ne permet pas de résoudre tous les problèmes de vieillissement des interfaces et le LiPF_6 reste le meilleur compromis actuellement pour le bon fonctionnement des cellules LTO//NMC, système le plus performant. De nombreux électrolytes ont été formulés et analysés dans la littérature en se focalisant essentiellement sur le mélange et l'ajout de multiple solvants, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

5.1.2 Influence des solvants de l'électrolyte

Les carbonates cycliques, tels que le carbonate d'éthylène (EC), possèdent une importante permittivité relative ce qui permet une bonne dissociation du sel de lithium et donc une augmentation du nombre d'espèces chargées dans l'électrolyte et ainsi une meilleure conductivité de ce dernier. De plus, l'utilisation de EC dans les batteries contribue à la stabilisation de l'interface en améliorant les

propriétés de passivation de la SEI formée sur l'électrode négative. Par ailleurs, EC possède une viscosité élevée qui limite la diffusion des espèces ioniques dans l'électrolyte, notamment à basse température. Pour pallier à cette forte viscosité, des recherches ont été menées sur des mélanges à base de EC et de carbonates linéaires (sans problèmes de miscibilité) tels que EMC, qui présentent une faible permittivité relative mais surtout une plus faible viscosité et une plus grande stabilité électrochimique. Le mélange binaire EC/EMC (3:7) que nous avons utilisé tout au long de nos différents travaux, est rapidement devenu usuel pour des applications industrielles [27, 28, 29] du fait de sa grande stabilité à haut potentiel [30].

Néanmoins, dans le cas de l'électrode de LTO, comme constaté lors de nos études, la SEI formée à sa surface est souvent très fine et ne semble pas nécessairement stabilisée par la réduction effective de EC. C'est pourquoi nous avons, dans ce travail, utilisé un électrolyte mono-solvant d'EMC, exempt de tout carbonate cyclique afin de limiter la réduction d'espèces à la surface du LTO.

En supplément de cette étude sur l'effet du solvant, nous avons également testé un électrolyte à base de PC. En effet, le cyclage des accumulateurs LTO//NMC conduit à la formation de gaz en quantités, particulièrement à l'interface $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /électrolyte. Ces dégagements gazeux n'ont pas été étudiés mais peuvent être concomitants à la formation d'une SEI que nous avons étudiée par XPS, s'accompagnant de pertes de capacité qui peuvent être réduites en utilisant PC en tant que co-solvant [31].

5.1.2.1 Utilisation d'un mono-solvant EMC (LiPF_6) dans les systèmes LTO//LMO et LTO//NMC

La formation d'une SEI plus épaisse et recouvrante sur le LTO ne semblant pas utile au bon fonctionnement du LTO, nous avons trouvé intéressant de travailler avec un électrolyte composé d'un solvant 100% EMC sans agent passivant, exempt d'EC. Une étude du comportement des interfaces électrodes/électrolyte dans les cellules LTO//LMO et LTO//NMC en cyclage à 40°C, avec un électrolyte composé de sel LiPF_6 dissout dans un mélange binaire de solvants EC/EMC (3:7) et un mono-solvant EMC (100%), a donc été menée.

5.1.2.1.1 Performances électrochimiques

La figure 5-14 présente l'évolution des capacités en charge des systèmes LTO//NMC et LTO//LMO obtenues pour les 100 premiers cycles avec deux mélanges de solvants différents : EC/EMC (3 :7) et EMC (100%). Comme observé précédemment, de meilleures performances avec le système LTO//NMC par rapport au système LTO//LMO sont obtenues. En effet, l'évolution des capacités au cours du cyclage prolongé montre une différence de cyclabilité pour les deux systèmes, quel que soit l'électrolyte. Alors que la perte de capacité survient principalement pendant les 2 premiers cycles avec les cellules LTO//NMC, la capacité diminue davantage avec les cellules LTO//LMO.

Après 100 cycles, les cellules LTO//NMC constituées d'un mono-solvant EMC conservent une capacité élevée de 153 mAh/g alors qu'avec le solvant EC/EMC, la capacité des cellules est réduite et n'atteint que 147 mAh/g. Avec l'électrolyte exempt de EC, la stabilité des cycles de charge-décharge à régime C/2 des cellules LTO//NMC est remarquable avec une perte de capacité de seulement 20 mAh/g après 100 cycles. Dans le cas de cellules à base de LMO, la capacité réversible avec le solvant binaire EC/EMC est de 142 mAh/g, supérieure à celle avec le mono-solvant EMC dont la valeur n'atteint que 125 mAh/g. Ce dernier montre une perte de capacité continue pendant 100 cycles.

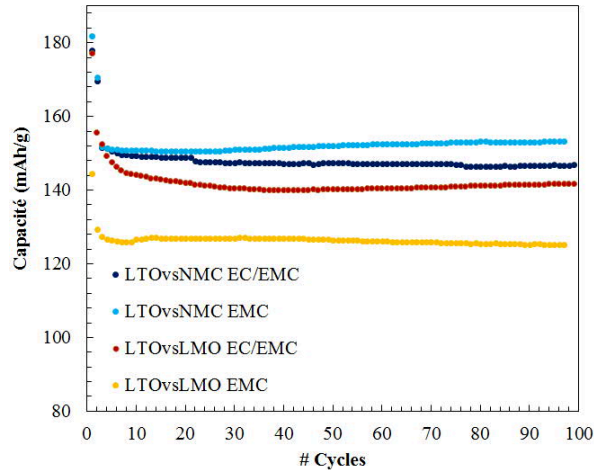


Figure 5-14 : Evolution de la capacité au cours du cyclage des cellules LTO//NMC et LTO//LMO avec un électrolyte constitué de solvant binaire EC/EMC (bleu foncé et rouge) et de mono solvant EMC (bleu clair et jaune)

Le système ne se stabilise pas avec le mono-solvant contrairement à celui cyclé avec le solvant binaire. Par conséquent, le meilleur électrolyte en termes de cyclabilité (rétention de capacité) pour les cellules LTO//NMC, LiPF_6 (1M) dissout dans EMC (100%), ne convient pas au système LTO//LMO.

5.1.2.1.2 Analyse de surface

La figure 5-15 présente les pics de cœur XPS O 1s les électrodes de LTO : brute, après 1^{ère} charge, après 1^{ère} décharge, après 100^{ième} charge et après 100^{ième} décharge cyclées en cellules LTO//LMO avec un électrolyte constitué d'un solvant binaire EC/EMC (a), et d'une mono-solvant EMC (b). La quantité d'oxygène attribué au LTO (pic en rouge localisé à 529,9 eV) dans le cas de l'électrode cyclée dans EMC (100%), évolue au cours du cyclage de la même façon que dans le cas de l'électrode cyclée dans EC/EMC (3 :7) mais est toujours légèrement supérieure. La SEI formée dans le mono-solvant est donc plus fine que celle formée dans le solvant binaire. La différence de recouvrement provient majoritairement de la quantité de carbonates (d'alkyles et de lithium, pic à 531,7 eV) plus importante lorsque le cyclage est effectué avec EC/EMC qu'avec EMC et notamment à la fin de la première charge, qui consomment lors de leur formation une quantité supérieure de lithium. Notez aussi que le phénomène de dissolution partielle de la SEI est plus marqué lors de la première décharge du fait d'une réactivité plus importante des carbonates de lithium avec le sel de l'électrolyte LiPF_6 (cf. tableau 1-5).

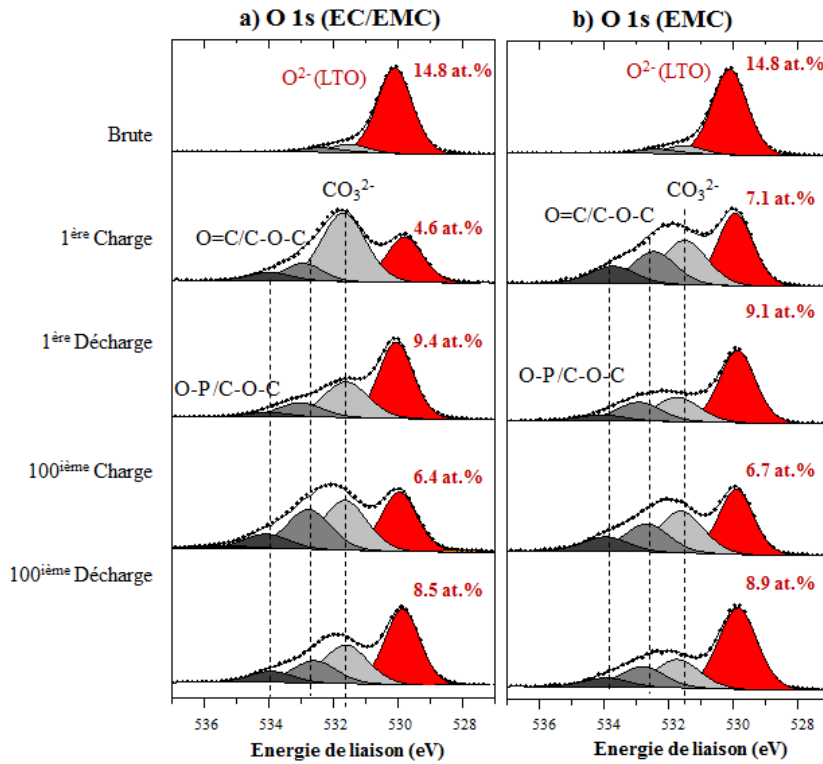


Figure 5-15 : Pics de cœur XPS O 1s de l'électrode LTO de référence non cyclée et des électrodes LTO cyclées face au NMC dans un électrolyte composé d'un solvant binaire EC/EMC (a), et d'un mono-solvant EMC (b) en fin de 1^{ère} charge, fin de 1^{ère} décharge, fin de 100^{ième} charge et fin de 100^{ième} décharge

Dans le cas du système LTO//LMO, l'effet du changement de solvant est très similaire à celui observé sur les électrodes cyclées dans des cellules LTO//NMC. L'électrode est davantage recouverte avec le solvant binaire et notamment du fait d'une quantité plus importante de carbonates. L'historgramme ci-après (figure 5-16), résume cette différence (de façon quantitative) de recouvrement des électrodes de LTO intégrées dans les systèmes LTO//NMC et LTO//LMO, à la fin du centième cycle dans EMC-LiPF₆, et EC/EMC-LiPF₆.

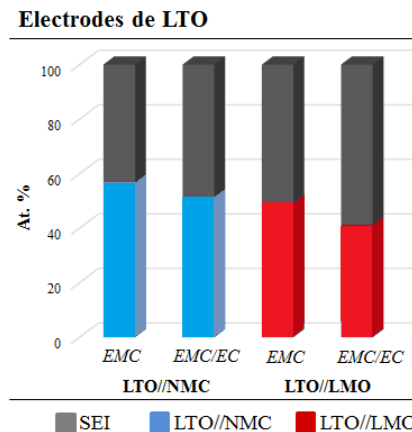


Figure 5-16 : Analyse quantitative sous forme d'historgramme via l'addition des différents pourcentages atomiques (at.%) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en fin de centième délithiation, à la surface des électrodes de LTO avec un électrolyte constitué d'un solvant binaire EC/EMC ou d'un mono-solvant EMC

Cet histogramme comporte les pourcentages atomiques de l'électrode de LTO (mesurés à partir des quantités de matériau actif, de noir de carbone et de PVdF détectées) et des espèces de la SEI (prenant en compte l'ensemble des éléments détectés par XPS : Li, P, C, O et F).

Dans le cas du système LTO/LMO, du manganèse (qui provient d'une dissolution de l'électrode de LMO) est de nouveau détecté par XPS à la surface des électrodes de LTO avec les deux électrolytes EC/EMC et EMC (Fig. 5-17). Cependant, après cyclage avec EMC, la forme des spectres Mn 2p affichent non seulement les satellites caractéristiques des cations Mn^{2+} mais également un pic fin à 638.8 eV caractéristique de Mn^0 qui apparaît lorsque le LTO est réduit (fin de charge). La présence de manganèse métallique à la surface de l'électrode LTO cyclée face au LMO peut être responsable d'une déstabilisation de la SEI (par effet catalytique) expliquant la perte de capacité importante observée lors de l'utilisation de l'électrolyte exempt de EC. Comme discuté dans les précédents chapitres, le manganèse (et notamment sous sa forme métallique) peut favoriser la dégradation de l'électrolyte et la réoxydation de certaines espèces déposées à la surface des électrodes, ce qui retarde la stabilisation de l'interface sans entraîner automatiquement la formation d'une SEI plus épaisse.

Les formulations à base de carbonate d'éthylène (EC) ont une aptitude à former des films polymères couvrant la matière active (cf. figure 4-22). Cependant, la formation de polymères par chimie/électrochimie n'est pas possible (pour le type d'électrolyte employé ici) si les carbonates linéaires (EMC) sont présents seuls dans les électrolytes [32]. La SEI formée avec le mono-solvant est alors moins couvrante et ne permet pas de protéger l'électrode de LTO en évitant la réduction du Mn^{2+} en Mn^0 à sa surface.

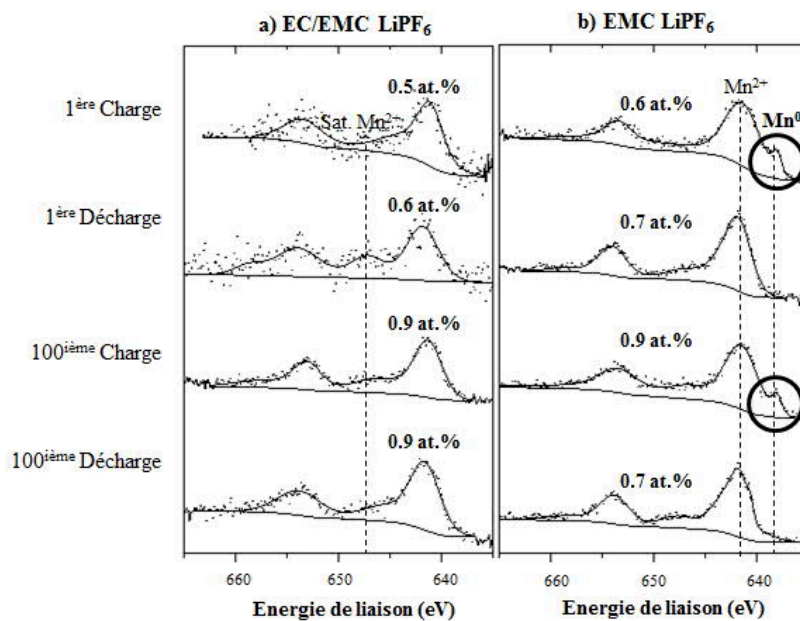


Figure 5-17 : Pics de cœur XPS Mn 2p acquis à la surface d'électrodes LTO cyclées face au LMO dans un électrolyte composé d'un solvant binaire EC/EMC (a), et d'un mono-solvant EMC (b) en fin de 1ère charge, fin de 1ère décharge, fin de 100ième charge et fin de 100ième décharge

Nota bene : au niveau des électrodes positives, la quantité d'espèces organiques/carbonées (carbonates d'alkyle, de lithium...) ne varie pas de manière significative à la surface des électrodes NMC tandis qu'elle augmente légèrement à la surface des électrodes de LMO, probablement du fait d'une oxydation plus importante de EMC au-delà d'une tension de 4,2 V (vs Li^+/Li^0) à la positive.

5.1.2.1.3 Conclusions

Le retrait de EC dans l'électrolyte permet au système LTO//NMC d'être plus performant en cyclage tandis qu'il entraîne une perte de capacité plus importante des cellules LTO//LMO. Au niveau des interfaces, la quantité d'espèces organiques/carbonées (carbonates d'alkyle, de lithium...) diminue à la surface des électrodes de LTO du fait d'une réduction plus difficile de EMC (que de EC) et donc d'une consommation irréversible de lithium moins importante. Ceci peut expliquer une amélioration des performances du système LTO//NMC mais pas la détérioration de celles de LTO//LMO. C'est la dissolution du LMO et le dépôt de manganèse à la surface du LTO qui paraissent responsables de la perte de capacité supplémentaire des cellules LTO//LMO. De fait, en l'absence de EC, la SEI est moins riche en carbonates qui semblent limiter la réduction des ions Mn^{2+} en manganèse métallique à la surface des électrodes de LMO, principale cause de la chute de capacité de l'accumulateur.

5.1.2.2 Utilisation de propylène carbonate (PC) dans les cellules complètes LTO//NMC

La formation de gaz en grandes quantités, particulièrement à l'interface $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /électrolyte, entraînent des pertes de capacité au cours du cyclage. Il a été reporté dans la littérature que l'utilisation de PC permet de réduire ce phénomène [33]. Pour cette raison, des cellule LTO//NMC ont été testés avec un électrolyte PC/EMC (3:7 en volume) et LiPF_6 (1M).

5.1.2.2.1 Performances électrochimiques

La figure 5-18 présente l'évolution des capacités en charge et décharge obtenues pour les 100 premiers cycles en systèmes LTO vs NMC avec différents solvants (EC/EMC, EMC, PC/EMC). La comparaison de l'évolution des capacités du système LTO vs NMC, en fonction des trois types de solvant employés met en évidence des performances en cyclages inférieures pour les cellules utilisant PC/EMC (3 :7), du fait d'une perte de capacité plus importante tout au long du cyclage. En effet, 75 mAh.g⁻¹ de capacité ont été perdus soit 43%, après cyclage.

La substitution de PC par EC n'améliore pas la rétention de capacité, bien au contraire, elle favorise l'accumulation de capacité irréversible. Les proportions PC/EMC (3:7) ne semblent donc pas être adaptées au cyclage du système LTO//NMC.

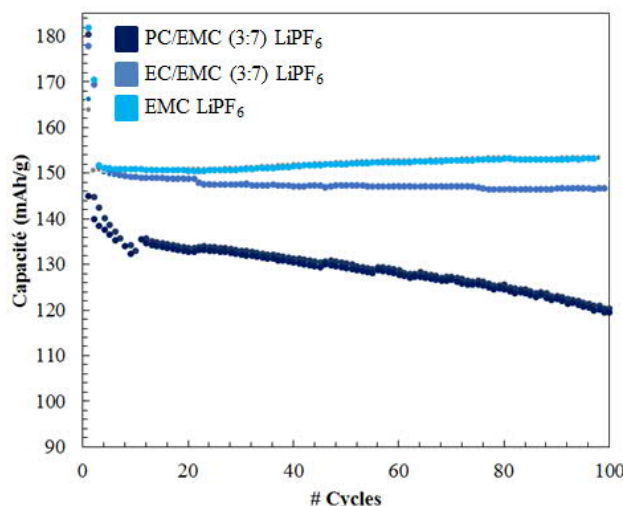


Figure 5-18 : Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle pour le système complet LTO vs NMC avec EMC LiPF₆ (bleu turquoise), EC/EMC (3:7) LiPF₆ (bleu foncé) et PC/EMC (3:7) LiPF₆ (bleu marine)

L'étude des films formés à la surface des électrodes de LTO et de NMC devrait permettre de diagnostiquer la provenance de cette défaillance.

5.1.2.2.2 Analyse XPS de la surface des électrodes de LTO

La Figure 5-19 présente les pics de cœur O 1s, C 1s et F 1s obtenus par XPS en fin de centième charge et de centième décharge à la surface des électrodes de LTO, cyclées avec un électrolyte basé sur le couple de solvants PC/EMC (3:7). En fin de 100^{ième} charge, les pics de cœur O 1s, C 1s et F 1s comportent les mêmes composantes mais les espèces de la SEI (oxydes de polyéthylène, oxalates, carbonates et alkyles carbonates de lithium, LiF et fluoro-phosphates...) à 531,6 eV (environnements chimiques de type CO₃²⁻ et C-O-Li), 533,0 eV (O=C et C-O-C) et 534,1 eV (O-P, C-O-C) d'une part ; à 286,7 eV (caractéristique de l'environnement chimique C-O), 288,5 eV (O-C=O) et 289,8 eV (CO₃²⁻) d'autre part : et enfin à 687,0 eV et à 685,0 eV (environnements chimiques de type Li_xPO_yF_f et F-Li) sont détectés dans des proportions plus importantes que pour les solvants (EMC et EC/EMC). La composante localisée à 529,9 eV, caractéristique du LTO est détectée en moins grande quantité par rapport aux électrodes cyclées avec les autres solvants (cf. §1.1.2.1), indiquant la formation d'une SEI plus épaisse et probablement plus résistive, susceptible d'avoir un impact négatif sur les performances électrochimiques de l'accumulateur... De même, l'intensité de la composante caractéristique du noir de carbone (en bleu), détectée dans les pics de cœur C 1s diminue également davantage avec l'électrolyte PC/EMC, notamment au cours de la lithiation. Enfin, de manière similaire, l'intensité des composantes du PVdF (en vert) sur les spectres C 1s et F 1s est moins importante dans le cas du solvant PC/EMC, rendant impossible la détection de la composante CF₃, contrairement au cas des deux autres solvants.

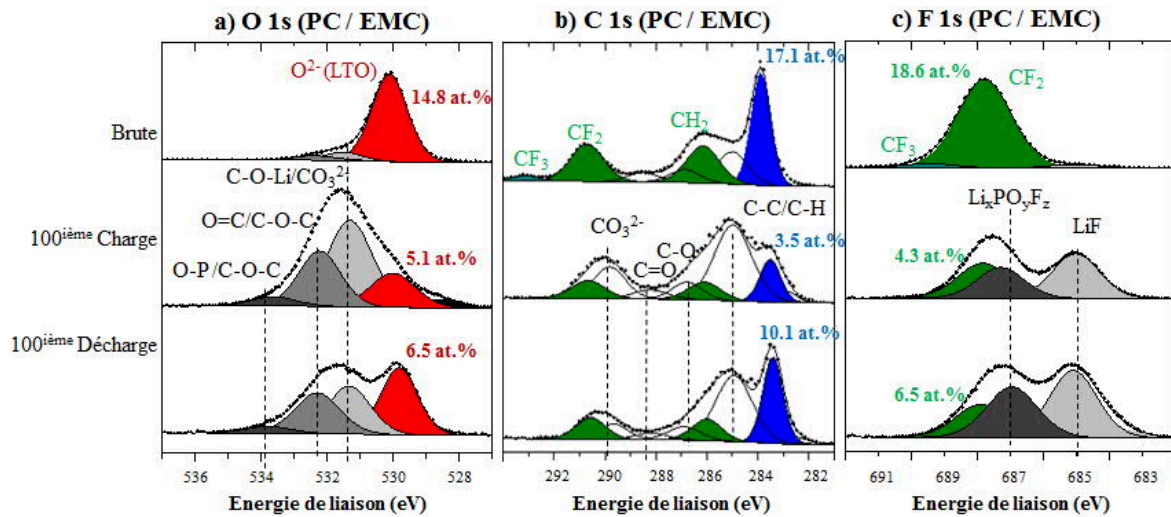


Figure 5-19 : Pics de cœur XPS O 1s a), C 1s b) et F 1s c) de l'électrode LTO de référence non cyclée et des électrodes LTO cyclées face au NMC dans un électrolyte composé de PC/EMC (3:7) LiPF₆ (1M), en fin de 100^{ème} charge et fin de 100^{ème} décharge

En fin de 100^{ème} décharge, les mêmes composantes sont détectées sur les spectres O 1s, C 1s et F 1s. Néanmoins, l'intensité des composantes caractéristiques de l'électrode de LTO augmentent alors que celles attribuées à la SEI carbonée diminuent. Cette observation met en évidence une diminution de l'épaisseur de la SEI et donc la dissolution partielle de cette dernière au cours de la décharge à l'instar des deux autres électrolytes. En revanche, contrairement à la SEI formée avec le solvant binaire EC/EMC, les quantités de LiF et de fluoro-phosphates ne diminuent pas au cours de la délithiation. Ce résultat peut être relié à la plus faible constante diélectrique de PC par rapport à EC, et donc à un caractère moins dissociant vis-à-vis de ces espèces.

Avec PC/EMC, au 100^{ème} cycle, c'est l'intensité des composantes attribuées aux (alkyl)-carbonates localisées à 531,7 eV sur les spectres O 1s et à 289,9 eV et 285,1 eV sur les spectres C 1s qui augmentent de façon significative. Ce résultat signifie que la réduction et donc la dégradation de PC à la surface du LTO, selon la réaction chimique présentée ci-dessous (figure 5-20), est plus facile que celle de EC et de EMC.

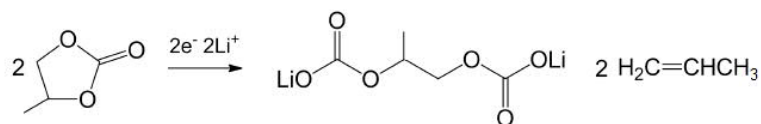


Figure 5-20 : Réduction de PC [33]

L'histogramme ci-après (figure 5-21), résume la différence de recouvrement de façon quantitative à la fin du centième cycle dans EMC LiPF₆ (bleu turquoise), EC/EMC (3:7) LiPF₆ (bleu marine) et PC/EMC (3:7) LiPF₆ (bleu clair).

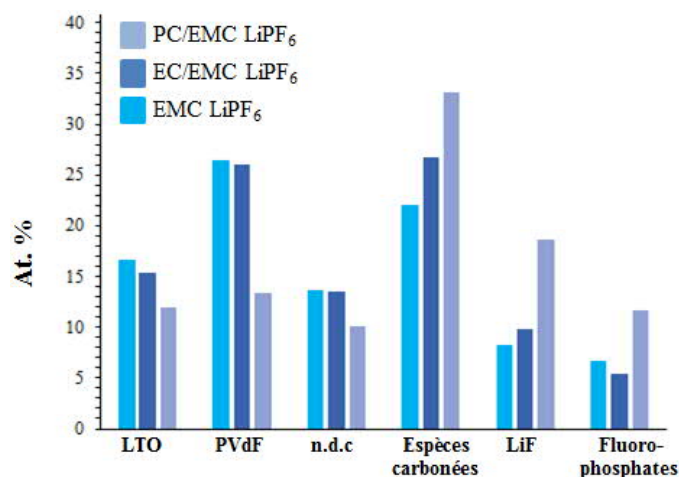


Figure 5-21 : Analyse quantitative sous forme d'histogramme via l'addition des différents pourcentages atomiques (at.%) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en fin de centième délithiation, à la surface des électrodes de LTO cyclées vs NMC avec un électrolyte constitué de LiPF₆ (1M) dissout dans PC/EMC (bleu clair), EC/EMC (bleu foncé) et EMC (bleu turquoise)

Il comporte les pourcentages atomiques mesurés du matériau actif, du noir de carbone, du PVdF et des espèces de la SEI qui prennent en compte l'ensemble des espèces détectées par XPS à la surface des échantillons de LTO (Ti, Li, O, F, C et P). Ce dernier confirme le recouvrement plus important de l'électrode de LTO par des espèces carbonées avec le PC (et donc le vieillissement supérieur du PC) au cours du cyclage. En effet, les éléments caractéristiques de l'électrode (LTO, noir de carbone et PVdF) sont détectés en moins grande quantité après cyclage dans un solvant binaire composé de carbonate cyclique (et davantage avec PC que EC). Cette différence peut notamment être reliée à la présence d'un groupement méthyl supplémentaire pour la majorité des molécules déposées à la surface des électrodes et issues de la dégradation du PC.

Notez que la dégradation supérieure des solvants, comme observée lors de notre étude en potentiel (cf. publication n°4), s'accompagne, de nouveau, d'une dégradation indirecte du sel LiPF₆ augmentant ainsi les quantités de LiF et de fluoro-phosphates déposées à la surface du LTO.

Par la suite nous avons également évalué l'influence des solvants composés de PC sur la formation de la couche de surface des électrodes positives de NMC.

5.1.2.2.3 Analyse XPS de la surface des électrodes de NMC

La Figure 5-22a présente les pics de cœur C 1s et O 1s obtenus par XPS en fin de centième décharge pour les électrodes NMC, cyclées avec un électrolyte basé sur le mono-solvant EMC et sur les couples de solvants EC/EMC et PC/EMC. La figure 5-22b reporte l'histogramme résumant la différence de recouvrement à la fin du centième cycle. Les dépôts de surface formés par oxydation de l'électrolyte à sur l'électrode de NMC après cyclage ne présentent pas de différence majeure en termes d'épaisseur et de nature chimique, quel que soit le solvant utilisé. La faible oxydation des solvants lorsque NMC est cyclé jusqu'à 4,0 V (vs Li⁺/Li⁰) explique ce résultat.

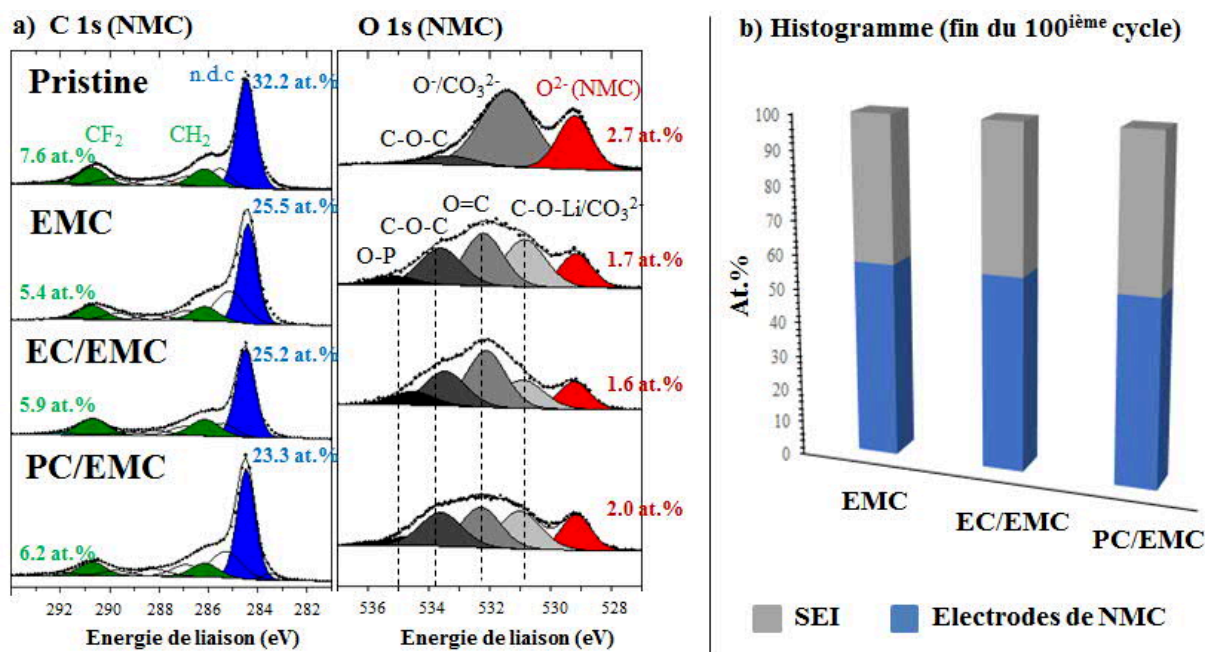


Figure 5-22 : Pics de cœur XPS C 1s et O 1s (a) et Analyse quantitative sous forme d'histogramme via l'addition des différents pourcentages atomiques (at.%) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS à la surface des électrodes NMC, après le 100^{ème} lithiation, cyclées face au LTO dans un électrolyte composé de EMC (100%), EC/EMC (3:7) et PC/EMC (3:7) (b)

5.1.2.2.4 Conclusions

Dans ce paragraphe, nous avons montré que les performances électrochimiques (la tenue en cyclage) des LTO//NMC étaient réduites lorsque l'électrolyte est composé d'un mélange de solvant constitué de carbonates cycliques (EC et PC) à cause d'une réduction plus importante de ces derniers (en particulier de PC) et donc d'un recouvrement des électrodes de LTO plus important, plus compact et plus résistif. Ce sont les carbonates cycliques qui solvatent préférentiellement les ions lithium dans les solvants binaires. Dans PC/EMC, les cations Li^+ quittent successivement les électrodes et se retrouvent solvatés par les molécules de PC préférentiellement (à l'instar de EC dans un mélange EC/EMC et de EMC dans EMC 100%). Les ions Li^+ solvatés vont alors diffuser dans l'électrolyte et ce sont les molécules de PC qui vont être préférentiellement réduites à la surface des électrodes de LTO.

Les faibles performances obtenues avec PC en comparaison de celle obtenues dans la littérature [31, 34, 35], proviennent du fait que nous avons effectué les cyclages avec un électrolyte binaire exempt de EC plutôt que ternaire dans lequel PC est intégré avec DMC et EC. Ce dernier solvate préférentiellement les ions Li^+ et va donc participer avec le PC à la formation de la SEI à l'anode et ainsi réduire la production de 2-méthyl-éthyl-dicarbonat de lithium plus dense que l'éthylcarbonat de lithium (et difficilement transformable en CO_2 et Li_2CO_3) [33].

L'influence des carbonates cycliques est négligeable sur la formation d'une couche de surface à l'électrode positive de NMC. En effet, la quantité et la nature des espèces formées en oxydation varie peu avec le changement du solvant de l'électrolyte.

5.1.2.3 Conclusions

En conclusion, dans cette première partie de chapitre 5, nous avons montré l'impact déterminant de la nature des constituants de l'électrolyte, sels et solvants, sur les performances électrochimiques des systèmes LTO//LMO et LTO//NMC.

L'utilisation de LiBF_4 à la place de LiPF_6 contribue à une légère amélioration de la cyclabilité, à une réduction de l'impédance et à une plus longue durée de vie des batteries dans lesquelles une électrode de LMO est intégrée parce que le sel boraté, plus stable, limite la dégradation des solvants catalysée par un acide de Lewis issu de la décomposition du sel (tel que PF_5 qui accélère les réactions parasites), diminue fortement la dissolution de manganèse (pas de manganèse détecté à la surface du LTO par XPS et peu par ToF-SIMS), principal phénomène dommageable pour le vieillissement de l'accumulateur. En conséquence, le remplacement du LiPF_6 par LiBF_4 ralentit indirectement la formation de couches de surface épaisses et riches en fluoro-phosphates. Ces derniers conduisent à la mauvaise protection des interfaces. En revanche, la plus grande stabilité des oxydes lamellaires de NMC (vis-à-vis d'une éventuelle dissolution du fait d'une attaque acide davantage générée avec le LiPF_6 qu'avec le LiBF_4 en présence de traces d'eau) et la faible conductivité du LiBF_4 ne permettent pas à ce dernier d'améliorer les performances du système LTO//NMC. Enfin, le LiClO_4 ne permet pas la passivation du collecteur de courant et aggrave l'oxydation des solvants à l'électrode positive. Ce qui entraîne la formation d'une SEI résistive à la surface des deux électrodes notamment du fait de l'absence (ou de la faible quantité) de LiCl (qui assure la diffusion des ions Li^+ dans la SEI) menant à la perte de capacité au cours du cyclage.

L'étude de la composition des solvants de l'électrolyte a mis en évidence la dégradation plus importante des carbonates cycliques par rapport à celle des carbonates linéaires via des réactions de réductions à la surface des électrodes de LTO. Ce résultat suggère de nouveau, une réelle réactivité du matériau actif de LTO avec l'électrolyte menant à la formation d'une SEI pas uniquement composée d'espèces issues de l'oxydation à haut potentiel. Les dégradations supplémentaires des carbonates cycliques et la formation d'une SEI plus épaisse entraînent une perte de capacité supplémentaire au cours du cyclage pour le système LTO//NMC (surtout avec PC) tandis qu'elles s'avèrent bénéfiques pour le système LTO//LMO. En effet, la formation de carbonates d'alkyle de lithium (via la réduction de EC) recouvre la surface de l'électrode de LTO et prévient la réduction des ions Mn^{2+} en manganèse métallique détecté sur l'électrode de LTO après cyclage dans un électrolyte mono-solvant de EMC. En revanche, dispensé du problème de dissolution de l'électrode positive avec les oxydes lamellaires NMC (dans des conditions de cyclages « douces » : $E < 4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ et $T < 60^\circ\text{C}$) et donc de la libération de manganèse dans la solution électrolytique, le LTO ne semble pas nécessiter la formation à sa surface d'une SEI stable et passivante comme peut lui conférer la réduction de EC. De fait, les performances du système LTO//NMC sont accrues avec un électrolyte de LiPF_6 dissout dans un mono-solvant de EMC.

Une étude intégrant des additifs (tels que VC) dans l'électrolyte a également été effectuée en système complet et a confirmé qu'il n'est pas bénéfique (du point de vue de la rétention de capacité) de passer l'électrode de LTO à l'aide d'une couche de surface épaisse (> 5 nm) et riche en espèces couvrantes de type polycarbonate d'alkyle.

5.2 Effet de la composition de l'électrode de LTO

Dans cette seconde partie de chapitre, nous avons examiné la formation d'une SEI en charge et en décharge à la surface de l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en présence et en l'absence du noir de carbone. *De facto*, la stabilité des composants inactifs des électrodes, tel que le conducteur de noir de carbone, a récemment été prouvée comme participant à la dégradation de l'électrolyte [36, 37]. Aussi, il est intéressant de vérifier si son utilisation représente un réel bénéfice. Dans un second temps et dans la continuité de cette étude, nous avons tenté de mettre en évidence la réactivité intrinsèque du LTO en le lithiant par voie chimique (et non électrochimique).

5.2.1 Electrode de LTO / PVdF sans noir de carbone

Lors de la lithiation du LTO, les conductivités électroniques entre chaque phase à l'équilibre sont très différentes : le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est isolant ce qui justifie l'ajout généralement d'un additif conducteur de carbone, mais le $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a un comportement métallique [38]. La possibilité de faire cycliser l'électrode de LTO sans noir de carbone peut donc être envisagée. Ainsi, une électrode composite constituée de 98% (massique) de matériau actif $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec 2% liant PVdF, sans carbone et sans aucun agent conducteur, a été enduite sur feuillard d'aluminium (20 μm).

Dans un premier temps, nous avons comparé les performances électrochimiques d'électrodes LTO avec et sans noir de carbone, cyclées face au NMC à 60°C au premier cycle et à 40°C pour les cycles suivants dans EC/EMC (3 :7) - LiPF_6 (1M).

5.2.1.1 Performances électrochimiques

Comme le montre la figure 5-23, l'utilisation d'une électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sans carbone permet au système LTO//NMC de fonctionner avec succès. La capacité spécifique réversible après 100 cycles s'élève à 159 mAh/g sans noir de carbone contre seulement 146 mAh/g avec l'additif conducteur. De plus, compte tenu de la teneur en matériau actif $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (98% en masse) dans l'électrode sans carbone, la capacité d'électrode, et non la capacité spécifique du matériau actif, est ainsi remarquable et supérieure à celle de l'anode contenant du carbone. Enfin, le profil de charge/décharge au centième cycle (figure 5-14b) montre également une diminution de la polarisation (70 mV contre 90 mV) même à un régime relativement élevé de C/2, ce qui constitue une preuve de la conductivité électronique des nanoparticules

de $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. En revanche, la cyclabilité des deux systèmes est similaire avec une perte de capacité au cours des premiers cycles.

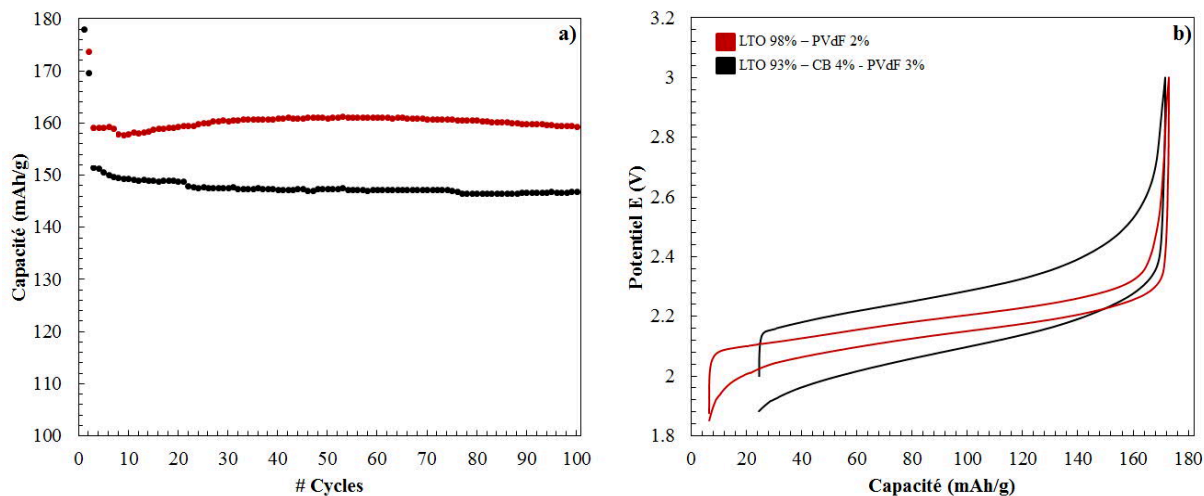


Figure 5-23 : Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle a) et 100ième cycle galvanostatique b) pour le système complet LTO vs NMC effectué dans EC/EMC (3:7) LiPF_6 (1M) intégrant une électrode de LTO composée de noir de carbone (en noir) et sans noir de carbone (en rouge)

Par conséquent, la nature isolante initiale de la poudre vierge de LTO n'a pas d'influence significative sur les performances de l'accumulateur, même dans des conditions de charge/décharge élevées. Ces performances électrochimiques excellentes proviennent probablement de l'électroconductivité de la phase $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [39] mais également de l'amélioration de la SEI formée à la surface de l'électrode, ce que nous avons mis en évidence par la suite.

5.2.1.2 Analyse de surface

Les pics de cœur XPS Ti 2p haute résolution enregistrés à la surface des électrodes de LTO après la première charge (lithiation des électrodes de LTO) et les centièmes cycles (délithiations) sont présentés figure 5-24. L'apparition de composantes caractéristiques de Ti +III (en orange) durant la première lithiation met en évidence une réduction partielle des ions Ti^{4+} en Ti^{3+} pendant l'insertion des ions Li^+ dans la structure du LTO. Le taux de lithiation est plus important dans le cas des électrodes formulées sans noir de carbone : en effet, 54% de titane est réduit sans noir carbone contre seulement 48% avec noir de carbone, même si la valeur théorique (de 60%) n'est pas atteinte dans les deux cas. Le lithium non inséré dans la structure au cours de la première charge est consommé dans la formation de la SEI et ceci d'avantage lorsque l'électrode est constituée de noir de carbone. A la fin du cyclage, après la centième délithiation, la réoxydation des ions Ti^{3+} en ions Ti^{4+} est incomplète pour les deux types d'électrodes considérées. Une quantité non négligeable de lithium (15% et 10% respectivement) n'est donc pas extraite de la structure du LTO ce qui représente une perte irréversible de capacité, celle-ci étant supérieure dans le cas de l'électrode constituée de noir de carbone (en accord avec les résultats électrochimiques précédent : perte de capacité et augmentation de la polarisation).

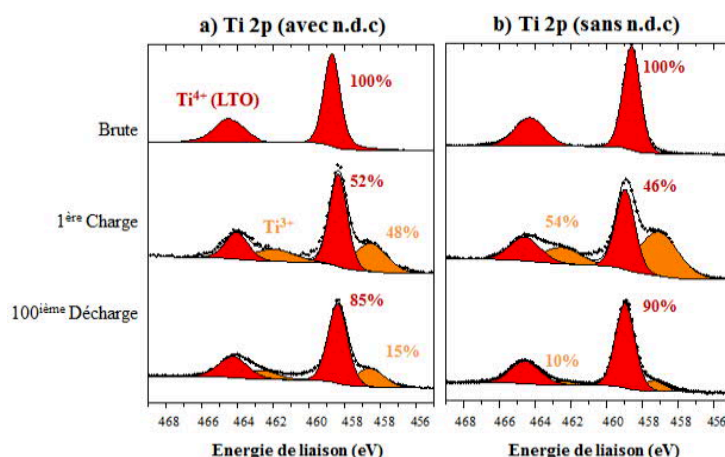


Figure 5-24 : Pics de cœur XPS Ti 2p des électrodes brutes de LTO non cyclées (1^{ère} ligne) et des électrodes de LTO cyclées à 40°C à C/2 D/2 en cellules complètes LTO//NMC à la fin de la 1^{ère} charge (2^{ème} ligne) et de la 100^{ème} décharge (3^{ème} ligne), avec a) et sans noir de carbone b)

La faible intensité des spectres Ti 2p après cyclage et notamment après la lithiation, du fait de la présence d'une couche SEI de quelques nm d'épaisseur, peut affecter la précision d'une analyse quantitative de l'état d'oxydation du titane. Afin de s'assurer de la reproductibilité du calcul du degré d'oxydation du titane en surface et dans le *bulk* des électrodes (figure 5-25), le pic de photoémission Ti 2p caractéristique des ions Ti +III a été analysé à la surface d'électrodes de LTO lithiées qui ont été soit grattées (creusées) au scalpel soit réduites en poudre. L'erreur constatée est de seulement 1-2% environ, ce qui valide les premiers résultats obtenus.

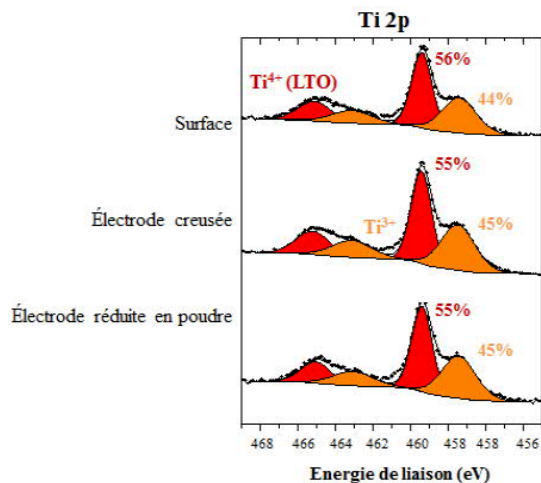


Figure 5-25 : Pics de cœur XPS Ti 2p d'électrodes de LTO lithiées à 40°C à C/2 D/2 en cellules complètes LTO//NMC, avec noir de carbone en surface b)

L'histogramme, présenté figure 5-26, résume la différence de recouvrement des électrodes de LTO composées de noir de carbone et exempt d'additif carboné après le centième cycle.

La formation d'une SEI plus épaisse, plus riche en espèces carbonées (provenant de la dégradation des solvants) et plus riche en LiF (provenant de la dégradation de l'électrolyte) est obtenue en présence de noir de carbone, ce qui accélère la perte de capacité au cours du cyclage de l'électrode et notamment

lors des premiers cycles (fig. 5-24). En conséquence, cette SEI réduit davantage la diffusion des ions Li^+ entre l'électrolyte et l'électrode et explique ainsi l'augmentation de la polarisation du système observée après cyclage. Environ 42% de matériau actif est encore détectable par XPS après cyclage avec l'électrode carbonée contre 50% après cyclage de l'électrode sans noir de carbone, confirmant la différence d'épaisseur de SEI entre les types d'électrodes. Seuls les fluoro-phosphates sont présents en quantité supérieure dans le cas de l'électrode formulée sans noir de carbone car ces dernières espèces sont déposées préférentiellement à la surface du matériau actif de LTO et non à celle du noir de carbone.

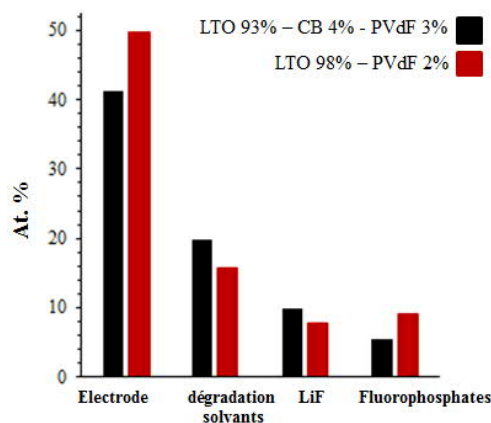


Figure 5-26 : Analyse quantitative sous forme d'histogramme via l'addition des différents pourcentages atomiques (at.%) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface des électrodes LTO composées de noir de carbone (noir) et sans (rouge) cyclées en piles complètes face au NMC en fin de centième décharge, avec un électrolyte EC:EMC LiPF_6 (1M)

Nota bene : Afin de rendre comparable les électrodes de compositions différentes, la contribution des impuretés de surface des électrodes avant cyclage, telle que la composante caractéristique des C-C/H, est soustraite à la quantité d'espèces carbonées détectées après cyclage.

5.2.1.3 Conclusions

In fine, l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sans ajout de noir de carbone a montré d'excellentes performances électrochimiques sans aucun autre recours pour améliorer la conductivité électrique du matériau. Ce résultat pourrait être d'un grand intérêt industriel.

D'après Song *et al.* [39], la réduction partielle de Ti^{4+} dès le début de la première charge du système permettant la formation de la phase semi-métallique de $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est à l'origine de ce comportement exceptionnel. La formation d'une SEI moins épaisse et moins résistive peut également expliquer en partie ce bon résultat. Cette étude est en accord avec les travaux antérieurs de Gieu *et al.* [40] qui ont montré que l'additif carboné était responsable d'un dépôt plus important de LiF notamment lorsque la surface spécifique du noir de carbone était grande. De même Nordh *et al.* [41] ont mis en évidence un recouvrement plus important du noir de carbone que du matériau actif LTO.

Dans la suite de cette étude, il est proposé, d'évaluer la réactivité du LTO seul vis-à-vis de l'électrolyte sans qu'aucun potentiel ne soit imposé ni qu'aucune contre électrode ne puisse interagir avec la SEI formée à la surface du LTO.

5.2.2 Réactivité du LTO : Lithiation chimique du matériau actif

Malgré l'absence de noir de carbone et d'additifs réactifs composant l'électrode et un potentiel d'insertion/désinsertion du lithium de 1,55 V qui le place dans la fenêtre de stabilité de l'électrolyte, le matériau actif de LTO présente une surface catalytique vivement réactive vis-à-vis de l'électrolyte en raison de la présence de Titane. Ce matériau est plus sensible à la présence d'eau ou d'autres impuretés contenues dans le noir de carbone et/ou dans l'électrolyte dont il favorise la réduction en libérant des gaz [33, 42]. Au cours de ces travaux de thèse, nous avons pu mettre en évidence que c'est lors de la première lithiation que l'essentielle de la SEI est formée à la surface du LTO, et ceci quels que soient la contre-électrode employée, les conditions utilisées de cyclage et de stockage de l'accumulateur, et l'électrolyte intégré au système.

Afin de démontrer la réactivité chimique du Ti^{3+} (indépendamment du potentiel) supposée du fait de l'observation d'une SEI plus épaisse sur le LTO à l'état chargé, une lithiation chimique du LTO a été réalisée et ses effets sur l'interface LTO/ électrolyte ont été étudiés par XPS.

5.2.2.1 Mode opératoire de la lithiation chimique du LTO

Pour la lithiation chimique du LTO, 45 mg de poudres de matériau actif sont mélangés pendant deux heures avec un agitateur magnétique dans un bécher contenant 5,0 mL d'hexane dans lesquelles 186 μ L de solution de n-butyl-Lithium à 1,6 M ont été préalablement intégrés [43]. Le n-butyl-lithium étant très réactif et très réducteur, la préparation de la solution (Sigma-Aldrich) et la lithiation chimique sont effectuées en boîte à gants dans laquelle les taux de H_2O/O_2 sont très faibles (< 2 ppm). Le séchage de la poudre est réalisé en trois temps, via la séparation du solide et du solvant (surnageant d'hexane) à l'aide d'une centrifugeuse, puis via l'élimination des traces de n-butyl-lithium par un second lavage à la DMC, et enfin via l'évaporation des résidus d'hexane et de DMC sous vide dans un Büchi.

Un changement de couleur net et immédiat, dès le contact entre la poudre de LTO et la solution de n-butyl-lithium, est observé : la poudre de LTO brute initialement blanche vire au noir bleuté. Cette électro-chromation a déjà été identifiée dans la littérature comme un indicateur du changement de structure électronique du LTO et comme étant la signature de la réduction partielle du Titane [39].

Afin de mesurer la quantité de matériau actif lithié chimiquement, nous avons délithié électrochimiquement la poudre lithiée face à une électrode de Lithium en Sawgelock. Du fait d'une forte polarisation à de la cellule, à cause d'un mauvais contact entre les grains, et probablement du fait d'une lithiation chimique partielle, seuls 30% de la capacité spécifique théorique a pu être récupérée. La

réactivité de surface (vis-à-vis de l'électrolyte) du LTO effectivement lithié chimiquement a néanmoins pu être évaluée par la suite.

5.2.2.2 Analyse du dépôt de surface formé après trempage dans l'électrolyte

Après lithiation chimique du LTO, la poudre est trempée une nuit (15 h) dans l'électrolyte puis nettoyée dans la DMC avant d'être finalement analysée par XPS. La Figure 5-27 présente les pics de cœur XPS Ti 2p, Ti 3s, Li 1s, Ti 3p, O 1s et C 1s obtenus par XPS après analyse des poudres de LTO brute trempées dans l'hexane (témoin), trempée dans l'électrolyte et des poudres de LTO lithiées chimiquement après lavage dans le DMC, et trempée dans l'électrolyte.

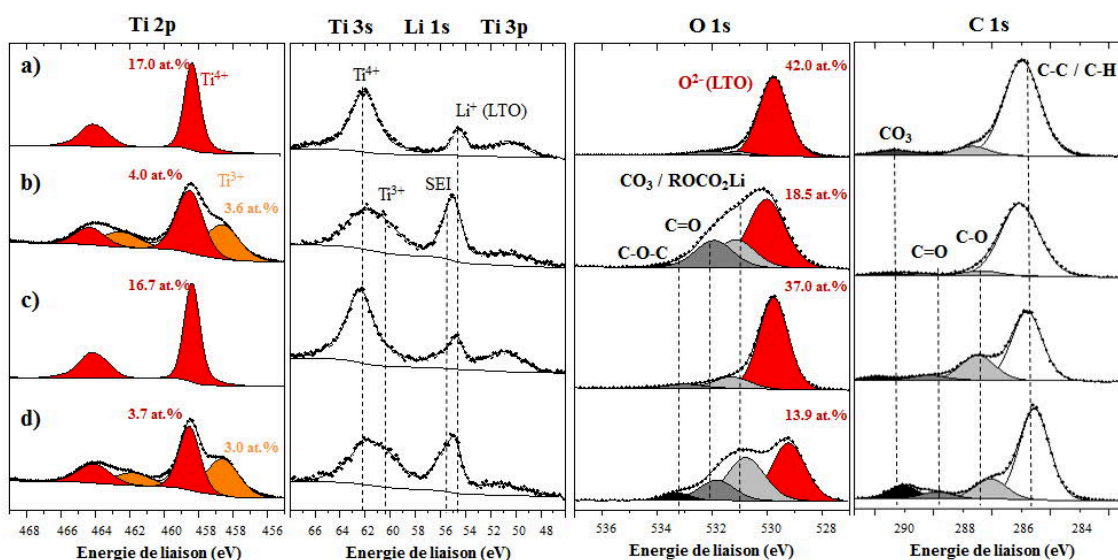


Figure 5-27 : Pics de cœur Ti 2p, Ti 3s, Li 1s, Ti 3p, O 1s et C 1s de l'électrode LTO de référence brute trempée dans l'hexane (1^{ère} ligne, a), lithiée chimiquement (2^{ème} ligne, b), brute trempée dans l'électrolyte (3^{ème} ligne, c) et lithiée chimiquement puis trempée dans l'électrolyte (4^{ème} ligne, d)

Après avoir été trempée dans l'électrolyte, tous les spectres obtenus à la surface de la poudre de LTO non lithiée sont semblables à ceux de l'électrode de départ, seuls un léger dépôt d'espèces carbonées est observable. Après la lithiation chimique du LTO, la composante attribuée aux ions Ti³⁺ apparaît et celle attribuée aux Li⁺ du LTO augmente. La réduction d'une partie des ions Ti⁴⁺ en Ti³⁺ confirme l'insertion des ions Li⁺ au sein du LTO. Le rapport d'intensité Ti⁴⁺ / (Ti⁴⁺ + Ti³⁺) égal à 0,48 est proche de celui de la valeur théorique (0,60) mais plus faible après lithiation totale. Avant même d'être trempé, le LTO lithié est déjà plus recouvert que l'électrode de départ par des espèces carbonées (carbonates d'alkyle/de lithium) probablement issues de la dégradation du DMC à la surface du LTO lithié. Après avoir été trempé dans l'électrolyte, le LTO lithié est encore davantage recouvert : les quantités détectées de titane et d'oxygène caractéristiques des particules de LTO continuent de diminuer tandis que celles de carbonates déposés augmentent également davantage. Le déficit en ions Ti³⁺ à la surface des poudres peut s'expliquer par une lithiation chimique partielle du matériau actif ou par

l'importante réactivité de ces derniers vis-à-vis de l'électrolyte et donc de leur réoxydation en surface [44].

Nota bene : La formulation d'électrode de LTO à base de poudre de matériau actif lithié chimiquement n'est pas présentée ici car le procédé de préparation de l'électrode n'est pas facilement réalisable en atmosphère contrôlée.

5.2.2.3 Conclusions

Ce paragraphe a permis de mettre en évidence l'importante réactivité chimique du LTO à l'état lithié et donc du titane à l'état d'oxydation +III comme suggéré dans la littérature [33, 45, 46], qui accélère la formation d'une SEI à la surface des électrodes de LTO, dans une fenêtre de potentiel de stabilité théorique des solvants de carbonates d'alkyle. La migration des espèces d'une électrode à l'autre n'est donc pas la seule cause de recouvrement de l'électrode de LTO.

5.2.3 Conclusions

A ce stade, la réactivité chimique décrite dans cette partie permet de rationaliser le comportement observé du LTO au contact d'un électrolyte constitué de sel de LiPF_6 dissout dans un mélange de carbonates (EC/EMC). En effet, bien que le noir de carbone accentue la dégradation de l'électrolyte (et notamment du sel LiPF_6) à la surface des électrodes de LTO, le matériau actif lithié s'avère être réactif vis-à-vis des carbonates constituant la solution électrolytique, ce qui permet d'expliquer partiellement la formation d'une SEI à la surface du LTO et ceci préférentiellement au cours de sa lithiation.

5.3 Conclusions

L'étude des interfaces électrode/électrolyte a nécessité, dans ce dernier chapitre, un travail approfondi à la fois vis-à-vis de la nature de l'électrolyte et de l'électrode de LTO. Nous avons pu mettre en évidence que, malgré la stabilité de l'électrolyte (à la réduction et à l'oxydation) sur une large fenêtre de potentiel (allant de 0,0 V jusqu'à 5,5 V vs Li^+/Li^0), les solvants couramment utilisés (PC, EC, EMC) sont réduits et oxydés à des potentiels bien supérieures et inférieures, respectivement. Nous avons montré que l'origine de ces différences peut être multiple : influence du sel de lithium, effet catalytique de ce dernier et/ou de la surface du matériau actif et notamment du LTO, traces d'eau, etc.

Des cellules LTO/LMO ont été cyclées avec des électrolytes composées de deux sels de lithium différents : le LiPF_6 et le LiBF_4 . Des performances légèrement meilleures ont été obtenues avec ce dernier du fait d'une plus grande stabilité de LiBF_4 et de la formation d'une SEI plus stable et moins compacte à la surface du LTO. Le caractère hydrophile fort du LiPF_6 par rapport au LiBF_4 entraîne une dissolution plus importante du matériau actif de LMO et un dépôt de manganèse, plus conséquent à la surface des électrodes de LTO, néfaste pour la stabilité de l'interface. Pour le cyclage du système

LTO//NMC avec différents sels LiPF_6 , LiBF_4 et LiClO_4 , c'est l'électrolyte constitué de LiPF_6 qui présente les meilleures performances. Le LiClO_4 est un très fort oxydant qui entraîne une dégradation très importante des solvants de l'électrolyte et du collecteur de courant en aluminium. Le LiBF_4 , dont le principal effet bénéfique, à savoir la réduction de la dissolution du LMO, n'est pas nécessaire pour le NMC, plus stable que le LMO, ne permet pas non plus d'améliorer les performances des cellules LTO//NMC.

De même, lorsque le cyclage est effectué avec différents solvants EC/EMC, EMC, des performances variables sont obtenus en fonction du système cyclé : LTO//LMO et/ou LTO//NMC. Le LTO//LMO perd davantage de capacité au cours du cyclage avec le mono-solvant qu'avec le solvant binaire EC/EMC tandis que l'utilisation possible d'électrolytes exempts d'EC est bénéfique au fonctionnement du système LTO//NMC qui présente un gain de capacité de 7 mAh/g. La quantité d'espèces issues de la dégradation des solvants à la surface des électrodes de LTO est plus faible lorsque l'électrolyte ne contient pas d'électrolyte cyclique, moins stable à bas potentiel (notamment lié à la quantité de carbonates d'alkyle et de lithium). La perte de capacité aux premiers cycles due à la consommation de Li^+ actif pour la formation de la SEI et la passivation de l'électrode de LTO n'apparaît donc pas nécessaire dans le cas du système LTO//NMC. En revanche, la passivation de l'électrode de LTO et la présence de carbonates d'alkyle s'avère indispensable dans le cas du cyclage de cellules LTO//LMO à cause du dépôt de manganèse à la surface des anodes. En l'absence de EC dans l'électrolyte, et donc de la réduction importante de solvant à la surface des électrodes de LTO, du manganèse métallique a été détecté et identifié comme un véritable poison pour le fonctionnement de l'accumulateur. Finalement, il n'existe pas d'électrolyte parfait, il s'agit de trouver un compromis entre conductivité ionique, épaisseur, densité et stabilité de la couche de passivation formée afin d'optimiser les performances. Les critères de durabilité et cyclabilité et le choix du type d'électrodes et d'électrolytes à employer et à combiner dépendent de l'application ciblée.

Par la suite, nous avons testé la formulation d'électrode de LTO sans noir de carbone et montré qu'elle présente d'excellentes performances en termes de cyclabilité sans aucune stratégie, telle que des modifications de surface ou un dopage ionique aliovalent. En effet, l'électrode sans noir de carbone conserve des capacités d'électrode élevées au cours du cyclage face au NMC, supérieures d'environ 9% à l'électrode constituée de noir de carbone. Il pourrait s'agir d'une solution simple mais efficace pour remédier en partie à la capacité limitée du LTO, inconvénient majeur en termes de densité énergétique. De fait, le noir de carbone, élément (électrochimiquement inactif) constitutif de l'électrode composite de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, peut catalyser les réactions de décomposition du solvant, menant à la formation de films plus épais à la surface de l'électrode au cours du cyclage de l'accumulateur. Cependant, nous avons tout de même constaté que l'électrode de LTO présente une SEI après cyclage sans ajout de noir de carbone, expliqué par la réactivité du matériau actif lithié via la lithiation chimique du LTO.

Bibliographie

- [1] Şeyma Karaal, Hilal Köse, AliOsman Aydin, Hatem Akbulut. The effect of LiBF₄ concentration on the discharge and stability of LiMn₂O₄ half-cell Li ion batteries. *Materials Science in Semiconductor Processing* 38 (2015) 397–403
- [2] D. Linden, *Handbook of Batteries Third Edition*, McGraw-Hill 2002
- [3] D. Guyomard, J.M. Tarascon, High voltage stable liquid electrolytes for Li_{1+x}Mn₂O₄/carbon rocking-chair lithium batteries, *Journal of Power Sources*, 54 (1995) 92-98
- [4] S.-W. Song, T.J. Richardson, G.V. Zhuang, T.M. Devine, J.W. Evans, Effect on aluminum corrosion of LiBF₄ addition into lithium imide electrolyte; a study using the EQCM, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 1483-1490
- [5] J.M. Tarascon, D. Guyomard, New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the Li_{1+x}Mn₂O₄/carbon Li-ion cells, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 293-305
- [6] R. Jasinski, S. Carroll, Thermal Stability of a Propylene Carbonate Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 218-219
- [7] Kerner, M., et al., Thermal stability and decomposition of lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) salts. *RSC Advances*, 2016. 6(28): p. 23327-23334
- [8] D. Aurbach, Y. Ein-Eli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, H. Yamin, The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries II. Graphite electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2882-2890
- [23] X. Zuo, C. Fan, J. Liu, X. Xiao, J. Wu, J. Nan, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2013) A1199-A1204
- [24] Kerner, M., et al., Thermal stability and decomposition of lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) salts. *RSC Advances*, 2016. 6(28): p. 23327-23334
- [25] H. Zhou, Z. Fang, and J. Li, LiPF₆ and lithium difluoro(oxalato)borate/ethylene carbonate + dimethyl carbonate + ethyl(methyl)carbonate electrolyte for Li₄Ti₅O₁₂ anode, *Journal of Power Sources*, vol. 230, pp. 148 – 154, 2013
- [26] Xingwen Yu and Arumugam Manthiram. Electrode–electrolyte interfaces in lithium-based batteries. *Energy Environ. Sci.* DOI: 10.1039/c7ee02555f
- [27] N. Andreu, D. Flahaut, R. Dedryvère, M. Minvielle, H. Martinez, D. Gonbeau. XPS Investigation of Surface Reactivity of Electrode Materials: Effect of the Transition Metal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 6629–6636
- [9] S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, Understanding Formation of Solid Electrolyte Interface Film on LiMn₂O₄ Electrode. *Electrochem. Soc. 2002 volume 149*, issue 12, A1521-A1526
- [10] L. D. Ellis, J. Xia, A. J. Louli, and J. R. Dahn. Effect of Substituting LiBF₄ for LiPF₆ in High Voltage Lithium-Ion Cells Containing Electrolyte Additives. *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (8) A1686-A1692 (2016)
- [11] D. J. Xiong, M. Bauer, L. D. Ellis, T. Hynes, 1 S. Hyatt, 2 D. S. Hall, J. R. Dahn. Some Physical Properties of Ethylene Carbonate-Free Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (2) A126-A131 (2018)
- [12] D.M. Seo et al., *J. Electrochem. Soc* 159 (2012) A553–A565.
- [13] Judith Alvarado, Marshall A. Schroeder, Minghao Zhang, Oleg Borodin, Eric Gobrogge, Marco Olguin, Michael S. Ding, Mallory Gobet, Steve Greenbaum, Ying Shirley Meng, Kang Xu. Carbonate-free, sulfone-based electrolyte for high-voltage Li-ion batteries. *Materials Today*, Volume 21, Number 4, May 2018
- [15] Bharathy S. Parimalam and Brett L. Lucht. Reduction Reactions of Electrolyte Salts for Lithium Ion Batteries: LiPF₆, LiBF₄, LiDFOB, LiBOB, and LiTFSI. *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (2) A251-A255 (2018)
- [16] C. L. Champion, W. Li, and B. L. Lucht, Thermal Decomposition of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 152, A2327 (2005).

- [17] S.S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 1379-1394.
- [18] Bharathy S. Parimalam, Alex D. MacIntosh, Rahul Kadam, and Brett L. Lucht. Decomposition Reactions of Anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) Components with LiPF₆. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 22733-22738.
- [19] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *Journal of Power Sources*, 147 (2005) 269-281.
- [20] N.-S. Choi, J.-T. Yeon, Y.-W. Lee, J.-G. Han, K.T. Lee, S.-S. Kim. Degradation of spinel lithium manganese oxides by low oxidation durability of LiPF₆-based electrolyte at 60 °C *Solid State Ionics*, 219 (2012) 41-48.
- [21] C. Zhan, J. Lu, J. Kropf A, T. Wu, A. N. Jansen, Y.-K. Sun, X. Qiu, K. Amine, Mn(II) Deposition on Anodes and its Effects on Capacity Fade in Spinel Lithium Manganate–Carbon Systems. *Nature Communications* 2013, 4, 2437.
- [22] Hosop Shin, Jonghyun Park, Ann Marie Sastry, Wei Lu. Degradation of the solid electrolyte interphase induced by the deposition of manganese ions. *Journal of Power Sources* 284 (2015) 416-427
- [28] M. S. Ding, K. Xu, S. S. Zhang, K. Amine, G. L. Henriksen, and T. R. Jow. Change of Conductivity with Salt Content, Solvent Composition, and Temperature for Electrolytes of LiPF₆ in Ethylene Carbonate-Ethyl Methyl Carbonate. *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (10) A1196-A1204 (2001)
- [29] S.S. Zhang, T.R. Jow, G.L. Henriksen, LiPF₆-EC-EMC electrolyte for Li-ion battery, *J.of power sources*, 107 18-23 (2002)
- [30] Yang, H., G.V. Zhuang, and P.N. Ross Jr, Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆. *Journal of Power Sources*, 2006. 161(1): p. 573-579
- [31] W. Xu, X. Chen, F. Ding, J. Xiao, D. Wang, A. Pan, J. Zheng, X.S. Li, A.B. Padmaperuma, J.-G. Zhang, Reinvestigation on the state-of-the-art nonaqueous carbonate electrolytes for 5 V Li-ion battery applications; *Journal of Power Sources*, 213 (2012) 304-316
- [32] K. Wu, J. Yang, Y. Liu, Y. Zhang, C. Wang, J. Xu, F. Ning, D. Wang, Investigation on gas generation of Li₄Ti₅O₁₂/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cells at elevated temperature; *Journal of Power Sources*, (2013)
- [33] F. Joho, P. Novak, SNIFTIRS investigation of the oxidative decomposition of organic-carbonate-based electrolytes for lithium-ion cells. *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 3589-3599
- [34] Tao Yuan, Zhuopeng Tan, Chunrong Ma, Junhe Yang, Zi-Feng Ma, and Shiyong Zheng. Challenges of Spinel Li₄Ti₅O₁₂ for Lithium-Ion Battery Industrial Applications. *Adv. Energy Mater.* 2017, 1601625
- [35] M. Montaru, Quantification des gaz générés lors du fonctionnement d'une batterie Li-ion, Thèse de Doctorat, Université de Tours, France (2018)
- [36] Lan Zhang, Suojing Zhang, Qian Zhou, Kent Snyder, Theodore Miller. Electrolytic solvent effects on the gassing behavior in LCO||LTO batteries. *Electrochimica Acta* 274 (2018) 170-176
- [37] X. Li, Y. Chen, C. C. Nguyen, M. Nie, and B. L. Lucht, Stability of Inactive Components of Cathode Laminates for Lithium Ion Batteries at High Potential. *J. Electrochem. Soc.*, 161, A576 (2014)
- [38] R. Younesi, A. S. Christiansen, R. Scipioni, D. -T. Ngo, S. B. Simonsen, K. Edström, J. Hjelm, P. Norby, Analysis of the Interphase on Carbon Black Formed in High Voltage Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 162, A1289 (2015)
- [39] C. Y. Ouyang, Z. Y. Zhong and M. S. Lei. Ab initio studies of structural and electronic properties of Li₄Ti₅O₁₂ spinel. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9, 1107
- [40] Min-Sang Song, Anass Benayad, Young-Min Choi and Kyu-Sung Park. Does Li₄Ti₅O₁₂ need carbon in lithium ion batteries? Carbon-free electrode with exceptionally high electrode capacity. *Chem. Commun.*, 2012, 48, 516–518
- [41] J.- B. Gieu, PhD thesis, Etude des interfaces électrode/électrolyte dans les batteries lithium-ion : cas de l'électrode négative à base de Li₄Ti₅O₁₂. Université de Pau et des Pays de l'Adour 2016.
- [42] Nordh, T.; Younesi, R.; Brandell, D.; Edström, K. Depth profiling the solid electrolyte interphase on lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂) using synchrotron-based photoelectron spectroscopy. *Journal of Power Sources* 294 (2015) 173-179.

- [43] Yan-Bing He, Baohua Li, Ming Liu, Chen Zhang, Wei Lv, Cheng Yang, Jia Li, Hongda Du, Biao Zhang, Quan-Hong Yang, Jang-Kyo Kim, and Feiyu Kang. Gassing in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based batteries and its remedy. *Scientific Reports*, 2, 2012
- [44] Walter Schmidt, Martin Wilkening. Diffusion-induced ^7Li NMR spin-lattice relaxation of fully lithiated, mixed-conducting $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics* 287 (2016) 77–82
- [44] X. Lu, L. Gu, Y.-S. Hu, H.-C. Chiu, H. Li, G. P. Demopoulos, L. Chen, New Insight into the Atomic-Scale Bulk and Surface Structure Evolution of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 1581–1586.
- [45] X. Lu, L. Gu, Y.-S. Hu, H.-C. Chiu, H. Li, G. P. Demopoulos, L. Chen, New Insight into the Atomic-Scale Bulk and Surface Structure Evolution of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 1581–1586
- [46] Daniela Leanza, Carlos A. F. Vaz, Izabela Czekaj, Petr Novak, Mario El Kazzi. Solving the puzzle of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ surface reactivity in aprotic electrolytes in Li-ion batteries by nanoscale XPEEM spectromicroscopy. *Journal of Materials Chemistry A.*, 2018.

Conclusions et perspectives

Le développement de l'accumulateur Li-ion et les solutions technologiques apportées pour son amélioration en matière de rechargeabilité, de cyclabilité et de sécurité permettront dans le futur de généraliser son utilisation dans les véhicules électriques et de pérenniser l'approvisionnement énergétique de ces derniers. L'intégration de titanate de lithium ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), comme électrode négative alternative au graphite (électrode le plus couramment utilisé dans les systèmes commerciaux) dans les batteries Li-ion peut répondre à ces exigences à condition d'une association adéquate de cathode et d'électrolyte. Néanmoins, des réactions parasites survenant à l'interface électrode LTO/électrolyte, au cours du cyclage de l'accumulateur, sont responsables d'une production de gaz importante et de la formation d'une couche interfaciale (appelée SEI), dont l'impact sur le fonctionnement de l'accumulateur représente un frein à son utilisation. Les résultats présentés dans ce manuscrit sont ainsi issus de l'étude physico-chimique des interfaces électrodes/électrolyte dans les accumulateurs lithium-ion constitués d'une anode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de leurs vieillissements et de leurs interactions. Les électrodes positives utilisées au cours de ces travaux, composées d'oxydes tels que le LFP, le NMC et le LMO, sont ceux habituellement intégrés dans les systèmes commerciaux.

La SEI formée, au cours du cyclage, sur les électrodes composées de matériaux actifs d'oxyde de métaux de transition tel que le LTO, est d'épaisseur variable : de l'ordre de quelques nanomètres. De fait, les travaux réalisés au cours de cette thèse ont mis à contribution la sensibilité d'extrême surface de trois techniques appropriées pour l'étude des interfaces électrode/électrolyte : la Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS), la microscopie Auger à balayage (SAM) et la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS). Les analyses XPS, systématiques, ont été mises à profit pour la détermination des environnements chimiques des éléments présents en surface des électrodes cyclées, ce qui a permis de mettre en évidence la formation d'une SEI, de déterminer sa composition chimique et de montrer les variations d'épaisseur de cette dernière. De plus l'analyse XPS a également rendu possible le suivi des phénomènes d'oxydoréduction au sein des matériaux actifs (de LTO et de LMO notamment) au cours des différents cyclages. D'autre part, grâce à une résolution latérale de l'ordre du nanomètre, la répartition des espèces de la SEI détectées à la surface des électrodes a été observée via la réalisation de cartographies élémentaires obtenues par SAM. Enfin des profils de concentration en profondeur ont été obtenus par décapage et analyses moléculaires ToF-SIMS. La méthodologie et les détails expérimentaux décrivant ces trois techniques ont été décrites dans le chapitre 2 de ce manuscrit. L'ensemble des informations fournies par l'analyse de surface des électrodes négatives de LTO et des électrodes positives a été mis en relation avec les performances électrochimiques des différentes cellules cyclées au cours de ce travail de thèse. Les résultats ont été complétés, de façon ponctuelle, par des mesures d'impédance électrochimique.

Au cours de ces trois années de thèse, différents paramètres susceptibles d'avoir une influence sur les performances électrochimiques de l'accumulateur et sur les propriétés de la SEI (épaisseur, composition chimique, dissolution) formée à l'interface électrodes LTO/électrolyte ont donc été étudiés. En particulier, la nature de l'électrode positive a été modifiée (chapitre 3), la température de cyclage et les tensions de coupure à haut et bas potentiels ont été variées (chapitre 4) ainsi que la composition de l'électrolyte (d'une part le sel de lithium et d'autre part le solvant) et la composition de l'électrode de LTO elle-même (chapitre 5).

Tout d'abord, il a été montré, dans le chapitre 3, qu'une couche interfaciale est formée à la surface de toutes les électrodes dès la 1^{ère} charge de l'accumulateur à 60°C. Les espèces composant la SEI sont les mêmes quelle que soit la nature de l'électrode : oxalates, oxydes de polyéthylène, carbonates de lithium et d'alkyle (issues de la dégradation des solvants), fluoro-phosphates et LiF (provenant de la décomposition du sel de lithium LiPF₆). Lors des délithiations de l'électrode de LTO (et en particulier lors de la première), une partie des espèces déposées est dissoute/réoxydée. Sur les cathodes, ce phénomène de dissolution partielle est beaucoup moins marqué.

Le cyclage prolongé à 40°C (100 cycles) ne favorise pas la formation d'une couche interfaciale nettement plus épaisse qu'après le 1^{er} cycle mais plus stable et plus compacte, responsable d'une augmentation globale de l'impédance des différents systèmes. Plus le film formé à la surface du LTO est épais, plus les pertes de capacité observées en cyclage sont importantes. En effet, les espèces issues de la dégradation de l'électrolyte (et notamment les espèces fluorées) sont déposées en plus grande quantité sur les électrodes de LTO associées à l'électrode de LMO dont le potentiel d'insertion/désinsertion des ions Li⁺ est plus élevé (que celui du LFP et du NMC). Les cellules LTO//LMO affichent ainsi les plus faibles performances (en termes de capacité et d'impédance). De plus, dans le cas de ces dernières, du manganèse +II (MnO et/ou MnF₂) est détecté (avec les trois techniques) en quantité significative à la surface du LTO qui entraîne une aggravation de la dégradation de l'électrolyte, le dépôt d'une SEI plus épaisse. Ce résultat est la preuve d'une migration d'espèces de la cathode à l'anode. La haute sensibilité du ToF-SIMS a aussi permis de détecter du manganèse et du nickel en très petite quantité à la surface d'électrodes de LTO cyclées face au NMC. Aussi, du titane est détecté (uniquement par ToF-SIMS) sur le LMO en piles complètes, ce qui permet d'appuyer l'hypothèse de l'existence d'un « *cross talking* » (conversation croisée) entre les électrodes.

De plus, en compartimentant les électrodes via les réalisations successives de cellules bi-boutons puis de cellules symétriques, nous avons confirmé l'existence de telles interactions. De nouveau, nous avons mis en évidence l'extrême importance du premier cycle de formation à 60°C et l'influence de la cathode au cours de celui-ci, sur l'épaisseur de la SEI, notamment plus riche en espèces phosphatées (issues d'autres phénomènes que la seule réduction de l'électrolyte à l'électrode de LTO) et par voie de conséquence sur les performances en cyclage.

Des analyses complémentaires par SAM et ToF-SIMS ont parallèlement été menées afin de déterminer la distribution spatiale des espèces de la SEI à la surface des électrodes. Les cartographies SAM ont révélé que les fluoro-phosphates sont préférentiellement déposés sur les particules de matériaux actifs (LTO, NMC, LMO) de type oxydes métalliques tandis que les espèces composées de manganèse (MnF_2 , MnO) semblent se déposer de façon plus homogène sur toute la surface du LTO cyclé face au LMO. Des images 3D ont également été réalisées à partir de profils de concentration obtenus par ToF-SIMS, qui ont permis de confirmer les résultats XPS et de visualiser la répartition spatiale en profondeur des espèces de la SEI à la surface des électrodes de LTO. Nous avons montré que le dépôt d'espèces organiques est situé en extrême surface de la SEI tandis que les espèces inorganiques tel que le LiF, une des premières espèces formées (dès la 1^{ère} charge de l'accumulateur), et le manganèse diffusent et migrent à travers l'électrolyte d'une électrode à l'autre et pénètrent dans la profondeur de la SEI.

Dans le chapitre 4, des essais réalisés à différentes températures (notamment avec le système LTO//LMO) ont confirmé que les phénomènes de dégradation de l'électrolyte et notamment du sel de l'électrolyte et de l'électrode de LMO sont accélérés par l'augmentation de cette dernière. En effet, la température accentue le phénomène de décomposition chimique du LiPF_6 en LiF et PF_5 ; cet acide de Lewis fort, va alors catalyser la dégradation des solvants (et préférentiellement les carbonates cycliques). De plus, au-delà de 40°C , la structure spinelle de LMO subit une dissolution et libère des ions Mn^{2+} qui migrent à travers l'électrolyte (au cours du cyclage) et se déposent à la surface des électrodes de LTO engendrant une dégradation supplémentaire de l'électrolyte. À 60°C , du fait de la formation d'une SEI peu passivante, du manganèse métallique est détecté par XPS à la surface des électrodes de LTO, qui peut alors agir comme un poison pour la stabilisation de cette dernière. Ces différents phénomènes sont responsables de la perte de capacité importante des cellules cyclées à haute température.

Par la suite, l'hypothèse d'une dégradation du sel de lithium à la cathode a été confirmée par une étude sur des cellules LTO//NMC durant laquelle nous avons fait varier le potentiel de fonctionnement de l'électrode de NMC en cyclage. Nous avons montré que ce sont les produits d'oxydation des solvants (PEO, alkyl-carbonates, oxalates) formés en plus grande quantité à haut potentiel qui entraînent indirectement la décomposition du sel de lithium de LiPF_6 via la consommation de PF_5 et la formation d'organo-fluoro-phosphates révélée par ToF-SIMS. Après stockage prolongé à 3.0V et/ou cyclage du NMC à une tension de coupure très élevée à la limite de la surcharge ($4.6\text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$), du manganèse commence à se déposer en quantité non négligeable (détectable par XPS) et du nickel (détecté par ToF-SIMS) à la surface du LTO à l'instar d'un cyclage avec LMO. Une nouvelle fois ces observations s'accompagnent d'une augmentation de l'épaisseur de la SEI et d'une dégradation de performances du système étudié (pertes de capacité et augmentation d'impédance).

D'autre part, des surcharges (sur-lithiations à 0,0 V) répétées de l'électrode de LTO ont permis de mettre en évidence la robustesse de ce dernier et la sécurité des batteries le contenant. En effet, une étude

en demi-pile a montré que les phénomènes d'insertion et désinsertion des ions Li^+ dans les électrodes LTO apparaissent réversibles, quelle que soit le potentiel de lithiation choisi. Ainsi, les performances en cyclage ne sont pas ou peu modifiées suite à la sur-lithiation du LTO à très bas potentiel 0,0 V. De plus, la SEI formée à 0.0V, plus épaisse, ne semble pas affecter à bas régime (C/15), la cyclabilité du matériau et le transfert des ions Li^+ à travers elle.

Enfin, une étude plus détaillée de la chimie des électrolytes a été menée, dans le chapitre 5, afin d'évaluer l'effet d'autres sels de lithium sur les interfaces et le rôle des carbonates d'alkyle cycliques sur la formation d'une SEI protectrice et la réactivité de LTO vis-à-vis de ces derniers. Notamment, le sel LiPF_6 a été substitué par LiBF_4 théoriquement plus stable à haut potentiel, pour le cyclage de cellules LTO//LMO dans lesquelles la dégradation de LiPF_6 est la plus sévère (en conditions de cyclage classiques). Ainsi, de meilleures performances en cyclage sont obtenues avec le LiBF_4 du fait d'une formation d'une SEI à la surface du LTO moins épaisse et plus stable que celle obtenue avec LiPF_6 . Comme discuté plus haut, la décomposition plus importante du sel phosphoré en LiF et PF_5 (fort acide de Lewis) par rapport au LiBF_4 (qui se dismute en LiF et BF_3), explique l'instabilité de la SEI formée et la quantité supérieure de carbonates générés. De plus, le caractère hydrophile plus fort du LiPF_6 par rapport au LiBF_4 peut entraîner une aggravation du phénomène de dissolution du matériau actif de LMO et le dépôt de manganèse, plus conséquent à la surface des électrodes de LTO, néfaste pour la stabilité de l'interface. Notez également que la présence de LiF dans la composition de la SEI s'avère être indispensable à la bonne conductivité ionique de cette dernière.

En supprimant le carbonate cyclique EC du mélange de solvant, la quantité d'espèces issues de la dégradation des solvants à la surface des électrodes de LTO est plus faible (et varie peu à la positive). En conséquence, la SEI est moins protectrice ce qui permet d'éviter la consommation inutile de lithium pour sa formation dans le cas du système LTO//NMC qui affiche une meilleure rétention de capacité qu'avec EC mais qui entraîne une perte de capacité plus importante dans le cas du système LTO//LMO. De fait, la passivation de l'électrode de LTO via la formation de carbonates d'alkyle provenant de la réduction du EC, s'avère indispensable dans le cas d'un dépôt de manganèse à la surface des anodes car il prévient la réduction des ions Mn^{2+} en manganèse métallique, véritable catalyseur de la dégradation de l'électrolyte. Finalement, il n'existe pas d'électrolyte parfait, il s'agit de trouver un compromis en fonction des électrodes choisies et de l'application visée (densités de puissance et d'énergie, tenue en température).

Dans la continuité de l'étude de l'influence des différents constituants de l'accumulateur sur ses performances et le comportement des interfaces, des électrodes de LTO exempt de noir de carbone ont été formulées. Des capacités élevées sont obtenues au cours du cyclage face au NMC, supérieures à l'électrode constituée de noir de carbone qui est responsable d'une dégradation supplémentaire de l'électrolyte. Néanmoins, l'électrode de LTO sans noir de carbone est tout de même recouverte d'une SEI après cyclage du fait d'une réactivité intrinsèque du matériau actif de LTO avec l'électrolyte que

nous avons mis en évidence via la lithiation chimique du LTO et son recouvrement après simple trempe dans la solution électrolytique.

Finalement, malgré une réactivité inattendue de l'électrode de LTO soumise à la réduction de l'électrolyte, une part importante de son recouvrement provient de la dégradation de l'électrolyte à l'électrode positive dont les produits de décomposition (PEO, oxalates, organo-fluoro-phosphates, LiF et espèces de métaux de transition...) peuvent migrer à l'anode, conduisant à la formation d'une SEI plus épaisse. La présence d'espèces de métaux de transitions (et davantage à l'état d'oxydation 0) réduit le caractère passivant de la SEI et ne permet pas d'éviter la dégradation continue de l'électrolyte au cours du cyclage. La conséquence directe de la croissance de la SEI est une diminution de la capacité par consommation du lithium cyclable et une augmentation de l'impédance du système. Le rôle protecteur de la SEI dépend néanmoins de la réduction des carbonates cycliques (EC) à la surface du LTO. Alors que la formation d'une SEI relativement épaisse, stable et passivante à la surface de l'électrode de LTO cyclée face au NMC n'est pas nécessaire (puisqu'elle induit une perte de capacité), elle est primordiale dans le cas des cellules LTO//LMO afin d'éviter le dépôt de manganèse métallique. Pour ce même système, il est préconisé de travailler avec un électrolyte constitué d'un sel de LiBF_4 .

Pour conclure, aux vues des défaillances qu'endurent les électrodes positives de LMO et de NMC et de l'électrolyte (à la cathode) au cours du cyclage de l'accumulateur (à haute température et/ou haut potentiel) et compte tenue de la robustesse de la structure spinelle du LTO, les cellules complètes constituées d'une électrode de LTO doivent être équilibrées de sorte que la capacité du système soit limitée par la capacité de l'électrode de LTO. Ainsi, la santé (c'est à dire la structure) de l'électrode positive peut être davantage préservée et notamment lors du cyclage des cellules en conditions abusives (surcharges et températures supérieures à 60°C).

Ces travaux de thèse sur l'étude du vieillissement des interfaces électrode/électrolyte laisse le champ ouvert à plusieurs perspectives :

- Malgré la réactivité du LTO vis-à-vis des électrolytes organiques le plus souvent utilisés et la réduction des carbonates cycliques à sa surface, c'est l'altération des interfaces et la dégradation importante des dits électrolytes à haut potentiel aux électrodes positives qui impactent le plus les performances électrochimiques de l'accumulateur. Ainsi, un travail approfondi sur le développement de nouvelles méthodes de protection des cathodes pourrait être mené par la suite afin de répondre aux défis et aux exigences de performances accrues des futures applications de la batterie. Un travail sur de nouveaux électrolytes potentiellement plus stables à haut potentiel (via l'ajout d'additifs spécifiques), le choix d'autres sels de lithium que LiPF_6 , l'utilisation de liquides ioniques et/ou le revêtement (coating) des particules de matériaux actifs sont autant de solutions à envisager.

- L'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sans ajout de noir de carbone (ni aucun autre dopage) présente d'excellentes performances électrochimiques, à la fois en termes de débit et de cyclabilité à long terme, et offre une capacité (ramenée à la masse de matière active) supérieure de 9% à celle de l'électrode composée de carbone. L'intégration de cette dernière au sein de prototypes plus gros que des piles boutons tels que des Pouch-Cells, des 18650 ou d'autres systèmes commerciaux pourrait faire l'objet d'une étude plus avancée afin de juger de la viabilité de leur mise en œuvre à une échelle industrielle.
- Un travail sur des éléments de taille plus importante pourrait également permettre d'étudier en détails la relation entre les caractéristiques de la SEI, les performances électrochimiques de l'accumulateur et les dégagements gazeux auxquels sont sujets les accumulateurs utilisant le matériau LTO lors d'un fonctionnement à haute température. En effet, les problèmes soulevés par ce dernier aspect très lié aux interfaces (c.à.d la génération de gaz), en termes notamment de sécurité, ne sont pas résolus. Les différentes solutions proposées dans la littérature, tels que l'enrobage les particules de LTO par divers "coatings", ou une modification majeure des électrolytes pourraient ainsi faire l'objet d'autres études aussi systématiques afin de mesurer leur efficacité et déterminer leur rôle exact sur le comportement des interfaces électrode/électrolyte.
- Le LTO étant un matériau robuste ne présentant pas (ou très peu) de variation volumique au cours du cyclage et possédant des conductivités ionique et électronique importantes, son intégration dans des accumulateurs Li-ion *tout-solide* pourrait s'avérer extrêmement intéressante. En effet, l'élaboration d'une nouvelle technologie Li-ion exempt d'électrolyte liquide pourra dans le futur résoudre la majorité des problèmes liés à la sécurité des dispositifs employés.
- Enfin, la complémentarité de trois techniques d'analyse de surface principalement employées au cours de ces travaux : XPS, SAM et ToF-SIMS pour la caractérisation des interfaces électrode/électrolyte a été souvent exploitée dans ce travail mais mériterait d'être encore d'avantage approfondie. L'analyse spectrale en AES devrait faire l'objet d'une étude plus complète par exemple. Aussi, l'exploitation de différents modes d'analyse en profondeur via l'emploi d'autres procédés de décapage (cluster d'argon par exemple) et l'utilisation de méthodes de coupes ioniques transversales ("Focus Ion Beam" ou "Cross Polisher") devrait contribuer à une meilleure description de la SEI et permettre la caractérisation d'interfaces enfouies comme dans le cas des systèmes *tout-solide*. Par exemple, dans le cadre d'un projet sur 5 ans avec la SAFT (RAISE 2024), l'appareillage de la plateforme et les compétences de l'IRPEM seront mis à contribution pour l'étude d'accumulateur *tout-solide*.

Valorisation de la Recherche

Les travaux effectués au cours de ces trois années de thèse ont fait l'objet de la rédaction d'articles scientifiques et ont donné lieu à plusieurs communications orales lors de congrès (inter)nationaux :

Publications :

[1] Nicolas Gauthier, Cécile Courrèges, Julien Demeaux, Cécile Tessier, Hervé Martinez. Influence of the cathode potential on electrode interactions within a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ Li-ion battery. Soumise dans *Journal of Electrochemical Society*.

[2] Nicolas Gauthier, Cécile Courrèges, Julien Demeaux, Cécile Tessier, Hervé Martinez. Impact of the temperature on electrode/electrolyte interfaces within $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs LiMn_2O_4 cells. Soumise dans *Journal of Power Sources*.

[3] Nicolas Gauthier, Cécile Courrèges, Lionel Goubault, Julien Demeaux, Cécile Tessier, Hervé Martinez. Probing the in-depth distribution of molecular and elemental species within the SEI of Li-ion batteries: a complementary ToF-SIMS and XPS study. Soumise dans *Applied Surface Science*.

[4] Nicolas Gauthier, Cécile Courrèges, Lionel Goubault, Julien Demeaux, Cécile Tessier, Hervé Martinez. Influence of the Positive Electrode on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) Electrode/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (13) A2925-A2934 (2018).

Communications :

[1] Nicolas Gauthier, Cécile Courrèges, Lionel Goubault, Julien Demeaux, Cécile Tessier, Hervé Martinez. Chemical characterization of electrode/electrolyte interfacial phenomena in Li-ion batteries by ToF-SIMS. SIMS International, Kyoto, Japan Septembre 2019. Présentation orale.

[2] Nicolas Gauthier, Cécile Courrèges, Julien Demeaux, Cécile Tessier, Hervé Martinez. Investigation of the interactions between electrodes in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based batteries with complementary surface analysis techniques (XPS, SAM, ToF-SIMS). MRS, Phoenix Avril 2019. Présentation orale.

[3] Nicolas Gauthier, Cécile Courrèges, Lionel Goubault, Julien Demeaux, Cécile Tessier, Hervé Martinez. Etude de l'influence de la contre-électrode sur l'interface électrode/électrolyte du matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dans les batteries Li-ion par XPS, SAM et ToF-SIMS. ELSPEC, Biarritz Juin 2018. Présentation orale.

[4] Nicolas Gauthier, Cécile Courrèges, Lionel Goubault, Julien Demeaux, Cécile Tessier, Hervé Martinez. ToF-SIMS for the chemical characterization of electrode/electrolyte interfacial phenomena during the cycling of Li-ion batteries. SIMS Europe, Münster, Allemagne Septembre 2018. Présentation orale.

[5] Nicolas Gauthier, Cécile Courrèges, Lionel Goubault, Julien Demeaux, Cécile Tessier, Hervé Martinez. ToF-SIMS for the analysis of Li-ion batteries. PHI users meeting, Eibelstadt, Allemagne Mai 2018. Présentation orale.

[6] Nicolas Gauthier, Jean-Baptiste Gieu, Cécile Courrèges, Lionel Goubault, Julien Demeaux, Cécile Tessier, Hervé Martinez. New insights in the characterization of the electrode/electrolyte interfaces within $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cells, by XPS, SAM and ToF-SIMS. ECASIA, Montpellier Septembre 2017. Présentation orale.

[7] Cécile Courrèges, Volker Winkler, Jean-Baptiste Gieu, Nicolas Gauthier, Cécile Tessier, Hervé Martinez. ToF-SIMS in Battery Science. SIMS21, Krakow, Pologne Septembre 2017. Présentation orale.

[8] Nicolas Gauthier, Cécile Courrèges, Loubna El Ouatani, Julien Demeaux, Cécile Tessier, Hervé Martinez. Etude des interfaces électrode/électrolyte dans les accumulateurs $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par spectroscopie photoélectronique à rayonnements X et microscopie Auger à balayage. JSE, Paris Mai 2017. Présentation d'un poster

Annexes : Caractérisations physicochimiques complémentaires

A1- Analyse BET

L'analyse BET est une étape essentielle à l'étude des matériaux d'électrode pour accumulateurs Li-ion permettant de caractériser leur porosité et de mesurer leur surface spécifique. Le principe de la méthode repose sur la théorie de Brunauer Emmett et Teller, qui utilise l'adsorption physique de molécules de gaz inerte à la surface d'un solide (physisorption). L'échantillon, préalablement séché puis pesé précisément, est placé sous forme de poudre dans une cellule à double entrée. Après avoir dégazé l'échantillon à l'aide d'un manchon, la cellule est soumise à un flux d'azote et d'hélium. Elle est alors refroidie à environ -195°C (à l'aide d'azote liquide). L'adsorption du mélange gazeux est alors enregistrée. Par la suite, le gaz est restitué lorsque la cellule est plongée dans de l'eau à température ambiante : c'est la désorption. L'appareil mesure le volume de gaz adsorbé et désorbé, et fournit la valeur $S_{\text{desorption}}$ selon un calibrage effectué au préalable. La surface spécifique est alors calculée par la formule suivante :

$$S_{\text{spé}} = S_{\text{désorption}}/m_{\text{échantillon}}$$

L'aire de l'interface électrode/électrolyte n'est pas directement proportionnelle à la surface spécifique du matériau. En effet, la surface spécifique est mesurée par adsorption d'azote, cette technique ne prend pas en compte la taille des porosités ni la taille des ions, dont le degré de solvation n'est pas bien connu ; ainsi la surface mesurée peut être inaccessible aux ions. Cependant, cette méthode permet tout de même d'avoir une information : une électrode avec une surface spécifique de quelques m^2 par gramme, même si toute la surface est accessible, sera plus difficilement imprégné par l'électrolyte qu'une autre de plusieurs dizaines de m^2 par gramme, même si seulement 50% de la surface est réellement accessible. L'appareil utilisé à la SAFT est un BELSORP-max-II.

[A1] F. Joho, B. Rykart, A. Blome, P. Novák, H. Wilhelm et M. E. Spahr, Relation between surface properties, pore structure and first-cycle charge loss of graphite as negative electrode in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 97-8 (2001), p. 78-82.

A2 - Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR/ATR)

La spectroscopie FTIR - ATR (*Fourier Transform Infrared – Attenuated Total Reflectance*) désigne la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier - Réflexion totale atténuée. Le principe de la technique est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé ; ce qui permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer la caractérisation des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Le mode ATR mesure la propagation du rayonnement dans un cristal d'indice élevé et son absorption-réflexion à l'interface cristal-échantillon. Les conditions de continuité du champ électrique vont imposer l'existence, dans le second milieu d'une onde évanescente dont l'amplitude va s'amortir exponentiellement avec l'épaisseur, permettant ainsi l'obtention d'un spectre d'absorption proche IR, caractéristique de l'échantillon analysé.

Les mesures infrarouges sont réalisées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (Bruker), Tensor II (et répétées deux fois). Les spectres sont enregistrés sur la gamme spectrale 1000-2000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et après 16 scans. Les spectres sont enregistrés en mode ATR (pour *Attenuated Total Reflectance*) pour corriger l'effet lié à la profondeur de pénétration dans l'échantillon, variable selon la gamme spectrale.

[A2] Q. Badey, PhD thesis, Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile. Université Paris-Sud, 2012.

A3 - Test électrochimiques

Deux méthodes ont été employées pour le suivi et la détermination de l'influence des différents paramètres électrochimiques sur les performances des cellules étudiées : le cyclage galvanostatique et la spectroscopie d'impédance.

A3-1 Cyclages galvanostatiques avec limitation du potentiel (CPGL)

Lors des cyclages galvanostatiques (ou chronopotentiométrie), un courant constant négatif est appliqué lors de la décharge et positif lors de la charge jusqu'à ce que la batterie atteigne des tensions minimale et maximale définies (tandis que le potentiel est enregistré au cours du temps). Il est possible de visualiser la tension et le courant en fonction du temps. Des créneaux de courant réguliers sont observés : c'est le comportement en tension de la batterie. Dans les batteries lithium-ion, la procédure de cyclage la plus souvent utilisée est composée d'une étape à courant constant et d'une étape à potentiel constant (*floating*) [A2]. Elle est notée CC/CV (*constant current/constant voltage*). Le collecteur de

courant étant pesé avant l'enduction de l'encre, il est possible de remonter à la capacité massique du matériau et de connaître, avec précision, la teneur en lithium échangé au cours des cycles (et ainsi rendre compte de la stabilité dans le temps des matériaux). On peut en déduire sa densité d'énergie et sa puissance stockée. Le fonctionnement à régime lent permet de s'affranchir d'une limitation du transfert de masse, c'est-à-dire de la diffusion des ions Li^+ , qui pourrait induire des polarisations importantes de concentration et de surface.

A3-2 Spectroscopie d'impédance [A3]

Les notions d'impédance et de résistance sont similaires : elles traduisent la difficulté d'un courant à traverser le matériau. La SIE est une technique électrochimique transitoire très puissante qui permet d'étudier les mécanismes réactionnels complexes se déroulant (entre autres) à l'interface électrode/électrolyte en fonction de leurs fréquences caractéristiques tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique, permettant de remonter aux propriétés diélectriques du matériau étudié. Le principe de son utilisation est basé sur l'étude du déphasage (dans notre cas du courant) en fonction d'un signal appliqué (ici la tension) c'est-à-dire sur l'utilisation d'une fonction de transfert. C'est l'étude d'une perturbation autour d'un potentiel d'équilibre généré par un signal sinusoïdal de tension à amplitude fixe (ici 10 mV) correspondant à une gamme de fréquence choisie (des hautes, 10 kHz, aux basses fréquences 10 mHz). Chacun des phénomènes électrochimiques est caractérisé par une fréquence. Une batterie n'étant pas un système linéaire (la réponse en courant n'est pas proportionnelle à la tension comme dans la loi d'Ohm), le signal d'entrée doit être de faible amplitude afin d'être à l'équilibre durant la mesure pour étudier un système pseudo-linéaire. Par définition de l'impédance Z complexe nous avons :

$$Z(t) = \left(\frac{U(t)}{I(t)} \right) = \left(\frac{U_0 \cos(j\omega t - j\varphi)}{I_0 \cos(j\omega t)} \right) = \left(\frac{U_0 \exp(j\omega t - j\varphi)}{I_0 \exp(j\omega t)} \right) = Z' - jZ''$$

Avec : Z' la partie réelle de l'impédance, φ le décalage de phase du courant, Z'' la partie imaginaire de l'impédance, ω est la pulsation (en rad/s), égale à $2\pi f$. On obtient la représentation de Nyquist en traçant dans le plan la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de l'opposée de la partie imaginaire ($-Z''$).

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été tout d'abord utilisée en configuration symétrique dite « électrodes bloquantes » [A4]. En effet, afin d'isoler les impédances dues à la percolation électronique et au transport ionique à celles provenant d'autres contributions, des piles boutons constituées de deux électrodes de LTO (donc de même polarité) à un état de charge de 0% ont été montées. Ainsi, aucun transfert de charge n'est possible et les contributions observables proviennent uniquement du déplacement des électrons et des ions lithiums dans l'électrode. Les mesures (fig. A3-1) sont réalisées à la suite de l'oscillation sinusoïdale du potentiel de +/- 5 mV autour du potentiel à l'abandon ou OCV (Open Circuit Voltage) d'une fréquence allant de 10^4 Hz à 10^{-2} Hz très proche de

0,0 V dans cette configuration à différentes températures (-20°C, 0°C, 20°C, 40°C, 60°C et 80°C) afin de faciliter la ségrégation des contributions électroniques et ioniques.

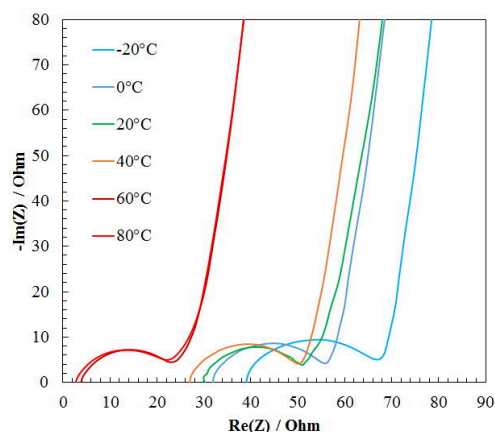


Figure A3-1 : Mesures par spectrométrie d'impédance électrochimique à différentes températures réalisées à l'OCV sur une cellule symétrique LTO vs LTO utilisant l'électrolyte EC/EMC 1M LiPF₆

A haute fréquence, la résistance ohmique R_c de la cellule, à l'intersection avec l'axe des réels, est la résultante des résistances des collecteurs de courant, du séparateur et surtout de l'électrolyte : c'est pour cela qu'elle diminue avec l'augmentation de la température et qu'elle se stabilise à partir de 60°C. La boucle à plus basses fréquences (jusqu'à 175 Hz), très faiblement dépendante de la température, est attribuable à une résistance purement électronique à l'interface collecteur/matériau actif. Enfin, à très basses fréquences, une droite pseudo-capacitive est observable, elle correspond au transport ionique mais aussi électronique dans la profondeur de l'électrode, du matériau actif.

A 60°C, la résistance totale est égale à environ 30 Ohm ce qui est inférieure à la valeur de résistance interne calculée (50 Ohm) en demi-pile : c'est probablement l'électrode de lithium, autorisant le transfert de charge, dans ce dernier cas qui contribue à l'augmentation de la résistance du système. L'importante réactivité de surface de l'électrode de lithium peut également être responsable de cette augmentation.

[A3] F. Joho, B. Rykart, A. Blome, P. Novák, H. Wilhelm et M. E. Spahr, Relation between surface properties, pore structure and first-cycle charge loss of graphite as negative electrode in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 97-8 (2001), p. 78–82.

[A4] Claude GABRIELLI. Mesures d'impédances. *Techniques de l'ingénieur PE 2 210*.

[A5] Landesfeinda J., Hattendorff J., Ehrl A., Wolfgang A. Wall, Hubert A. Gasteiger. **2016**. Tortuosity determination of battery electrodes and separators by impedance spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, 163(7) A1373-A1387.

A4 - Mesure ICP - AES

Le terme ICP-AES (pour *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*), désigne la spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma. C'est une méthode d'analyse chimique qui permet de doser la quasi-totalité des éléments de façon simultanée. La méthode consiste à ioniser un échantillon en l'injectant dans un plasma (d'argon ou d'hélium), c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont ionisés par une flamme extrêmement chaude. La torche à plasma est couplée à un spectromètre d'émission optique. Lorsqu'un des ions retourne à son état fondamental, il émet un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par le plasma est alors analysée par un ou plusieurs monochromateurs. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée, et son intensité comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue. L'échantillon doit au préalable être dissout (en général dans un acide) avant d'être injecté dans l'appareil de mesure.

La spectrométrie par torche à plasma a permis l'ionisation des atomes de métaux de transition caractéristiques des matériaux actifs d'électrode positives (LMO et NMC), injectés dans l'analyseur : spectromètre d'émission optique (AES). Les mesures d'ICP-AES qui ont été ponctuellement réalisés dans ce travail, ont mis en évidence la faible quantité d'ions Mn^{2+} présents dans l'électrolyte (< 50 ppm). L'appareil utilisé est un Agilent Technologie 5110. Dans une atmosphère d'argon (boîte à gants), les séparateurs sont extraits des piles boutons et placées dans 4,0 mL de solution de DMC et d'eau distillée (50:50 en volume). La calibration est réalisée à partir de solutions étalon dont les concentrations sont les suivantes : 0 g.L^{-1} , 50 g.L^{-1} , 100 g.L^{-1} , et 200 g.L^{-1} pour les solutions à base de manganèse. Les concentrations d'ions de manganèse présents dans l'électrolyte sont ensuite déterminées.

[A6] Jérôme FRAYRET, Jean-Michel MERMET, Hugues PAUCOT. ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence - spectrométrie optique. Techniques de l'ingénieur P2719 v2.

A5 - Mesure expérimentale d'énergie de liaison par XPS

Dans le cas d'un échantillon conducteur en contact électrique avec le spectromètre (fixé avec une patte métallique ou un scotch conducteur de cuivre), il s'établit un équilibre thermodynamique, ainsi les niveaux de Fermi E_F s'égalisent comme l'illustre le diagramme de la figure A-1. Le niveau du vide (noté N.V.) du spectromètre est séparé du niveau de Fermi (noté N.F.) de Φ_{sp} , la fonction d'extraction du spectromètre. Ce niveau N.V. correspond au zéro de l'échelle des énergies cinétiques E_{cin} dans le spectromètre.

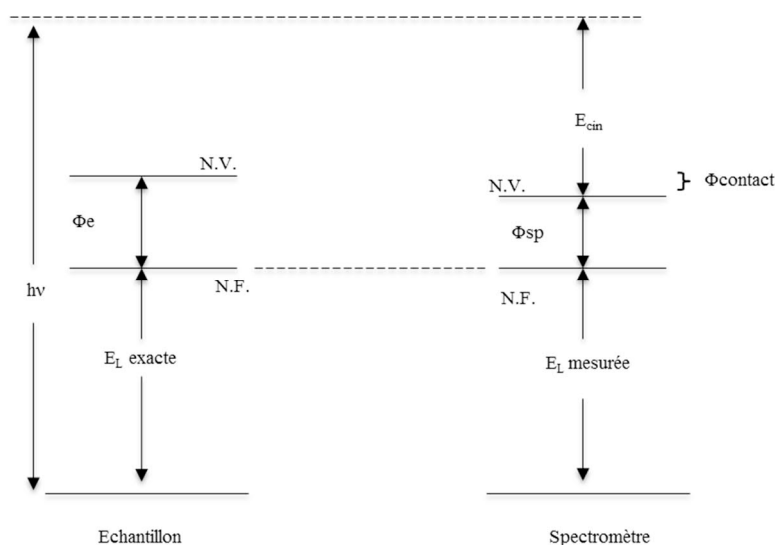


Figure A4-1 : Diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS dans le cas d'un échantillon conducteur, N.V. : niveau du vide, N.F. : niveau de Fermi, Φ_{sp} et Φ_e : fonctions d'extraction du spectromètre et de l'échantillon respectivement [A8]

Le principe de la mesure consiste à déterminer les énergies cinétiques E_{cin} des photoélectrons éjectés afin d'en déduire les énergies de liaison E_L suite à l'irradiation du matériau analysé [A6, A7]. Le niveau de Fermi est utilisé comme niveau de référence pour la mesure des énergies de liaison dans le cas des solides, d'où :

$$E_L = h\nu - E_{cin} - \Phi_{sp}$$

Nota bene : Φ_{sp} est une constante qu'il est possible d'éliminer en réalisant à un étalonnage en énergie des spectromètres XPS réalisé à partir de matériaux de référence pour lesquelles l'énergie de liaison d'un niveau de cœur a été préalablement déterminée par rapport au niveau de Fermi (utilisation des orbitales Au 4f_{7/2}, Ag 3d_{5/2}, Cu 2p_{3/2}, ...).

Dans le cas d'un échantillon isolant le calcul des énergies cinétiques est plus complexe. En effet, le problème posé par ces derniers est double (figure A-2). Tout d'abord, suite à l'émission de photoélectrons, des charges positives résiduelles et non-homogènes se créent à la surface de l'échantillon du fait de leur mauvaise circulation. La création de cette charge entraîne un élargissement des pics de cœurs et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées. Un flux d'électrons

de faible énergie (inférieure à ~ 10 eV), produit par un canon (flood gun), permet d'uniformiser et de diminuer cette charge. Cependant, le point de neutralisation peut être difficile à obtenir.

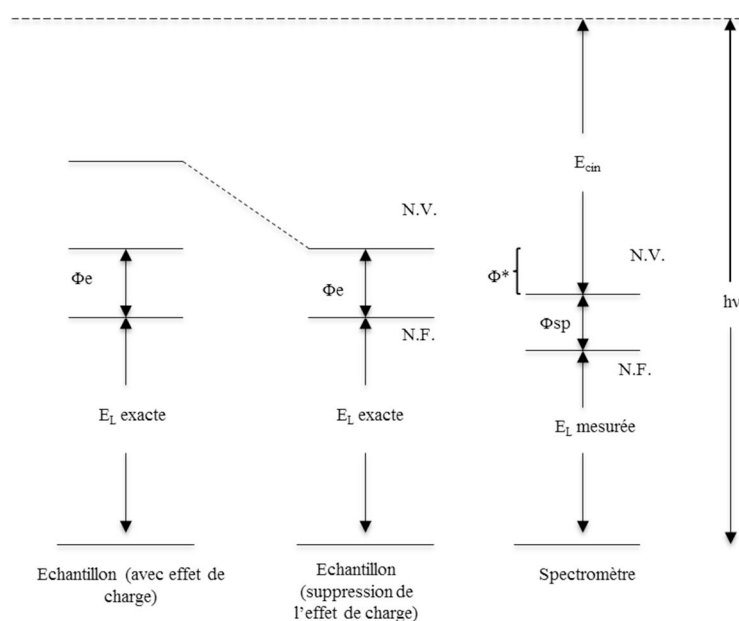


Figure A4-2 : Diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS dans le cas d'un échantillon isolant, N.V. : niveau du vide, N.F. : niveau de Fermi, Φ_{sp} et Φ_e : fonctions d'extraction du spectromètre et de l'échantillon respectivement [A8]

D'autre part, les niveaux de Fermi de l'échantillon isolant et du spectromètre n'étant pas à l'équilibre ; il en résulte une différence entre la valeur de l'énergie de liaison mesurée dans le spectromètre (E_L mesurée) et la valeur réelle dans l'échantillon (E_L exacte). Il est donc nécessaire de procéder à un calibrage interne. La raie 1s du carbone de contamination, toujours présent à la surface des échantillons, est généralement utilisée pour calibrer les spectres XPS, son énergie de liaison étant fixée à 285,0 eV.

[A7] Tran Minh Duc. Analyse de surface par ESCA. Techniques de l'ingénieur P 2 626.

[A8] Brundle, C. R. & Baker, A. D. Electron Spectroscopy : Theory , Techniques and Applications Basic Concepts of X-ray Photoelectron Spectroscopy.

[A9] R. Grissa, H. Martinez, S. Cotte, J. Galipaud, B. Pecquenard, F. Le Cras. Thorough XPS analyses on overlithiated manganese spinel cycled around the 3V plateau. Applied Surface Science 411 (2017) 449–456

Résumé :

Le développement de l'accumulateur Li-ion et les solutions technologiques apportées pour son amélioration en matière de cyclabilité et de sécurité permettront dans le futur de généraliser son utilisation dans les véhicules électriques et de pérenniser l'approvisionnement énergétique de ces derniers. L'intégration de titanate de lithium ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), comme électrode négative alternative au graphite (électrode le plus couramment utilisé dans les systèmes commerciaux) dans les batteries Li-ion peut répondre à ces exigences. Néanmoins, des réactions parasites survenant à l'interface électrode LTO/électrolyte, au cours du cyclage de l'accumulateur, sont responsables d'une production de gaz importante et de la formation d'une couche interfaciale (appelée SEI), dont l'impact sur le fonctionnement de l'accumulateur représente un frein à son utilisation. La SEI formée sur les électrodes de LTO, est d'épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres. De fait, les travaux réalisés ont mis à contribution la sensibilité d'extrême surface de trois techniques appropriées pour l'étude des interfaces électrode/électrolyte et de leurs interactions : la Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS), la microscopie Auger à balayage (SAM) et la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS). Les résultats présentés dans ce manuscrit sont ainsi issus de l'étude physico-chimique des interfaces électrodes/électrolyte dans les accumulateurs lithium-ion constitués d'une anode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de leurs vieillissements et de leurs interactions. Les électrodes positives utilisées au cours de ces travaux, composées d'oxydes tels que le LiFePO_4 , le $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ et le LiMn_2O_4 , sont ceux habituellement intégrés dans les systèmes commerciaux. Différents paramètres susceptibles d'avoir une influence sur les performances électrochimiques de l'accumulateur et sur les propriétés de la SEI (épaisseur, composition chimique, dissolution) et notamment celle formée à l'interface électrodes LTO/électrolyte ont donc été étudiés. En particulier, la nature de l'électrode positive a été modifiée, la température de cyclage, les régimes de fonctionnement et les tensions de coupure à haut (4,6 V) et bas (0,0 V) potentiels ont été variés ainsi que la composition de l'électrolyte (d'une part le sel de lithium et d'autre part le solvant) et la composition de l'électrode de LTO elle-même.

Mots clés : Batteries Li-ion, XPS, ToF-SIMS, AES, Interfaces, SEI, LTO, LMO, NMC, LFP

Abstract:

The development of the Li-ion batteries and the adapted technological solutions for their improvement in terms of cyclability and safety will allow to generalize their use in electric vehicles in the future and to perpetuate their energy supply. The use of lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) as an alternative negative electrode to graphite (the most commonly used electrode in commercial systems) in Li-ion batteries can complete these requirements. Nevertheless, parasitic reactions occurring at the LTO electrode/electrolyte interface, during cells cycling, are responsible for a significant gas production and the formation of a solid electrolyte interface (SEI), which highly impacts the batteries operation and performance. The SEI formed at the LTO electrodes, is of the order of a few nanometers thick. In fact, the work carried out involved the extreme surface sensitivity of three techniques suitable for the study of electrode/electrolyte interfaces and their interactions: X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), scanning Auger microscopy (SAM) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS). The results, presented in this manuscript, thus come from the physicochemical study of electrode/electrolyte interfaces in lithium-ion cells consisting of a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode, their aging and their interactions. The positive electrodes used in this work, composed of oxides such as LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ and LiMn_2O_4 , are those usually incorporated into commercial systems. Various parameters that have an influence on the electrochemical performances of the accumulator and on the properties of the SEI (thickness, chemical composition, dissolution) and in particular that formed at the LTO electrode/electrolyte interface have therefore been studied. In particular, the nature of the positive electrode has been modified, the cycling temperature, the operating regimes and the high (4.6 V) and low (0.0 V) potential cut-off voltages have been varied as well as the composition of the electrolyte (on the one hand the lithium salt and on the other hand the solvent) and the composition of the LTO electrode.

Keywords: Li-ion batteries, XPS, ToF-SIMS, AES, Interfaces, SEI, LTO, LMO, NMC, LFP

ECOLE DOCTORALE :
Des Sciences Exactes et leurs Applications

LABORATOIRE :
IPREM – CNRS UMR 5254

Nicolas Gauthier
nicolas.gauthier@cea.fr