HAL open science

Technologie de protection active des électrodes par fluoration de surface

Youn Charles-Blin

To cite this version:

Youn Charles-Blin. Technologie de protection active des électrodes par fluoration de surface. Autre. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONTS068 . tel-02964680

HAL Id: tel-02964680

https://theses.hal.science/tel-02964680v1

Submitted on 12 Oct 2020

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

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

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

En Chimie et Physicochimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche Institut Charles Gerhardt Montpellier – UMR 5253

TECHNOLOGIE DE PROTECTION ACTIVE DES ELECTRODES PAR FLUORATION DE SURFACE

Présentée par Youn CHARLES-BLIN

Soutenance prévue le 18 Octobre 2019

Sous la direction de Laure MONCONDUIT
et d'Hervé MARTINEZ

Devant le jury composé de

Dany CARLIER, Professeure, Université de Bordeaux, Présidente du jury	Rapportrice
Damien DAMBOURNET, Maître de Conférences (HDR), Université Pierre et Marie Curie	Rapporteur
Nobuyuki ZETTSU, Professeur, Université de Shinshu - Japon	Examinateur
Cécile TESSIER, Chef de groupe recherche, Saft	Examinatrice
Laure MONCONDUIT, Directrice de recherche, CNRS	Co-directrice de thèse
Hervé MARTINEZ, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Co-directeur de thèse
Delphine FLAHAUT, Maître de conférences, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Co-encadrant
Nicolas LOUVAIN, Maître de conférences, Université de Montpellier	Co-encadrant
Katia GUERIN, Maître de conférences, Université Clermont Auvergne	Invitée
Marc DUBOIS, Professeur, Université Clermont Auvergne	Invité

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Remerciements

La vie de doctorant fut pour moi une formidable opportunité, aussi bien scientifique qu'humaine. Le projet sur lequel j'ai travaillé m'a permis de poursuivre ma formation et de conduire une recherche scientifique, mais avant tout d'échanger avec de nombreuses personnes passionnantes au gré des missions, conférences, voyages…

J'aimerais avant de commencer ce manuscrit, remercier les personnes impliquées de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

Dans un premier temps j'aimerais remercier les membres du jury de thèse : Dany Carlier, pour avoir présidé mon jury et pour avoir accepté de rapporter ce travail ; Damien Dambournet pour avoir accepté de rapporter ce travail ; Cécile Tessier et Nobuyuki Zettsu pour les questionnements et discussions enrichissantes.

J'aimerais également remercier mes directeurs et encadrants : Laure Monconduit, Hervé Martinez, Nicolas Louvain, Delphine Flahaut, Katia Guérin et Marc Dubois. Laure, merci pour ta bonne humeur et ton enthousiasme, j'ai beaucoup apprécié nos discussions notamment sur la poursuite de ce projet. J'espère être un digne représentant des couleurs à tes yeux ! Hervé, d'avoir fait les choix importants, je pense avoir beaucoup appris de la façon de mener à bien un projet. Nicolas, merci à toi de m'avoir mis sur de bons rails pour démarrer cette thèse, dommage que notre séjour à Nagano fut si court ! Je vais partir à la recherche de ces escaliers mystérieux dans la montagne… Delphine, merci d'avoir cru en mon dossier en L3 et d'avoir été un mentor pour moi depuis ce temps. Merci pour ton soutien au quotidien, ta bonne humeur à toute épreuve et ta grande disponibilité ! Katia et Marc, merci de m'avoir accueilli dans votre équipe, mes séjours y furent trop courts et trop rares, mais j'ai beaucoup apprécié travailler dans l'équipe Fluor. Je garderai un bon souvenir de nos discussions scientifique ou de la vie d'un scientifique et je vous remercie pour votre grande implication dans le projet malgré la distance.

Au cours de ce travail, j'ai été amené à travailler dans quatre différents laboratoires, à l'ICG à Montpellier, à l'IPREM à Pau, à l'ICCF à Clermont-Ferrand ainsi que dans le Teshima'Lab à Nagano. À l'ICG : merci Cathy de m'avoir soutenu dans mes très (très) nombreuses démarches de missions. Sanghoon, merci pour ton aide précieuse sur LTO, j'espère qu'on aura l'occasion de se revoir au Japon l'année prochaine. Merci à Olinda pour son soutien pour les mesures GC-MS sur le site de la Galera. Merci à Bernard de m'avoir formé à l'utilisation des

appareils DRX. Aude, Gaël, Vincent, Jeethu, merci à vous, nous avons commencé nos thèses respectives tous ensemble, merci pour tous ces moments agréables. Aude, merci pour toutes nos conversations, cela me manquera. Merci à tous les doctorants et post docs, Justine, Bastien, Jason, Bruno, Charlotte, Marianne, Fatima, Alia, Filippo, Thomas, Francesco, Hao, Aurélien, j'espère n'avoir oublié personne !

À l'IPREM, merci à Patricia, Dominique, Cécile, Lénaïc, Yann, Joachim et à toute l'équipe pour votre soutien ces trois années. Jean-Bernard, merci de m'avoir partagé ta passion pour la spectroscopie Auger et pour ton implication de longue haleine dans l'analyse de ces échantillons capricieux. Dimitri, Beau Jerem, Grand Jerem, Ambroise, Lucio, Arnaud, merci à vous tous pour la bonne ambiance au laboratoire et pour les nombreuses discussions. Chris (alias « Coach ») et Pierrot, merci pour toutes ces soirées, rigolades, matchs, séances de sport intensives, j'espère que l'on aura à nouveau l'occasion de former le trio infernal ! Nico, ce fut très sympathique de partager le même bureau, j'ai apprécié toutes nos conversations (elles furent nombreuses), qui m'ont beaucoup apporté dans mon travail. Je te souhaite bonne continuation dans tes nouvelles aventures à Grenoble. Merci à tous les gentlemen de la Team Futsal de l'Hélioparc, Benjamin, Alex, Germain, Jean-Charles, Xavier, Robin et beaucoup d'autres ! Laure, Julien, Christophe, Marlène, je vous souhaite bonne continuation pour votre thèse au sein de l'équipe. Un grand merci également à toutes les personnes rencontrées à l'IPREM : Javier, Gérald, Lucile, Adèle, Laura, Wissem, Alexandr, Fran, Sebastiano, Charlène, Iza, Edith, Ines, Coste, Guillaum, Maroussia.

Pascal, merci de m'avoir accueilli chez toi au Brésil, j'espère que l'on aura d'autres occasions de discuter voyages ou XPS !

Paulina, merci à toi d'être à mes côtés et de m'avoir soutenu (et supporté) pendant les périodes les moins heureuses. Grâce à toi j'ai passé de super moments et profité de véritables bouffées d'oxygène en dehors de la thèse, je te souhaite un maximum de réussite pour la fin de ta thèse et d'être courageuse dans les épreuves à venir.

La famille de m'avoir soutenu toutes ces années d'études et courage à la sister pour sa thèse !

Sommaire

Introduction générale …….1

Chapitre I : Bibliographie……...9

I.1 Emergence des batteries Li-ion……...12

I.1.1 Premiers développements des batteries Li-ion……..12

I.1.2 Contexte économique et environnemental…….15

I.1.3 Nouvelles chimies : au-delà du lithium-ion conventionnel……...18

I.2 Les batteries Li-ion de l'intérieur……..20

I.2.1 Fonctionnement……...20

I.2.2 Grandeurs……22

I.2.3 Les composants et matériaux……..25

I.3 Principaux challenges dans les batteries Li-ion……41

I.3.1 L'interface électrode / électrolyte, formation de la SEI……42

I.3.2 Dégazage……...47

I.3.3 Optimisation des interfaces……50

I.4 La fluoration ……..54

I.5 Conclusion……...58

Références du chapitre I……60

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et stratégies……..81

II.1 Méthodes de fluoration…….85

II.1.1 Fluoration atomiques XeF_2 ……...86

II.1.2 Fluoration moléculaire F_2……..89

II.1.3 Stabilité de la fluoration par Analyse Thermogravimétrique (ATG)91

II.1.4 Estimation des coûts de la fluoration……93

II.2 Caractérisation électrochimiques……95

II.3 Caractérisation structurelles……...97

II.3.1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)…….98

II.3.2 Résonance magnétique nucléaire du fluor (RMN ^{19}F)……..100

II.4 Caractérisation des surfaces et des interfaces……...103

II.4.1 Spectroscopie de photoémission X (XPS)……...104

II.4.2 Spectroscopie d'électron Auger (AES) et techniques dérivées…….119

II.5 Caractérisation de l'électrolyte……..134

II.5.1 Réflectance Totale Atténuée en Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier *Operando* (ATR-FTIR)……134

II.5.2 Chromatographie en phase Gaz – Spectroscopie de Masse (GC-MS)……..138

Références du chapitre II……141

Chapitre III : Composés de référence pour l'étude des effets de la fluoration par spectroscopies……145

III.1 Référence TiO_2……...148

III.1.1 Référence TiO_2 pour la spectroscopie de photoémission (XPS)……...148

III.1.2 Référence TiO_2 pour la spectroscopie d'électron Auger……153

III.2 Référence $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)……...154

III.2.1 Références LTO pour la spectroscopie de photoémission X (XPS).154

III.2.2 Références LTO pour la spectroscopie d'électron Auger……162

III.3 Référence $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA)……164

III.4 Référence pour la spectroscopie ATR-FTIR……...168

Références du chapitre III ……..171

Chapitre IV : Etude de l'influence de la fluoration sur le matériau TiO_2…175

IV.1 Introduction ……177

Publication n°1 : Surface property relationships of titanium dioxide by atomic layer fluorination……..179

Publication n°2 : Surface Layer Fluorination of TiO_2 Electrodes for Electrodes Protection LiBs : Fading the Reactivity of the Negative Electrode/Electrolyte Interface……199

IV.2 Conclusion……..212

Chapitre V : Etude de l'influence de la fluoration sur le matériau $Li_4Ti_5O_{12}$……...213

V.1 Introduction……215

Publication n°3 : Atomic Layer Fluorination of $Li_4Ti_5O_{12}$ Surface : a multi-probing survey……219

Publication n°4 : Surface Atomic Layer Fluorination of $Li_4Ti_5O_{12}$: investigation of the surface electrode reactivity and the outgassing behavior in LiBs……...253

V.2 Conclusion……...286

Chapitre VI : Etude de l'influence de la fluoration sur le matériau $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$……..289

VI.1 Introduction……...291

Publication n°5 : Insights into surface-modified $Li(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ cathode by atomic layer fluorination for improved cycling behavior……..293

VI.2 Conclusion……..315

Conclusion et perspectives……..317

Résumés du manuscrit……325

Introduction générale

L'urgence climatique est désormais une évidence. Le rapport rendu public le 8 octobre 2018, par le groupe d'experts intergouvernementaux sur l'évolution du climat (GIEC) missionné par les Nations Unies, fait la synthèse de plus de 6000 articles scientifiques et porte un message d'alarme clair sur les conséquences du réchauffement climatique à l'échelle mondiale. Le rapport lance un appel pressant pour que des actions de très grande envergure, à l'échelle des états, soient engagées rapidement. Nous sommes pour l'instant toujours sur une trajectoire de fortes émissions de gaz à effet de serre au niveau mondial, au rythme actuel le seuil de +1,5°C sera atteint vers 2040. Bien que ces actions impliquent des changements d'ampleur à une allure soutenue dans l'économie et les contextes politiques, le rapport du GIEC se veut optimiste sur la faisabilité des scénarios qu'il propose pour limiter le réchauffement à +1,5°C ou +2°C. L'atténuation du réchauffement de chaque demi-degré représente une diminution importante des impacts et des risques, en plus de permettre une adaptation plus progressive aux conséquences.

De nombreux états ont répondu à l'appel de la COP21 pour limiter le réchauffement à +1,5°C par rapport à l'ère préindustrielle. L'Europe s'est positionnée comme figure de proue de cette transformation vers des sociétés plus responsables avant même la ratification des accords de Paris. Les états membres de l'Union se sont engagés pour réduire les émissions de gaz à effet de serre d'au moins 40 % par rapport au niveau de 1990 d'ici à 2030, de porter la part des énergies renouvelables à au moins 27 % et d'améliorer l'efficacité énergétique d'autant. Les objectifs fixés par l'Union Européenne sont plus ambitieux pour 2050, avec le souhait d'une Europe compétitive et neutre en carbone.

La réduction des émissions passe par la diversification des sources d'énergie et l'emploi de sources d'énergies renouvelables à grande échelle. Le caractère intermittent des énergies renouvelables implique une évolution des réseaux électriques et la création de réseaux intelligents permettant le stockage stationnaire de ces énergies et leur redistribution à la demande. Les batteries Li-ion ont un rôle à jouer ici, puisqu'elles offrent des performances de lissage des pics de production et de redistribution de l'énergie équivalentes aux centrales aux gaz naturels actuellement utilisées. Cependant, bien que les sources d'énergie renouvelables soient plus vertueuses, la production d'électricité reste émettrice de CO_2. C'est pourquoi il faut également diminuer la consommation d'énergie et développer de nouveaux systèmes électrochimiques présentant des potentiels de travail et des densités d'énergies plus élevés, et ce dans le but de répondre aux exigences d'efficacité énergétique de nombreux secteurs tels que les transports ou les technologies mobiles.

Pour soutenir de tels développements, des réseaux de collaborations et d'échanges sont créés à l'échelle européenne et nationale. Le programme européen Battery2030+ est certainement le plus ambitieux. Battery2030+ doit rassembler les principaux acteurs industriels et académiques européens autour du développement de batteries hautes performances, fiables, sûres, durables et abordables. Pour obtenir des avancées technologiques significatives, ce programme va s'appuyer sur des compétences multidisciplinaires telles que la chimie, l'électrochimie, la science des matériaux, la chimie théorique, l'analyse de « big data », l'ingénierie des systèmes et leur recyclage. Ce programme court sur dix ans et réunit des acteurs de 9 pays différents. D'autres réseaux existent, tels qu'Alistore sur le plan européen ou le Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E) à l'échelle nationale. Ces réseaux permettent le partage des connaissances et la mutualisation des moyens de recherche pour le développement de solutions applicables à court/moyen terme pour améliorer les performes des systèmes électrochimiques et ainsi répondre aux demandes des acteurs du secteur.

Les axes de recherches au sein de ces réseaux sont divers et concernent une variété de technologies (les batteries Li-ion, Na-ion, K-ion, les super-condensateurs, les piles à combustible, Li-Air ou encore le Li-Soufre) et leurs problématiques associées. Dans le cas des batteries Li-ion, les recherches se concentrent sur la découverte de matériaux d'électrode offrant de meilleures capacités de stockage ou des potentiels de travail plus élevés, mais aussi sur la maîtrise des phénomènes d'interfaces. En effet, les interfaces entre les matériaux d'électrode et l'électrolyte jouent un rôle important dans les performances au sens large des batteries. De par les conditions d'utilisation imposées, de nombreux phénomènes parasites se produisent à la surface des électrodes, conduisant à des pertes de capacité de stockage irréversibles et des durées de vie réduites. La réactivité des surfaces des électrodes vis-à-vis de l'électrolyte peut également conduire à la formation de gaz, qui se retrouvent emprisonnés dans les cellules électrochimiques. D'autres phénomènes d'instabilités structurales en surface des matériaux d'électrode sont également observés. Cet ensemble de réactions et phénomènes non souhaités entraine des problèmes de fiabilité et de sécurité.

Parmi les voies d'amélioration des batteries Li-ion, la maîtrise de la réactivité des interfaces est donc une stratégie incontournable pour l'amélioration des performances des batteries et pour laquelle il faut consacrer d'importants efforts. Dans ce travail nous proposons la fluoration de surface des matériaux d'électrodes, positives ou négatives, comme une technologie de protection des électrodes. Au travers de ce manuscrit, nous cherchons à démontrer les bénéfices de la fluoration de surface sur les aspects de passivation et de réactivité de surface des électrodes

vis-à-vis de l'électrolyte, sur les problématiques de formation de gaz au sein des batteries et de la stabilité structurale de surface des matériaux d'électrode. Un procédé de fluoration, utilisant du difluorure de xénon (XeF_2), pour la première fois appliqué à des matériaux d'électrodes a été employé pour la réalisation de ce travail.

De la même manière que les réseaux précédemment cités s'enrichissent de leurs collaborations, ce travail de thèse est le fruit de la collaboration de trois laboratoires de recherche : de l'équipe MF2 (Fluoration et Matériaux Fluorés) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, de l'équipe AIME (Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'énergie) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier et le groupe analyse des surfaces de l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux. Les travaux ont donc été menés sur les trois sites, bénéficiant d'un panel étendu de techniques de caractérisation et d'expertise pour l'évaluation des effets de la fluoration sur les matériaux d'électrodes.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de six chapitres :

Le premier chapitre, sans être exhaustif, tente de faire une présentation du contexte général des batteries Li-ion en insistant sur les problématiques liées aux surfaces et aux interfaces, qui contrôlent au sens large les performances des batteries. Le chapitre se focalise sur la description et les propriétés des matériaux, des électrolytes et des traitements de surface en lien avec ce travail. Conscient de la longueur de ce chapitre, il nous a paru important de clairement définir le périmètre du travail présenté dans la suite du manuscrit.

Le second chapitre détaille les stratégies et les protocoles expérimentaux qui ont été développés afin d'évaluer l'influence de la fluoration de surface des matériaux d'électrodes. La validation et la répétabilité des résultats sont également évoquées. Un accent particulier a été porté à la mise en évidence des difficultés rencontrées pour l'étude des matériaux par les techniques de spectroscopie des surfaces et ce que nous avons mis en œuvre pour les surmonter.

Le chapitre trois apporte des éléments de compréhension pour l'interprétation des résultats présentés dans les chapitres suivants. Pour cela, l'ensemble des résultats obtenus par les techniques de spectroscopie avec les matériaux de références y est décrit.

Le quatrième chapitre est constitué de deux publications traitant de l'influence de la fluoration sur le matériau d'électrode modèle TiO_2. Le premier article a été soumis au comité de lecture de la revue périodique *ACS Applied Energy Materials*, le second a été publié dans la revue périodique *ECS Journal of The Electrochemical Society* (Juin 2019). Ce travail prospectif a

permis la validation d'un certain nombre de protocoles et d'hypothèses sur l'influence de la fluoration sur les matériaux d'électrodes négatives. Un lien entre la modification de réactivité de surface des électrodes fluorées et leurs performances a notamment été établi.

Le cinquième chapitre est la continuité du chapitre précédent, il traite de l'influence de la fluoration sur un matériau d'électrodes négatives plus prometteur : le matériau $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO). Il est lui aussi composé de deux articles, l'un traitant d'une étude plus aboutie de la réactivité entre l'agent fluorant et LTO (travaux publiés dans la revue périodique *ACS Applied Energy Materials*, Août 2019), et le second se concentrant le comportement électrochimique, la réactivité de surface des électrodes incorporant du LTO fluoré et sur l'étude de la génération des gaz (travaux en cours de soumission à la revue *ELSEVIER Journal of Power Sources*).

Un dernier chapitre de résultat présente des travaux d'ouverture qui ont été effectués sur un matériau d'électrode positive. Il traite de l'influence de la fluoration de surface sur le matériau d'électrode positive $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA). À travers cet article en préparation, nous cherchons à démontrer le lien entre la stabilisation de la surface du matériau NCA apporté par la fluoration et l'amélioration de leurs performances électrochimiques.

Enfin ce manuscrit se termine par une mise perspective des travaux menés.

Chapitre I : Bibliographie

Table des matières

I.1 Emergence des batteries Li-ion 12

I.1.1 Premiers développements des batteries Li-ion 12

I.1.2 Contexte économique et environnemental 15

I.1.3 Nouvelles chimies : au-delà du lithium-ion conventionnel 18

I.2 Les batteries Li-ion de l'intérieur 20

I.2.1 Fonctionnement 20

I.2.2 Grandeurs 22

I.2.3 Les composants et matériaux 25

I.3 Principaux challenges dans les batteries Li-ion 41

I.3.1 L'interface électrode / électrolyte, formation de la SEI 42

I.3.2 Dégazage 47

I.3.3 Optimisation des interfaces 50

I.4 La fluoration 54

I.5 Conclusion 58

Références du chapitre I 60

I.1 Emergence des batteries Li-ion

I.1.1 Premiers développements des batteries Li-ion

Les accumulateurs électrochimiques sont des systèmes permettant la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Un assemblage de plusieurs accumulateurs constitue une batterie. Deux types d'accumulateurs et par extension deux types de batteries se distinguent : les batteries primaires et les batteries secondaires.

Dans chacun des cas, batterie primaire ou batterie secondaire, l'association de deux électrodes, l'une de potentiel standard faible (la *négative*) et l'autre de potentiel standard plus élevé (la *positive*), conduit à l'obtention d'un système électrochimique de potentiel donné. Plus la différence de potentiel entre les électrodes négatives et positives est importante, plus le potentiel de la batterie sera important. Aujourd'hui, parmi les systèmes primaires, deux potentiels sont largement répandus : 1,5 V et 9 V .

Les batteries primaires, connues depuis plus de 100 ans, sont des systèmes ne permettant pas la recharge. Une fois que l'énergie est épuisée, il faut remplacer le dispositif par une nouvelle batterie. Cependant ces batteries restent largement utilisées de nos jours du fait de leur très grande simplicité, de leur fiabilité ou de leur bonne durée de vie pour des densités d'énergie raisonnables. La première batterie primaire fut mise au point par Volta en 1800. Elle est constituée d'un empilement de feuilles de Zn-Cu empilées et séparées une fois sur deux par une rondelle de feutre, le tout étant immergé dans une solution saline. D'autres systèmes ont vu le jour dans les années qui suivirent, notamment la cellule de Daniell (1836). Cette dernière est composée d'une anode en zinc, immergée dans une solution de sulfate de zinc, et d'une cathode de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre, les deux solutions étant reliées par un pont salin contenant du chlorure de potassium de façon à équilibrer les charges. Georges Leclanché a quant à lui mis au point, en 1866, une batterie primaire faite de l'assemblage d'une anode de zinc et d'une cathode de dioxyde de manganèse (Zn/MnO_2). Aujourd'hui, le matériau MnO_2 est encore utilisé comme électrode pour de nombreuses applications. Beaucoup d'autres systèmes ont été développés : à base de mercure (Zn/HgO, 1,3 V), mercure-cadmium (Cd/HgO), les très populaires piles alcalines ($Zn/alcaline/MnO_2$, 1,5 V), ou encore les systèmes argent/zinc (Zn/Ag_2O, 1,55 V) ou zinc/air (Zn/O_2, 1,4 V).
De nombreuses technologies de batteries primaires ont permis l'établissement d'entreprises dans le paysage industriel mondial (SAFT, Panasonic, CES Contour Energy system, etc.) telles

que les piles à base de chlorure de thionyl (Saft), de disulfure de fer (Energizer), ou encore de carbones fluorés (Panasonic; Contour Energy System)

Dans les années 70, le lithium a commencé à être utilisé en tant que matériau d'anode dans des systèmes primaires. Le lithium métal présente un réel intérêt car il est léger, a une bonne conductivité et permet d'obtenir des potentiels de cellules élevés car le potentiel standard du couple Li^+/Li est plus bas (-3,04 V *vs.* ESH en solution aqueuse) que celui des anodes métalliques à base de zinc (-0,76 V *vs.* ESH en solution aqueuse). Ces batteries, grâce à leurs caractéristiques prometteuses en termes de durée de vie et de potentiel, ont trouvé leur place dans certains types d'applications de niche dans les domaines de l'aérospatiale et militaire. Leur utilisation dans les domaines grand public est restée limitée à de petits dispositifs tels que les pacemakers, ou encore certains types de montres à quartz, surtout à cause de problèmes de sécurité dûs à l'utilisation du lithium métallique.

Au contraire des batteries primaires, les batteries secondaires reposent sur une réaction chimique réversible permettant la recharge de la cellule après utilisation par l'application d'un courant. La première batterie rechargeable fut inventée par Gaston Planté en 1859, fonctionnant avec des électrodes au plomb Pb/PbO_2 plongées dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 pour un potentiel de 2,1 V. Cette technologie est encore très largement utilisée, notamment comme source d'énergie pour le démarrage des moteurs thermiques. En effet, ces batteries sont bon marché (100 €/kW h), nécessitent peu de maintenance et présentent de bonnes performances à hauts régimes. Leurs principaux défauts restent cependant leurs faibles énergies spécifiques (25-35 $Wh.kg^{-1}$) et densités d'énergie (60-120 $Wh.L^{-1}$).

En 1899, l'ingénieur Waldemer Jungner met au point la batterie Ni-Cd avec un électrolyte aqueux d'hydroxyde de potassium dont le potentiel de fin de charge est de 1,29 V. Ces batteries sont fiables, robustes et présentent des durées de vie importantes, qu'elles soient cyclées ou stockées, et ne souffrent pas de phénomènes d'autodécharges. Ainsi, on les utilise dans le transport ferroviaire (pour leur robustesse) ou comme alimentation de secours dans le bâtiment (pour leur fiabilité). Cependant, l'emploi d'éléments de transition relativement lourds, tels le nickel et le cadmium, implique de faibles énergies spécifiques (45-65 $Wh.kg^{-1}$) et un coût plus élevé qu'une batterie plomb-acide par exemple. Il faut également noter que le cadmium est un élément toxique et nocif pour l'environnement.

Il a fallu attendre une soixantaine d'années pour voir apparaitre une nouvelle technologie avec la mise au point des batteries Ni-MH (nickel/hydrure métallique) en 1967 par le Battelle Geneva Research Center en Suisse. Cette technologie est similaire à celle des batteries Ni-Cd, à la

différence que l'électrode négative de cadmium est remplacée par un hydrure métallique capable d'absorber de façon réversible de l'hydrogène. Comme précédemment, l'électrolyte employé est une solution aqueuse de KOH. Cette technologie permet d'atteindre des densités d'énergie de l'ordre de 70 $Wh.kg^{-1}$. A volume équivalent, il est alors possible de diminuer la quantité de matériau actif de l'électrode négative et donc d'utiliser un volume plus important pour l'électrode positive pour de meilleures capacités.

Un cap important est franchi au cours des années 90 avec l'émergence des batteries à ions lithium (Li-ion). Les batteries Li-ion offrent de nombreux avantages en comparaison avec les technologies reposant sur l'utilisation d'électrolyte aqueux aux grandes conductivités ioniques (de l'ordre de 10^{-2} $S.cm^{-1}$). Tout d'abord, les batteries Li-ion présentent des énergies spécifiques de l'ordre de 150 $Wh.kg^{-1}$ ainsi que des densités d'énergie atteignant les 400 $Wh.L^{-1}$. Les potentiels atteints sont également plus élevés, allant jusqu'à 4 V par cellule. Enfin, les phénomènes d'auto-décharges sont restreints dans le cas des batteries Li-ion. Ces caractéristiques attrayantes expliquent le succès de cette technologie, aujourd'hui incontournable dans les applications nomades de télécommunications ou informatiques, en forte progression dans des domaines divers tels que les transports (EVH, EV, Ebikes) ou pour le stockage stationnaire.

Ainsi, les efforts de recherche ont été axés sur le lithium afin de développer des batteries secondaires plus performantes. En effet la capacité spécifique théorique du lithium métal, 3862 $mA.h.g^{-1}$, permettrait, si elle pouvait être pleinement exploitée, un accroissement considérable des performances des accumulateurs électrochimiques.

Les premiers concepts de batteries Li-ion rechargeables, développés au cours des années 70, ont employé des chalcogénures de métaux de transition, dont les structures permettent l'insertion du lithium, comme matériaux d'insertion d'électrodes positives. Whittingham[1] a mis en avant l'intérêt du disulfure de titane TiS_2, avec un potentiel de 2,1 V par rapport au couple Li^+/Li et une énergie spécifique de 550 $Wh.kg^{-1}$ pour une mole de lithium inséré. D'autres matériaux, tels que MoS_2 [2](1,7 V vs. Li^+/Li, énergie spécifique : 230 $Wh.kg^{-1}$ pour 0,8 mole de lithium) ou $NbSe_3$[3] (1,9 V vs. Li^+/Li, énergie spécifique 450 $Wh.kg^{-1}$ pour 3 moles de lithium) furent étudiés comme potentiels matériaux d'électrodes positives.

Au cours des années 80, les premières batteries secondaires avec du lithium métal pour électrode négative sont commercialisées. Contrairement aux systèmes primaires, relativement peu d'études ont été réalisées sur le danger potentiel d'utiliser le lithium métallique dans une batterie secondaire. En 1984, plusieurs rapports[2] ont d'ailleurs fait état du faible risque

d'embrasement ou d'explosion, compte tenu des petites tailles des cellules (type AA Molicel d'une capacité de 0,6 Ah pour un potentiel de 2,4 V[4]). Pourtant, à la fin des années 80, certains fabricants se voient contraints de rappeler leurs produits, comme NTT (Nippon Telegraph and Telephone) qui se fournissait en batteries auprès de Moli Energy (Taiwan). En effet, le développement de batteries rechargeables au lithium est bien plus problématique que dans le cas des batteries primaires. La très grande réactivité du lithium vis-à-vis de l'électrolyte liquide est à l'origine de ces difficultés (cet aspect est davantage discuté par la suite). Le manque de maturité de la technologie des batteries Li métal à électrolyte liquide ainsi que les rappels de produits dus à des problèmes de sécurités persistants ont conduit à l'échec commercial de cette technologie.

Dans le même temps, Goodenough *et al.* ont mis en avant la capacité qu'ont les phases lamellaires d'oxydes de métaux de transition lithiés à désintercaler du lithium tels $LiCoO_2$ [5] ou $LiMn_2O_4$ [6]. Jusqu'à présent, les matériaux d'électrodes positives utilisés ne contenaient pas de lithium. De plus, les oxydes ont un pouvoir oxydant plus important que les sulfures, ce qui implique qu'ils ont un potentiel d'insertion plus élevé. C'est également à cette période que Yazami *et al.*[7] montrent le comportement électrochimique réversible du carbone graphite avec les ions lithium. Le graphite a la faculté d'insérer le lithium à un potentiel de 300 – 400 mV *vs.* Li^+/Li, prévenant le dépôt de lithium et la formation de dendrites à bas potentiel, pour une capacité spécifique théorique de 372 $mAh.g^{-1}$.

L'ensemble de ces travaux a permis la mise au point par Sony d'une batterie Li-ion performante employant du carbone graphite à la place du lithium métal comme électrode négative et du $LiCoO_2$ comme électrode positive. Ce système, qui a fait l'objet d'un brevet,[8] a connu un grand succès commercial et représentait encore 36% des batteries Li-ion commercialisées en 2014.

I.1.2 Contexte économique et environnemental

Aujourd'hui, la technologie des batteries Li-ion est omniprésente, sa production en forte augmentation (+21% par an) dynamise le marché des batteries au sens large, qui lui n'a progressé que de 5% en moyenne par an entre 1990 et 2015.[9] Ce dynamisme est largement lié à la progression des ventes de smartphones et d'ordinateurs portables au cours des années 2000 ainsi qu'à la diversification des acteurs. Là où en 1990 Sony dominait le marché, il existe désormais nombre de grandes entreprises telles que : Sanyo, Panasonic, LG, SDI, Samsung, BAK, Saft ou Lishen pour ne citer qu'eux. La production mondiale est dominée à 85% par l'Asie, contre 3% pour l'Europe.[10] L'augmentation continue des volumes de productions et

l'effet de la concurrence entraine depuis plusieurs années une baisse mécanique des coûts des cellules au kWh (figure 1).

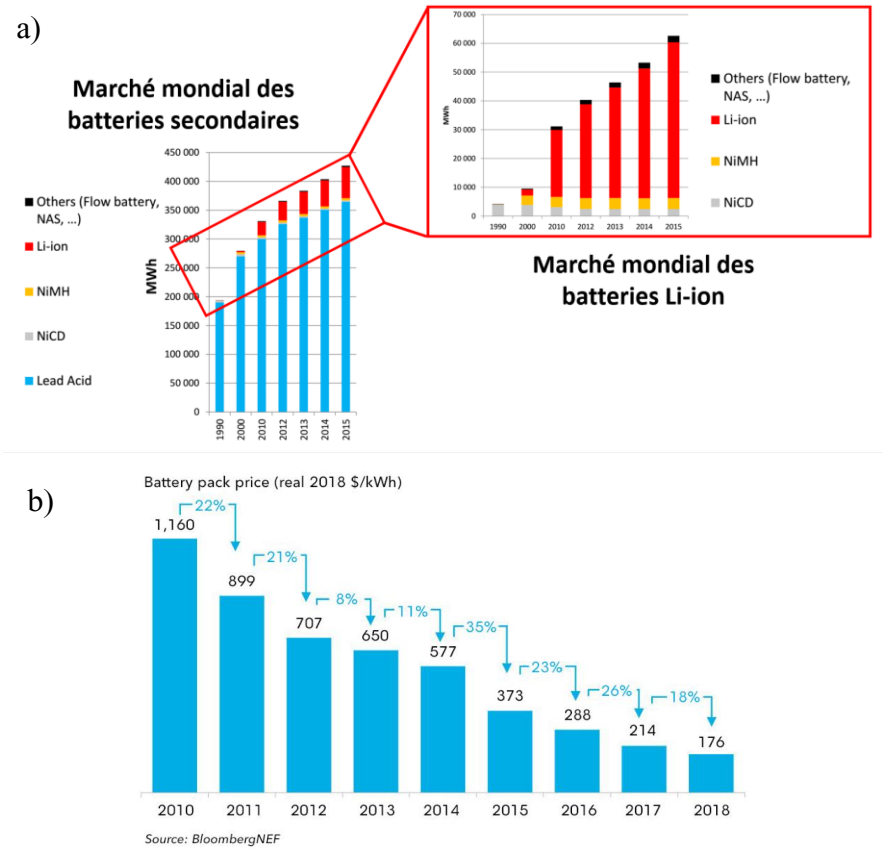


Figure 1: a) Volume en MWh du marché mondial des batteries secondaires et plus précisément du marché des batteries Li-ion (encadré rouge)[9], b) Etude de prix au kWh des batteries Li-ion entre 2010 et 2018[11].

En moins de dix ans, le prix du kWh est passé de 1160 $ à 176 $ (85% de baisse) et les prévisions tablent sur un prix au kWh inférieur à 100 $ dès 2024.

L'économie des batteries Li-ion bénéficie d'un fort intérêt de la part de la communauté scientifique. En effet, depuis la commercialisation des premières batteries Sony, le nombre d'études publiées sur les batteries est en forte progression comme on peut l'observer sur la figure 2.

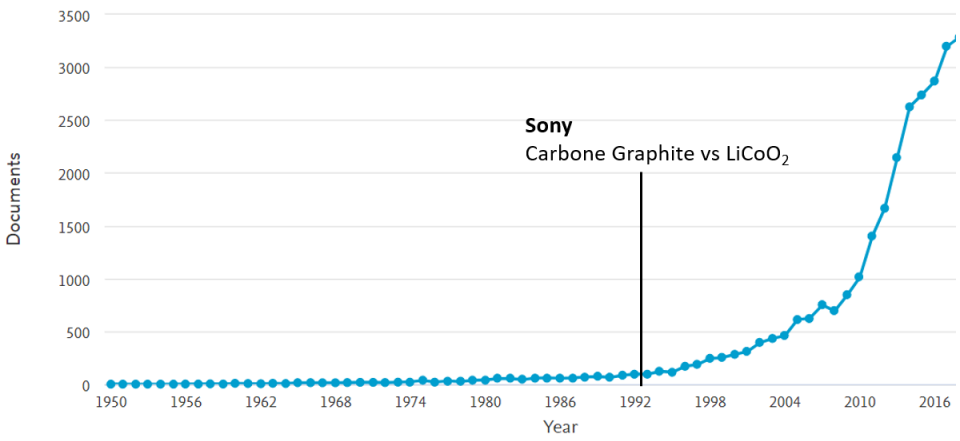


Figure 2 : Nombre de publications référencées par Scopus par année de publications associées aux mots clefs : "battery Li-ion".

Les progrès conjoints de la recherche sur les matériaux et les améliorations de l'ingénierie des systèmes (intégrations, enroulements, assemblage…) permettent d'envisager de nouvelles applications pour les batteries Li-ion. De surcroît, dans un contexte d'urgence climatique, l'emploi des batteries Li-ion dans des secteurs moins polluants est fortement encouragé. La forte progression des transports électriques (+58% de ventes mondiales entre 2013 et 2014[9]) est un des marqueurs de ce changement de direction. On peut cependant noter que le véhicule électrique reste nettement à la marge (4 millions de véhicules dans le monde), car encore limité par son autonomie et la faible accessibilité aux bornes de recharges. De plus, les politiques des villes prônent davantage l'utilisation des transports en commun, que ce soit le tramway ou le bus fonctionnant au gaz naturel ou à l'hydrogène dans les grandes villes européennes. Il existe d'autres freins au développement des batteries Li-ion pour une application dans le transport : le poids des batteries ramené à la quantité d'énergie disponible, le temps de recharge (plusieurs heures) et le modèle de rémunération des bornes de recharge qui reste encore à définir. Il semblerait qu'à moyen terme, l'hybridation thermique – électrique soit le modèle privilégié des constructeurs automobiles. Une autre alternative est également envisagée avec l'hybridation électrique – hydrogène.[12] La propulsion hydrogène utilise le même moteur électrique que pour les voitures à batteries et permet de compléter l'autonomie des batteries avec un temps de recharge de quelques minutes seulement.

Un autre domaine où la technologie des batteries Li-ion fait son apparition concerne le stockage stationnaire adossé à la production électrique renouvelable. Les « smart grids » ou réseaux intelligents permettent d'ajuster en temps réel la production et la distribution de l'électricité. En effet, il n'est pas aisé de stocker de l'électricité en grandes quantités à des couts raisonnables ou compétitifs vis-à-vis d'autres sources d'énergie. Actuellement, ce sont des centrales au gaz

naturel qui assure le lissage des pics de productions saisonnier des énergies renouvelables.[13] L'utilisation d'accumulateurs Li-ion de grandes dimensions fonctionne aussi bien que ces centrales pour l'équilibrage ponctuel, lorsqu'il faut réagir en quelques secondes pour fournir de petites quantités de courant sur une courte période de temps. Mais, pour l'instant, leur utilisation doit rester mesurée et bien pensée au risque d'augmenter les coûts de l'électricité.[14]

Bien que la technologie des batteries Li-ion se veuille résolument tournée vers les énergies renouvelables, il se pose de plus en plus la question de l'exploitation du lithium et de son recyclage. Le lithium est une ressource fossile principalement exploitée en Bolivie et en Chine.[15] Le procédé d'extraction et de production du lithium métal est polluant car il consiste à évaporer une saumure pour augmenter la concentration en ion métallique. La commission européenne s'inquiète d'ailleurs de la dépendance de l'Europe vis-à-vis des pays producteurs des cinq matières premières essentielles pour les batteries (à base de lithium, nickel, cobalt, manganèse et graphite) et de l'éthique de l'extraction de ces matières.[16] Elle préconise le renforcement des sources domestiques pour une exploitation plus durable des batteries d'ici à 2050. Après utilisation des batteries, seulement 1% du lithium des batteries est recyclé à l'échelle mondiale.[17] Pourtant, il existe un grand nombre de procédés de recyclage des matériaux d'électrodes lithiés, essentiellement pour les matériaux de cathodes.[18] Les matériaux de cathode $LiCoO_2$ et NMC ($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$), les plus riches en cobalt, sont les plus rentables à recycler du fait du prix élevé du cobalt. Paradoxalement, le développement de nouvelles cathodes à faible teneur en cobalt pourrait nuire à la rentabilité des procédés de recyclage. Le lithium récupéré n'est de plus pas suffisamment pur pour être directement réutilisé dans de nouvelles batteries, il n'y a donc pour l'instant pas d'économie circulaire du lithium.[18]

I.1.3 Nouvelles chimies : au-delà du lithium-ion conventionnel

La technologie Li-ion est encore perfectible, notamment sur l'aspect sécuritaire. En effet les batteries Li-ion fonctionnent avec des électrolytes organiques liquides inflammables. Ces caractéristiques peuvent entrainer un incendie en cas de court-circuitage de la batterie. C'est d'ailleurs ce qui a provoqué à plusieurs reprises des rappels de produits massifs, récemment dans le cas du smartphone Galaxy Note 7 commercialisé en 2016 par Samsung, ou conduit à l'interdiction de vol des Boeing 787 « Dreamliner » en début d'année 2013, des batteries fournies par la société GS Yuasa étant à l'origine de départs de feux. Plusieurs compagnies aériennes restreignent désormais la possibilité d'embarquer des batteries Li-ion en cabine ou

même en soute. Dans chaque cas, les rappels ou l'arrêt temporaire de la production coûtent énormément d'argent et nuisent à l'image des entreprises.

Un des axes de recherche actuel porte sur les batteries dites « tout-solide », pour lesquelles l'électrolyte, solide, offre de meilleures garanties de sécurité tout en présentant de bonnes propriétés de conduction ionique, de faibles propriétés de conduction électronique (l'électrolyte fait également office de séparateur) et d'être compatible chimiquement avec les matériaux d'électrode. Les électrolytes solides doivent être intiment mélangés aux électrodes pour en combler les porosités et assurer une grande surface d'échange. Ces batteries étant considérées plus sures, des économies pourraient être faites sur les packagings et les circuits de suivi des niveaux de charge.

Les premiers électrolytes solides inorganiques, qui furent proposés dès le début des années 1990 par Bates *et al.,*[19,20] étaient à base du matériau amorphe $Li_{3.3}PO_{3.9}N_{0.17}$ (LiPON) et ont pu fonctionner sur plusieurs milliers de cycles.[21,22] Cependant, le LiPON présente une mauvaise conductivité ionique à température ambiante ($\sigma_{Li} = 2x10^{-6}$ S.cm^{-1}) ce qui contraint son usage à des films minces uniquement (15 µm d'épaisseur). D'autres matériaux, tels des verres de sulfure de lithium (Li_2S-GeS_2, Li_2S-P_2S_5, Li_2S-B_2S_3 ou Li_2S-SiS_2), présentent de meilleures conductivités à température ambiante RT (supérieures à 10^{-4} S.cm^{-1})[23]. Parmi ces matériaux, le Li_2S-SiS_2 est celui qui présente les meilleures performances,[24,25] des conductivités ioniques particulièrement élevées (supérieures à 10^{-3} S.cm^{-1}) peuvent même être obtenus en modifiant la composition Li_3PO_4, Li_4SiO_4 et Li_4GeO_4.[26,27] D'autres matériaux inorganiques d'intérêt peuvent être cités : les matériaux type NASICON,[28] les Perovskite comme le $Li_{0.05-3x}La_{0.5+x}TiO_3$ (LLTO)[29] ou encore les Argyrodite Li_6PS_5X (X=Cl, Br)[30].

Les électrolytes solides à base de polymères constituent une autre famille d'électrolytes, ils présentent une meilleure flexibilité, ainsi qu'une sécurité améliorée par rapport aux électrolytes céramiques. En effet, les électrolytes polymères ne nécessitent pas de pression de serrage des cellules puisqu'ils ont de meilleures surfaces de contact avec les électrodes du fait de leur flexibilité. L'étude des électrolytes polymères a débuté par l'incorporation de sels de lithium dans l'oxyde de polyéthylène (PEO).[31] Plusieurs améliorations ont par la suite été proposées à partir du PEO : par l'ajout de MOF (Metal-organic frameworks) à base de Zn_4O(1,4-benzenedicarboxylate)$_3$ offrant une meilleure stabilité au PEO et une meilleure conductivité ionique.[32] Zhou *et al.*[33] ont mis au point un électrolyte solide LiPSsTFSI/PEO présentant une conductivité ionique de $1,35x10^{-4}$ S.cm^{-1} à 90°C. Et plus récemment, Hu *et al.*[34] ont obtenu des

performances prometteuses ($2,5x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ à RT) en proposant un composite céramique-polymère, où la céramique $Li_{6.4}La_3Zr_2Al_{0.2}O_{12}$, conductrice permet le transfert continu d'ions lithium au sein d'une matrice PEO.

Tous les verrous rencontrés dans les batteries Li-ion tout solide n'ont pas été levés pour autant. En effet, les conductivités ioniques des électrolytes solides restent plus faibles que celles des électrolytes liquides d'où l'intérêt de poursuivre les efforts de développement avec les électrolytes liquides. La recherche s'oriente vers d'autres systèmes qui utilisent le lithium métal pour de meilleures densités d'énergie. Des systèmes tels que le lithium-soufre (Li-S), le lithium-air (Li-O_2), permettent d'obtenir de meilleures densités d'énergie en comparaison des batteries Li-ion classiques.[35]

Au vu de la forte croissance que connait le marché des batteries Li-ion, une inquiétude est apparue concernant les faibles réserves de lithium disponibles et sa distribution inégale. Le sodium, de par son appartenance à la même famille chimique que le Lithium, sa grande disponibilité ($2,4x10^4$ ppm dans la croute terrestre) et son faible coût offre aujourd'hui une alternative de poids à la technologie Li-ion. Les propriétés du Na sont proches de celles du lithium, ainsi les problématiques rencontrées sont les mêmes, notamment aux interphases des électrodes. Il a fallu mener de nombreuses recherches pour mettre au point de nouveaux matériaux d'électrodes et des électrolytes pour finalement aboutir à des batteries Na-ion aux performances très encourageantes.[36] En 2015, un premier prototype Na-ion mis au point par les laboratoire du Réseau du Stockage Electrochimique de l'énergie (RS2E) est arrivé à maturité avec 90 Wh/kg pour 2000 cycles environs.[37]

C'est dans cette même optique que sont apparues les technologies plus exotiques K-ion,[38] Mg-ion[39] ou encore d'une autre famille d'éléments comme le Al-ion.[40]

I.2 Les batteries Li-ion de l'intérieur

I.2.1 Fonctionnement

Un accumulateur électrochimique consiste à convertir de l'énergie chimique en énergie électrique. Son fonctionnement repose sur deux demi-réactions d'oxydoréduction ayant lieu simultanément aux deux électrodes : l'électrode positive à haut potentiel et l'électrode négative à bas potentiel. Dans le cas d'une batterie Li-ion, les ions Li^+ sont échangés entre les deux

électrodes via un électrolyte liquide qui joue le rôle de conducteur ionique et l'équilibre des charges est maintenu par des échanges électroniques ayant lieu via le circuit extérieur. Les matériaux constituants les électrodes, du fait de leurs structures électroniques et cristallines, ont la capacité de pouvoir insérer ou « désinsérer » les ions Li^+ de manière réversible. Ce caractère réversible est primordial pour les performances de la batterie. Les batteries Li-ion sont d'ailleurs régulièrement comparées à des systèmes « rocking chair », les ions lithium faisant des allers-retours incessants entre les électrodes à mesure que la cellule est chargée ou déchargée.

Les premières batteries Li-ion commercialisées étaient composées d'une électrode positive en $LiCoO_2$ et d'une électrode négative en carbone graphite. L'électrolyte est quant à lui composé de solvants anhydres de carbonates organiques et de sels de lithium (typiquement $LiPF_6$).

Les matériaux actifs sont déposés sous forme de films ou enduction sur des collecteurs de courant (typiquement en cuivre pour l'électrode négative, en aluminium pour l'électrode positive). Un séparateur constitué de polyéthylène ou de polypropylène microporeux assure l'isolation électrique des deux électrodes tout en contenant l'électrolyte pour la circulation des charges ioniques.

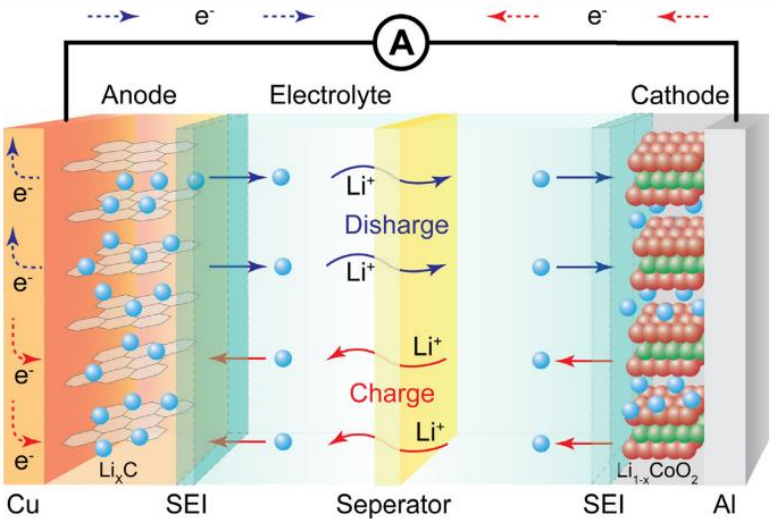


Figure 3: Représentation schématique du fonctionnement d'une batterie Li-ion en charge et en décharge.[41]

En principe, la première étape consiste à charger la batterie en lui imposant un courant. Les ions lithium sont extraits de l'électrode positive, il s'y produit alors une oxydation. Les ions lithium s'insèrent dans le même temps dans l'électrode négative où se produit la réduction. La migration des ions se fait via l'électrolyte tandis que le circuit extérieur assure le transport des électrons d'une électrode à l'autre afin de maintenir la neutralité du système. Les réactions d'oxydo-réduction inverses se produisent pendant la décharge.

Le lithium est un élément idéal pour le fonctionnement d'une batterie, en effet du fait de son caractère très électropositif, le potentiel du couple Li^+/Li est l'un des plus bas (-3,04 V à 25°C par rapport à l'ENH, en solution aqueuse). Il est alors possible d'obtenir des différences de potentiel élevées (de l'ordre de 3 à 4 V) en regard d'électrodes positives à base d'oxyde de métaux de transitions. L'ion lithium présente une autre caractéristique attrayante : son rayon ionique n'est que de 76 pm, ce qui lui procure une grande mobilité au sein des structures cristallines et lui permet d'accéder aux sites vacants de nombreuses mailles cristallines pour former une grande variété de composés. Enfin sa faible masse volumique, 534 $kg.m^{-3}$, permet d'atteindre des densités d'énergies élevées. Cependant, il est important de rappeler ici qu'un paramètre va à l'encontre de la mobilité du lithium dans les structures oxydes : la concentration de charge volumique. En effet, le rayon ionique du Li^+ est parmi les plus faibles, mais la charge positive porté par le cation se retrouve concentrée dans un volume restreint, créant ainsi de fortes interactions avec le réseau hôte. Ceci conduit à des mobilités ioniques du lithium relativement faibles dans les solides cristallisés.

I.2.2 Grandeurs

Les batteries sont caractérisées par un ensemble de grandeurs permettant d'évaluer et de comparer leurs performances :

- **Potentiel de la cellule (U)**

Une caractéristique essentielle d'une cellule électrochimique est son potentiel (en volts), il est défini par la différence de potentiel chimique du système entre les deux électrodes :

$$U = \Delta\mu$$

Dans la littérature, l'open circuit voltage (OCV ou V_{oc}) fait référence à ce potentiel lorsque qu'aucun courant n'est appliqué à la cellule électrochimique. Il est important que le système électrochimique complet, tout ce qui se trouve entre les deux électrodes, participe à l'établissement de ce potentiel à circuit ouvert : le sel d'électrolyte, les solvants, le séparateur, etc.

- **Capacité (Q)**

La capacité Q mesure la quantité totale d'énergie qui peut être stockée par une batterie. Elle est donnée par la relation suivante :

$$Q = \int_0^t I.dt$$

Où I est le courant appliqué à la batterie (en Ampère)
t est le laps de temps durant lequel le courant est appliqué (en secondes)
Q la capacité en coulomb (C) ou plus usuellement en Ampère-heure (Ah), 1 Ah valant 3600 C.

La capacité théorique d'un système peut être estimée à partir du nombre d'électrons échangé par motif unitaire du matériau hôte, c'est-à-dire le nombre d'ions Li^+ inséré par mole de matériau actif. Elle peut être exprimée par les deux relations suivantes :

$$Q(C) = \frac{m\,.F\,.\Delta x}{M} \quad ou \quad Q(mAh) = \frac{m\,.F\,.\Delta x}{3{,}6\,M}$$

Où m est la masse de matériau actif (en grammes)
M est la masse molaire du matériau actif ($g.mol^{-1}$)
F est le nombre de Faraday (96485 $C.mol^{-1}$)
Δx le nombre d'électrons échangés ou le nombre d'ions Li^+ inséré par mole de matériau hôte

En pratique, la capacité spécifique est utilisée pour définir la capacité par unité de masse de matériau actif (exprimée en $mAh.g^{-1}$) ou par unité volumique ($mAh.L^{-1}$).

- **Energie (W)**

L'énergie d'une batterie est la mesure de la quantité d'énergie qu'une batterie peut restituer après sa charge, elle est donnée en Wh (Watts par heure) et s'exprime par la relation suivante :

$$W = \int_0^t U.I.dt = QU$$

Où U est le potentiel de la cellule (en Volt)
I le courant appliqué à la batterie (en Ampère)
Q la capacité (en Coulomb ou Ah)
t le temps durant lequel le courant est délivré (en secondes)

L'énergie est généralement exprimée par unité de masse (énergie spécifique en $Wh.g^{-1}$ ou $Wh.kg^{-1}$) ou par unité de volume (densité d'énergie $Wh.L^{-1}$) de façon à faciliter la comparaison des performances d'un système à l'autre.

- **Puissance (P)**

La puissance (en Watt) représente l'aptitude d'une batterie à libérer ses électrons et ses ions lithium. La puissance est donc dépendante de la cinétique de la réaction d'oxydo-réduction, de la conductivité électronique ainsi que de la mobilité des ions Li^+. La puissance est définie par la relation suivante :

$$P = U.I$$

Tout comme pour la capacité ou pour l'énergie, la puissance est généralement exprimée par unité de masse (puissance spécifique $W.kg^{-1}$) et par unité de volume ($W.L^{-1}$).

- **Cyclabilité ou durée de vie**

La cyclabilité n'a pas d'expression littérale à proprement parlé, mais cette notion traduit la stabilité de la capacité d'une batterie au cours des cycles de charges et de décharges. En règle générale, une limite inférieure à ne pas franchir est fixée par rapport à la capacité du premier cycle (80% de la capacité initiale).

- **Efficacité coulombique (E_{ff})**

L'efficacité coulombique (%) est le rapport de la capacité en charge sur la capacité en décharge d'une batterie. L'efficacité coulombique doit être la plus proche possible de 100% pour que des applications commerciales soient envisageables. Cela traduit alors une restitution en décharge de l'énergie injectée pour charger la batterie. Elle s'écrit selon la relation suivante :

$$Eff = \left(\frac{Q_{charge}}{Q_{décharge}}\right).100$$

Comme le montre la figure 4, l'efficacité coulombique impacte directement la durée de vie d'une batterie. En passant d'une efficacité coulombique de 99,99% à 99,95%, la durée de vie d'une batterie diminue de 7 ans à seulement un peu plus d'une année en considérant un cycle de charge/décharge par jour.

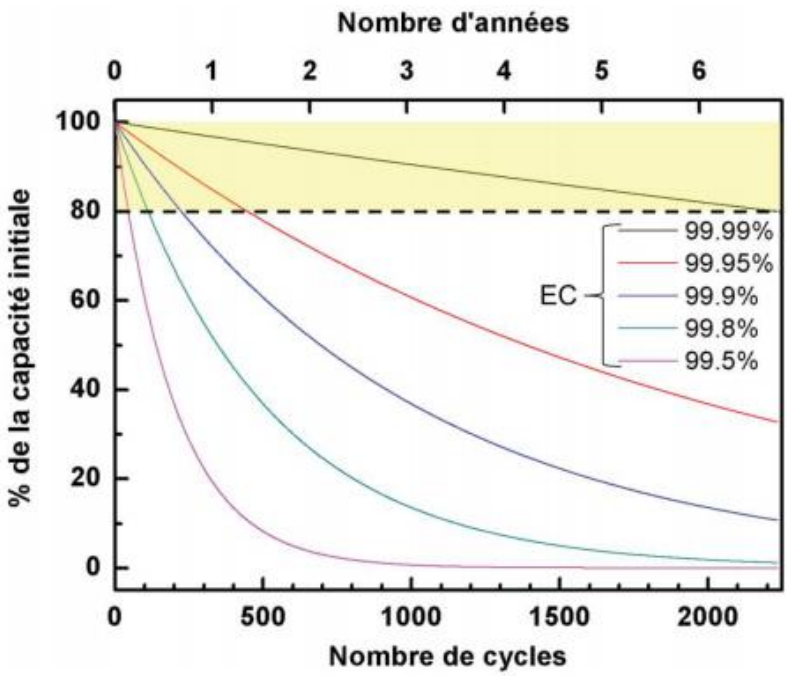


Figure 4: Évolution de la capacité au cours des cycles de charge et de décharge en fonction de l'efficacité coulombique de la cellule, on considère que toutes les cellules ont la même capacité au départ. La limite de 80% de la capacité initiale est représentée.

I.2.3 Les composants et matériaux

- **Les électrodes positives**

Les matériaux d'électrodes positives doivent répondre à un certain nombre de points pour être performants, ce cahier des charges a été établi par Whittingham :[42]

- Le matériau doit contenir un ion qui se réduit/s'oxyde facilement, un métal de transition typiquement.
- Le matériau doit réagir de façon réversible avec le lithium avec un impact minimal sur sa structure pour une bonne réversibilité de la lithiation/délithiation.
- Le matériau doit être capable d'accueillir au moins un lithium par métal de transition et posséder un haut potentiel redox (environ 4 V *vs.* Li^+/Li) pour une différence de potentiel maximale avec l'électrode négative.
- Le matériau doit réagir rapidement avec le lithium, que ce soit en insertion ou en désinsertion, pour de meilleures performances en puissance.

- Le matériau doit être un bon conducteur électronique et permettre la conduction des ions Li^+ pour éviter l'usage d'additifs conducteur qui conduisent à des densités d'énergie plus faibles.
- Le matériau doit être stable thermiquement et chimiquement.
- Enfin, le matériau doit être bon marché, sans danger pour l'environnement et recyclable.

Il existe une grande variété de matériaux d'électrode positive qui répondent à la majorité de ces critères, ils peuvent être rassemblés en trois grandes familles : les oxydes lamellaires, les spinelles ou les matériaux polyanioniques. Il serait trop long de décrire ici l'ensemble de ces matériaux tout en sachant que cela a déjà été fait à de nombreuses reprises dans le détail pour de nombreux manuscrits de thèses. Ce manuscrit rapporte donc essentiellement l'état de l'art du matériau $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA), matériau lamellaire que nous avons sélectionné comme électrode positive d'intérêt. Le matériau NCA présente la densité d'énergie la plus élevée parmi les matériaux d'électrode positive (figure 5 a). La capacité spécifique théorique du NCA est de 281,9 $mAh.g^{-1}$ si un lithium est extrait de la structure. Dans la pratique il n'est pas possible de retirer autant de lithium sans provoquer l'effondrement de la structure, la capacité spécifique est plutôt de l'ordre de 200 $mAh.g^{-1}$, pour environ 0,75 lithium extrait.

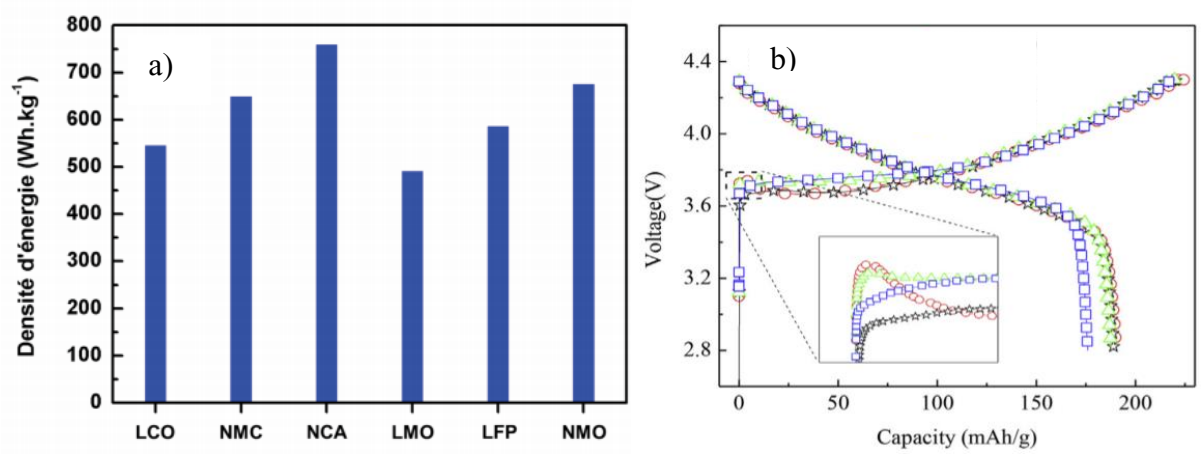


Figure 5: a) Densité d'énergie des électrodes positives $LiCoO_2$ (LCO), $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ (NMC), $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA), $LiMn_2O_4$ (LMO), $LiFePO_4$ (LFP) et $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (NMO), b) courbes galvanostatiques typiques du NCA, figure tirée de [43].

Le matériau d'électrode positive $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA) :

Le matériau NCA est issu de la recherche de nouveaux matériaux d'électrode pour une alternative au $LiCoO_2$ et pour éviter l'emploi du cobalt, coûteux et toxique. Le matériau $LiNiO_2$ (LNO) de structure rhombohédrique $R\bar{3}m$ isostructurale de la phase α-$NaFeO_2$ a tout d'abord été proposé.[44] Or le matériau stœchiométrique LNO s'est avéré difficile à synthétiser. Seul un matériau surstoechiométrique en nickel peut être obtenu, l'excès de nickel occupant les mêmes sites octaédriques compris entre les feuillets que les ions lithium.[45] A cela s'ajoute le fait que la structure du LNO est instable au cours du cyclage et donc impacte le comportement électrochimique (transition de phase irréversible et instabilité du Ni^{3+}) et rend l'utilisation de ce matériau dangereuse.[46] Ainsi pour stabiliser sa structure, le nickel est partiellement substitué par d'autres métaux de transitions, comme le cobalt et l'aluminium, pour former une solution solide $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ ($0 \leq y \leq 0,1$).[47,48] L'aluminium n'intervient pas dans l'électrochimie ce qui limite la quantité de lithium qui peut être extraite de la structure tout en prévenant la surcharge. En 2002, la société Saft a présenté des améliorations significatives en termes de sécurité et de performances électrochimiques pour la composition $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, qui est maintenant communément désignée par NCA.[49–51]

Le matériau NCA adopte la même structure que $LiCoO_2$ et $LiNiO_2$. Les feuillets sont constitués d'octaèdres MO_6 reliés par les arêtes (figure 6), M étant le nickel, le cobalt et l'aluminium. Les lithiums sont localisés entre les feuillets ce qui leur confèrent une grande mobilité, nécessaire à leur insertion/désinsertion réversible au sein du matériau lors du cyclage électrochimique. On peut noter que l'espace interfeuillet augmente sensiblement lors de la désinsertion des ions lithium du fait de la répulsion électronique des oxygènes appartenant aux feuillets en vis-à-vis.

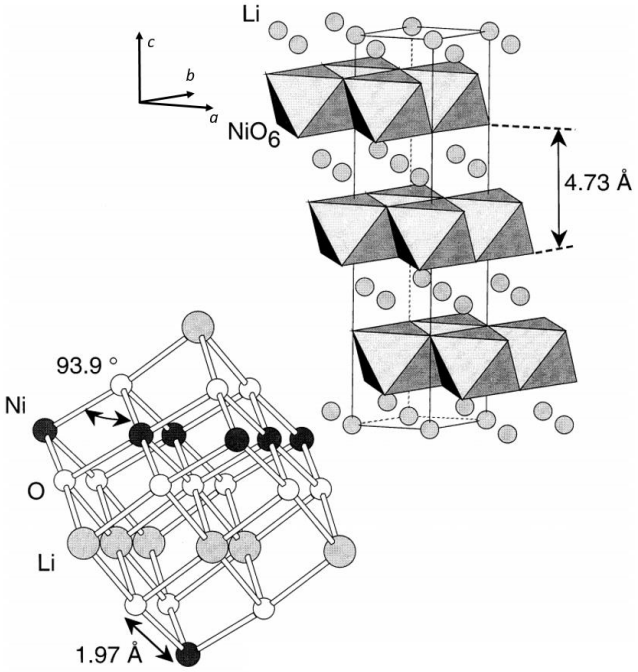


Figure 6: Structure cristalline de l'oxyde lamellaire $LiNiO_2$ appartenant au groupe d'espace R3m.[52]

Néanmoins, Yoon *et al.*[53] ont montré par Diffraction des Rayons X (DRX) *in situ* par rayonnement synchrotron que le NCA subit, au cours de la première charge, des transformations structurales similaires à celles observées pour le $LiNiO_2$. Cependant, il présente tout de même l'avantage de posséder une meilleure stabilité thermique au cours des premiers cycles et en fin de charge. Grâce à ces caractéristiques, le NCA est intégré avec succès dans des batteries destinées aux véhicules électriques de Tesla Motors, qui utilise des cellules cylindriques 18650 fournies par Panasonic.[54–56] La NASA utilise des batteries NCA *vs.* Carbone graphite pour alimenter la mission Mars Insight, qui a atterri à la surface de Mars fin novembre 2018.[57]

Malgré sa production à grande échelle, il reste des verrous à lever. Notamment, les batteries utilisant le matériau NCA comme électrode positive souffrent de pertes de capacités ainsi que d'un accroissement de l'impédance au cours des longs cyclages, plus particulièrement à haute température, ce qui pose un problème de sécurité.

Des études ont permis de mettre en avant que l'autoéchauffement du matériau et sa dégradation structurelle sont responsables des baisses de performances du matériau actif. En effet, le matériau NCA souffre d'un autoéchauffement important, équivalent à celui reporté pour $LiCoO_2$ ($10°C.min^{-1}$) pour une charge à 4,2 V ou 4,4 V en présence d'un électrolyte non aqueux (EC :DEC équivolumique avec 1 M de $LiPF_6$), mais plus important que celui observé avec le matériau $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC-333).[58] De plus, Sasaki *et al.*[59] ont également montré que les pertes de capacité et l'accroissement de l'impédance de cellules NCA *vs.* carbone graphite

sont principalement dus à la dégradation du NCA (3,0 – 4,1 V, 80°C, 2C). Les auteurs proposent, sur la base de quantifications XAFS (X-Ray absorption fine structure), que la formation de nickel II/III, inactifs en électrochimie, associée à une perte d'oxygène du matériau sont à l'origine des pertes de capacité du matériau. Kostecki *et al.*[60–62] ont complété la description de phénomènes responsables de l'accroissement de l'impédance et de la perte de capacités du matériau NCA en s'appuyant sur des résultats de cartographies Raman de la surface de particules NCA. Ils ont mis en évidence que, pour une décharge complète de la cellule électrochimique, les états de charge des surfaces du matériau sont inhomogènes en terme de composition et donc de quantité de lithium. A cela s'ajoute des pertes de contact entre le matériau actif et la matrice de carbone conductrice, et également la formation d'une fine couche issue de la décomposition de l'électrolyte. Tous ces éléments conduisent à l'augmentation de l'impédance ainsi qu'aux pertes de capacités des cellules.

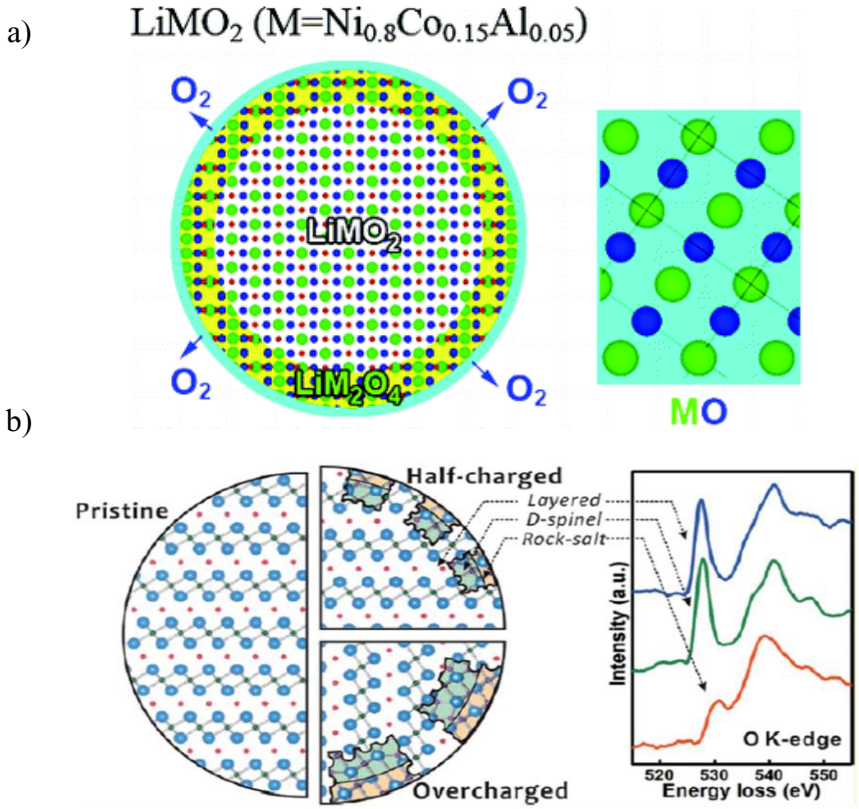


Figure 7: a) Représentation schématique de la structure d'une particule de NCA avec l'arrangement « core-shell-surface »[63], b) Représentation schématique du changement de structure en surface au cours de la charge de NCA[64].

Wu *et al.*[63] se sont intéressés à l'instabilité des structures de surface du NCA et du NMC en surcharge (charge au-delà de 0,85 Li^+ extrait) à l'aide de la DRX résolue en temps et du TEM avec le support de calculs théoriques (DFT). Ils ont ainsi pu établir que le NCA présente une structure « core-shell-surface », où le cœur du matériau conserve la structure rhombohédrique,

la « shell » présente une structure spinelle et la surface une structure type NaCl (figure 8 a). La formation en surface de la couche de structure type NaCl résulte de la perte d'oxygène observée lors du cyclage et est à l'origine de l'augmentation de l'impédance, détériorant ainsi les propriétés électrochimiques du NCA. Hwang *et al.*[64]. apportent un éclairage supplémentaire (figure 7 b) par la combinaison du TEM, du SAED (Selected Area Electron Diffraction) et du EELS. La formation des couches de structures spinelles et rock-salt résulte de la diffusion des ions. En effet, comme il a été discuté précédemment, la perte d'oxygène au cours de la désinsertion des ions lithium induit la réduction du nickel et une modification de la sphère de coordination des oxygènes ce qui provoque une diffusion des ions en extrême surface. La densité électronique effective des oxygènes restants augmente donc et induit un déséquilibre de la charge conduisant à la formation de lacunes d'oxygènes et à la formation de porosités en surface.[64–66] D'autres études ont montré que ces phénomènes peuvent avoir lieu à basse température ; la phase spinelle non lamellaire $Fd\bar{3}m$ se forme dans certaines particules à des températures inférieures à 100 °C et que la structure rock-salt non lamellaire $Fm\bar{3}m$ a été observée à des températures supérieures à 200 °C.[65,67] Pour des NCA ayant atteint des potentiels de 4,2 V (67% des lithiums extraits, $Li_{0.33}NCA$), les observations TEM montrent la phase rock-salt peut former une couche en surface de 15 à 20 nm d'épaisseur. Une preuve directe de la relation entre le changement de structure en surface et la libération d'oxygène a été donnée par Bak *et al.*[66]. La DRX résolue en temps couplée à la spectroscopie de masse *in situ* permettent l'observation de la formation des phases spinelle et rock-salt au-dessus de 300 °C, conjointement à un dégagement gazeux d'oxygène (figure 8 b). Le même type de réarrangement structural « core-shell-surface » a été mis en évidence pour le matériau NMC en fin de charge, mais dans ce cas la surface forme une structure de type CdI_2 assurant une bien meilleure stabilité thermique.

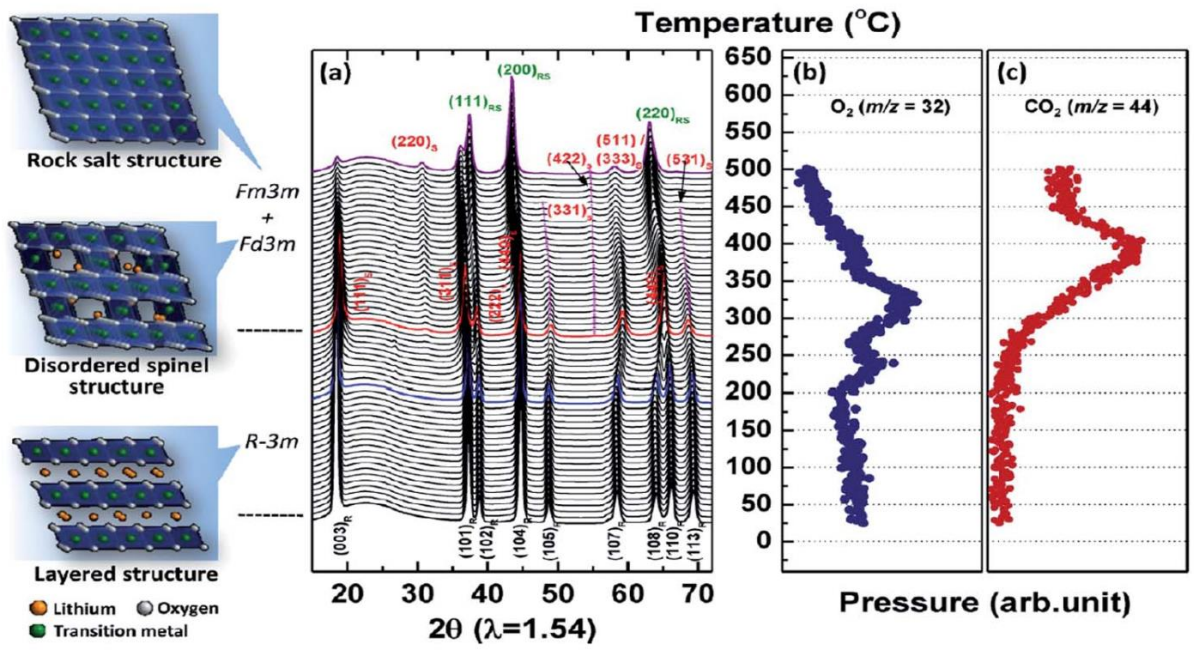


Figure 8: a) DRX résolue en temps et in situ spectroscopie de masse pour l'oxygène en b) et le CO2 en c) en fonction de la température pour le matériau NCA. [66]

La relation directe entre le degré d'extraction du lithium, l'amorce des changements de structure en surface et les pertes hautement nuisibles d'oxygène de la structure permet d'entrevoir que l'amélioration des performances du matériau NCA passe par l'ingénierie des surfaces. La littérature regorge d'exemples de modification de surface du NCA, cet aspect est discuté dans la section traitant de l'optimisation des interfaces et des stratégies directes par modifications des surfaces (page 41).

- **Les électrodes négatives**

Les matériaux d'électrodes négatives doivent répondre à un certain nombre de points pour être performants :

- L'insertion et l'extraction des ions lithium doit se faire à bas potentiel, proche du potentiel redox du lithium (-3,05 V à 25°C par rapport à l'ENH) pour obtenir une grande différence de potentiel avec l'électrode positive.
- Le matériau doit pouvoir insérer le lithium de façon réversible pour une bonne cyclabilité.
- L'insertion et l'extraction des ions lithium doit se faire rapidement.
- Un ou plusieurs ions lithium doivent être insérés par groupe/atome actif pour une meilleure capacité.
- Le matériau doit avoir une bonne conductivité électronique et ionique.

- Le matériau doit être bon marché, non-toxique, issue d'éléments abondants, stables chimiquement et thermiquement.

Le matériau d'électrode négative le plus utilisé est le carbone graphite, qui présente une capacité spécifique théorique de 372 mAh.g^{-1} lorsque le matériau LiC_6 est formé. De nombreuses alternatives ont été proposées au carbone graphite, parmi lesquelles le silicium et le titanate de lithium ($Li_4Ti_5O_{12}$) ont concentré de nombreux efforts. En effet le silicium tout d'abord, est capable de fournir une capacité spécifique très importante de 4200 mAh.g^{-1} lorsque l'alliage $Li_{22}Si_5$ est formé. De plus, le plateau d'insertion électrochimique du lithium se situe à environ 0,4 V *vs.* Li^+/Li, permettant d'obtenir de hauts potentiels de cellules. D'autres avantages peuvent être attribués au silicium : il est peu toxique, abondant et relativement stable chimiquement[68]. Cependant dans la pratique, l'utilisation du silicium s'avère plus délicate, la formation de l'alliage lithié entraine une expansion volumique de l'ordre de 280% pour une capacité spécifique de 3579 mAh.g^{-1} à température ambiante et sans fracturation.[69] L'expansion volumique peut atteindre 400% pour une lithiation complète. Cette forte expansion volumique est responsable de la fissuration des films d'électrodes et à terme de l'atomisation des particules de silicium[70] (figure 9). De plus le silicium subit une importante perte de capacité irréversible au cours du premier cycle (2650 mAh.g^{-1}), dû à l'emprisonnement d'une large proportion du lithium au sein du silicium ou à sa consommation par des réactions parasites.[71] Pour pallier la forte expansion volumique du silicium et l'atomisation, la morphologie du matériau peut être adaptée pour former des nanoparticules, des couches minces ou encore des nanostructures (nano-fils, nano-plots, nano-tubes…).[72,73] En effet, il a été montré qu'en dessous de la valeur seuil de 150 nm de diamètre, des nanoparticules de silicium ne présentent pas de fissurations ou de fractures au cours de la lithiation.[74,75]

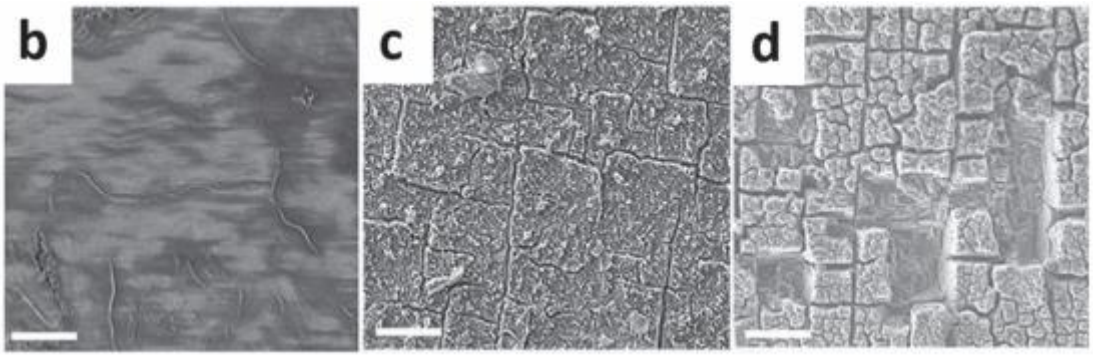


Figure 9: Vue du dessus en MEB de la morphologie d'électrodes à base de silicium après 3, 8 et 50 cycles (échelle 20 µm)[70].

Cependant, ces structurations nanométriques présentent l'inconvénient d'augmenter la surface d'échange avec l'électrolyte et donc les réactions avec celui-ci. Désormais, le silicium est plutôt envisagé comme un additif pour des électrodes classiques à base de carbone graphite plutôt que comme un matériau actif principal. N'incorporer qu'une faible quantité de silicium dans une électrode pourrait en augmenter la capacité tout en s'affranchissant des contraintes liées à l'expansion volumique.[76–82]

Le matériau amorphe SiO_x est aussi proposé comme une autre alternative potentielle. Le SiO_x présente une capacité spécifique théorique d'environ 2600 $mAh.g^{-1}$ pour une expansion volumique deux fois plus faible que celle du silicium.[83]

Pour nos études, nous avons sélectionné le titanate de lithium $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) comme matériau d'électrode négative. Ce matériau constitue une des meilleures alternatives disponibles au carbone graphite. En effet, LTO est considéré comme un matériau sûr, offrant d'excellentes performances en termes de cyclabilité et de puissance (figure 10). De plus LTO est peu toxique et bon marché. LTO est un composé d'insertion avec un potentiel d'insertion moyen du lithium de 1,55 V *vs.* Li^+/Li, prévenant ainsi la formation de dendrites à la surface à la surface de l'électrode négative.

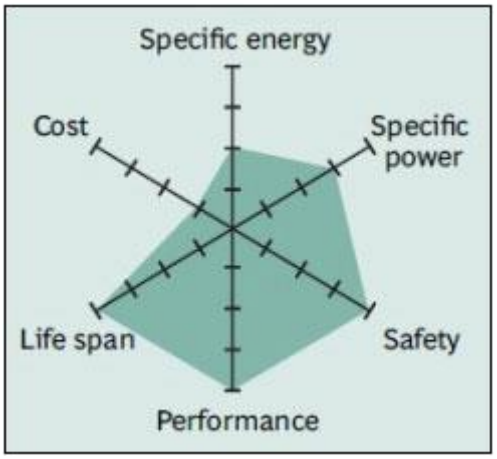


Figure 10: Résumé des caractéristiques du $Li_4Ti_5O_{12}$ (échelle arbitraire).[84]

Si LTO n'a pas pour vocation de supplanter le carbone graphite en termes de volume de production, il est en revanche adapté pour certaines applications de niche telles que les systèmes en puissance (dispositifs « start & stop », trains roulant de véhicules hybrides) ou pour des systèmes stationnaires type « smart grids » devant d'être réactifs. Enfin, sa nature chimique, un oxyde lithié, le rapproche de la chimie des matériaux de cathodes communs, ce qui facilitera la compréhension des résultats obtenus avec le matériau NCA.

Le matériau d'électrode négative $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) :

Le $Li_4Ti_5O_{12}$, aussi reporté $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ ou encore $[Li]_{8a}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]_{16d}[O_4]_{32e}$ est une phase importante dans la famille des solutions solides $Li_{3+x}Ti_{6-x}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$), dont la structure spinelle a été découverte dans les années 50.[85] $Li_4Ti_5O_{12}$ cristallise dans une structure cubique spinelle du groupe d'espace *Fd3m* dont le paramètre de maille est égal à a = 8,352-8,370 Å. À température ambiante, les sites tétraédriques sont pleinement occupés par les ions lithium, tandis que les sites octaédriques 16d sont occupés aléatoirement par 1/6 Li^+ et 5/6 Ti^{4+}.[86] En 1983, Murphy *et al.*[87] ont les premiers, démontré la possibilité d'insérer du lithium dans la structure de LTO. Ohzuku *et al.*[46,88] ont par la suite décrit une caractéristique essentielle de LTO, son comportement « zero-strain », littéralement sans contraintes, c'est-à-dire la capacité qu'a la structure d'insérer et désinsérer du lithium sans modification de volume. En effet, le matériau LTO est capable d'insérer trois lithiums pour former la phase rock-salt $Li_7Ti_5O_{12}$. Lors de la transition de phase, il est admis que les ions lithium sont transférés des sites tétraédriques 8a (spinelle $[Li_3]_{8a}[Li_1Ti_5]_{16d}[O_{12}]_{32e}$) vers les sites octaédriques 16c (rock-salt $[Li_6]_{16c}[Li_1Ti_5]_{16d}[O_{12}]_{32e}$) en suivant un potentiel d'insertion constant à 1,55 V *vs.* Li^+/Li et pour une capacité spécifique théorique de 175 mAh.g^{-1}. Le paramètre de maille ne varie quasiment pas (0,2%) entre les deux phases.

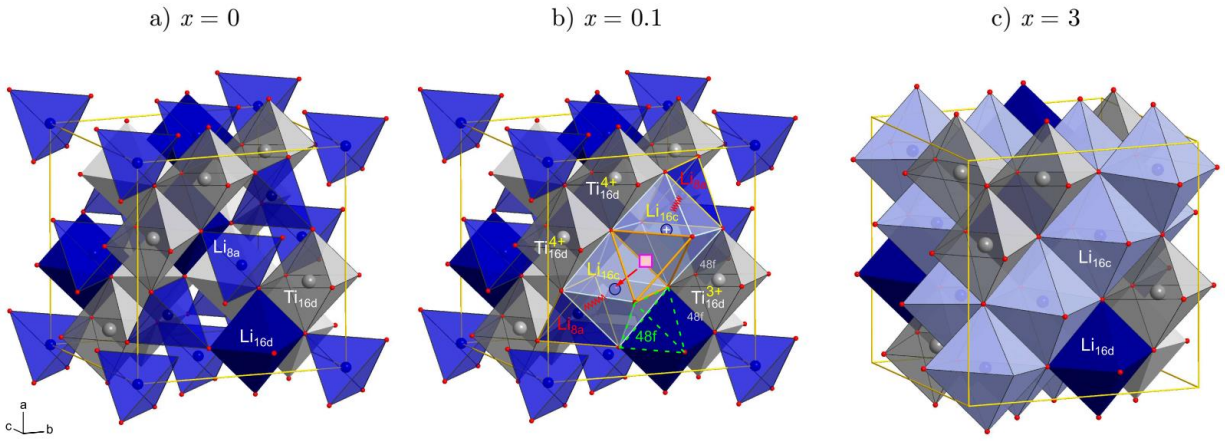


Figure 11: Structure cristalline du $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ où x représente le nombre de lithiums inséré; a) avant lithiation ; x = 0, une partie des sites tétraédriques 8(a) est occupée par des ions Li^+, une partie des 16(d) est occupée aléatoirement par des ions Ti^{4+} et Li^+ tandis que les ions O^{2-} occupent les sites 32(e) ; b) au cours de la lithiation x = 0.1, les ions Li^+ insérés remplissent progressivement les sites octaédriques 16(c) et simultanément les Li^+ en 8(a) viennent également remplir les sites 16(c) et une partie des ions Ti^{4+} est réduite en Ti^{3+} ; c) lorsque le matériau est complètement lithié, x = 3, tous les sites 16(c) sont occupés et les sites 8(a) sont vides du fait des interactions Li-Li[89].

Du point de vue de la structure, il est possible d'insérer plus de 3 lithiums par maille de LTO puisqu'en fin de lithiation les sites 8(a) sont inoccupés dans la structure $Li_7Ti_5O_{12}$ (figure 11).[90] En poursuivant la lithiation il est possible théoriquement d'atteindre une capacité spécifique de

293 mAh.g^{-1} à condition de descendre à un potentiel de 0,01 V *vs.* Li^+/Li pour former une phase $Li_9Ti_5O_{12}$. L'inconvénient est qu'un potentiel aussi bas annule les bénéfices de LTO face à une électrode classique en carbone graphite.

L'évolution des techniques de caractérisation a permis l'étude de l'occupation des sites cristallographique par les ions lithium. La mobilité des ions Lithium au sein de la structure du $Li_4Ti_5O_{12}$ a été étudié par spectroscopie infrarouge,[91] par diffraction des neutrons,[92] et par la RMN ^{6}Li et ^{7}Li à l'état solide.[89,93,94]

Les conductivités électronique et ionique au sein de LTO sont des paramètres importants à étudier et à contrôler, principalement parce qu'elles régissent à la fois le transport des ions lithium et les électrons dans la structure. Scharner *et al.*[95] ont travaillé sur la diffusion du lithium en utilisant la diffraction des rayons X. Ils sont arrivés à la conclusion que le plateau de potentiel est dû à la présence de phases distinctes mais mutuellement intervertibles. Ces travaux ont par la suite été complétés par des mesures de diffractions des neutrons réalisés par Wagemaker *et al.*[96] . D'après leurs travaux, lorsque la lithiation n'est pas complète, la distinction entre les deux phases est à nuancer. En effet, aux compositions intermédiaires, l'équilibre entre les deux phases n'est pas stable et le système se relaxe en une solution solide. Seules des cinétiques de charge/décharge plus rapides imposent le comportement à deux phases, empêchant l'équilibre de la solution solide. Les conductivités ionique et électronique élevées du matériau lithié proviennent du mélange intime à l'échelle nanométrique de ces deux phases et grâce à la présence de Ti^{3+} induite par la lithiation.[95,97] Avant le début de la lithiation, les conductivités intrinsèques de LTO sont relativement mauvaises ($\sigma_e = 10^{-8} \approx 10^{-13}$ S.cm^{-1} ;[97–99] $\sigma_{Li} = 10^{-9} \approx 10^{-16}$ cm².s^{-1} [100]). Plus récemment, des études par RMN solide du ^{6}Li et ^{7}Li menées par Schmidt *et al.* [89,93] ont montré que les mécanismes de diffusion du lithium dans LTO sont encore loin d'être pleinement compris. Leurs travaux révèlent que la diffusion de lithium est rapide pour un faible nombre de lithium inséré avec la formation de la solution solide. De plus, le processus de lithiation se passe en deux étapes, d'une part la formation d'une solution solide jusqu'à saturation et d'autres part, pour des taux de lithium supérieurs, d'une deuxième phase riche en lithium ($Li_7Ti_5O_{12}$) qui se forme préférentiellement au niveau des joints de grain (figure 12).

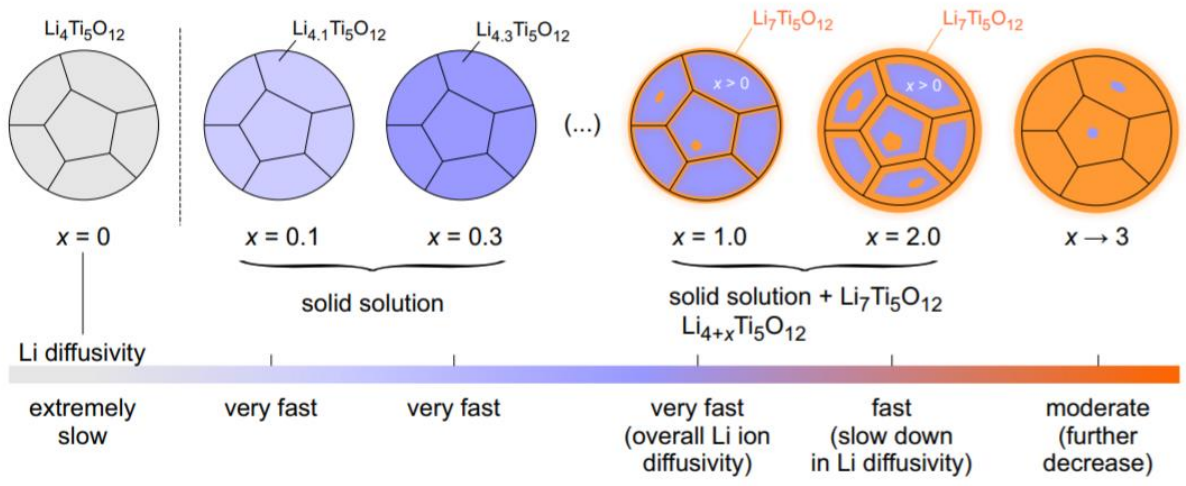


Figure 12 : Représentation schématique de la lithiation de LTO basée sur les analyses RMN ^{6}Li. Au départ, une solution solide est formée jusqu'à x = 0.3 qui permet une diffusion rapide du lithium. Lorsque le taux d'insertion du lithium augmente, des régions plus riches en lithium, dont la composition se rapproche du composé $Li_7Ti_5O_{12}$, apparaissent à partir des joints de grain et s'étendent au fur et à mesure de la lithiation, lorsque x = 3, le matériau est sous forme rock-salt. [89]

Après la découverte des bonnes propriétés électrochimiques par Murphy *et al.*[87], Colbow *et al.*[101] ont envisagé d'utilisé LTO comme matériau de cathode pour des cellules affichant un potentiel d'1,5 V. Ce n'est que plus tard, que Ferg *et al.*[102] considérèrent LTO comme un matériau d'électrode négative.

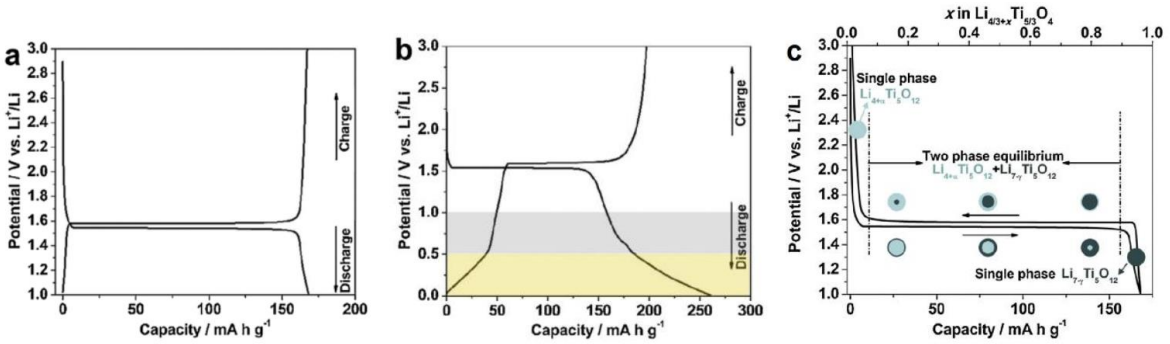


Figure 13: Courbes galvanostatiques typiques de charge/décharge de LTO en 1/2 pile face au lithium métal ; a) soumis à un courant d'1C entre 3,0 et 1,0 V vs. Li^+/Li ; b) formation de la phase $Li_9Ti_5O_{12}$ entre 3,0 et 0.01 V ; c) illustration de l'équilibre entre les deux phases durant la lithiation. [103,104]

Le potentiel en circuit ouvert (OCV) est généralement supérieur à 2,5 V vs Li^+/Li pour une ½ cellule LTO/Li métal avec un électrolyte non aqueux à base de carbonates.[87,101,105] LTO présente une diminution rapide du potentiel d'OCV jusqu'à 1,55 V *vs.* Li^+/Li pendant la première décharge. Ce potentiel reste constant pendant la lithiation, une fois complétée, le potentiel chute rapidement jusqu'à 1,0 V *vs.* Li^+/Li. La réversibilité de ce processus est en règle générale excellente pour les premiers cycles galvanostatiques entre 3,0 et 1,0 V *vs.* Li^+/Li, des efficacités coulombiques supérieures à 90% sont obtenues.[106] L'efficacité coulombique est

cependant moins bonne pour un système LTO/Li métal cyclé entre 3,0 V et 0,01 V *vs.* Li^+/Li, spécialement en dessous de 0,5 V *vs.* Li^+/Li.[104]

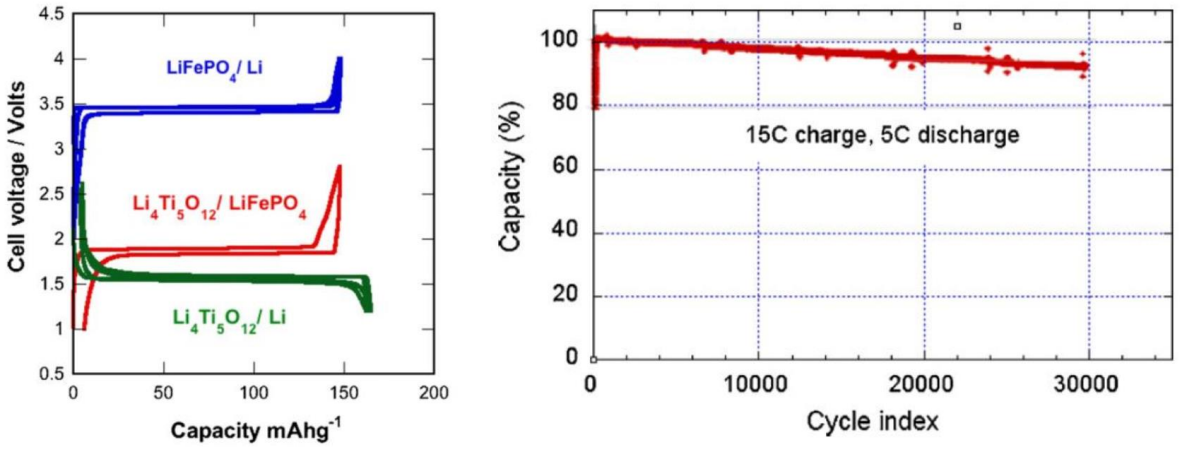


Figure 14: Cycles galvanostatiques pour des cellules LFP/Li, LTO/Li et LFP/LTO à un régime de C/24, la capacité spécifique est donnée par gramme de matériau positif (LFP limitant). À droite, capacité (en %) en fonction du nombre de cycles pour une cellule 18650 LFP/LTO chargée à un régime de 15C (4 minutes) et déchargée à 5C (12 minutes)[107].

En cellule complète, des électrodes de $Li_4Ti_5O_{12}$ ont été cyclées 30000 fois avec 95% de capacité restante (figure. 14).[107] LTO peut être cyclé face à une variété d'électrodes positives, les potentiels de cellules obtenus étant compris entre 1,85 V pour LFP/LTO[107] et 3,15 V pour NMO/LTO.[108] Dans la littérature, les batteries à base de LTO sont régulièrement mises en avant pour leur sécurité et leur fiabilité,[109–112] ce qui constitue le principal avantage par rapport aux batteries à base de carbone graphite.

Malgré ces bonnes propriétés électrochimiques, LTO peut encore être amélioré sur plusieurs points :

- Du fait du potentiel moyen de LTO à 1,55 V *vs.* Li^+/Li, environ 1,5 V au-dessus du potentiel d'insertion du carbone graphite, il a été longtemps admis qu'aucune réaction de dégradation n'aurait lieu à l'interphase entre l'électrode négative et l'électrolyte.[113,114] Or récemment, des études ont montré qu'une « Solid Electrolyte Interphase » (SEI) est bien formée à la surface des électrodes de LTO, aussi bien en ½ piles[115,116] qu'en cellule complète[108,117–119] au détriment de l'efficacité coulombique et des performances de la batterie. La SEI et les enjeux de sa formation sont discutés dans la section traitant de l'interface entre l'électrode négative et l'électrolyte (III.1).
- Un autre point déterminant concerne le dégazage généré par LTO. Le dégazage constitue aujourd'hui le principal frein à l'utilisation à grande échelle de LTO. D'importants dégagements gazeux sont observés pendant les cycles ou le stockage,

spécialement à haute température.[120–124] Les mécanismes et les solutions développées pour limiter le dégazage sont détaillés dans la section traitant du dégazage (III.2)

- Comme expliqué précédemment, le matériau LTO brut possède avant lithiation une mauvaise conductivité électronique (~10^{-13} S.cm $^{-1}$) ainsi qu'un coefficient de diffusion de lithium modéré (~10^{-9} – 10^{-13} cm².s $^{-1}$). Pour pallier ces mauvaises conductivités, la réduction de la taille des particules jusqu'à l'échelle nanométrique permet d'augmenter la surface d'échange disponible et d'améliorer la cinétique d'insertion du lithium.[125–127] Une autre méthode consiste à recouvrir les surfaces de LTO avec un revêtement de carbone conducteur, qui en addition de la nanostructuration conduit à l'amélioration des performances.[128–135] Enfin, le dopage par une grande variété de métaux de transitions dans les sites cationiques (Mg^{2+},[136] Ca^{2+},[137] Zn^{2+},[138] Cu^{3+},[139] Al^{3+},[140] La^{3+},[141] Zr^{4+},[142] V^{5+},[143] Nb^{5+},[144] Ta^{5+}[145] et Mo^{6+}[146] …) ou par échange anionique, c'est-à-dire par l'échange d'un oxygène par un anion : Br^{-},[147] N^{-},[148] Cl^{-}[149]ou F^{-},[150–153] permet d'obtenir des valences mixtes et d'augmenter les propriétés de conduction.

- **Electrolyte non aqueux pour batteries Li-ion :**

L'électrolyte a pour fonction la bonne conduction des ions lithium d'une électrode à l'autre et le séparateur doit faire office d'une barrière physique entre les deux électrodes. De plus, la composition de l'électrolyte a un impact significatif sur les performances de la batterie puisque des réactions de décomposition redox peuvent se produire à la surface des électrodes. L'électrolyte doit répondre au cahier des charges suivant :

- L'électrolyte doit être stable pour une large fenêtre de potentiel électrochimique. En effet, afin de limiter les dégradations issues des réactions redox, l'électrolyte doit être stable aux et entre les potentiels redox des électrodes positives et négatives. Pour cette raison, un électrolyte aqueux n'est pas adapté puisque la fenêtre de potentiel n'est que d'1,3 V environ.
- Il doit posséder une bonne conductivité ionique ($\sigma_{Li} > 10^{-4}$ S.cm^{-1}) et une faible conductivité électronique ($\sigma_e < 10^{-10}$ S.cm^{-1}), pour assurer un bon transport des ions lithium et éviter tout court-circuit.
- L'électrolyte doit être stable chimique vis-à-vis de tous les composants de la cellule (séparateur, collecteur de courant, les métaux de la cellule).

- Il doit être stable thermiquement sur une large plage de température, englobant les températures de travail d'une batterie (de -40°C à au moins +60°C).
- L'électrolyte doit conduire à la formation d'une couche de passivation stable à la surface des électrodes lorsqu'il est utilisé en dehors de sa fenêtre de stabilité en potentiel.
- Il doit résister à des conditions de travail extrême pour des questions de sécurité (densité de courant extrême, chocs et hautes températures).
- Enfin l'électrolyte doit être bon marché et être le moins toxique possible.

Dans les batteries Li-ion, les électrolytes les plus couramment employés sont des électrolytes liquides composés de solvants organiques dans lesquels sont dissous des sels de lithium.

Les solvants :

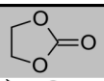
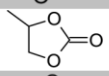
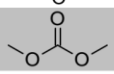
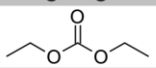
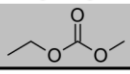
De nombreux solvants peuvent être utilisés comme électrolyte liquide, ils doivent présenter les propriétés suivantes :

- Être suffisamment polaire pour dissocier les sels de lithium de façon à obtenir des concentrations en ions lithium libres dans l'électrolyte. La constante diélectrique (ε) traduit le caractère dispersant.
- Avoir une faible viscosité (η) pour faciliter le transport des ions Li^+ entre les électrodes.
- Être liquide pour une large gamme de températures auxquelles les batteries sont amenées à être utilisées.
- Enfin le solvant doit avoir un point d'ignition élevé pour des questions de sécurité.

Puisque dans la pratique certains de ces critères sont contradictoires (une augmentation de la constante diélectrique entraine également une augmentation de la viscosité), des mélanges de solvants sont généralement utilisés. Au cours des années 70 et 80, les travaux de recherche ont principalement porté sur la formation des dendrites à la surface des électrodes de lithium métal et des méthodes pour s'en affranchir. Durant ces deux décennies, les solvants à base d'esters et d'éthers ont été beaucoup étudiés, et en particulier le carbonate de propylène (PC). Or, ce solvant s'est avéré être hautement instable vis-à-vis des réactions de réduction et d'oxydation. Dans les années 90, les électrolytes ne contiennent plus que des esters. Le mélange du carbone d'éthylène (EC) et du diméthyle de carbonate (DMC) présente de propriétés remarquables : une fenêtre de stabilité élargie (d'1 V à 4,7 V *vs.* Li^+/Li ainsi qu'une SEI plus stable, ce qui contribue à obtenir des densités d'énergie plus élevées, de meilleures cyclabilités et d'augmenter la

sécurité des batteries.[154,155] Depuis, certaines améliorations ont été obtenues.[42] Les mélanges EC/DMC ou EC/DEC sont les plus utilisés pour les cellules commerciales.

Table 1: Les principaux solvants non-aqueux utilisés pour les batteries Li-ion.[156]

Solvent	Structure	T_m(°C)	T_b(°C)	η (cP) (25°C)	ε (25°C)	T_f(°C)	ρ (g.cm^{-3})
EC		37	248	1.9 (40°C)	89.78	160	1.321
PC		-55	240	2.53	64.92	132	1.200
DMC		2-4	90	0.59	3.107	18	1.063
DEC		-43	126	0.75	2.805	31	0.969
EMC		-14.5	107	0.65	2.958	23	1.006

Les sels de lithium :

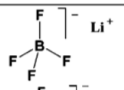
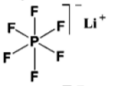
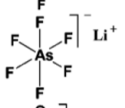
Les sels de lithium sont utilisés pour apporter des propriétés de conductivités ioniques importantes aux électrolytes. Ils doivent répondre à un certain nombre de critères :

- Le sel doit pouvoir se dissocier complètement et se dissoudre dans l'électrolyte.
- Ses ions solvatés doivent avoir une grande mobilité dans le solvant utilisé.
- Ses contre anions doivent être inertes vis-à-vis du solvant et stable pour prévenir des réactions de décomposition.

La plupart des sels ayant une solubilité acceptable sont formés de complexes anioniques pour lesquels la charge formelle négative est relativement bien distribuée (base faible de Lewis), permettant une bonne dissociation des ions Li^+.

Parmi ces sels (table 2), l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$) est le plus couramment utilisé dans les cellules commerciales. En effet, bien qu'il ne soit pas plus performant que les autres sels, le $LiPF_6$ présente le meilleur compromis. Le fluoroarsenate de lithium ($LiAsF_6$) est toxique, le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$) n'est pas suffisamment conducteur ionique, le perchlorate de lithium ($LiClO_4$) est dangereux et les sels LiTf et LiTFSI sont corrosifs pour l'aluminium des collecteurs de courant des électrodes positives.

Table 2: Propriétés des sels de lithium communs.[156]

Salt	Structure	M. Wt	T_m/ °C	$T_{decomp.}$, / °C in solution	Al-corrosion	σ /mScm^{-1} (1.0 M, 25 ° C) in PC	in EC/DMC
$LiBF_4$		93.9	293 (d)	> 100	N	3.4	4.9
$LiPF_6$		151.9	200 (d)	~ 80 (EC/DMC)	N	5.8	10.7
$LiAsF_6$		195.9	340	> 100	N	5.7	11.1
$LiClO_4$		106.4	236	>100	N	5.6	8.4
Li Triflate	$Li^+ CF_3SO_3^-$	155.9	>300	>100	Y	1.7	
Li Imide	$Li^+ [N(SO_2CF_3)_2]^-$	286.9	234	>100	Y	5.1	9.0
Li Beti	$Li^+ [N(SO_2CF_2CF_3)_2]^-$				N		

Les additifs :

La composition de l'électrolyte est généralement complétée par l'ajout d'additifs. La distinction entre un additif et un co-solvant n'est pas clairement définie, mais il est généralement admis qu'un composé représentant moins de 10 % de l'électrolyte constitue un additif. Les additifs peuvent être utilisés pour plusieurs raisons :[157] (*i*) la première et certainement la plus importante : pour influencer la formation de la SEI. Cette stratégie est discutée dans la section III.3. (*ii*) la suppression de l'eau et des acides, (*iii*) la stabilisation du $LiPF_6$, (*iv*) l'amélioration de la déposition du lithium, (*v*) amélioration de la sécurité, (*vi*) amélioration de la solvatation, (*vii*) inhibition de la corrosion de l'aluminium, (*viii*) augmentation de la viscosité. Bien souvent, les additifs sont sacrifiés dans le but d'interagir avec les interfaces des électrodes.

I.3 Principaux challenges dans les batteries Li-ion

Maintenant que les principaux aspects de systèmes de notre étude ont été passés en revue, nous allons aborder les principaux challenges auxquels ils doivent répondre et les avancées proposées pour les surmonter. La zone localisée entre l'électrode et l'électrolyte est le siège de nombreuses réactions interfaciales, conduisant à la formation de la Solid Electrolyte Interphase (SEI). Cette zone est souvent appelée interface par abus de langage, et il est important de garder à l'esprit qu'il s'agit en réalité d'une multitude d'interfaces, telles que définies par Gibbs.[158,159] Cette couche plus ou moins épaisse, constitue à la fois une couche protectrice à la surface de l'électrode négative et un piège, une barrière, pour les ions lithium. Le fonctionnement des

batteries est également responsable de la formation d'espèces gazeuses qui ne peuvent être évacuées. Ces points concentrent aujourd'hui de nombreuses recherches, aussi bien pour en comprendre l'origine que pour y remédier.

I.3.1 L'interface électrode / électrolyte, formation de la SEI

Dans les années 60 et au début des années 70, il était communément admis que le lithium métal était stable cinétiquement vis-à-vis des solvants organiques, bien que des films passivant aient déjà été observés à sa surface.[160] En 1970, Dey *et al.*[161] mènent une étude de la stabilité électrochimique du carbonate de propylène (PC). Ils suggèrent que l'électrode de lithium est recouverte par un film passivant, probablement composé de carbonate de lithium (Li_2CO_3), qui protège le métal de nouvelles attaques chimiques. Ils supposent également que le film est capable de transporter les ions Li^+. C'est en 1979, que Peled *et al.*[162,163] introduisent le terme Solid Electrolyte Interphase (SEI) pour décrire ces films passivant à la surface d'électrodes de métal alcalin en présence d'électrolyte non aqueux, dont l'épaisseur est déterminée par la portée de l'effet tunnel. Brummer et Newman[164] ont par la suite conclu qu'une électrode négative passivée présente une durée de vie réduite et que pour obtenir de meilleures durées de vie ainsi que des charges/décharges complètes, il faut impérativement prévenir les réactions avec l'électrolyte et empêcher cette couche de passivation de se former. Les modèles de SEI suivants contredisent cette affirmation, en pratique seules les réactions ne conduisant pas à la formation de la SEI doivent être inhibées.[165] De plus, la SEI est nécessaire pour prévenir de dégradations supplémentaires de l'électrolyte, en bloquant le transport des électrons et en laissant passer les ions lithium pendant le cyclage.[166]

La SEI se forme au cours de la première charge de la batterie, conduisant à l'apparition d'un film à la surface de l'électrode négative. À la surface de cette électrode, il y a compétition entre un grand nombre de réactions de réduction des sels, des solvants et des impuretés. Ces réactions peuvent avoir lieu, car les potentiels appliqués sont à la limite ou au-delà de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte (en dessous d'1 V ou au-dessus de 4 V *vs.* Li^+/Li). La cinétique des réactions dépend du courant appliqué, de la viscosité de l'électrolyte ainsi que des propriétés catalytiques de la surface de l'électrode. Les produits de réductions des sels sont typiquement des composés inorganiques comme LiF, LiCl et Li_2O, qui précipitent à la surface de l'électrode. La réduction des solvants conduit à la formation d'espèces de la SEI insolubles comme Li_2CO_3 et d'espèces partiellement solubles comme les semicarbonates et polymères (figure 15). La

première charge s'accompagne d'une perte irréversible de capacité, car une partie des ions lithium est consommée et perdue dans la formation de la SEI.

Dans le cas d'une électrode de graphite, la SEI est essentielle pour prévenir l'exfoliation due à l'insertion des sphères de solvatation du lithium.[167] Cependant, des dendrites de lithium peuvent toujours se former par « lithium plating », un phénomène connu pour les matériaux présentant des potentiels de réduction proche de celui du lithium métal.[168] La SEI a un impact important sur les performances, en plus d'affecter sensiblement les premiers cycles, ses propriétés (composition, épaisseur, morphologie, densité) régissent également le fonctionnement de la batterie à long terme.

Une SEI idéale possède les propriétés suivantes :

- Une conductivité électronique basse.
- Une conductivité ionique élevée.
- Une composition et une morphologie uniformes et stables pour prévenir la décomposition de l'électrolyte.
- Une bonne adhésion sur le matériau d'électrode.
- Une bonne flexibilité et tenue mécanique pour endurer les changements de volume de l'électrode.
- Une faible solubilité de l'électrolyte pour une plus grande stabilité.

- **Les modèles de SEI et composition :**

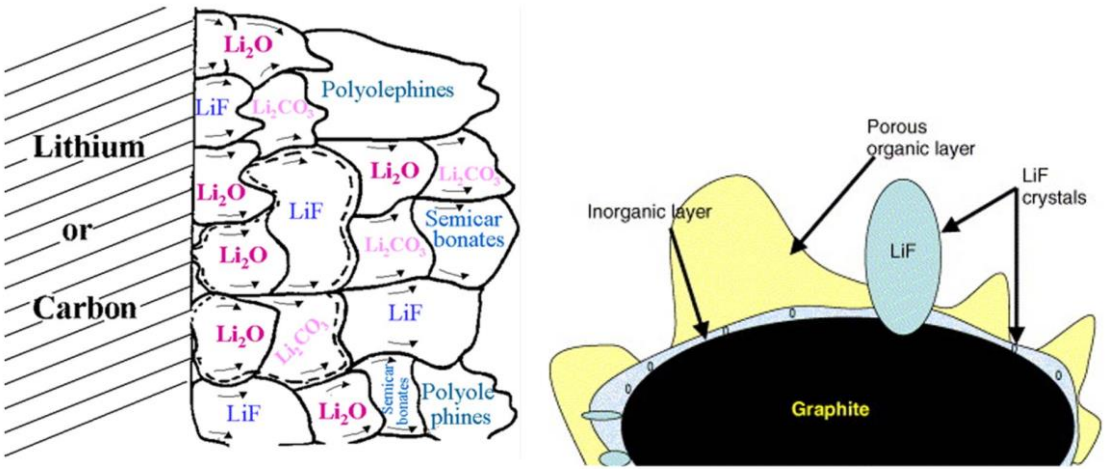


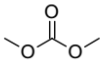
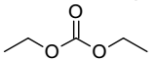
Figure 15: A gauche : représentation modèle des micro-phases hétérogènes de la SEI par Peled *et al.* [165] ; A droite : modèle proposé par Edström *et al.* [169]

Si la SEI atteint une épaisseur critique (de quelques à plusieurs centaines d'angstrœms)[169] et couvre entièrement la surface de l'électrode, elle peut se stabiliser en surface. Les réactions redox entre l'électrode et l'électrolyte n'ayant plus lieu et une meilleure cyclabilité est alors obtenue après plusieurs cycles. Des phénomènes de dissolutions/dépositions sont tout de même observés en charge/décharge.[170] Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la SEI. Peled *et al.*[165] ont décrit la SEI comme étant un assemblage de domaines de type mosaïque, tandis qu'Aurbach *et al.*[171,172] proposent plutôt une structure multicouche, avec des premières couches compactes et des couches poreuses vers la surface. Plus récemment, un modèle décrit la SEI comme une couche dense principalement inorganique, assurant une protection contre les réactions de réduction, recouverte par une épaisseur principalement organique ou polymérique assurant la conduction des ions.[169,173] La couche inorganique contient des cristaux de LiF (figure 15 à droite).

Quel que soit le modèle, des efforts expérimentaux considérables ont été déployés pour décrire la composition et l'architecture de la SEI au travers de très nombreuses études. Une grande variété de techniques a été adaptée à l'étude de la physico-chimie de la SEI : la spectroscopie de photoémission X (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman « Surface-Enhanced » (SERS), la microscopie à effet tunnel (STM), spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier FT-IR, RMN, la résonance paramagnétique électronique (RPE), DSC, ATG, microbalance à quartz (QCM), microscopie à force atomique (AFM). D'après Verma *et al.*[174], les travaux issus d'étude par XPS et FTIR fournissent le plus d'informations, de par leurs caractéristiques mais aussi puisqu'elles sont largement rependues et que par conséquent la littérature accessible est très riche.

Certaines études ont cherché à déterminer les chemins réactionnels menant à la formation des espèces de la SEI. La table 3 réunit les réactions de réduction proposées dans la littérature pour les solvants communs : l'éthylène carbonate cyclique (EC) et les composés linéaires DMC et DEC. Pour compléter la table 3, on peut préciser l'existence des espèces suivantes : l'oxalate de lithium ($Li_2C_2O_4$),[175] le succinate de lithium ($LiO_2CCH_2CH_2CO_2Li$)[176] et de longues chaines hydrocarbonées semblables à des polymères.[177]

Table 3: Principales réactions de produits de la SEI provenant de la dégradation des solvants à base d'alkyl carbonate (EC, DEC, DMC)[178–184]

	Reactions
EC	$2EC + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow \mathbf{(CH_2OCO_2Li)_2} + CH_2{=}CH_2\uparrow$
	$EC + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow \mathbf{Li_2CO_3} + CH_2{=}CH_2\uparrow$
	$nEC \rightarrow \mathbf{-(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n} + nCO_2\uparrow$ PEO
	$n(x+y)\ EC \rightarrow -[(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_x\text{-}/\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}OCO_2)_y]_n- + nxCO_2\uparrow$
$ROCO_2R$ **DMC:R=CH_2**  **DEC:R=C_2H_5** 	$ROCO_2R + e- + Li^+ \rightarrow \mathbf{ROLi} + RC{\bullet}O_2$ $RC{\bullet}O_2 + Li^+ + e^- \rightarrow \mathbf{ROLi} + CO\uparrow$
	$2ROCO_2R + 2e- + 2Li^+ \rightarrow 2\mathbf{ROCO_2Li} + R\text{-}R\uparrow$ $DMC + e- + Li^+ \rightarrow \mathbf{CH_3OCO_2Li} + R{\bullet}$ $nR{\bullet} \rightarrow Rn$ (polymers) $nR{\bullet} + e^- + Li^+ \rightarrow RLi$
	$ROCO_2R + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow \mathbf{Li_2CO_3} + R\text{-}R\uparrow$
Reaction between solvents	$EMC \leftrightarrow DMC + DEC$ $ROCO_2R + EC \rightarrow \mathbf{ROCO_2CH_2CH_2O_2CO_2R}$
Main species found in the SEI resulting of solvents degradation	**Li_2CO_3, Lithium alkyl-carbonates** ($ROCO_2Li$), **alkoxides** (ROLi) **Poly(ethylene oxides)** (PEO), **poly(ethylene carbonates)**

Concernant la décomposition des sels, le $LiPF_6$ est connu pour former un équilibre avec le fluorure de lithium (LiF) et le pentafluorure de phosphore (PF_5)[185,186] dans des solvants carbonatés, conduisant à de nombreuses réactions secondaires. De plus, le $LiPF_6$ est sensible aux traces d'humidité et d'alcool, ce qui conduit à la formation d'acide fluorhydrique (HF).[187,188] Les principales réactions impliquant le $LiPF_6$ sont résumées dans la table 4 :

Table 4: Principales réactions et produits de la SEI issus de la dégradation du $LiPF_6$.[189,190]

	Reactions
$LiPF_6$ and secondary reactions	$LiPF_6 \rightarrow$ **LiF** + PF_5 $LiPF_6 + ne^- + nLi^+ \rightarrow LiF +$ **Li_xPF_y** $PF_5 + 2xe^- + 2xLi^+ \rightarrow xLiF + Li_xPF_{5-x}$ $LiPF_6 + Li_2CO_3 \rightarrow 3LiF + POF_3 + CO_2$ $PF_5 + Li_2CO_3 \rightarrow 2LiF + POF_3 + CO_2$ $POF_3 + 2xe^- + 2xLi^+ \rightarrow Li_xPF_{3-x}O + xLiF$ $POF_3 + 3ROLi \rightarrow OP(OR)_3 + 3LiF$ $OP(OR)_3 + -(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n \rightarrow -(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}O\text{-}OP(OR)_3$
Reactions with impurities (H_2O/HF)	$LiPF_6 + H_2O \rightarrow LiF + POF_3 + 2HF$ $PF_5 + H_2O \rightarrow POF_3 + 2HF$ $ROCO_2Li + H_2O \rightarrow Li_2CO_3 + CO_2 + ROH$ $H_2O + Li^+ + e^- \rightarrow Li_2O + H_2\uparrow$ $H_2O + Li^+ + e^- \rightarrow LiOH + 1/2H_2\uparrow$ $ROCO_2Li + HF \rightarrow LiF + ROCO_2H$ $Li_2CO_3 + HF \rightarrow 2LiF + H_2CO_3$ $Li_2CO_3 + HF \rightarrow 2LiF + H_2O + CO_3$ $Li_2O + 2HF \rightarrow 2\ LiF + H_2O$ $LiOH + HF \rightarrow LiF + H_2O$
Main species found in the SEI resulting from salt degradation, reported in the literature	**LiF, Fluorophosphates (**Li_xPF_y , $Li_xPF_{3-x}O$**),** **Phosphates** (as $OP(OR)_3$))

Les listes de réactions de dégradations présentées ici ne sont pas exhaustives et il est difficile d'appréhender tous les facteurs influant la formation de la SEI (température, courant, additifs, porosités, viscosité, potentiel, impuretés…). D'après des études plus récentes, il semble qu'il faille considérer la cellule dans son ensemble et non simplement l'électrode négative pour l'étude de la SEI. En effet, l'électrode positive influence et est également influencée par le processus de formation de la SEI, mais aussi le dégazage. D'après Burns *et al.*[191] ainsi que Madec *et al.*[192] , la compréhension de ses interactions permettrait de prédire la durée de vie d'une batterie (figure 17).

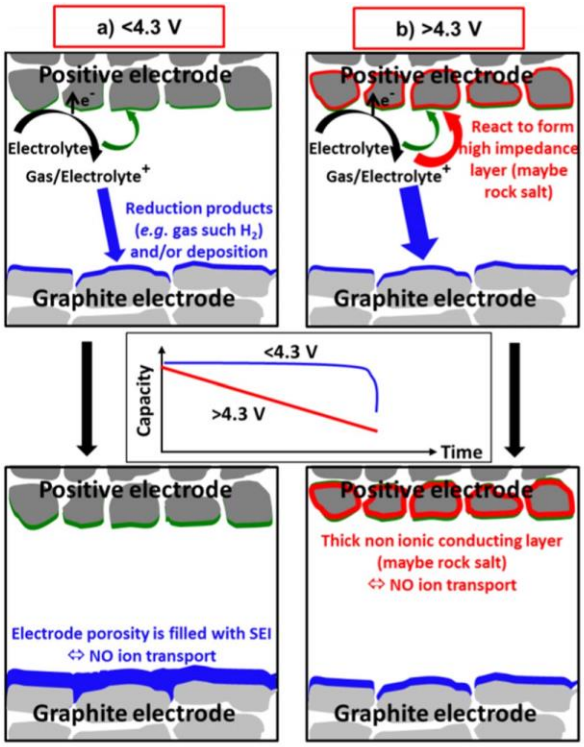


Figure 16: Modèle schématique des deux principaux mécanismes d'arrêt des batteries Li-ion expliqués par les interactions entre les électrodes positives NMC et négatives carbone graphite, en fonction du potentiel.[192]

I.3.2 Dégazage

Le second challenge pour lequel la recherche doit apporter des solutions concerne le dégazage des batteries Li-ion au cours de leur utilisation. Cette problématique est particulièrement handicapante dans le cas de LTO : de grandes quantités de gaz sont générées au cours des cycles galvanostatiques et pendant le stockage, spécialement à haute température.[120–124] L'origine du dégazage et les mécanismes sont encore mal compris, tout comme le rôle important des électrolytes à base de carbonate-$LiPF_6$: peu d'études se concentrent pleinement sur l'explication de ce phénomène.[120,121,124,193–195] Ces études sont d'autant plus intéressantes lorsqu'elles s'appuient sur des techniques de caractérisation dites *in situ* et *operando*, se rapprochant des conditions de fonctionnement des systèmes.[196–206]

La figure 17 présente les courbes galvanostatiques de cellule LTO/LCO à 20 et 60°C[207] et la concentration des gaz pour différentes espèces prélevées de cellules LTO/LMO à 30°C, 45°C et 60°C après 5 mois de tests électrochimiques.[124] Il apparait clairement qu'à 60°C, la tenue en capacité de la cellule est sérieusement impactée dès 20 cycles de fonctionnement, la capacité chutant de 125 $mAh.g^{-1}$ à moins de 40 $mAh.g^{-1}$ à la 20ème décharge. L'influence de la température apparait complexe, les concentrations des différentes espèces gazeuses n'évoluent

pas de la même façon. C'est particulièrement le cas pour les concentrations en CO_2 et en CO, qui subissent des évolutions antagonistes avec l'élévation de la température.

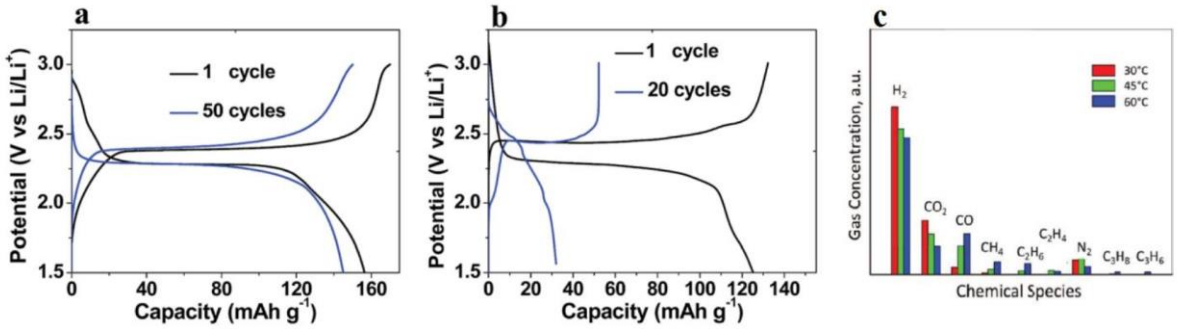
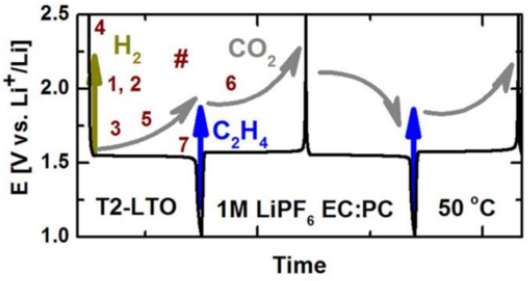


Figure 17: Cellule LTO commercial/LCO dans $LiPF_6$ 1 M EC:DEC ; a) profils de charges et décharges à 20°C ; b) à 60°C[207] ; c) concentration de différentes espèces chimiques dans les gaz collectés d'une cellule LTO/LMO après 5 mois à 30°C (en rouge), 45°C (en vert) et 60°C (bleu) déterminé par chromatographie en phase gaz.[124]

D'autres mesures de chromatographie en phase gazeuse montre que le dihydrogène est formé dès le début de la première décharge pour constituer la principale phase gazeuse. Les espèces CO et CO_2 sont formées tout au long du processus galvanostatique. Cela suggère que le dihydrogène provient de traces d'H_2O, tandis que CO et CO_2 résultent de la décomposition de l'électrolyte qui est initiée à relativement haute température par l'acide fort de Lewis $LiPF_5$ lui-même provenant de la dégradation du $LiPF_6$ (figure 18 a).[156,185,208–210] Cependant, il n'est pas possible de dissocier la formation de gaz avec la présence du Ti^{4+} à la surface de LTO. En effet, les propriétés catalytiques du Ti^{4+} sont bien connues pour la dissociation d'espèces sur des substrats TiO_2 pour la catalyse hétérogène. Plusieurs études menées sur des films LTO (111) épitaxiaux ont démontré que le PF_5 ne joue pas un rôle aussi important que les espèces de surface Ti^{4+}/Ti^{3+} dans la génération des gaz (figure 18 b).[123,211–213]

a)



Reactions	#
$2\ H_2O + 2\ e^- = 2\ OH^- + H_{2\ (gas)}$	1
$2\ H^\bullet = H_{2\ (gas)}$	2
$OH^- + EC = \text{radicals} + CO_{2\ (gas)}$	3
$LiPF_6 + H_2O = LiF + 2\ HF + POF_3$	4
$POF_3 + EC/PC/DMC = \text{organofluoride compound} + CO_{2\ (gas)}$	5
$Ti^{4+} + EC/PC/DMC = Ti^{3+} + \text{radicals} + CO_{2\ (gas)}$	6
$2\ Li^+ + EC = Li_2CO_{3\ (solid)}/(CH_2CH_2OLi)_{2\ (solid)} + C_2H_{4\ (gas)}$	7

b)

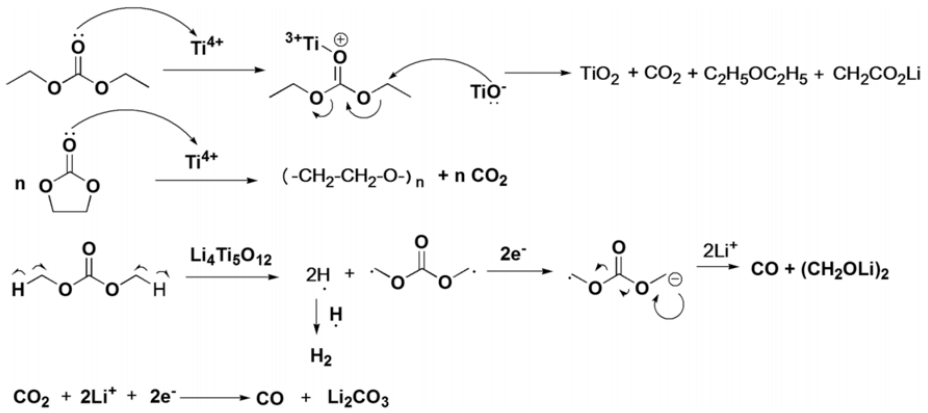


Figure 18: a) Schéma proposant l'évolution de la formation des espèces gazeuses au cours des deux premiers cycles d'une cellule LTO/Li métal avec un électrolyte $LiPF_6$ 1M dans EC : PC électrolyte, les numéros se réfèrent aux mécanismes réactionnels présentés dans le tableau. b) Propositions de mécanismes réactionnels de la formation de gaz impliquant le Ti^{4+} de la surface de LTO.

Les volumes de gaz générés, jusqu'à 1,5 cm^3 avec un électrolyte EC porté à 50°C en présence de LTO, ne sont pas négligeables ramenés au volume de 6,7 cm^3 des cellules type 034352 3x43x52 mm[123] (figure 19 a). Les gaz s'accumulent et ne peuvent être évacués sans perte d'étanchéité de la cellule. La pression au sein de la cellule peut augmenter (figure 19 b) et risque de conduire à la formation de bulles de gaz, entrainant une perte de contact entre l'électrolyte et l'électrode.

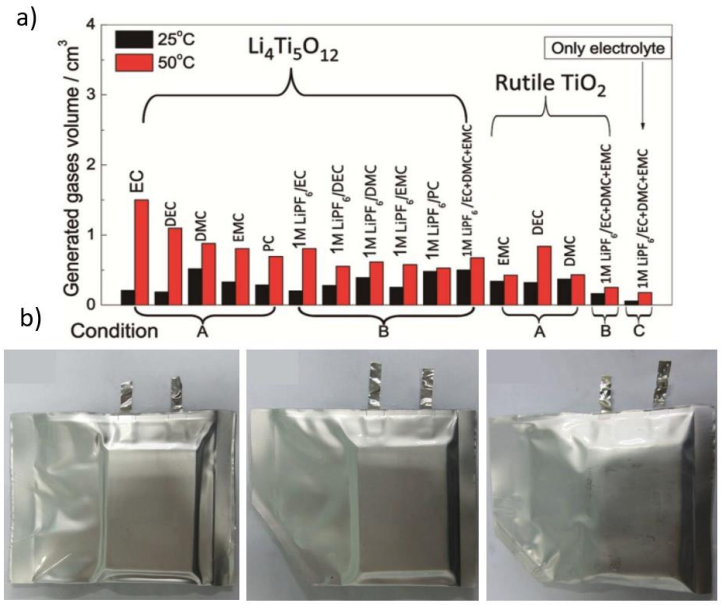


Figure 19 : a) volumes des gaz générés dans des cellules de type 034352 à 25 et 50°C lorsque le LTO ou le TiO_2 rutile sont plongés pendant 3 mois dans les conditions A : solvants sans sels de lithiums ; B : solvants +$LiPF_6$; C : Electrolyte sans LTO[123] ; b) photos de « pouch cells » LTO/NMC avant l'introduction de l'électrolyte, après introduction de l'électrolyte, après deux cycles complets (100% SOC) et un chauffage à 80°C pendant 120h.

I.3.3 Optimisation des interfaces

Qu'il s'agisse des mécanismes de formation de la SEI ou des réactions de production d'espèces gazeuses, ces phénomènes trouvent leur origine à l'interface entre l'électrolyte et les électrodes. Dans la littérature, il se dégage deux principales stratégies qui pourraient permettre d'aboutir à un compromis pour mieux maitriser les phénomènes interfaciaux. L'une est axée sur la recherche d'une nouvelle formulation de l'électrolyte par l'ajout d'additifs, l'autre sur la modification et le contrôle de la réactivité de surface des matériaux d'électrode par des revêtements passivant.

Stratégies indirectes par l'utilisation d'additifs

Des additifs peuvent être ajoutés à l'électrolyte pour améliorer la stabilité de la SEI et de ce fait améliorer les performances électrochimiques et la durée de vie des batteries. Les mécanismes de formation de la SEI étant impactés par l'utilisation d'additifs, les pertes irréversibles de capacité et l'efficacité coulombique des premiers cycles le sont également. Burns *et al.*[191] ont montré que l'utilisation d'un nombre croissant d'additifs, indépendamment de leur nature, conduit à l'augmentation du nombre de cycles avant arrêt de la batterie ainsi qu'à l'amélioration de l'efficacité coulombique (figure 20).

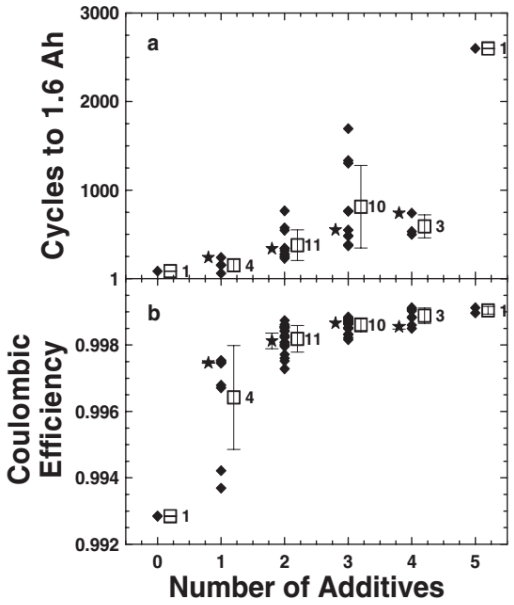


Figure 20: a) nombre de cycles avant arrêt de la batterie; b) efficacité coulombique en fonction du nombre d'additifs.[191] Les étoiles représentent des ajouts de plus en plus important de VC : 1,5%, 3%, 4,5% et 6% de VC équivalent à 1, 2, 3 et 4 additifs, les carrés blancs représentent les valeurs moyennées pour l'ensemble des tests.

Une première catégorie d'additif peut être qualifiée d'additif de réduction. Ces composés possèdent des potentiels de réduction plus élevés que ceux des solvants de l'électrolyte, ils sont donc susceptibles de réagir en premier pour former les premières couches organiques à la surface des électrodes et faciliter la formation de la SEI.[157] En effet, ces premières couches organiques écrantent les surfaces et désactivent leurs propriétés catalytiques. Deux sous-groupes d'additifs se distinguent : les monomères polymérisables et les agents réducteurs.

Le mécanisme des monomères polymérisables repose sur une polymérisation initiée par l'électrochimie : les monomères possèdent des liaisons conjuguées qui peuvent s'ouvrir pour former des espèces radicalaires qui peuvent propager la polymérisation (figure 21).

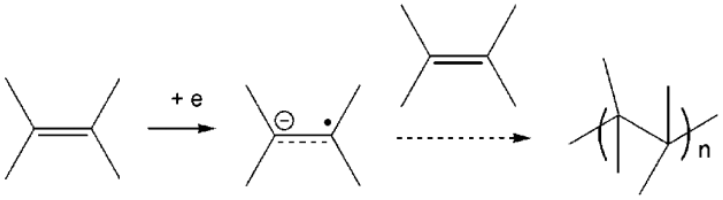


Figure 21: Mécanisme de polymérisation des additifs induit par éledctrochimie[157].

Parmi ces monomères, les plus couramment rencontrés sont rassemblés figure 22 : le carbonate de vinylène (VC),[214–218] le carbonate vinyl-éthlylène (VEC),[219,220] le carbonate d'éthyl-allyl (AEC)[221] et l'acétate de vinyl[222]. Bernhard *et al.*[204] ont montré que le VC joue également un rôle important dans la réduction des dégagements gazeux de H_2 et CO_2 issus de traces

d'humidité dans l'électrolyte, en impactant les processus de réduction à l'origine de la formation de la SEI.

Les agents réducteurs interviennent dans la formation de la SEI par l'adsorption de leurs produits de réduction sur les sites catalytiques actifs de la surface des matériaux d'électrode. L'affinité avec les fractions moléculaires alors présentent en surface facilite par la suite la formation de la SEI. Plusieurs familles d'agents réducteurs efficaces sont rapportées dans la littérature : à base de sulfures (SO_2,[223,224] CS_2,[225] polysulfures S_x^{2-},[226,227] le sulfite d'éthylène[228–230]…), à base de protoxyde d'azote N_2O[226] (nitrate,[231] nitrite…) et enfin les composés halogénés (le carbonate d'éthylène halogéné,[229,232–234] les lactones halogénées, le chloroformate de méthyle[235]…). Les composés halogénés sont particulièrement intéressants puisque leurs produits de réduction forment des espèces halogénées en surface, ce qui facilite les réactions avec les groupements carbonyles (>C=O) qui viennent alors enrichir la SEI et la rendre d'autant plus passivante.

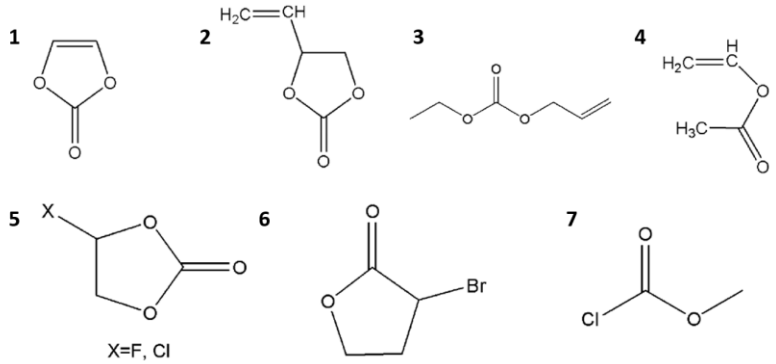


Figure 22: 1-4 : additifs monomères : 1 Carbonate de Vinylène (VC), 2 Carbonate d'éthyle-vinylène (VEC), Carbonate éthyle-allyle, 4 Acétate de vinyle ; 5-7 : agents réducteurs :5 Carbonate d'éthylène halogéné, 6 Lactone halogéné, 7 Chloroformate de méthyle (modifié de [157]).

Parmi ces composés halogénés, le carbonate de fluoroéthylène (FEC) a prouvé son efficacité pour une multitude de systèmes. En améliorant la rétention de capacité et limitant le dégazage de cellule Si *vs.* Li métal[236] par exemple. Markevich *et al.*[237] ont obtenu des améliorations de performances remarquables avec des cellules complètes à haut potentiels $LiCoPO_4$/Si et le FEC comme co-solvant (figure 23). Les auteurs expliquent ces performances par la réduction d'espèces HF dans l'électrolyte ainsi que par le fait que le FEC participe à la formation d'un film protecteur à haut potentiel sur l'électrode $LiCoPO_4$ plus efficace et plus rapidement formé que des films issus d'électrolyte à base d'EC. Xu *et al.*[238] ont montré des effets bénéfiques à l'utilisation de 2 % de FEC pour des systèmes LNMO *vs.* Li métal et Liu *et al.*[239] sur des systèmes LCO *vs.* carbone graphite avec 5 % de FEC.

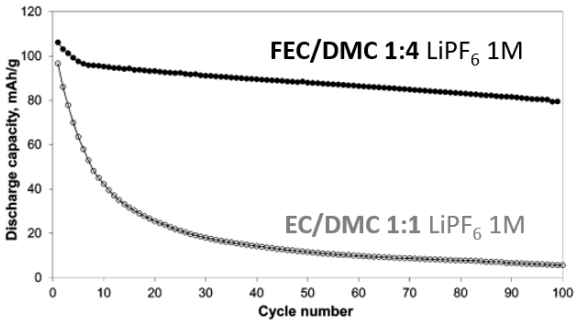


Figure 23: Capacité en décharge en fonction du nombre de cycle entre 3,5 et 5,2 V à C/5 pour des cellules $LiCoPO_4$/Si.[237]

Stratégies directes par la modification de l'interface

Une autre stratégie consiste à envisager la réactivité de l'interface de l'autre versant, par la surface de l'électrode. Cette stratégie est plus directe, car la réactivité du matériau d'électrode est modifiée avant même son utilisation en électrochimie. Elle est aussi plus contrôlée, car les matériaux synthétisés sont plus stables et les équilibres des espèces et réactions de réduction dans les électrolytes ne sont pas toujours pleinement connus ou maitrisables.

La modification de l'interface se présente sous la forme d'un revêtement (« coating »), déposé ou crû à la surface du matériau d'électrode. Une grande variété de revêtements a été étudiée sur l'ensemble des matériaux d'électrodes, négatives ou positives.

Dans le cas de LTO, l'influence des « coatings » a été plus largement étudiée que l'apport des additifs, du fait de son relatif haut potentiel de travail (peu adapté aux agents réducteurs) et du fait que LTO peut fonctionner correctement à haut régime à température ambiante sans que la SEI ne soit particulièrement épaisse.[240] La littérature se concentre majoritairement sur des « coatings » à base de carbone développés dans le but d'améliorer la conductivité électronique des matériaux bruts LTO.[128–135] Les revêtements de carbone peuvent de plus recouvrir les sites catalytiques actifs à la surface des particules de LTO et constituer une barrière physique entre LTO et l'électrolyte. Han *et al.*[241] ont ainsi montré qu'il est possible de modifier la réactivité de l'interface LTO/électrolyte à l'aide d'un coating de carbone et de réduire la résistance électrique induite par la SEI. Le revêtement de carbone, fonctionnant de pair avec la SEI formée à sa surface, offre une protection efficace contre les réactions avec l'électrolyte mais également contre la formation d'espèces gazeuses.[242,243] D'autres matériaux ont été étudiés comme potentiels revêtements de protection : le ZnO,[200] AlF_3,[244] NiO_x,[245] TiN_x[246] et Li_3PO_4.[247]

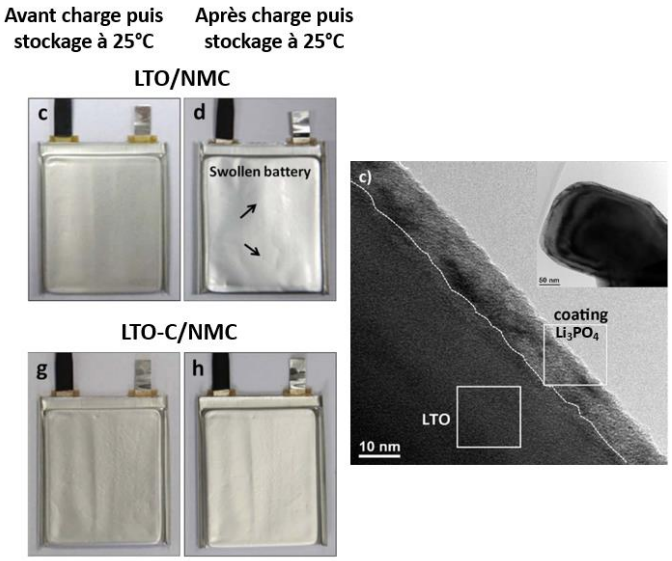


Figure 24: à gauche : cellules « pouch cells » LTO/NMC en haut et LTO +coating Carbone / NMC en bas. Les cellules sont chargées une première fois puis stockées à 25°C pendant 3 mois, la cellule avec LTO-C ne présente pas de gonflements[123]. A droite, image MET d'une particule LTO et de son « coating » de Li_3PO_4.[247]

Comme expliqué précédemment, le NCA présente une instabilité structurale en surface conduisant à la formation de phases successives spinelle et rock-salt. Dans le cas de NCA, l'intérêt pour la modification de surface est donc différent que pour LTO. En effet, les revêtements de surface ont pour objectif premier de stabiliser la structure en surface, avant de constituer une protection contre les réactions de dégradation en surface. Cette problématique est d'actualité pour le matériau NCA, comme en témoignent les récentes études menées à ce sujet. Des « coatings » de AlF_3,[248] Al_2O_3,[249] SiO_2,[250] CeO_2,[251] TiO_2,[43] V_2O_5,[252] Co_3O_4,[253] Li_2ZrO_3[254] ou encore $CoPO_4$[255] ont apporté des améliorations significatives en terme de stabilité structurale et de performances électrochimiques.

I.4 La fluoration

La fluoration des matériaux d'électrode a été envisagée par Nakajima *et al.*[256] à la fin des années 90. Les auteurs se sont d'abord intéressés au comportement de carbone graphite fluoré en surface, ce matériau étant le plus largement utilisé à cette époque. Ce groupe a par la suite exploré d'autres procédés de fluorations pour des résultats similaires. La table 5 rassemble une sélection d'articles et de résultats de la littérature pour différents matériaux d'électrodes négatives.

Table 5: Sélection d'études sur les bénéfices de la fluoration pour les matériaux d'électrodes négatives.

Electrodes Négatives			
Matériau	**Procédé**	**Observations**	**Ref**
Carbone graphite	Solide- gaz F_2 80-520°C, 2-10 min, mode statique	6,0 – 14,6 at% et 7,1 – 18,1 at% F en surface (XPS) Amélioration des capacités de 5 - 10% pour 2 min d'exposition.	[256] (1999)
Carbone graphite	Plasma radiofréquence de F_2, 150-500°C, 60 – 180 min	Formation de liaisons ioniques C-F 3,3 – 11,5 at% F en surface (XPS) Capacités augmentées de 5 – 15% Légère augmentation des efficacités coulombiques (10 cycles)	[257] (2002)
Carbone graphite	Plasma radiofréquence de CF_4, moins de 100°C, 30 – 180 min	3,3 – 11,5 at% F en surface (XPS) 382 mAh.g^{-1} pour 60 min. (362 mAh.g^{-1} pour la référence)	[258] (2002)
$Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)	Solide – gaz F_2 25 – 150°C (optimum 70 – 100°C) 2 min	28,1 – 35,3 at% (XPS) 150 mAh.g^{-1} à 60 mA.g^{-1} (ref. à 147 mAh.g^{-1}) 126 mAh.g^{-1} à 300 mA.g^{-1} (ref à 115 mAh.g^{-1}) Désordre de la structure en surface	[259] (2009)
TiO_2 (B)	Solide gaz F_2 1h à température ambiante	Formation de Ti-F +12% de capacité pour 50 cycles C-rate améliorée, impédance réduite	[260] (2014)
$Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)	NH_4F voie solide 1 m% 300°C pdt 2h	5 at% (XPS) +16% de capacité (100 cycles) C-rate améliorée, polarisation réduite Formation d'environnement Li-F Présence de Ti^{3+} (discutable)	[261] (2017)
Li métal	Fluoropolymère CYTOP à 250°C (libération de F_2)	25-100 nm d'épaisseur LiF Stabilité sur 600 cycles Impédance réduite C-rate améliorée	[262] (2017)
Li métal	Solution PVDF-DMF déposée sur film Li métal (40 secondes)	Formation de LiF Capacité et rétention améliorée (120 mAh.g^{-1} contre 30 mAh.g^{-1} après 200 cycles)	[263] (2019)

Ces études portent un intérêt particulier pour la réactivité des matériaux avec les agents fluorant et cherchent à corréler les nouvelles propriétés électrochimiques avec les réactivités de surface des matériaux fluorés. Plusieurs auteurs mettent en avant le caractère passivant d'environnement en surface tel que Li-F. Cependant, à notre connaissance, aucune étude *ex situ* n'a été menée sur le pouvoir passivant de la fluoration et son impact sur la SEI en surface d'électrodes cyclées. Une première piste permettant d'expliquer le caractère passivant de la fluoration vis-à-vis des réactions de dégradation en surface du matériau LTO a été donnée par Park *et al.*[264]. Les auteurs ont étudié les comportements photo-catalytique et photo-électrochimique de TiO_2 fluorés. Ils démontrent des différences de réactivité en surface dues à la fluoration et en déduisent que le fluor en surface agit comme un piège à électrons. Du fait de sa grande électronégativité, le fluor inhibe les transferts d'électrons vers la surface et capte les électrons. Nous en déduisons que ce principe pourrait s'appliquer aux matériaux d'électrodes, la fluoration empêchant les transferts d'électrons depuis la surface de LTO vers l'électrolyte, prévenant une partie des réactions de dégradation initiées par des électrons.

Plus récemment, un intérêt certain pour la fluoration des matériaux d'électrodes positives apparait : en effet les matériaux dit à haut potentiel (supérieur à 5 V) fonctionnent au-delà du domaine de stabilité des électrolytes conventionnels et nécessitent une protection contre les réactions de dégradation (table 6). De plus, la fluoration permet de stabiliser les structures en surface des matériaux NMC et NCA, connus pour leurs réorganisations de surface (figure 25). Enfin, un dernier point où la fluoration des matériaux d'électrode positive pourrait être bénéfique, concerne la dissolution de métaux dans l'électrolyte. Nordh *et al.*[265] ont montré que le manganèse du matériau $LiMn_2O_4$ se dissout dans l'électrolyte et forme des espèces MnF_2 au sein de la SEI à la surface de la négative. Gieu *et al.*[266] ont par la suite montré que cette dissolution est nocive pour l'électrode négative et le bon fonctionnement de la batterie.

Table 6 : Sélection d'études sur les bénéfices de la fluoration pour les matériaux d'électrodes positives.

Electrodes Positives			
Matériau	**Procédé**	**Observation**	**Ref**
$LiFePO_4$ (LFP)	Solide-gaz NF_3	0,02 – 0,05 m%, 16 – 22 at% de F Amélioration des capacités de 10% Légère amélioration de la stabilité thermique	[267] (2013)
$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA)	NH_4F en solution 5h (2, 4 et 6 mol%) Calcination à 420°C, 4h	9,9 at% de F (EDS) Composés fluorés : capacités et C-rate inférieures +25% de rétention de capacité à 55°C après 50 cycles	[268] (2015)
$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMO)	Co-précipitation et post-traitement à 900°C pdt 30 min et 600°C pdt 5h	+3% de rétention de capacité sur 50 cycles Stabilité améliorée à haut potentiel Formation d'environnements Li-F	[269] (2016)
$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMO)	NH_4F en solution ratio 1 :5 avec LNMO, post traitement 6h/300 -900°C	+17% de rétention de capacité sur 300 cycles Impédance réduite	[270] (2017)
$LiCoMnO_4$	Synthèse voie solide en présence de LiF, 800°C 10h + 650°C 10h, broyage puis 650°C 72h	Entre 5 et 10 at% +18% de capacité +20% de stabilité à 5,2V vs Li^+/Li	[271] (2017)
$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMO)	Cristaux « Flux-growth » sur lit fluidisé LiCl-KCl (800°C – 20h)	DFT+U des environnements fluorés C-rate amélioré, impédance réduite Rétention de capacité améliorée pour $LNMOF_{0.1}$	[272] (2017)

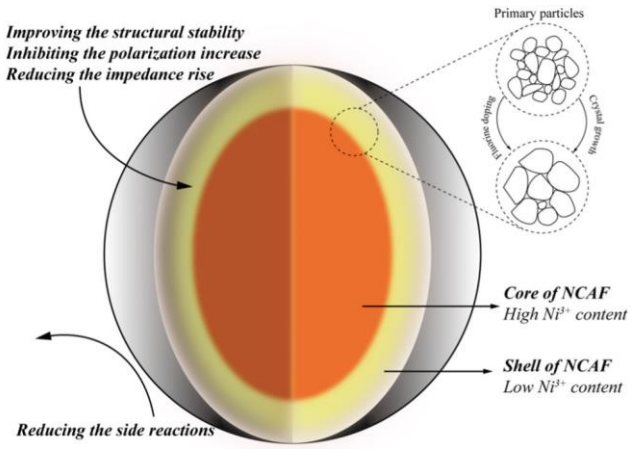


Figure 25: Représentation schématique et apports de la fluoration en cœur d'une particule de NCA[268].

I.5 Conclusion

À l'issue de ce passage en revue de la littérature, il en ressort que les aspects d'interface au sein d'une batterie occupent une place essentielle dans le fonctionnement des batteries Li-ion. Les multiples interfaces entre les constituants des batteries, notamment les matériaux d'électrode avec l'électrolyte ont un impact important sur les performances. Pour que les interfaces électrodes/électrolyte ne soient pas limitantes, plusieurs auteurs rappellent avec insistance de l'importance de l'ingénierie des surfaces. Leanza *et al.*[273] démontrent théoriquement par des calculs DFT et expérimentalement par XPEEM et XAS, l'influence qu'ont les espèces adsorbées issues de l'électrolyte sur les niveaux d'énergie en surface de LTO à l'état chargé ou déchargé. Ils en concluent que ce type d'étude doit être mené pour l'ensemble des matériaux d'insertion pour suppléer l'ingénierie de surface, qu'ils jugent nécessaire pour obtenir des batteries sûres et endurantes. Xu *et al.*[274] quant à eux, expriment clairement le besoin de modifications à la surface de matériaux type NCA ou NMC avant d'envisager toute amélioration des performances de ces matériaux.

La fluoration en surface des matériaux d'électrode, positifs ou négatifs, s'inscrit pleinement dans cette optique. Notre étude porte sur la modification de surface des deux matériaux d'électrodes négatives : TiO_2 et $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) et du matériau d'électrodes positives $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA). La première étude sur le matériau TiO_2 constitue un premier travail prospectif, nous permettant de mettre en place notre démarche. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la réactivité de TiO_2 vis-à-vis du fluor, puis dans un second à la réactivité de surface en électrochimie d'électrodes de TiO_2. Cette démarche a été par la suite enrichie et appliquée au matériau $Li_4Ti_5O_{12}$. La question de la génération de gaz, connue

pour être un frein à l'utilisation de LTO, est également abordée. La fluoration présente en effet un intérêt pour moduler le caractère catalytique de la surface de LTO. Enfin, le dernier volet de la thèse se concentre sur le comportement électrochimique du matériau NCA fluoré.

Références du chapitre I

(1) Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* **1976**, *192* (4244), 1126–1127. https://doi.org/10.1126/science.192.4244.1126.

(2) Brandt, K. Historical Development of Secondary Lithium Batteries. *Solid State Ion.* **1994**, *69* (3), 173–183. https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90408-1.

(3) Murphy, T. C.; Cason-Smith, D. M.; James, S. D.; Smith, P. H. Characterization of AA Size Lithium Rechargeable Cells. In *Proceedings of the 34th International Power Sources Symposium*; 1990; pp 176–180. https://doi.org/10.1109/IPSS.1990.145821.

(4) Brandt, K.; Laman, F. C. Reproducibility and Reliability of Rechargeable Lithium/Molybdenum Disulfide Batteries. *J. Power Sources* **1989**, *25* (4), 265–276. https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)85014-1.

(5) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. LixCoO2 (0<x<-1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15* (6), 783–789. https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4.

(6) Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B. Lithium Insertion into Manganese Spinels. *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18* (4), 461–472. https://doi.org/10.1016/0025-5408(83)90138-1.

(7) Yazami, R.; Touzain, Ph. A Reversible Graphite-Lithium Negative Electrode for Electrochemical Generators. *J. Power Sources* **1983**, *9* (3), 365–371. https://doi.org/10.1016/0378-7753(83)87040-2.

(8) Sony Corporation Battery Group; & Sony Energytec, Inc. Development and Commercialization of Lithium Ion Sec Ondary Batteries. *JEC Batt Newsl.* **1993**, *4*, 19–23.

(9) Pillot, C. Battery Market Development for Consumer Electronics, Automotive, and Industrial: Materials Requirements and Trends. *Lect. Avicenne Energy Quinghai EV Rally 2015 Congr.* **2015**.

(10) Tsiropoulos, I. Li-Ion Batteries for Mobility and Stationary Storage Application - Scenarios or Costs and Market Growth. *Off. Publ. Union Eur.* **2018**, *EUR 29440 EN*.

(11) A Behind the Scenes Take on Lithium-ion Battery Prices https://about.bnef.com/blog/behind-scenes-take-lithium-ion-battery-prices/ (accessed Apr 29, 2019).

(12) Heuillard, Y. Électricité vs hydrogène : et si la guerre de la voiture du futur n'avait pas lieu ? https://www.wedemain.fr/Electricite-vs-hydrogene-et-si-la-guerre-de-la-voiture-du-futur-n-avait-pas-lieu_a2710.html (accessed May 1, 2019).

(13) Temple, J. The $2.5 trillion reason we can't rely on batteries to clean up the grid https://www.technologyreview.com/s/611683/the-25-trillion-reason-we-cant-rely-on-batteries-to-clean-up-the-grid/ (accessed Apr 29, 2019).

(14) Temple, J. Relying on renewables alone significantly inflates the cost of overhauling energy https://www.technologyreview.com/s/610366/relying-on-renewables-alone-would-significantly-raise-the-cost-of-overhauling-the-energy/ (accessed Apr 29, 2019).

(15) Jiankang, L. I.; Tianren, Z. O. U.; Xifang, L. I. U.; Denghong, W.; Xin, D. The Metallogenetic Regularities of Lithium Deposits in China. *Acta Geol. Sin. - Engl. Ed.* **2015**, *89* (2), 652–670. https://doi.org/10.1111/1755-6724.12453.

(16) Mise En Oeuvre d'un Plan d'action Stratégique Sur Les Batteries: Créer Une Chaîne de Valeur Stratégique Des Batteries En Europe. *Commun. À Comm. Eur.* **2019**, *COM(2019)* (176).

(17) Swain, B. Cost Effective Recovery of Lithium from Lithium Ion Battery by Reverse Osmosis and Precipitation: A Perspective. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2018**, *93* (2), 311–319. https://doi.org/10.1002/jctb.5332.

(18) Lv, W.; Wang, Z.; Cao, H.; Sun, Y.; Zhang, Y.; Sun, Z. A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (2), 1504–1521. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03811.
(19) Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Gruzalski, G. R.; Zuhr, R. A.; Choudhury, A.; Luck, C. F.; Robertson, J. D. Electrical Properties of Amorphous Lithium Electrolyte Thin Films. *Solid State Ion.* **1992**, *53–56*, 647–654. https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90442-R.
(20) Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Gruzalski, G. R.; Zuhr, R. A.; Choudhury, A.; Luck, C. F.; Robertson, J. D. Fabrication and Characterization of Amorphous Lithium Electrolyte Thin Films and Rechargeable Thin-Film Batteries. *J. Power Sources* **1993**, *43* (1), 103–110. https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y.
(21) Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Lubben, D. C.; Gruzalski, G. R.; Kwak, B. S.; Yu, X.; Zuhr, R. A. Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries. *J. Power Sources* **1995**, *54* (1), 58–62. https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02040-A.
(22) Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Neudecker, B.; Ueda, A.; Evans, C. D. Thin-Film Lithium and Lithium-Ion Batteries. *Solid State Ion.* **2000**, *135* (1), 33–45. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00327-1.
(23) Solid State Ionics for Batteries | T. Minami | Springer https://www.springer.com/gp/book/9784431249740 (accessed May 2, 2019).
(24) Hayashi, A.; Komiya, R.; Tatsumisago, M.; Minami, T. Characterization of Li2S–SiS2–Li3MO3 (M=B, Al, Ga and In) Oxysulfide Glasses and Their Application to Solid State Lithium Secondary Batteries. *Solid State Ion.* **2002**, *152–153*, 285–290. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00313-2.
(25) Mizuno, F.; Hama, S.; Hayashi, A.; Tadanaga, K.; Minami, T.; Tatsumisago, M. All Solid-State Lithium Secondary Batteries Using High Lithium Ion Conducting Li2S–P2S5 Glass-Ceramics. *Chem. Lett.* **2002**, *31* (12), 1244–1245. https://doi.org/10.1246/cl.2002.1244.
(26) Kanno, R.; Murayama, M. Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The Li2 S - GeS2 - P 2 S 5 System. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (7), A742–A746. https://doi.org/10.1149/1.1379028.
(27) Minami, T.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. Recent Progress of Glass and Glass-Ceramics as Solid Electrolytes for Lithium Secondary Batteries. *Solid State Ion.* **2006**, *177* (26), 2715–2720. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.017.
(28) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (4), 1023–1027. https://doi.org/10.1149/1.2086597.
(29) Inaguma, Y.; Liquan, C.; Itoh, M.; Nakamura, T.; Uchida, T.; Ikuta, H.; Wakihara, M. High Ionic Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate. *Solid State Commun.* **1993**, *86* (10), 689–693. https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A.
(30) Stadler, F.; Fietzek, C. Crystalline Halide Substituted Li-Argyrodites as Solid Electrolytes for Lithium Secondary Batteries. *ECS Trans.* **2010**, *25* (36), 177–183. https://doi.org/10.1149/1.3393854.
(31) MacGlashan, G. S.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G. Structure of the Polymer Electrolyte Poly(Ethylene Oxide) 6 :LiAsF 6. *Nature* **1999**, *398* (6730), 792. https://doi.org/10.1038/19730.
(32) Yuan, C.; Li, J.; Han, P.; Lai, Y.; Zhang, Z.; Liu, J. Enhanced Electrochemical Performance of Poly(Ethylene Oxide) Based Composite Polymer Electrolyte by Incorporation of Nano-Sized Metal-Organic Framework. *J. Power Sources* **2013**, *240*, 653–658. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.030.
(33) Ma, Q.; Zhang, H.; Zhou, C.; Zheng, L.; Cheng, P.; Nie, J.; Feng, W.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Huang, X.; et al. Single Lithium-Ion Conducting Polymer Electrolytes Based on a Super-

Delocalized Polyanion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (7), 2521–2525. https://doi.org/10.1002/anie.201509299.

(34) Fu, K. (Kelvin); Gong, Y.; Dai, J.; Gong, A.; Han, X.; Yao, Y.; Wang, C.; Wang, Y.; Chen, Y.; Yan, C.; et al. Flexible, Solid-State, Ion-Conducting Membrane with 3D Garnet Nanofiber Networks for Lithium Batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113* (26), 7094–7099. https://doi.org/10.1073/pnas.1600422113.

(35) Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J.-M. Li–O_2 and Li–S Batteries with High Energy Storage. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (2), 172. https://doi.org/10.1038/nmat3237.

(36) Li, L.; Zheng, Y.; Zhang, S.; Yang, J.; Shao, Z.; Guo, Z. Recent Progress on Sodium Ion Batteries: Potential High-Performance Anodes. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (9), 2310–2340. https://doi.org/10.1039/C8EE01023D.

(37) Batteries sodium-ion : un prototype plein de promesses ! https://www.energie-rs2e.com/fr/news/batteries-sodium-ion-prototype-plein-promesses (accessed May 3, 2019).

(38) Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Recent Progress in Rechargeable Potassium Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (43), 1802938. https://doi.org/10.1002/adfm.201802938.

(39) Kuang, C.; Zeng, W.; Li, Y. A Review of Electrode for Rechargeable Magnesium Ion Batteries. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *19* (1), 12–25. https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16435.

(40) Lin, M.-C.; Gong, M.; Lu, B.; Wu, Y.; Wang, D.-Y.; Guan, M.; Angell, M.; Chen, C.; Yang, J.; Hwang, B.-J.; et al. An Ultrafast Rechargeable Aluminium-Ion Battery. *Nature* **2015**, *520* (7547), 324–328. https://doi.org/10.1038/nature14340.

(41) Zhang, S.; Zhao, K.; Zhu, T.; Li, J. Electrochemomechanical Degradation of High-Capacity Battery Electrode Materials. *Prog. Mater. Sci.* **2017**, *89*, 479–521. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.014.

(42) Whittingham, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4271–4302. https://doi.org/10.1021/cr020731c.

(43) Liu, B.-S.; Sui, X.-L.; Zhang, S.-H.; Yu, F.-D.; Xue, Y.; Zhang, Y.; Zhou, Y.-X.; Wang, Z.-B. Investigation on Electrochemical Performance of LiNi0.8Co0.15Al0.05O2 Coated by Heterogeneous Layer of TiO2. *J. Alloys Compd.* **2018**, *739*, 961–971. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.340.

(44) Dahn, J. R.; Sacken, U. von; Juzkow, M. W.; Al-Janaby, H. Rechargeable LiNiO2 / Carbon Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138* (8), 2207–2211. https://doi.org/10.1149/1.2085950.

(45) Yamada, S.; Fujiwara, M.; Kanda, M. Synthesis and Properties of LiNiO2 as Cathode Material for Secondary Batteries. *J. Power Sources* **1995**, *54* (2), 209–213. https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02068-E.

(46) Ohzuku, T.; Ueda, A. Why Transition Metal (Di) Oxides Are the Most Attractive Materials for Batteries. *Solid State Ion.* **1994**, *69* (3), 201–211. https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90410-3.

(47) Guilmard, M.; Pouillerie, C.; Croguennec, L.; Delmas, C. Structural and Electrochemical Properties of LiNi0.70Co0.15Al0.15O2. *Solid State Ion.* **2003**, *160* (1–2), 39–50. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00106-1.

(48) Madhavi, S.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R.; Li, S. F. Y. Effect of Aluminium Doping on Cathodic Behaviour of LiNi0.7Co0.3O2. *J. Power Sources* **2001**, *93* (1), 156–162. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00559-0.

(49) Kalyani, P.; Kalaiselvi, N.; Renganathan, N. G.; Raghavan, M. Studies on LiNi0.7Al0.3−xCoxO2 Solid Solutions as Alternative Cathode Materials for Lithium

Batteries. *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39* (1), 41–54. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.021.
(50) Majumder, S. B.; Nieto, S.; Katiyar, R. S. Synthesis and Electrochemical Properties of LiNi0.80(Co0.20−xAlx)O2 (X=0.0 and 0.05) Cathodes for Li Ion Rechargeable Batteries. *J. Power Sources* **2006**, *154* (1), 262–267. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.186.
(51) Ju, S. H.; Jang, H. C.; Kang, Y. C. Al-Doped Ni-Rich Cathode Powders Prepared from the Precursor Powders with Fine Size and Spherical Shape. *Electrochimica Acta* **2007**, *52* (25), 7286–7292. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.064.
(52) Takano, M.; Kanno, R.; Takeda, T. A Chemical Contribution to the Search for Novel Electronic Properties in Transition Metal Oxides: LiNiO2. *Mater. Sci. Eng. B* **1999**, *63* (1), 6–10. https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00044-6.
(53) Yoon, W.-S.; Chung, K. Y.; McBreen, J.; Yang, X.-Q. A Comparative Study on Structural Changes of LiCo1/3Ni1/3Mn1/3O2 and LiNi0.8Co0.15Al0.05O2 during First Charge Using in Situ XRD. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8* (8), 1257–1262. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.06.005.
(54) Martin, C. Driving Change in the Battery Industry. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 327–328. https://doi.org/10.1038/nnano.2014.92.
(55) Trippe, A.; Massier, T.; Hamacher, T. Optimized Charging of Electric Vehicles with Regard to Battery Constraints - Case Study: Singaporean Car Park. In *2013 IEEE Energytech*; 2013; pp 1–6. https://doi.org/10.1109/EnergyTech.2013.6645338.
(56) Zhang, Y.; Wang, C.-Y. Cycle-Life Characterization of Automotive Lithium-Ion Batteries with LiNiO2 Cathode. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156* (7), A527–A535. https://doi.org/10.1149/1.3126385.
(57) Smart, M. C.; Ratnakumar, B. V.; Ewell, R. C.; Surampudi, S.; Puglia, F. J.; Gitzendanner, R. The Use of Lithium-Ion Batteries for JPL's Mars Missions. *Electrochimica Acta* **2018**, *268*, 27–40. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.020.
(58) Wang, Y.; Jiang, J.; Dahn, J. R. The Reactivity of Delithiated Li(Ni1/3Co1/3Mn1/3)O2, Li(Ni0.8Co0.15Al0.05)O2 or LiCoO2 with Non-Aqueous Electrolyte. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9* (10), 2534–2540. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.07.033.
(59) Sasaki, T.; Nonaka, T.; Oka, H.; Okuda, C.; Itou, Y.; Kondo, Y.; Takeuchi, Y.; Ukyo, Y.; Tatsumi, K.; Muto, S. Capacity-Fading Mechanisms of LiNiO2-Based Lithium-Ion Batteries I. Analysis by Electrochemical and Spectroscopic Examination. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156* (4), A289–A293. https://doi.org/10.1149/1.3076136.
(60) Kostecki, R.; McLarnon, F. Local-Probe Studies of Degradation of Composite LiNi0.8Co0.15Al0.05 O 2 Cathodes in High-Power Lithium-Ion Cells. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7* (10), A380–A383. https://doi.org/10.1149/1.1793771.
(61) Lei, J.; McLarnon, F.; Kostecki, R. In Situ Raman Microscopy of Individual LiNi0.8Co0.15Al0.05O2 Particles in a Li-Ion Battery Composite Cathode. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (2), 952–957. https://doi.org/10.1021/jp046027c.
(62) Kostecki, R.; Lei, J.; McLarnon, F.; Shim, J.; Striebel, K. Diagnostic Evaluation of Detrimental Phenomena in High-Power Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (4), A669–A672. https://doi.org/10.1149/1.2170551.
(63) Wu, L.; Nam, K.-W.; Wang, X.; Zhou, Y.; Zheng, J.-C.; Yang, X.-Q.; Zhu, Y. Structural Origin of Overcharge-Induced Thermal Instability of Ni-Containing Layered-Cathodes for High-Energy-Density Lithium Batteries. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (17), 3953–3960. https://doi.org/10.1021/cm201452q.
(64) Hwang, S.; Chang, W.; Kim, S. M.; Su, D.; Kim, D. H.; Lee, J. Y.; Chung, K. Y.; Stach, E. A. Investigation of Changes in the Surface Structure of LixNi0.8Co0.15Al0.05O2

Cathode Materials Induced by the Initial Charge. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (2), 1084–1092. https://doi.org/10.1021/cm403332s.

(65) Hwang, S.; Kim, S. M.; Bak, S.-M.; Cho, B.-W.; Chung, K. Y.; Lee, J. Y.; Chang, W.; Stach, E. A. Investigating Local Degradation and Thermal Stability of Charged Nickel-Based Cathode Materials through Real-Time Electron Microscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (17), 15140–15147. https://doi.org/10.1021/am503278f.

(66) Bak, S.-M.; Nam, K.-W.; Chang, W.; Yu, X.; Hu, E.; Hwang, S.; Stach, E. A.; Kim, K.-B.; Chung, K. Y.; Yang, X.-Q. Correlating Structural Changes and Gas Evolution during the Thermal Decomposition of Charged LixNi0.8Co0.15Al0.05O2 Cathode Materials. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (3), 337–351. https://doi.org/10.1021/cm303096e.

(67) Yoon, W.-S.; Haas, O.; Muhammad, S.; Kim, H.; Lee, W.; Kim, D.; Fischer, D. A.; Jaye, C.; Yang, X.-Q.; Balasubramanian, M.; et al. In Situ Soft XAS Study on Nickel-Based Layered Cathode Material at Elevated Temperatures: A Novel Approach to Study Thermal Stability. *Sci. Rep.* **2014**, *4*. https://doi.org/10.1038/srep06827.

(68) Feng, K.; Li, M.; Liu, W.; Kashkooli, A. G.; Xiao, X.; Cai, M.; Chen, Z. Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications. *Small Weinh. Bergstr. Ger.* **2018**, *14* (8). https://doi.org/10.1002/smll.201702737.

(69) Liu, X. H.; Wang, J. W.; Huang, S.; Fan, F.; Huang, X.; Liu, Y.; Krylyuk, S.; Yoo, J.; Dayeh, S. A.; Davydov, A. V.; et al. *In Situ* Atomic-Scale Imaging of Electrochemical Lithiation in Silicon. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7* (11), 749–756. https://doi.org/10.1038/nnano.2012.170.

(70) Shi, F.; Song, Z.; Ross, P. N.; Somorjai, G. A.; Ritchie, R. O.; Komvopoulos, K. Failure Mechanisms of Single-Crystal Silicon Electrodes in Lithium-Ion Batteries. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11886. https://doi.org/10.1038/ncomms11886.

(71) Ryu, J. H.; Kim, J. W.; Sung, Y.-E.; Oh, S. M. Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7* (10), A306–A309. https://doi.org/10.1149/1.1792242.

(72) Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novák, P. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (10), 725–763. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z.

(73) Ashuri, M.; He, Q.; Shaw, L. L. Silicon as a Potential Anode Material for Li-Ion Batteries: Where Size, Geometry and Structure Matter. *Nanoscale* **2015**, *8* (1), 74–103. https://doi.org/10.1039/C5NR05116A.

(74) McDowell, M. T.; Ryu, I.; Lee, S. W.; Wang, C.; Nix, W. D.; Cui, Y. Studying the Kinetics of Crystalline Silicon Nanoparticle Lithiation with In Situ Transmission Electron Microscopy. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (45), 6034–6041. https://doi.org/10.1002/adma.201202744.

(75) Liu, X. H.; Zhong, L.; Huang, S.; Mao, S. X.; Zhu, T.; Huang, J. Y. Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation. *ACS Nano* **2012**, *6* (2), 1522–1531. https://doi.org/10.1021/nn204476h.

(76) Kalaga, K.; Shkrob, I. A.; Haasch, R. T.; Peebles, C.; Bareño, J.; Abraham, D. P. Auger Electrons as Probes for Composite Micro- and Nanostructured Materials: Application to Solid Electrolyte Interphases in Graphite and Silicon-Graphite Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (42), 23333–23346. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08279.

(77) Schott, T.; Robert, R.; Ulmann, P. A.; Lanz, P.; Zürcher, S.; Spahr, M. E.; Novák, P.; Trabesinger, S. Cycling Behavior of Silicon-Containing Graphite Electrodes, Part A: Effect of the Lithiation Protocol. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (34), 18423–18429. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05919.

(78) Schott, T.; Robert, R.; Pacheco Benito, S.; Ulmann, P. A.; Lanz, P.; Zürcher, S.; Spahr, M. E.; Novák, P.; Trabesinger, S. Cycling Behavior of Silicon-Containing Graphite Electrodes, Part B: Effect of the Silicon Source. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (46), 25718–25728. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08457.
(79) Tang, W.-J.; Peng, W.-J.; Yan, G.-C.; Guo, H.-J.; Li, X.-H.; Zhou, Y. Effect of Fluoroethylene Carbonate as an Electrolyte Additive on the Cycle Performance of Silicon-Carbon Composite Anode in Lithium-Ion Battery. *Ionics* **2017**, *23* (12), 3281–3288. https://doi.org/10.1007/s11581-017-2143-5.
(80) Ruther, R. E.; Hays, K. A.; An, S. J.; Li, J.; Wood, D. L.; Nanda, J. Chemical Evolution in Silicon–Graphite Composite Anodes Investigated by Vibrational Spectroscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (22), 18641–18649. https://doi.org/10.1021/acsami.8b02197.
(81) Zhao, X.; Yim, C.-H.; Du, N.; Abu-Lebdeh, Y. Shortly Branched, Linear Dextrans as Efficient Binders for Silicon/Graphite Composite Electrodes in Li-Ion Batteries. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (28), 9062–9074. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01055.
(82) Li, P.; Hwang, J.-Y.; Sun, Y.-K. Nano/Microstructured Silicon–Graphite Composite Anode for High-Energy-Density Li-Ion Battery. *ACS Nano* **2019**, *13* (2), 2624–2633. https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00169.
(83) Miyachi, M.; Yamamoto, H.; Kawai, H.; Ohta, T.; Shirakata, M. Analysis of SiO Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (10), A2089–A2091. https://doi.org/10.1149/1.2013210.
(84) Types of Lithium-ion Batteries – Battery University https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion (accessed Jul 4, 2019).
(85) International Symposium on the Reactivity of Solids (3rd : 1956 : Madrid, S. *Reactivity of solids : proceedings of the 3rd Symposium on the Reactivity of Solids, held Madrid, 2-7 April, 1956*; Madrid, Spain : C. Bermejo, 1957.
(86) Cava, R. J.; Murphy, D. W.; Zahurak, S.; Santoro, A.; Roth, R. S. The Crystal-Structures of the Lithium-Inserted Metal-Oxides Li0.5tio2 Anatase, Liti2o4 Spinel, and Li2ti2o4. *J. Solid State Chem.* **1984**, *53*, 64–75. https://doi.org/Doi 10.1016/0022-4596(84)90228-7.
(87) Murphy, D. W.; Cava, R. J.; Zahurak, S. M.; Santoro, A. Ternary Lixtio2 Phases from Insertion Reactions. *Solid State Ion.* **1983**, *9–10*, 413–417. https://doi.org/Doi 10.1016/0167-2738(83)90268-0.
(88) Ohzuku, T.; Ueda, A.; Yamamoto, N. Zero-Strain Insertion Material of Li[Li1/3ti5/3]O-4 for Rechargeable Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1431–1435. https://doi.org/Doi 10.1149/1.2048592.
(89) Schmidt, W.; Wilkening, M. Discriminating the Mobile Ions from the Immobile Ones in Li4+xTi5O12: Li-6 NMR Reveals the Main Li+ Diffusion Pathway and Proposes a Refined Lithiation Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 11372–11381. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02828.
(90) Ge, H.; Li, N.; Li, D.; Dai, C.; Wang, D. Study on the Theoretical Capacity of Spinel Lithium Titanate Induced by Low-Potential Intercalation. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (16), 6324–6326. https://doi.org/10.1021/jp9017184.
(91) Pecharroman, C.; Amarilla, J. M. Thermal Evolution of Infrared Vibrational Properties of Li4/3Ti5/3O4 Measured by Specular Reflectance. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 12062–12068. https://doi.org/DOI 10.1103/PhysRevB.62.12062.
(92) Leonidov, I. A.; Leonidova, O. N.; Perelyaeva, L. A.; Samigullina, R. F.; Kovyazina, S. A.; Patrakeev, M. V. Structure, Ionic Conduction, and Phase Transformations in Lithium Titanate Li4Ti5O12. *Phys. Solid State* **2003**, *45* (11), 2183–2188. https://doi.org/10.1134/1.1626760.

(93) Schmidt, W.; Wilkening, M. Diffusion-Induced Li-7 NMR Spin-Lattice Relaxation of Fully Lithiated, Mixed-Conducting Li7Ti5O12. *Solid State Ion.* **2016**, *287*, 77–82. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.02.012.
(94) Vijayakumar, M.; Kerisit, S.; Rosso, K. M.; Burton, S. D.; Sears, J. A.; Yang, Z. G.; Graff, G. L.; Liu, J.; Hu, J. Z. Lithium Diffusion in Li4Ti5O12 at High Temperatures. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2211–2220. https://doi.org/DOI 10.1016/j.jpowsour.2010.09.060.
(95) Scharner, S.; Weppner, W.; Schmid-Beurmann, P. Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ Spinel. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 857–861. https://doi.org/Doi 10.1149/1.1391692.
(96) Wagemaker, M.; Simon, D. R.; Kelder, E. M.; Schoonman, J.; Ringpfeil, C.; Haake, U.; Lützenkirchen-Hecht, D.; Frahm, R.; Mulder, F. M. A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel Li4+xTi5O12. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (23), 3169–3173. https://doi.org/10.1002/adma.200601636.
(97) Yan, B.; Li, M.; Li, X.; Bai, Z.; Yang, J.; Xiong, D.; Li, D. Novel Understanding of Carbothermal Reduction Enhancing Electronic and Ionic Conductivity of Li4Ti5O12 Anode. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (22), 11773–11781. https://doi.org/10.1039/C5TA00887E.
(98) Chen, C. H.; Vaughey, J. T.; Jansen, A. N.; Dees, D. W.; Kahaian, A. J.; Goacher, T.; Thackeray, M. M. Studies of Mg-Substituted Li4−xMg x Ti5O12 Spinel Electrodes (0≤x≤1) for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (1), A102–A104. https://doi.org/10.1149/1.1344523.
(99) Yuan, T.; Yu, X.; Cai, R.; Zhou, Y.; Shao, Z. Synthesis of Pristine and Carbon-Coated Li4Ti5O12 and Their Low-Temperature Electrochemical Performance. *J. Power Sources* **2010**, *195* (15), 4997–5004. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.02.020.
(100) Wilkening, M.; Amade, R.; Iwaniak, W.; Heitjans, P. Ultraslow Li Diffusion in Spinel-Type Structured Li4Ti5O12 - A Comparison of Results from Solid State NMR and Impedance Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1239–1246. https://doi.org/10.1039/B616269j.
(101) Colbow, K. M.; Dahn, J. R.; Haering, R. R. Structure and Electrochemistry of the Spinel Oxides Liti2o4 and Li4/3ti5/3o4. *J. Power Sources* **1989**, *26*, 397–402. https://doi.org/Doi 10.1016/0378-7753(89)80152-1.
(102) Ferg, E.; Gummow, R. J.; Kock, A. de; Thackeray, M. M. Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141* (11), L147–L150. https://doi.org/10.1149/1.2059324.
(103) Zhao, B.; Ran, R.; Liu, M. L.; Shao, Z. P. A Comprehensive Review of Li4Ti5O12-Based Electrodes for Lithium-Ion Batteries: The Latest Advancements and Future Perspectives. *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **2015**, *98*, 1–71. https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.10.001.
(104) Jiang, S.; Zhao, B.; Chen, Y.; Cai, R.; Shao, Z. Li4Ti5O12 Electrodes Operated under Hurdle Conditions and SiO2 Incorporation Effect. *J. Power Sources* **2013**, *238*, 356–365. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.017.
(105) Zaghib, K.; Simoneau, M.; Armand, M.; Gauthier, M. Electrochemical Study of Li4Ti5O12 as Negative Electrode for Li-Ion Polymer Rechargeable Batteries. *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 300–305. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00209-8.
(106) Ni, J.; Liu, W.; Liu, J.; Gao, L.; Chen, J. Investigation on a 3.2V LiCoPO4/Li4Ti5O12 Full Battery. *Electrochem. Commun.* **2013**, *35*, 1–4. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.07.030.
(107) Zaghib, K.; Dontigny, M.; Guerfi, A.; Charest, P.; Rodrigues, I.; Mauger, A.; Julien, C. M. Safe and Fast-Charging Li-Ion Battery with Long Shelf Life for Power Applications.

J. Power Sources **2011**, *196* (8), 3949–3954. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.093.

(108) Dedryvère, R.; Foix, D.; Franger, S.; Patoux, S.; Daniel, L.; Gonbeau, D. Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel LiMn1.6Ni0.4O4/Li4Ti5O12 Lithium-Ion Battery. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (24), 10999–11008. https://doi.org/10.1021/jp1026509.

(109) Chen, K.; Yu, Z.; Deng, S.; Wu, Q.; Zou, J.; Zeng, X. Evaluation of the Low Temperature Performance of Lithium Manganese Oxide/Lithium Titanate Lithium-Ion Batteries for Start/Stop Applications. *J. Power Sources* **2015**, *278*, 411–419. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.051.

(110) Belharouak, I.; Koenig, G. M.; Amine, K. Electrochemistry and Safety of Li4Ti5O12 and Graphite Anodes Paired with LiMn2O4 for Hybrid Electric Vehicle Li-Ion Battery Applications. *J. Power Sources* **2011**, *196* (23), 10344–10350. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.079.

(111) Belharouak, I.; Sun, Y.-K.; Lu, W.; Amine, K. On the Safety of the Li4Ti5O12 ⁄ LiMn2O4 Lithium-Ion Battery System. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (12), A1083–A1087. https://doi.org/10.1149/1.2783770.

(112) Joachin, H. H.; Amiruddin, S.; Li, B.; Kaun, T. D.; Amine, K.; Prakash, J. In-Situ Thermal Investigation of LiMn2O4/Li4Ti5O12 Lithium Ion Cells. *ECS Trans.* **2008**, *11* (19), 13–18. https://doi.org/10.1149/1.2897968.

(113) Christensen, J.; Srinivasan, V.; Newman, J. Optimization of Lithium Titanate Electrodes for High-Power Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (3), A560–A565. https://doi.org/10.1149/1.2172535.

(114) Winter, M.; Appel, W. K.; Evers, B.; Hodal, T.; Möller, K.-C.; Schneider, I.; Wachtler, M.; Wagner, M. R.; Wrodnigg, G. H.; Besenhard, J. O. Studies on the Anode/Electrolyte Interfacein Lithium Ion Batteries. *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* **2001**, *132* (4), 473–486. https://doi.org/10.1007/s007060170110.

(115) Gieu, J.-B.; Courrèges, C.; El Ouatani, L.; Tessier, C.; Martinez, H. Temperature Effects on Li4Ti5O12 Electrode/Electrolyte Interfaces at the First Cycle: A X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy Study. *J. Power Sources* **2016**, *318*, 291–301. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.007.

(116) Gieu, J.-B.; Courrèges, C.; Ouatani, L. E.; Tessier, C.; Martinez, H. Influence of Vinylene Carbonate Additive on the Li4Ti5O12 Electrode/Electrolyte Interface for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (6), A1314–A1320. https://doi.org/10.1149/2.0111707jes.

(117) Ouatani, L. E.; 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. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156* (6), A468–A477. https://doi.org/10.1149/1.3111891.

(118) Gauthier, N.; Courrèges, C.; Goubault, L.; Demeaux, J.; Tessier, C.; Martinez, H. Influence of the Positive Electrode on Li4Ti5O12 (LTO) Electrode/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (13), A2925–A2934. https://doi.org/10.1149/2.0261813jes.

(119) Song, M.-S.; Kim, R.-H.; Baek, S.-W.; Lee, K.-S.; Park, K.; Benayad, A. Is Li4Ti5O12 a Solid-Electrolyte-Interphase-Free Electrode Material in Li-Ion Batteries? Reactivity between the Li4Ti5O12 Electrode and Electrolyte. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *2* (3), 631–636. https://doi.org/10.1039/C3TA12728A.

(120) Wu, K.; Yang, J.; Zhang, Y.; Wang, C.; Wang, D. Investigation on Li4Ti5O12 Batteries Developed for Hybrid Electric Vehicle. *J. Appl. Electrochem.* **2012**, *42* (12), 989–995. https://doi.org/10.1007/s10800-012-0442-0.

(121) Lu, X.; Zhao, L.; He, X. Q.; Xiao, R. J.; Gu, L.; Hu, Y. S.; Li, H.; Wang, Z. X.; Duan, X. F.; Chen, L. Q.; et al. Lithium Storage in Li4Ti5O12 Spinel: The Full Static Picture from Electron Microscopy. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3233–3238. https://doi.org/10.1002/adma.201200450.

(122) Lu, M.; Tian, Y.; Zheng, X.; Gao, J.; Huang, B. Enhanced Performance of Spherical Natural Graphite Coated by Li4Ti5O12 as Anode for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2012**, *219*, 188–192. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.044.

(123) He, Y.-B.; Li, B.; Liu, M.; Zhang, C.; Lv, W.; Yang, C.; Li, J.; Du, H.; Zhang, B.; Yang, Q.-H.; et al. Gassing in Li(4)Ti(5)O(12)-Based Batteries and Its Remedy. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 913. https://doi.org/10.1038/srep00913.

(124) Belharouak, I.; Koenig, G. M.; Tan, T.; Yumoto, H.; Ota, N.; Amine, K. Performance Degradation and Gassing of Li4Ti5O12/LiMn2O4 Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (8), A1165–A1170. https://doi.org/10.1149/2.013208jes.

(125) Shen, L.; Uchaker, E.; Zhang, X.; Cao, G. Hydrogenated Li4Ti5O12 Nanowire Arrays for High Rate Lithium Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (48), 6502–6506. https://doi.org/10.1002/adma.201203151.

(126) Wang, Y.-Q.; Gu, L.; Guo, Y.-G.; Li, H.; He, X.-Q.; Tsukimoto, S.; Ikuhara, Y.; Wan, L.-J. Rutile-TiO2 Nanocoating for a High-Rate Li4Ti5O12 Anode of a Lithium-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (18), 7874–7879. https://doi.org/10.1021/ja301266w.

(127) Yu, L.; Wu, H. B.; Lou, X. W. (David). Mesoporous Li4Ti5O12 Hollow Spheres with Enhanced Lithium Storage Capability. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (16), 2296–2300. https://doi.org/10.1002/adma.201204912.

(128) Kim, S.; Alauzun, J. G.; Louvain, N.; Brun, N.; Stievano, L.; Boury, B.; Monconduit, L.; Mutin, P. H. Alginic Acid Aquagel as a Template and Carbon Source in the Synthesis of Li4Ti5O12/C Nanocomposites for Application as Anodes in Li-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2018**, *8* (57), 32558–32564. https://doi.org/10.1039/C8RA05928D.

(129) Fan, L.; Tan, X.; Yu, T.; Shi, Z. Li4Ti5O12/Hollow Graphitized Nano-Carbon Composites as Anode Materials for Lithium Ion Battery. *RSC Adv.* **2016**, *6* (31), 26406–26411. https://doi.org/10.1039/C5RA27701A.

(130) Shen, L.; Uchaker, E.; Yuan, C.; Nie, P.; Zhang, M.; Zhang, X.; Cao, G. Three-Dimensional Coherent Titania–Mesoporous Carbon Nanocomposite and Its Lithium-Ion Storage Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (6), 2985–2992. https://doi.org/10.1021/am300357b.

(131) Guo, X.; Xiang, H. F.; Zhou, T. P.; Ju, X. K.; Wu, Y. C. Morphologies and Structures of Carbon Coated on Li4Ti5O12 and Their Effects on Lithium Storage Performance. *Electrochimica Acta* **2014**, *130*, 470–476. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.139.

(132) Hu, X.; Lin, Z.; Yang, K.; Huai, Y.; Deng, Z. Effects of Carbon Source and Carbon Content on Electrochemical Performances of Li4Ti5O12/C Prepared by One-Step Solid-State Reaction. *Electrochimica Acta* **2011**, *56* (14), 5046–5053. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.092.

(133) Guan, X.; Chen, X.; Li, G.; Zang, Y.; Lin, H.; Luo, D.; Li, L. Direct Synthesis of Carbon-Coated Li4Ti5O12 Mesoporous Nanoparticles for High-Rate Lithium-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2013**, *3* (9), 3088–3094. https://doi.org/10.1039/C2RA21321D.

(134) Kuo, Y.-C.; Lin, J.-Y. One-Pot Sol-Gel Synthesis of Li4Ti5O12/C Anode Materials for High-Performance Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2014**, *142*, 43–50. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.103.

(135) Jung, H.-G.; Myung, S.-T.; Yoon, C. S.; Son, S.-B.; Oh, K. H.; Amine, K.; Scrosati, B.; Sun, Y.-K. Microscale Spherical Carbon-Coated Li4Ti5O12 as Ultra High Power Anode

Material for Lithium Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (4), 1345–1351. https://doi.org/10.1039/C0EE00620C.

(136) Ji, S.; Zhang, J.; Wang, W.; Huang, Y.; Feng, Z.; Zhang, Z.; Tang, Z. Preparation and Effects of Mg-Doping on the Electrochemical Properties of Spinel Li4Ti5O12 as Anode Material for Lithium Ion Battery. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123* (2), 510–515. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.05.006.

(137) Zhang, Q.; Zhang, C.; Li, B.; Kang, S.; Li, X.; Wang, Y. Preparation and Electrochemical Properties of Ca-Doped Li4Ti5O12 as Anode Materials in Lithium-Ion Battery. *Electrochimica Acta* **2013**, *98*, 146–152. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.006.

(138) Yi, T.-F.; Liu, H.; Zhu, Y.-R.; Jiang, L.-J.; Xie, Y.; Zhu, R.-S. Improving the High Rate Performance of Li4Ti5O12 through Divalent Zinc Substitution. *J. Power Sources* **2012**, *215*, 258–265. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.080.

(139) Song, H.; Yun, S.-W.; Chun, H.-H.; Kim, M.-G.; Chung, K. Y.; Kim, H. S.; Cho, B.-W.; Kim, Y.-T. Anomalous Decrease in Structural Disorder Due to Charge Redistribution in Cr-Doped Li4Ti5O12 Negative-Electrode Materials for High-Rate Li-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (12), 9903–9913. https://doi.org/10.1039/C2EE22734G.

(140) Zhao, H.; Li, Y.; Zhu, Z.; Lin, J.; Tian, Z.; Wang, R. Structural and Electrochemical Characteristics of Li4−xAlxTi5O12 as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (24), 7079–7083. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.038.

(141) Yi, T.-F.; Xie, Y.; Wu, Q.; Liu, H.; Jiang, L.; Ye, M.; Zhu, R. High Rate Cycling Performance of Lanthanum-Modified Li4Ti5O12 Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2012**, *214*, 220–226. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.101.

(142) Hou, L.; Qin, X.; Gao, X.; Guo, T.; Li, X.; Li, J. Zr-Doped Li4Ti5O12 Anode Materials with High Specific Capacity for Lithium-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2019**, *774*, 38–45. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.364.

(143) Yi, T.-F.; Shu, J.; Zhu, Y.-R.; Zhu, X.-D.; Yue, C.-B.; Zhou, A.-N.; Zhu, R.-S. High-Performance Li4Ti5−xVxO12 (0≤x≤0.3) as an Anode Material for Secondary Lithium-Ion Battery. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (28), 7464–7470. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.082.

(144) Tian, B.; Xiang, H.; Zhang, L.; Li, Z.; Wang, H. Niobium Doped Lithium Titanate as a High Rate Anode Material for Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (19), 5453–5458. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.04.068.

(145) Wolfenstine, J.; Allen, J. L. Electrical Conductivity and Charge Compensation in Ta Doped Li4Ti5O12. *J. Power Sources* **2008**, *180* (1), 582–585. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.019.

(146) Yi, T.-F.; Xie, Y.; Jiang, L.-J.; Shu, J.; Yue, C.-B.; Zhou, A.-N.; Ye, M.-F. Advanced Electrochemical Properties of Mo-Doped Li4Ti5O12 Anode Material for Power Lithium Ion Battery. *RSC Adv.* **2012**, *2* (8), 3541–3547. https://doi.org/10.1039/C2RA00981A.

(147) Qi, Y.; Huang, Y.; Jia, D.; Bao, S.-J.; Guo, Z. P. Preparation and Characterization of Novel Spinel Li4Ti5O12−xBrx Anode Materials. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (21), 4772–4776. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.010.

(148) Zhao, L.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Wang, Z.; Chen, L. Porous Li4Ti5O12 Coated with N-Doped Carbon from Ionic Liquids for Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (11), 1385–1388. https://doi.org/10.1002/adma.201003294.

(149) Huang, Y.; Qi, Y.; Jia, D.; Wang, X.; Guo, Z.; Cho, W. I. Synthesis and Electrochemical Properties of Spinel Li4Ti5O12−xClxanode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16* (5), 2011–2016. https://doi.org/10.1007/s10008-011-1611-5.

(150) Ma, Y.; Ding, B.; Ji, G.; Lee, J. Carbon-Encapsulated F-Doped Li4Ti5O12 as a High Rate Anode Material for Li Batteries. *ACS Nano* **2013**, *7*, 10870–10878. https://doi.org/10.1021/nn404311x.
(151) Han, X.; Zhao, Z.; Xu, Y.; Liu, D.; Zhang, H.; Zhao, C. Synthesis and Characterization of F-Doped Nanocrystalline Li4Ti5O12/C Compounds for Lithium-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2014**, *4* (79), 41968–41975. https://doi.org/10.1039/C4RA04953E.
(152) Zhao, Z.; Xu, Y.; Ji, M.; Zhang, H. Synthesis and Electrochemical Performance of F-Doped Li4Ti5O12 for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2013**, *109*, 645–650. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.164.
(153) Chen, Y.; Qian, C.; Zhang, P.; Zhao, R.; Lu, J.; Chen, M. Fluoride Doping Li4Ti5O12 Nanosheets as Anode Materials for Enhanced Rate Performance of Lithium-Ion Batteries. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *815*, 123–129. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.058.
(154) Guyomard, D.; Tarascon, J. M. Rechargeable Li1 + x Mn2 O 4 / Carbon Cells with a New Electrolyte Composition Potentiostatic Studies and Application to Practical Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140* (11), 3071–3081. https://doi.org/10.1149/1.2220987.
(155) Tarascon, J. M.; Guyomard, D. New Electrolyte Compositions Stable over the 0 to 5 V Voltage Range and Compatible with the Li1+xMn2O4/Carbon Li-Ion Cells. *Solid State Ion.* **1994**, *69* (3), 293–305. https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90418-9.
(156) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4303–4418. https://doi.org/10.1021/cr030203g.
(157) Zhang, S. S. A Review on Electrolyte Additives for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2006**, *162* (2), 1379–1394. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.
(158) Josiah Willard Gibbs. *Scientific Papers of J. Willard Gibbs ...*; Longmans, Green and co, 1906.
(159) Spaull, A. J. B. The Gibbs Treatment of Interfaces. *J. Chem. Educ.* **2004**, *81* (3), 423. https://doi.org/10.1021/ed081p423.
(160) Jasinski, R. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. *Wiley-Intersci.* **1971**, *8*.
(161) Dey, A. N.; Sullivan, B. P. The Electrochemical Decomposition of Propylene Carbonate on Graphite. *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117* (2), 222–224. https://doi.org/10.1149/1.2407470.
(162) Peled, E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126* (12), 2047–2051. https://doi.org/10.1149/1.2128859.
(163) Peled, E.; Yamin, H. Solid Electrolyte Interphase (Sei) Electrodes .1. Kinetics of Lithium in Lialcl4-Socl2. *Isr. J. Chem.* **1979**, *18* (1–2), 131–135.
(164) Brummer, S. B.; Newman; Yeager, E. G.; Schumm, B.; Blomgren, G.; Blankenship; Leger; Akridge. Proceedings of the Workshop on Lithium Non-Aqueous Battery Electrochemistry, Vol. 80-87. *Electrochem. Soc.* **1980**.
(165) Peled, E.; Menkin, S. Review—SEI: Past, Present and Future. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (7), A1703–A1719. https://doi.org/10.1149/2.1441707jes.
(166) Linden's Handbook of Batteries, Fourth Edition https://www.accessengineeringlibrary.com/browse/lindens-handbook-of-batteries-fourth-edition (accessed May 14, 2019).
(167) Besenhard, J. O.; Winter, M.; Yang, J.; Biberacher, W. Filming Mechanism of Lithium-Carbon Anodes in Organic and Inorganic Electrolytes. *J. Power Sources* **1995**, *54* (2), 228–231. https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02073-C.
(168) Vetter, J.; Novák, P.; Wagner, M. R.; Veit, C.; Möller, K.-C.; Besenhard, J. O.; Winter, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Vogler, C.; Hammouche, A. Ageing Mechanisms in

Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2005**, *147* (1), 269–281. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.

(169) Edström, K.; Herstedt, M.; Abraham, D. P. A New Look at the Solid Electrolyte Interphase on Graphite Anodes in Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2006**, *153* (2), 380–384. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.062.

(170) Leroy, S.; Blanchard, F.; Dedryvère, R.; Martinez, H.; Carré, B.; Lemordant, D.; Gonbeau, D. Surface Film Formation on a Graphite Electrode in Li-ion Batteries: AFM and XPS Study. *Surf. Interface Anal.* **2005**, *37* (10), 773–781. https://doi.org/10.1002/sia.2072.

(171) Zaban, A.; Aurbach, D. Impedance Spectroscopy of Lithium and Nickel Electrodes in Propylene Carbonate Solutions of Different Lithium Salts A Comparative Study. *J. Power Sources* **1995**, *54* (2), 289–295. https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02086-I.

(172) Aurbach, D. Review of Selected Electrode–Solution Interactions Which Determine the Performance of Li and Li Ion Batteries. *J. Power Sources* **2000**, *89* (2), 206–218. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00431-6.

(173) Andersson, A. M.; Henningson, A.; Siegbahn, H.; Jansson, U.; Edström, K. Electrochemically Lithiated Graphite Characterised by Photoelectron Spectroscopy. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 522–527. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00277-5.

(174) Verma, P.; Maire, P.; Novák, P. A Review of the Features and Analyses of the Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (22), 6332–6341. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072.

(175) Dedryvère, R.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Gireaud, L.; Tarascon, J.-M.; Gonbeau, D. XPS Identification of the Organic and Inorganic Components of the Electrode/Electrolyte Interface Formed on a Metallic Cathode. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (4), A689–A696. https://doi.org/10.1149/1.1861994.

(176) Augustsson, A.; Herstedt, M.; Guo, J.-H.; Edström, K.; Zhuang, G. V.; P. N. Ross, J.; Rubensson, J.-E.; Nordgren, J. Solid Electrolyte Interphase on Graphite Li-Ion Battery Anodes Studied by Soft X-Ray Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6* (16), 4185–4189. https://doi.org/10.1039/B313434B.

(177) Peled, E.; Bar Tow, D.; Merson, A.; Gladkich, A.; Burstein, L.; Golodnitsky, D. Composition, Depth Profiles and Lateral Distribution of Materials in the SEI Built on HOPG-TOF SIMS and XPS Studies. *J. Power Sources* **2001**, *97–98*, 52–57. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00505-5.

(178) Dedryvère, R.; Gireaud, L.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Tarascon, J.-M.; Gonbeau, D. Characterization of Lithium Alkyl Carbonates by X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (33), 15868–15875. https://doi.org/10.1021/jp051626k.

(179) Aurbach, D.; Markovsky, B.; Weissman, I.; Levi, E.; Ein-Eli, Y. On the Correlation between Surface Chemistry and Performance of Graphite Negative Electrodes for Li Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **1999**, *45* (1), 67–86. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00194-2.

(180) Geniès, S.; Yazami, R.; Garden, J.; Frison, J. C. SEM and FT-IR Characterization of the Passivation Film on Lithiated Mesocarbon Fibers. *Synth. Met.* **1998**, *93* (2), 77–82. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)04101-5.

(181) Andersson, A. M.; Edström, K. Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (10), A1100–A1109. https://doi.org/10.1149/1.1397771.

(182) Aurbach, D.; Zaban, A.; Gofer, Y.; Ely, Y. E.; Weissman, I.; Chusid, O.; Abramson, O. Recent Studies of the Lithium-Liquid Electrolyte Interface Electrochemical,

Morphological and Spectral Studies of a Few Important Systems. *J. Power Sources* **1995**, *54* (1), 76–84. https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02044-4.

(183) Yoshida, H.; Fukunaga, T.; Hazama, T.; Terasaki, M.; Mizutani, M.; Yamachi, M. Degradation Mechanism of Alkyl Carbonate Solvents Used in Lithium-Ion Cells during Initial Charging. *J. Power Sources* **1997**, *68* (2), 311–315. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02635-9.

(184) Dedryvère, R.; Leroy, S.; Martinez, H.; Blanchard, F.; Lemordant, D.; Gonbeau, D. XPS Valence Characterization of Lithium Salts as a Tool to Study Electrode/Electrolyte Interfaces of Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (26), 12986–12992. https://doi.org/10.1021/jp061624f.

(185) Sloop, S. E.; Pugh, J. K.; Wang, S.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K. Chemical Reactivity of PF 5 and LiPF6 in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4* (4), A42–A44. https://doi.org/10.1149/1.1353158.

(186) Tasaki, K.; Kanda, K.; Nakamura, S.; Ue, M. Decomposition of LiPF6and Stability of PF 5 in Li-Ion Battery Electrolytes Density Functional Theory and Molecular Dynamics Studies. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (12), A1628–A1636. https://doi.org/10.1149/1.1622406.

(187) 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. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00142-1.

(188) Campion, C. L.; Li, W.; Lucht, B. L. Thermal Decomposition of LiPF6-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (12), A2327–A2334. https://doi.org/10.1149/1.2083267.

(189) Laruelle, S.; Pilard, S.; Guenot, P.; Grugeon, S.; Tarascon, J.-M. Identification of Li-Based Electrolyte Degradation Products Through DEI and ESI High-Resolution Mass Spectrometry. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (8), A1202–A1209. https://doi.org/10.1149/1.1760992.

(190) Philippe, B. Etude d'interfaces Électrode/Électrolyte Dans Des Batteries Li-Ion Par Spectroscopie Photoélectronique à Différentes Profondeurs. thesis, Pau, 2013.

(191) Burns, J. C.; Kassam, A.; Sinha, N. N.; Downie, L. E.; Solnickova, L.; Way, B. M.; Dahn, J. R. Predicting and Extending the Lifetime of Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (9), A1451–A1456. https://doi.org/10.1149/2.060309jes.

(192) Madec, L.; Ellis, L. D. Exploring Interactions between Electrodes in Li[NixMnyCo1-Xy]O2/Graphite Cells through Electrode/Electrolyte Interfaces Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (14), A3718–A3726. https://doi.org/10.1149/2.1011714jes.

(193) Ding, Z.; Zhao, L.; Suo, L.; Jiao, Y.; Meng, S.; Hu, Y.-S.; Wang, Z.; Chen, L. Towards Understanding the Effects of Carbon and Nitrogen-Doped Carbon Coating on the Electrochemical Performance of Li4Ti5O12 in Lithium Ion Batteries: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (33), 15127–15133. https://doi.org/10.1039/C1CP21513B.

(194) Du Pasquier, A.; Plitz, I.; Menocal, S.; Amatucci, G. A Comparative Study of Li-Ion Battery, Supercapacitor and Nonaqueous Asymmetric Hybrid Devices for Automotive Applications. *J. Power Sources* **2003**, *115* (1), 171–178. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00718-8.

(195) Zhang, L.; Zhang, S.; Zhou, Q.; Snyder, K.; Miller, T. Electrolytic Solvent Effects on the Gassing Behavior in LCO||LTO Batteries. *Electrochimica Acta* **2018**, *274*, 170–176. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.113.

(196) Li, X.; Xu, J.; Huang, P.; Yang, W.; Wang, Z.; Wang, M.; Huang, Y.; Zhou, Y.; Qu, M.; Yu, Z.; et al. In-Situ Carbon Coating to Enhance the Rate Capability of the Li4Ti5O12

Anode Material and Suppress the Electrolyte Reduction Decomposition on the Electrode. *Electrochimica Acta* **2016**, *190*, 69–75. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.176.

(197) Alaboina, P. K.; Ge, Y.; Uddin, M.-J.; Liu, Y.; Lee, D.; Park, S.; Zhang, X.; Cho, S.-J. Nanoscale Porous Lithium Titanate Anode for Superior High Temperature Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (19), 12127–12133. https://doi.org/10.1021/acsami.6b00895.

(198) Lu, X.; Gu, L.; Hu, Y.-S.; Chiu, H.-C.; Li, H.; Demopoulos, G. P.; Chen, L. New Insight into the Atomic-Scale Bulk and Surface Structure Evolution of Li4Ti5O12 Anode. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (4), 1581–1586. https://doi.org/10.1021/ja5115562.

(199) Liu, J.; Bian, P.; Li, J.; Ji, W.; Hao, H.; Yu, A. Gassing Behavior of Lithium Titanate Based Lithium Ion Batteries with Different Types of Electrolytes. *J. Power Sources* **2015**, *286*, 380–387. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.172.

(200) Han, C. P.; He, Y. B.; Li, H. F.; Li, B. H.; Du, H. D.; Qin, X. Y.; Kang, F. Y. Suppression of Interfacial Reactions between Li4Ti5O12 Electrode and Electrolyte Solution via Zinc Oxide Coating. *Electrochimica Acta* **2015**, *157*, 266–273. https://doi.org/DOI 10.1016/j.electacta.2014.12.080.

(201) Gao, J.; Gong, B.; Zhang, Q.; Wang, G.; Dai, Y.; Fan, W. Study of the Surface Reaction Mechanism of Li4Ti5O12 Anode for Lithium-Ion Cells. *Ionics* **2015**, *9* (21), 2409–2416. https://doi.org/10.1007/s11581-015-1435-x.

(202) Fell, C. R.; Sun, L.; Hallac, P. B.; Metz, B.; Sisk, B. Investigation of the Gas Generation in Lithium Titanate Anode Based Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (9), A1916–A1920. https://doi.org/10.1149/2.1091509jes.

(203) Chancelier, L.; Benayad, A.; Gutel, T.; Mailley, S.; Santini, C. C. Characterization of LTO//NMC Batteries Containing Ionic Liquid or Carbonate Electrolytes after Cycling and Overcharge. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (6), A1008–A1013. https://doi.org/10.1149/2.0661506jes.

(204) Bernhard, R.; Metzger, M.; Gasteiger, H. A. Gas Evolution at Graphite Anodes Depending on Electrolyte Water Content and SEI Quality Studied by On-Line Electrochemical Mass Spectrometry. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (10), A1984–A1989. https://doi.org/10.1149/2.0191510jes.

(205) Bernhard, R.; Meini, S.; Gasteiger, H. A. On-Line Electrochemical Mass Spectrometry Investigations on the Gassing Behavior of Li4Ti5O12 Electrodes and Its Origins. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (4), A497–A505. https://doi.org/10.1149/2.013404jes.

(206) Wu, K.; Yang, J.; Qiu, X.-Y.; Xu, J.-M.; Zhang, Q.-Q.; Jin, J.; Zhuang, Q.-C. Study of Spinel Li4Ti5O12 Electrode Reaction Mechanism by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2013**, *108*, 841–851. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.048.

(207) Guo, J.; Zuo, W.; Cai, Y.; Chen, S.; Zhang, S.; Liu, J. A Novel Li4Ti5O12-Based High-Performance Lithium-Ion Electrode at Elevated Temperature. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (9), 4938–4944. https://doi.org/10.1039/C4TA05660D.

(208) Sloop, S. E.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K. The Role of Li-Ion Battery Electrolyte Reactivity in Performance Decline and Self-Discharge. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 330–337. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00149-6.

(209) Wu, K.; Yang, J.; Liu, Y.; Zhang, Y.; Wang, C.; Xu, J.; Ning, F.; Wang, D. Investigation on Gas Generation of Li4Ti5O12/LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 Cells at Elevated Temperature. *J. Power Sources* **2013**, *237*, 285–290. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.057.

(210) Burns, J. C.; Sinha, N. N.; Jain, G.; Ye, H.; VanElzen, C. M.; Scott, E.; Xiao, A.; Lamanna, W. M.; Dahn, J. R. The Impact of Intentionally Added Water to the Electrolyte of Li-Ion Cells II. Cells with Lithium Titanate Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (3), A247–A255. https://doi.org/10.1149/2.024403jes.

(211) He, M.; Castel, E.; Laumann, A.; Nuspl, G.; Novák, P.; Berg, E. J. In Situ Gas Analysis of Li4Ti5O12 Based Electrodes at Elevated Temperatures. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (6), A870–A876. https://doi.org/10.1149/2.0311506jes.

(212) Kitta, M.; Matsuda, T.; Maeda, Y.; Akita, T.; Tanaka, S.; Kido, Y.; Kohyama, M. Atomistic Structure of a Spinel Li4Ti5O12(111) Surface Elucidated by Scanning Tunneling Microscopy and Medium Energy Ion Scattering Spectrometry. *Surf. Sci.* **2014**, *619*, 5–9. https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.09.026.

(213) Liu, M.; He, Y. B.; Lv, W.; Zhang, C.; Du, H. D.; Li, B. H.; Yang, Q. H.; Kang, F. Y. High Catalytic Activity of Anatase Titanium Dioxide for Decomposition of Electrolyte Solution in Lithium Ion Battery. *J. Power Sources* **2014**, *268*, 882–886. https://doi.org/DOI 10.1016/j.jpowsour.2014.06.068.

(214) Simon, B.; Boeuve, J.-P.; Simon, B.; Boeuve, J.-P. Rechargeable Lithium Electrochemical Cell. US5626981A, May 6, 1997.

(215) Aurbach, D.; Gamolsky, K.; Markovsky, B.; Gofer, Y.; Schmidt, M.; Heider, U. On the Use of Vinylene Carbonate (VC) as an Additive to Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2002**, *47* (9), 1423–1439. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00858-1.

(216) Contestabile, M.; Morselli, M.; Paraventi, R.; Neat, R. J. A Comparative Study on the Effect of Electrolyte/Additives on the Performance of ICP383562 Li-Ion Polymer (Soft-Pack) Cells. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 943–947. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00292-1.

(217) Aurbach, D.; Gnanaraj, J. S.; Geissler, W.; Schmidt, M. Vinylene Carbonate and Li Salicylatoborate as Additives in LiPF3 (CF 2 CF 3) 3 Solutions for Rechargeable Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (1), A23–A30. https://doi.org/10.1149/1.1631820.

(218) Sasaki, T.; Abe, T.; Iriyama, Y.; Inaba, M.; Ogumi, Z. Suppression of an Alkyl Dicarbonate Formation in Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (10), A2046–A2050. https://doi.org/10.1149/1.2034517.

(219) Chen, G.; Zhuang, G. V.; Richardson, T. J.; Liu, G.; Ross, P. N. Anodic Polymerization of Vinyl Ethylene Carbonate in Li-Ion Battery Electrolyte. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8* (7), A344–A347. https://doi.org/10.1149/1.1921127.

(220) Hu, Y.; Kong, W.; Wang, Z.; Li, H.; Huang, X.; Chen, L. Effect of Morphology and Current Density on the Electrochemical Behavior of Graphite Electrodes in PC-Based Electrolyte Containing VEC Additive. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7* (11), A442–A446. https://doi.org/10.1149/1.1807532.

(221) Lee, J.-T.; Lin, Y.-W.; Jan, Y.-S. Allyl Ethyl Carbonate as an Additive for Lithium-Ion Battery Electrolytes. *J. Power Sources* **2004**, *132* (1), 244–248. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.01.045.

(222) Abe, K.; Yoshitake, H.; Kitakura, T.; Hattori, T.; Wang, H.; Yoshio, M. Additives-Containing Functional Electrolytes for Suppressing Electrolyte Decomposition in Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2004**, *49* (26), 4613–4622. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.016.

(223) Ein-Eli, Y.; Thomas, S. R.; Koch, V. R. New Electrolyte System for Li-Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (9), L195–L197. https://doi.org/10.1149/1.1837084.

(224) Ein-Eli, Y.; Thomas, S. R.; Koch, V. R. The Role of SO 2 as an Additive to Organic Li-Ion Battery Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (4), 1159–1165. https://doi.org/10.1149/1.1837566.

(225) Ein-Eli, Y. Dithiocarbonic Anhydride (CS2)—a New Additive in Li-Ion Battery Electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *531* (1), 95–99. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01046-X.

(226) Besenhard, J. O.; Wagner, M. W.; Winter, M.; Jannakoudakis, A. D.; Jannakoudakis, P. D.; Theodoridou, E. Inorganic Film-Forming Electrolyte Additives Improving the Cycling Behaviour of Metallic Lithium Electrodes and the Self-Discharge of Carbon—Lithium Electrodes. *J. Power Sources* **1993**, *44* (1), 413–420. https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80183-P.

(227) Wagner, M. W.; Liebenow, C.; Besenhard, J. O. Effect of Polysulfide-Containing Electrolyte on the Film Formation of the Negative Electrode. *J. Power Sources* **1997**, *68* (2), 328–332. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02586-X.

(228) Wrodnigg, G. H.; Besenhard, J. O.; Winter, M. Ethylene Sulfite as Electrolyte Additive for Lithium-Ion Cells with Graphitic Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146* (2), 470–472. https://doi.org/10.1149/1.1391630.

(229) Mogi, R.; Inaba, M.; Jeong, S.-K.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Ogumi, Z. Effects of Some Organic Additives on Lithium Deposition in Propylene Carbonate. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (12), A1578–A1583. https://doi.org/10.1149/1.1516770.

(230) Wrodnigg, G. H.; Besenhard, J. O.; Winter, M. Cyclic and Acyclic Sulfites: New Solvents and Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Graphitic Anodes? *J. Power Sources* **2001**, *97–98*, 592–594. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00536-5.

(231) Gan, H.; Takeuchi, E. S.; Gan, H.; Takeuchi, E. S. Nitrate Additives for Nonaqueous Electrolyte Rechargeable Cells. US6136477A, October 24, 2000.

(232) Shu, Z. X.; McMillan, R. S.; Murray, J. J.; Davidson, I. J. Use of Chloroethylene Carbonate as an Electrolyte Solvent for a Lithium Ion Battery Containing a Graphitic Anode. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (9), L161–L162. https://doi.org/10.1149/1.2048734.

(233) Shu, Z. X.; McMillan, R. S.; Murray, J. J.; Davidson, I. J. Use of Chloroethylene Carbonate as an Electrolyte Solvent for a Graphite Anode in a Lithium-Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (7), 2230–2235. https://doi.org/10.1149/1.1836985.

(234) McMillan, R.; Slegr, H.; Shu, Z. X.; Wang, W. Fluoroethylene Carbonate Electrolyte and Its Use in Lithium Ion Batteries with Graphite Anodes. *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 20–26. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00201-8.

(235) Naji, A.; Ghanbaja, J.; Willmann, P.; Billaud, D. New Halogenated Additives to Propylene Carbonate-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2000**, *45* (12), 1893–1899. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00410-7.

(236) Schiele, A.; Breitung, B.; Hatsukade, T.; Berkes, B. B.; Hartmann, P.; Janek, J.; Brezesinski, T. The Critical Role of Fluoroethylene Carbonate in the Gassing of Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (10), 2228–2233. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00619.

(237) Markevich, E.; Salitra, G.; Fridman, K.; Sharabi, R.; Gershinsky, G.; Garsuch, A.; Semrau, G.; Schmidt, M. A.; Aurbach, D. Fluoroethylene Carbonate as an Important Component in Electrolyte Solutions for High-Voltage Lithium Batteries: Role of Surface Chemistry on the Cathode. *Langmuir* **2014**, *30* (25), 7414–7424. https://doi.org/10.1021/la501368y.

(238) Xu, Y.; Liu, J.; Zhou, L.; Zeng, L.; Yang, Z. FEC as the Additive of 5V Electrolyte and Its Electrochemical Performance for LiNi0.5Mn1.5O4. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *791*, 109–116. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.03.017.

(239) Liu, D.; Qian, K.; He, Y.-B.; Luo, D.; Li, H.; Wu, M.; Kang, F.; Li, B. Positive Film-Forming Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on High-Voltage Cycling with Three-Electrode LiCoO2/Graphite Pouch Cell. *Electrochimica Acta* **2018**, *269*, 378–387. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.151.

(240) Milien, M. S.; Hoffmann, J.; Payne, M.; Lucht, B. L. Effect of Electrolyte Additives on Li4Ti5O12 Cycling Performance and Gas Evolution. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (16), A3925–A3931. https://doi.org/10.1149/2.0741816jes.

(241) Dong, H.-Y.; He, Y.-B.; Li, B.; Zhang, C.; Liu, M.; Su, F.; Lv, W.; Kang, F.; Yang, Q.-H. Lithium Titanate Hybridized with Trace Amount of Graphene Used as an Anode for a High Rate Lithium Ion Battery. *Electrochimica Acta* **2014**, *142*, 247–253. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.045.

(242) Han, C.; He, Y.-B.; Li, B.; Li, H.; Ma, J.; Du, H.; Qin, X.; Yang, Q.-H.; Kang, F. Highly Crystalline Lithium Titanium Oxide Sheets Coated with Nitrogen-Doped Carbon Enable High-Rate Lithium-Ion Batteries. *ChemSusChem* **2014**, *7* (9), 2567–2574. https://doi.org/10.1002/cssc.201402305.

(243) Wen, L.; Wu, Z.; Luo, H.; Song, R.; Li, F. Dual Functions of Carbon in Li4Ti5O12/C Microspheres. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (2), A3038–A3044. https://doi.org/10.1149/2.0061502jes.

(244) Li, W.; Li, X.; Chen, M.; Xie, Z.; Zhang, J.; Dong, S.; Qu, M. AlF3 Modification to Suppress the Gas Generation of Li4Ti5O12 Anode Battery. *Electrochimica Acta* **2014**, *139*, 104–110. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.017.

(245) Jo, M. R.; Lee, G.-H.; Kang, Y.-M. Controlling Solid-Electrolyte-Interphase Layer by Coating P-Type Semiconductor NiOx on Li4Ti5O12 for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (50), 27934–27939. https://doi.org/10.1021/acsami.5b10207.

(246) Wang, Y.; Zhao, J.; Qu, J.; Wei, F.; Song, W.; Guo, Y.-G.; Xu, B. Investigation into the Surface Chemistry of Li4Ti5O12 Nanoparticles for Lithium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (39), 26008–26012. https://doi.org/10.1021/acsami.6b07902.

(247) Fleutot, B.; Davoisne, C.; Gachot, G.; Cavalaglio, S.; Grugeon, S.; Viallet, V. New Chemical Approach to Obtain Dense Layer Phosphate-Based Ionic Conductor Coating on Negative Electrode Material Surface: Synthesis Way, Outgassing and Improvement of C-Rate Capability. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *400*, 139–147. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.178.

(248) Kim, H.-B.; Park, B.-C.; Myung, S.-T.; Amine, K.; Prakash, J.; Sun, Y.-K. Electrochemical and Thermal Characterization of AlF3-Coated Li[Ni0.8Co0.15Al0.05]O2 Cathode in Lithium-Ion Cells. *J. Power Sources* **2008**, *179* (1), 347–350. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.109.

(249) Xiang, J.; Chang, C.; Yuan, L.; Sun, J. A Simple and Effective Strategy to Synthesize Al2O3-Coated LiNi0.8Co0.2O2 Cathode Materials for Lithium Ion Battery. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10* (9), 1360–1363. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.07.012.

(250) Cho, Y.; Cho, J. Significant Improvement of LiNi0.8Co0.15Al0.05O2 Cathodes at 60 ° C by SiO2 Dry Coating for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (6), A625–A629. https://doi.org/10.1149/1.3363852.

(251) Xia, S.; Zhang, Y.; Dong, P.; Zhang, Y. Improve Electrochemical Performance of CeO2 Surface Modification LiNi0.80Co0.15Al0.05O2 Cathode Material. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2014**, *66* (3), 30403. https://doi.org/10.1051/epjap/2014140030.

(252) Xiong, X.; Wang, Z.; Yan, G.; Guo, H.; Li, X. Role of V2O5 Coating on LiNiO2-Based Materials for Lithium Ion Battery. *J. Power Sources* **2014**, *245*, 183–193. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.133.

(253) Yan, X.; Chen, L.; Shah, S. A.; Liang, J.; Liu, Z. The Effect of Co3O4 & LiCoO2 Cladding Layer on the High Rate and Storage Property of High Nickel Material LiNi0.8Co0.15Al0.05O2 by Simple One-Step Wet Coating Method. *Electrochimica Acta* **2017**, *249*, 179–188. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.015.

(254) Liang, H.; Wang, Z.; Guo, H.; Wang, J.; Leng, J. Improvement in the Electrochemical Performance of LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 Cathode Material by Li2ZrO3 Coating. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *423*, 1045–1053. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.283.
(255) Park, K.; Park, J.-H.; Choi, B.; Kim, J. H.; Hong, S.-G.; Han, H. N. Metal Phosphate-Coated Ni-Rich Layered Oxide Positive Electrode Materials for Li-Ion Batteries: Improved Electrochemical Performance and Decreased Li Residuals Content. *Electrochimica Acta* **2017**, *257*, 217–223. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.101.
(256) Nakajima, T.; Koh, M.; Singh, R. N.; Shimada, M. Electrochemical Behavior of Surface-Fluorinated Graphite. *Electrochimica Acta* **1999**, *44* (17), 2879–2888. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00048-1.
(257) Nakajima, T.; Gupta, V.; Ohzawa, Y.; Iwata, H.; Tressaud, A.; Durand, E. Electrochemical Properties and Structures of Surface-Fluorinated Graphite for the Lithium Ion Secondary Battery. *J. Fluor. Chem.* **2002**, *114* (2), 209–214. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00028-3.
(258) Nakajima, T.; Gupta, V.; Ohzawa, Y.; Koh, M.; Singh, R. N.; Tressaud, A.; Durand, E. Electrochemical Behavior of Plasma-Fluorinated Graphite for Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2002**, *104* (1), 108–114. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00895-3.
(259) Nakajima, T.; Ueno, A.; Achiha, T.; Ohzawa, Y.; Endo, M. Effect of Surface Fluorination and Conductive Additives on the Electrochemical Behavior of Lithium Titanate (Li4/3Ti5/3O4) for Lithium Ion Battery. *J. Fluor. Chem.* **2009**, *130*, 810–815. https://doi.org/DOI 10.1016/j.jfluchem.2009.05.011.
(260) Saito, M.; Nakano, Y.; Takagi, M.; Maekawa, T.; Tasaka, A.; Inaba, M.; Takebayashi, H.; Shodai, Y. Effect of Surface Fluorination on the Charge/Discharge Properties of High Potential Negative Electrode TiO2(B) for LIBs. *Key Eng. Mater.* **2014**, *582*, 127–130. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.582.127.
(261) Zhang, Y.; Luo, Y.; Chen, Y.; Lu, T.; Yan, L.; Cui, X.; Xie, J. Enhanced Rate Capability and Low-Temperature Performance of Li4Ti5O12 Anode Material by Facile Surface Fluorination. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (20), 17145–17154. https://doi.org/10.1021/acsami.7b03489.
(262) Zhao, J.; Liao, L.; Shi, F.; Lei, T.; Chen, G.; Pei, A.; Sun, J.; Yan, K.; Zhou, G.; Xie, J.; et al. Surface Fluorination of Reactive Battery Anode Materials for Enhanced Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (33), 11550–11558. https://doi.org/10.1021/jacs.7b05251.
(263) Lang, J.; Long, Y.; Qu, J.; Luo, X.; Wei, H.; Huang, K.; Zhang, H.; Qi, L.; Zhang, Q.; Li, Z.; et al. One-Pot Solution Coating of High Quality LiF Layer to Stabilize Li Metal Anode. *Energy Storage Mater.* **2019**, *16*, 85–90. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.04.024.
(264) Park, H.; Choi, W. Effects of TiO2 Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4086–4093. https://doi.org/Doi 10.1021/Jp036735i.
(265) Nordh, T.; Younesi, R.; Hahlin, M.; Duarte, R. F.; Tengstedt, C.; Brandell, D.; Edström, K. Manganese in the SEI Layer of Li4Ti5O12 Studied by Combined NEXAFS and HAXPES Techniques. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (6), 3206–3213. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11756.
(266) Gieu, J.-B.; Winkler, V.; Courrèges, C.; Ouatani, L. E.; Tessier, C.; Martinez, H. New Insights into the Characterization of the Electrode/Electrolyte Interfaces within LiMn2O4/Li4Ti5O12 Cells, by X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Scanning Auger Microscopy and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (29), 15315–15325. https://doi.org/10.1039/C7TA02529G.
(267) Ueda, M.; Ohe, M.; Kim, J.-H.; Yonezawa, S.; Takashima, M. Effects of Surface Fluorination on the Electrochemical Properties and Thermal Stability of LiFePO4 Cathode

for Lithium-Ion Batteries. *J. Fluor. Chem.* **2013**, *149*, 88–94. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.01.038.

(268) Li, X.; Xie, Z.; Liu, W.; Ge, W.; Wang, H.; Qu, M. Effects of Fluorine Doping on Structure, Surface Chemistry, and Electrochemical Performance of LiNi0.8Co0.15Al0.05O2. *Electrochimica Acta* **2015**, *174*, 1122–1130. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.099.

(269) Song, M. S.; Kim, D. S.; Park, E.; Choi, J. M.; Kim, H. Simultaneous Fluorination of Active Material and Conductive Agent for Improving the Electrochemical Performance of LiNi0.5Mn1.5O4 Electrode for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2016**, *326*, 156–161. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.130.

(270) Luo, Y.; Li, H.; Lu, T.; Zhang, Y.; Mao, S. S.; Liu, Z.; Wen, W.; Xie, J.; Yan, L. Fluorine Gradient-Doped LiNi0.5Mn1.5O4 Spinel with Improved High Voltage Stability for Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2017**, *238*, 237–245. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.043.

(271) Windmüller, A.; Tsai, C.-L.; Möller, S.; Balski, M.; Sohn, Y. J.; Uhlenbruck, S.; Guillon, O. Enhancing the Performance of High-Voltage LiCoMnO4 Spinel Electrodes by Fluorination. *J. Power Sources* **2017**, *341*, 122–129. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.100.

(272) Kim, D.; Shiiba, H.; Zettsu, N.; Yamada, T.; Kimijima, T.; Sánchez-Santolino, G.; Ishikawa, R.; Ikuhara, Y.; Teshima, K. Full Picture Discovery for Mixed-Fluorine Anion Effects on High-Voltage Spinel Lithium Nickel Manganese Oxide Cathodes. *NPG Asia Mater.* **2017**, *9* (7), e398. https://doi.org/10.1038/am.2017.90.

(273) Leanza, D.; Vaz, C. A. F.; Czekaj, I.; Novák, P.; Kazzi, M. E. Solving the Puzzle of Li4Ti5O12 Surface Reactivity in Aprotic Electrolytes in Li-Ion Batteries by Nanoscale XPEEM Spectromicroscopy. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (8), 3534–3542. https://doi.org/10.1039/C7TA09673A.

(274) Xu, J.; Lin, F.; Doeff, M. M.; Tong, W. A Review of Ni-Based Layered Oxides for Rechargeable Li-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (3), 874–901. https://doi.org/10.1039/C6TA07991A.

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et stratégies

Table des matières

II.1 Méthodes de fluoration : 85

II.1.1 Fluoration atomique XeF_2 : 86

II.1.2 Fluoration moléculaire F_2 : 89

II.1.3 Stabilité de la fluoration par Analyse Thermogravimétrique (ATG) : 91

II.1.4. Estimation des coûts de la fluoration : 93

II.2 Caractérisation électrochimiques : 95

II.3 Caractérisation structurelles 97

II.3.1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) : 98

II.3.2 Résonance magnétique nucléaire du fluor (RMN ^{19}F) : 100

II.4 Caractérisation des surfaces et des interfaces 103

II.4.1 Spectroscopie de photoémission X (XPS) : 104

II.4.2 Spectroscopie d'électron Auger (AES) et techniques dérivées : 119

II.5. Caractérisation de l'électrolyte : 134

II.5.1. Réflectance Totale Atténuée en Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier *Operando* (ATR-FTIR) : 134

II.5.2. Chromatographie en phase Gaz – Spectroscopie de Masse (GC-MS) : 138

Références du chapitre II 141

Ce chapitre développe l'ensemble des procédés de synthèses et des techniques expérimentales employées pour mener à bien l'étude des effets de la fluoration des matériaux d'électrode sur le fonctionnent des batteries Li-ion. Pour une compréhension plus globale de l'influence de la fluoration, une approche multi-échelles au niveau des composants d'une batterie a été mise en place (figure 1). Elle consiste en l'étude des batteries en se focalisant à trois niveaux différents :

- Le premier niveau concerne le matériau fluoré lui-même, c'est-à-dire les poudres des matériaux actifs avant introduction dans les électrodes. Cette première partie de l'étude se concentre sur la réactivité des matériaux vis-à-vis du fluor et l'impact qu'a celui-ci sur la structure cristallographique des matériaux. Pour cela, le recoupement d'informations issues d'un panel de techniques a permis la caractérisation du cœur des matériaux (bulk) par la DRX et la RMN ^{19}F, de la sous-surface par la spectroscopie Raman et enfin de l'extrême surface par les méthodes de spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X (XPS) et d'électrons Auger (AES).
- Le deuxième niveau se concentre sur l'étude des électrodes formulées et les effets de l'incorporation des matériaux fluorés en leur sein. L'interface entre l'électrode et l'électrolyte, c'est-à-dire la SEI qui découle de l'interaction entre ces deux derniers, a fait l'objet d'analyses détaillées par les spectroscopies de surface XPS et AES-SAM.
- Enfin, le troisième niveau de l'étude est dédié à l'étude de l'influence des électrodes fluorées sur l'électrolyte et ses dégradations, en particulier les dégazages. Deux méthodes ont été employées, l'ATR-FTIR (Réflectance Totale Atténuée en Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier) qui permet, dans des conditions *operando,* l'étude du dégazage des espèces de l'électrolyte et la GC-MS (Chromatographie en phase Gaz – Spectroscopie de Masse) de caractériser les produits de dégradation.

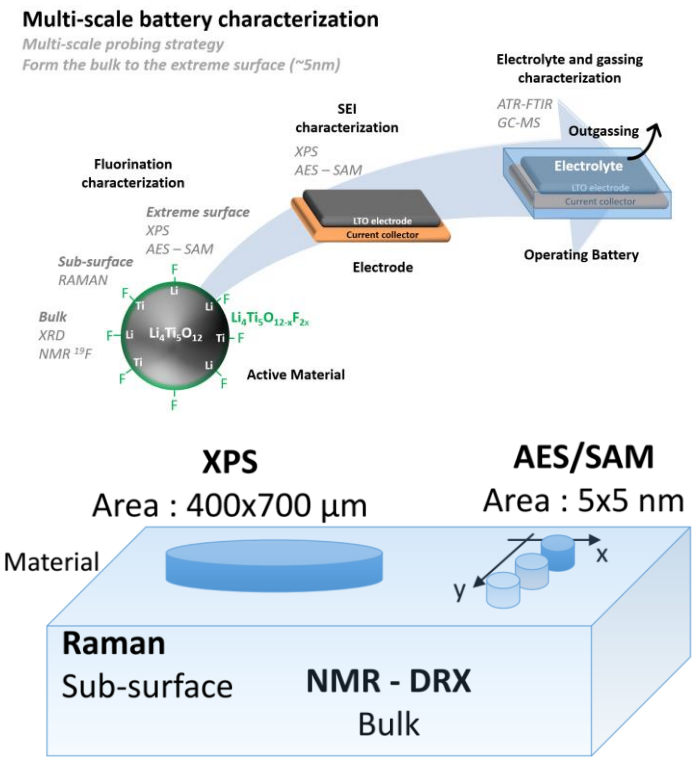


Figure 1 : Schémas de la stratégie mutli-échelles mise en place pour l'étude des matériaux fluorés dans les batteries.

Ce chapitre s'intéresse également aux stratégies, aux développements des dispositifs de caractérisations, ainsi qu'aux conditions d'analyses qui ont été nécessaires pour garantir la faisabilité et la fiabilité de ces analyses.

II.1 Méthodes de fluoration :

La chimie du fluor peut constituer un domaine de la chimie en soi, tant la réactivité de cet élément est singulière. Le fluor est l'atome le plus électronégatif, avec une électronégativité de 3,98 sur l'échelle de Pauling. Cela en fait un élément très réactif, et donc susceptible de former des composés avec la quasi-totalité des éléments tableau périodique. Ainsi, il existe un grand nombre de procédés de fluorations, utilisant une multitude d'agents fluorant : avec HF ou KF[1], avec le fluor moléculaire F_2[2,3], NH_4F[4] ou encore avec un plasma radiofréquence de CF_4[5,6], la liste est non-exhaustive.

L'utilisation du fluor n'est cependant pas anodine, puisque sa grande réactivité amène une certaine dangerosité. Les agents fluorants sont généralement toxiques et il n'est pas nécessaire de rappeler le danger que peut représenter l'acide fluorhydrique (HF) (mortel par contact cutané, inhalation, ingestion, hautement corrosif) ou le fluor moléculaire (F_2) (hautement corrosif, inflammable, régit avec l'humidité pour former du HF). Leur emploi nécessite un

savoir-faire particulier, afin d'effectuer des synthèses contrôlées en toute sécurité. En France, le réseau français du fluor (Groupement d'Intérêt Scientifique), dont l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand fait partie, réunit les laboratoires travaillant sur la chimie du fluor.

Pour ces travaux de thèse, nous avons principalement utilisé deux agents fluorants : le difluorure de xénon pour le développement d'un procédé de fluoration facile à mettre en œuvre et pour la première fois appliqué à des matériaux d'électrodes, et le fluor moléculaire F_2 pour un procédé plus classique.

II.1.1 Fluoration atomique XeF_2 :

La plus grande partie des synthèses a été réalisée par fluoration atomique, avec le difluorure de xénon (XeF_2) comme agent fluorant. C'est un composé relativement coûteux, dont l'utilisation à l'échelle industrielle est difficilement envisageable. Mais nous avons tout de même choisi de travailler en priorité avec cet agent fluorant car nous voulions que le procédé de fluoration soit simple et nécessite peu d'équipements afin d'être facilement transposable d'un laboratoire à l'autre. La fluoration par le XeF_2 permet en effet de simplifier considérablement le protocole de fluoration usuellement employé avec F_2. En outre, l'utilisation du XeF_2 présente l'avantage de ne pas nécessiter de dispositifs de sécurité aussi drastiques que pour des synthèses employant le fluor moléculaire F_2 ou l'acide fluorhydrique HF.

Les composés binaires du xénon ont été découverts au début des années 60[7]. Parmi eux, on retrouve plusieurs fluorures tels que XeF_6, XeF_4 ou XeF_2. Le difluorure de xénon peut être obtenu relativement facilement et de plusieurs façons, à partir d'un mélange gazeux de xénon et de fluor exposé à une source d'énergie[8] (UV, lumière du soleil, décharge électrique…). L'énergie de dissociation de la liaison F-F est de 158 $kJ.mol^{-1}$, soit la valeur d'énergie de dissociation la plus faible de l'ensemble des molécules diatomiques. A l'opposé de la très forte énergie de liaison du fluor avec d'autres éléments, une liaison F-F est facilement dissociable. Ainsi le fluor moléculaire réagit facilement avec d'autres substances, même avec un gaz rare comme le xénon et le krypton. Cependant le xénon doit être introduit en large excès pour prévenir la formation de tétrafluorure de xénon ou de fluorures supérieurs.

Le difluorure de xénon se présente sous forme de cristaux transparents à température ambiante. Sa pression de vapeur saturante à 298 K est de $6{,}0.10^2$ Pa, ce qui rend possible la sublimation à température ambiante. Il existe donc un équilibre entre une phase solide et phase gaz de XeF_2.

$$XeF_{2(s)} \rightleftarrows XeF_{2\,(g)}$$

Le XeF_2 est acheté chez Sigma Aldrich et est mis dans des pots en PTFE pour la réaction (figure 2). Toutes les synthèses sont effectuées en boîtes à gants sous atmosphère d'argon, avec des taux d'oxygène et d'humidité inférieurs à 0,5 ppm. L'agent fluorant est disposé dans un petit creuset en PTFE à l'intérieur du pot contenant le matériau à fluorer.

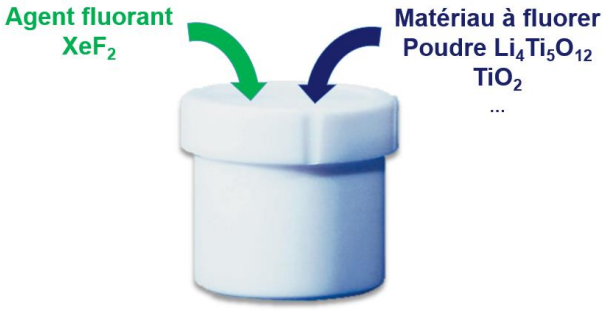


Figure 2 : pot en PTFE utilisé pour la synthèse des matériaux fluorés.

Le gaz de difluorure de xénon a la particularité de se dissocier facilement pour former du fluor atomique *in-situ*[9], qui peut alors réagir avec les matériaux que l'on souhaite fluorer. La dissociation entraîne également un dégagement gazeux de xénon. Ce procédé présente l'avantage ne pas générer de sous-produits de réaction, tout le fluor est consommé pour la réaction et le xénon ne nécessite pas de précaution particulière.

$$XeF_{2\,(g)} \rightarrow Xe_{(g)} + 2F^{\cdot}$$

Le fluor atomique possède une réactivité supérieure à celle du fluor moléculaire F_2, de plus il diffuse d'avantage dans les matériaux du fait de sa faible dimension. Le fluor atomique se recombine ensuite en fluor moléculaire et l'équilibre suivant s'établit :

$$2F^{\cdot} \leftrightarrow F_2$$

La réactivité du fluor atomique $F^{\cdot}$ étant supérieure à celle du fluor moléculaire, il est consommé lors de la réaction avec le matériau d'électrode. L'équilibre est alors déplacé dans le sens de la formation du fluor atomique au détriment du fluor moléculaire F_2. Cet équilibre permet de maintenir un apport régulier en fluor atomique sur plusieurs heures dans nos conditions de synthèse.

Nous avons procédé aux synthèses des matériaux fluorés selon les conditions présentées table 1. Un pourcentage massique de XeF_2 est calculé à partir de la quantité de matériau à fluorer. Nous

avons travaillé avec des lots de 150 mg environ de matériau à fluorer. Les quantités d'agent fluorant sont faibles, de façon à ne fluorer que la surface des matériaux.

Table 1 : Conditions de synthèse avec le difluorure de xénon.

	% massique de XeF_2 (incertitude type 0,3 mg)	% atomique de XeF_2	Temps d'exposition	Nom des échantillons
Condition 1	7,5	20,3	1h30	*LowF*
Condition 2	12,0	32,6	1h30	
Condition 3	15,0	40,7	1h30	
Condition 4	7,5	20,3	3h30	*HighF*

Seules les conditions de synthèse 1 et 4 ont été retenues pour cette étude, car elles permettent d'obtenir deux taux de fluoration nettement différents et reproductibles ce qui permettra de bien comprendre les effets de la fluoration sur la réactivité des matériaux d'électrodes. Ces deux conditions ont également l'avantage de consommer des quantités réduites d'agent fluorant. Les conditions 1 et 4 sont nommées *LowF* et *HighF,* respectivement.

Après 3h30 d'exposition, une observation visuelle permet de constater que le difluorure de xénon est entièrement consommé. Il est donc possible d'estimer le taux fluoration, en supposant que tout le fluor dégagé par la sublimation ait réagi avec le matériau à fluorer. Nous avons ainsi estimé les taux de fluoration dans les conditions *LowF* à partir des taux de fluoration de la condition *HighF,* tout en supposant que la cinétique de sublimation est d'ordre zéro. À titre d'exemple, quelques estimations de taux de fluoration pour des matériaux LTO :

Table 2 : Estimations des taux de fluoration pour deux lots de LTO.

	Masse de LTO (mg) (incertitude type 0,2 mg)	Masse de XeF_2 (mg) (incertitude type 0,3 mg)	« Masse » de fluor (mg)	% massique estimé
LTO_9 (*LowF*)	155,0	11,4	2,56	0,8
LTO_10 (*HighF*)	150,7	11,7	2,63	1,7

Dans le but d'obtenir des estimations les plus précises possibles, nous avions comme objectif de déterminer expérimentalement l'ordre de la réaction et ainsi obtenir une loi de cinétique pour

la sublimation du XeF_2. De cette façon il nous aurait été possible de connaître la quantité de fluor dégagé en fonction du temps de réaction. Pour cela, nous avons effectué des mesures de suivi de pression et de température au cours de la sublimation du XeF_2 à l'aide d'une jarre équipée de capteurs et connectée à un logiciel d'acquisition (figure 3). La détermination de l'ordre de réaction s'est avérée complexe. En effet la réaction de sublimation semble avoir un ordre de réaction fractionnaire, certainement dû à la recombinaison d'une proportion des radicaux de fluor pour former du difluor.

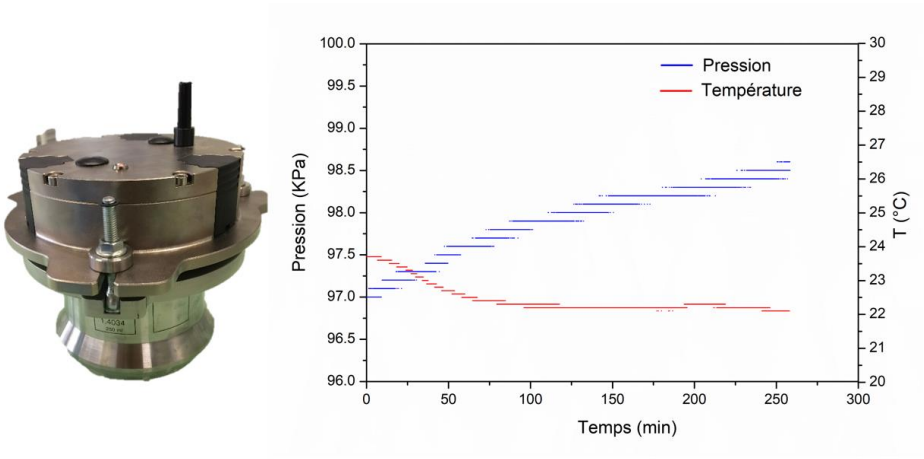


Figure 3 : à gauche Jarre PM Grid Control de Retsch, à droite, graphique présentant l'évolution de la pression et de la température au cours de la sublimation de XeF_2.

II.1.2 Fluoration moléculaire F_2 :

Nous avons également procédé à la fluoration de nos matériaux actifs par le procédé de fluoration directe ou fluoration moléculaire. Les synthèses ont été réalisées à température ambiante en mode dynamique.

Le dispositif de synthèse développé à l'ICCF est présenté figure 4. Il est constitué d'un four tubulaire d'un litre de volume, étanche et régulé en température. Le réacteur tubulaire du four est constitué de nickel passivé par une couche de NiF_2. La passivation doit se faire au préalable de la synthèse pour que le fluor injecté ne réagisse pas avec les parois du four, ce qui engendrerait une erreur sur les quantités de fluor utiles. Pour cela, le four est porté à 500°C sous un flux de F_2 pendant 12h. Pour la synthèse, l'enceinte est tout d'abord purgée par un flux de diazote pur (N_2) à 100 $mL.min^{-1}$ pendant 1h. Cela permet d'éliminer les traces d'humidités et de dioxygène résiduel. Il est important de correctement éliminer les traces d'humidités puisque le fluor moléculaire F_2 réagit très facilement avec celles-ci pour former de l'acide fluorhydrique HF. À ce débit de N_2, 20 minutes sont nécessaires pour totalement purger le tube, ce qui

équivaut à trois purges successives. Un système de vannes automatiques avec débitmètre permet l'injection du F_2 à 10 mL.min^{-1}, dilué dans le diazote à 30 mL.min^{-1} pendant 15 minutes (le fluor moléculaire ne réagit pas avec l'azote moléculaire). Enfin une dernière purge est effectuée avec le diazote à 100 mL.min^{-1} pendant une heure pour évacuer toutes traces de fluor et stopper la réaction.

À la sortie du réacteur, le fluor n'ayant pas réagi est piégé dans un tamis moléculaire. Le tamis contient un mélange d'hydroxyde de sodium et d'hydroxyde de calcium. Le fluor réagit avec la chaux pour former CaF_2 et la proportion d'HF formée par réaction avec l'humidité réagit selon la réaction suivante pour former un précipité inerte NaF :

$$NaOH_{(aq)} + HF_{(g)} \rightarrow NaF_{(s)} + H_2O_{(l)}$$

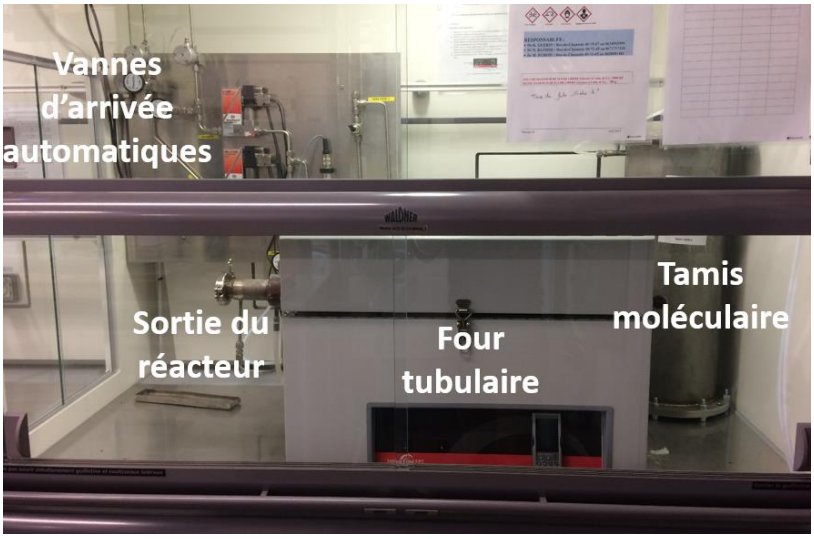


Figure 4 : Photo du banc de fluoration moléculaire à l'ICCF.

Les taux de fluoration peuvent être estimés à partir de la prise de masse des échantillons. Ainsi, les matériaux sont pesés avant et après fluoration (table 3). Nous pouvons remarquer que la quantité de fluor réagissant avec le LTO dépend de la position de l'échantillon dans le four tubulaire et de la quantité de matière dans le batch. Pour la suite de notre étude et garantir une meilleure répétabilité, nous avons travaillé avec les batchs de LTO_F_2 en position centrale et avec des quantités d'environ 150 mg.

Table 3 : Estimation des % massiques de fluor avec la fluoration F_2.

Échantillon	Position dans le four	Masse de départ m_0 (mg) (incertitude type 0,1 mg)	Masse après fluoration m_F (mg) (incertitude type 0,1 mg)	Prise de masse Δm	Estimation du % massique de fluor	Formule
LTO_F_2_1	Entrée	151,5	169,3	17,8	≈12	$Li_4Ti_5O_{12}F_{2.85}$
LTO_F_2_2	Au centre	144,6	156,3	11,7	≈8	$Li_4Ti_5O_{12}F_{1.96}$
LTO_F_2_3	Sortie	57,4	71,1	13,7	≈24	$Li_4Ti_5O_{12}F_{5.77}$

II.1.3 Stabilité de la fluoration par Analyse Thermogravimétrique (ATG) :

Immédiatement après les fluorations, nous avons procédé à des analyses thermogravimétriques (ATG) pour connaitre la plage de stabilité en température des fluorations pour le matériau LTO. Des estimations des quantités de fluor ont été effectuées, l'appareil ayant une incertitude d'1% massique. Un appareil dédié aux produits fluorés a été utilisé, l'ensemble des composants en contact avec les produits de dégradation sont passivés d'une couche de fluor protectrice.

La figure 5 présente les pertes de masses des matériaux LTO *LowF* et *HighF* portés en température jusqu'à 600°C à raison d'1°C/min sous air. Les échantillons fluorés sont systématiquement comparés à un échantillon de référence non fluoré (*NoF*). Le matériau de référence perd 1,2 % massique entre la température ambiante et 600°C. Il s'agit très probablement de traces d'eau et de contaminants de surface qui sont éliminés avec l'élévation de la température. On note que les matériaux fluorés ont un comportement hygroscopique relativement marqué, puisque nous avons pu identifier une prise en masse de plusieurs échantillons *LowF* au cours des 200 premiers degrés de l'analyse. La prise en masse diffère selon le temps de stockage de l'échantillon à l'air : 3,0 % pour un échantillon analysé immédiatement après être sorti d'un environnement inerte (boîte à gants) (LTO *LowF*), et 0,7% pour un échantillon stocké à l'air pendant 4 heures (LTO *LowF-2*). Entre 200 et 600°C, le matériau LTO *LowF* perd 0,8 % massique, ce qui correspond à l'estimation de la quantité de fluor que nous avons faite précédemment. Pour le matériau LTO *HighF* stocké sous atmosphère protectrice, une perte de masse de 1,2 % massique est enregistrée avant 200°C, ce qui semble correspondre aux traces d'eau. Entre 200°C et 600°C, l'échantillon perd 2,2 % massique, valeur proche des 1,7% estimés (Table 2), qui correspond très probablement au fluor ayant réagi.

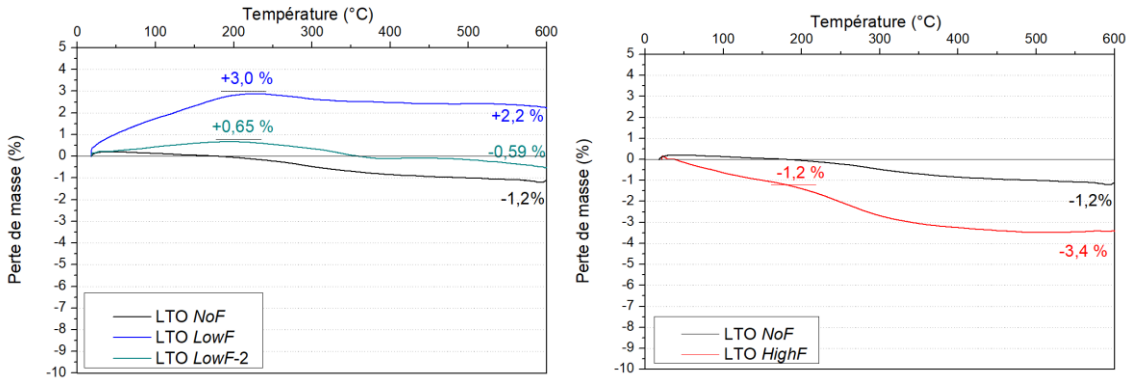


Figure 5 : Analyses thermogravimétriques à gauche pour LTO *LowF*, 1er et 2ème batch, à droite pour LTO *HighF*.

Comparons maintenant les courbes ATG des composés fluorés par XeF_2 des composés fluorés par F_2. La courbe ATG du LTO fluoré avec le fluor moléculaire (figure 6) présente une perte en eau sensiblement plus importante (0,9 % massique) que le composé référence LTO *NoF*, alors qu'entre 200 et 600°C la quantité de fluor dégagée est nettement plus importante que pour les échantillons fluorés avec XeF_2. La perte de masse est de 8,1 % massique, valeur proche de celle estimée (Table 3).

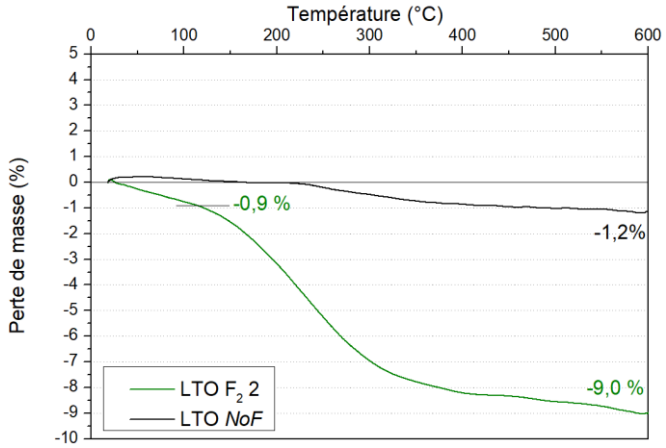


Figure 6 : Analyse thermogravimétrique de LTO F_2_2

De part ces études, nous avons remarqué que la stabilité en température du fluor à la surface du LTO dépend de la quantité de fluor greffé. En effet, le fluor est d'autant plus stable en température que sa quantité est faible ; jusqu'à 200°C pour le matériau LTO *LowF*, tandis que pour le matériau LTO *HighF,* le dégagement du fluor semble se faire à plus basse température, vers 180°C. Dans le cas du LTO *F_2*, le dégagement de fluor débute vers 150°C. Malgré cette disparité, la plage de stabilité en température est suffisante pour une application standard du

LTO fluoré comme matériau actif d'électrode, sachant que l'élévation de température maximale attendue est de l'ordre de 60°C dans une batterie Li-ion.

II.1.4. Estimation des coûts matériaux de la fluoration :

Plusieurs procédés de fluoration sont présentés dans la littérature, des synthèses solide-gaz avec du fluor moléculaire F_2, des procédés plasma radiofréquence, des synthèses en solution ou par voie solide. Nous avons cherché à évaluer les coûts du procédé de fluoration moléculaire, un procédé qui peut être réaliste pour une application industrielle (haut rendement, « up-scale » possible, peu énergivore).

Pour ce faire, nous avons estimé qu'il faut faire réagir entre 0,5 et 1% massique de fluor en surface du LTO pour être efficace. Une fluoration de 0,6% massique représente $3{,}16 \times 10^{-2}$ mole de fluor pour 100 g de LTO, tandis que 0,9% massique représente $4{,}74 \times 10^{-2}$ mole de fluor. Peu de fournisseurs ont l'autorisation et la compétence pour vendre du fluor, Solvay fournit une bouteille de F_2 contenant 2,2 kg de fluor (28 bars, 50 L) et facturée 2400 €. Ce qui représente respectivement 6,54 €.kg^{-1} de LTO pour *LowF* et 9,72 €.kg^{-1} de LTO pour *HighF*. Pour estimer si le surcout au prix du LTO est significatif, les couts des composants d'une batterie classique ont été estimés pour un système composé d'électrodes d'1 m² carré (figure 7). Les prix à la tonne/ au kilogramme / au mètre carré de chaque composant sont donnés dans la table 4. A titre de référence, le prix d'une batterie à base d'électrodes positive et négative fluorées est comparé à celui de cellules utilisant un additif VC ou un additif FEC.

Table 4 : Prix des composants d'une batterie, prix donnés par le fournisseur chinois Xiamen TOB New Energy Technology, contacté en novembre 2018.

Electrolytes (en € par tonne)		**Electrodes** (€ au kilogramme)	
EC	1500	NCA	30
DMC	850	LTO	40
PC	2000	Carbone black	20
EMC	3800	PVDF	40
$LiPF_6$	300	Cuivre	20
VC	30 000	Aluminium	3,5
FEC	1 000 000	Celgard	5/m²

Les électrolytes E001, E020 et E054 sont des compositions vendues par la société Solvionic. La fluoration, *LowF* ou *HighF* n'a pas d'impact significatif sur le cout d'une batterie au mètre carré d'électrode (*LowF* +30 cts, *HighF* +40 cts), tout comme l'ajout d'1 % massique de VC ne représente que 80 cts. Cependant, l'emploi du FEC, même à 2% massique, a pour conséquence l'augmentation du prix de la batterie de 51,5 €, ce qui représente 75% du prix des composants de la batterie.

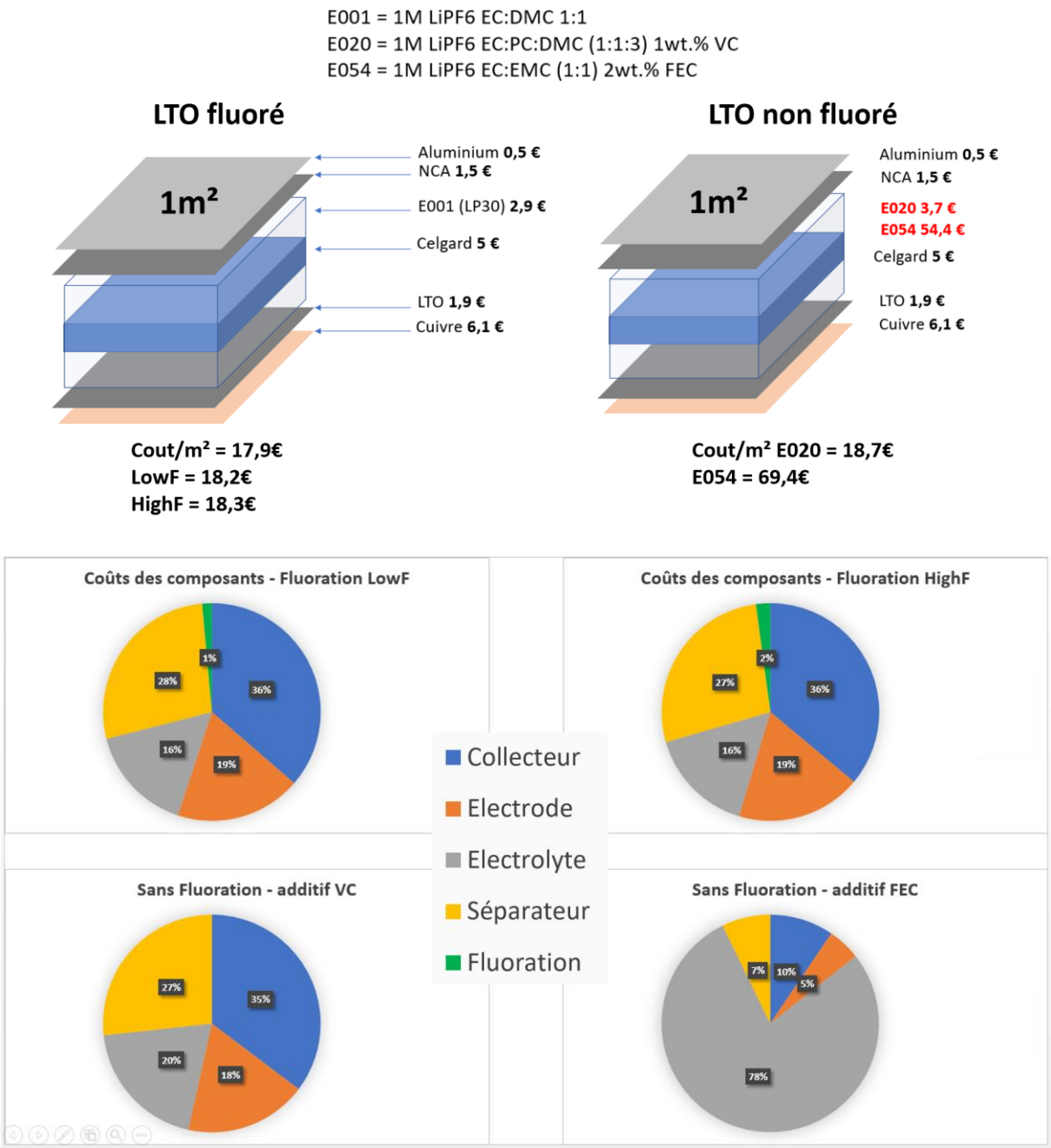


Figure 7: en haut : schéma de cellules fluorées et non fluorées et estimation des couts de chaque composant pour 1m², en bas diagrammes des proportions des couts de chaque composant pour les cellules en question. Les estimations ont été faites à partir des prix communiqués par le fournisseur chinois Xiamen TOB New Energy Technology, contacté en novembre 2018.

II.2 Caractérisations électrochimiques :

Pour évaluer l'influence de la fluoration sur le comportement des batteries en cyclage, nous avons procédé à des caractérisations électrochimiques à partir d'électrodes que nous avons préparées. Les études des propriétés électrochimiques des matériaux fluorés menées dans le cadre de cette thèse n'ont pas pour unique objectif d'atteindre de meilleures performances mais également de caractériser la nouvelle réactivité des matériaux fluorées vis-à-vis du lithium afin de comprendre les mécanismes mis en jeux par la fluoration.

Deux types d'électrodes ont été employés : des électrodes autosupportées dans le cas du dioxyde de titane (TiO_2) et des électrodes déposées par enduction pour l'ensemble des autres matériaux (LTO, NCA, LCO, LCP…). Les électrodes sont dans les deux cas constituées d'un mélange intime du matériau actif, de noir de carbone pour améliorer la conduction électronique de l'électrode et d'un liant polymère pour assurer la tenue mécanique de l'ensemble.

Le procédé de préparation des électrodes autosupportées est relativement simple et aucun solvant n'est nécessaire. Il consiste à mélanger dans un mortier en agate, le matériau actif au noir de carbone ainsi qu'au liant polymère en une seule étape. Pour les électrodes autosupportées, le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est utilisé comme liant polymère. Il permet d'obtenir des électrodes souples. Cette façon de procéder donne rapidement un grand nombre d'électrodes, facilement manipulables. Cependant, l'emploi de PTFE comme liant polymère n'est pas idéal d'un point de vue percolation électronique, celui-ci ayant un fort caractère isolant, ce qui conduit à une polarisation marquée des électrodes au cours des cycles de charges et décharges[10]. Les électrodes autosupportées ont donc été uniquement utilisées pour les matériaux TiO_2.

Pour les enductions d'encres, le procédé est différent. Le matériau actif est au préalable mélangé dans un mortier en agate avec le noir de carbone et le liant polymère. Le mélange est ensuite placé dans une jarre en agate auquel est ajoutée la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), qui permet de solubiliser le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et d'obtenir une encre fluide. La quantité de NMP ajoutée doit être ajustée afin d'obtenir une encre thixotrope, ni trop fluide ni trop visqueuse. La suspension est mélangée au broyeur planétaire pendant 1 heure. L'étape suivante consiste à étaler l'encre, à l'aide d'un couteau de 150 µm de hauteur, de façon uniforme sur une feuille de cuivre ou d'aluminium. Le cuivre est utilisé comme collecteur de courant uniquement pour les électrodes négatives. Il n'est pas approprié pour les électrodes positives puisqu'il s'oxyde à un potentiel supérieur à 3,38 V *vs* Li^+/Li°. À l'inverse, l'aluminium, moins couteux

que le cuivre, est utilisé comme collecteur de courant pour les électrodes positives, son potentiel d'oxydation étant de 1,38 V *vs* Li^+/Li°. Les films sont ensuite séchés à l'air pendant 24 heures avant d'être découpés à l'emporte-pièce de 12,7 mm de diamètre. Les électrodes sont séchées au *buchi*, sous vide à 80°C pendant 12 heures puis stockées en boîte à gants sous atmosphère d'argon dont les taux d'O_2 et d'humidité sont maintenus à moins de 0,5 ppm. Avant d'être montées en batterie, les électrodes sont pesées en boîte à gants et la masse de matériau actif est calculée comme ceci :

$$m\ active = \%_{massique\ mat.actif} * (m_{électrode} - m_{collecteur})$$

Les formulations employées pour nos études sont résumées dans la table 5 ci-dessous :

Table 5 : Résumé des formulations utilisées.

Matériaux actifs	Type d'électrode	% massique de matériau actif	% de noir de carbone	% liant polymère	Volume de NMP (µL)	Hauteur de couteau (µm)
TiO_2/TiO_2-F	Autosupportées	80	14 (Y50A)	6 (PTFE)	/	/
LTO/LTO-F	Encres	80	14 (super P)	6 (PVDF)	700	150
	Encres	80	14 (super P)	6 (PVDF)	700	500
	Encres	90	5 (super P)	5 (PVDF)	400	150
	Encres	90	5 (super P)	5 (PVDF)	400	500
NCA/NCA-F	Encres	80	14 (super P)	6 (PDVF)	500	150

Afin de caractériser les propriétés électrochimiques des matériaux, les électrodes ont été montées en pile bouton type CR 2032 en boîte à gants (figure 8). Cette configuration permet un montage rapide des batteries, facilite les branchements sur les appareils de mesures et ne nécessite pas beaucoup de matériau. Les batteries ont été assemblées en *½ piles* (électrodes cyclées face au lithium métallique), ou en pile complète (LTO *vs* NCA). Dans le cas d'une batterie en *½ pile*, les électrodes de TiO_2 ou de LTO fonctionnent comme électrodes positives de la batterie.

Pour l'ensemble des études, nous avons utilisé l'électrolyte commercial LP30 de Solvionic, qui est composé d'un mélange équivolumique d'éthylène carbonate (EC) et de diméthyle carbonate (DMC) sans additif. L'intérêt de travailler sans additifs est de simplifier la problématique de la

SEI (moins d'espèces présentent en surface, moins d'interactions possibles) et l'observation des effets de la fluoration à l'interface électrode/électrolyte.

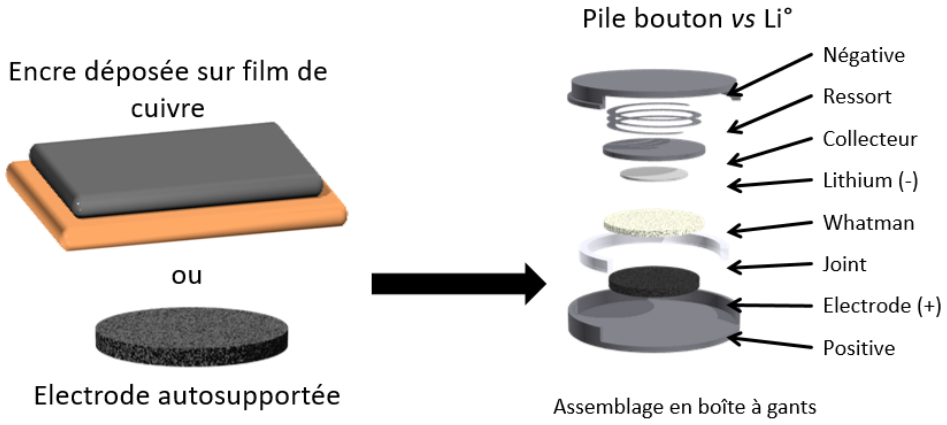


Figure 8 : Schéma de montage des piles boutons.

Les cycles de charges et de décharges des batteries ont été effectués à courant constant (galvanostatique) à régime lent, C/5 (1 mole de Li / 1 mole LTO en 5h) afin de garantir que la SEI soit formée dans les meilleures conditions pour une caractérisation par des techniques de spectroscopies de surface. La charge ou la décharge complète du LTO se fait donc en 15 heures en considérant, qu'à ce régime, 0,2 Li^+ est inséré par heure. L'application d'un régime lent permet la formation de la SEI dans des conditions plus proche de l'équilibre et permet de s'affranchir d'éventuels problèmes de diffusion du lithium dans l'électrolyte ou dans l'électrode. A l'issue des cyclages, les batteries sont de nouveau introduites en boîte à gant pour procéder à leur ouverture. Les électrodes sont collectées et lavées dans trois bains successifs d'1 mL DMC pur avec agitation, afin d'éliminer les résidus de sel d'électrolyte. De nombreuses études réalisées par le groupe surface de l'IPREM depuis 15 ans ont permis de vérifier ce phénomène et d'établir cette procédure fiable.

II.3 Caractérisation structurelles

Dans cette section sont décrites les techniques de caractérisation du cœur (bulk) ou de la « sous-surface » des matériaux. Ces techniques ont été employées pour évaluer l'influence de la fluoration sur la structure cristalline du matériau et identifier les sites réactionnels et les liaisons formées avec le fluor.

Bien qu'indispensables pour la compréhension de la problématique et la validation de certaines hypothèses, ces techniques n'ont pas été au cœur de nos études et n'ont pas fait l'objet de développement particulier.

II.3.1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :

Les structures cristallines des matériaux fluorés ont été décrites à l'aide la diffraction des rayons X. L'objectif est d'identifier si la fluoration entraine des modifications au niveau de la structure cristalline. La confrontation des diffractogrammes obtenus avec ceux des bases de données a permis d'identifier les phases cristallines en présence. De plus, l'affinement des profils de raie de diffraction a permis d'obtenir les paramètres de mailles expérimentaux de nos échantillons avant et après fluoration.

- **Principe et fonctionnement :**

La diffraction des rayons X repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière. Dans le cas de la diffusion Rayleigh, l'interaction donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Étant donné que la longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de l'Ångstrom, l'interaction avec les édifices périodiques de la matière, eux aussi de cet ordre de grandeur, conduit à la diffraction intense du faisceau incident. La diffraction des rayons X dépend alors de la structure de la matière et plus particulièrement de la répartition de la densité électronique dans un réseau cristallin (plans réticulaires *h k l*).

Pour des échantillons polycristallins, la direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Où d est la distance interréticulaire séparant deux plans de même famille (*h, k, l*),
λ la longueur d'onde du rayonnement incident et
n l'ordre entier de diffraction.

- **Les conditions d'analyses et préservations des échantillons :**

Les mesures ont été effectuées à l'Institut Charles Gerhardt (ICGM) à Montpellier à l'aide d'un appareil Philips PANalytical X'Pert MPD. Cet appareil présente une configuration Bragg-Brentano, adaptée à l'analyse des poudres. Seule la raie CuKα de longueur d'onde 1,540598 Å est utilisée, la radiation CuKβ étant filtrée avant le détecteur par un monochromateur en nickel.

L'appareil est également équipé de fentes de Soller (collimateur) pour limiter la divergence du faisceau et ainsi réduire la dissymétrie des pics. Sur le chemin du faisceau, plusieurs autres fentes permettent le réglage de la zone irradiée de l'échantillon. Enfin le signal diffracté est collecté par un détecteur linéaire 127 canaux d'ouverture d'angle 2,7° pour une mesure plus rapide qu'avec un détecteur ponctuel. Le temps de mesure peut être estimé (en minutes) à partir de la formule suivante :

$$Tps\ mesure = (((\frac{\theta_{fin} - \theta_{début}}{Step\ size} \times time\ step)/127)/3600) \times 60$$

La préparation des échantillons de poudre est une étape importante. Il ne faut pas créer de rugosité de surface artificielle ni d'orientations préférentielles des cristallites qui pourraient modifier les intensités relatives diffractées. Une fois la poudre mise en place sur le porte échantillon en silicium, la surface est donc légèrement tassée avec un mouvement circulaire. De plus, le porte échantillon tourne sur lui-même pendant toute la durée de l'analyse, à raison d'un quart de tour par seconde, pour minorer les éventuelles orientations préférentielles.

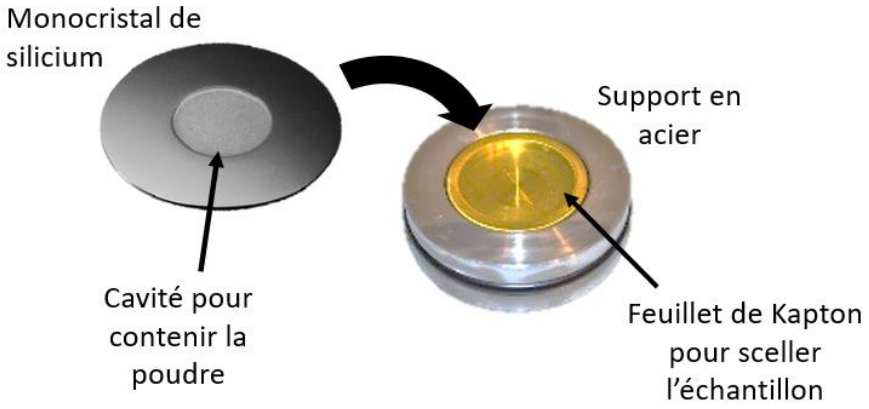


Figure 9 : Photos des supports en silicium et montage avec le feuillet de Kapton dans le support en acier.

La poudre est déposée en faible quantité sur un monocristal de silicium (figure 9). Les supports de silicium ont été coupés de façon à ce que les plans cristallins ne satisfassent jamais les conditions de Bragg. Ainsi les supports en silicium, bien que cristallins, ne diffractent pas pour la plage angulaire DRX utilisée dans cette étude et le bruit de fond du support est pratiquement nul. Par la suite le cristal de silicium est placé dans un support en acier (figure 9) avant d'être recouvert en boîte à gants d'un film de kapton. Connaissant la nature hygroscopique des échantillons fluorés, nous avons préféré procéder de cette façon pour éviter toute évolution des matériaux pendant l'analyse. Cela présente tout de même un inconvénient, puisque le kapton

produit un signal diffus qui vient s'ajouter on bruit de fond (figure 10). Le signal du kapton peut être soustrait après mesure, en prenant garde de ne pas créer de décalage angulaire ou de modifier la forme des raies.

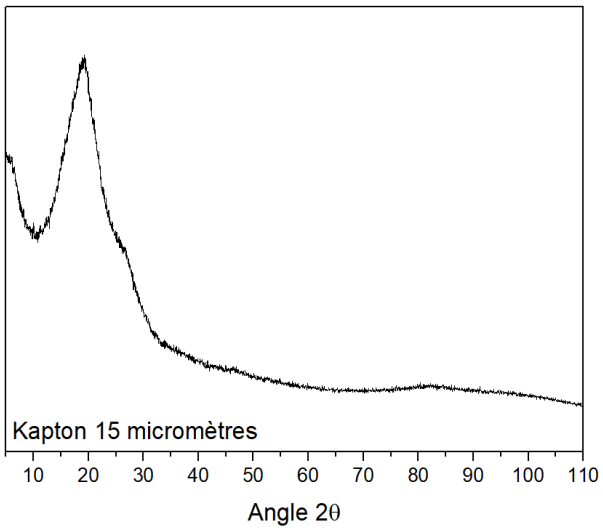


Figure 10 : Diffractogramme X présentant le signal de diffusion d'un film de kapton.

Étant donné la durée de nos analyses (plusieurs heures), nos mesures ont été effectuées par itération afin de pouvoir travailler sur les diagrammes pour lesquels aucune dérive ou évolution n'intervient. Après cette vérification, les diagrammes sont sommés pour en améliorer le rapport signal sur bruit.

II.3.2 Résonance magnétique nucléaire du fluor (RMN ^{19}F) :

La Résonance magnétique nucléaire du fluor (RMN ^{19}F) est une technique dédiée à l'étude des noyaux de fluor au sein des matériaux. La RMN du solide est utilisée ici pour caractériser les environnements du fluor, c'est-à-dire les liaisons formées entre le fluor et le matériau actif. Du fait de sa grande sensibilité, la RMN ^{19}F a en outre permis de quantifier avec précision (0,1%) le fluor ayant réagi. Un avantage de la RMN du fluor tient de l'abondance isotopique naturelle du fluor ^{19}F (spin nucléaire = ½), qui est de 100%, facilitant grandement l'observation.

- **Principe et fonctionnement :**

Plus généralement, la RMN est une technique de spectroscopie qui met à profit les interactions entre les spins nucléaires, les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins. Elle permet de mettre en évidence les différents environnements chimiques du noyau considéré dans la structure du matériau étudiée. Tout

noyau de spin I différent de zéro est théoriquement observable en RMN (par exemple : ^{1}H, ^{13}C et ^{19}F, I = ½).

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est soumis à l'effet Zeeman. Il résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe B_0 et se traduit par une levée de dégénérescence. Par conséquent 2I+1 niveau énergétiques sont créés.

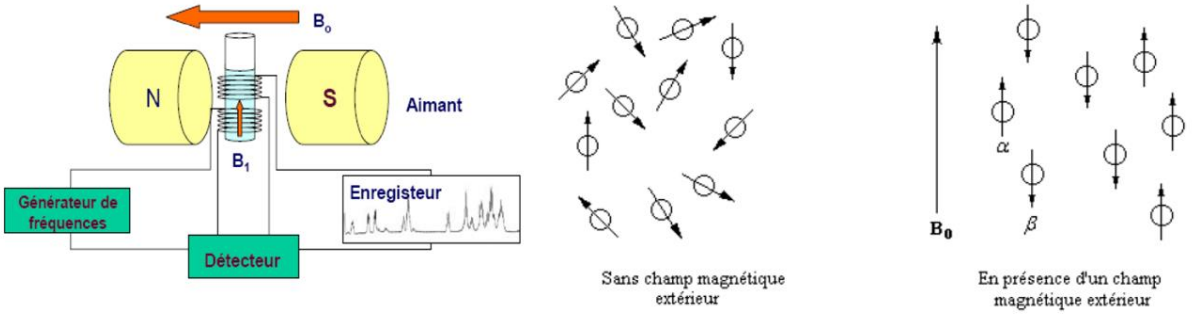


Figure 11 : À gauche schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre RMN, à droite alignement des moments magnétiques des noyaux sous l'effet de B_0.

C'est entre ces niveaux que l'on induit les 2I transitions à une fréquence donnée par la relation de Larmor : $\nu_0 = \gamma B_0/2\pi$ (γ est rapport gyromagnétique du noyau observé). L'interaction Zeeman ne dépend que du champ externe et du rapport gyromagnétique γ du fluor. Par contre, l'environnement du fluor crée des champs locaux qui viennent apporter une contribution au champ magnétique vu par le fluor (écrantage). Ceci se traduit par des déplacements en fréquence ou déplacement chimiques ainsi que des éclatements de raies que l'on observe sur les spectres.

Les noyaux possèdent un moment magnétique M soumis à un couple de force lorsqu'il est placé dans un champ magnétique B_0 (figure 11). Lorsqu'une onde électromagnétique oscillante est appliquée dans un solénoïde perpendiculaire à B_0, un champ magnétique oscillant B_1 perpendiculaire à B_0 est généré. Il s'agit d'impulsions radiofréquence, parfois impulsions d'excitation, à 90° ou 180°. Le moment magnétique M va alors s'incliner par rapport au champ B_0 et tourner autour de celui-ci. Le signal RMN enregistré correspond à la variation de l'aimantation lors du retour à l'équilibre du moment magnétique, qui s'effectue selon un mouvement complexe de précession libre (free induction decay FID en anglais) (figure 12). L'environnement du noyau influe sur ce mouvement de retour à l'équilibre et génère les déplacements chimiques et éclatements de raies.

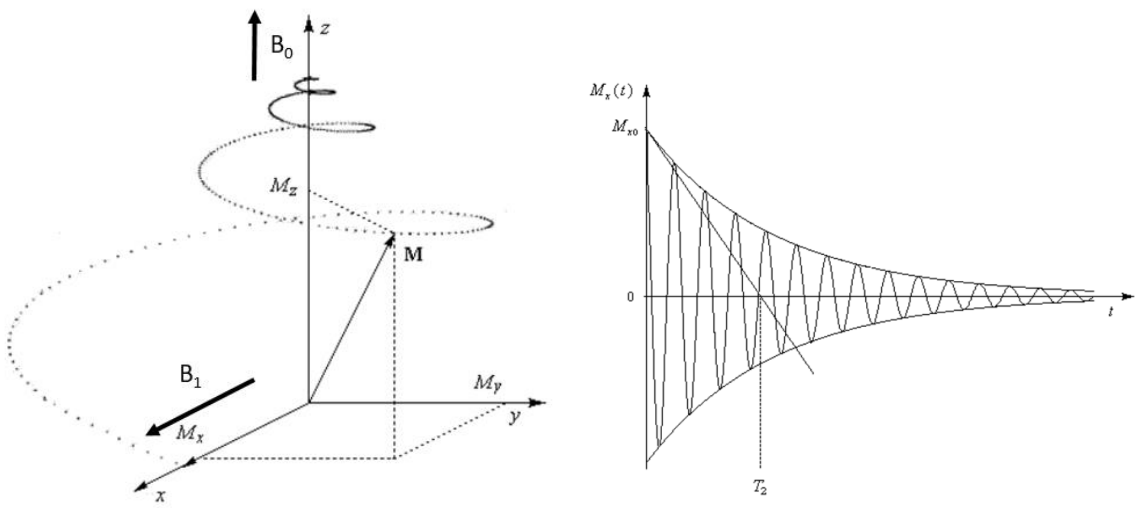


Figure 12 : À gauche représentation graphique du retour à l'équilibre du moment magnétique, à droite projection d'une des composantes transversales selon une sinusoïde amortie.

- **Les conditions d'analyses et préparation des échantillons :**

À l'état solide, les mouvements sont plus lents et plus anisotropes qu'en phase liquide ; dans la plupart des cas, ils ne peuvent pas moyenner entièrement les interactions anisotropes ce qui entraine un élargissement considérable des raies observées. Cet élargissement peut être sensiblement réduit en faisant tourner l'échantillon sur lui-même (30 kHz) à un angle de 54,74° (M.A.S. Magic Angle Spinning) par rapport au champ magnétique statique B_0.

Seule une faible quantité de matière (poudre) est nécessaire pour la mesure RMN, de l'ordre de 10 mg. Pour la quantification, un étalon interne de PTFE est utilisé. Une masse connue de PTFE, de l'ordre d'1 mg, est introduite avec l'échantillon dans le rotor. Il sera alors possible de faire le lien entre l'aire de la raie du PTFE et la quantité de fluor provenant du PTFE, et d'utiliser cette aire comme pivot pour la quantification des autres raies. La poudre doit être correctement compactée dans le rotor pour s'assurer de sa stabilité pendant la rotation à 30 kHz. Cette opération peut s'avérer délicate, puisque le rotor mesure 1,3 mm de diamètre (figure 13). Une fois le spectre RMN acquis, il faut dissocier les raies principales des bandes de rotation.

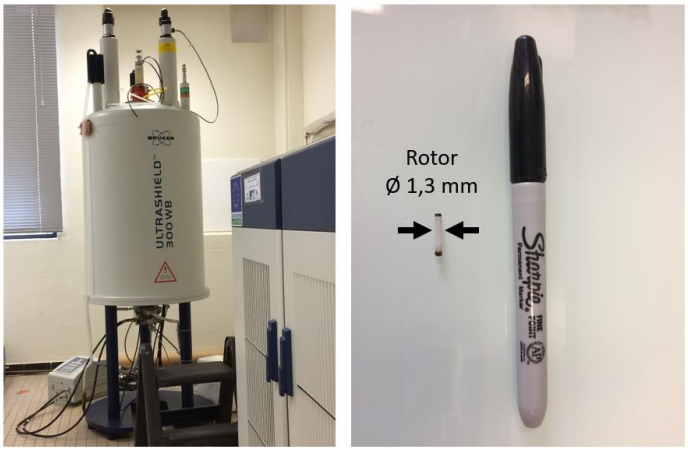


Figure 13 : À gauche Spectromètre RMN Bruker Ultrashield 300 WB équipé d'une sonde fluor, à droite photo d'un rotor.

Le rotor utilisé présente un signal résiduel à vide entre 20 et 80 ppm (figure 14), qu'il a fallu prendre en compte dans les interprétations des spectres. En effet, pour les échantillons présentant les plus faibles quantités de fluor, le signal du rotor est clairement visible.

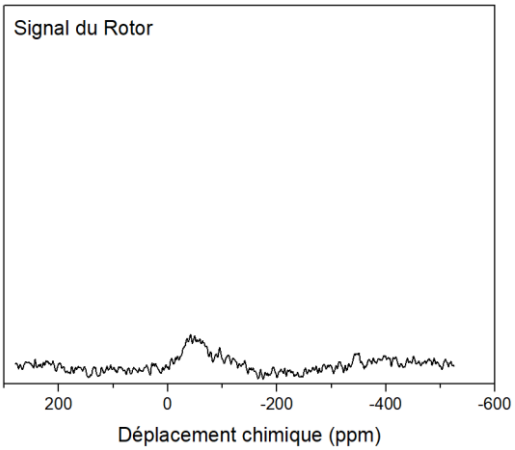


Figure 14 : spectre RMN ^{19}F du rotor à vide.

II.4 Caractérisation des surfaces et des interfaces

Dans cette section, les techniques d'analyse des surfaces et des interfaces utilisées dans cette étude sont décrites. Les phénomènes de surface et d'interface, lors du cyclage sont au cœur des performances des batteries au sens large. Il est donc primordial de bien caractériser les surfaces pour définir clairement leur nature ainsi que la réactivité de surface des matériaux actifs utilisés dans les systèmes étudiés lors de ce travail de thèse. Les surfaces des matériaux ont été préservées en maintenant les échantillons sous atmosphère inerte d'argon, et ce même lors des transferts vers les appareillages de mesures.

Le terme « surface » peut s'avérer peu précis, pour plus de clarté nous parlerons de surface comme elle est définie dans les recommandations IUPAC[11]. Contrairement à la surface mathématique, qui n'a pas de volume, la surface expérimentale est la portion de l'échantillon qui interagit avec la radiation incidente. Elle correspond alors au volume de l'échantillon analysé, duquel les particules ou les radiations sont émises.

Les techniques et les stratégies décrites dans cette section ont joué un rôle majeur dans la compréhension des effets de la fluoration sur les matériaux d'électrodes. Ces analyses nous ont permis de décrire la réactivité de surface des matériaux actifs vis-à-vis du fluor et de déterminer l'influence de cette fluoration sur l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, à différents stades du cyclage de la batterie.

II.4.1 Spectroscopie de photoémission X (XPS) :

La spectroscopie de photoémission X (XPS) est une technique incontournable pour la caractérisation des surfaces ou des interfaces. L'XPS permet d'obtenir des très nombreuses informations chimiques sur les surfaces et la structure électronique des matériaux. Elle permet l'accès à des informations sur la composition élémentaire (analyse semi-quantitative) et sur les caractéristiques des liaisons chimiques et des environnements de la surface. Les quelques premiers nanomètres du matériau, (10 nm pour une source Aluminium), peuvent être sondés à l'aide d'une source de rayon X incidente sachant qu'une large portion du signal (≈95%) provient des cinq premiers nanomètres. L'aire de la zone irradiée en surface est assez importante, plusieurs centaines de μm^2, ce qui moyenne les informations récoltées dans cette zone. Le signal est retranscrit en énergie de liaison avec une résolution énergétique de l'ordre de 0,1 eV, ce qui est suffisamment sensible pour détecter de faibles variations d'énergie de liaison qui peuvent traduire une évolution des environnements chimiques de l'élément considéré. La spectroscopie de photoémission X permet également de détecter des éléments dès une teneur de 0,1% atomique en surface. L'ensemble des analyses se fait sous ultravide, pour permettre la collection des électrons avec un bon rendement et pour préserver les surfaces. Ces conditions empêchent l'étude des espèces physisorbées, puisque trop faiblement liées aux surfaces (énergies supérieures à -40 $kJ.mol^{-1}$) pour résister à l'ultravide (10^{-7} Pa). L'XPS a été précieuse pour l'ensemble de nos études, aussi bien pour caractériser la fluoration des matériaux actifs comme pour étudier la formation de la SEI à la surface des électrodes.

- **Principe et fonctionnement :**

La spectroscopie de photoémission X repose sur l'effet photoélectrique pour lequel un électron de cœur ou de valence est éjecté par interaction avec un photon d'énergie adéquate. Le photoélectron est alors éjecté avec une énergie cinétique (E_c) spécifique au niveau énergétique de l'atome d'origine. L'environnement de l'atome photoémetteur, c'est-à-dire les proches voisins avec lesquels il est en interaction, influence fortement l'énergie cinétique de l'électron éjecté. Il est donc possible, par recoupement, de connaître les environnements chimiques des éléments de la surface. Les électrons éjectés sont collectés et analysés.

D'après le principe de conservation de l'énergie, il est possible d'écrire les équations suivantes :

$$h\nu + E_{i(n)} = E_{f(n-1)} + E_c$$

$$h\boldsymbol{\nu} = E_l + E_c$$

$$E_l = E_{f(n-1)} - E_{i(n)}$$

Pour lesquelles $h\nu$ est l'énergie du photon incident, $E_{i(n)}$ est l'énergie totale du système avant la photoémission, $E_{f(n-1)}$ l'énergie du système après photoémission, E_c l'énergie cinétique de l'électron éjecté et E_l l'énergie de liaison de l'électron avant d'être éjecté. Les électrons ne peuvent être émis que si le faisceau incident présente une plus grande énergie que leurs énergies de liaisons. Le principe de photoémission de l'XPS est schématisé figure 15.

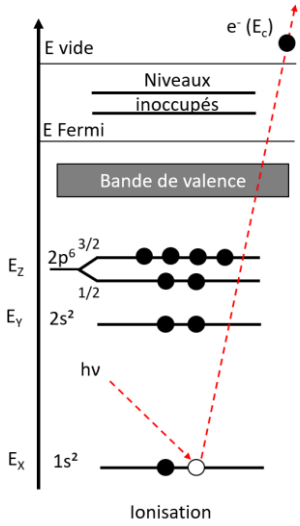


Figure 15 : Schéma du principe de photoémission.

Après éjection du photoélectron, il est possible que la relaxation de l'atome entraîne soit l'émission d'un photon X par fluorescence, soit l'éjection d'un électron Auger (processus décrit en II.4.2) qui sera lui aussi détecté en XPS.

La mesure expérimentale de l'énergie de liaison se fait à partir de l'énergie cinétique en appliquant une correction pour considérer la fonction de travail de l'échantillon (Φ_e inconnue) et la fonction d'extraction de l'appareil (Φ_s connue). La fonction de travail d'un solide est définie comme étant l'écart d'énergie entre le niveau de Fermi du solide et le niveau du vide. Lorsque l'échantillon est conducteur, il y a égalisation des niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre, l'énergie mesurée est alors égale à l'énergie de liaison vraie (figure 16 a) On peut donc écrire :

$$E_l = h\nu - E_c - \Phi_s$$

Dans le cas d'un échantillon isolant, des charges résiduelles peuvent persister à la surface. Le travail de sortie de l'échantillon est alors décalé en énergie d'une valeur Φ* (figure 16 b). Cet effet de charge entraine un élargissement des signaux enregistrés ainsi qu'un décalage vers les hautes énergies de liaison. Cet effet de charge doit être neutralisé par une compensation de charge. On emploie alors un « flood gun », qui « inonde » la surface d'électrons de faible énergie (de l'ordre d'un eV) et d'Ar^+ pour atténuer les effets de charge, il peut alors y avoir compensation et/ou sur compensation des effets de charge, d'où un éventuel décalage résiduel. Ainsi, un décalage entre le niveau de Fermi de l'échantillon et du spectromètre apparaît et peut conduire à un décalage des énergies de liaison.

$$\Phi^* = E_{vraie} - E_{mesurée}$$

Chaque échantillon est décalé en énergie de liaison d'une valeur Φ* qui lui est propre. Les spectres sont donc calibrés en énergie de façon à pouvoir comparer les échantillons d'une étude à l'autre. Dans la pratique, le pic C1s du carbone de contamination, presque toujours présent en surface, est fixé à 285,0 eV.

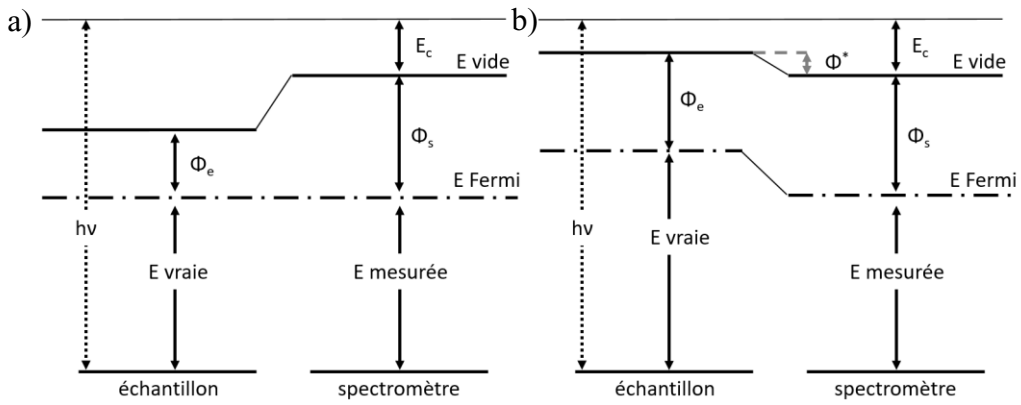


Figure 16 : Schéma des niveaux d'énergies pour une mesure XPS avec a) un échantillon conducteur et b) un échantillon isolant.

Lors de la mesure XPS, un premier spectre général dit de survol permet d'identifier l'ensemble des espèces présentes à la surface (figure 17), l'analyse est dite qualitative. Ce spectre est enregistré sur une large gamme d'énergie. Chaque orbitale de chaque élément possède sa propre signature à sa propre énergie de liaison. Deux régions se distinguent dans le spectre général : la bande de valence pour les énergies comprises entre 0 et 30 eV et les pics des niveaux de cœur pour les énergies de liaison supérieures à 30 eV. Le spectre XPS se compose des pics photoélectroniques « élastiques » ainsi que des pics et un niveau de fond spectral correspondant aux pics photoélectroniques ayant perdu de l'énergie (pics « inélastiques »). D'où l'aspect du spectre qui est composé d'une succession de « marches » associées à chaque pic XPS intense. Le niveau du fond spectral peut d'ailleurs être utilisé comme révélateur d'espèces « enterrées ».

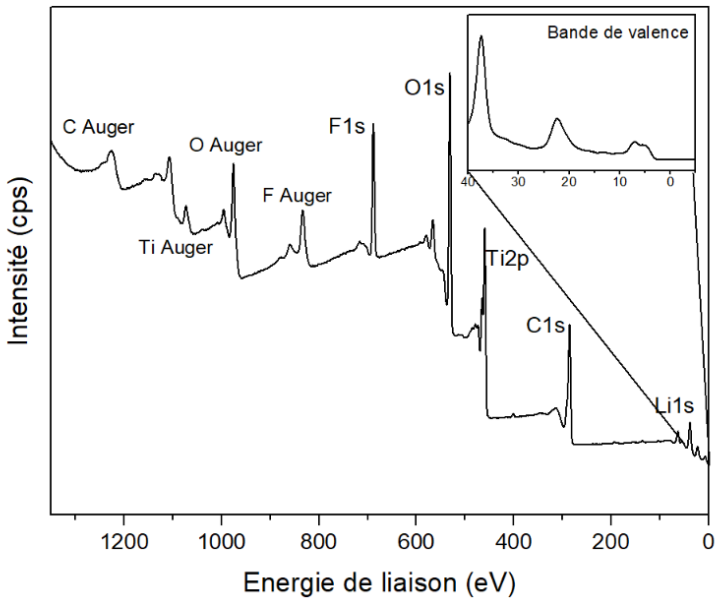


Figure 17 : Spectre XPS d'une électrode pristine LTO/CB/PVDF avec le détail de la bande de valence.

Ce spectre de survol permet une détection rapide des éléments ainsi qu'une première quantification, cependant il n'est pas très résolu et ne donne pas d'informations sur les environnements chimiques. Pour une plus grande précision, des spectres haute résolution centrés sur les principaux signaux des éléments sont enregistrés.

Au cours du processus de photoémission, les électrons peuvent perdre une partie de leur énergie cinétique par différents processus de diffusions inélastiques. Ces pertes entrainent l'apparition de pics satellites (« shake-up » ou « shake-off ») ou encore de « multiplets ».

- **Description du signal XPS :**

Le déplacement chimique :

Les spectres haute résolution peuvent présenter des décalages en énergie de liaison de presque 10 eV selon l'environnement chimique dans lequel un atome se trouve. Ce déplacement chimique (« chemical shift ») s'avère très utile pour obtenir des informations des proches voisins des atomes. En effet, Siegbahn *et al.* [12] ont démontré que le déplacement chimique suit une loi linéaire en fonction du paramètre de charge q_P, qui ne dépend que de l'environnement des atomes (figure 18). Pour expliquer ce décalage, on peut simplement représenter une liaison covalente entre deux éléments d'électronégativités différentes. Plus il y aura d'écart entre les deux électronégativités, plus les électrons seront délocalisés vers l'atome le plus électronégatif. Les électrons de l'atome le plus électropositif sont alors davantage liés au noyau puisque moins écrantés. Le processus de photoémission réclame alors plus d'énergie, les énergies cinétiques des électrons issus d'atomes électropositifs diminuent, en conséquence leurs énergies de liaison augmentent (figure 19).

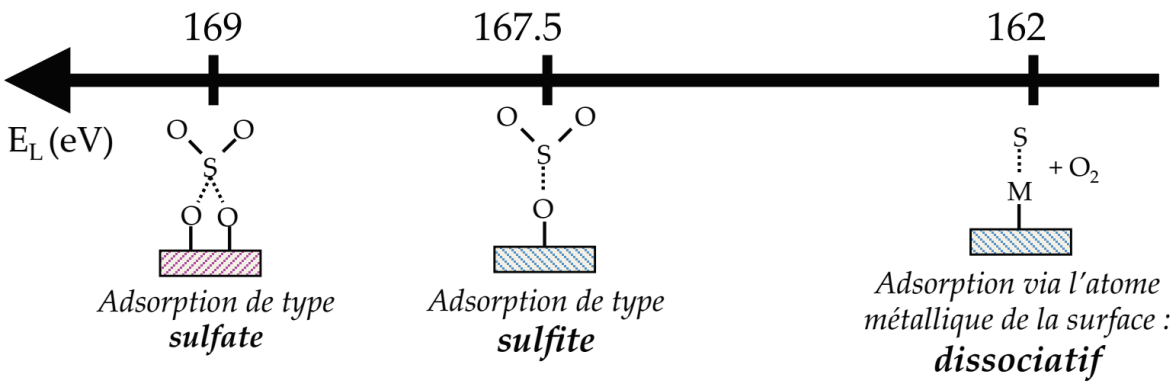


Figure 18 : Energies de liaison S2p en fonction de la charge de différents environnements du soufre.

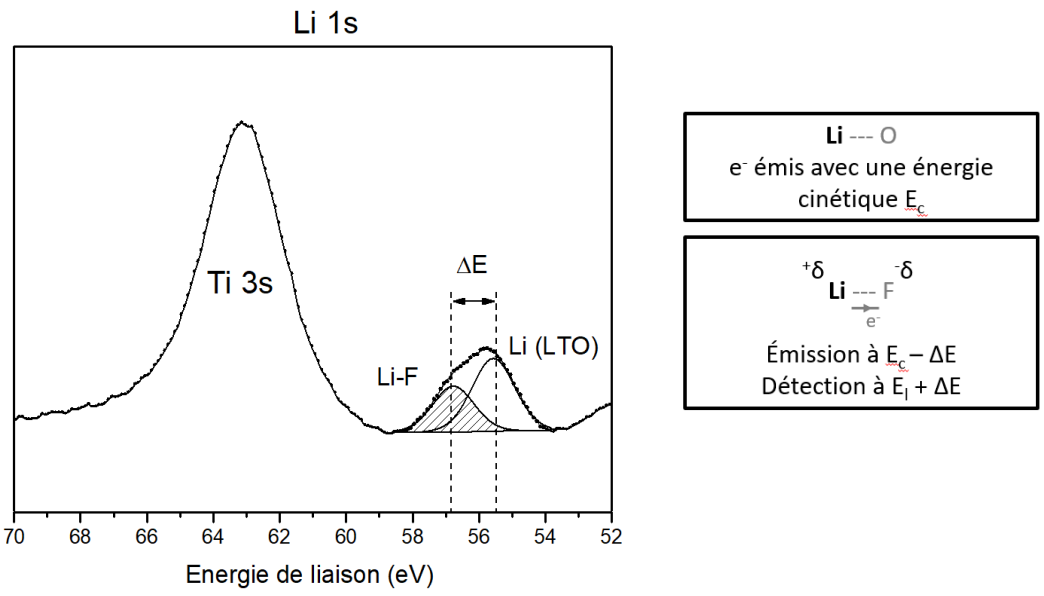


Figure 19 : Spectre haute résolution Li 1s d'une poudre LTO fluorée, à droite illustration du décalage en énergie de liaison à partir de la polarisation de la liaison avec le lithium.

Il est très courant de simplement expliquer le déplacement chimique avec le modèle du potentiel[13,14] :

$$\Delta E_l(k) = k_i q_i + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}}$$

Où $\Delta E_l(k)$ est le déplacement chimique et avec q_i les charges réelles de Pauling :

$$q_i = Q_i + \sum I$$

Q étant la charge formelle de i et I étant le caractère ionique de la liaison i –j :

$$I = 1 - \exp[-0{,}25(X_i - X_j)^2]$$

D'après ces équations, le déplacement chimique $\Delta E_l(k)$ est identique pour tous les niveaux de cœur d'un atome. De même qu'il croît avec la charge q_i croissante.

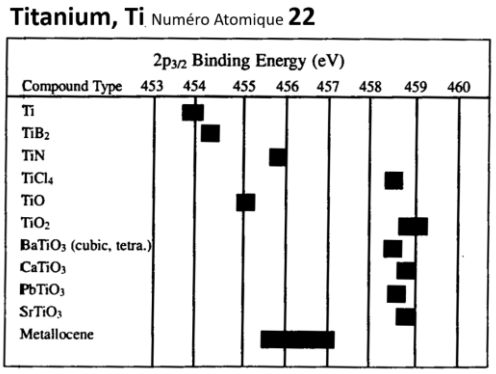


Figure 20 : Exemple de déplacement chimique avec l'orbitale 2p du Titane[15].

Le couplage spin-orbite :

Les niveaux de cœur en XPS sont indexés par le nombre quantique principal n (n = 1, 2, 3…) et le moment angulaire orbitalaire l (l = 0, 1, 2, …pour s, p, d respectivement) du niveau de l'électron photo-émis.

Le couplage spin-orbite provient d'un couplage entre le spin des électrons et le moment angulaire de leurs orbitales. Ce couplage entraîne l'apparition d'un doublet associé aux deux états possibles donnés par le nombre quantique j ($j = l \pm s$ avec $s = \pm ½$ le moment angulaire de spin). L'éclatement en doublet n'est observé que pour les orbitales $l \neq 0$. Il n'y pas donc pas dédoublement pour les orbitales s. L'éclatement en structures de multiplets, qui ne sera pas discuté ici, peut cependant entrainer des dédoublements des orbitales s pour les composés paramagnétiques.

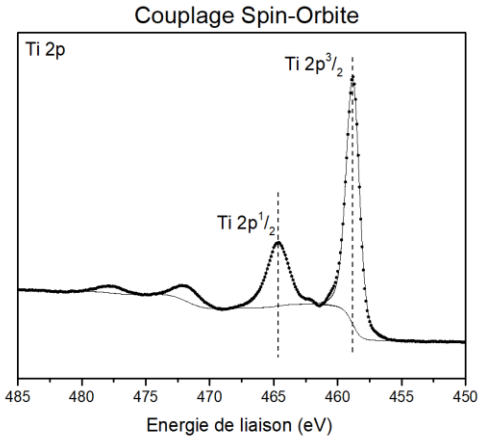


Figure 21 : Spectre Ti 2p présentant un couplage spin-orbite 2p3/2 et 2p1/2.

Les intensités relatives des composantes du doublet sont données par le rapport des $2j+1$ des différentes combinaisons de spin que j peut donner. Pour l'orbitale 2p, le rapport d'intensité est égal à $p^3/_2$ / $p^1/_2$ = 2.

Les pics satellites :

Au cours du processus de photoémission, la très grande majorité des électrons sont émis sans perturbation, ces électrons vont contribuer au signal des principaux pics « élastiques ». Mais une certaine proportion des électrons est perturbée lors de leur émission par une réorganisation des électrons de valence. Ces électrons sont ralentis par transfert d'énergie et apparaissent donc à plus hautes énergies de liaison. Deux cas de figure sont possibles, comme présenté figure 21. Dans un premier cas, un électron de valence est excité vers un niveau vacant, ce qui interfère avec l'électron éjecté. Ces électrons forment un ou plusieurs pics satellites de type « shake-up » (indexés * sur la figure 22). Un deuxième cas est observé lorsque l'électron est excité vers le continuum d'états non liés. Les électrons éjectés sont alors d'avantage ralentis et forment un pic de type « shake-off ». Ces satellites « shake-off » sont très facilement observables sur un spectre de survol, ils constituent les longues trainées à hautes énergies de liaison après chaque pic de photoémission.

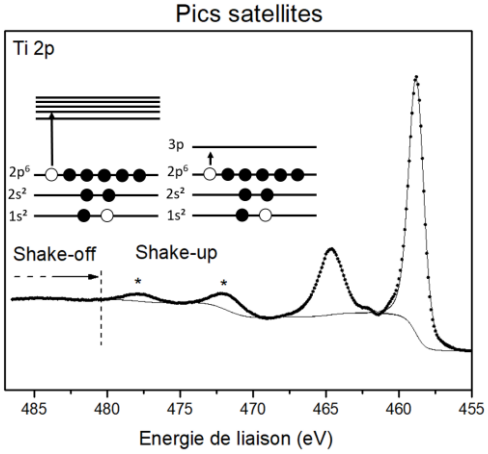


Figure 22 : Spectre Ti 2p présentant deux pics satellites de type "shake-up" un fond continu de type "shake-off".

Largeur à mi-hauteur des pics :

Une autre caractéristique des pics de cœur est leur largeur à mi-hauteur, généralement appelée FWHM pour « Full Width at Half Maximum ». La largeur d'un pic est la résultante de plusieurs facteurs. En premier lieu, la largeur à mi-hauteur d'un pic est directement liée à la durée de vie de l'état ionisé après photoémission de l'orbitale considérée. La largeur d'un pic est aussi influencée par la largeur spectrale de la raie incidente, qui peut d'une source X à une autre. Enfin la résolution en énergie de l'analyseur a elle aussi un rôle dans l'élargissement des pics. La largeur des pics suit donc la formule suivante :

$$W_0^2 = W_i^2 + W_X^2 + W_s^2$$

Avec W_i la largeur intrinsèque (≈0,1 – 0,2 eV), W_X largeur de la radiation incidente (Al Kα ≈ 0,2 eV monochromatique) et W_s l'élargissement dû au spectromètre (HSA ≈0,2 eV).

Les sources de rayons X :

Pour les analyses XPS, une source de rayons X monochromatique est employée, la plus courante de toutes étant une source aluminium fournissant une énergie de 1486,6 eV. Le principe de fonctionnement d'une source X est le suivant (figure 23) : un filament de tungstène est chauffé par effet joule, entraînant l'émission d'électrons par effet thermo-ionique (courant de quelques Ampères). Ces électrons sont ensuite accélérés par un champ électrique (typiquement 10 à 15 kV) et viennent bombarder la surface d'une anode d'aluminium (d'autres matériaux peuvent être employés : Mg, Zr, Ag, Ti, Cr). L'émission de rayon X se fait par fluorescence suite à l'interaction du faisceau d'électrons et de la cible en aluminium. Un spectre X est alors produit, il est constitué d'un fond continu intense (le « Bremsstrahlung » issu de la décélération des électrons dans l'anode) et de pics intenses issu de la fluorescence, dont les pics $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ (figure 24). Une première fenêtre et un monochromateur permettent de filtrer le signal et d'atténuer le fond continu, améliorant ainsi le rapport signal sur fond de l'appareil. Les avantages de la monochromatisation sont :

- Ne présente pas de raies satellites (Kβ…),
- Filtration du « Bremsstrahlung »,
- Amélioration du rapport signal/bruit,
- Amélioration de la résolution en énergie de la radiation incidente, ce qui permet les analyses XPS hautes résolution.

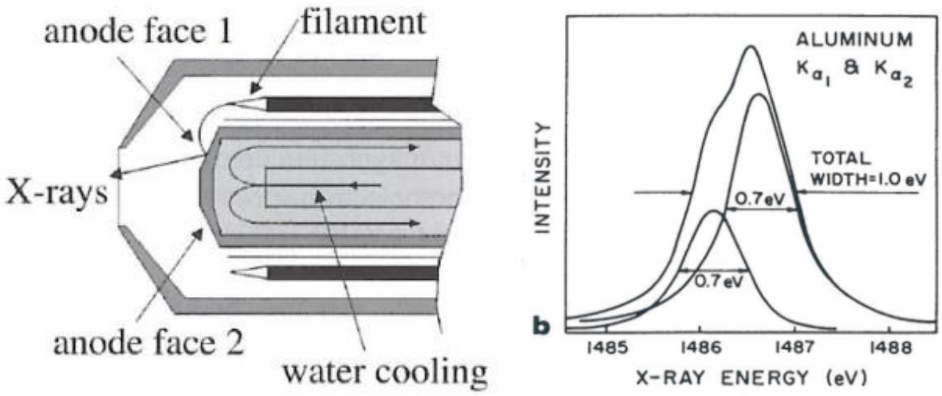


Figure 23 : à gauche schéma en coupe d'une lampe à cathode creuse, à droite spectre d'émission X d'une source Aluminium.[16]

Pour nos études nous avons utilisé deux sources X différentes : la source classique aluminium et une source argent. La source X argent est beaucoup moins utilisée, elle permet de sonder les 20 premiers nanomètres de la surface des matériaux, soit presque deux fois supérieure à celle d'une source aluminium. Cette source est beaucoup moins intense que la source aluminium puisque l'émission des rayons X se fait à partir d'une transition Lα et car elle utilise l'ordre 2 de diffraction sur le monochromateur. Cela demande une adaptation des temps d'accumulations, mais le faisceau étant moins intense, il est possible d'accumuler plus longtemps sans craindre la dégradation des échantillons. De plus, sa grande énergie (2984 eV) permet d'ioniser les atomes sur une plus large gamme spectrale. Cependant, la largeur à mi-hauteur est plus importante, la résolution en énergie n'est donc pas aussi bonne qu'avec la source aluminium. Enfin, l'utilisation de cette source est relativement récente en XPS et les sections efficaces de photoémission sont encore largement discutées dans la littérature[17].

Table 6 : Les sources de rayons X utilisées et leur caractéristiques.

Source Rayon X	Energie (eV)	FWHM (eV)	Profondeur maximale d'analyse (nm)
$Al_{K\alpha}$	1486,6	0,85	10
$Ag_{L\alpha}$	2984	< 3	18

La profondeur d'analyse en XPS est limitée non pas par la pénétration des photons dans le matériau (environ 100 nm) mais par l'émission des électrons sans perte d'énergie (libre parcours moyen λ). L'intensité du signal varie en fonction de la profondeur d'éjection en suivant une loi de Beer-Lambert du type :

$$I = I^{\circ}\exp(-d/\lambda)$$

Où λ est le libre parcours moyen inélastique, qui dépend de la nature du matériau et de l'énergie cinétique :

$$\lambda = k\, E_c^{0.75}$$

et d la distance parcourue :

$$d = z/cos\theta$$

Puisque le libre parcours moyen dépend de l'énergie cinétique, la profondeur analysée varie tout au long du spectre XPS. Ainsi, la bande valence et les pics de basses énergies de liaison (hautes énergies cinétiques) proviennent de zones plus profondes dans le matériau que les pics à hautes énergies de liaison. De plus, 95% du signal est compris dans un intervalle de l'ordre de 3λ, qui correspond à environ 5 nm pour la plupart des matériaux analysés avec une source X aluminium (figure 24).

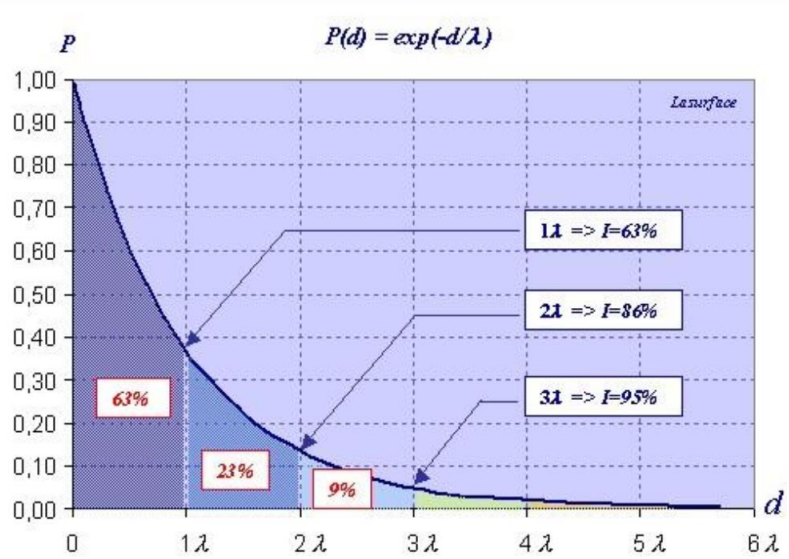


Figure 24 : Graphique I = f(d) représentant la probabilité du signal en fonction de la distance à la surface du matériau.

Quantification des éléments en surface :

L'intensité des pics de cœur peut être utilisée pour remonter à la composition de la surface. Les intensités sont corrigées par des facteurs de sensibilités S ou RSF (pour « Relative Sensivity Factors ») qui dépendent de la probabilité pour une photoémission particulière d'avoir lieu, mais aussi de la probabilité que le photoélectron soit détecté par l'appareil (paramètres expérimentaux tels que l'angle entre la source X et le détecteur).

Le rapport relatif entre deux éléments en surface est donné par la formule suivante :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A/S_A}{I_B/S_B}$$

Où N_x est le nombre d'atomes x dans le volume analysé,
I_x est l'intensité de pic de l'atome x
S_x est le facteur de sensibilité de l'orbitale de l'atome x.

La formule ci-dessus présente le ratio entre deux éléments, mais en pratique il est plus courant de calculer des pourcentages atomiques pour l'ensemble des éléments détectés :

$$C_A(\%) = \frac{N_A}{\sum_i N_i}$$

Le facteur de sensibilité atomique est quant à lui donné par l'équation ci-dessous :

$$S_A = \sigma_A \lambda_A H_A \left[1 + \frac{\beta_A}{2}\left(\frac{3}{2}\sin^2\theta - 1\right)\right]$$

Où H est la fonction de transmission du spectromètre,
Le facteur β traduit l'anisotropie de l'émission,
Et θ est l'angle entre le faisceau incident de photons et le faisceau de photoélectrons émis.

Le facteur σ_A est la section efficace d'une orbitale donnée d'un atome particulier, elle traduit la probabilité qu'a le photon incident de provoquer l'éjection de l'électron. Elle s'exprime en barn, un barn étant équivalent à 10^{-28} m². Les sections efficaces sont dépendantes de l'énergie des photons incidents, elles sont calculées à partir de modèles théoriques. Scofield[18] a calculé les sections efficaces de tous les éléments avec deux sources incidentes à 1486,6 eV (Al Kα) et 1254 eV (Mg Kα). Toutes les sections efficaces sont normalisées à partir de la section efficace du carbone C 1s (13600 barns à 1486,6 eV et 2200 barns à 1254 eV).

- **Les conditions d'analyses et préservation des échantillons :**

Les analyses XPS ont été réalisées sur un spectromètre Thermo Fischer Escalab 250 Xi^+ modifié pour être connecté à une boîte à gants sous atmosphère protectrice, les taux d'oxygène et d'humidité sont constamment maintenus en dessous de 0,5 ppm (figure 25). Cette configuration offre la possibilité d'analyser des échantillons sensibles à l'air sans qu'il y ait de dégradation ou de pollution de surface par adsorption d'espèces carbonées par exemple. L'appareil dispose également de deux chambres intermédiaires permettant le stockage sous ultravide des

échantillons. L'appareil est en outre équipé de deux sources de rayons X, une source aluminium Kα et d'une source argent Lα. Le bâti de l'appareil rend possible le passage d'une source à l'autre en une heure environ, réglages compris. Pour s'assurer que les sources sont correctement réglées, des échantillons références de grandes puretés sont utilisés. La position des spots X est réglée à l'aide d'un échantillon de phosphore, révélant l'aire et la position des spots X par fluorescence optique. L'intensité du signal détecté est optimisée sur un échantillon d'argent, avec l'orbitale Ag 2p. Les monochromateurs et différentes fenêtres sont repositionnés jusqu'à l'obtention des meilleures intensités.

La chambre d'analyse est continuellement maintenue sous ultravide, entre 10^{-9} et 10^{-8} mbar. Un canon à électrons lent « flood gun » permet de compenser les charges résiduelles en surface et une lentille à effet magnétron joue le rôle de première lentille de collection du système de transfert jusqu'à l'analyseur et augmente ainsi l'angle solide des photoélectrons pour améliorer l'intensité du signal. Le spectromètre est également équipé d'un canon de décapage avec plusieurs modes : cluster d'argon de 75 à 2000 atomes avec une énergie comprise entre 2000 et 8000 eV, ou monoatomique Ar^+ de 500 à 4000 eV, pour des taux de décapages allant de 0,03 à 0,55 nm.s^{-1} sur Ta_2O_5. Les électrons sont collectés par un analyseur hémisphérique (HSA), la passe-énergie étant réglée à 200 eV pour les spectres de survols et 20 eV pour les spectres résolus.

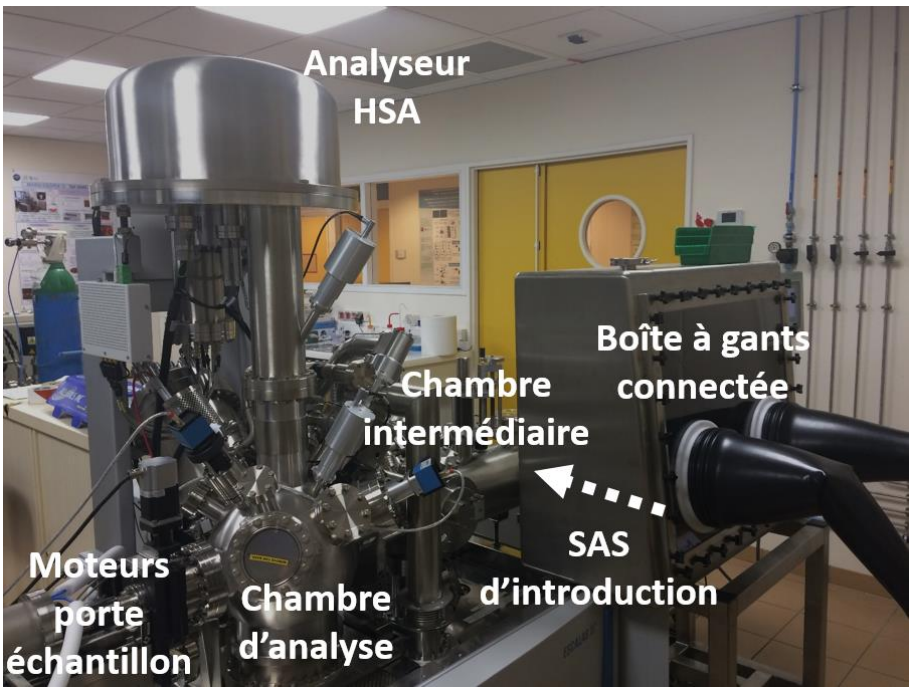


Figure 25 : Photo de l'appareil Thermo Fischer Escalab 250 Xi.

Au cours de l'analyse XPS, il est possible que les échantillons subissent des dégradations liées à l'exposition sous le faisceau de rayons X. Ces dégradations entrainent des décalages des énergies de liaison pour un même environnement ou même la formation de nouvelles espèces en surface. C'est particulièrement vrai dans le cas où l'on étudie des électrodes cyclées, les espèces de la SEI étant métastables (figure 26). Les composés organiques, tels les polymères, sont également susceptibles de se dégrader sous le faisceau de rayons X. En règle générale, l'analyste doit s'assurer qu'il n'y a pas de dégradations et être capable de les distinguer.

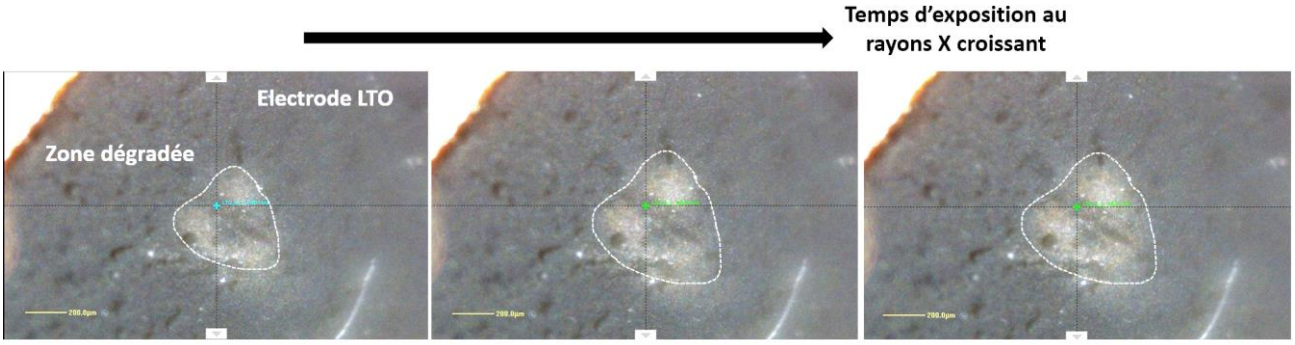


Figure 26 : Photo de la surface d'une électrode LTO présentant des dégradations au cours d'une analyse XPS.

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, les dégradations ne sont pas, ou d'une façon très limitée, dues à l'échauffement de l'échantillon. En effet, dans la configuration de l'Escalab 250 Xi^+, sur 100 watts utilisés par la source X, seul 1% sera converti en rayons X. Le reste est perdu par freinage, collisions inélastiques avec le matériau de l'anode, produisant un fort dégagement thermique. Le watt extrait de la source atteint ensuite le monochromateur, où seul 0,05% du signal passe et parvient jusqu'à l'échantillon. Au final l'échantillon ne reçoit que 5.10^{-4} watt, une dose que l'échantillon est capable d'évacuer sans échauffement important. De plus, le rayonnement thermique de l'anode est écranté par le monochromateur. Bien souvent, la principale source d'échauffement de l'échantillon provient des jauges à cathode chaude de mesure de pression. Certaines jauges fonctionnent avec des cathodes chaudes, source de rayonnement infrarouge.

Comme expliqué par Briggs *et al.*[19], les dégradations sont principalement liées aux interactions entre les électrons photo-émis et le matériau. Une certaine proportion de la photoémission interagit avec le matériau avec de très grandes sections efficaces, ces électrons subissent des chocs inélastiques et participent au fond continu du signal XPS. Les dommages peuvent être également liés à des processus d'excitation électroniques créant des lacunes en électrons, des changements de degré d'oxydation, adsorption par activation sous ultravide, des désorptions, ségrégations, ruptures de liaisons faibles… Les dégradations liées aux interactions

électroniques vont croître de façon linéaire avec la quantité totale d'énergie reçue et non avec la puissance du faisceau.

Pour pallier la dégradation des échantillons, il est possible de programmer une analyse en itération. Cela consiste à enregistrer un spectre avec un temps d'accumulation relativement court, puis de répéter l'opération un certain nombre de fois. Chaque nouveau spectre sera enregistré. La comparaison des spectres avec le premier permet d'établir à partir de quelle itération ou dose reçue, les dégradations sous le faisceau apparaissent. Les spectres suivants sont écartés et les spectres enregistrés avant les dégradations sont conservés et sommés pour améliorer le rapport signal sur bruit. Un exemple est présenté figure 27, il permet de mieux visualiser l'effet des dégradations sur l'allure des spectres. Les intensités ont été normalisées de façon à faciliter la comparaison.

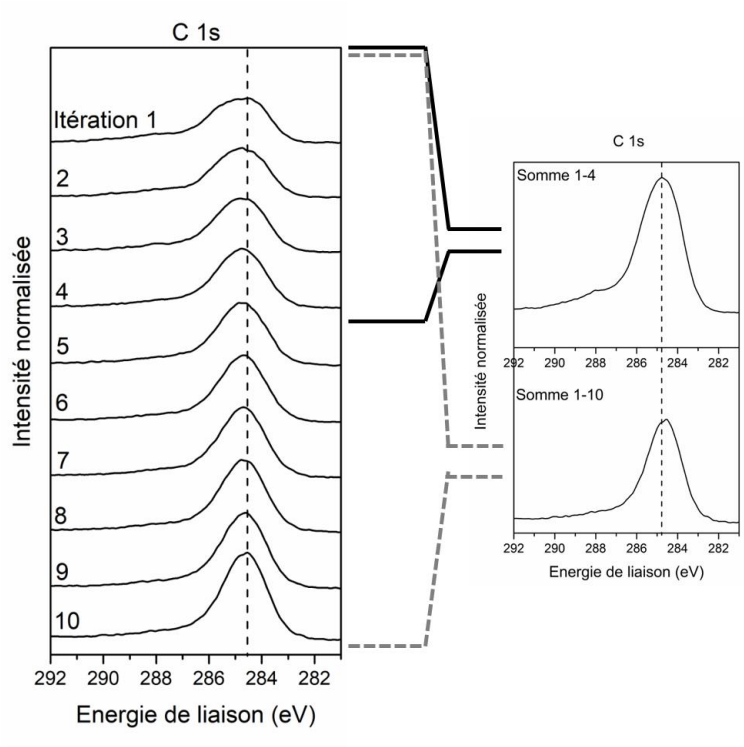


Figure 27 : Spectres C1s obtenus par itération avec deux exemples de sommes.

Dix spectres C 1s ont été enregistrés successivement dans les mêmes conditions et au même endroit de la surface. La surface de cet échantillon est sensible au faisceau, puisque le spectre de la deuxième itération présente déjà de légères différences avec le premier spectre. Le dixième spectre présente une allure bien différente du premier, avec un pic plus intense et plus étroit. Les espèces détectées au dixième passage ne sont plus les mêmes que pour l'échantillon de départ, la surface est dénaturée et l'information est perdue. À partir de ces itérations, la somme

des quatre premiers spectres est relativement fidèle aux premiers spectres, tandis que la somme de toutes les itérations présente un décalage en énergie de liaison et un pic plus fin. Il faut donc prendre garde à l'évolution de la surface de l'échantillon au cours de la mesure et ne sélectionner que les signaux non altérés.

L'ensemble de des analyses XPS ont été réalisées par itération et nous avons surveillé avec attention la dégradation de nos échantillons. De plus, pour une meilleure répétabilité, pour chaque échantillon nous avons procédé à plusieurs analyses en différents points. Chaque condition de charge et de décharge des électrodes ont également été étudiée avec plusieurs électrodes provenant de différentes batteries, de façon à valider les tendances observées.

II.4.2 Spectroscopie d'électron Auger (AES) et techniques dérivées :

À la suite des analyses XPS, nous avons caractérisé nos échantillons à l'aide de la spectroscopie d'électron Auger (AES). La spectroscopie d'électron Auger est également une technique de choix pour l'analyse de l'extrême surface, avec un apport différent de l'XPS. Là où la spécificité de l'XPS réside dans sa sensibilité chimique permettant une description des environnements chimiques, celle de l'AES est de disposer d'une résolution latérale bien plus faible, de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, donnant accès à la distribution des éléments en surface. Les appareils de spectroscopie d'électron Auger actuels, avec une tension d'accélération pouvant atteindre 30 kV et des courants de sondes de l'ordre du nano Ampère, permettent d'obtenir des résolutions latérales ultimes d'une dizaine de nanomètres seulement. Il est également possible avec l'AES, au moyen de composés de référence, d'obtenir des informations relatives à la spéciation des éléments, bien que cela ne soit pas aussi aisé qu'avec l'XPS. La limite de détection de l'AES est de l'ordre de 0,1% atomique. Egalement, la sensibilité des transitions ainsi que la profondeur d'analyse est différente de l'XPS et permet d'apporter des informations complémentaires à l'XPS. Par exemple, la détection du lithium en XPS concerne les 5 nm de l'échantillon alors que celle du lithium en AES est inférieure au nanomètre. La spectroscopie d'électron Auger, grâce à ses caractéristiques et une stratégie adaptée, a permis d'étudier la distribution du fluor sur les particules LTO ainsi que la distribution des éléments à la surface des électrodes cyclées.

- **Principe et fonctionnement :**

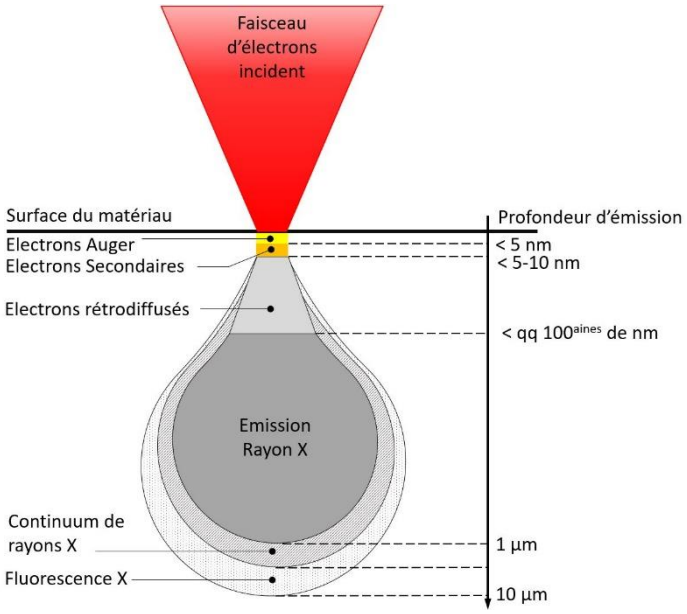


Figure 28 : Représentation schématique des interactions d'un faisceau électronique avec la matière.

Le processus d'émission d'un électron Auger peut être simplement expliqué en trois étapes (figure 28), il est possible pour tous les atomes à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Suite à l'irradiation d'une surface par un faisceau électronique incident ou d'un rayonnement X incident, un électron secondaire est éjecté d'un niveau de cœur d'un atome avec une énergie E_x. Il s'en suit une désexcitation pour combler la lacune électronique créée par un électron d'un niveau plus externe, d'énergie E_y. À ce stade, deux processus entrent en concurrence (figure 29) : la fluorescence X (radiative) et la recombinaison Auger (non radiative). Dans le cas de la fluorescence X, l'énergie libérée par la relaxation entraine l'émission d'un photon d'énergie hν. Dans le cas de la recombinaison Auger, la désexcitation de l'atome ionisé implique un troisième électron d'énergie E_z qui est éjecté. Cet électron émis est l'électron Auger dont l'énergie cinétique E_C peut s'exprimer :

$$E_c = E_x - E_y - E_z$$

Les transitions Auger sont désignées par une nomenclature dites « spectroscopique » de trois lettres pour les trois niveaux d'énergies impliqués dans le processus :

- n, le nombre quantique principal est décrit par les lettres K, L, M …
- l, le moment cinétique orbitalaire est décrit par 1, 2, 3 …

Par exemple, la transition Auger présentée ci-dessous s'écrit KL_1L_{23}, K étant le niveau où la première ionisation a lieu, L_1 le niveau de l'électron relaxé et L_{23} le niveau de la désexcitation par émission Auger. Les niveaux L_2 et L_3 sont indiscernables.

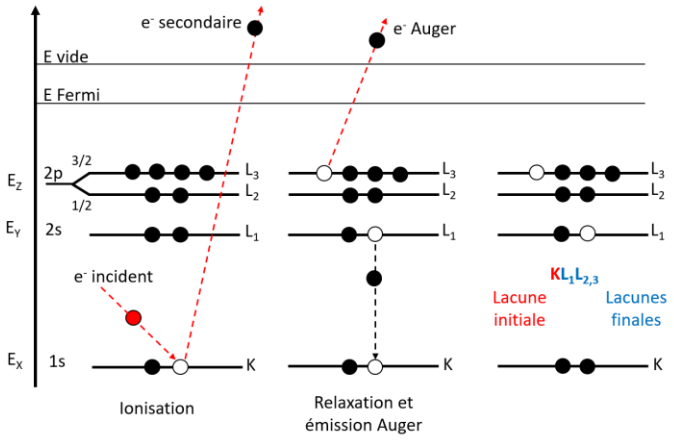


Figure 29 : Processus d'émission d'un électron Auger.

La probabilité d'éjection d'un électron Auger est liée à l'élément d'origine. Pour un électron KLL, l'émission Auger est prépondérante sur la fluorescence X jusqu'à Z=31 (galium). Au-delà, les transitions LMM sont plus intenses pour une grande majorité de métaux de transition.

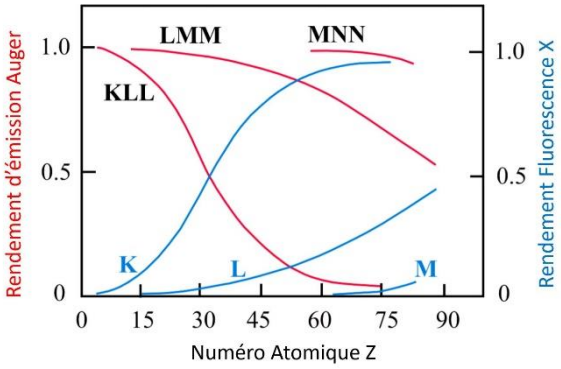


Figure 30 : Probabilité d'émission d'un électron Auger ou d'un photon X en fonction du numéro atomique.

L'interaction d'un faisceau électronique incident d'énergie E_0 et d'intensité I_0 avec la surface du matériau peut donc conduire à l'émission de différents électrons et rayonnements (figure 31). Parmi les signaux qui peuvent être détectés en spectroscopie d'électron Auger, on retrouve à basse énergie cinétique (de 0 à 30 eV environ) un fond continu d'électrons secondaires produit lors de l'ionisation des atomes de la surface. Ce fond est d'autant plus intense que l'énergie du faisceau incident est faible, ce domaine s'étend jusqu'à $E_0/2$ en suivant une loi de décroissance exponentielle[20]. Dans certains cas, les électrons secondaires peuvent rendre l'analyse difficile puisqu'ils masquent les transitions Auger à basse énergie, comme celle du lithium par exemple

(36 eV). À plus haute énergie cinétique, entre 15 et 2500 eV, on retrouve l'ensemble des transitions Auger élastiques et inélastiques, qui se caractérisent par des asymétries à haute énergie cinétique. La position en énergie de ces transitions Auger, ainsi que leur forme, sont modifiées par les environnements chimiques des éléments. La contribution au fond spectral des électrons rétrodiffusés quant à elle, gagne en intensité avec l'énergie cinétique, elle dépend également de l'énergie du faisceau incident. Un dernier pic intense est observé à haute énergie cinétique, ce pic est lié aux électrons primaires réfléchis sans perte d'énergie, directement lié à l'énergie du faisceau incident.

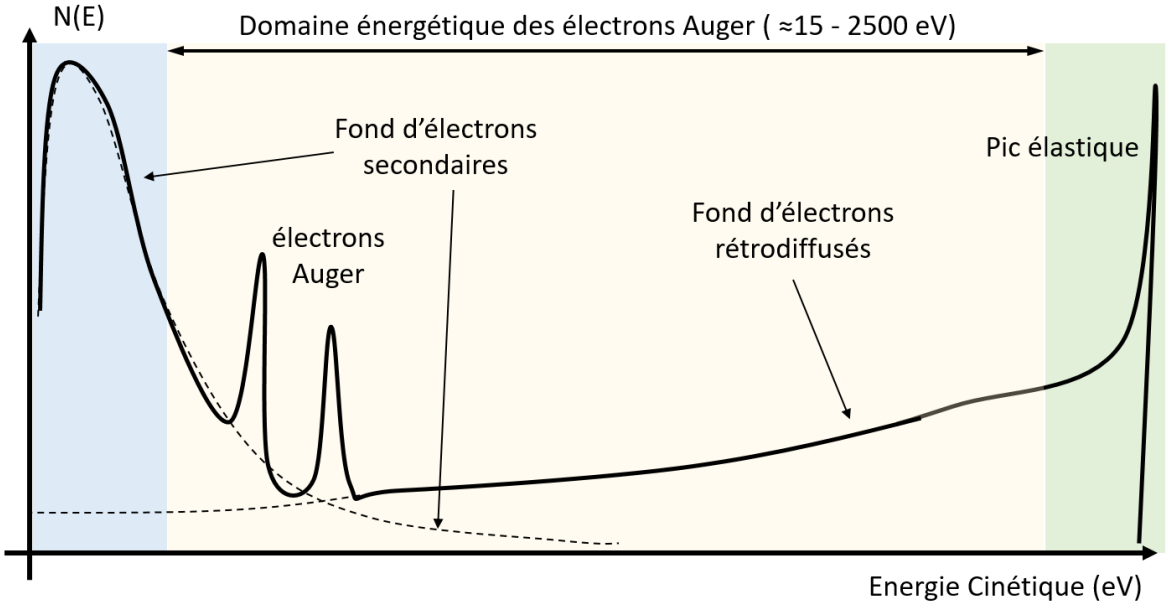


Figure 31 : Distribution énergétique n(E) schématique d'un spectre Auger.

Pour améliorer la qualité de l'analyse, il convient de bien choisir la tension d'accélération des électrons incidents (*i.e.* leur énergie). En effet, une faible tension d'accélération permet d'augmenter l'émission d'électrons Auger des couches KLL (éléments légers), mais en contrepartie les transitions LMM sont atténuées (éléments lourds). De plus, une faible tension augmente le rendement d'émission des électrons secondaires, le faisceau incident étant davantage surfacique. Enfin le pic élastique apparait à baisse énergie cinétique, ce qui a pour effet d'augmenter la pente du fond rétrodiffusé. Au contraire, une forte tension d'accélération entraine la diminution du fond secondaire ainsi que la pente du fond rétrodiffusé, le pic élastique étant repoussé à plus haute énergie cinétique. Les transitions LMM sont favorisées au détriment des transitions KLL des éléments légers. À haute tension d'accélération et à haute intensité se pose également la question de la quantité d'électrons reçue par la surface de l'échantillon. Une dose trop importante d'électron ne pouvant être évacuée par le matériau (mauvaise conduction)

peut entraîner des dégradations irréversibles. En pratique, une tension 10 kV est un compromis idéal, puisqu'elle permet de sonder presque toutes les transitions des éléments les plus courants avec un bon rendement. De plus, les fonds d'électrons secondaires et rétrodiffusés ne sont ni trop intenses ni trop pentus tout en conservant une résolution spatiale suffisante.

La tension d'accélération, combinée à l'intensité de la sonde, influence également la résolution en surface de la sonde Auger. La résolution latérale ultime que l'on peut atteindre est de 8 nm pour une tension d'accélération de 25 kV et une intensité de 1 nA. Encore une fois, on obtient un bon compromis avec une tension d'accélération de 10 kV et une intensité de 5 nA, assurant une bonne intensité du signal et une résolution latérale légèrement inférieure à 10 nm (figure 32).

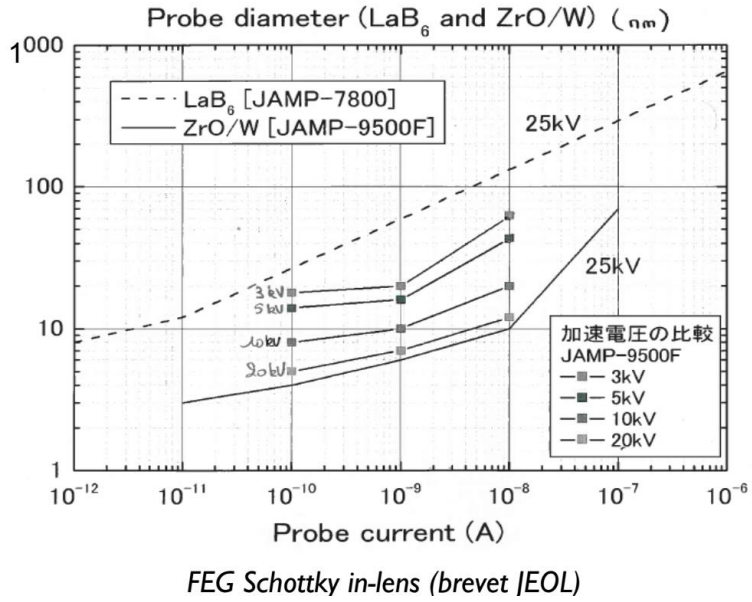


Figure 32 : Graphique du diamètre d'analyse en fonction du courant de sonde et de la tension d'accélération.

L'intensité du signal est donnée par la formule suivante :

$$I_{Auger} = I_0 N_A \sigma_K \omega_K P \lambda (1 + R) \tau$$

Avec I_0 l'intensité incidente, N_A la concentration en atome, σ_K la section efficace d'ionisation, ω_K le rendement de désexcitation Auger, P la probabilité de la transition considérée, λ la profondeur d'échappement des électrons Auger, (1+R) le facteur de rétrodiffusion et τ le facteur de transmission du détecteur.

- **Conditions d'analyses :**

Les analyses de spectroscopie d'électrons Auger ont été réalisées avec un spectromètre JEOL JAMP 9500F (Figure 33). Cet appareil est équipé d'une pointe émettrice FEG (Field Emission Gun). Une différence de potentiel entre la pointe et une électrode annulaire permet l'émission des électrons secondaires jusqu'à 30 kV, à l'origine du processus Auger. La pointe est composée d'un monocristal de tungstène pour résister aux très hautes températures de travail (1800 K) recouvert d'un semi-conducteur ZrO_2 pour diminuer le travail d'extraction des électrons (de 4,5 eV à 2,8 eV) et ainsi augmenter le courant d'émission. Ce type de source permet d'obtenir une très bonne résolution spatiale, une excellente brillance avec une grande stabilité dans le temps. Le faisceau électronique issu de la pointe est focalisé et aligné par une série lentilles magnétiques et de bobines. Cette configuration est très similaire à celle d'un microscope électronique à balayage (MEB), il est donc possible de reconstituer la surface des échantillons avec des images en nuances de gris d'électrons secondaires. Cependant les conditions d'acquisition ne sont pas aussi adéquates, puisque la distance de travail du bâti Auger JEOL est de 23 mm contre moins de 10 mm dans le cas d'un MEB standard.

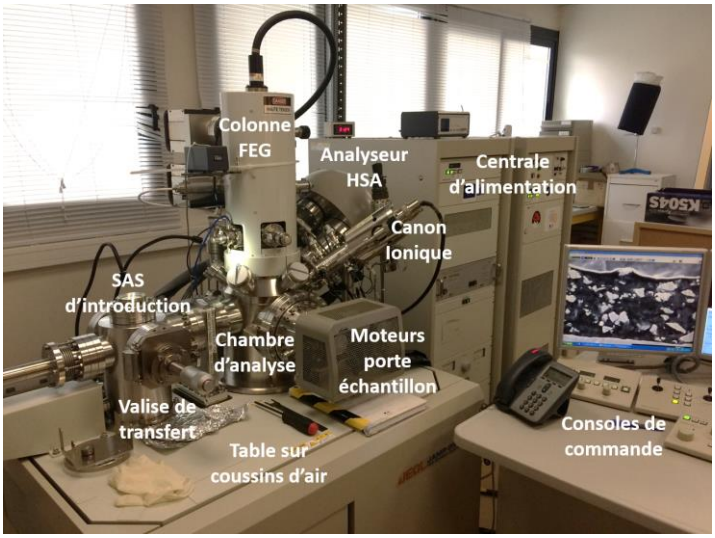


Figure 33 : Photo de l'appareillage JEOL JAMP 9500F.

Le faisceau atteint l'échantillon, qui est maintenu sur un porte échantillon inclinable (tilt de 0 à 90°), il permet d'orienter l'échantillon vers les détecteurs et d'améliorer le signal. Incliner le porte échantillon permet également de faire varier la profondeur d'analyse. Les électrons éjectés de l'échantillon sont retardés avant d'être discriminés en énergie par un analyseur hémisphérique (HSA Hemispherical Sector Analyser, figure 34 a). Les électrons sont ensuite détectés et comptés à l'aide d'un détecteur multicanaux à 7 channeltrons. Les analyseurs

hémisphériques possèdent un grand pouvoir de résolution spectrale de l'ordre de 2 meV, avec une très bonne sensibilité. Ils sont cependant soumis à des effets d'ombrages (figure 34 b) liés à la topographie des échantillons et du fait de la disposition incliné de l'analyseur. De plus, il faut noter que la profondeur d'éjection des électrons Auger est très similaire à celle des électrons secondaires, on peut donc s'attendre à des effets d'arêtes vives ou d'ombrages semblables à ce qui est observé en imagerie MEB.

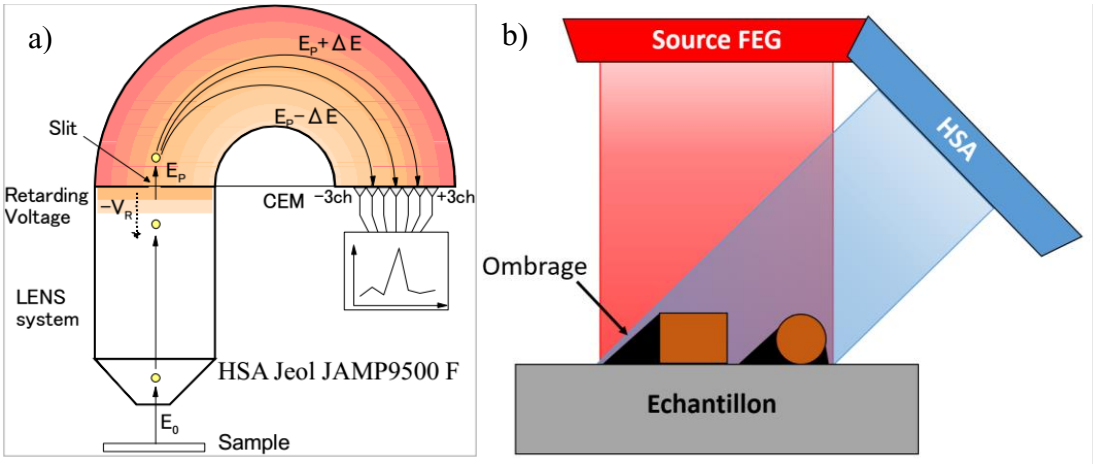


Figure 34 : a) Schéma d'un analyseur de type HSA et des channeltrons, b) Schéma de la configuration entre la source FEG et l'analyseur.

Plusieurs scénarii peuvent conduire à des artéfacts de mesure liés à la topographie de l'échantillon (figure 35). Il est nécessaire de les connaitre et de les prendre en considération pour valider ou non une observation. Ainsi une arête vive engendre des effets de pointe c'est-à-dire une émission électronique (d'électrons secondaires et/ou d'électrons Auger) renforcée. Au contraire, une zone masquée par le relief peut cacher ou fausser le signal reçu par l'analyseur.

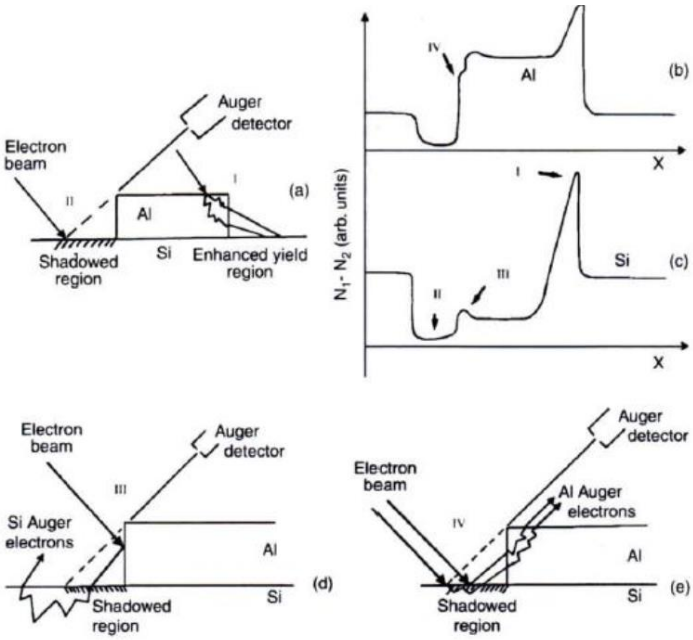


Figure 35 : Schéma représentant différentes configurations de surface donnant lieu à des artéfacts de mesure. [21]

L'ensemble des mesures est effectué sous ultravide (Ultra High Vacuum UHV) afin de garantir la collection des électrons, car ceux-ci ont un très faible libre parcours moyen dans la matière et peuvent interagir avec l'atmosphère résiduelle. De plus, travailler à très faible pression permet d'augmenter la durée de vie de la source incidente en évitant les pollutions et les arcs électriques, les ionisations ou formations de plasma. Mais surtout, travailler sous ultravide assure la préservation de la surface des échantillons. En effet, si on estime que la vitesse d'adsorption de molécules sur une surface est égale à $2{,}63.10^{26}$ $m^{-2}.s^{-1}.K^{1/2}.mbar^{-1}$ et qu'une surface est constituée de 10^{15} molecules.cm^{-2}, alors à une pression de 10^{-6} mbar et une température de 295 K, une monocouche est adsorbée sur 1 cm² en environ 3 secondes seulement. Ce laps de temps ne permet pas de réaliser une acquisition sur une surface propre. Tandis qu'à 10^{-10} mbar, il faut 8h pour recouvrir la même surface.

L'analyse quantitative est possible en Auger, bien qu'elle soit complexe du fait de la combinaison de probabilités du processus Auger. Les RSF (Relative Sensitivity Factors) en Auger sont calculées par rapport d'intensité à un élément pris comme référence (l'argent) et l'analyse quantitative nécessite un appareil très bien calibré ainsi que l'emploi de composés de référence d'une grande pureté. Plusieurs méthodes de quantifications ont tout de même été proposées dans la littérature. Seah[22] a, par exemple propose, un modèle de soustraction des différents fonds, permettant par la suite des intégrations plus justes des pics Auger. D'autres modèles pour la quantification ont été développés[23,24], notamment à partir de l'intensité pic à pic des spectres dérivés et la prise en compte de facteurs de matrices. Il existe également une

norme ISO pour la quantification Auger qui précise les différentes méthodes et corrections applicables (correction de densité, de facteur de rétrodiffusion et correction d'échappement).[25]

- **Préparations, stratégie expérimentale et validation des résultats :**

Pour l'analyse AES, la préparation de l'échantillon revêt une grande importance. En effet les surfaces doivent être les plus propres et planes possibles pour éviter les effets topographiques, mais aussi être stables dans le temps puisque les analyses sont faites sur des points très localisés de l'échantillon.

Un procédé de préparation des échantillons a été développé à l'IPREM afin de garantir des surfaces planes et propres avec une bonne tenue mécanique (figure 36). Les études seront réalisées en analysant la coupe transversale d'échantillons préparés par polissage ionique à faisceau d'Argon. Les échantillons, qu'ils soient sous forme de poudre ou d'une électrode, sont enrobés dans une matrice conductrice (résine époxy + charge argent) et encollé sur un wafer de silicium. Un deuxième wafer de silicium permet de sceller le système et protéger l'échantillon (figure 36-1). Le montage avec son support en acier est ensuite placé dans un outillage mis au point pour presser de façon uniforme et dans le plan le sandwich wafer – résine – wafer (figure 36-2). La réticulation de la résine époxy prend environ 24h. Enfin le support avec le sandwich est inséré sur le porte échantillon du polisseur ionique. Un masque en acier est disposé avec précision à 20 µm ou 40 µm parallèlement au bord du wafer. Un faisceau d'ions argon Ar^+ est envoyé perpendiculairement à la surface à couper (figure 36-3). La partie de l'échantillon qui est protégée par le masque reste intacte tandis que la partie qui dépasse est coupée sous l'action du faisceau.

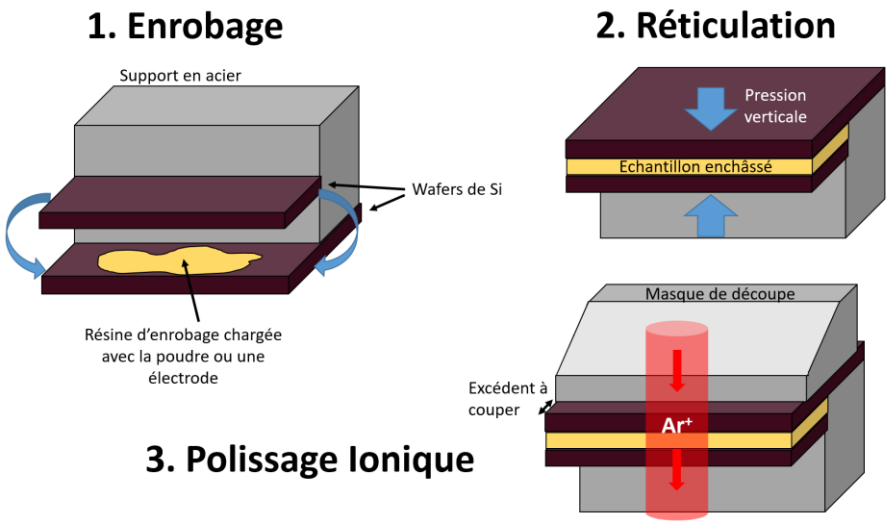


Figure 36 : Schéma procédé de préparation des échantillons pour un polissage ionique.

Les polissages ioniques ou «cross-section polishing » ont été réalisés sur un cross polisher JEOL IB-09010CP spécifiquement dédié à la mise en forme d'échantillons sous vide pour la microscopie. L'appareil est équipé d'une caméra permettant de placer précisément le masque de coupe au-dessus du wafer, pour n'enlever que le nécessaire et protéger la zone à polir. Il est possible de régler la tension (1 à 6 kV) et l'intensité du faisceau (30 à 200 µA) ainsi que la pression d'argon pour générer le plasma. À titre d'exemple, il faut 3 heures pour entièrement couper un wafer de 500µm avec 6 kV de tension, 150 µA d'intensité et 40 µm de profondeur de coupe. Un deuxième passage est parfois requis pour s'assurer que la face coupée soit parfaitement plane et exempt de contamination (dont la redéposition des matériaux pulvérisés). Pour cela, on privilégie des conditions plus douces avec une tension plus faible et moins de matière à couper. La figure 37 présente une coupe CP d'une électrode, de morphologie typique qui montre la progression du front de polissage du faisceau Ar^+ allant du haut vers le bas. On remarque que le premier wafer et la zone résine + électrode sont parfaitement plans.

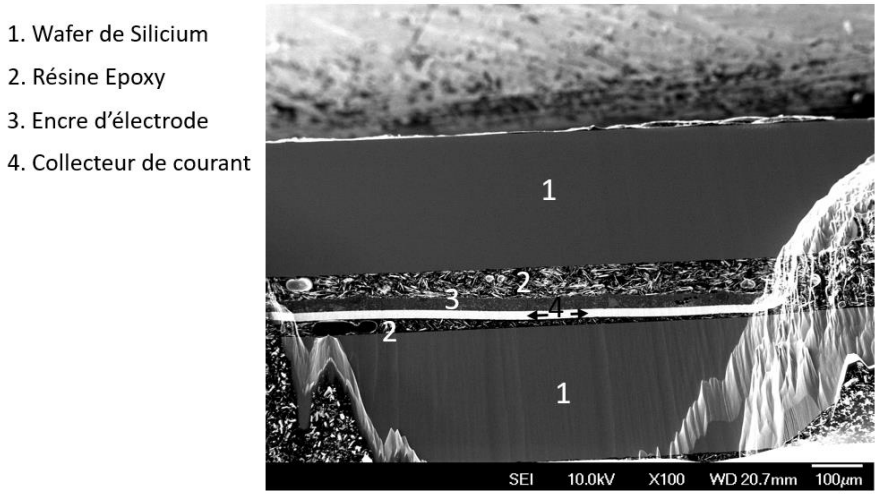


Figure 37 : Cliché MEB d'une coupe CP d'une électrode de LTO sur collecteur de cuivre.

Les premiers essais ont été effectués avec une résine époxy JEOL chargée de particules d'argent pour améliorer la conductivité électrique. Ces particules d'argent sont clairement visibles en clair dans la résine figure 37 et figure 38. Mais bien que cette résine soit spécifiquement conçue pour cette application, nous avons constaté des dégradations sous le faisceau après de longues acquisitions.

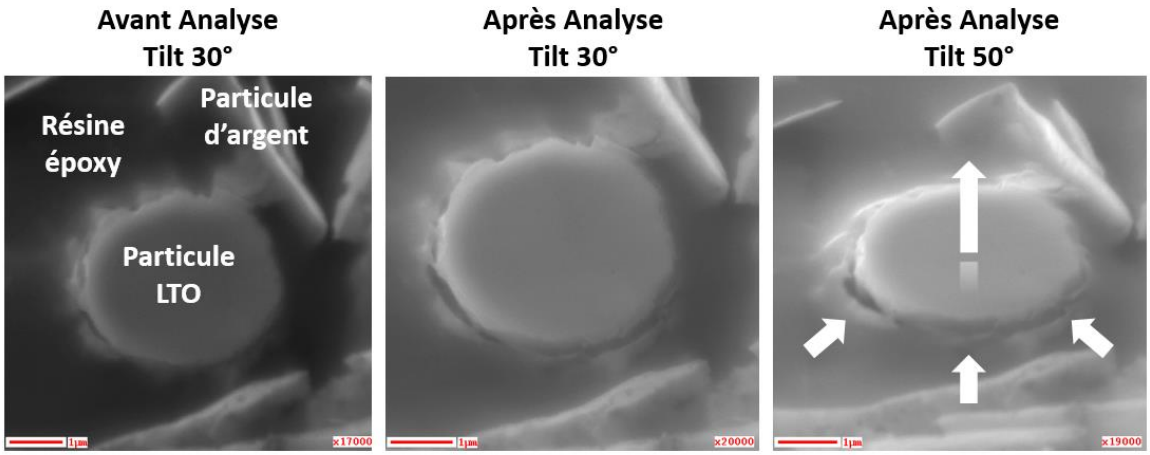


Figure 38 : Clichés MEB d'une poudre LTO dans une résine époxy argent, à gauche une particule avant analyse tilt 30°, au centre la même particule après analyse, à droite la même particule à tilt 50°.

Ces dégradations peuvent être liées à un fort échauffement localisé sous le faisceau, entraînant une disjonction de la particule du fait d'une trop forte différence de coefficients de dilatation thermique entrainant un fluage (figure 38 à droite). La particule sort du plan de la coupe CP et le bord de la particule forme une arête vive. Castaing[26] a proposé une formule pour estimer l'augmentation de température sous un faisceau électronique incident en fonction de la tension

d'accélération E_0, de l'intensité i, du diamètre du faisceau d et de la conductivité thermique du matériau k ($W.cm^{-1}K^{-1}$) :

$$\Delta T = \frac{4{,}8E_0 i}{kd}$$

Pour une tension E_0 = 20 kV, une intensité de 20 nA avec un diamètre de sonde d = 1 µm, des conditions d'analyses relativement standard, la résine époxy sans charge conductrice, dont la conductivité thermique est d'environ k = 0,002 $W.cm^{-2}$, subit un ΔT de 1000 K. L'échauffement, certes localisé sur 1 µm, est très important et peut conduire à l'évaporation du matériau.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une laque de carbone que nous avons préparée comme matrice d'enrobage. La laque est composée d'une suspension de nanoparticules de noir de carbone dans de l'isopropanol. Cette matrice présente une bien meilleure stabilité sous le faisceau d'électron, de plus le séchage ne prend que quelques minutes alors qu'il faut près de 24h pour que la résine époxy réticule. En outre, cette matrice permet une analyse plus aisée du bord des particules, ainsi qu'un taux de contamination résiduel carboné inférieur.

Une fois que l'échantillon est mis en forme et préparé par polissage ionique, il est transféré au spectromètre à l'aide d'une valise de transfert sous argon. La position de l'échantillon est réglée à la position eucentrique de la platine, l'axe de rotation (tilt de l'échantillon) passe alors par tout point d'analyse en focalisation directe avec l'analyseur d'électron. Ainsi il est possible de positionner l'échantillon à n'importe quel angle sans perte de position géométrique ni défocalisation de l'analyseur. Cela permet d'observer la zone d'intérêt sans que l'échantillon ne se déplace quand il est incliné. Un système de correction de la position de type « probe tracking » est utilisé pendant l'analyse de façon à évaluer et compenser les dérives du signal par comparaison d'images de références. Sous l'effet des fluctuations liées à l'équilibre des charges en surface, mais aussi des fluctuations de l'appareil (vibrations, variation du champ magnétique, électrique, effet thermique, dérive mécanique), l'image de la surface peut dériver et fausser les analyses localisées en des points précis de la surface.

Il est ensuite possible d'enregistrer des spectres Auger dans une zone précise de l'échantillon à l'aide de l'imagerie MEB. Le réglage de l'intensité de courant de la sonde, en général comprise entre 1 et 20 nA, permet de faire varier l'intensité du signal acquis. La figure 39 présente une image MEB à partir de laquelle deux pointés Auger ont été réalisés. Les spectres présentent les transitions Auger caractéristiques de l'oxygène KLL (comprise entre 466 et 503 eV), du titane

LMM (comprise entre 362 et 449 eV), du carbone KLL (à 263 eV) et du lithium (comprise entre 30 et 42 eV), détectées sur une particule de LTO. On peut noter que le deuxième pointé détecte une plus grande quantité de carbone, provenant très certainement d'une contamination de surface due à la résine époxy.

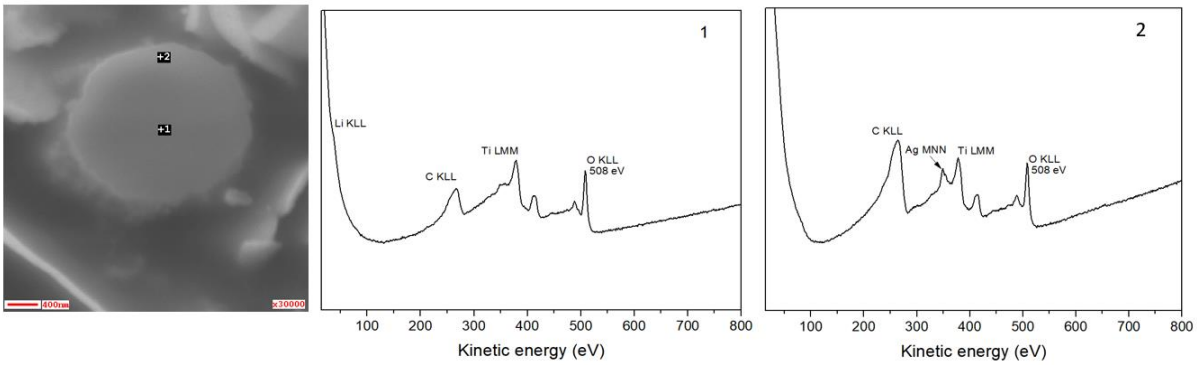


Figure 39 : à gauche cliché MEB d'une particule de LTO dans une résine époxy chargée d'argent, à droite les spectres Auger des zones 1 et 2.

Ces spectres ont été obtenus avec le diamètre de sonde fixe le plus petit, c'est-à-dire avec la meilleure résolution possible dans ces conditions d'analyse. Une autre stratégie consiste à augmenter le diamètre de la sonde par défocalisation, à 1 ou 2 µm, pour accumuler le signal sur une aire plus importante sans qu'il y ait besoin d'augmenter l'intensité du courant. Cette stratégie d'analyse s'est avérée payante, bien que la résolution en pâtisse un peu. En effet, l'analyse du fluor a causé de nombreuses difficultés, tout d'abord du fait des très faibles quantités analysées mais surtout du fait de la nature chimique du fluor. Le faisceau électronique incident stimule la désorption du fluor chimisorbé. Le fluor chimisorbé en surface est isolant, il ne possède donc pas d'électron de conduction lui permettant de neutraliser les lacunes finales créées par le processus Auger. Il y a alors inversion du signe du fluor de F^- à F^+, ce qui conduit à sa désorption par répulsion coulombienne avec les cations du matériau.

Ce phénomène est plus connu dans le domaine de la catalyse et a fait l'objet de nombreuses études dans le courant des années 60 – 70. Une technique d'analyse repose même sur ce principe : l'ESD pour Electron Stimulated Desorption[27]. Ce comportement du fluor sous le faisceau le rend particulièrement difficile à analyser, puisque comme on peut le voir sur la figure 40, il suffit de 15 à 20 minutes sous un faisceau de 10 kV et 5 nA pour complètement désorber le fluor de la surface de nos échantillons.

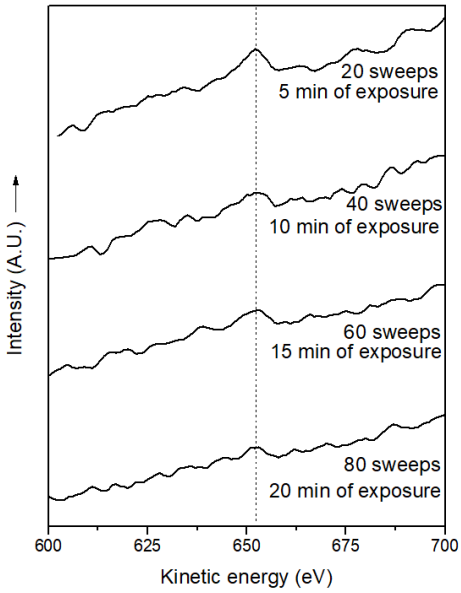


Figure 40 : Spectres Auger de la transition KLL du fluor acquis sur le même point, pour un temps d'acquisition croissant.

Sharma *et al.*[28] ont montré la désorption du fluor chimisorbé à la surface de semiconducteurs à base de baryum ou de calcium. Ils ont constaté une perte d'intensité de la transition KLL du fluor d'environ 40 % en l'espace de 15 minutes avec un faisceau de 2 kV et une densité de courant de 20 $mA.cm^{-2}$. Il a donc fallu prendre en considération la dose d'électron reçue par la surface pour paramétrer nos analyses et obtenir un bon compromis entre statistiques de comptage (rapport signal/bruit) et la désorption du fluor.

La spectroscopie Auger permet aussi de réaliser des cartographies chimiques (SAM pour Scanning Auger Microscopy) donnant accès à la distribution 2D des éléments en surface. La cartographie consiste à balayer la surface de façon à obtenir un rapport d'intensité signal/bruit pour une transition donnée en chaque point de la surface. Les variations d'intensité du pic Auger sont retranscrites en gradient de couleur sur une image. Plusieurs passages sont nécessaires pour accumuler suffisamment de signal et l'opération est ensuite reproduite pour les éléments suivants. Un avantage de cette analyse est que le temps d'accumulation par pixel est très court en comparaison des spectres Auger classiques. On peut donc se permettre d'accumuler un peu de plus de signal sans craindre une dégradation aussi forte. Cependant le temps d'acquisition ramené à l'ensemble de l'image est très long, car il faut accumuler X fois Y pixels fois le temps en chaque point.

Les acquisitions SAM ont été réalisées en mode « Simultaneous » (figure 41). Ce mode permet de positionner manuellement les channeltrons à une position en énergie (+3ch à -3ch)

déterminée et allouée soit à un pic, soit à un fond soit sans affectation. Ainsi l'intensité résultante en pic moins fond (P-B) est obtenue simultanément. En outre, ce mode de travail permet le post-traitement de l'image. L'exemple ci-dessous présente la soustraction faite pour une intensité pic moins fond (P-B), utilisée dans la majorité des cas. Si l'échantillon présente un fort relief il faut privilégier une soustraction (pic – fond)/ fond.

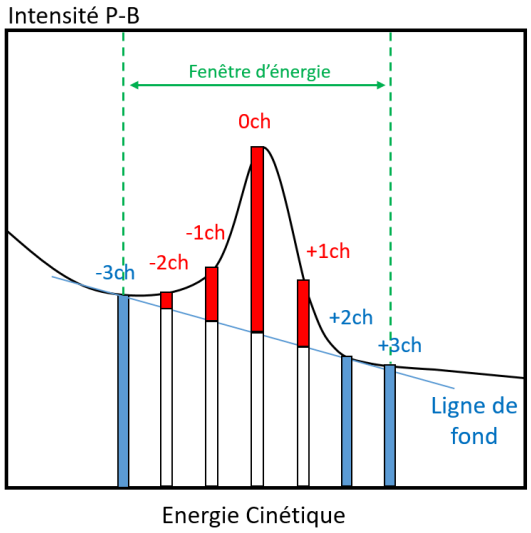


Figure 41 : Exemple de réglage pour une analyse SAM en mode "simultaneous".

Après analyse, il convient de vérifier la bonne attribution des channeltrons et la réponse de ceux-ci, pour s'assurer notamment que le signal reçu provient bien d'un contraste chimique et non de la topographie. La figure 42 présente le signal reçu par les channeltrons pour une zone pauvre en titane (zone A) et une zone riche en titane (zone B). Pour la zone A, située dans une zone sombre, les channeltrons attribués au fond en bleu reçoivent plus de signal que les channeltrons du pic en rouge. Tandis que pour la zone B, la réponse des channeltrons forme un pic avec une meilleure statistique et une forme de pic attendue à cette position d'après les réglages, ce qui est retranscrit en clair sur la cartographie.

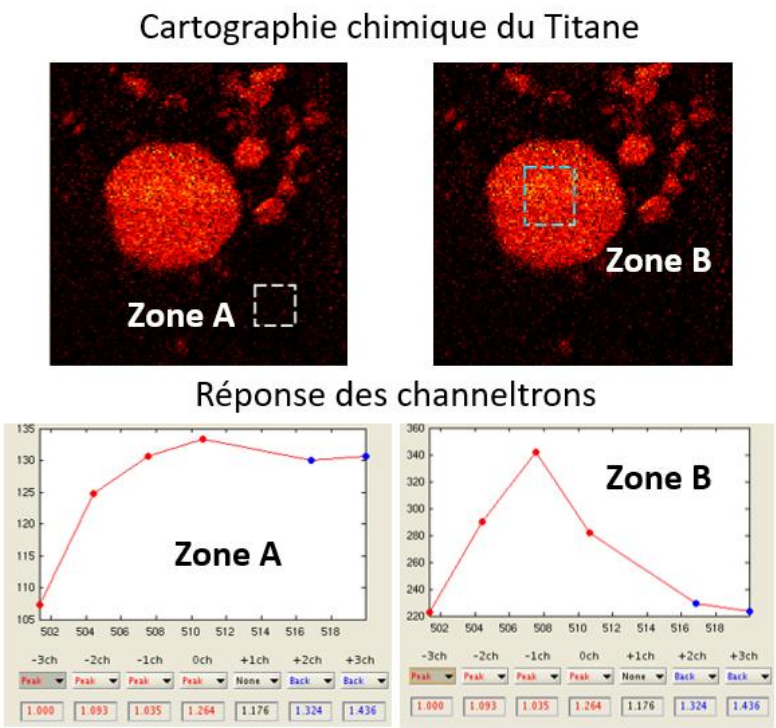


Figure 42 : Cartographie SAM du titane pour des particules LTO et la réponse des channeltrons pour deux zones d'intensités différentes.

II.5. Caractérisation de l'électrolyte :

Les deux premiers volets de l'étude se sont concentrés sur l'influence de la fluoration sur le *bulk* des matériaux ainsi que sur les interfaces entre les électrodes et l'électrolyte, notamment sur la SEI. Cette dernière section se penche quant à elle sur les techniques et les stratégies qui ont été développées pour l'étude de l'électrolyte. Nous sommes partis du postulat que les effets de la fluoration pouvaient peut-être impacter la batterie au-delà du matériau actif de l'électrode et se prolonger jusque dans l'électrolyte. Les électrolytes ont donc été analysés par ATR-FTIR. Les phénomènes de dégazage lors des cycles de charge et décharge de l'électrode LTO sont régulièrement reportés dans la littérature[29] et seront observé par GC-MS dans le cadre de ce travail.

II.5.1. Réflectance Totale Atténuée en Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier *Operando* (ATR-FTIR) :

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier (FTIR), équipée d'un module de Réflectance Totale Atténuée (ATR, Attenuated Total Reflection) a été utilisée dans le but de caractériser l'électrolyte de nos batteries. L'infrarouge est un outil puissant pour l'étude des

liaisons chimiques présentes dans un échantillon. De plus, nous avons mis au point un dispositif de mesure permettant l'étude en continu de l'électrolyte au cours des cycles de décharge et de charge d'une batterie sans altération du comportement électrochimique (conditions dites *Operando*).

- **Principe et fonctionnement :**

L'échantillon d'indice de réfraction N_2 est mis en contact avec un prisme optique constitué d'un matériau diélectrique à fort indice de réfraction N_1, $N_1 > N_2$. Un faisceau infrarouge est envoyé au travers du prisme et atteint l'interface prisme-échantillon avec un angle ouvert par rapport à la normale, ce qui entraine la réflexion totale du faisceau infrarouge. Le faisceau est ainsi réfléchi plusieurs fois à l'intérieur du prisme. Cependant, pour respecter les conditions de continuité des champs électriques à l'interface, un champ électrique non radiatif parallèle à la surface est formé, on parle de champ évanescent. L'amplitude de ce champ électrique décroît de façon exponentielle avec la profondeur de pénétration d_p dans l'échantillon :

$$\overrightarrow{E_{évanescent}} = \exp(-\frac{z}{d_p})$$

Avec d_p égale :

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi\sqrt{sin^2\theta_1\left(\frac{N_1}{N_2}\right)^2 - 1}}$$

Le champ évanescent sonde le milieu de l'échantillon sur une certaine profondeur, correspondant à une fraction de longueur d'onde incidente. En règle générale, la profondeur d'analyse en ATR est de l'ordre de quelques micromètres. Au cours de l'analyse, si à une fréquence donnée il existe des modes de vibration actifs dans l'échantillon alors il y aura excitation de ces modes par le champ évanescent. L'énergie absorbée par l'excitation de ces modes réduit l'intensité de l'onde réfléchie totalement, d'où le terme réflexion totale atténuée (ATR). Les modes de vibration absorbent donc une partie de l'intensité du signal et cela est retranscrit par des bandes d'absorption sur des spectres infrarouges équivalents à des spectres de transmission. Cette méthode est particulièrement bien adaptée pour l'étude des liquides, puisque le contact avec le prisme ne présente aucun décollement. Un autre avantage de L'ATR : c'est une technique non destructive, qui ne nécessite pas de préparation spécifique des échantillons, c'est-à-dire qu'ils peuvent être analysés directement dans leur état naturel.

- **Dispositif de mesure expérimental en conditions *Operando* :**

Nous avons développé un bâti de mesure ATR à l'ICGM permettant des mesures électrochimiques en simultané en ½ pile ou batterie complète, avec régulation de la température. Le module ATR a été adapté à un spectromètre FTIR Nicolet Magna 550 series II. Les mesures ont été effectuées à température ambiante, la régulation en température se faisant grâce à un flux d'eau au travers d'un socle en laiton. L'ensemble du système optique du spectromètre est purgé avant et pendant toute la durée de l'analyse par de l'air synthétique, assurant un faible taux d'humidité et peu de fluctuations de la ligne de base.

Le montage est constitué d'un cylindre fixé sur un socle métallique dans lequel est serti le prisme ATR (figure 43). Les éléments de la batterie, les électrodes, séparateur, électrolyte sont disposés dans le cylindre selon une disposition classique. Un film de Mylar assure l'isolation des pôles négatif et positif. Un piston, faisant office de collecteur de courant, permet de refermer la cellule. La cellule est branchée sur un potentiostat, un pôle branché au piston, l'autre pôle au cylindre via l'écrou de serrage (isolé du piston par un joint en téflon).

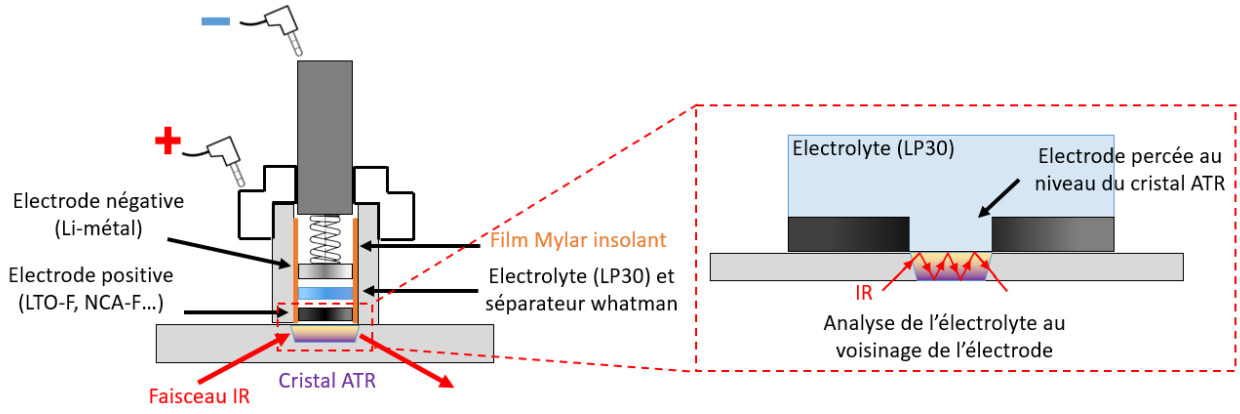


Figure 43 : Schéma du dispositif de mesure ATR Operando.

Pour observer directement l'électrolyte, nous avons découpé un trou au milieu des électrodes de façon à ce que l'électrolyte soit directement en contact avec le prisme ATR (détails à droite de la figure 43, et photos figure 44). Ainsi il est possible d'analyser l'électrolyte au voisinage proche de l'électrode au cours du fonctionnement de la batterie.

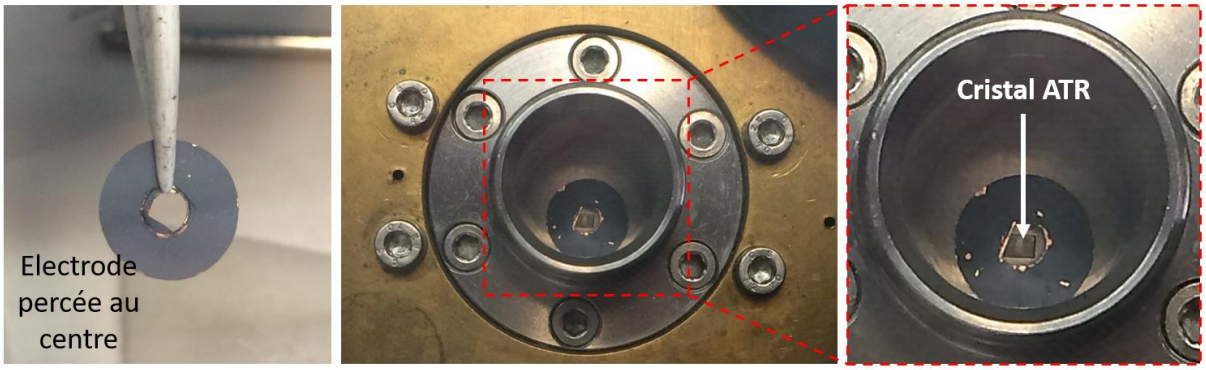


Figure 44 : Photos présentant les électrodes percées et leur positionnement dans la cellule.

L'acquisition des spectres est automatisée et se fait à intervalle régulier, toutes les 5, 10 ou 15 minutes en fonction du régime imposé aux batteries. Un spectre est acquis en 30 secondes, ce qui représente un laps de temps négligeable devant la cinétique des phénomènes étudiés. Le début des analyses infrarouge est synchronisé avec le début de la galvanostatique pour relier plus aisément les observations en infrarouge aux phénomènes électrochimiques. Les courbes galvanostatiques obtenues avec la cellule infrarouge sont très similaires à celles obtenues en piles bouton, la mesure infrarouge dans cette configuration n'altère donc pas l'électrochimie des batteries.

- **Stratégie de traitement des données :**

Pour clarifier l'interprétation et visualiser les évolutions, nous avons choisi de traiter nos données infrarouges en relatif $\frac{\Delta R}{R}$. La comparaison directe de deux spectres peut s'avérer délicate, les bandes peuvent être larges, difficiles à délimiter, et les variations d'intensité peu visibles. L'intérêt de travailler en relatif est de lisser tout ce qui ne varie pas et de ne faire ressortir que les bandes dont l'intensité varie. Il est donc plus aisé de se concentrer sur les bandes essentielles à l'étude.

De façon générale, les bandes infrarouges sont représentées de la façon suivante au cours des charges et décharges :

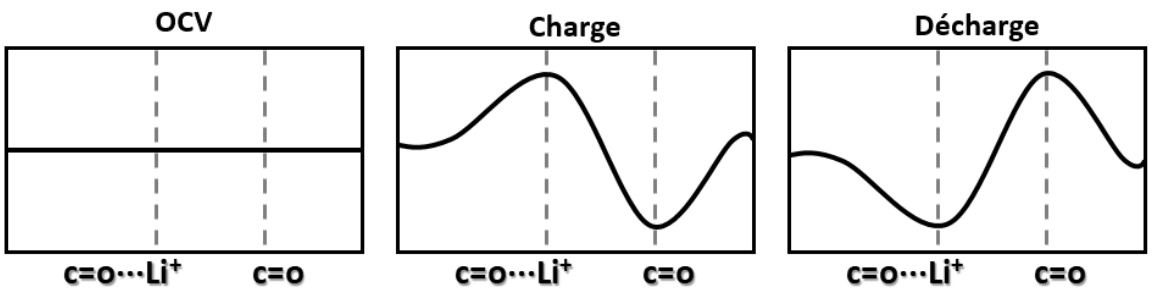


Figure 45 : Schéma des spectres attendus en ΔR/R au cours de l'OCV, de la charge et de la décharge.

Au cours de l'OCV, plusieurs spectres sont enregistrés. Un spectre est choisi comme référence et sert au calcul du $\frac{\Delta R}{R}$ pour l'ensemble des autres spectres. Sauf cas particulier, il est attendu que les spectres de l'OCV en $\frac{\Delta R}{R}$ ne montrent presque pas de variations. Au cours de la charge, les bandes attribuées à la solvatation des cations Li^+ gagnent en intensité tandis que les bandes issues des espèces du solvant perdent en intensité. En effet, dans notre montage, l'analyse se fait du côté de l'électrode positive d'où les ions lithium sont extraits pendant la charge. Au contraire de la décharge, où dans le voisinage de l'électrode positive, les ions lithium s'insèrent dans le matériau actif. Les signes des bandes sont alors inversés par rapport à la charge.

II.5.2. Chromatographie en phase Gaz – Spectroscopie de Masse (GC-MS) :

La chromatographie en phase Gaz couplée à la spectroscopie de Masse (GC-MS) a été employée dans le but d'analyser la composition et les produits de dégradations des électrolytes avant et après fonctionnement des batteries. Nous avons également procédé à l'analyse des gaz contenus dans les batteries utilisant des électrodes de LTO, l'objectif étant d'étudier l'impact de la fluoration sur le dégazage.

- **Principe et fonctionnement :**

Le principe de la technique repose sur le couplage de deux étages : la chromatographie en phase gazeuse pour la séparation des espèces et de la spectrométrie de masse pour la détection et l'identification de ces espèces par leur rapport m/z.

La séparation des espèces d'un échantillon se fait par injection dans une colonne capillaire. Les différences d'affinité des composés avec la phase stationnaire (l'intérieur de la colonne) et la phase mobile (l'éluant) entrainent la séparation des composés le long de la colonne. Les molécules prennent alors plus ou moins de temps à éluer de la colonne (appelé temps de rétention). Il est donc ensuite relativement aisé d'analyser les molécules séparément en sortie

de colonne à l'aide d'un étage de spectroscopie de masse. Les molécules sont ionisées, séparées selon leurs masses, et enfin récoltées sur un multiplicateur d'électrons. Ainsi pour chaque molécule qui sort de la colonne, un spectre de masse lui est attribué et il est alors possible de l'identifier.

- **Dispositif expérimental :**

Les gaz et les électrolytes ont été collectés à partir de batteries cyclées en swagelock 3 électrodes. Seulement dans notre cas, la troisième électrode est remplacée par un embout métallique que nous avons dessiné pour permettre la récupération des gaz (figure 46). L'embout est percé de deux trous de diamètre 1/8ème, permettant soit une connexion avec un capillaire métallique soit le passage d'une aiguille. Le dispositif est maintenu étanche à l'aide d'un film Kapton pendant la durée d'utilisation de la batterie. Lorsque la batterie est stoppée au niveau de charge souhaité, les gaz sont prélevés avec une seringue et stockés dans un sac étanche muni d'un septum. Il est possible d'extraire environ 2 mL à 3 mL de gaz de la cellule swagelock sans aspirer l'électrolyte, la quantité minimale pour l'analyse d'un gaz étant d'1 mL. La batterie est ensuite ouverte et le séparateur whatman est récupéré pour être plongé dans 1 mL d'acétonitrile pur. La quasi-totalité de l'électrolyte est contenue dans le whatman, il est alors possible d'injecter la solution obtenue en GCMS pour étudier l'électrolyte. Il est intéressant de noter que les produits de dégazage se retrouvent dissous dans l'électrolyte, l'analyse du dégazage est donc également possible avec les échantillons liquides.

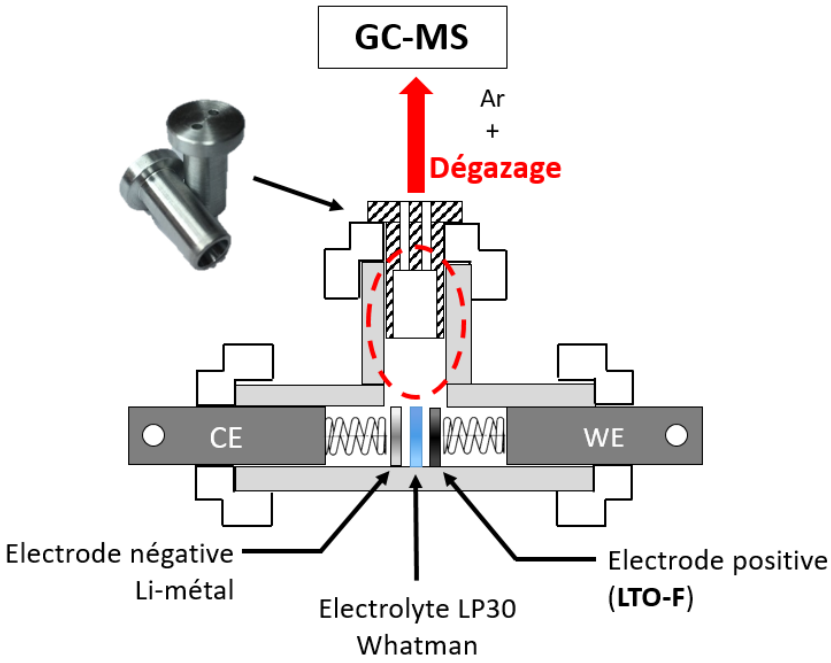


Figure 46 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les analyses GC-MS.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil Shimadzu GCMS QP-2010 Plus équipé d'une colonne Supel-Q-Plot. Nous avons choisi cette colonne en sachant qu'elle est particulièrement efficace pour séparer les espèces carbonées que nous attendons observer. L'étage de chromatographie est porté à 250°C selon une rampe de 10°C/min pour une durée de mesure de 31 minutes. Les électrolytes sont injectés avec un split ratio de 60, c'est-à-dire q'1/60 du prélèvement est injecté dans la colonne. L'étage de spectroscopie de masse est coupé de 10 à 13,5 minutes pendant l'élution très intense (solvant) de l'acétonitrile.

Références du chapitre II

(1) Khoa Le, T.; Flahaut, D.; Foix, D.; Blanc, S.; Hung Nguyen, H. K.; Xuan Huynh, T. K.; Martinez, H. Study of Surface Fluorination of Photocatalytic TiO2 by Thermal Shock Method. *J. Solid State Chem.* **2012**, *187*, 300–308. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.01.034.

(2) Zhao, J.; Liao, L.; Shi, F.; Lei, T.; Chen, G.; Pei, A.; Sun, J.; Yan, K.; Zhou, G.; Xie, J.; et al. Surface Fluorination of Reactive Battery Anode Materials for Enhanced Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (33), 11550–11558. https://doi.org/10.1021/jacs.7b05251.

(3) Nakajima, T.; Koh, M.; Singh, R. N.; Shimada, M. Electrochemical Behavior of Surface-Fluorinated Graphite. *Electrochimica Acta* **1999**, *44* (17), 2879–2888. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00048-1.

(4) Zhang, Y.; Luo, Y.; Chen, Y.; Lu, T.; Yan, L.; Cui, X.; Xie, J. Enhanced Rate Capability and Low-Temperature Performance of Li4Ti5O12 Anode Material by Facile Surface Fluorination. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (20), 17145–17154. https://doi.org/10.1021/acsami.7b03489.

(5) Nakajima, T.; Gupta, V.; Ohzawa, Y.; Koh, M.; Singh, R. N.; Tressaud, A.; Durand, E. Electrochemical Behavior of Plasma-Fluorinated Graphite for Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2002**, *104* (1), 108–114. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00895-3.

(6) Nakajima, T.; Gupta, V.; Ohzawa, Y.; Iwata, H.; Tressaud, A.; Durand, E. Electrochemical Properties and Structures of Surface-Fluorinated Graphite for the Lithium Ion Secondary Battery. *J. Fluor. Chem.* **2002**, *114* (2), 209–214. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00028-3.

(7) Johnson, G. K.; Malm, J. G.; Hubbard, W. N. The Enthalpies of Formation of XeF6(c), XeF4(c), XeF2(c), and PF3(g). *J. Chem. Thermodyn.* **1972**, *4* (6), 879–891. https://doi.org/10.1016/0021-9614(72)90010-9.

(8) Melita Tramsek; Žemva, B. Synthesis, Properties and Chemistry of Xenon(II) Fluoride. *Acta Chim Slov* **2006**, *53*, 105–116.

(9) Chilingarov, N. S.; Rau, J. V.; Sidorov, L. N.; Bencze, L.; Popovic, A.; Sukhoverkhov, V. F. Atomic Fluorine in Thermal Reactions Involving Solid TbF4. *J. Fluor. Chem.* **2000**, *104* (2), 291–295. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00259-1.

(10) Liu, W.; Huang, X.; Guobao, L.; Wang, Z.; Huang, H.; Zhonghua, L.; Xue, R.; Chen, L. Electrochemical and X-Ray Photospectroscopy Studies of Polytetrafluoroethylene and Polyvinylidene Fluoride in Li/C Batteries. *J. Power Sources* **1997**, *68* (2), 344–347. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02637-2.

(11) IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature, Definitive Rules 1997. *Blackwell Sci. Oxf.* **1998**.

(12) Lindberg, B. J.; Hamrin, K.; Johansson, G.; Gelius, U.; Fahlman, A.; Nordling, C.; Siegbahn, K. Molecular Spectroscopy by Means of ESCA. *Phys. Scr.* **1970**, *1*, 286–298.

(13) Shirley, D. A. Esca. In *Advances in Chemical Physics*; John Wiley & Sons, Ltd, 2007; pp 85–159. https://doi.org/10.1002/9780470143735.ch3.

(14) Evans, S. Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Application, Vol. 3, C. R. Brundle and A. D. Baker (Editor) Academic Press, London, 1979. 361 Pp. £21.50. *Surf. Interface Anal.* **1979**, *1* (3), 104–v. https://doi.org/10.1002/sia.740010309.

(15) Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilenberg, G. E. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Perkin-Elmer Corp.*

(16) Siegbahn, K.; Nordling, C. N.; Hamrin, K.; Hedman, J.; Johansson, G.; Bergmark, T.; Karlson, S. E.; Lindgren, I.; Lindberg, B. ESCA, Atomic, Molecular, and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. *Almqvist Wiksells* **1967**.

(17) Shard, A. G.; Counsell, J. D. P.; Cant, D. J. H.; Smith, E. F.; Navabpour, P.; Zhang, X.; Blomfield, C. J. Intensity Calibration and Sensitivity Factors for XPS Instruments with Monochromatic Ag Lα and Al Kα Sources. *Surf. Interface Anal.* **2019**, *51* (7), 763–773. https://doi.org/10.1002/sia.6647.
(18) Scofield, J. H. Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 EV. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, *8* (2), 129–137. https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1.
(19) Briggs, David.; Grant, J. T. Surface Analysis. *Surf. Spectra IM Publ.* **2003**.
(20) Gressus, C. Spectroscopie Des Électrons Auger. *Tech. Ing.* **1990**, No. P2620V2, 1–16.
(21) El Gomati, M. M.; Prutton, M.; Lamb, B.; Tuppen, C. G. Edge Effects and Image Contrast in Scanning Auger Microscopy: A Theory/Experiment Comparison. *Surf. Interface Anal.* **1988**, *11* (5), 251–265. https://doi.org/10.1002/sia.740110506.
(22) Seah, M. P. Quantitative AES and XPS: Convergence between Theory and Experimental Databases. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, *100* (1), 55–73. https://doi.org/10.1016/S0368-2048(99)00040-7.
(23) Tsutsumi, K.; Ikeo, N.; Nagasawa, Y. Peak Deconvolution Analysis in Auger Electron Spectroscopy. *JEOL News* **2002**, *37E* (1), 66.
(24) Kosiba, R.; Liday, J.; Ecke, G.; Ambacher, O.; Breza, J.; Vogrinčič, P. Quantitative Auger Electron Spectroscopy of SiC. *Vacuum* **2006**, *80* (9), 990–995. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.01.003.
(25) Surface Chemical Analysis - Auger Electron Spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy - Guide to the Use of Experimentally Determined Relative Sensivity Factors for the Quantitative of Homogeneous Materials. *Int. Organ. Stand.* **2015**, No. 18118:2015.
(26) Castaing, R. Application Des Sondes Electroniques à Une Méthode d'Analyse Ponctuelle Chimique et Cristallographique. *Thèse* **1951**, *Université de Paris*.
(27) Madey, T.; Jr., Y. Electron-Stimulated Desorption as a Tool for Studies of Chemisorption: A Review. *J. Vac. Sci. Technol.* **1971**, *8*, 525.
(28) Sharma, J. K. N.; Chakraborty, B. R.; Shivaprasad, S. M. Electron-stimulated Desorption of Fluorine from Barium Fluoride Films Deposited on Silicon Substrates. *J. Appl. Phys.* **1990**, *68* (5), 2489–2492. https://doi.org/10.1063/1.346511.
(29) He, Y.-B.; Li, B.; Liu, M.; Zhang, C.; Lv, W.; Yang, C.; Li, J.; Du, H.; Zhang, B.; Yang, Q.-H.; et al. Gassing in Li(4)Ti(5)O(12)-Based Batteries and Its Remedy. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 913. https://doi.org/10.1038/srep00913.

Chapitre III : Composés de référence pour l'étude des effets de la fluoration par spectroscopies

Table des matières

III.1 Références TiO_2 148

III.1.1 Références TiO_2 pour la spectroscopie de photoémission X (XPS) 148

III.1.2 Références TiO_2 pour la spectroscopie d'électron Auger 153

III.2 Références $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) 154

III.2.1 Références LTO pour la spectroscopie de photoémission X (XPS) 154

III.2.2 Références LTO pour la spectroscopie d'électron Auger 162

III.3 Références $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA) 164

III.4 Références pour la spectroscopie ATR-FTIR 168

Références du chapitre III 171

Ce chapitre décrit les matériaux de référence non fluorés au travers des techniques de spectroscopie de photoémission X (XPS), d'électron Auger (AES) et de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (ATR-FTIR). Pour une bonne compréhension des effets de la fluoration, il est essentiel de caractériser rigoureusement les matériaux avant la fluoration pour obtenir un point de comparaison fiable précis. Les spectres des électrodes non cyclées de référence serviront à l'interprétation des spectres des électrodes cyclées. Les déconvolutions des spectres de référence (énergie de liaison, largeur à mi-hauteur, rapport d'intensités, etc.) sont conservées pour interpréter les spectres des électrodes cyclées. Une attention particulièrement a été portée au stockage des échantillons, à leur préservation ainsi qu'à la répétabilité des mesures. Plusieurs analyses ont été effectuées sur plusieurs échantillons d'un même type afin de s'assurer de la représentabilité des résultats obtenus.

III.1 Références TiO_2

L'étude du matériau TiO_2 a été réalisée avec des électrodes auto-supportées dont la formulation est donnée ci-dessous :

- 80 % massique de TiO_2 anatase,
- 14 % massique de noir de carbone,
- 6 % massique de liant polymère polytétrafluoroéthylène (PTFE).

La surface des électrodes a été analysée par XPS et AES, chacun des composants de l'électrode contribuant au signal.

III.1.1 Références TiO_2 pour la spectroscopie de photoémission X (XPS)

Liant PTFE :

Dans le cas des électrodes TiO_2, nous avons opté pour un liant polymère polytétrafluoroéthylène (PTFE) permettant la formulation d'électrodes dites autosupportées. Le polymère est constitué de monomères $-(CF_2\text{-}CF_2)\text{-}_n$ se présentant sous forme d'une poudre blanche légèrement adhérente et malléable. Seuls les éléments C et F sont détectés en surface de la poudre PTFE par XPS (Figure 1).

Le spectre C1s du PTFE se caractérise par un pic intense à 292,2 eV attribué à des environnements CF_2. Un pic de très faible intensité est aussi détecté à environ 285,0 eV, provenant de trace de carbones aliphatiques. Le spectre F1s présente une seule composante à

689,5 eV également attribuée à des environnements CF_2. La quantification du carbone et du fluor (table 1) est en bon accord avec la stœchiométrie attendue (rapport % atomique F/C = 1,85, proche de la stoechiométrie attendue F/C = 2.

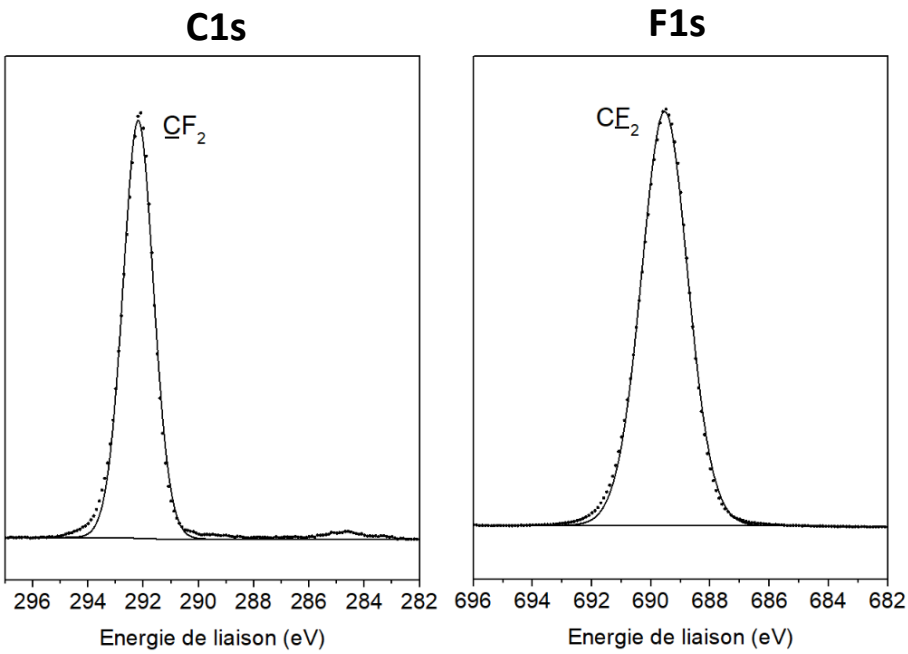


Figure 1: Spectres XPS C1s et F1s du liant polymère PTFE.

Table 1: Quantifications des éléments à la surface du PTFE, FWHM = largeur à mi-hauteur.

Orbitale	E_L (eV)	FWHM (eV)	% At.
C1s	284,8	2,40	1,0
	292,2	1,29	34,8
			35,8
F1s	689,5	1,84	64,2
			64,2

Noir de carbone :

Les noirs de carbone, ou « carbon black », employés sont les Super P et Super C65 vendus par le fournisseur Imerys. Le fabricant annonce une surface spécifique de 62 $m^2.g^{-1}$ et un taux d'impuretés métalliques issues du processus de synthèse inférieur à 20 ppm.

Le pic de cœur C 1s (figure 2) présente un pic intense et étroit à 283,8 eV (largeur à mi-hauteur 0,6 eV) typique du noir de carbone. Une seconde composante plus faible située à 285,0 eV est attribuée aux carbones aliphatiques. Seulement quelques traces d'environnements oxygénés O-C=O sont détectés, en accord avec le signal O1s de l'oxygène. Les spectres de survol montrent que la surface du carbone ne présente pas d'impureté, à l'exception d'1 à 3 % atomique d'oxygène.

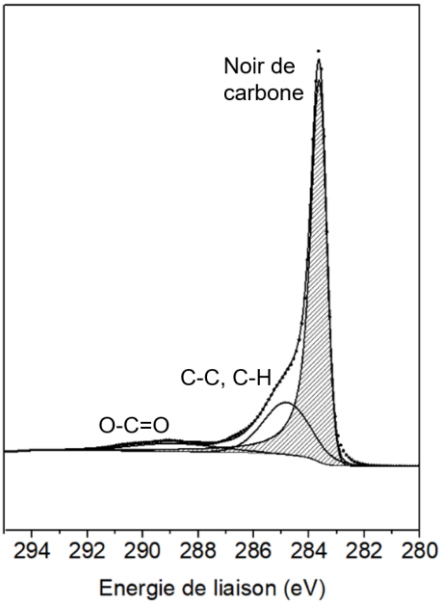


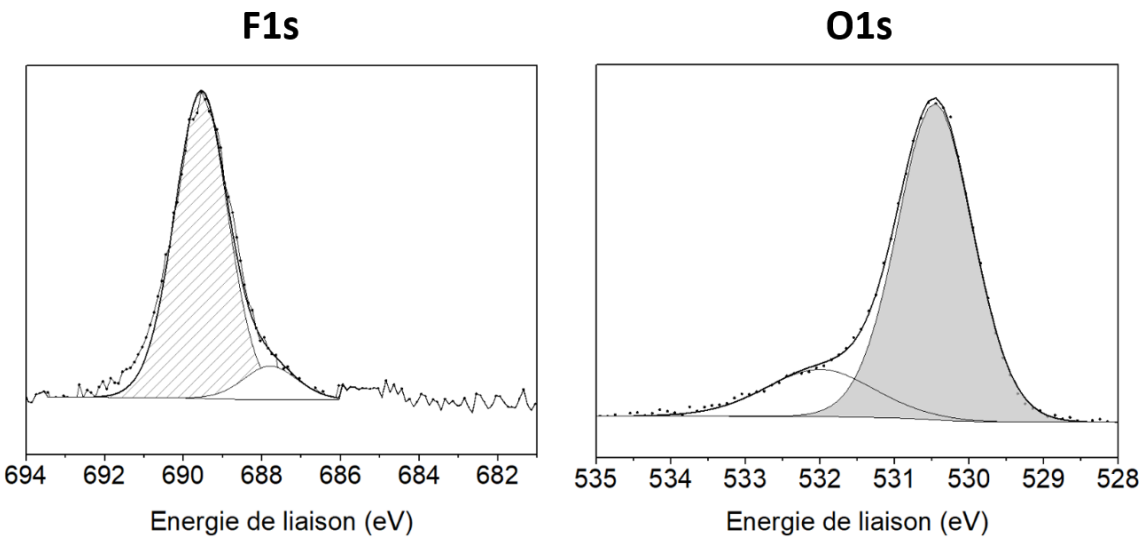
Figure 2 : Spectre XPS C1s du noir de carbone Super P C65.

Electrodes TiO_2 « initiales» :

Les électrodes dites « initiales », c'est-à-dire les électrodes obtenues immédiatement après formulation et avant toute caractérisation électrochimique et contact avec l'électrolyte ont été analysées par XPS. La déconvolution des spectres C 1s et F 1s s'est faite sur la base des énergies de liaison et des largeurs à mi-hauteur des références de noir de carbone et de PTFE.

Le spectre Ti 2p se distingue par la présence de quatre pics. Du fait du couplage spin-orbite, deux composantes apparaissent à 459,3 eV pour Ti $2p_{3/2}$ et 465,0 eV pour Ti $2p_{1/2}$ avec un ratio d'aire de 2 pour 1. Deux pics satellites supplémentaires sont détectés à +13 eV de l'énergie de liaison de leur pic principal respectif. Ces pics satellites proviennent de phénomènes de transfert de charge ou satellite « shake-up »,[1] habituellement observés pour les pics de cœur de titane ayant une charge formelle de +IV. L'énergie de liaison de la composante Ti $2p_{3/2}$ est typique d'un ion Ti^{4+} dans un environnement oxygéné comme le dioxyde de titane.[2]

Le spectre O 1s est constitué d'une composante principale à 530,5 eV, typique des oxygènes associés à la structure cristalline TiO_2[3]. La quantification de cette composante (23,6 % at.) est en relativement bon accord avec la quantification du titane (13,4 % at.). Le ratio entre la composante O^{2-} (TiO_2) et le titane est égal à 1,8. La surface est donc légèrement lacunaire en oxygène, d'après notre décomposition. En effet, certains des atomes d'oxygènes en surface du TiO_2 sont particulièrement réactifs et sont fonctionnalisés par des groupements carbonés. Ces oxygènes sont alors comptabilisés comme étant liés à des carbones et non comme appartenant au TiO_2. Une deuxième composante, plus large, est détectée à haute énergie de liaison (532,0 eV) correspondant à des environnements C=O[4], en bon accord avec la quantification du carbone (table 2). Le spectre du carbone 1s présente un pic étroit et intense localisé à 284,2 eV correspondant au noir de carbone utilisé dans la formulation de l'électrode. Plusieurs autres environnements sont détectés : une composante à 285,0 eV associée aux environnements C-C, C-H, une composante à 286,5 eV attribuée aux environnements C-O, à 288,6 eV attribuée aux environnements C=O et CO_2, 290,2 eV provenant d'environnement CO_3 et enfin une cinquième composante localisée à 290,9eV et provenant d'environnements CF_2-CF_2 du liant polymère PTFE. Le pic de cœur F1s présente deux composantes, la plus intense située à 689,5 eV est attribuée aux environnements CF_2-CF_2 du PTFE utilisé dans l'électrode. La seconde composante moins intense est attribuée à des espèces CF_x liées à des singularités dans le polymère.



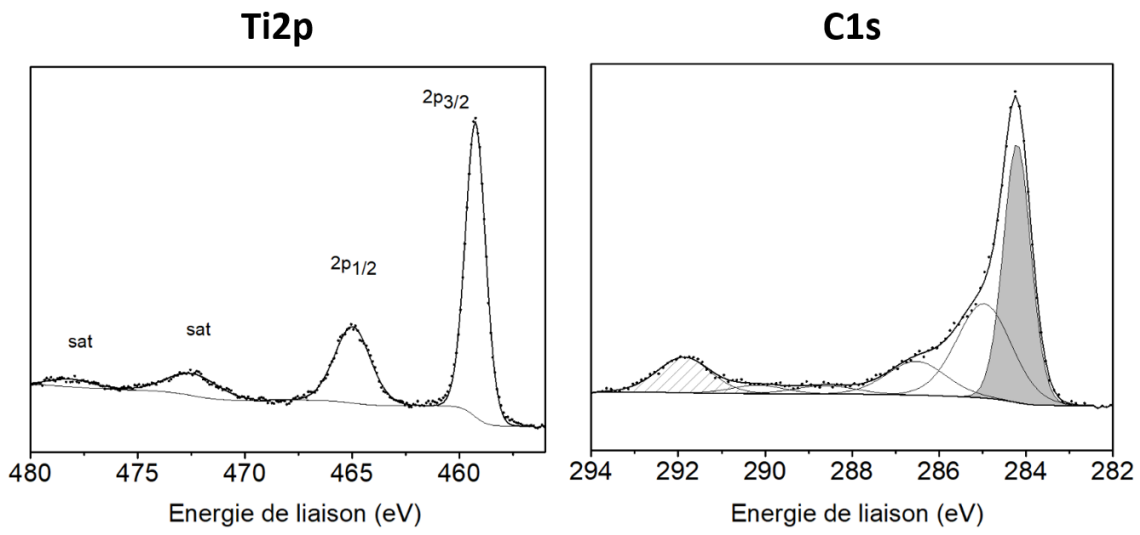


Figure 3: Spectres haute résolution F1s, O1s, Ti2p et C1s de l'électrode de référence TiO_2/noir de carbone/PTFE 80 :14 :6 en % massique.

Table 2 : tableau de quantification XPS des espèces en surface de l'électrode de référence TiO_2.

	NoF			Attribution
Orbitale	E_L (eV)	FWHM (eV)	% at.	
C 1s	284,2	0,74	20,3	Noir de carbone
	285,0	1,48	14,7	C-C, C-H
	286,5	1,60	5,7	C-O
	288,6	1,60	1,4	CO_2
	290,2	1,40	1,3	CO_3
	291,9	1,44	5,3	CF_2-CF_2
			48,7	
Ti 2p	459,8	1,10	7,84	Ti^{4+} $2p_{3/2}$
	465,5	1,96	3,6	$2p_{1/2}$
	473,0	2,80	1,48	sat
	478,6	2,41	0,44	sat
			13,4	
O 1s	531,0	1,19	23,6	O^{2-} (TiO_2)
	532,5	1,70	5,0	Espèces adsorbées
			28,6	
F 1s				Ti-F
	687,8	1,60	0,8	CF_x
	689,5	1,60	8,5	CF_2-CF_2
			9,3	

III.1.2 Références TiO_2 pour la spectroscopie d'électron Auger

Les électrodes TiO_2 non fluorées ont également été analysées par spectroscopie d'électron Auger ainsi que par microscopie Auger (SAM). Avant de réaliser les cartographies chimiques des éléments en surface, des zones d'intérêts sont sélectionnées pour acquérir les spectres Auger de départ. La figure 4 présente une zone plane donnant un signal exploitable en spectroscopie des éléments en surface. Un pic asymétrique et large est détecté à une énergie cinétique de 263 eV correspondant à la transition KLL du carbone. Deux autres pics sont visibles à 376 et 410 eV, originaires de la transition MVV du titane. La transition KLL de l'oxygène est identifiable par un pic principal à 506 eV, et celle du fluor est détectée par un pic principal à 651 eV de plus faible intensité.

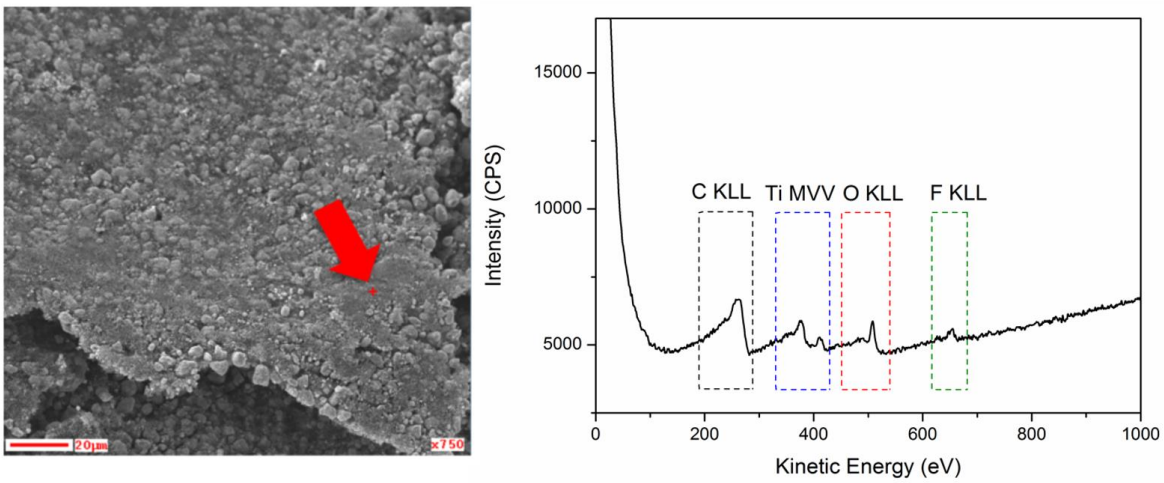


Figure 4: À gauche : image MEB de la surface d'une électrode TiO_2 initiale ; à droite spectre Auger enregistré dans la zone de la croix rouge, les transitions du carbone, du titane, de l'oxygène et du fluor sont détectées.

À partir de ces spectres, il est possible de paramétrer des fenêtres d'acquisition aux énergies cinétiques correspondant à la surface de l'échantillon. Les transitions détectées à la surface des électrodes TiO_2 initiales ont servi à l'acquisition des cartographies du carbone, du titane, de l'oxygène et du fluor (figure 5). Les cartographies relatives aux éléments titane et oxygène se superposent correctement aux intensités et confirment la localisation des particules de TiO_2 observées sur les images MEB et également confirmée par un spectre AES en ces points de superposition. La cartographie du carbone est antagoniste de celles du titane et de l'oxygène, le noir de carbone entoure les particules de TiO_2 assurant la conduction électronique. La cartographie chimique du fluor est le marqueur du PTFE de l'électrode. Il est détecté dans des régions similaires à celles du noir de carbone.

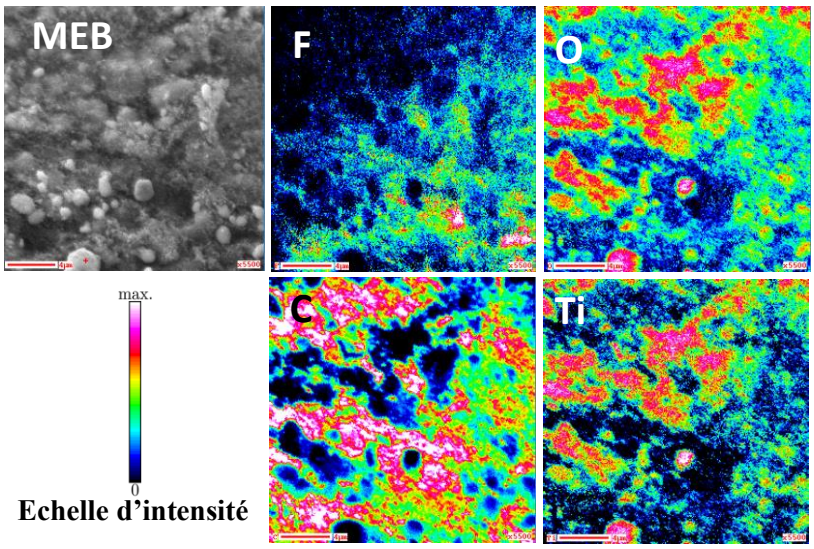


Figure 5 : Image MEB de référence et cartographies chimiques de la transition KLL du fluor, de la transition KLL de l'oxygène, de la transition KLL carbone et MVV du titane à la surface d'une électrode TiO_2 initiale, échelles 4 µm.

III.2 Références $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)

III.2.1 Références LTO pour la spectroscopie de photoémission X (XPS)

Poudre LTO non fluorée :

La poudre commerciale fournie par Sigma Aldrich a été caractérisée par XPS avant toute modification en surface. Tous les spectres ont été calibrés à partir du carbone de contamination détecté à 285,0 eV. La figure 6 présente les spectres Ti 2p, O 1s, Li 1s, F 1s et C 1s acquis, la table 3 donne les quantifications des éléments en surface.

Le spectre Ti 2p du LTO de référence est typique d'un Ti^{4+} dans un environnement octaédrique d'oxygène, sur la base des observations des références TiO_2 et puisque les pics Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$ sont détectés à 458,5 eV et 464,2 eV respectivement avec un rapport d'aire de 2 pour 1. Deux pics satellites de type « shake up » sont également observés.

Le spectre de l'oxygène 1s présente une composante majoritaire située à 529,9 eV caractéristique des oxygènes de la matrice LTO. Il est à noter que cette énergie de liaison est plus faible que pour le composé TiO_2 du fait de la contribution des environnements plus électropositifs de l'oxygène lié au lithium. Deux autres composantes sont détectées à 532,0 eV et 533,6 eV correspondant à des environnements O=C et O-C respectivement.

Le spectre du lithium 1s n'est composé que d'un seul environnement, relativement large, à 54,4 eV caractéristique du lithium de LTO. Le lithium de la structure cristalline de LTO occupe deux sites cristallographiques, 16d octaédriques et 8a tétraédriques, où il est entouré de 6 et 4 atomes d'oxygène, respectivement. Un troisième site octaédrique peut également être peuplé. Néanmoins, l'XPS ne détecte qu'une seule contribution pour le lithium. Un second pic apparait dans cette fenêtre spectrale, il s'agit du Ti 3s situé à 62 eV.

La quantification des composantes de l'oxygène, du lithium et du titane relatives au LTO donne des ratios % at. O^{2-}/Ti = 1,8 et % at. Ti/Li = 0,99. En comparant avec les valeurs théoriques attendues : O^{2-}/Ti = 2,40 et Ti/Li = 1,25 il apparait que la surface du LTO ne présente pas exactement la stœchiométrie du bulk ; il semble que davantage d'atomes de lithium et légèrement moins d'atomes d'oxygène soient détectés en surface. Comme dans le cas de la surface de TiO_2, il est possible qu'une certaine proportion de l'oxygène de surface n'ait pas été attribuée au LTO, mais à des environnements carbonés apparaissant à de plus hautes énergies de liaisons. L'occupation d'un troisième site cristallographique, 16c octaédrique, par des atomes de lithium initialement localisés dans les sites tétraédriques 8a, pourrait être à l'origine de ces différences de stœchiométrie en surface. Une autre hypothèse, soulevée par Kim et al.[5] pour les structure spinelles, pourrait être l'inversion « titane-lithium » en surface des cristallites afin de minimiser l'énergie de surface. En effet, il semblerait qu'un titane en coordinance 5 se substitue à un lithium en coordinence 6 à proximité. Plus de lithium serait donc détecté en surface.

À titre de vérification, nous avons procédé à des mesures dans la fenêtre d'énergie du fluor. Aucun pic n'est détecté, la surface des échantillons de référence LTO n'est donc pas polluée par la présence de fluor. Le spectre du carbone 1s présente principalement du carbone de contamination à 285,0 eV et plusieurs composantes de plus faibles intensités à 286,3 eV, 288,5 eV et 289,4 eV correspondant respectivement aux environnements C-O, O-C=O et CO_3.

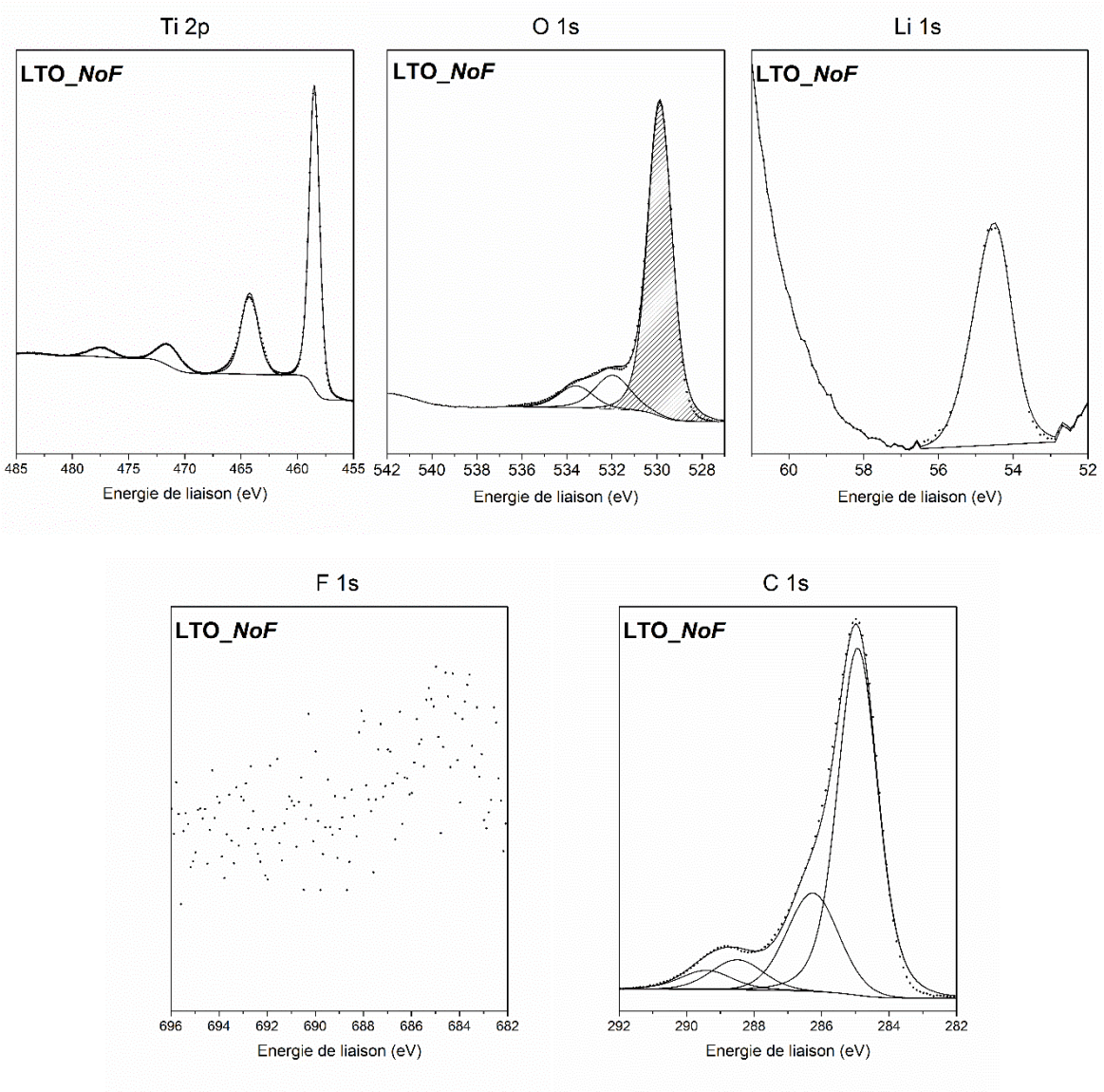


Figure 6 : Spectres haute résolution Ti 2p, O 1s, Li 1s, F 1s et C 1s de la poudre LTO non fluorée.

Table 3 : tableau de quantification de la poudre LTO non fluorée.

LTO_*NoF*

Orbitale	EL (eV)	FWHM (eV)	at.%	Attribution
C 1s	285,0	1,40	26,5	C-C, C-H
	286,3	1,80	9,1	C-O
	288,5	1,80	2,8	O-C=O
	289,4	1,80	1,8	CO_3
			40,2	
Ti 2p	458,5	1,12	8,4	Ti^{4+} $2p_{3/2}$
	464,2	1,80	3,7	$2p_{1/2}$
	471,4	2,27	1,23	sat
	477,4	2,22	0,6	sat
			13,9	
O 1s	529,9	1,27	25,3	O^{2-} (LTO)
	532,0	1,85	4,0	O=C
	533,6	1,80	2,5	O-C
			31,8	
Li 1s	54,4	1,04	14,1	Li^{+} (LTO)
			14,1	

Liant PVDF :

Pour assurer la tenue mécanique des électrodes LTO nous avons utilisé le poly(fluorure de vinyldène) PVDF de formule $-(CH_2-CF_2)-_n$ qui se présente sous forme d'une poudre blanche. Les spectres C1s et F1s enregistrés par XPS sont présentés figure 9. Le signal C1s du PVDF est composé de deux composantes distinctes pour les environnements CH_2 à 286,0 eV et CF_2 à 290,4 eV. Il est à noter que le PVDF que nous utilisons ne présente pas d'environnement CF_3 terminaux comme il est parfois observé, indiquant un fort degré de polymérisation. Le ratio entre les composantes CH_2 et CF_2 est égal à 1,45. Le spectre F1s présente une seule composante située à 687,6 eV. Le rapport des pourcentages atomiques entre la composante CF_2 provenant du spectre F1s et celle provenant du spectre C1s est égal à 1,8 proche de valeur attendue.

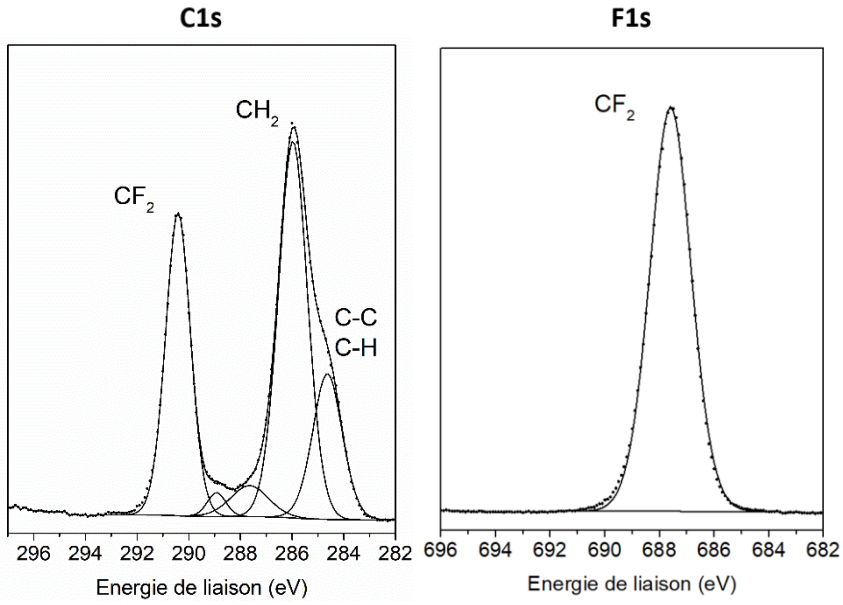


Figure 7 : Spectres haute résolution C1s et F1s du liant PVDF.

Table 4: Tableau de quantification du liant PVDF

Orbitale	E_L (eV)	FWHM (eV)	% At.	Attribution
C1s	284,6	1,32	11,3	C-C, C-H
	286,0	1,13	29,0	CH_2-CF_2
	287,7	1,34	3,1	
	288,9	0,85	1,2	
	290,4	1,70	20,0	CF_2-CH_2
			64,6	
F1s	687,6	1,76	35,4	CF_2-CH_2
			35,4	

Electrodes LTO « initiales » :

Les électrodes LTO sont mises en forme à partir d'une encre enduite sur un collecteur de courant en cuivre, la formulation employée est la suivante :

- 80 % massique de $Li_4Ti_5O_{12}$,
- 14 % massique de noir de carbone,
- 6 % massique de liant polymère PVdF.

Les électrodes de LTO « initiales » ont été analysées par XPS au moyen de deux sources de rayons X différentes : une source aluminium Kα d'énergie incidente 1486,6 eV et une source argent Lα d'énergie incidente 2984,3 eV. La source Al permet d'analyser les dix premiers nanomètres de la surface de l'échantillon, tandis que la source Argent permet de sonder jusqu'à 18 nm. Pour que la comparaison entre les deux sources soit fiable, les analyses Ag et Al ont été effectuées exactement aux mêmes points à la surface des échantillons. Les analyses Ag ont été effectuées en premier, puisque moins de phénomènes de dégradations ont été observés avec cette source. Les spectres Ag sont d'avantages bruités puisque le signal provient d'une raie Lα moins brillante que la raie Kα. De plus, les raies apparaissent élargies du fait de la largeur spectrale du signal incident et légèrement décalées en énergie de liaison du fait d'une compensation de charge légèrement différente.

Le spectre Ti 2p provenant de la source Al présente des composantes $^3/_2$ et ½ localisées 458,6 eV et 464,3 eV respectivement, tout à fait semblables aux composantes des poudres LTO. L'oxygène 1s présente une composante à 530,0 eV issue du matériau LTO (en bleu) et une composante supplémentaire à 531,7 eV caractéristique d'environnements O=C. Le spectre du lithium 1s présente un pic avec une légère asymétrie aux hautes énergies, localisé à 54,6 eV.

Le spectre du carbone présente à la fois les contributions du noir de carbone à 283,6 eV (en gris) et du PVDF avec deux composantes de mêmes intensités à 285,9 et 290,3 eV pour les environnements CH_2 et CF_2 respectivement. Deux autres composantes sont attribuées au carbone de contamination à 284,8 et aux environnements C=O à 288,9 eV. Enfin, le spectre F1s présente une seule composante à 687,3 eV provenant des environnements CF_2 du PVDF.

Le spectre Ti 2p issu de la source Ag ne présente pas de modifications significatives. Les environnements détectés pour le spectre issu de la source Ag de l'oxygène de diffèrent pas, le décalage vers les hautes énergies de liaison est cependant plus marqué. Le spectre du carbone acquis avec la source Argent est similaire, il présente un décalage vers les hautes énergies de liaison et un élargissement des pics attendu en comparaison du spectre acquis avec la source aluminium.

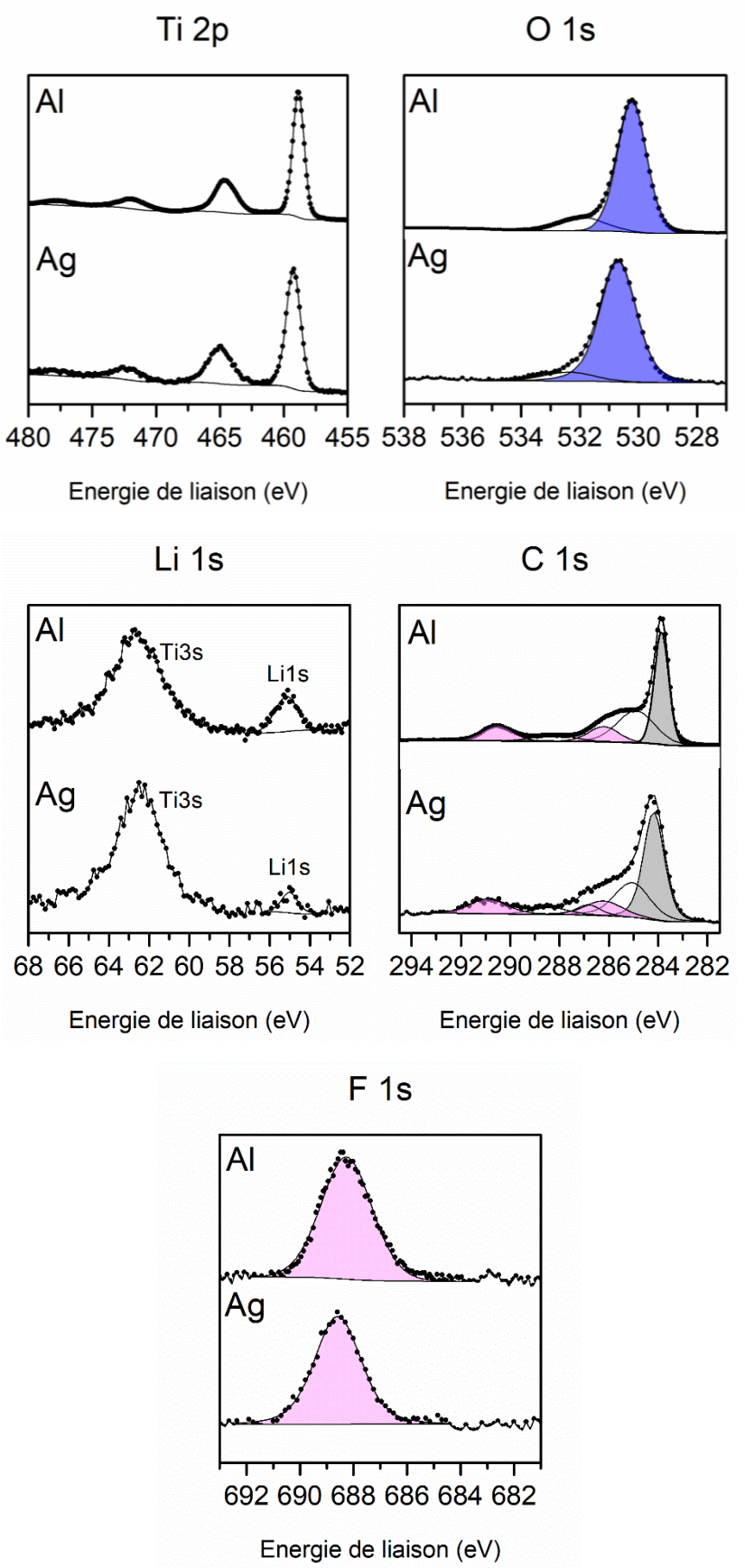


Figure 8 : Spectres haute résolution Ti2p, O1s, Li1s, C1s et F1s des électrodes LTO « initiales » acquis avec une source Aluminium et Argent.

Table 5 : Tableau de quantification des électrodes LTO non fluorées source Al Kα.

Electrode LTO non Fluorée				
Orbitale	**E_L (eV)**	**FWHM (eV)**	**% At.**	**Attribution**
C1s	283,6	0,68	16,8	Noir de carbone
	284,8	1,80	11,7	C-C, C-H
	285,9	1,42	4,8	CH_2
	288,1	1,42	2,1	C=O
	290,3	1,90	4,8	CF_2
			40,2	
Ti2p	458,6	1,05	7,0	Ti^{4+} 3/2
	464,3	2,05	3,5	Ti^{4+} ½
	471,6	2,65	1,3	Sat
	477,3	2,81	0,6	Sat
			12,4	
O1s	530,0	1,80	20,9	O^{2-} (LTO)
	531,7	1,17	3,3	C=O
			24,2	
Li1s	54,6	1,03	12,5	Li^+ (LTO)
	55,6	1,29	1,3	
			13,8	
F1s	687,3	1,93	9,4	F_2-C
			9,4	

Electrodes cyclées et espèces de la SEI :

De même que les électrodes de départ, les électrodes cyclées contenant les espèces de la SEI formées en surface ont été analysées en XPS. Verma *et al.*[6] identifient les espèces LiF, $ROCO_2Li$, Li_2CO_3, Li_2O, LiOH, Li_2C_2, $LiPF_6$ et PEO comme étant les plus probables d'être observées en XPS. Les énergies de liaisons de ces espèces en XPS en fonction des orbitales sont rassemblées dans la table 6.

Table 6 : Données XPS de référence pour l'identification des espèces de la SEI [6–15].

Espèces de la SEI	Energie de liaison (eV)				
	C1s	O1s	F1s	Li1s	P1s
LiF			685,9 – 686,5	56,0 – 56,6	
Li_2O		527,6 – 529,0		53,0 – 54,0	
$LiPF_6$			688,0		138,0
Li_2CO_3	290 – 291,5	531,5 – 534,0		55,3 – 55,5	
$ROCO_2Li$	287,6 – 292	532,2 – 533,0		55,0	
LiOH		531,5 – 532,0		55,3 – 55,5	
PEO	286,5	533,0			
Autres espèces polymériques	284,8 – 286,5				
Li_2C_2	282,4 – 283				
Li				52,3	

III.2.2 Références LTO pour la spectroscopie d'électron Auger

Pour les analyses par spectroscopie d'électron Auger, les électrodes LTO non fluorées ont été caractérisées par MEB, AES et SAM.

Les images MEB de la surface (figure 11 a), montrent un mélange intime entre le noir de carbone, le liant polymère PVDF et les particules de LTO. Les particules primaires de LTO ont une taille apparente de l'ordre de 200 à 500 nm, et s'agglomèrent pour former des agrégats de taille supérieure à 1 µm (figure 11 b).

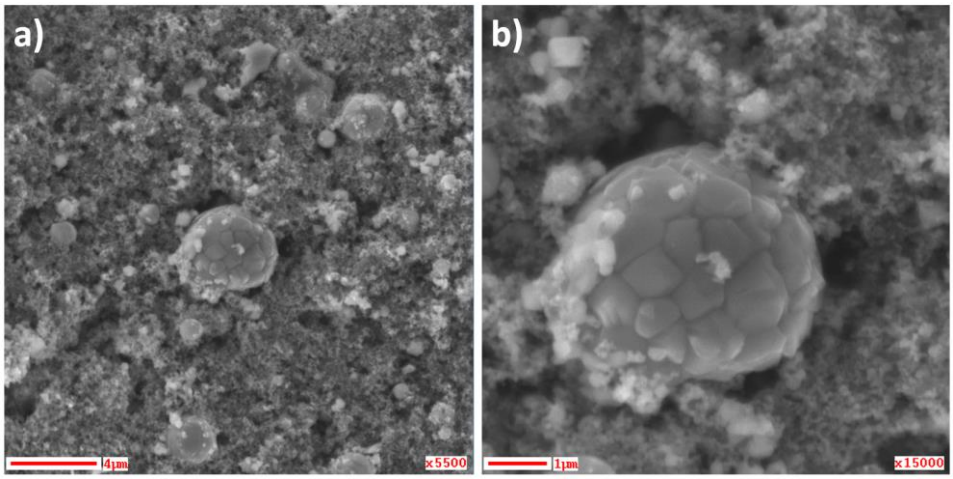


Figure 9 : Images MEB de la surface d'une électrode LTO non fluorée et non cyclée.

Les spectres Auger enregistrés sur les particules de LTO présentent des transitions du titane MVV et de l'oxygène KLL intenses et lorsque les conditions de mesures sont favorables, la transition du lithium KLL est observée. Le fluor n'est pas détecté sur les particules de LTO. Les spectres Auger acquis autour des particules présentent des transitions du carbone KLL intenses, le titane est parfois détecté du fait de la présence de particules de faibles diamètres, difficilement discernables du noir de carbone sur les images Auger. Le fluor n'est pas systématiquement détecté comme sur le spectre 2 figure 12, ce qui semble indiquer que le liant polymère n'est pas présent en tout point de l'électrode.

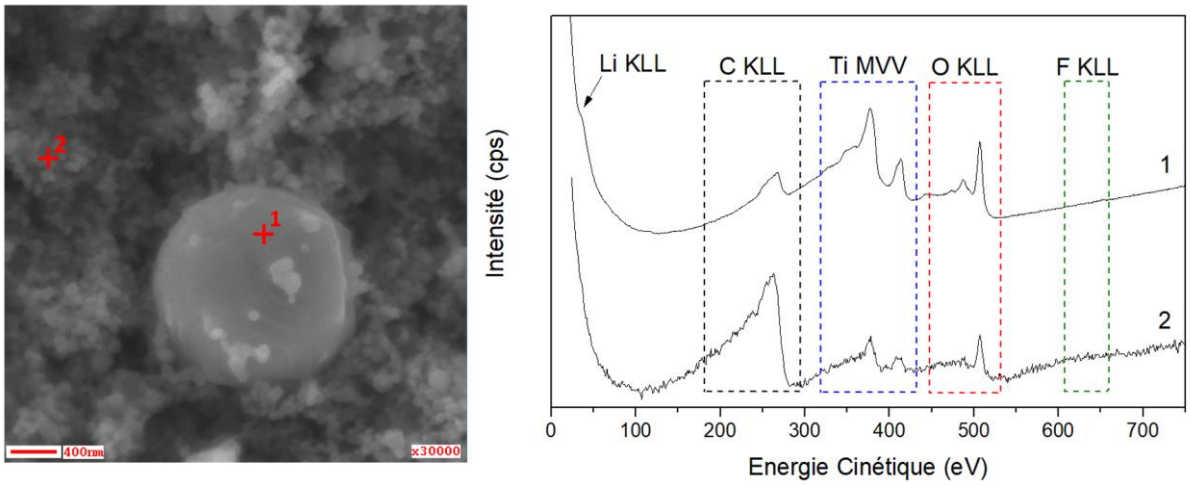


Figure 10 : à gauche : image MEB de la surface d'une électrode LTO, à droite : spectres Auger des points 1 et 2 localisés sur l'image MEB enregistrés sur une particule LTO et dans le noir de carbone environnant.

À partir des spectres Auger acquis et des transitions détectées à la surface des électrodes LTO, des cartographies SAM du fluor, du titane, de l'oxygène et du carbone ont été enregistrées (figure 13). Les cartographies du lithium n'ont pas été enregistrées du fait de la difficulté d'observer cette transition peu intense et fortement impactée par les électrons secondaires. Les cartographies du titane ainsi que de l'oxygène dans une certaine mesure servent de marqueurs du matériau LTO. La cartographie du fluor confirme les observations faites avec les spectres Auger, le fluor n'est pas présent sur les particules LTO de grandes dimensions et n'est pas réparti sur toute la surface de l'électrode. Dans le cas du carbone, l'élément est détecté sur de larges zones relativement homogènes entourant les particules LTO. Enfin le titane et l'oxygène permettent de clairement visualiser les particules LTO des grandes dimensions. Quelques particules, les plus fines, sont également identifiées au sein de la matrice de noir de carbone.

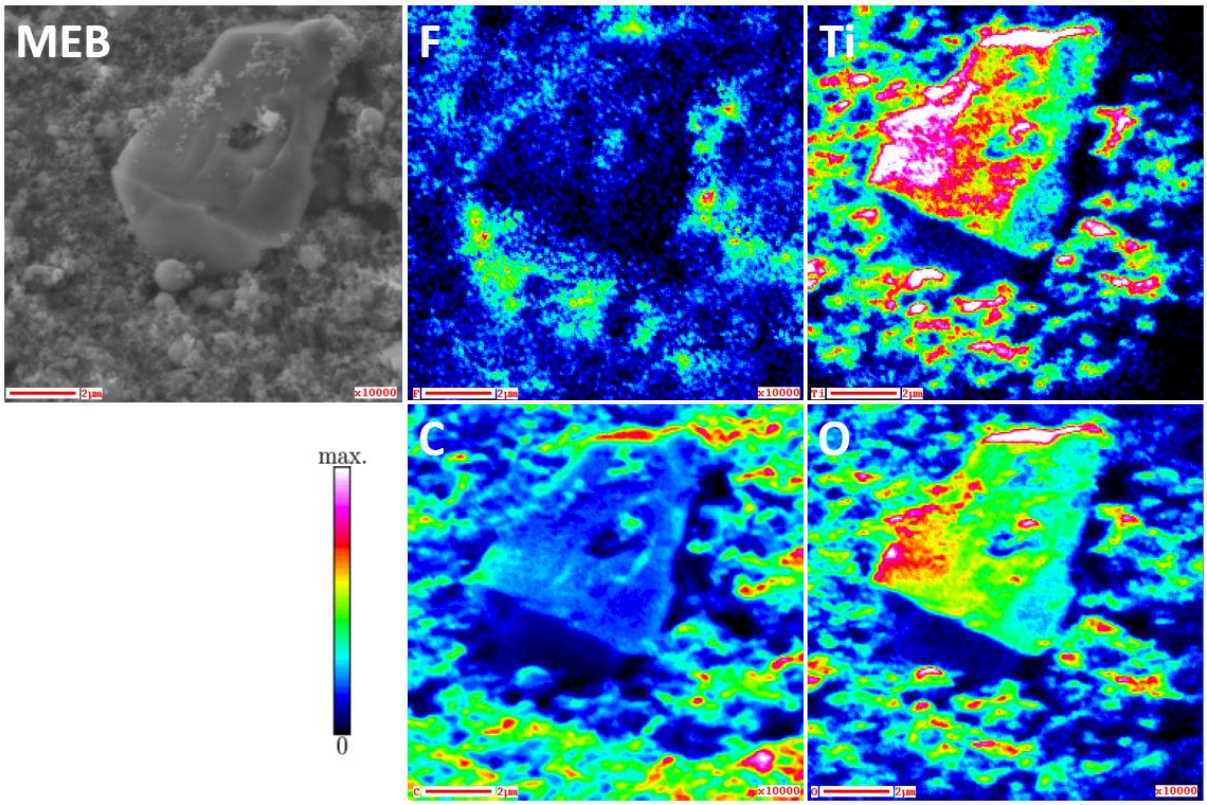


Figure 11 : En haut à gauche : image MEB de départ, à droite : cartographie du fluor KLL, du titane MVV, du carbone KLL et de l'oxygène O KLL (échelle = 2 µm).

III.3 Références $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA)

Les poudres NCA :

Les poudres NCA ont également été analysées par XPS avant de procéder aux synthèses des composés fluorés. La poudre de NCA se distingue de celle du LTO par son aspect sombre et par la présence de grains très fins. Le NCA est composé de trois métaux de transitions, qui dans le cas du nickel et de l'aluminium présentent des interférences. En effet les pics de l'orbitale 3p du nickel recouvrent les orbitales 2p de l'aluminium. Pour faciliter la lecture des tableaux de quantification, nous ne présentons que les composantes les plus intenses aux énergies de liaisons caractéristiques.

Le spectre Ni 2p (figure 14) présente quatre pics intenses à 855,2 eV, 861,6, 872,6 et 879,4 eV. Bien que le calcul des charges formelles dans $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ laisse penser que le nickel est au degré d'oxydation +III, l'enveloppe du signal est plutôt similaire à valence mixte +II/IV. En effet, le nickel +III se caractérise par une forte asymétrie au sommet du pic $3p^3/_2$ du côté des

hautes énergies de liaison.[16] La déconvolution du Ni2p est particulièrement délicate puisqu'elle nécessite l'analyse de nombreux composés de référence. La déconvolution des spectres Ni2p est problématique et la comparaison des enveloppes est une méthode de discrimination possible. Dans le cas de NCA, nous ne sommes cependant pas en mesure d'identifier avec certitude la charge formelle du nickel.

L'interprétation du spectre cobalt 2p est plus aisée : les énergies de liaisons des pics $2p^{3}/_{2}$ et $2p^{1}/_{2}$, détectés à 780,3 eV et à 795,0 eV respectivement, les satellites sont détectés à +10 eV environ, ce qui est caractéristique d'un degré d'oxydation Co^{3+}, conforme avec ce qui est attendu. Un écart entre les pics principaux et satellites de 5 à 6 eV aurait été caractéristique d'un degré d'oxydation +II du cobalt[17].

Le spectre de l'aluminium 2p est en interférence avec celui du nickel 3p, qui le recouvre partiellement. Il est cependant possible de les différencier puisque le signal présente un pic presque résolu à 72,7 eV, typique de l'aluminium Al^{3+} dans un environnement d'oxyde lithié.

Le spectre de l'oxygène 1s présente un pic à 529,2 eV caractéristique de l'oxygène de la structure NCA. Un second pic plus intense est observé à 531,7 eV que nous attribuons à des environnements Li_2CO_3 en bon accord avec les spectres C1s et Li1s. En effet, le lithium présente clairement un deuxième environnement en plus de celui du matériau NCA, localisé à 55,3 eV ce qui cohérent avec une espèce Li_2CO_3. De même, le carbone présente une composante détectée à 289,9 eV elle aussi attribuée au Li_2CO_3. La quantification de ces composantes conduit à des ratios Li/C et Li/O égaux à 2,2 et 0,6 respectivement, ce qui est proche des valeurs théoriques pour Li_2CO_3 (Li/C = 2 et Li/O = 0,66). La surface du NCA a donc réagi en surface pour former des espèces Li_2CO_3.

La quantification (table 7) des composantes issues de NCA donne la stœchiométrie en surface suivante : $Li_{1.75}Ni_{0.8}Co_{0.12}Al_{0.6}O_2$. Le lithium et l'aluminium sont davantage détectés à la surface du NCA,

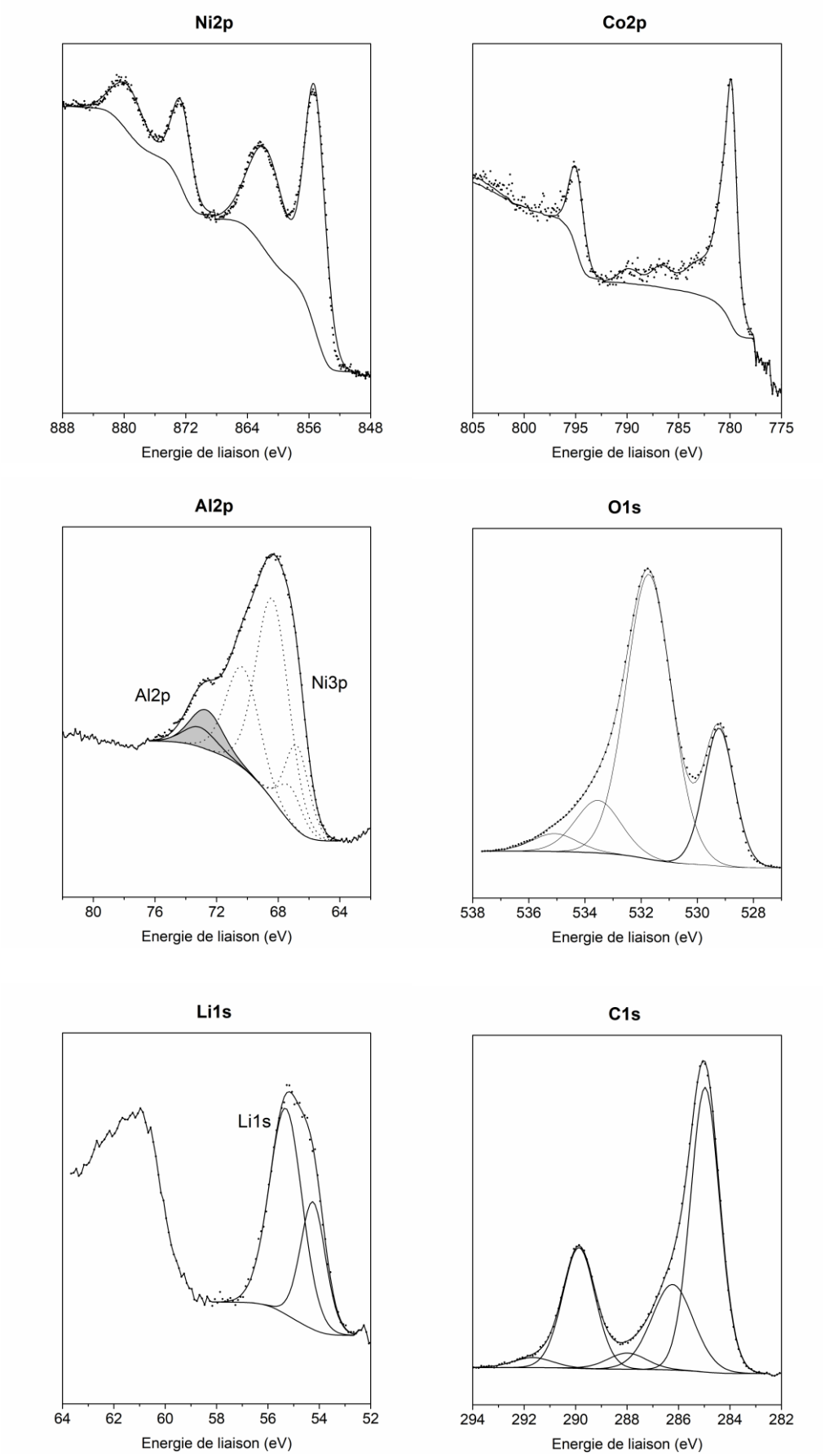


Figure 12 : Spectres haute résolution Ni 2p, Co 2p, Al 2p, O 1s, C 1s et Li 1s des poudres NCA non fluorées.

Table 7 : Tableau de quantification des poudres NCA, pour plus de clarté, seules les composantes les plus intenses des métaux de transitions sont répertoriées.

Poudre NCA non Fluorée

Orbitale	EL (eV)	FWHM (eV)	At.%	Attribution
C1s	285,0	1,34	14,9	C-C, C-H
	286,2	1,90	6,3	C-O
	288,0	1,49	1,3	C=O
	289,9	1,80	7,0	Li_2CO_3
	291,2	1,80	0,7	
			30,2	
Co2p	780,3	2,06	0,3	
	790,3	2,4	traces	
	795,0	1,68	0,2	
	804,2	3,0	traces	
			0,5	
Ni2p	855,2	3,15	1,4	Ni^{2+}/Ni^{4+}(NCA)
	861,6	5,43	0,5	
	872,6	2,95	1,1	
	879,4	4,82	0,4	
			3,4	
Al2p	72,7	2,50	1,7	
	73,1	2,50	0,9	
			2,6	
O1s	529,2	1,27	8,4	O^{2-} (NCA)
	531,7	1,90	25,8	Li_2CO_3
	533,5	1,90	4,8	
	535,1	1,90	1,6	
			40,6	
Li1s	54,3	1,15	7,3	Li^+
	55,3	1,50	15,5	Li_2CO_3
			22,8	

III.4 Références pour la spectroscopie ATR-FTIR

Pour une meilleure compréhension des résultats obtenus avec la spectroscopie ATR-FTIR, nous avons procédé à l'analyse des constituants de l'électrolyte LP30 pour établir des références. Les spectres caractéristiques du diméthylcarbonate (DMC), de l'éthylcarbonate (EC) et du LP30 sont présentés figure 15. En confrontant ces spectres à la littérature, nous avons pu identifier les modes de vibration de chaque espèce. Le résumé des modes de vibration est présenté table 8. On remarque dans le cas du LP30, un dédoublement des bandes lié à la présence du sel de lithium. La solvatation du lithium est à l'origine de la bande à haut nombre d'onde, l'autre bande à bas nombre d'ondes provient de l'espèce pure EC ou DMC.

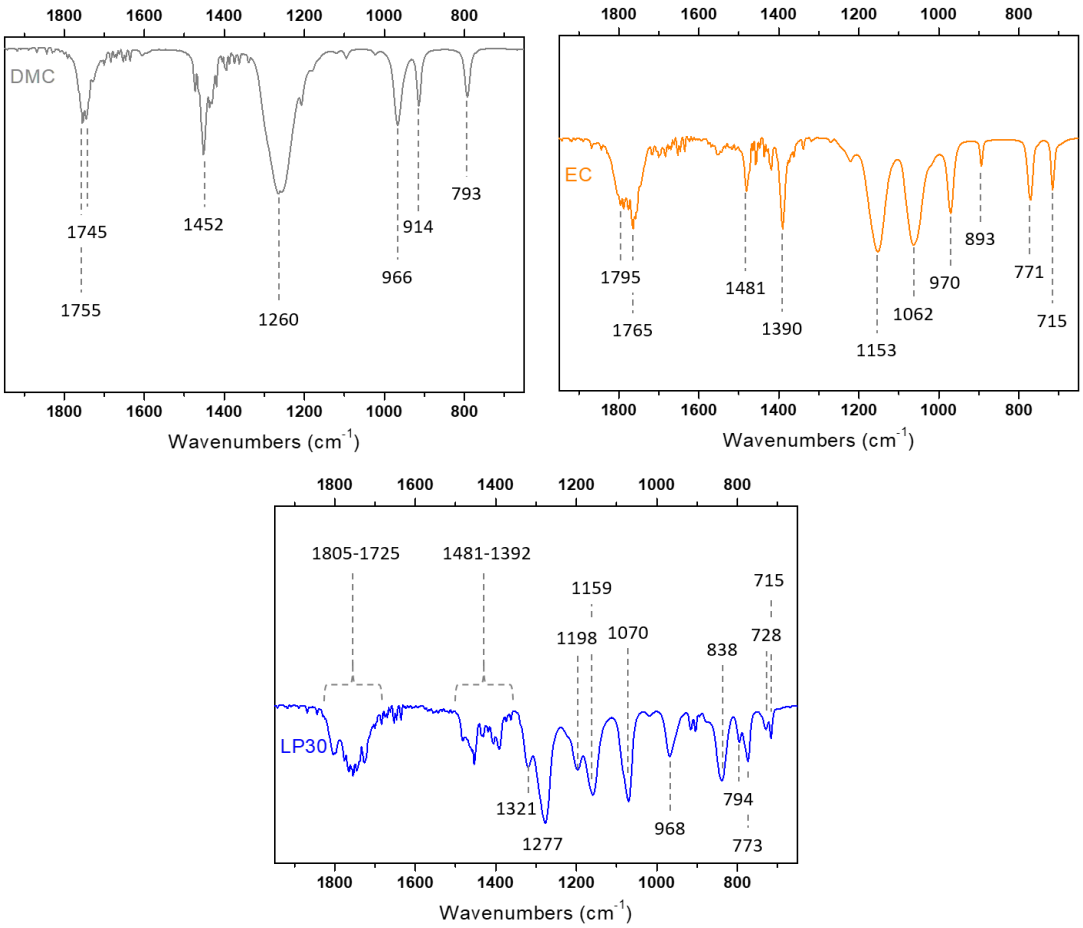
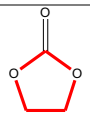
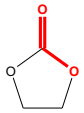
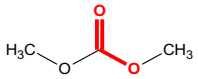
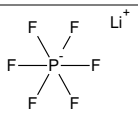
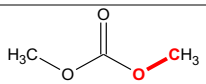
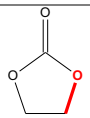
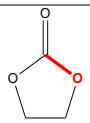
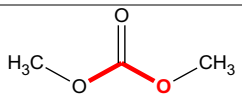
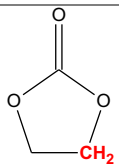
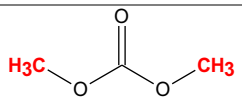
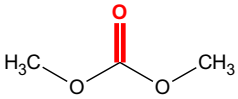
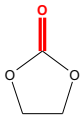


Figure 13 : Spectre ATR-FTIR, en haut à gauche du DMC, à droite EC, en bas de l'électrolyte LP30 (EC, DMC 1M $LiPF_6$)

Table 8: Modes vibratoires des espèces de l'électrolyte LP30.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Espèce	Mode de vibration	Réf.
715	EC	 Ring breathing	18–21
771	EC	 $\delta(OCO_2)$	18–21
793	DMC	 $\delta(OCO_2)$	20–23
839	$LiPF_6$	 ν(P-F)	23
893	EC	Ring breathing	18–21
914, 966	DMC	 $\nu(CH_3\text{-}O)$	20–23
970	EC	 $\nu(CH_2\text{-}O)$	18–21
1062, 1153	EC	 ν(C-O)	18–21
1260	DMC	 ν(OCO)	20–23
1390	EC	 $\delta(CH_2)$	18–21

Nombre d'onde (cm^{-1})	Espèce	Mode de vibration	Réf.
1452	DMC	 $\delta(CH_3)$	20–23
1481	EC	$\delta(CH_2)$	18–21
1750	DMC	 $\nu(C{=}O)$	20–23
1765	EC	 $\nu(C{=}O)$	18–21

Références du chapitre III

(1) Parlebas, J. C.; Khan, M. A.; Uozumi, T.; Okada, K.; Kotani, A. Theory of Many-Body Effects in Valence, Core-Level and Isochromat Spectroscopies along the 3d Transition Metal Series of Oxides. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, *71* (2), 117–139. https://doi.org/10.1016/0368-2048(94)02262-3.

(2) Khoa Le, T.; Flahaut, D.; Foix, D.; Blanc, S.; Hung Nguyen, H. K.; Xuan Huynh, T. K.; Martinez, H. Study of Surface Fluorination of Photocatalytic TiO2 by Thermal Shock Method. *J. Solid State Chem.* **2012**, *187*, 300–308. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.01.034.

(3) Biesinger, M. C.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. St. C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257* (3), 887–898. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086.

(4) Briggs, David.; Beamson, Graham. XPS Studies of the Oxygen 1s and 2s Levels in a Wide Range of Functional Polymers. *Anal. Chem.* **1993**, *65* (11), 1517–1523. https://doi.org/10.1021/ac00059a006.

(5) Kim, D.; Shiiba, H.; Zettsu, N.; Yamada, T.; Kimijima, T.; Sánchez-Santolino, G.; Ishikawa, R.; Ikuhara, Y.; Teshima, K. Full Picture Discovery for Mixed-Fluorine Anion Effects on High-Voltage Spinel Lithium Nickel Manganese Oxide Cathodes. *NPG Asia Mater.* **2017**, *9* (7), e398. https://doi.org/10.1038/am.2017.90.

(6) Verma, P.; Maire, P.; Novák, P. A Review of the Features and Analyses of the Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (22), 6332–6341. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072.

(7) Philippe, B.; Dedryvère, R.; Gorgoi, M.; Rensmo, H.; Gonbeau, D.; Edström, K. Role of the LiPF6 Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries – A Photoelectron Spectroscopy Study. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (3), 394–404. https://doi.org/10.1021/cm303399v.

(8) Philippe, B.; Dedryvère, R.; Gorgoi, M.; Rensmo, H.; Gonbeau, D.; Edström, K. Improved Performances of Nanosilicon Electrodes Using the Salt LiFSI: A Photoelectron Spectroscopy Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (26), 9829–9842. https://doi.org/10.1021/ja403082s.

(9) Philippe, B.; Dedryvère, R.; Allouche, J.; Lindgren, F.; Gorgoi, M.; Rensmo, H.; Gonbeau, D.; Edström, K. Nanosilicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Interfacial Mechanisms Studied by Hard and Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (6), 1107–1115. https://doi.org/10.1021/cm2034195.

(10) Castro, L.; Dedryvère, R.; Ledeuil, J.-B.; Bréger, J.; Tessier, C.; Gonbeau, D. Aging Mechanisms of LiFePO4 // Graphite Cells Studied by XPS: Redox Reaction and Electrode/Electrolyte Interfaces. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (4), A357–A363. https://doi.org/10.1149/2.024204jes.

(11) Guéguen, A.; Castro, L.; Dedryvère, R.; Dumont, E.; Bréger, J.; Tessier, C.; Gonbeau, D. The Electrode/Electrolyte Reactivity of LiFe0.33Mn0.67PO4 Compared to LiFePO4. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (2), A387–A393. https://doi.org/10.1149/2.019303jes.

(12) Gieu, J.-B.; Courrèges, C.; El Ouatani, L.; Tessier, C.; Martinez, H. Temperature Effects on Li4Ti5O12 Electrode/Electrolyte Interfaces at the First Cycle: A X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy Study. *J. Power Sources* **2016**, *318*, 291–301. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.007.

(13) Gieu, J.-B.; Courrèges, C.; Ouatani, L. E.; Tessier, C.; Martinez, H. Influence of Vinylene Carbonate Additive on the Li4Ti5O12 Electrode/Electrolyte Interface for Lithium-Ion

Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (6), A1314–A1320. https://doi.org/10.1149/2.0111707jes.

(14) Gieu, J.-B.; Winkler, V.; Courrèges, C.; Ouatani, L. E.; Tessier, C.; Martinez, H. New Insights into the Characterization of the Electrode/Electrolyte Interfaces within LiMn2O4/Li4Ti5O12 Cells, by X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Scanning Auger Microscopy and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (29), 15315–15325. https://doi.org/10.1039/C7TA02529G.

(15) Verdier, S.; Ouatani, L. E.; Dedryvère, R.; Bonhomme, F.; Biensan, P.; Gonbeau, D. XPS Study on Al2O3- and AlPO4-Coated LiCoO2 Cathode Material for High-Capacity Li Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (12), A1088–A1099. https://doi.org/10.1149/1.2789299.

(16) Grosvenor, A. P.; Biesinger, M. C.; Smart, R. St. C.; McIntyre, N. S. New Interpretations of XPS Spectra of Nickel Metal and Oxides. *Surf. Sci.* **2006**, *600* (9), 1771–1779. https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.041.

(17) Dahéron, L.; Dedryvère, R.; Martinez, H.; Ménétrier, M.; Denage, C.; Delmas, C.; Gonbeau, D. Electron Transfer Mechanisms upon Lithium Deintercalation from LiCoO2 to CoO2 Investigated by XPS. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (2), 583–590. https://doi.org/10.1021/cm702546s.

(18) Wang, Z.; Huang, B.; Huang, H.; Xue, R.; Chen, L.; Wang, F. A Vibrational Spectroscopic Study on the Interaction Between Lithium Salt and Ethylene Carbonate Plasticizer for PAN-Based Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (5), 1510–1514. https://doi.org/10.1149/1.1836671.

(19) Wang, Z.; Huang, X.; Chen, L. Performance Improvement of Surface-Modified LiCoO2 Cathode Materials: An Infrared Absorption and X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (2), A199–A208. https://doi.org/10.1149/1.1532326.

(20) Ikezawa, Y.; Nishi, H. In Situ FTIR Study of the Cu Electrode/Ethylene Carbonate+dimethyl Carbonate Solution Interface. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (10), 3663–3669. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.038.

(21) Li, J.-T.; Chen, S.-R.; Fan, X.-Y.; Huang, L.; Sun, S.-G. Studies of the Interfacial Properties of an Electroplated Sn Thin Film Electrode/Electrolyte Using in Situ MFTIRS and EQCM. *Langmuir* **2007**, *23* (26), 13174–13180. https://doi.org/10.1021/la701168x.

(22) Doucey, L.; Revault, M.; Lautié, A.; Chaussé, A.; Messina, R. A Study of the Li/Li+ Couple in DMC and PC Solvents: Part 1: Characterization of LiAsF6/DMC and LiAsF6/PC Solutions. *Electrochimica Acta* **1999**, *44* (14), 2371–2377. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00365-X.

(23) Aroca, R.; Nazri, M.; Nazri, G. A.; Camargo, A. J.; Trsic, M. Vibrational Spectra and Ion-Pair Properties of Lithium Hexafluorophosphate in Ethylene Carbonate Based Mixed-Solvent Systems for Lithium Batteries. *J. Solut. Chem.* **2000**, *29* (10), 1047–1060. https://doi.org/10.1023/A:1005151220893.

Chapitre IV : Etude de l'influence de la fluoration sur le matériau TiO_2

IV.1 Introduction

Du fait de leurs faibles potentiels de travail, les matériaux d'électrodes négatives dans les batteries Li-ion voient leurs interfaces avec l'électrolyte être le siège de phénomènes de dégradations. S'il est possible de développer des électrolytes aux fenêtres de stabilité en potentiel plus étendues, il est primordial de maîtriser la réactivité exaltée de la surface des matériaux d'électrodes négatives. Pour cela, la stratégie de former une couche de protection inter-faciale composée d'un matériau moins réactif, faisant office de barrière entre le matériau d'électrode négative et l'électrolyte a été choisie. Nous avons opté pour la protection de l'anode par la synthèse d'une couche fluorée en surface du matériau afin d'améliorer les performances des batteries Li-ion.

Un premier travail prospectif a été réalisé afin d'avoir une connaissance approfondie des possibilités de la fluoration sur les matériaux d'anode et plus particulièrement sur les titanates. Le TiO_2 est le premier matériau que nous avons étudié. Ce matériau est très bien connu de la littérature, car largement utilisé dans de nombreux domaines (catalyse hétérogène, pigments, semi-conducteurs, etc.) et peu couteux. C'est également un modèle idéal pour l'étude en amont du matériau d'électrode, plus prometteur, $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), puisqu'il possède un comportement électrochimique avec un potentiel d'insertion du lithium situé à 1,6 V *vs.* Li^+/Li proche de celui du LTO (1,55 V). Bien que ces matériaux aient des potentiels de travail moyen supérieur à 1,0 V, leurs interfaces avec l'électrolyte n'en demeurent pas moins réactives et des processus de formation de la SEI sont tout de même observés.

Cette étude a pour objectif dans un premier temps de décrire la réactivité du matériau TiO_2 vis-à-vis de l'agent fluorant XeF_2, utilisé pour la première fois pour fluorer des matériaux d'électrodes. Le protocole de synthèse des matériaux fluorés a été développé de façon à ce qu'il nécessite un minimum de matériel, qu'il soit sûr et reproductible. L'influence des quantités d'agent fluorant ainsi que des temps d'exposition sur le matériau d'électrode ont été évalués par différentes techniques de caractérisation.

Tout d'abord, l'impact de la fluoration sur la structure de matériau TiO_2 a été suivi par Diffraction des rayons X (DRX) et par la Résonance Magnétique Nucléaire du ^{19}F à l'état solide (RMN ^{19}F). De plus, la nature chimique de l'extrême surface du matériau TiO_2 fluoré a été caractérisée par spectroscopie de photoémission X (XPS) et la morphologie des nanoparticules a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin, les comportements électrochimiques des matériaux fluorés ont été évalués en *½ pile* face au lithium pour les premiers cycles galvanostatiques limités en potentiel et par spectroscopie

d'impédance. Les premiers cycles se révèlent être critiques pour la formation de la SEI à la surface de l'anode et pour la durée de vie de la batterie.

La première partie de cette étude a fait l'objet d'une publication soumise à la revue périodique *ACS Applied Energy Materials* :

Publication n°1 :

Youn Charles-Blin, Roselyne Jeanne-Brou, Delphine Flahaut, Hervé Martinez, Katia Guérin, Marc Dubois, Michaël Deschamps, Laure Monconduit, Nicolas Louvain* **Surface property relationships of titanium dioxide by atomic layer fluorination.**

Se basant sur l'étude du comportement électrochimique du matériau TiO_2-F, le second volet de cette étude se concentre sur la réactivité de surface des électrodes. Pour cette étude, nous avons sélectionnés les matériaux issus des deux conditions de fluoration du TiO_2 qui donnent les meilleurs résultats. L'objectif du travail mené ici est d'identifier une relation entre les améliorations constatées en électrochimie et la réactivité de surface des électrodes fluorées. Pour cela, le suivi de la réactivité de surface des électrodes cyclées a été réalisé par XPS afin de caractériser la nature et la stabilité de la SEI formée en surface des électrodes. Une étude approfondie, qui a permis d'évaluer le recouvrement des électrodes par la SEI, a été réalisée par microscopie Auger (SAM) et en particulier grâce aux informations issues des cartographies chimiques de la surface des électrodes réalisées.

La deuxième partie de cette étude a fait l'objet d'une publication parue dans la revue périodique *ECS Journal of The Electrochemical Society*, **166** (10) A1-A10 (2019) :

Publication n°2 :

Youn Charles-Blin, Delphine Flahaut*, Jean-Bernard Ledeuil, Katia Guérin, Marc Dubois, Nicolas Louvain, Laure Monconduit, and Hervé Martinez*, **Surface Layer Fluorination of TiO_2 Electrodes for Electrodes Protection LiBs : Fading the Reactivity of the Negative Electrode/Electrolyte Interface.**

Surface-property relationships of titanium dioxide modified by atomic layer fluorination

Youn Charles-Blin,[♠♡¥] Roselyne Jeanne-Brou,[♠] Aude Roland,[♠♦] Bertrand Rebière,[♠] Didier Cot,[♦] Delphine Flahaut,[♡¥] Hervé Martinez,[♡¥] Katia Guérin,[‡] Marc Dubois,[‡] Michaël Deschamps,[♣¥] Laure Monconduit,[♣¥] Nicolas Louvain*[♠¥]

[♠]Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier (France).

[♡]Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux UMR CNRS 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 avenue Président Angot, 64053 Pau Cedex 09, France

[♦]Institut Européen des Membranes, Université de Montpellier, CNRS-UM-ENSCM, Montpellier (France).

[‡]Université Clermont Auvergne, CNRS, Sigma Clermont, ICCF, 63000 Clermont-Ferrand, France.

[♣]CEMHTI, CNRS UPR 3079, Université d'Orléans, F45071 Orléans, France

[¥]Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens, France.

KEYWORDS. Surface fluorination; titanium dioxide; Li-ion battery; fluorinated anode, passivation, solid-electrolyte interphase.

ABSTRACT: Surface modification of materials through atomic layer fluorination is developed to provide a protection layer that will reduce surface reactivity, corrosion, and side reaction in electrolyte environment. The atomic layer fluorination method aims at forming an efficient fluorinated layer at the surface of material, with a low fluorine content. The surface fluorinated TiO_2 are characterized by X-ray diffraction, ^{19}F nuclear magnetic resonance, X-ray photoelectron spectroscopy, and electrochemical measurements (galvanostatic cycling, electrochemical impedance spectroscopy), and fluorine content as low as 0.1 wt.% are found. Presence of fluorine atoms modifies the electrochemical properties of TiO_2, and the resistivity of surface fluorinated TiO_2 electrodes is reduced.

Introduction

The properties of an oxide should correlate with its interfacial surface structure, simply because the surface is the first phase encountered by incoming guest molecules of the oxide environment.[1-2] Dictated by its chemical vicinity, the surface of on oxide is usually different from its bulk structure; this leads to modified properties, especially in nanomaterials where the surface properties are enhanced.[2-9] The most common self-structural modification of titanium oxide might be the presence of oxygen vacancies at the surface.[6] Removing an oxygen atom from TiO_2 surface leaves behind two unpaired electrons that could readily reduce surface Ti^{4+} species to Ti^{3+},[9] slightly decreasing the Lewis acid nature of the oxide.[6] Great efforts have been made to modify the surface and bulk structure of titanium dioxide in order to tune its electronic and optical properties.[2-3, 7, 9-13] In the field of photovoltaics, TiO_2 is an interesting material for solar energy conversion, yet it is not very efficient and needs to be modified by the grafting of small organic molecules in order to absorb a larger portion of the solar spectrum.[3, 5] In the field of Li-ion batteries, titanium dioxide TiO_2 is still regarded as an alternative to conventional graphite/carbon anodes for niche applications,[14-17] but suffers from poor ionic and electronic conductivities.[10, 18-19] Used as electrode, lithiated metal oxides are extremely sensitive to their chemical environment.[20-21] Titanium dioxides, lithiated or not, display an average operating voltage above 1 V vs Li^+/Li.[22] Such voltage was long thought to be high enough to avoid electrolyte decomposition (generally occurring below 0.9 V vs Li^+/Li for ethylene carbonate-based electrolytes), hence avoiding the need for a stable solid-electrolyte interphase (SEI),[23] but studies demonstrated that titanium oxides may not be as electrochemically stable as required for large-scale applications in Li-ion batteries.[24-26] Many different ways have been envisaged to get around these drawbacks, such as nanostructuring, and bulk and surface doping with hetero-elements, and self-structural modifications, demonstrating improved cyclability, rate performances and global electrochemical behavior.[7, 10, 15, 17, 27-35] While some of the proposed solutions are attractive, in addition to being efficient, there is still room for other strategies. Gas-solid fluorination of metal oxides has been recently (re-)investigated, and their surface acidity, and catalytic properties, can be directly related with the amount of fluorine incorporated in the oxide surface structure.[36-37]

We propose a facile surface modification of oxide materials based on the decomposition at room temperature of a solid-state fluorinating agent, namely xenon difluoride XeF_2. This fluorinating agent is the focus of many researches,[38-41] and it is often used for the fluorination of polymers.[39, 41] Its decomposition can be caused by UV irradiation, thermal activation, or by a mechanical process that delivers the necessary energy as grinding. One of the advantages of xenon difluoride as a fluorinated agent is its decomposition products: atomic fluorine readily

reacts and xenon gas remains inert.[42] While fluorination layer may be several hundred of nanometer thick in most reported cases,[43] we want to emphasize that it is possible to limit the fluorination process to the extreme surface of a particle, hence the *atomic layer* concept. A thin fluorinated layer on top of an oxide electrode should be enough in order to modify the surface reactivity.

Experimental methods

Chemicals and materials. Titanium (IV) oxide, anatase (TiO_2, nanopowder, < 25 nm particle size, 99.7 % trace metal basis), xenon difluoride (XeF_2, 99.99 % trace metal basis), and lithium metal ribbon (Li, 99.9 % trace metal basis) were purchased from Sigma-Aldrich. PTFE 6N was obtained from Dupont. Carbon black Y50A Acetylene Black was obtained from SN2A Ltd., France. GE Healthcare Life Sciences Whatman Grade GF/D glass microfiber filters (borosilicate; ∅ 55 mm, 675 µm thickness) were purchased from Sigma-Aldrich. $LiPF_6$ 1 M in EC:DMC (1:1 vol.%) electrolyte (99.9 %, H_2O < 20 ppm) was purchased from Solvionic. Except if explicitly noted, all syntheses, materials storage, sample preparation for characterization, and experiments have been carried out in an inert atmosphere and/or prepared in a glovebox (H_2O < 0.5 ppm, O_2 < 0.5 ppm).

Synthesis of TiO_2@Fn. In a glovebox, titanium dioxide (150 mg, 1.88 mmol) was placed in a thick-walled PTFE reactor vessel. Xenon difluoride (5, 7.5, 12, or 15 wt.% as compared to TiO_2; see Table 1) was placed in a smaller PTFE container, and subsequently positioned in the reactor. The reactor was tightly closed, left undisturbed for 1h30 or 3h30 at room temperature, and finally opened.

Table 1. Synthesis parameters.

	TiO_2	XeF_2			
wt.%	100	5.0	7.5	12.0	15.0
Mass (mg)	150	7.5	11.3	18.0	22.5
n (mmol)	1.878	0.04	0.07	0.11	0.13
n_F (mmol)	--	0.09	0.13	0.21	0.27
1h30, 25 °C	--	TiO_2@F1	TiO_2@F2	TiO_2@F3	TiO_2@F4
3h30, 25 °C	--	TiO_2@F5	TiO_2@F6	--	--

Fluorinated titanium dioxide samples were prepared by fluorination through the controlled decomposition of XeF_2, using solid XeF_2, thanks to the equilibrium:

$$XeF_2\,(s) = XeF_2(g) \qquad (1)$$

Xenon difluoride has a vapor pressure of 3.8 mmHg at 25 °C, and 318 mmHg at 100 °C,[42] and is easily decomposed under heating, at the surface of a reactive material or UV irradiation,[40] according to the reaction:

$$XeF_2\,(g) = Xe(g) + 2\,F^{\bullet} \qquad (2)$$

$$2\,F^{\bullet} = F_2\,(g) \qquad (3)$$

The release of $F^{\bullet}$ is constant and moderated because of the low saturating steam pressure of XeF_2. While the fluorine content is usually obtained from weight uptake, it was too low in the present study. The weight uptake was almost impossible to determine accurately because of the static electricity leading to oxide particles sticking on PTFE surface.

Solid state characterizations. X-ray diffraction (XRD) experiments have been carried out on a PANalytical Empyrean diffractometer (Cu Kα source) on powder samples. Measurements were performed from 5 to 75 °2θ, with a step size of 0.033 °and a data collection time of 1 hr. Fluorinated samples have been measured with a dedicated sample holder for air-sensitive materials covered with a Kapton foil (0.0125 mm thickness) from PANalytical, and prepared in glovebox (H_2O < 0.5 ppm, O_2 < 0.5 ppm). Scanning electronic microscopy (SEM) was carried out on a Hitachi S4800 FE-SEM (voltage 5 kV). EDX studies were performed on a Zeiss Evo HD15 scanning electronic microscope equipped with an Oxford Instruments X-MaxN SDD EDX detector. Transmission electronic microscopy (TEM) was carried out on a JEOL 1200 EXII - 120 kV (tungsten source), equipped with an EMSIS Quemesa camera 11M pixels (4008 x 2664 pixels). The samples were prepared in a glovebox by placing powders on carbon tape (SEM), or carbon grid (TEM). Samples for SEM-EDX were prepared as pressed pellets. For SEM and SEM-EDX, the samples were metallized with a thin layer of carbon. N_2 physisorption isotherms were collected at 77 K on a Micromeritics TriStar after a 12 hr-evacuation at 100 °C.

^{19}F Nuclear magnetic resonance (NMR) measurements. The ^{19}F NMR spectra were recorded on a wide bore 850 MHz Bruker spectrometer (Larmor frequency for ^{1}H, i.e. a 20 T magnetic field, and 800 MHz for ^{19}F), equipped with a double resonance (^{1}H-^{19}F/X) magic angle spinning (MAS) probehead using rotors of 1.3 mm outer diameter. The spinning rate was set to 50 kHz and the RF power was set to 167 kHz (resulting in a 90 ° pulse of 1.5 µs at 21.2 W of power). The baseline distortion free spectrum was recorded with a Hahn echo sequence (with 2x1 rotor periods echo time), with a recovery delay of 60 s to ensure the spectra were quantitative (i.e. > 5 T_1) and 128 transients were recorded over an 800-ppm spectral width. The bearing, drive, and frame cooling gas was nitrogen to avoid any sample contamination. Fluoroacetophenone was used as secondary reference. The spectra were fitted with DMFit.[44] In order to obtain quantitative data, 6 wt.% of PTFE were added to each sample and its NMR signal was used as an internal reference. By fitting the PTFE signal, and integrating it, it was possible to obtain quantitative data regarding the fluorinated samples. The global error on the estimation of fluorine content is lower than 9 %, considering the error from NMR DMFit and the weight measurements.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. Surface atomic composition and chemical environment of pristine and fluorinated materials were analysed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique on a Kratos Axis Ultra spectrometer with a hemispherical analyzer and a focused (analysis area is approximately 200 µm^2) monochromatized radiation Al Kα line (1486.6 eV) operating at 75 W under a residual pressure of 5 10^{-9} mbar. The XPS spectrometer was directly connected to an argon dry glovebox to prevent the samples from moisture or air. The spectrometer pass energy was set to 160 eV and 20 eV for survey spectrum and core peak records, respectively. Surface charging was minimized using a neutralizer gun, which sprays the low energy electrons and Ar^+ ions over the sample surface. All the binding energies were calibrated at 285.0 eV for the C 1s component originating from the surface carbon contamination. The treatment of core peaks was carried out using a nonlinear Shirley-type background.[45] The peak positions and areas were optimized by a weighted least-squares fitting method using 70 % Gaussian and 30 % Lorentzian line shapes. The quantification of surface composition was based on Scofield's relative

sensitivity factors.[46] All the XPS measurements were carried out several times at different points of the electrodes surfaces to prevent any reproducibility issue.

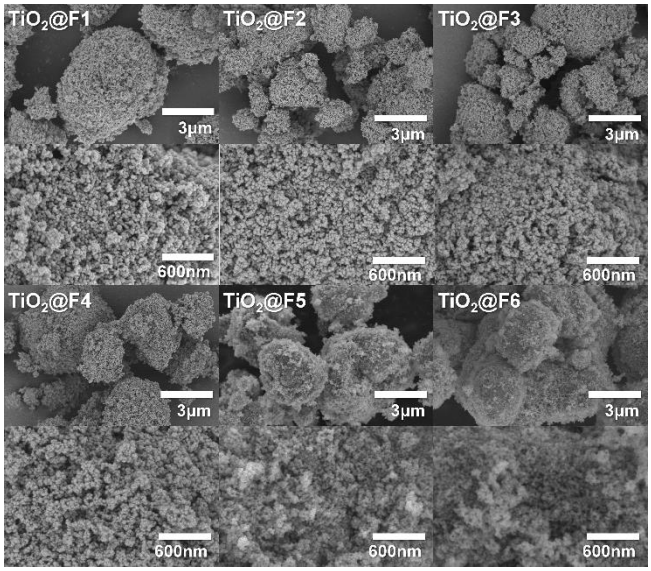


Figure 1. SEM images of fluorinated samples.

Electrochemical measurements. All measurements were performed at 25 °C on a VSP potentiostat from BioLogic. Electrodes were prepared by mixing the active material (TiO_2, or fluorinated TiO_2; 80 wt.%), PTFE (6 wt.%), and carbon black Y50A (14 wt.%) in an agate pestle. After several minutes of blending with a mortar, self-supported films were obtained. Electrodes were cut with a disk punch (∅ 1/8 inch, 3.18 mm), and their mass limited to a maximum of 5 mg (corresponding to an active material loading of 12.6 mg cm^{-2}). They were dried under dynamic vacuum for 12 h (3 h at 80 C, and 9 h without heating) with a glass oven B-585 from Büchi. Three-electrode PTFE Swagelok cells were assembled in a glovebox, using lithium disks ((∅ 1/8 inch, 3.18 mm) as reference and counter-electrodes, glass fiber filters as separator, and $LiPF_6$ 1 M in EC:DMC as the electrolyte. Galvanostatic measurements were performed in the voltage range of 2.5-1.2 V vs Li^+/Li at different current densities. The theoretical specific capacity C of TiO_2 was considered equal to 335.6 mA h g^{-1}, for a 1-e^- process. All current densities were calculated as C/n for a charge/discharge with n lithium ions (de)inserted in 1 h. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) studies were performed from 100 kHz to 1 mHz, with an amplitude of 10 mV, in potentiostatic mode, in a three-electrode PTFE cell. The data were fitted with a three-component model, as displayed in ESI.[47]

Results and discussion

Morphology and chemical analysis. SEM images of fluorinated samples are displayed in Figure 1. The morphology and size of particles and aggregates correspond to the initial pristine TiO_2 (Figure S1), and the fluorination with XeF_2 does not modify the particle size. An slight increase of the charging ability might be noticed for the *a priori* most fluorinated TiO_2@F5 and TiO_2@F6 samples. This behavior can be evidenced by the whitening of the edges of the particles on the image, stemming from the insulator nature of the compound, which is expected for fluorinated oxides. TEM images of pristine TiO_2 and TiO_2@F2 confirm this finding, with particle size around 20 to 30 nm (Figure S2). The surface area of samples is not modified by the fluorination (Figure S3). Additional SEM-EDX measurements on selected samples TiO_2, TiO_2@F2, and TiO_2@F6 demonstrate the presence of fluorine after 1h30 (TiO_2@F2) or 3h30 (TiO_2@F6) of gas-solid fluorination under XeF_2 atmosphere (Figure S4).

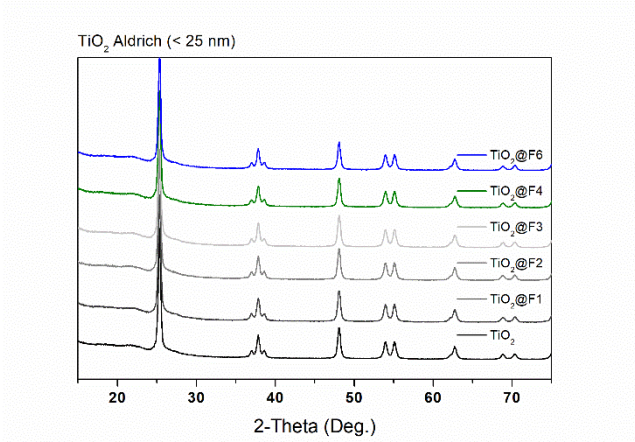


Figure 2. XRD patterns of pristine TiO_2 and fluorinated samples.

Table 2. Unit cells parameters obtained through profile matching, and final refinement factors.

	a (Å)	*c* (Å)	*V* (Å³)	R-factor	Rf-factor
TiO_2	3.785(1)	9.502(1)	136.10(2)	0.166	0.279
TiO_2@F1	3.784(1)	9.508(1)	136.14(2)	0.582	0.976
TiO_2@F2	3.784(1)	9.509(1)	136.19(2)	0.531	1.000
TiO_2@F3	3.784(1)	9.507(1)	136.10(2)	0.676	1.060
TiO_2@F4	3.784(1)	9.507(1)	136.12(2)	0.606	1.070
TiO2@F6	3.784(1)	9.506(1)	136.12(2)	0.796	1.270

X-ray diffraction. XRD patterns, displayed in Figure 2, confirms that the commercial TiO_2 sample corresponds to crystalline anatase, as shown by the intense peaks at 2θ = 25.3°, 37.8°, 48.0°, 53.9°, 55.1° and 62.7°, corresponding to (101), (004), (200), (105), (211) and (204) *hkl* planes, respectively (ICSD #9855). When submitted to XeF_2 vapours for 1h30 at room temperature (please refer to Table 1), titanium dioxide anatase structure does not seem to evolve, with no appearance of crystalline fluorinated phases (Figure 2). Indeed, the amount of XeF_2 used in the reaction has apparently little to no influence on the structural parameters, as confirmed by the XRD patterns of the Figure 2 and by the profile matching refinement results listed in Table 2. When the fluorination time is extended to 3h30, the XRD pattern presents no deviation from the TiO_2 structure, in the selected experimental conditions. The profile fitting procedure performed with FullProf is starting from TiO_2 unit cell parameters (ICSD #9855), i.e. *a* = 3.8040(8) Å, *c* = 9.614(2) Å for the tetragonal space group $I4_1$/amd (141).

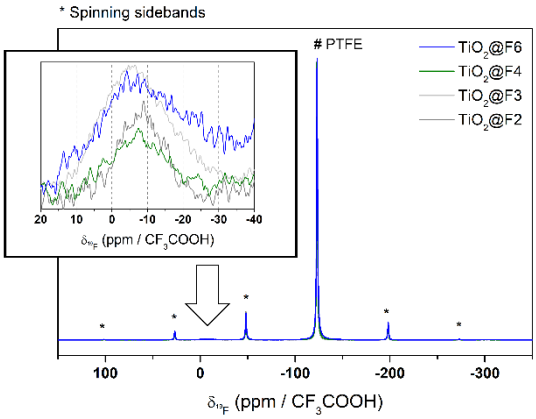


Figure 3. ^{19}F NMR spectra of fluorinated TiO_2 samples (all samples contain 6 wt.% of PTFE as an internal reference, and its main peak is indicated by #). The inset shows the region where adsorbed fluorine NMR signal is present.

Nuclear magnetic resonance. ^{19}F solid-state NMR spectra for samples TiO_2@F2, TiO_2@F3, TiO_2@F4, and TiO_2@F6 are displayed in Figure 3. NMR provides information about the local environments of the fluorine atoms within the material. Each spectrum was reconstructed using two lines located at approximately -7 and -123 ppm (including several spinning sidebands), emphasizing only one type of local environments for the fluorine atoms (Figures S5-S6). The signal at -123 ppm is attributed to the reference PTFE, while the signal at -7 ppm with no detectable sidebands is attributed to the fluorine of fluorinated TiO_2 samples.[48] It may originate from fluorine atoms located in the vicinity of 2 titanium atoms and 1 vacancy (Ti_2-F-□).[48] This feature can be understood in two different ways, either the vacancy lies within the TiO_2 structure or the F atom is surrounded by two titanium atoms and it is so close to the surface of the crystal that there are no other neighboring atoms. F atom in an environment closely related with the one found in cubic $TiOF_2$, Ti-F-Ti, would lead to higher values of NMR shifts, between 10 and 20 ppm.[28, 48]

Table 3. Summary of F atom content (wt.%) extracted from ^{19}F solid state NMR analysis.

Sample	XeF_2 wt.%	Time	F amount	F in TiO_2F_x
TiO_2@F2	7.5	1h30	0.1 wt.%	0,004
TiO_2@F3	12.0	1h30	0.3 wt.%	0,013
TiO_2@F4	15.0	1h30	0.1 wt.%	0,004
TiO_2@F6	7.5	3h30	0.3 wt.%	0,013

By using the NMR signal from PTFE as a reference, it is possible to integrate the intensities of the reconstructed spectra. All samples containing 6 wt.% of PTFE, the fluorine content can be deduced, considering only one type of F environment (Table 3) modelled with a single Gaussian line-shape. No fluorine could be easily detected for TiO_2@F1. TiO_2@F2 sample contains 0.1 wt.% of fluorine, after integration of the NMR data. TiO_2@F3 was prepared with 12 wt.% of XeF_2, and the sample contains 0.3 wt.% of fluorine, while TiO_2@F4, prepared with 15 wt.% of XeF_2, shows only 0.1 wt.% F. This discrepancy could not be explained or understood easily, and while we expected an increased value for fluorine content, we could only speculate that the reactivity of XeF_2 at room temperature and ambient pressure might not yet be totally understood.

TiO_2@F6 is a sample prepared with 7.5 wt.% of XeF_2, like TiO_2@F4, by increasing the reaction time to 3h30. The sample contains 0.3 wt.% F, a higher value than for TiO_2@F4 without using a larger amount of XeF_2. These two samples, and the pristine TiO_2, will be studied into more details from now on.

X-ray photoelectron spectroscopy. The surface of the bare and fluorinated electrodes was analyzed with XPS before cycling to identify the fluorinated species formed and investigate their impact on the titanium dioxide surface.

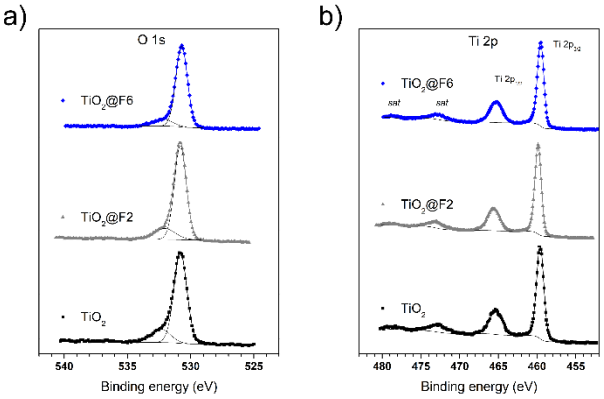


Figure 4. High resolution spectra of O 1s (a) and Ti 2p (b) core peaks of reference and fluorinated pristine electrodes.

The Figure 4a displays the O 1s spectra. For the three electrodes, the spectra exhibit a main component located at 530.5 eV, typical of oxygen atoms inside the TiO_2 lattice.[49] Also, the quantification of this main component is in good agreement with the titanium quantification, thus the bulk stoichiometry of TiO_2 is not altered by the fluorination whatever the treatment duration. Indeed, TiO_2, TiO_2@F2 and TiO_2@F6 electrodes have O^{2-}(TiO_2)/Ti ratios around 1.8 as expected,[2-3, 6, 9] and the expected effect of fluorination on the XPS data might also be too weak to be visible. A second broader component is observed at 532.0 eV for all the samples, which can be assigned to C=O environments,[50] in good agreement with the related quantified carbon (from electrode formulation) environment (Table 4).

The Figure 4b shows the Ti 2p core peaks for the three kinds of electrodes. Due to spin-orbit coupling, the Ti 2p core peaks of all the samples exhibit two main components at 459.3 eV for Ti $2p_{3/2}$ and 465.0 eV for Ti $2p_{1/2}$ with an area ratio of 2:1. Two satellite peaks are detected, located at 13 eV higher binding energy from the two main peaks, originating from charge-transfer phenomena,[51] usually observed for this core peak in the 4+ formal oxidation state. Indeed, the binding energy for the Ti $2p_{3/2}$ component, regardless the fluorination rate, is typical of Ti^{4+} ions in an oxygen environment as titanium dioxide.[49, 52-53] It is noticeable that the fluorination does not modify the electronic structure and the chemical environment of titanium ion as indicated by the absence of Ti^{3+} environments, only a slight increasing shift toward high binding energies is observed, due to the increasing fluorine quantity. As fluorine is more electronegative than oxygen, the slight shift toward high binding energy is in agreement with an initial state effect.

For all the samples, the F 1s core peaks (Figure 5) consist of two components. The main component (filled with black lines) located at

689.5 eV is attributed to CF_2-CF_2 environments, namely to the PTFE polymer binder. The minor component located at 687.6 eV is assigned to CF_x species and/or to fluorine atoms in oxygenated environment of solid solution $TiO_{2-x}F_x$ due to the substitution of O ions by F ions in the TiO_2 lattice.[54-56] But for both TiO_2@F2 and TiO_2@F6 samples, a third component, at 684.8eV, is growing up as the time of the fluorination process is increasing. This component originates from a chemical bond between a fluorine radical and a titanium of the surface,[52] that implies that the surfaces have been well fluorinated. The surface fluorination is further confirmed by the F 2s valence band spectrum (Figure S7), which the F 2s component at 30.0 eV is not clearly detectable. Therefore, the fluorination of TiO_2 by XeF_2 leads to a surface modification with fluorine atoms detected within the first 5 nanometers of the surface. The fluorination rates obtained from the atomic percentages ratios issued from XPS quantitative analyses are F(F-Ti)/Ti(total) = 0.24 and 0.26 for TiO_2@F2 and TiO_2@F6, respectively (Table 4). From NMR, the atomic percentages ratios are F/Ti = 0.004 and 0.013 for TiO_2@F2 and TiO_2@F6, respectively (Table 3). Those results indicate that XPS detects more fluorine than solid state NMR. The latter being sensitive to the bulk, we can conclude that the fluorine atoms of TiO_2@F2 and TiO_2@F6 samples are located at the surface or extremely close to the surface.

The low quantity of F atoms on the surface is probably due to several converging factors. First, the reacting amount of XeF_2 is chosen to be very low. Second, the surface reactivity of TiO_2 anatase crystals depends on the exposed facets. It is known that the equilibrium crystal morphology of anatase is a truncated octahedron with 96 % of (101) and 4 % (001) exposed surfaces.[57-58] The (001) surface structure of pristine TiO_2 anatase contains undercoordinated Ti atoms, surrounded by 5 oxygen atoms.[58] These free coordination sites could be considered as Lewis acids prone for preferential fluorination.[6] Fluorinated (001) surfaces have a lower surface energy than (101) faces, and therefore fluorination may occur preferentially on (001) faces, that would lead to F atoms concentration on the surface related to five-fold Ti atoms concentration.[57] Such a difference of reactivity under fluorination conditions originating from differences in exposed facets has been seen for rutile and anatase crystals.[59] The five-fold unsaturated Ti atoms of (001) surfaces are coordinated to two-fold coordinated oxygen atoms, the latter being potentially replaced by fluorine atoms during the fluorination process and giving rise to the Ti_2-F-□ motif detected by NMR. It is important to note that an oxygen replacement by fluorine would modify titanium electronic structure, a feature not detected by XPS.

Table 4. Binding Energies (eV) and atomic percentages (at.%) of the surface environment of pristine electrodes.

	Pristine Electrodes						
	TiO_2		**TiO_2@F2**		**TiO_2@F6**		
Orbital	BE (eV)	at.%	BE (eV)	at.%	BE (eV)	at.%	Assignment
C 1s	284.2	20.3	284.2	26.9	284.2	37.3	Carbon black
	285.0	14.7	285.0	21.2	285.0	19.5	C-C, C-H
	286.5	5.7	286.6	4.2	286.6	4.1	C-O
	288.6	1.4	288.3	0.8	288.5	0.7	CO_2
	290.2	1.3	290.0	1.5	290.1	1.1	CO_3
	291.9	5.3	291.9	2.0	291.9	0.5	CF_2-CF_2
		48.7		**56.6**		**63.2**	
Ti 2p	459.8	7.84	459.3	6.8	459.2	6.6	Ti^{4+} $2p_{3/2}$
	465.5	3.6	465.0	3.2	465.0	3.1	$2p_{1/2}$
	473.0	1.48	472.4	1.1	472.4	0.9	sat
	478.6	0.44	478.3	0.2	478.1	0.3	sat
		13.4		**11.3**		**10.9**	
O 1s	531.0	23.6	530.5	19.9	530.4	18.9	O^{2-} (TiO_2)
	532.5	5.0	531.8	4.3	531.9	2.6	Ads. species
		28.6		**24.2**		**21.5**	
F 1s			684.9	2.7	684.8	2.8	Ti-F
	687.8	0.8	687.5	0.9	687.8	0.3	CF_x
	689.5	8.5	689.4	4.4	689.7	1.4	CF_2-CF_2
		9.3		**4.3**		**4.5**	

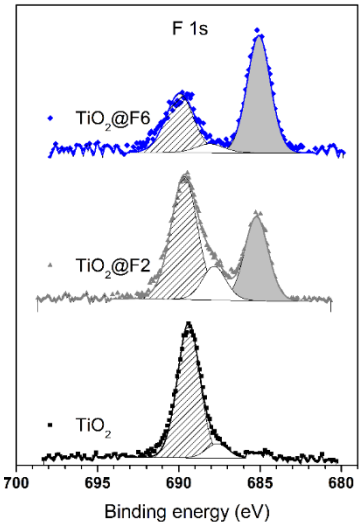


Figure 5. High resolution spectra of F 1s core peaks of reference and fluorinated PTFE-based electrodes .

The pristine sample C 1s spectrum exhibits a narrow main peak, measured at 284.2 eV for all the samples, originated from the carbon black used for the electrode formulations. Five broader components are recorded at higher binding energy: 285.0 eV component is associated to C-C, C-H bonds (adventitious carbon), 286.5 eV associated to C-O bonds,[55] 288.6 eV to C=O bonds[55] and 290.2 eV to CO_3 environments. Finally, the fifth component at 290.9 eV is attributed to CF_2-CF_2 environments originated from the PTFE binder.[56] For both fluorinated electrodes, the same components at the same binding energies are recorded for CF_2-CF_2 component, except that their relative intensities are lower for most of the components. Still, the PTFE is always detected.

Electrochemical measurements. Lithium insertion/deinsertion properties were evaluated versus lithium metal for the three samples TiO_2, TiO_2@F2, and TiO_2@F6. The galvanostatic charge-discharge profiles of the first and tenth cycles of each sample measured at C/20 (with C being equal to 335.6 mA g^{-1}, and C/20 meaning 1 Li^+ ion inserted in 20 h) between 2.5 and 1.2 V versus Li^+/Li are displayed in Figure 6. First, both discharge and charge curves for all materials are typical for crystalline anatase TiO_2.[15] Indeed, lithium insertion into TiO_2 shows three major storage mechanisms: (i) a rapid potential drop to ca. 1.7 V vs. Li^+/Li characteristic of the formation of a solid-solution $Li_\varepsilon TiO_2$, where ε depends on particle size.[60] (ii) a two-phase reaction between the tetragonal $Li_\varepsilon TiO_2$ and the orthorhombic lithium titanate $Li_{0.5\pm\delta}TiO_2$ inducing a constant-voltage plateau around 1.7 V followed by (iii) another two-phase reaction up to 1 V towards rock-salt-type tetragonal $LiTiO_2$.[61] The irreversibility of the latter mechanism is usually overcome through nanostructuration of the electrode material, which induces a monophasic reversible pseudo-capacitive interfacial storage.[15]

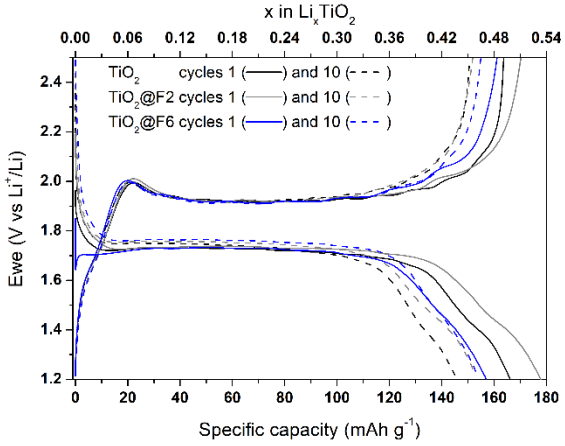


Figure 6. Galvanostatic voltage profiles for TiO_2/Li, TiO_2@F2/Li, and TiO_2@F6/Li cells cycled at C/20 between 2.5 and 1.2 V versus Li^+/Li.

The surface fluorination of TiO_2 materials clearly influences their electrochemical properties when used as electrode in Li-ion system, as seen on Figure 6. Nevertheless, the influence is subtle, and it is necessary to go deeper into details to analyze the results, summarized in Table 5. The first discharge capacity for TiO_2@F2 is the highest among all three samples, closely approaching the theoretical capacity value for the lithiated $Li_{0.5}TiO_2$. The first coulombic efficiency is 95.7 %, slightly lower than for TiO_2 (98.5 %), meaning that the presence of surface fluorinated species might induce a higher lithium consumption on the first cycle, most probably for the formation of the passivation layer on top of electrodes. The coulombic efficiency on the tenth cycle is close to 99 %, with a charge capacity retention of 90 %, and specific capacities higher than for TiO_2. The average voltages of electrochemical reactions for TiO_2@F2 are similar to TiO_2, indicating that we are still dealing with an electrode composed of bulk TiO_2. The polarization ΔE evolves from 0.183 to 0.171 V, approximately 10 mV better than for pristine TiO_2 (Table 5).

For TiO_2@F6, the specific capacity of the first reduction is the lowest, while the capacity of the following charge is higher. This might originate from the consumption of lithium ions during the OCV period for the formation of a passivation layer. The coulombic efficiency remains higher than 100 % over the ten cycles, indicating that more lithium ions are deintercalated during the oxidation than intercalated during the reduction step, probably due to lithium ions being de-inserted from the passivation layer or to other side reactions with the electrolyte. TiO_2@F6 presents the lowest polarization Additional galvanostatic measurements on PVDF-based electrodes lead to similar conclusions (figure S8).

To investigate the evolution of the passivation layer formation during the galvanostatic cycling, EIS measurements were conducted at different steps during the first ten discharge-charge cycles. The results are presented on Figure 7 and Table 6. The experimental data have been fitted according to a model presented in the Supporting Information (Figure S9).[47]

Figure 7 clearly shows that the surface fluorination of TiO_2 reduces the resistivity of the electrode at the end of OCV (Figure 7), as the semicircular arc of TiO_2 (75.01 kΩ; please refer to Table 6) is larger than both TiO_2@F2 (0.42 kΩ) and TiO_2@F6 (0.24 kΩ). It can be deduced that the surface species formed during the relaxation time on top of the TiO_2 electrode might be more resistive that the one on fluorinated

TiO_2. The lower resistance of fluorinated TiO_2, compared to pristine TiO_2, may be related with the Li-ion conduction within the passivation layer formed during the OCV on the oxide surface.

Table 5. Summary of galvanostatic results for TiO_2, TiO_2@F2, and TiO_2@F6 over the first and tenth cycles.

Material	TiO_2	TiO_2@F2	TiO_2@F6
Red 1, mA h g^{-1}	166	178	157
Ox 1, mA h g^{-1}	164	170	161
Red 10, mA h g^{-1}	146	153	154
Ox 10, mA h g^{-1}	151	152	155
CE (cycle 1), %	98.5 %	**95.7 %**	102.7 %
CE (cycle 10), %	103.3 %	**98.9 %**	100.3 %
$E_{1/2}$ (Red 1), V*	1.725	1.736	1.729
$E_{1/2}$ (Ox 1), V	1.916	1.919	1.912
$E_{1/2}$ (Red 10), V	1.735	1.749	1.760
$E_{1/2}$ (Ox 10), V	1.921	1.920	1.908
ΔE (Cycle 1), V	**0.191**	**0.183**	**0.183**
ΔE (Cycle 10), V	**0.186**	**0.171**	**0.148**
E_{moyen} (Cycle 1), V	1.820	1.821	1.821
E_{moyen} (Cycle 10), V	1.828	1.834	1.834

*$E_{1/2}$ represents the voltage value obtained at mid-charge or id-discharge; these values are used to calculate the polarization ΔE.

In other words, it seems reasonable to state the surface of fluorinated titanium dioxide is less reactive than the surface of pristine oxide in electrolyte environment during the OCV period. The global trend for the total resistivity is that the fluorinated electrodes present lower values of resistance compared to pristine TiO_2, lower by several order of magnitude, at the end of OCV, first discharge, first charge and tenth charge, as displayed on Table 6.

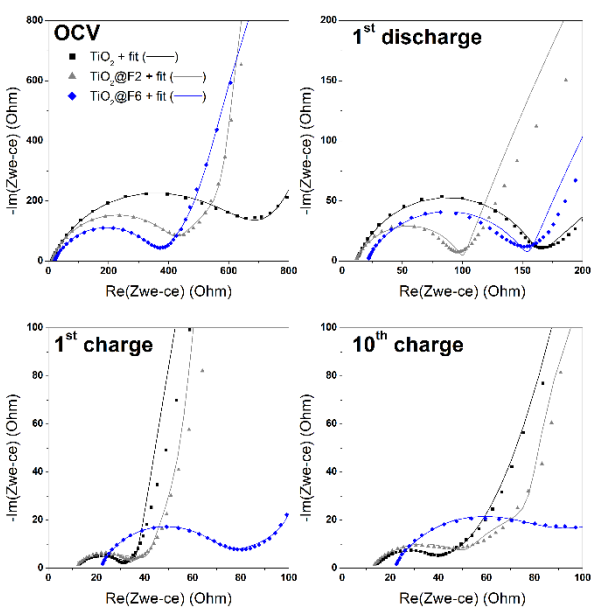


Figure 7. Nyquist impedance plots of the working electrode of TiO_2/Li, TiO_2@F2/Li, and TiO_2@F6/Li in three-electrode cells cycled at C/20 between 2.5 and 1.2 V versus Li^+/Li. Plots were obtained at the inception of lithiation after 5 h relaxation time, at the end of the first discharge (1.2 V vs Li^+/Li), and at the end of the first and tenth charge (2.5 V vs Li^+/Li).

At the end of the first discharge, the trend is similar. Both fluorinated TiO_2@F2 and TiO_2@F6 electrodes still present lower resistivity than TiO_2 (Figure 7). The resistance values at the end of the first discharge, the main contribution to the total resistance is coming from the charge transfer. The surface fluorination improves the charge transfer at the electrode-electrolyte interface, as recently found by others.[62] The charge transfer resistance for TiO_2@F2 is nearly twice as high as for TiO_2@F6 (4.99 kΩ vs 2.66 kΩ, respectively). The higher the surface fluorination, the better the charge transfer. Nevertheless, TiO_2@F2 has a lower SEI resistance compared to TiO_2@F6, which could be explained by a less reactive surface for TiO_2@F2, and thus a less resistive passivation layer. It is important to note here that a more or less resistive layer does not imply thickness but chemical composition, to some extent. If fluorine is localized into vacant sites of titanium dioxide, there will be no fluorinated surface layer, and no resistive behavior.

Table 6. Summary of EIS fitting results for TiO_2, TiO_2@F2, and TiO_2@F6 (please refer to Supporting Information for the fitting model).

Resistance (kΩ)		$R1_{syst}$	$R2_{SEI}$	$R3_{CT}$	R_{total}
OCV	TiO_2	0.01	75.01	0.62	**75.64**
	TiO_2@F2	0.01	0.42	0.46	**0.90**
	TiO_2@F6	0.02	0.24	0.33	**0.59**
1st discharge	TiO_2	0.01	0.15	30.30	**30.46**
	TiO_2@F2	0.01	0.09	4.99	**5.09**
	TiO_2@F6	0.02	0.13	2.66	**2.81**
1st charge	TiO_2	0.01	0.03	14.42	**14.46**
	TiO_2@F2	0.01	0.03	0.03	**0.07**
	TiO_2@F6	0.02	0.04	0.02	**0.09**
10th charge	TiO_2	0.01	0.03	3.59	**3.63**
	TiO_2@F2	0.01	0.04	0.05	**0.10**
	TiO_2@F6	0.02	0.12	0.05	**0.20**

Let us now consider the first and tenth oxidations. The total resistance is higher for pristine TiO_2 in both cases and tends to decrease along the cycling (14.4 kΩ and 3.6 kΩ for 1st and 10th oxidations, respectively). The charge transfer is the main contribution of the total resistance, and the SEI resistance R_{SEI} is low and stable (28.1 Ω, and 29.1 Ω), especially lower than at the end of the first discharge (149.3 Ω). This might probably be pointing towards the dissolution of some SEI products at the end of oxidation.[63] For TiO_2@F2, total resistance is the lowest, and R_{SEI} and R_{CT} contribute equally. The resistance slightly increases with cycling from 68 Ω to 101 Ω, with both R_{SEI} and R_{CT} increasing equally. For TiO_2@F6, the total resistance is larger than TiO_2@F2, and R_{SEI} is the main responsible for this increase. The presence of fluorinated species at the surface of TiO_2@F6 makes the SEI more resistive (125.5 Ω) than pristine TiO_2 (29.2 Ω) and TiO_2@F2 (42.9 Ω), but still the low R_{CT} value (51.8 Ω) is two orders of magnitude better than TiO_2 (3.6 kΩ).

As a conclusion for the impedance study, it should now seem clear that surface fluorination improves the resistivity of the electrode over the first ten galvanostatic cycles versus lithium. At the tenth cycle, the

resistance of the SEI formed on fluorinated electrodes is slightly larger than for non-fluorinated TiO_2, but the charge transfer resistance is relatively stable and two orders of magnitude lower, making fluorinated electrodes more efficient in terms of lithium ion diffusion, with a probably denser and more stable SEI.

Conclusion

The atomic layer fluorination method has been successfully applied to anatase titanium dioxide to obtain surface fluorinated TiO_2. XRD shows that the fluorination does not modify the bulk structure of the materials, while ^{19}F solid state NMR and XPS evidence the presence of mostly surface fluorine atoms, with atomic ratios F/Ti equal to 0.004 and 0.013 for TiO_2@F2 and TiO_2@F6, as obtained from NMR. XPS detects more fluorine (F/Ti = 0.34 and 0.63) for those samples, thus leading to the conclusion of surface fluorine atoms. The O/Ti stoichiometry is not modified by the fluorination, and this could be understood if fluorine interacts with vacancies at the surface TiO_2 without displacing O^{2-} ions within the structure. The surrounding environment of F atoms at the surface of TiO_2 is most probably composed of two titanium atoms and one surface vacancy. The interest of our surface fluorination is demonstrated by the enhanced electrochemical properties of TiO_2@F2 and TiO_2@F6 electrodes by comparison with pristine TiO_2. The specific capacities of these electrodes have been improved by 10 % for TiO_2@F2 in comparison with the reference electrode. Both fluorinated electrodes exhibit a reduced polarization after the tenth cycle in PTFE-based electrodes. A study on cycled PTFE-based electrodes by *post mortem* AES XPS analyses was recently published and demonstrates that the passivation layer on fluorinated samples is thinner on the first ten galvanostatic cycles.[64]

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information. EIS complementary data. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

* nicolas.louvain@umontpellier.fr

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors.

ACKNOWLEDGMENT

MD and NL are indebted to the IR-RMN-THC FR3050 CNRS for the spectrometer time access and the financial support of the NMR experiments. The authors thank the French Research Network on the electrochemical Energy Storage (RS2E) for funding this study.

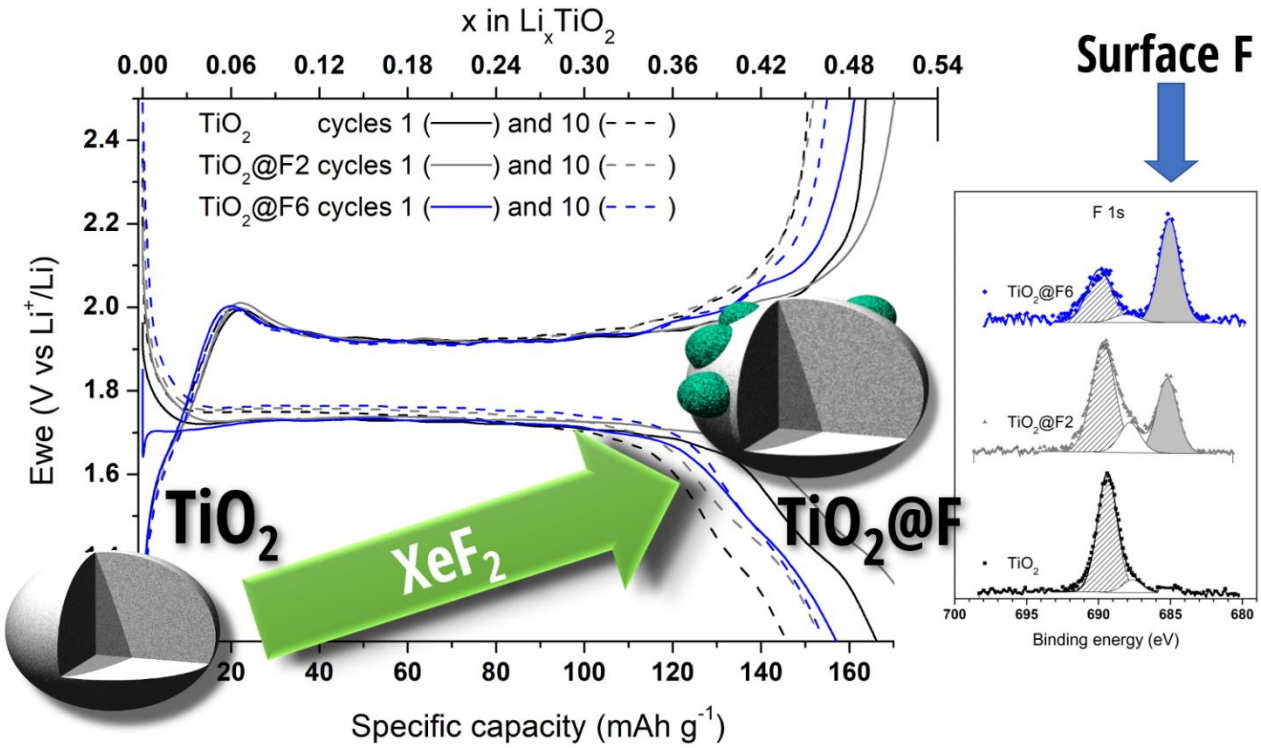
ABBREVIATIONS

SEI, solid-electrolyte interphase; OCV, open-circuit voltage; EIS, electrochemical impedance spectroscopy; CT, charge transfer; PTFE, polytetrafluoroethylene.

REFERENCES

(1) Mal, N. K.; Fujiwara, M.; Tanaka, Y. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica. *Nature* **2003,** *421* (6921), 350-353.
(2) Liu, L.; Chen, X. Titanium Dioxide Nanomaterials: Self-Structural Modifications. *Chem. Rev.* **2014,** *114* (19), 9890-9918.
(3) De Angelis, F.; Di Valentin, C.; Fantacci, S.; Vittadini, A.; Selloni, A. Theoretical Studies on Anatase and Less Common TiO_2 Phases: Bulk, Surfaces, and Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2014,** *114* (19), 9708-9753.
(4) Wang, Y.; Sun, H.; Tan, S.; Feng, H.; Cheng, Z.; Zhao, J.; Zhao, A.; Wang, B.; Luo, Y.; Yang, J.; Hou, J. G. Role of point defects on the reactivity of reconstructed anatase titanium dioxide (001) surface. *Nat. Commun.* **2013,** *4*, 2214.
(5) Thomas, A. G.; Syres, K. L. Adsorption of organic molecules on rutile TiO_2 and anatase TiO_2 single crystal surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2012,** *41* (11), 4207-4217.
(6) Metiu, H.; Chrétien, S.; Hu, Z.; Li, B.; Sun, X. Chemistry of Lewis Acid–Base Pairs on Oxide Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2012,** *116* (19), 10439-10450.
(7) Jung, H.-G.; Yoon, C. S.; Prakash, J.; Sun, Y.-K. Mesoporous Anatase TiO_2 with High Surface Area and Controllable Pore Size by F^--Ion Doping: Applications for High-Power Li-Ion Battery Anode. *J. Phys. Chem. C* **2009,** *113* (50), 21258-21263.
(8) Lun Pang, C.; Lindsay, R.; Thornton, G. Chemical reactions on rutile TiO_2(110). *Chem. Soc. Rev.* **2008,** *37* (10), 2328-2353.
(9) Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **2003,** *48* (5), 53-229.
(10) Yan, X.; Wang, Z.; He, M.; Hou, Z.; Xia, T.; Liu, G.; Chen, X. TiO_2 Nanomaterials as Anode Materials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries. *Energy Technol.* **2015,** *3* (8), 801-814.
(11) Froschl, T.; Hormann, U.; Kubiak, P.; Kucerova, G.; Pfanzelt, M.; Weiss, C. K.; Behm, R. J.; Husing, N.; Kaiser, U.; Landfester, K.; Wohlfahrt-Mehrens, M. High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2012,** *41* (15), 5313-5360.
(12) Dambournet, D.; Belharouak, I.; Amine, K. Tailored Preparation Methods of TiO2 Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties. *Chem. Mater.* **2010,** *22* (3), 1173-1179.
(13) Chen, X.; Mao, S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **2007,** *107* (7), 2891-2959.
(14) Song, T.; Paik, U. TiO2 as an active or supplemental material for lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016,** *4* (1), 14-31.
(15) Shin, J. Y.; Samuelis, D.; Maier, J. Sustained Lithium-Storage Performance of Hierarchical, Nanoporous Anatase TiO_2 at High Rates: Emphasis on Interfacial Storage Phenomena. *Adv. Funct. Mater.* **2011,** *21* (18), 3464-3472.
(16) Wagemaker, M.; Borghols, W. J.; van Eck, E. R.; Kentgens, A. P.; Kearley, G. J.; Mulder, F. M. The influence of size on phase morphology and Li-ion mobility in nanosized lithiated anatase TiO2. *Chem. Eur. J.* **2007,** *13* (7), 2023-8.
(17) Wagemaker, M.; Borghols, W. J.; Mulder, F. M. Large impact of particle size on insertion reactions. A case for anatase Li(x)TiO2. *J. Am. Chem. Soc.* **2007,** *129* (14), 4323-7.
(18) Lunell, S.; Stashans, A.; Ojamäe, L.; Lindström, H.; Hagfeldt, A. Li and Na diffusion in TiO2 from quantum chemical theory versus electrochemical experiment. *J. Am. Chem. Soc.* **1997,** *119* (31), 7374-7380.
(19) Kavan, L.; Kratochvilova, K.; Gratzel, M. Study of Nanocrystalline Tio2 (Anatase) Electrode in the Accumulation Regime. *J. Electroanal. Chem.* **1995,** *394* (1-2), 93-102.
(20) He, Y. B.; Li, B.; Liu, M.; Zhang, C.; Lv, W.; Yang, C.; Li, J.; Du, H.; Zhang, B.; Yang, Q. H.; Kim, J. K.; Kang, F. Gassing in $Li_4Ti_5O_{12}$-based batteries and its remedy. *Sci. Rep.* **2012,** *2*, 913(1-9).
(21) Martha, S. K.; Markevich, E.; Burgel, V.; Salitra, G.; Zinigrad, E.; Markovsky, B.; Sclar, H.; Pramovich, Z.; Heik, O.; Aurbach, D.; Exnar, I.; Buqa, H.; Drezen, T.; Semrau, G.; Schmidt, M.; Kovacheva, D.; Saliyski, N. A short review on surface chemical aspects of Li batteries: A key for a good performance. *J. Power Sources* **2009,** *189* (1), 288-296.
(22) Ferg, E.; Gummow, R. J.; Dekock, A.; Thackeray, M. M. Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1994,** *141* (11), L147-L150.
(23) Erickson, E. M.; Ghanty, C.; Aurbach, D. New Horizons for Conventional Lithium Ion Battery Technology. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014,** *5* (19), 3313-3324.
(24) He, Y. B.; Li, B.; Liu, M.; Zhang, C.; Lv, W.; Yang, C.; Li, J.; Du, H.; Zhang, B.; Yang, Q. H.; Kim, J. K.; Kang, F. Gassing in Li(4)Ti(5)O(12)-based batteries and its remedy. *Sci. Rep.* **2012,** *2*, 913.
(25) Borgel, V.; Gershinsky, G.; Hu, T.; Theivanayagam, M. G.; Aurbach, D. $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4/Li_4Ti_5O_{12}$, a Possible Li-Ion Battery System for Load-Leveling Application. *J. Electrochem. Soc.* **2013,** *160* (4), A650-A657.

(26) Jiang, J. W.; Chen, J.; Dahn, J. R. Comparison of the reactions between $Li_{7/3}Ti_{5/3}O_4$ or LiC_6 and nonaqueous solvents or electrolytes using accelerating rate calorimetry. *J. Electrochem. Soc.* **2004,** *151* (12), A2082-A2087.
(27) Jiang, H.; Song, H.; Zhou, Z.; Liu, X.; Meng, G. The roles of Li^+ and F^- ions in Li-F-codoped TiO_2 system. *J. Phys. Chem. Solids* **2007,** *68* (10), 1830-1835.
(28) Li, W.; Body, M.; Legein, C.; Dambournet, D. Identify OH groups in $TiOF_2$ and their impact on the lithium intercalation properties. *J. Solid State Chem.* **2017,** *246*, 113-118.
(29) Reddy, M. V.; Sharma, N.; Adams, S.; Rao, R. P.; Peterson, V. K.; Chowdari, B. V. R. Evaluation of undoped and M-doped TiO_2, where M = Sn, Fe, Ni/Nb, Zr, V, and Mn, for lithium-ion battery applications prepared by the molten-salt method. *RSC Adv.* **2015,** *5* (37), 29535-29544.
(30) Li, W.; Corradini, D.; Body, M.; Legein, C.; Salanne, M.; Ma, J.; Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Rollet, A.-L.; Julien, C.; Zhagib, K.; Duttine, M.; Demourgues, A.; Groult, H.; Dambournet, D. High Substitution Rate in TiO2 Anatase Nanoparticles with Cationic Vacancies for Fast Lithium Storage. *Chem. Mater.* **2015,** *27* (14), 5014-5019.
(31) Chen, C.; Hu, X.; Zhang, B.; Miao, L.; Huang, Y. Architectural design and phase engineering of N/B-codoped TiO_2(B)/anatase nanotube assemblies for high-rate and long-life lithium storage. *J. Mater. Chem. A* **2015,** *3* (45), 22591-22598.
(32) Weng, Z. Y.; Guo, H.; Liu, X. M.; Wu, S. L.; Yeung, K. W. K.; Chu, P. K. Nanostructured TiO_2 for energy conversion and storage. *RSC Adv.* **2013,** *3* (47), 24758-24775.
(33) Kim, J. H.; Zhu, K.; Kim, J. Y.; Frank, A. J. Tailoring oriented TiO2 nanotube morphology for improved Li storage kinetics. *Electrochim. Acta* **2013,** *88*, 123-128.
(34) Kang, J. W.; Kim, D. H.; Mathew, V.; Lim, J. S.; Gim, J. H.; Kimz, J. Particle Size Effect of Anatase TiO_2 Nanocrystals for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2011,** *158* (2), A59-A62.
(35) Ortiz, G. F.; Hanzu, I.; Djenizian, T.; Lavela, P.; Tirado, J. L.; Knauth, P. Alternative Li-Ion Battery Electrode Based on Self-Organized Titania Nanotubes. *Chem. Mater.* **2009,** *21* (1), 63-67.
(36) Qiao, Z.-a.; Brown, S.; Adcock, J.; Veith, G.; Bauer, J.; Payzant, E.; Unocic, R.; Dai, S. A topotactic synthetic methodology for highly fluorine-doped mesoporous metal oxides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012,** *51* (12), 2888-2893.
(37) Park, H.; Choi, W. Effects of TiO2 surface fluorination on photocatalytic reactions and photoelectrochemical behaviors. *J. Phys. Chem. B* **2004,** *108* (13), 4086-4093.
(38) Zhang, W.; Bonnet, P.; Dubois, M.; Ewels, C. P.; Guerin, K.; Petit, E.; Mevellec, J. Y.; Vidal, L.; Ivanov, D. A.; Hamwi, A. Comparative Study of SWCNT Fluorination by Atomic and Molecular Fluorine. *Chem. Mater.* **2012,** *24* (10), 1744-1751.
(39) Kharitonov, A. P.; Taege, R.; Ferrier, G.; Teplyakov, V.; Syrtsova, D. A.; Koops, G. H. Direct fluorination - Useful tool to enhance commercial properties of polymer articles. *J. Fluorine Chem.* **2005,** *126* (2), 251-263.
(40) Unger, E.; Liebau, M.; Duesberg, G. S.; Graham, A. P.; Kreupl, F.; Seidel, R.; Hoenlein, W. Fluorination of carbon nanotubes with xenon difluoride. *Chem. Phys. Lett.* **2004,** *399* (1-3), 280-283.
(41) Zupan, M.; Pollak, A. Fluorination with Xenon Difluoride - Fluorine Addition to 1-Phenylacetylenes. *J. Org. Chem.* **1974,** *39* (17), 2646-2647.
(42) Malm, J. G.; Selig, H.; Jortner, J.; Rice, S. A. Chemistry of Xenon. *Chem. Rev.* **1965,** *65* (2), 199-236.
(43) Zhao, J.; Liao, L.; Shi, F.; Lei, T.; Chen, G.; Pei, A.; Sun, J.; Yan, K.; Zhou, G.; Xie, J.; Liu, C.; Li, Y.; Liang, Z.; Bao, Z.; Cui, Y. Surface Fluorination of Reactive Battery Anode Materials for Enhanced Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2017,** *139* (33), 11550-11558.
(44) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calve, S.; Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z. H.; Hoatson, G. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002,** *40* (1), 70-76.
(45) Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of Valence Bands of Gold. *Phys Rev B* **1972,** *5* (12), 4709-4714.
(46) Scofield, J. H. Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487ev. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976,** *8* (2), 129-137.
(47) Dinkelacker, F.; Marzak, P.; Yun, J.; Liang, Y.; Bandarenka, A. S. Multistage Mechanism of Lithium Intercalation into Graphite Anodes in the Presence of the Solid Electrolyte Interface. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2018,** *10* (16), 14063-14069.
(48) Li, W.; Corradini, D.; Body, M.; Legein, C.; Salanne, M.; Ma, J. W.; Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Rollett, A. L.; Julien, C.; Zhagib, K.; Duttine, M.; Demourgues, A.; Groult, H.; Dambournet, D. High Substitution Rate in TiO2 Anatase Nanoparticles with Cationic Vacancies for Fast Lithium Storage. *Chem. Mater.* **2015,** *27* (14), 5014-5019.
(49) Biesinger, M. C.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **2010,** *257* (3), 887-898.
(50) Briggs, D.; Beamson, G. Xps Studies of the Oxygen-1s and Oxygen-2s Levels in a Wide-Range of Functional Polymers. *Anal. Chem.* **1993,** *65* (11), 1517-1523.
(51) Parlebas, J. C.; Khan, M. A.; Uozumi, T.; Okada, K.; Kotani, A. Theory of Many-Body Effects in Valence, Core-Level and Isochromat Spectroscopies Along the 3d Transition-Metal Series of Oxides. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995,** *71* (2), 117-139.
(52) Le, T. K.; Flahaut, D.; Martinez, H.; Pigot, T.; Nguyen, H. K. H.; Huynh, T. K. X. Surface fluorination of single-phase TiO2 by thermal shock method for enhanced UV and visible light induced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B-Environmental* **2014,** *144*, 1-11.
(53) Le, T. K.; Flahaut, D.; Foix, D.; Blanc, S.; Huu, K. H. N.; Thi, K. X. H.; Martinez, H. Study of surface fluorination of photocatalytic TiO2 by thermal shock method. *J. Solid State Chem.* **2012,** *187*, 300-308.
(54) Yu, J. C.; Yu, J. G.; Ho, W. K.; Jiang, Z. T.; Zhang, L. Z. Effects of F- doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO_2 powders. *Chem. Mater.* **2002,** *14* (9), 3808-3816.
(55) Briggs, D.; Beamson, G. Primary and Secondary Oxygen-Induced C1s Binding-Energy Shifts in X-Ray Photoelectron-Spectroscopy of Polymers. *Anal. Chem.* **1992,** *64* (15), 1729-1736.
(56) Hantsche, H. High resolution XPS of organic polymers, the scienta ESCA300 database. By G. Beamson and D. Briggs, Wiley, Chichester 1992, 295 pp., hardcover, £ 65.00, ISBN 0-471-93592-1. *Adv. Mater.* **1993,** *5* (10), 778-778.
(57) Yang, H. G.; Sun, C. H.; Qiao, S. Z.; Zou, J.; Liu, G.; Smith, S. C.; Cheng, H. M.; Lu, G. Q. Anatase TiO2 single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature* **2008,** *453*, 638.
(58) Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. Structure and energetics of stoichiometric TiO_2 anatase surfaces. *Phys Rev B* **2001,** *63* (15), 155409.
(59) Louvain, N.; Karkar, Z.; El-Ghozzi, M.; Bonnet, P.; Guerin, K.; Willmann, P. Fluorination of anatase TiO_2 towards titanium oxyfluoride $TiOF_2$: a novel synthesis approach and proof of the Li-insertion mechanism. *J. Mater. Chem. A* **2014,** *2* (37), 15308-15315.
(60) Wagemaker, M.; Borghols, W. J.; van Eck, E. R.; Kentgens, A. P.; Kearley, G. J.; Mulder, F. M. The Influence of Size on Phase Morphology and Li-ion Mobility in Nanosized Lithiated Anatase TiO2. *Chem. - Eur. J.* **2007,** *13* (7), 2023-8.
(61) Lafont, U.; Carta, D.; Mountjoy, G.; Chadwick, A. V.; Kelder, E. M. In Situ Structural Changes upon Electrochemical Lithium Insertion in Nanosized Anatase TiO_2. *J. Phys. Chem. C* **2010,** *114*, 1372.
(62) Kim, D. W.; Shiiba, H.; Zettsu, N.; Yamada, T.; Kimijima, T.; Sanchez-Santolino, G.; Ishikawa, R.; Ikuhara, Y.; Teshima, K. Full picture discovery for mixed-fluorine anion effects on high-voltage spinel lithium nickel manganese oxide cathodes. *Npg Asia Mater* **2017,** *9*, 10.
(63) Chang, H. H.; Chang, C. C.; Su, C. Y.; Wu, H. C.; Yang, M. H.; Wu, N. L. Effects of TiO2 coating on high-temperature cycle performance of LiFePO4-based lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2008,** *185* (1), 466-472.
(64) Charles-Blin, Y.; Flahaut, D.; Ledeuil, J.-B.; Guérin, K.; Dubois, M.; Louvain, N.; Monconduit, L.; Martinez, H. Surface Layer Fluorination of TiO_2 Electrodes for Electrode Protection LiBs: Fading the Reactivity of the Negative Electrode/Electrolyte Interface. *J. Electrochem. Soc.* **2019,** *166* (10), A1905-A1914.



TOC Synopsis

An efficient and atom-economic surface modification by the room temperature fluorinating agent XeF_2 is applied to anatase titanium dioxide. Its surface is covered with a thin surface fluorinated layer evidenced by ^{19}F solid-state NMR and XPS. As low as 0.1 wt.% (0.004 at.%) of fluorine atoms reacted with TiO_2 surface, but it allows for an improved electrochemical behavior in an electrolyte environment.

Surface-property relationships of titanium dioxide modified by atomic layer fluorination

Youn Charles-Blin,[♠♡¥] Roselyne Jeanne-Brou,[♠] Aude Roland,[♠♦] Bertrand Rebière,[♠] Didier Cot,[♦] Delphine Flahaut,[♡¥] Hervé Martinez,[♡¥] Katia Guérin,[‡] Marc Dubois,[‡] Michaël Deschamps,[♣¥] Laure Monconduit,[♣¥] Nicolas Louvain*[♠¥]

[♠]Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier (France).

[♡]Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux UMR CNRS 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 avenue Président Angot, 64053 Pau Cedex 09, France

[♦]Institut Européen des Membranes, Université de Montpellier, CNRS-UM-ENSCM, Montpellier (France).

[‡]Université Clermont Auvergne, CNRS, Sigma Clermont, ICCF, 63000 Clermont-Ferrand, France.

[♣]CEMHTI, CNRS UPR 3079, Université d'Orléans, F45071 Orléans, France

[¥]Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens, France.

KEYWORDS. Surface fluorination; titanium dioxide; Li-ion battery; fluorinated anode, passivation, solid-electrolyte interphase.

Corresponding author e-mail: nicolas.louvain@umontpellier.fr

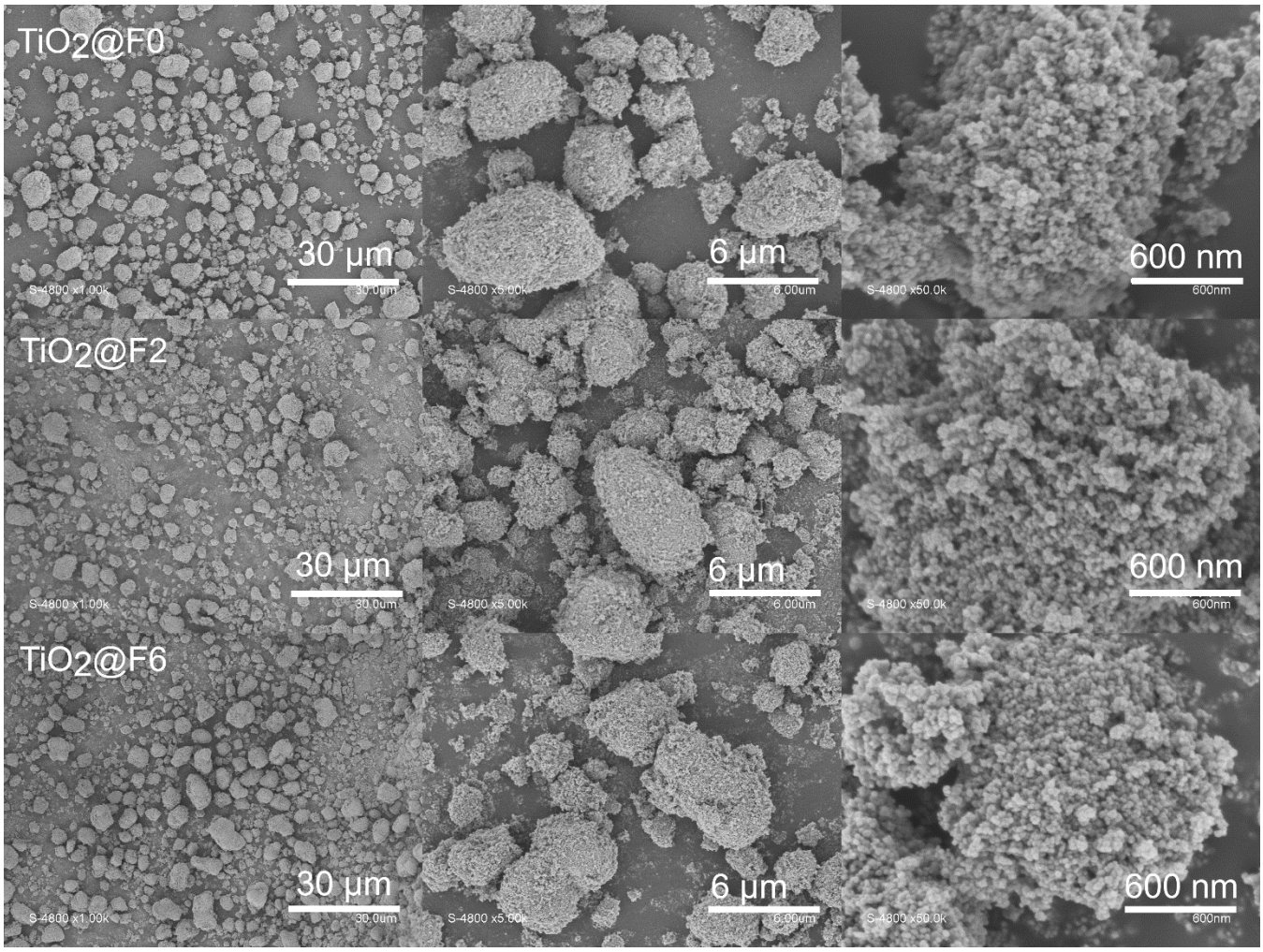


Figure S 1. SEM images of TiO_2@F0, TiO_2@F2, and TiO_2@F6 samples.

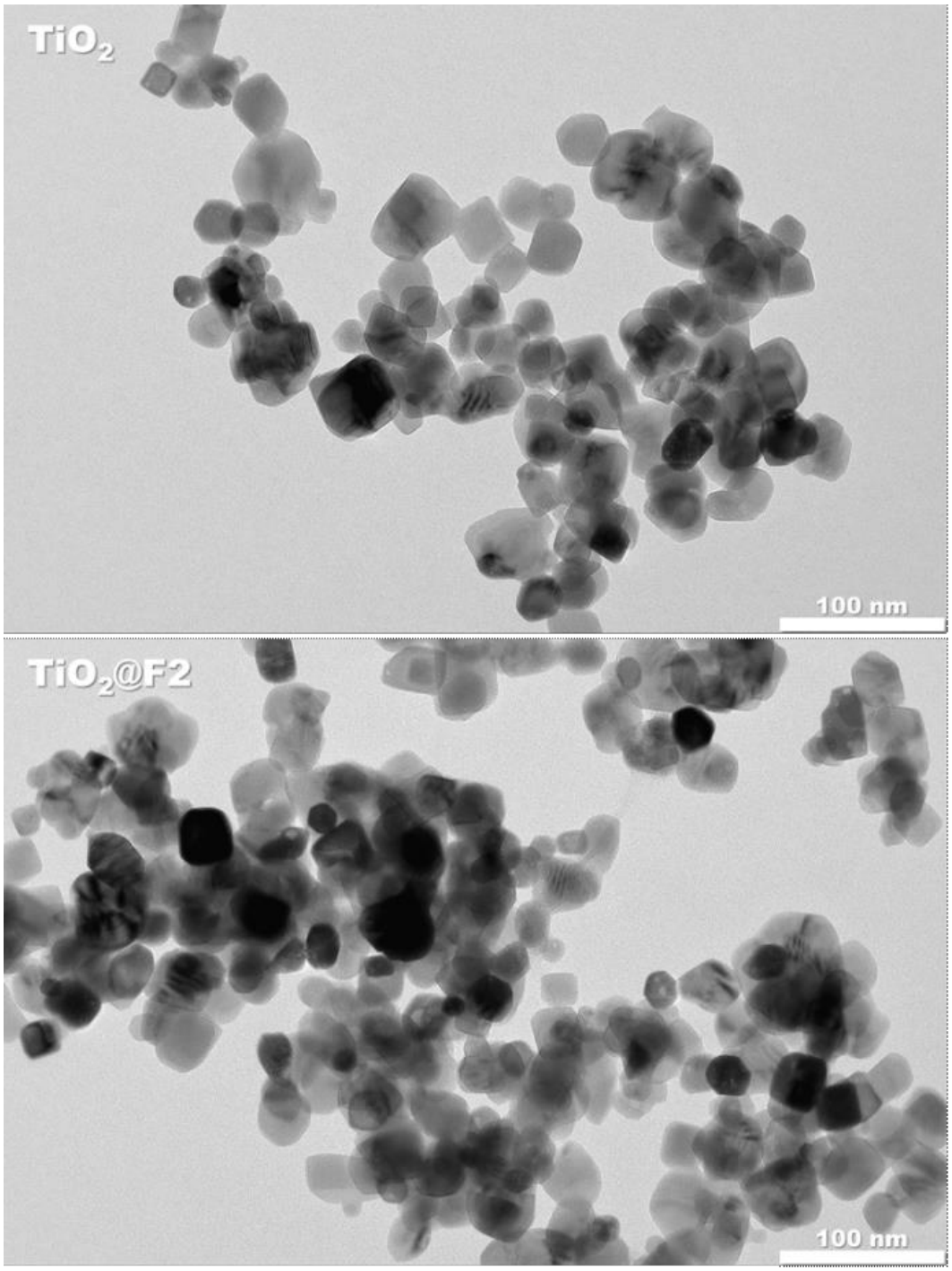


Figure S 2. TEM images of TiO_2 and TiO_2@F2 samples.

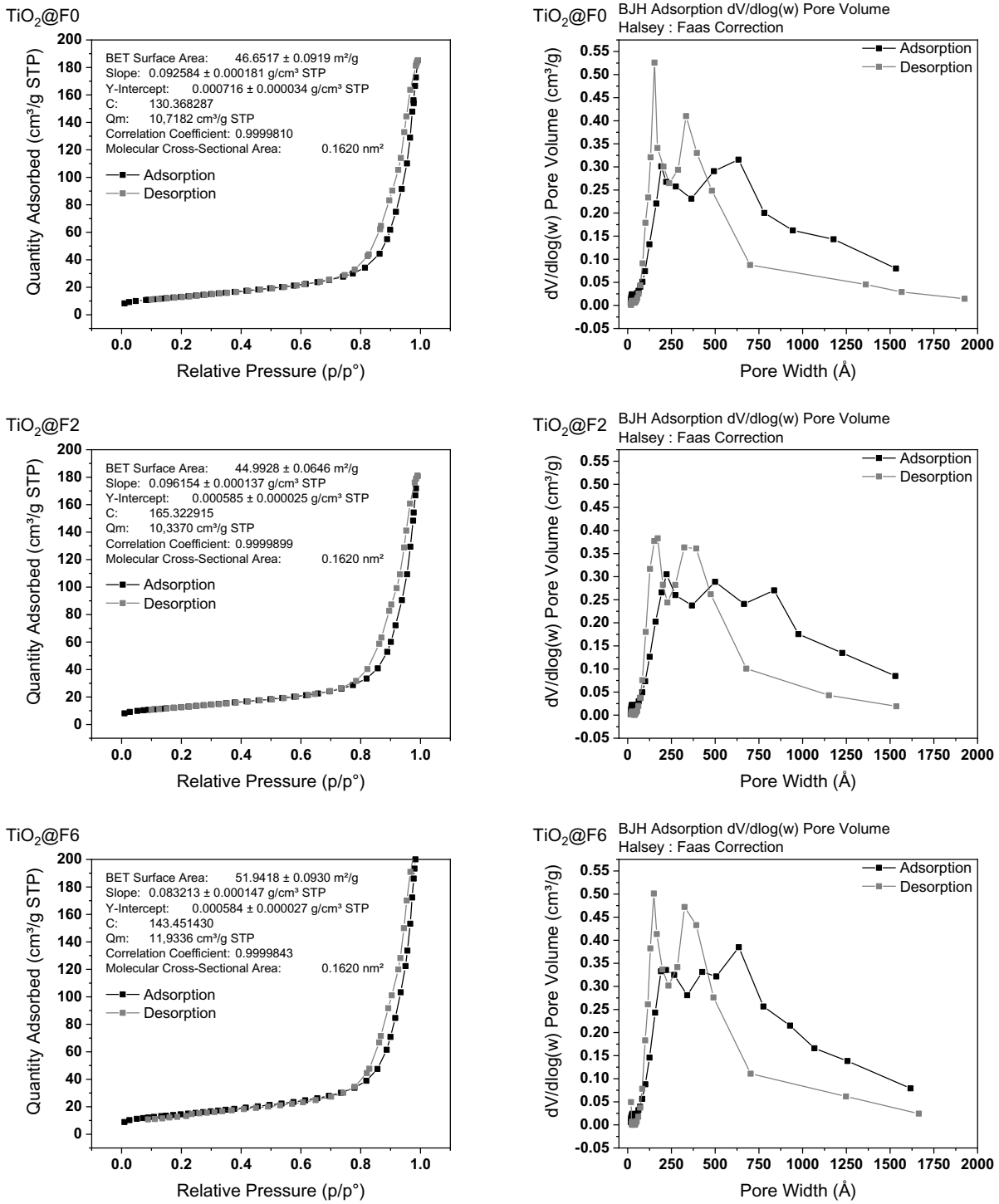
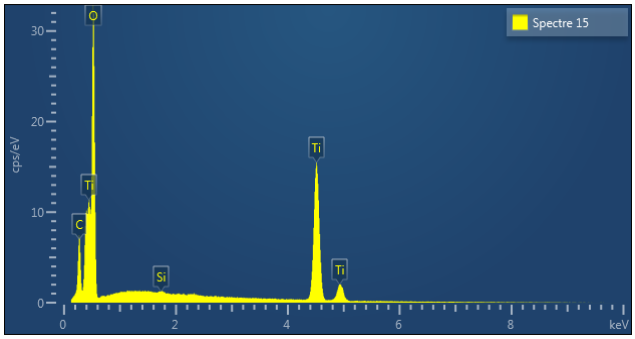
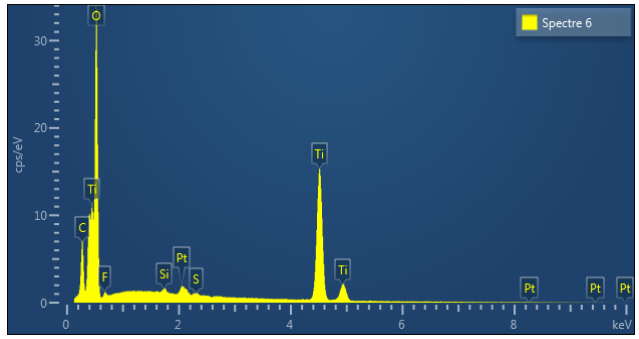


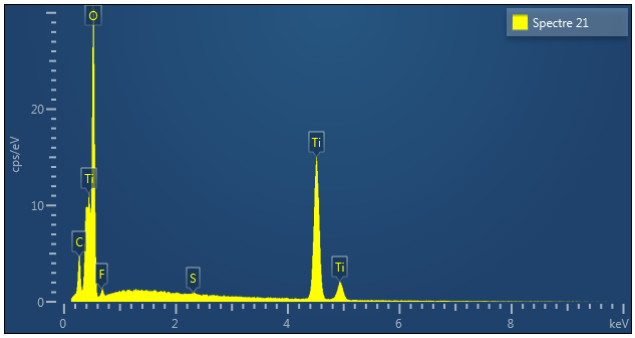
Figure S 3. N_2 sorption isotherms measured at 77 K and BJH plots for TiO_2@F0 (pristine, not fluorinated), TiO_2@F2, and TiO_2@F6. The measure has been carried out on 250 mg of sample approximately, each being heat-treated at 100 °C under dynamic vacuum for 12 hrs.





TiO_2@F0	% weight	% atomic
C	6.51	12.60
O	43.38	63.04
Ti	50.02	24.28
Total:	100.00	100.00

TiO_2@F2	% weight	% atomic
C	6.28	12.11
O	43.33	62.75
F	0.88	1.07
Ti	49.12	23.76
Total:	100.00	100.00



TiO_2@F6	% weight	% atomic
C	4.44	8.80
O	43.06	64.05
F	1.37	1.72
Ti	51.02	25.35
Total:	100.00	100.00

Figure S 4. EDX spectra for TiO_2@F0 (top, left), TiO_2@F2 (top, right), and TiO_2@F6(bottom, left) and their corresponding atomic content. Each sample has been prepared as a pressed pellet (approximately 5 tons) of 10 mm, made with approximately 250 mg of powder. Each pellet has been covered with a thin layer of carbon prior to EDX experiment.

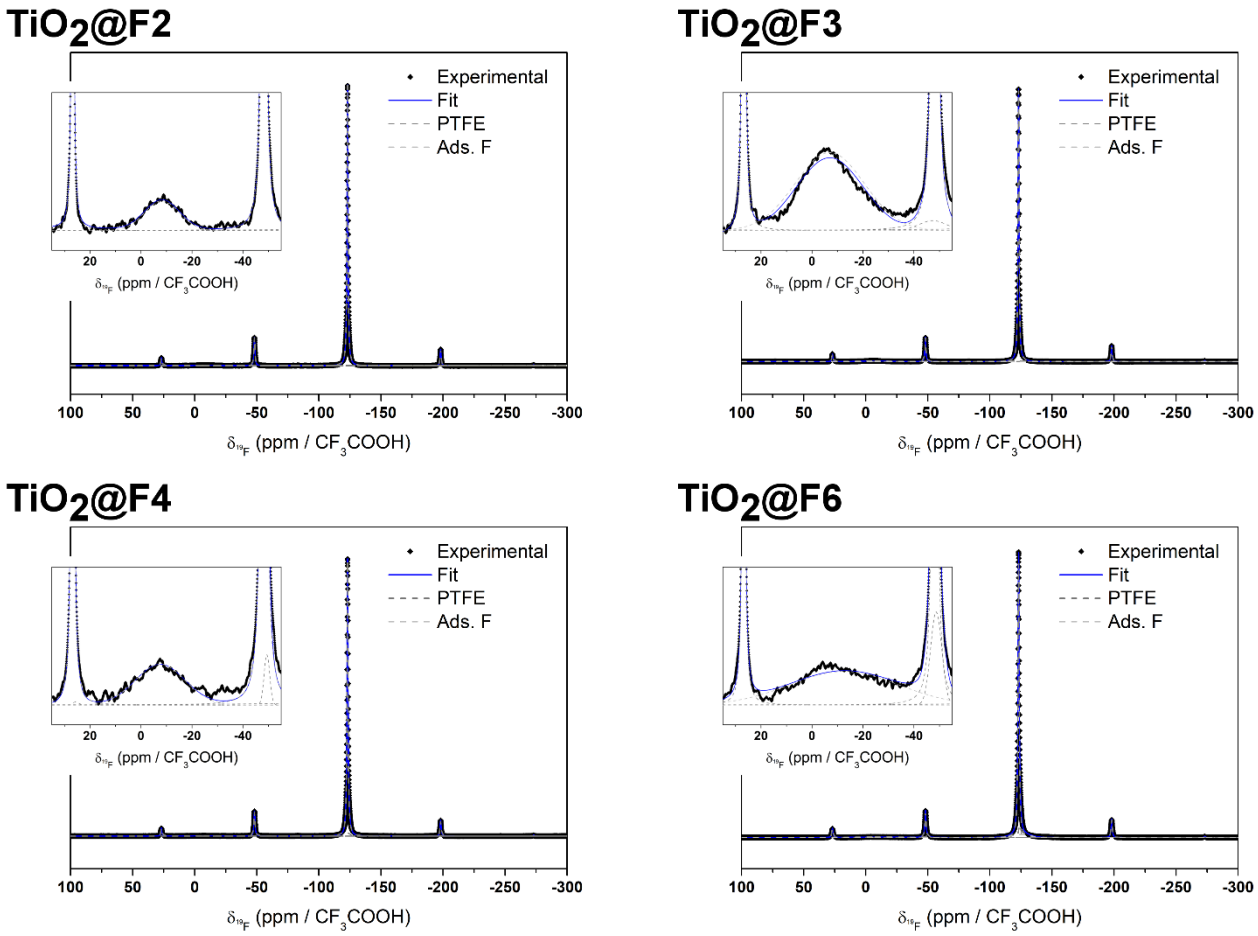


Figure S 5. ^{19}F NMR spectra of fluorinated TiO_2 samples, and their fitting lines. The insets show the region where the adsorbed fluorine can be seen in each spectrum.

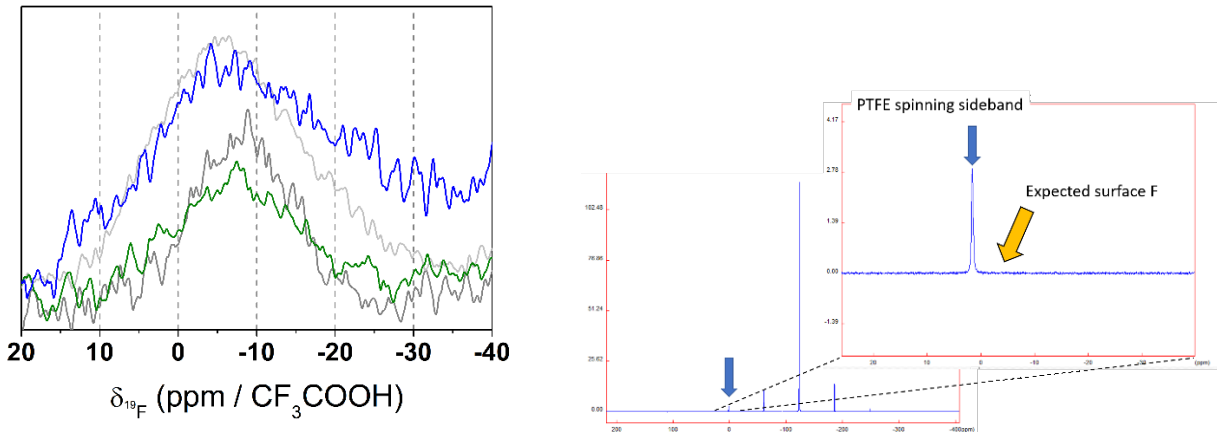


Figure S 6. ^{19}F NMR normalized spectra of fluorinated TiO_2 samples: zoom on the signal from adsorbed fluorine. Each spectrum is normalized based on its PTFE signal, for comparison purpose (left); ^{19}F NMR spectrum of TiO_2 (mixed with 6 wt.% of PTFE), the only visible signal is coming from PTFE (right).

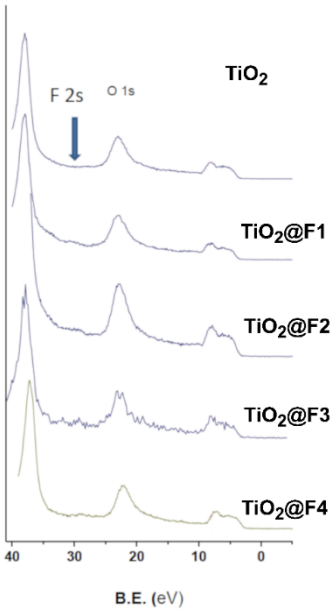


Figure S 7. High resolution spectra of F 2s (30 eV) valence peaks of reference and fluorinated pristine electrodes. The fluorine valence band indicates a bulk signature of an element, i.e. more than 5 nm below the surface. The F 2s peaks are less detectable than the F 1s, indicating than the fluorine atoms are mostly located in the 2-5 first nanometers of the surface of the sample.

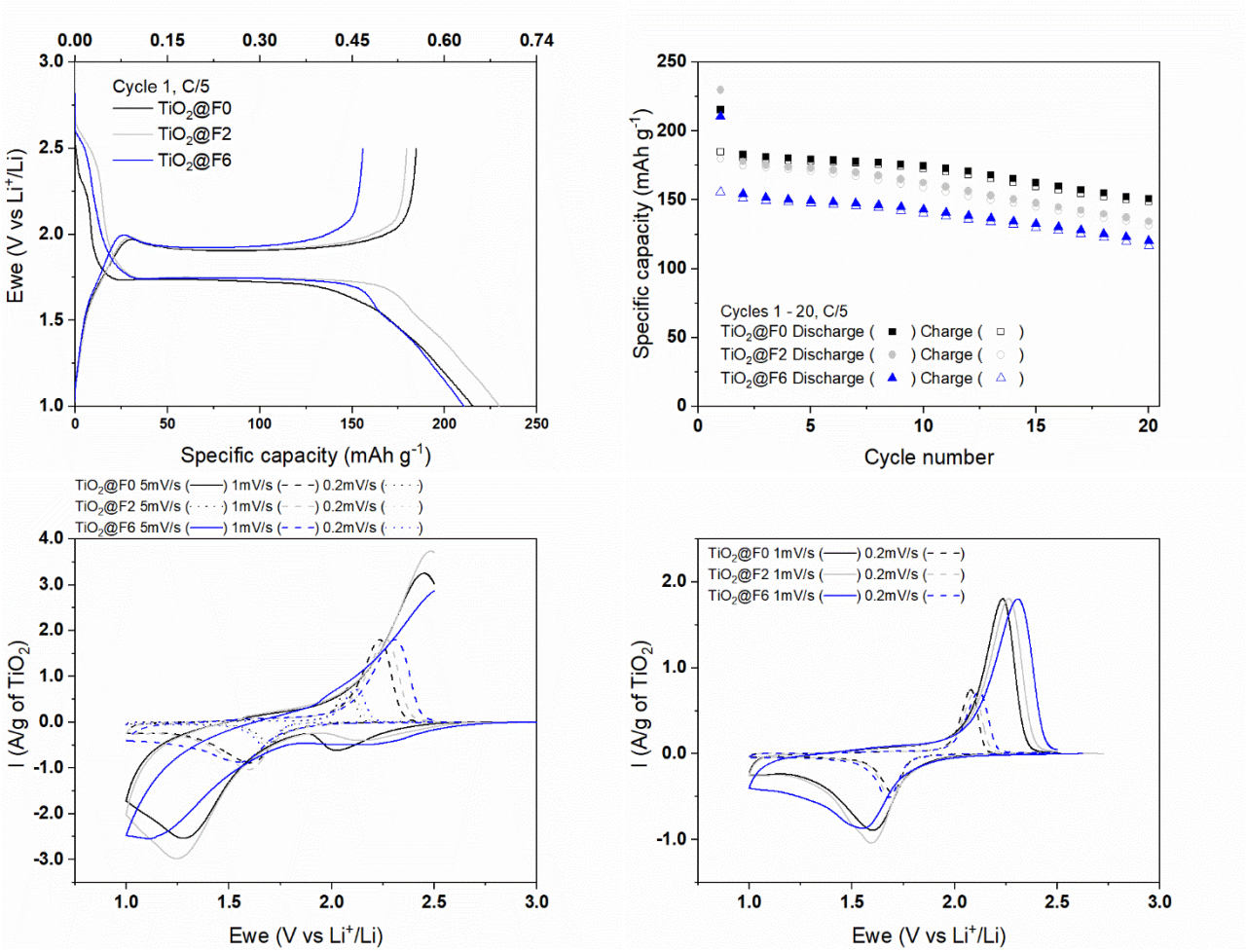
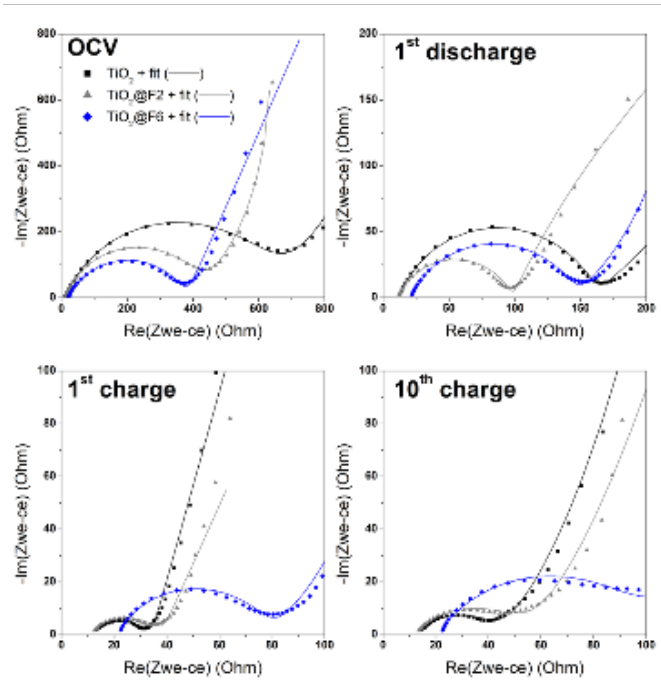
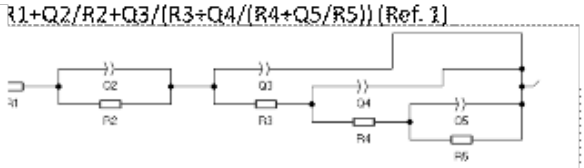


Figure S 8. Additional electrochemical characterizations for TiO_2, TiO_2@F2, and TiO_2@F6: first cycle galvanostatic curves at C/5 (top left), specific capacities (top right), and cyclic voltamperometry (bottom, left and right).



R1+Q2/R2+Q3/(R3+Q4/(R4+Q5/R5)) (Ref. 1)



Resistance (Ohms)		R1(syst)	R2(SEI)	R3(CT)	R_{total}
OCV	TiO_2	10.93	75011	621.8	**75644**
	TiO_2@F2	11.07	424.1	461.5	**897**
	TiO_2@F6	19.62	237.7	331.3	**589**
Red1	TiO_2	11.88	149.3	30302	**30463**
	TiO_2@F2	10.98	89.3	4988	**5088**
	TiO_2@F6	19.93	134.8	2658	**2813**
Ox1	TiO_2	8.96	28.15	14425	**14462**
	TiO_2@F2	10.23	29.03	28.69	**68**
	TiO_2@F6	21.14	45.5	25.28	**92**
Ox10	TiO_2	12.65	29.16	3587	**3629**
	TiO_2@F2	11.76	42.89	46.29	**101**
	TiO_2@F6	19.91	125.5	51.8	**197**

(1) Dinkelacker, F.; Marzak, P.; Yun, J.; Liang, Y.; Bandarenka, A. S., Multistage Mechanism of Lithium Intercalation into Graphite Anodes in the Presence of the Solid Electrolyte Interface. *ACS Appl. Mater. Inter.* ***2018, 10 (16), 14063-14069.***

(2) Thevenin, J., Passivating films on lithium electrodes. An approach by means of electrode impedance spectroscopy. *J. Power Sources* ***1985, 14 (1), 45-52.***

Figure S 9. Impedance data and fitting model used.

Journal of The Electrochemical Society, **166** (10) A1905-A1914 (2019)
0013-4651/2019/166(10)/A1905/10/$38.00 © The Electrochemical Society

Surface Layer Fluorination of TiO_2 Electrodes for Electrode Protection LiBs: Fading the Reactivity of the Negative Electrode/Electrolyte Interface

Youn Charles-Blin,[1,2,3] Delphine Flahaut,[2,3,z] Jean-Bernard Ledeuil,[2,3] Katia Guérin,[4] Marc Dubois,[4] Nicolas Louvain,[2,3] Laure Monconduit,[1,2] and Hervé Martinez[2,3,z]

[1]*Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier, France*
[2]*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*
[3]*Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 80039 Amiens, France*
[4]*Université Clermont Auvergne, Sigma Clermont, CNRS, ICCF, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France*

We demonstrate the possibility to master the negative electrode/electrolyte interface reactivity of a TiO_2 based electrode with a protecting fluorinated layer, synthesized by a safe process applied for a first time on electrode materials. Pure XeF2 has been used as fluorinating agent with two different fluorination rates (LowF and HighF). This prospective study provides new insights of the surface fluorination benefits thanks to extreme surface spectroscopy analysis. Indeed, enhanced electrochemical performances have been correlated with the surface reactivity of fluorinated electrodes by the means of the Scanning Auger Mapping analysis (SAM) and to the X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS). As shown by the XPS results, fluorinated electrodes exhibit thinner and stabilized solid electrolyte interphase (SEI) layer, providing more effective passivating properties. The SAM chemical mappings confirm this trend. The fluorination of the active material leads to fade the reactivity toward the electrolyte, consequently the products of the electrolyte degradation are deposited in lower quantities on the fluorinated electrode surface, especially the species originated from the salt degradation. Both of the fluorinated electrodes exhibit improved specific capacity by 10% after ten cycles. The polarization is reduced by 12.4% and 17% for LowF and HighF electrodes, respectively.
© 2019 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.0671910jes]

Manuscript submitted March 5, 2019; revised manuscript received May 28, 2019. Published June 7, 2019.

Secondary batteries based on the Lithium ion technology are among the most widely marketed energy storage systems over the past three decades. Nowadays, researches naturally turns toward new intercalation ions such as Na-ion and most recently K-ion and Mg-ion since late 2000s, as these technologies could provide better performances than the Li-ion technology, knowing majors engineering improvements but few intrinsic breakthroughs. Still, further enhancement can be obtained from the Li-ion chemistry by mastering the negative electrode/electrolyte interface, where the formation of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) takes place. Indeed, the surface reactivity of the negative electrode toward the alkyl carbonates based organic electrolyte, in the working voltage potential window used for Li-ion batteries, leads to unwanted side degradation reactions responsible for irreversible capacity and lifetime fading. Surface coating of the electrodes has been a successful strategy to minimize the surface reactivity with the electrolyte. Zhao et al.[1] as well as Tian et al.[2] and Wang et al.[3] demonstrated the interest of a carbon coating for the improvement of the cycling stability of TiO_2 electrodes. Carbon coatings are also used to protect other electrode materials, as silicon.[4] Metal oxides compound constitute good candidates to passivate the electrode surfaces.[5–7] Among them, Al_2O_3 can be deposited on active material of cathode electrodes to prevents the side reactions with the electrolyte above 4.4 V.[8] Besides, the passivating efficiency of Al_2O_3 provides benefits as well on anode active materials, for safety[9] or transition metal dissolution concerns,[10] to improve electrochemical performances. Moreover Al_2O_3 coating can be designed to form core-shell nanoparticle architectures in order to get a concentration gradient of alumina onto the core of the active material, ensuring a better control of the chemical structure and enhanced electrochemical performances.[11] Contrary to the coating materials previously quoted, only few researches have been conducted on fluorinated coating for electrochemistry, despite the fact that fluorine could be a great passivating candidate for the electrode surfaces. Indeed, fluorine presents a strong affinity with TiO_2 and the estimated redox potential of the $F^{\cdot}/F^{-}$ couple is 3.6 V.[12] This potential makes fluoride ion stable against oxidation, thus the redox competition with the organics is not possible. Saito et al.[13] have demonstrated the benefit of the surface fluorination of TiO_2(B) powders on the electrochemical performances without providing insight of the fluorinated surface reactivity neither any information about the nature of the SEI.

The aim of this study was to investigate the impact of fluorination on the surface reactivity of a model electrode material, the anatase titanium dioxide. TiO_2 anatase is a very well-known material, which is convenient for a model material, providing easy understanding of the surface side reactions and the role of Ti^{4+}. The TiO_2 anatase electrochemically reacts toward lithium. The corresponding theoretical specific capacity of 335.6 mAh.g^{-1}, comparable with that of conventional graphite anode, when one electron exchange is considered, implies a complete reduction of Ti^{4+} into Ti^{3+}. However, the insertion of more than 0.5 Li^+ is not favor. In this condition, the specific capacity is reaching 165 mAh.g^{-1} after the first cycle, and will be lower if more than 0.5 Li have been inserted after the first cycle, and will be lower if more than 0.5 Li have been inserted. The electrochemical voltage of TiO_2 is around 1.70 V vs Li^+/Li[13]. This high electrochemical potential for an anode prevents lithium metallic deposition on the electrode, which avoids short-circuit and improves the safety of the battery. Moreover, TiO_2 undergoes a volume expansion lower than 4% during the lithiation,[14] ensuring the stability of a coating layer on its surface.

Several fluorination processes of active electrode materials can be met in the literature, based on reaction in solution with HF or KF,[15] gas-solid reaction with molecular fluorine F_2,[16,17] solid-state reaction with NH_4F,[18] or by radiofrequency plasma with CF_4 gas.[19,20] We have focussing our attention on the development of a safe and simple fluorination process, based on the use of xenon difluoride XeF_2 as fluorinating agent, which reproduces the diluted condition of the F_2. Indeed, this dry process is safe, simple, reproducible and does not require heavy safety precautions. Thanks to its low vapor pressure,[21] the XeF_2 sublimes easily and releases mainly atomic fluorine $F^{\cdot}$ on fluorination target that can react with TiO_2 powders to form the desired protecting layer. This work was focused on the fluorination mechanism of TiO_2 and its impact on the surface reactivity of the active material toward the electrolyte. As, both, the fluorination process and the reactivity phenomena described here take their origin on surface, the investigation has been based on X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopies, dedicated analytical tools for this problematic.

[z]E-mail: delphine.flahaut@univ-pau.fr; herve.martinez@univ-pau.fr

Downloaded on 2019-06-10 to IP 164.67.163.3 address. Redistribution subject to ECS terms of use (see ecsdl.org/site/terms_use) unless CC License in place (see abstract).

Experimental

Fluorination.—Xenon difluoride (XeF_2) used as fluorination agent was provided by Sigma Aldrich (Sigma-Aldrich Ltd, Saint-Louis, USA) with 99.99% purity. All the synthesis procedures were performed at room temperature, without post synthesis annealing. The crucible used for the process is made of polytetrafluoroethylene (PTFE), a material assumed to be inert toward the fluorinating agent. The fluorination was carried out with 7.5% in weight of XeF_2 toward titanium dioxide, for two different exposition times: 1.5 and 3.5 hrs, corresponding to the samples called *LowF* and *HighF,* respectively. All the results are systematically compared with a bare sample, *NoF*. The samples were handled in a glove box under argon atmosphere with oxygen and humidity rates monitored under 0.5 ppm.

The TiO_2 nanopowder used as electrode active material was provided by Sigma Aldrich (Sigma Aldrich Ltd, Saint-Louis, USA), and presents an anatase crystallographic structure, which is the TiO_2 polymorph that shows the best electrochemical performance.

Electrochemical studies.—The electrodes were composed of 80% wt of TiO_2 anatase nanopowder, 14% wt of carbon black (CB) Y50A (Acetylene Black SN2A Ltd, France) and 6% wt of polytetrafluoroethylene (PTFE) Solef 5130 (Solvay Ltd, Bruxelles, Belgium) as polymer binder. The use of PTFE allows us to work in solvent-free conditions and get several electrodes in a short time.

The electrochemical performances were studied in half cell using metallic Lithium (ribbon from Sigma-Aldrich) as counter and reference electrodes. The batteries were assembled in 2032 coin cells type made of 316L stainless steel, using $LiPF_6$ salt 1 mol.L^{-1} in a 1:1 volume ratio of EC:DMC LP30 (Solvionic Ltd, Toulouse, France) as electrolyte. Whatman glass microfiber filters (GF/D from GE Healthcare, Chicago, USA) dried at 120°C for 12h were used as separators. Electrochemical Galvanostatic cycling study was performed with VMP 200 potentiostat (Bio-logic Ltd, Seyssinet-Pariset, France) and the EC-Lab v10.37 software. The half cells were cycled at room temperature under galvanostatic mode at C/5 rate (33 mA.g^{-1}) from 12 hrs of open circuit voltage, between 1.2 V and 2.5 V vs Li^+/Li°. For each kind of samples, several cells are assembled to ensure a good reproducibility.

In order to analyze cycled electrodes, the cells were opened at the end of charge and discharge, in a glove box under argon atmosphere and washed in three baths of pure dimethyl carbonate (DMC) (anhydrous 99%, Sigma-Aldrich) during 30 seconds, thus $LiPF_6$ salt excess can be removed from the surface without altering the SEI.

Physico-chemical characterizations.—Surface atomic composition and chemical environment of pristine and fluorinated materials were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) on a Kratos Axis Ultra DLD spectrometer (Kratos Analytical Ltd, Manchester, UK) with a hemispherical analyser and a microfocussed (analysis area was ca. 200 μm^2) monochromatized radiation Al $K\alpha$ line (1486.6 eV) operating at 75 W under a residual pressure of 5×10^{-9} mBar. The XPS spectrometer was directly connected to a nitrogen dry glove box in order to prevent the samples from moisture or air. The spectrometer pass energy was set to 160 eV and 20 eV for survey spectrum and core peak records, respectively. Surface charging was minimized using a neutralizer gun, which sprays the low energy electrons and Ar^+ ions over the sample surface. All the binding energies were calibrated to the C 1s core peak at 285.0 eV originating from the surface carbon contamination. The treatment of core peaks was carried out using a nonlinear Shirley-type background.[22] The peak positions and areas were optimized by weighted least-squares fitting method using 70 % Gaussian and 30 % Lorentzian line shapes. The quantification of surface composition was based on Scofield's relative sensitivity factors.[23] Each sample was analyzed in XPS in at least two points of the surface to ensure a good representativeness of the spectra. The quantification and spectra fitting were carried out on CASA XPS software (CasaXPS Ltd, Teignmouth, UK) using Kratos relative sensitivity factors.

Auger Electron Spectroscopy (AES) was carried out with a JEOL JAMP 9500F Auger spectrometer (JEOL Ltd, Tokyo, Japan) working under UHV conditions (pressure below 2.10^{-7} Pa). SEM images were recorded with 10 kV acceleration voltage and a probe current of 5 nA for the *NoF* samples and 1 nA for the fluorinated samples, providing good compromise between good counting rate and low sample degradation. The excitation beam is ∼6−10 nm in diameter. Scanning Auger acquisitions were performed in constant analyser energy (CAE) mode to obtain a significant peak background intensity difference. The sample holder was tilted by 30° to optimize the signal originating from the sample and multi-detection conditions were used with 7 channeltrons on duty. Also, to ensure clear chemical mapping images, an "auto probe tracking" was set to offset any drift of the images occurring during the measurement. Every 128 lines recorded, a comparison between Scanning Auger Microscopy (SAM) images and the reference Scanning Electron Microscopy (SEM) image is made and the position is corrected if needed. The concentration of each element is represented by a scale of colors ranging from black for no signal to white for the maximum of signal.

Results and Discussion

Electrochemical behavior after fluorination.—The electrochemical results obtained for the first and tenth cycles are presented in Figure 1 for reference samples, namely *NoF*, *LowF* and *HighF* electrodes. The fluorination does not affect the electrochemical potential of lithium insertion as all the electrodes exhibit the same plateau of potential around 1.70 V vs Li^+/Li in discharge, typical of the TiO_2 anatase material.[24,25] Moreover the electrodes are characterized by a significant polarization induced by the use of PTFE as polymer binder.[26] The polarization measured at the half-capacity is very similar on the first cycle. But, we can observe two effects of the fluorination on the electrochemical properties after the tenth cycle: i) the polarization is decreasing of 12.4% and 17% for, respectively, the *LowF* and *HighF* fluorinated electrodes ii) the specific capacities of *LowF* and *HighF* electrodes are systematically higher than the *NoF* one. Thus, it seems that the fluorination brings better capacity retention in the case of the *HighF* fluorination conditions.

For the first cycle, the *NoF* electrode exhibits a specific capacity of 166 mAh.g^{-1} at completion of the first discharge and 146 mAh.g^{-1} at the end of the tenth discharge, which represents 12% loss of capacity within ten cycles. After fluorination, the capacity loss is of 13.6% and 2.5%, respectively, for the *LowF* and *HighF* electrodes.

Surface analysis.—*Pristine electrode characterizations.*—The surface of the bare and fluorinated electrodes were analyzed with XPS, SEM and SAM before cycling to identify the fluorinated species formed and investigate their impact on the titanium dioxide surface.

The O 1s spectra (Figure 2a) of the three TiO_2 electrodes (*NoF*, *LowF*, *HighF*) exhibit two components, one located at 530.7±0.3 eV, typical of oxygen atoms from the TiO_2 anatase crystallographic lattice,[27] and another at 532.1±0.3 eV, which can be assigned to C-OH and C=O environments.[28] The stoichiometry of TiO_2 is not altered by the fluorination as the *NoF*, *LowF* and *HighF* electrodes have $O^{2-}(TiO_2)$/Ti ratios around 1.8 close to 2 (Table I). The 4+ oxidation state of the titanium in an oxygen environment for all the pristine electrodes is confirmed by the Ti $2p_{3/2}$ and Ti $2p_{1/2}$ core peaks binding energy, respectively, at 459.3 eV[15,27] and 465.0 eV, and by the location of the two satellite peaks at 13 eV higher from the two main peaks.[29] It is noticeable (Figure 2b) that the fluorination does not modify the electronic structure and the chemical environment of titanium ion as indicated by the absence of evolution of the spectra in terms of binding energy or FWHM (Full Width at Half Maximum). No Ti^{3+} can be detected as no shifting to low binding energies has been observed after fluorination.[30]

For all the samples, the F 1s core peaks, Figure 3, consist of three components located at: i) 689.5 eV, attributed to CF_2-CF_2 environments to the PTFE polymer binder, ii) 687.6 eV, assigned to CF_x species and/or to fluorine atoms in oxygenated environment of solid solution $TiO_{2-x}F_{2x}$ due to the substitution of F ions by O ions in the TiO_2 lattice[31] and iii) at 684.8eV for both, *LowF* and *HighF* samples,

Downloaded on 2019-06-10 to IP 164.67.163.3 address. Redistribution subject to ECS terms of use (see ecsdl.org/site/terms_use) unless CC License in place (see abstract).

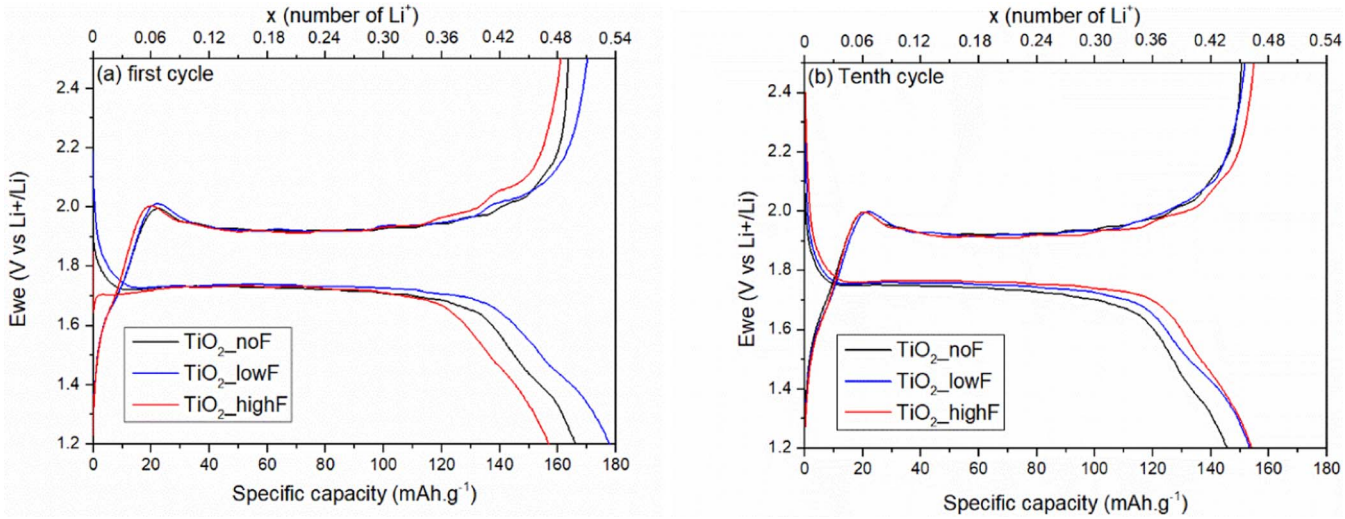


Figure 1. Galvanostatic cycling over the first (a) and the tenth first (b) cycles for NoF, LowF and HighF electrodes.

originated from a Ti-F chemical bond due to the surface fluorination.[32] The fluorination rates obtained from the atomic percentages ratio issued from XPS quantitative analyses result in a F(F-Ti)/Ti(total) ratios of 0.34 and 0.63 for *LowF* and *HighF*, respectively (Table I).

The C 1s spectra (Figure SI-1) exhibit six components for all the samples. A narrow component, measured at 284.2 eV, is associated to the Carbon Black (CB) used into the electrode formulations. Five broader components located at 285.0 eV, 286.5 eV, 288.6 eV, 290.2 eV and 290.9 eV have been assigned, respectively, to adventitious carbon, C-O bonds,[33] C=O bonds,[33] CO_3 environments and CF_2-CF_2 environments originated from the PTFE binder.[34]

The surface morphologies of the pristine electrodes were also observed by SEM as shown in Figure SI-2. The surface of the electrodes is quite rough, showing large micrometric particles of TiO_2 with diameter in between 0.5 and 4 µm whatever the sample. According to the SEM images, the electrodes morphologies and the particle size distribution are similar whether the surface is fluorinated or not.

To go further in the electrode surface understanding, Scanning Auger Microscopy (SAM) elemental mapping of the fluorine, oxygen, titanium and carbon are recorded in order to characterize the spatial distribution of these elements. The SAM analysis for the *NoF* electrode (Figure 4a) shows that the highest concentrations of oxygen and titanium overlaps. Thus, the TiO_2 particles are identified. Carbon

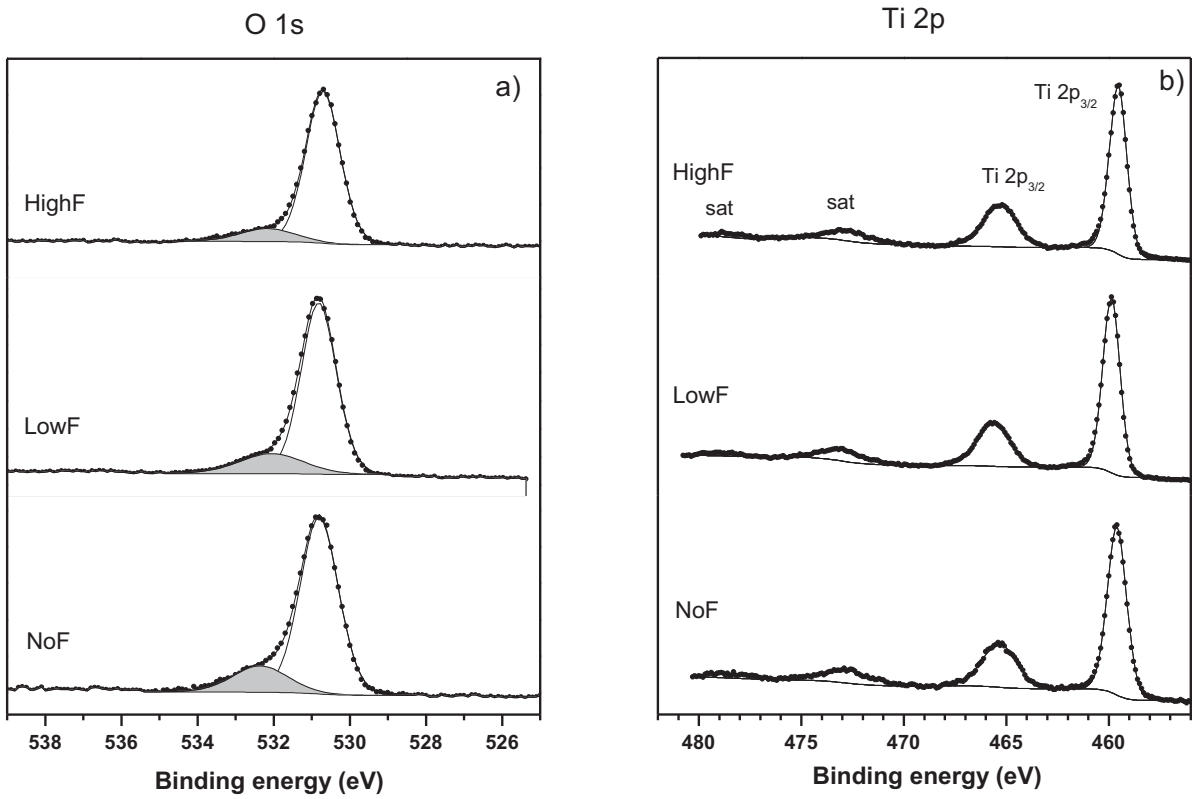


Figure 2. High resolution spectra of (a) O 1s (b) Ti 2p core peaks of reference and fluorinated pristine electrodes.

Downloaded on 2019-06-10 to IP 164.67.163.3 address. Redistribution subject to ECS terms of use (see ecsdl.org/site/terms_use) unless CC License in place (see abstract).

Table I. Binding Energies (eV) and atomic percentages (at.%) of pristine electrodes' surface environment.

	Pristine Electrodes						
	NoF		LowF		HighF		
Orbitals	BE (eV)	at.%	BE (eV)	at.%	BE (eV)	at.%	Assignments
C 1s	284.2	20.3	284.2	26.9	284.2	37.3	Carbon black
	285.0	14.7	285.0	21.2	285.0	19.5	C-C, C-H
	286.5	5.7	286.6	4.2	286.6	4.1	C-O
	288.6	1.4	288.3	0.8	288.5	0.7	CO_2
	290.2	1.3	290.0	1.5	290.1	1.1	CO_3
	291.9	5.3	291.9	2.0	291.9	0.5	CF_2-CF_2
		48.7		**56.6**		**63.2**	
Ti 2p	459.8	7.84	459.7	6.8	459.2	6.6	Ti^{4+} $2p_{3/2}$
	465.5	3.6	465.0	3.2	465.0	3.1	$2p_{1/2}$
	473.0	1.48	472.4	1.1	472.4	0.9	sat
	478.6	0.44	478.3	0.2	478.1	0.3	sat
		13.4		**11.3**		**10.9**	
O 1s	531.0	23.6	530.5	19.9	530.4	18.9	O^{2-} (TiO_2)
	532.5	5.0	531.8	4.3	531.9	2.6	Adsorbed species
		28.6		**24.2**		**21.5**	
F 1s			684.9	2.7	684.8	2.8	Ti-F
	687.8	0.8	687.5	0.9	687.8	0.3	CF_x
	689.5	8.5	689.4	4.4	689.7	1.4	CF_2-CF_2
		9.3		**4.3**		**4.5**	

is located outside the contrast assigned to the TiO_2 particles. Fluorine atoms are located on the same areas of carbon, which indicates that the PTFE polymer binder and the carbon black are superimposed. Thanks to SAM data, it is possible to assign the darker areas of SEM pictures as a mixture of CB and PTFE, surrounding clearer areas of TiO_2 particles. Notice that no fluorine has been detected on TiO_2 particles for the *NoF* pristine electrode samples. It should be also noted that the fluorine mapping exhibits, in the upper left quarter, a lower contrast assigned to the well-known electron stimulated desorption of the fluorine atom.[35] Indeed, it is known that a focused and intense electron beam, like beam used for AES, can lead to desorption of the fluorine and even of oxygen in the worst case. This behavior of the chemisorbed fluorinated species under electron beam yields to difficulties in some cases to obtain elemental mappings with enough contrast with the background.

The Figures 4b) and 4c) show the SAM analysis for the *LowF* and *HighF* pristine electrodes respectively. For these samples, chemical maps of all the elements exhibit less contrast due to softer analysis conditions in order to prevent the electron stimulated desorption of fluorine. For the *LowF* and *HighF* pristine electrodes, the TiO_2 particles are well discerned in the O and Ti mapping. In contrast with the *NoF* electrode, carbon and fluorine atoms are detected on most of the electrode surface. We can notice that TiO_2 particles are even more discernible on the fluorine mapping of the *HighF* sample.

Influence of the surface fluorination upon the SEI layer during the first ten cycles.—Surface analyses have been performed to characterize the SEI layer formed during the galvanostatic cycles. The electrodes were also analyzed by XPS after 12 hours at open circuit voltage (OCV).

Figure 5 shows the C 1s spectra of the *NoF* (a), *LowF* (b) and *HighF* (c) electrodes, at different charge or discharge stages For the *NoF* electrode, after OCV, the C 1s spectrum exhibits additional components in comparison with the pristine C1s core peak. A component appears at 287.7 eV and is attributed to C=O bonds and another one at 288.7 eV assigned to CO_2 environments, originated from the contact with the electrolyte. After the first discharge, most of the C 1s spectrum signal is assigned to the carbonaceous species of the SEI. In particular, the components at 286.1 eV (C-OH environments) and at 291.0 eV (CO_3 environments), increase significantly. This signature is

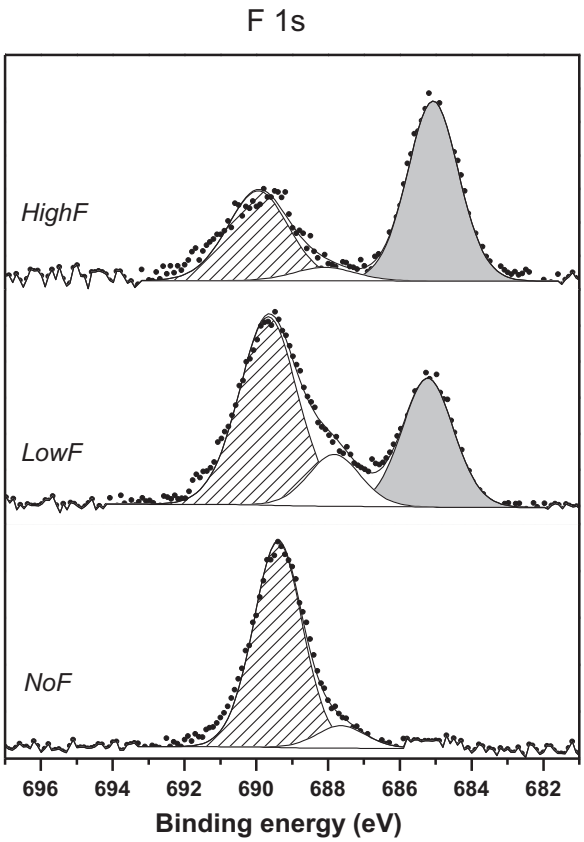


Figure 3. High resolution spectra F 1s core peaks for reference and fluorinated pristine electrodes.

typical of the alkylcarbonates species, originated from the electrolyte degradation. At this stage, the main peak of CB is still detected, that implies a thickness of the SEI formed lower than 10 nm, the maximum average depth analyzed by XPS. The evolution of the relative percentage of the CB component illustrates the covering of the electrode, as the atomic percentage drops from 51.8% for OCV to 8.9% after the first discharge. All the relative percentages of carbon black for *NoF*, *LowF* and *HighF* electrodes are gathered in the bar plot Figure 7.

After the first charge, the opposite trend is observed. All the peaks assigned to the electrolyte degradation products previously described are weaker in intensity relatively to the CB signal indicating the partial dissolution of the SEI layer, formerly formed in reduction. Like the first cycle, the spectra recorded for *NoF* electrodes after the tenth cycle are following the same formation/consumption of the SEI at the end of the tenth discharge/charge.

For the *LowF* electrodes (Figure 5b), the C 1s spectrum after OCV is very similar to the *NoF* reference. From the first discharge, the effect of the fluorination on the SEI is well reflected both by the decrease of the SEI species signal to the whole C 1s spectrum and the larger CB relative percentage (Table SI-1), compared the *NoF* spectrum. Moreover, the formation of carbonates species is the most affected by the fluorination of the electrode; indeed, the component located at 291.0 eV (i.e. CO_3 environments) is falling in intensity.

After the first charge, as for the *NoF* sample, the SEI on the *LowF* is partially dissolved in similar proportions, but as the starting SEI is thinner, the *LowF* carbon black component represents 34.6% against 29.5% for the *NoF* reference electrode. This phenomenon is also encountered at the tenth discharge, in which the electrode exhibits also a thinner SEI with 23.4% of carbon black. In the C 1s spectrum at the tenth cycle the atomic percentage of CB is the same than at the first charge (Table SI-1), revealing the fluorination contribution for the improvement of the SEI stability upon cycling for fluorinated electrodes.

Downloaded on 2019-06-10 to IP 164.67.163.3 address. Redistribution subject to ECS terms of use (see ecsdl.org/site/terms_use) unless CC License in place (see abstract).

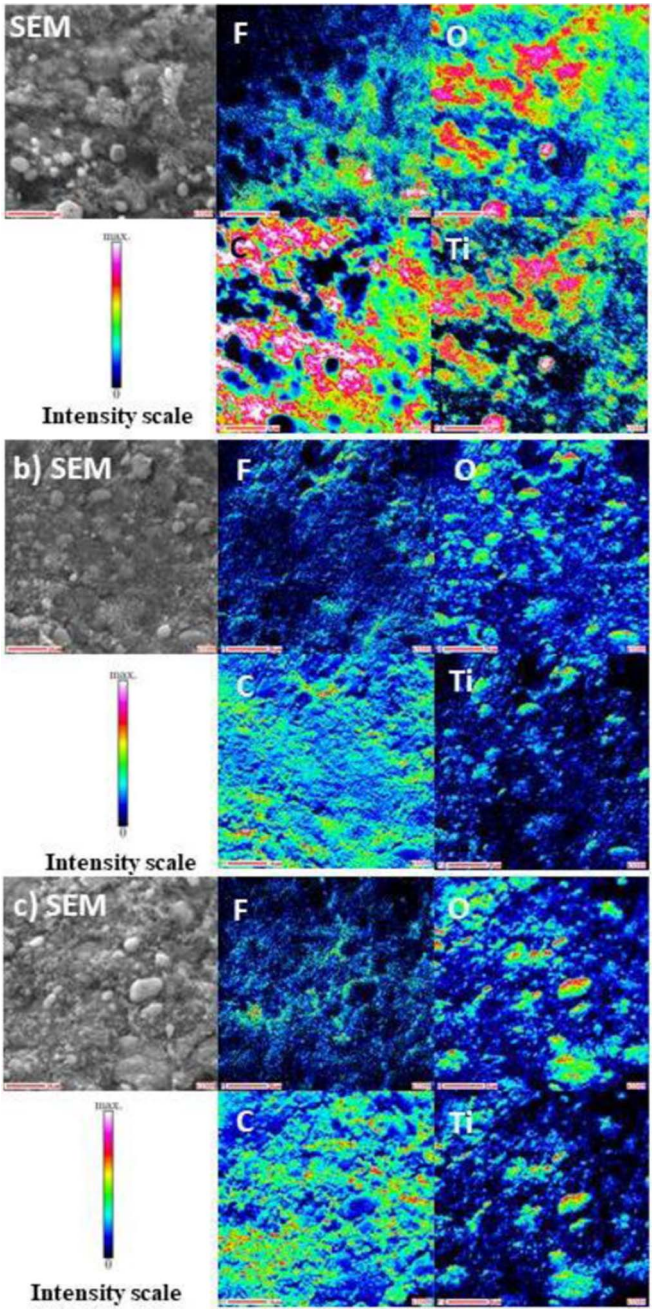


Figure 4. Auger chemical mapping of Fluorine, Carbone, Oxygen and Titanium for the pristine (a) NoF (b) LowF and (c) HighF electrodes.

The C 1s spectra of the *HighF* electrodes (Figure 5c) upon cycling exhibit the same trend than that observed with the *LowF* electrodes. Nonetheless, the impact of the fluorination on the SEI is clearly highlighted. Indeed, the contribution of the CB to the overall signal is larger the C 1s spectrum at the tenth cycle the atomic percentage of CB is the same than at the first charge (Figure 7) especially after the 1st discharge, testifying even thinner SEI with the increasing fluorination rate. The recorded components are the same with CO_3 and C-OH as main SEI components. But CF_3 environments detected at 293.3 eV are more intense on *HighF* electrodes especially after the first and tenth discharge.

The reactivity of the active material has been followed through the O 1s high resolution spectra presented in Figure 6 (a) for *NoF*, (b) *LowF* and (c) *HighF*. All the relative percentages of O^{2-} environments in the TiO_2 lattice have been plotted in Figure 7. For the reference electrode *NoF* after OCV, three components are observed. The spectrum exhibits a main component located at 530.7 eV, typical of oxygen atoms in a TiO_2 lattice.[15] Two other components are detected at higher binding energies. The first one at 532.2 eV is assigned to C=O environment, the second one at 534.1 eV is attributed to alky-carbonate species originated from the solvent degradation, which is consistent with the C 1s quantification (Table I). After OCV, the relative percentage of O^{2-}, namely the proportion of oxygen belonging to the TiO_2, is 63.1%. At the end of the first discharge, the C=O environments gain in intensity relatively to the TiO_2 component, the latter, drops from 63.1% to 14.4%. After the first charge, in accordance with the C 1s spectra, the partial dissolution of the SEI is evidenced from the increase of the O^{2-} area % (40.5%), and this trend is more pronounced for the tenth cycle (the C 1s spectrum at the tenth cycle the atomic percentage of CB is the same than at the first charge (Table SI-1).

The *LowF* electrodes, Figure 6b, follow the same evolution of the O 1s core peaks for the *NoF* electrodes. Nonetheless, as already identified in the C 1s spectra, the contribution of the carbonate species (B.E. (O 1s) = 532.2eV) is decreasing with the fluorination. The TiO_2 coverings are calculated as 26.0% and 59.1% for the first discharge and first charge, respectively. Again, for the tenth cycle, the TiO_2 *lowF* relative percentage is always higher than the one of the *NoF* reference. Thus, the fluorination allows the thickness of the SEI to be decreased on the active material surface.

The modification of the surface reactivity is even more noticeable in first and tenth discharge with the *HighF* electrodes, with, respectively, 36.0% and 25.5% of relative percentage of O^{2-} environments detected. It is also interesting to mention that the SEI is not necessarily more dissolved in charge than the *LowF* samples. The TiO_2 relative percentage after the first charge is 57.0% and 49.5% after the tenth charge; so, thanks to a higher fluorination rate of the active material, differences between discharge and charge are lower than the other electrodes resulting from an improved stability. Moreover, as reported for the C 1s spectra, the study of the O 1s spectra leads to the conclusion that the surface fluorination of TiO_2 implies the formation of a thinner SEI without appearance of new constituent species.

The F 1s orbital has also been studied. The XPS high resolution spectra of the cycled electrodes are shown in Figure 8 a) for *NoF*, b) for *LowF* and c) for *HighF* samples. For the *NoF* electrode after OCV, three main components are detected. The first one, located at 685.7 eV is assigned to Li-F environments originated from the exposition of the electrode to the electrolyte, which is in good agreement with the component of the Li 1s core peak measured at 56.6 eV. A second component (B.E. = 687.0 eV) corresponds to fluorophosphate $Li_xPF_yO_z$ species. The CF_2-CF_2 environments of the PTFE binder are identified thanks to the corresponding component detected at 689.2 eV. After each discharge, the first one or the tenth, the PTFE binder is no longer detected due to the SEI covering. Instead, CF_3 environment appears at 690.3 eV and represents 13.7% and 34.5% of the fluorine detected respectively. The same trend is observed for both fluorinated electrodes but in a more significant way. Indeed at the end of the first discharge, 51.3% and 61.8% of the fluorine is originating from CF_3 form *LowF* and *HighF* electrodes. At the tenth discharge, 26.6% of fluorine is attributed to CF_3 for the *LowF* electrode and in a significant proportion (56.1%) for *HighF* electrode. Thus, the surface fluorination promotes the formation of CF_3 groups in discharge. The mechanism is still unclear but fluorine atoms provided by the fluorination of TiO_2 seem to be involved. CF_3 may be formed by degradation of PTFE (C-C bond breaking and extra-fluorination, i.e; conversion of CF_2 into CF_3) or perfluorination of CB on carbon edges and structural defects. For this latter case, CF_2 groups must be also formed and there is no evidence for this. The influence of this mechanism on the electrochemical performances is not known up to now.

Figure SI-3 gathers the LiF and $Li_xPF_yO_z$ relative % originated from the electrolyte salt decomposition and calculated from the F 1s spectra. The LiF quantities are directly given by the associated component (located at 685.7 eV) for the *NoF* electrodes. However for the fluorinated electrodes, this component is superimposed with that

Downloaded on 2019-06-10 to IP 164.67.163.3 address. Redistribution subject to ECS terms of use (see ecsdl.org/site/terms_use) unless CC License in place (see abstract).

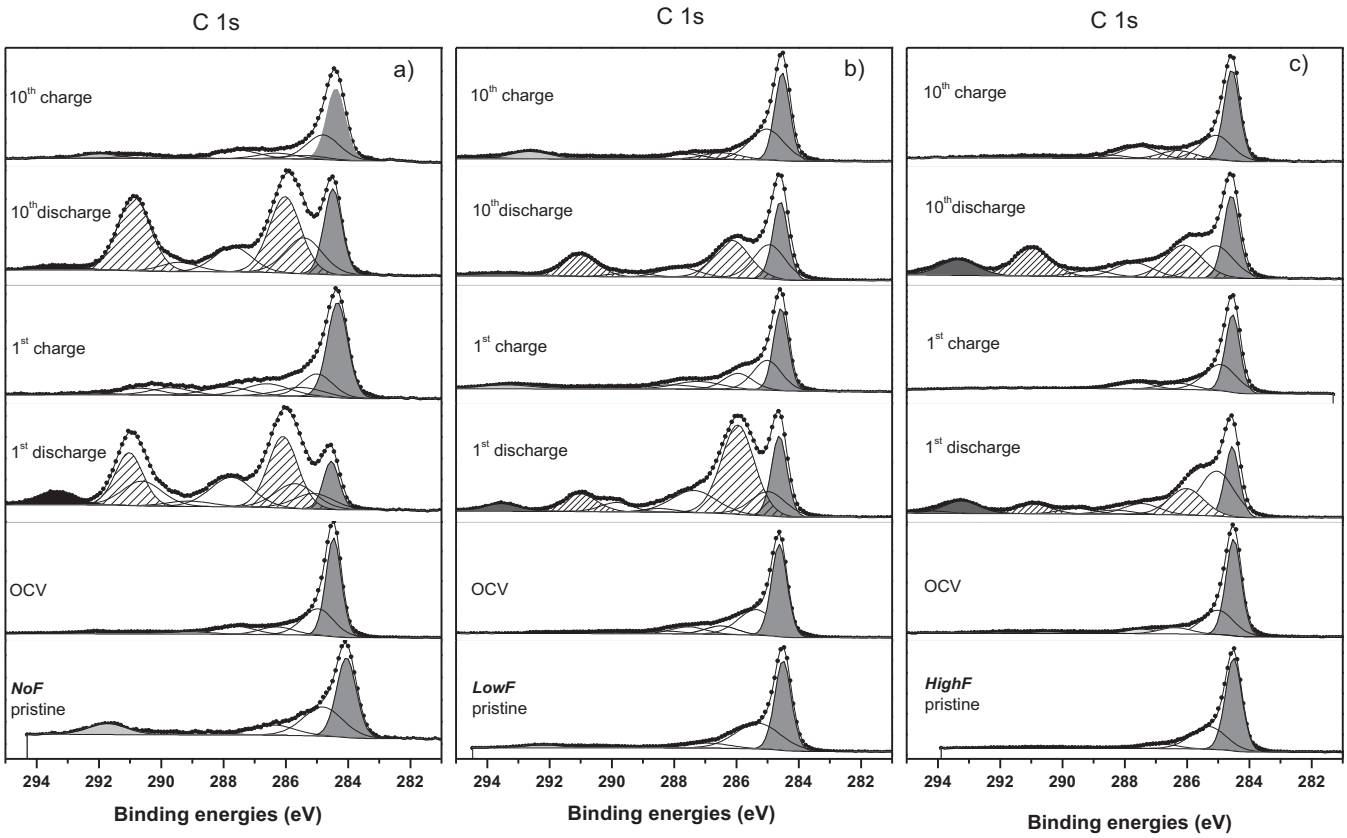


Figure 5. XPS C 1s high resolution spectra for Pristine, after OCV, first discharge, first charge, tenth discharge and charge for (a) NoF, (b) LowF & (c) HighF electrodes.

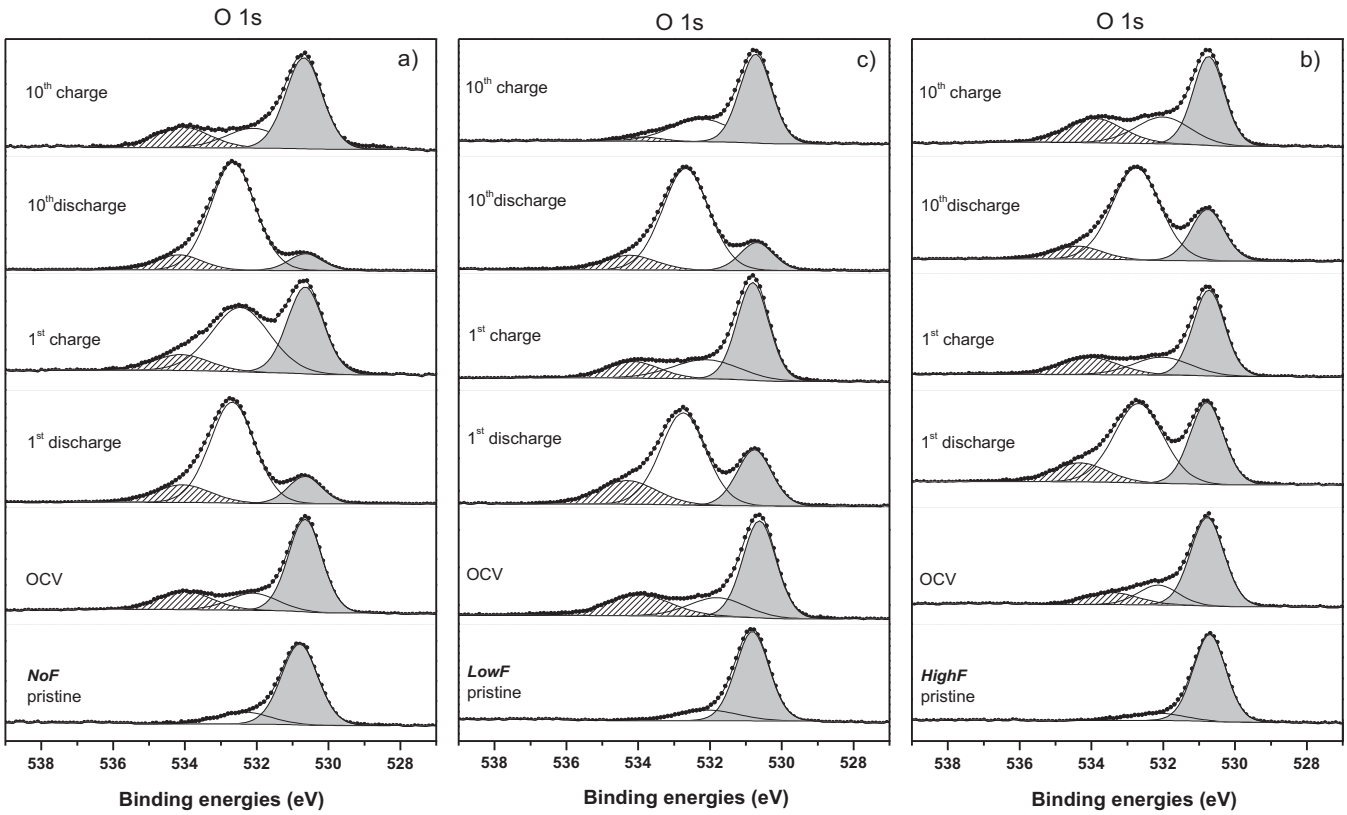


Figure 6. XPS O 1s high resolution spectra for Pristine, after OCV, first discharge, first charge, tenth discharge and charge for (a) NoF, (b) LowF & (c) HighF electrodes.

Downloaded on 2019-06-10 to IP 164.67.163.3 address. Redistribution subject to ECS terms of use (see ecsdl.org/site/terms_use) unless CC License in place (see abstract).

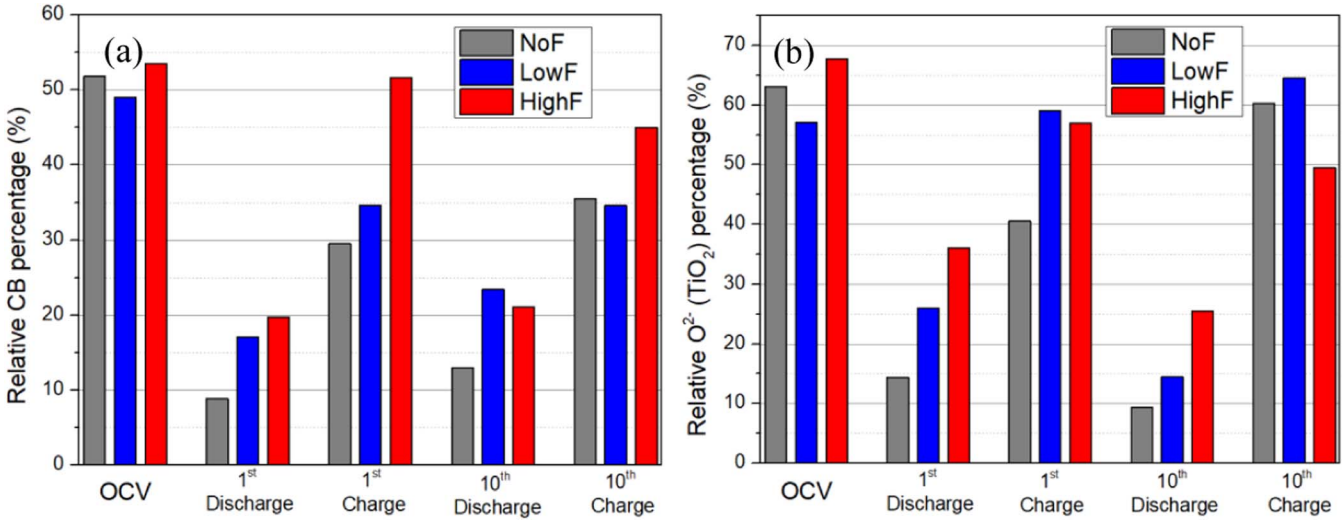


Figure 7. Bar plot of relative percentage of (a) carbon black in C 1s spectra and (b) $O^{2-}(TiO_2)$ in O 1s spectra for NoF (gray), LowF (blue) and HighF (red) electrodes.

associated to the chemisorbed fluorine (Ti-F environment) in addition to the LiF environments. Thus, the quantities of LiF originated from the electrolyte degradation cannot be directly known. Assuming that the fluorination rate is the same as the pristine electrodes, Ti-F contribution has been subtracted to the lowest binding energy component, thanks to the F/Ti ratios previously calculated from the pristine electrodes. By this mean, LiF quantities originated from the electrolyte degradation have been estimated for all the cycled fluorinated electrodes. Moreover, the $Li_xPF_yO_z$ quantities, originated from the salt degradation, are also plotted on the Figure 9, the combined $Li_xPF_yO_z$ and LiF quantities representing the fluorinated parts of the SEI detected from the F 1s spectra.

After the OCV, the fluorinated electrodes exhibit a lower covering by the SEI species than the reference electrode, especially for the *HighF* electrode. As expected, a large part of the fluorinated SEI is made of LiF. At the end of the first discharge, the proportion of SEI species in the fluorine signal is more than 80% for *NoF* electrodes, against less than 40% and 25% for both *LowF* and *HighF* electrodes,

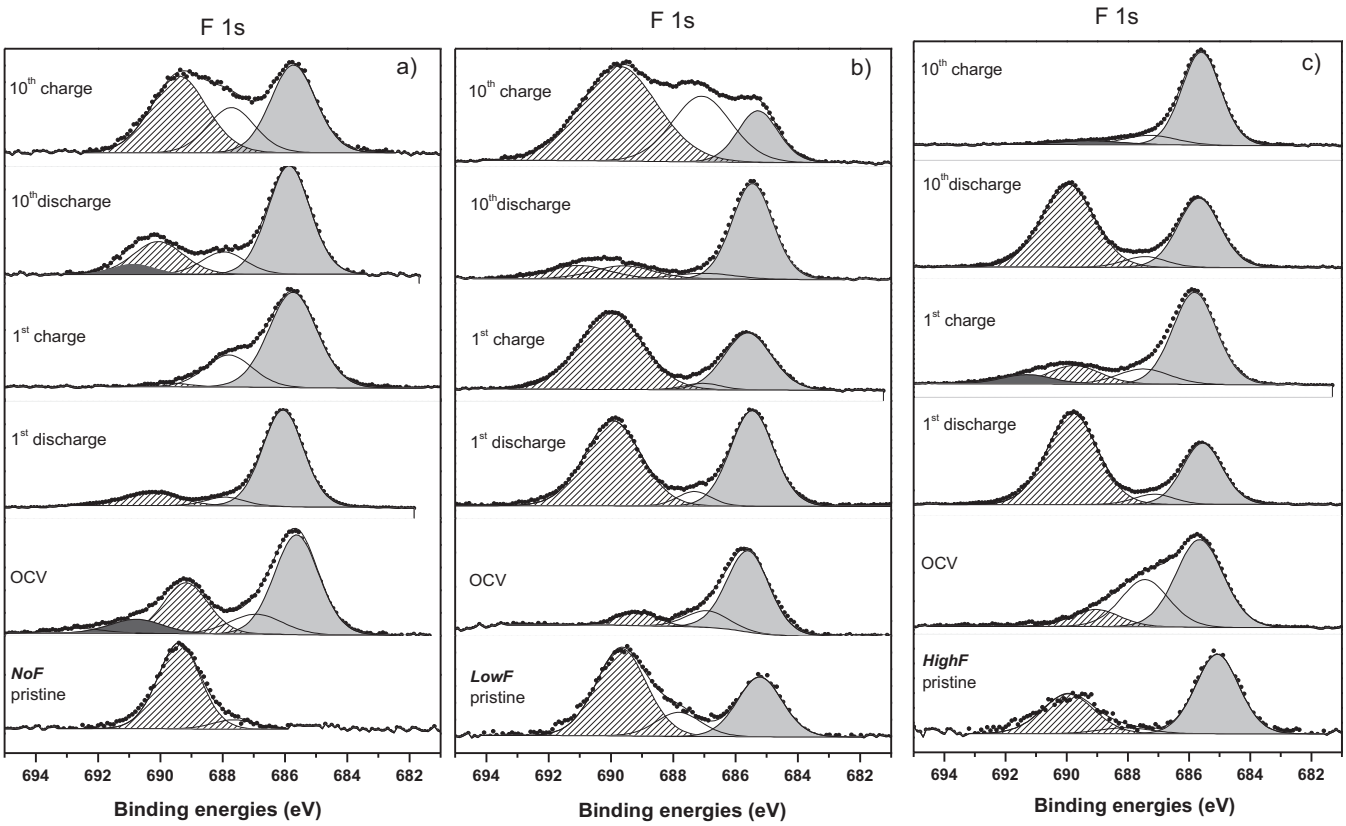


Figure 8. XPS F 1s high resolution spectra for Pristine, after OCV, first discharge, first charge, tenth discharge and charge for (a) NoF, (b) LowF & (c) HighF electrodes.

Downloaded on 2019-06-10 to IP 164.67.163.3 address. Redistribution subject to ECS terms of use (see ecsdl.org/site/terms_use) unless CC License in place (see abstract).

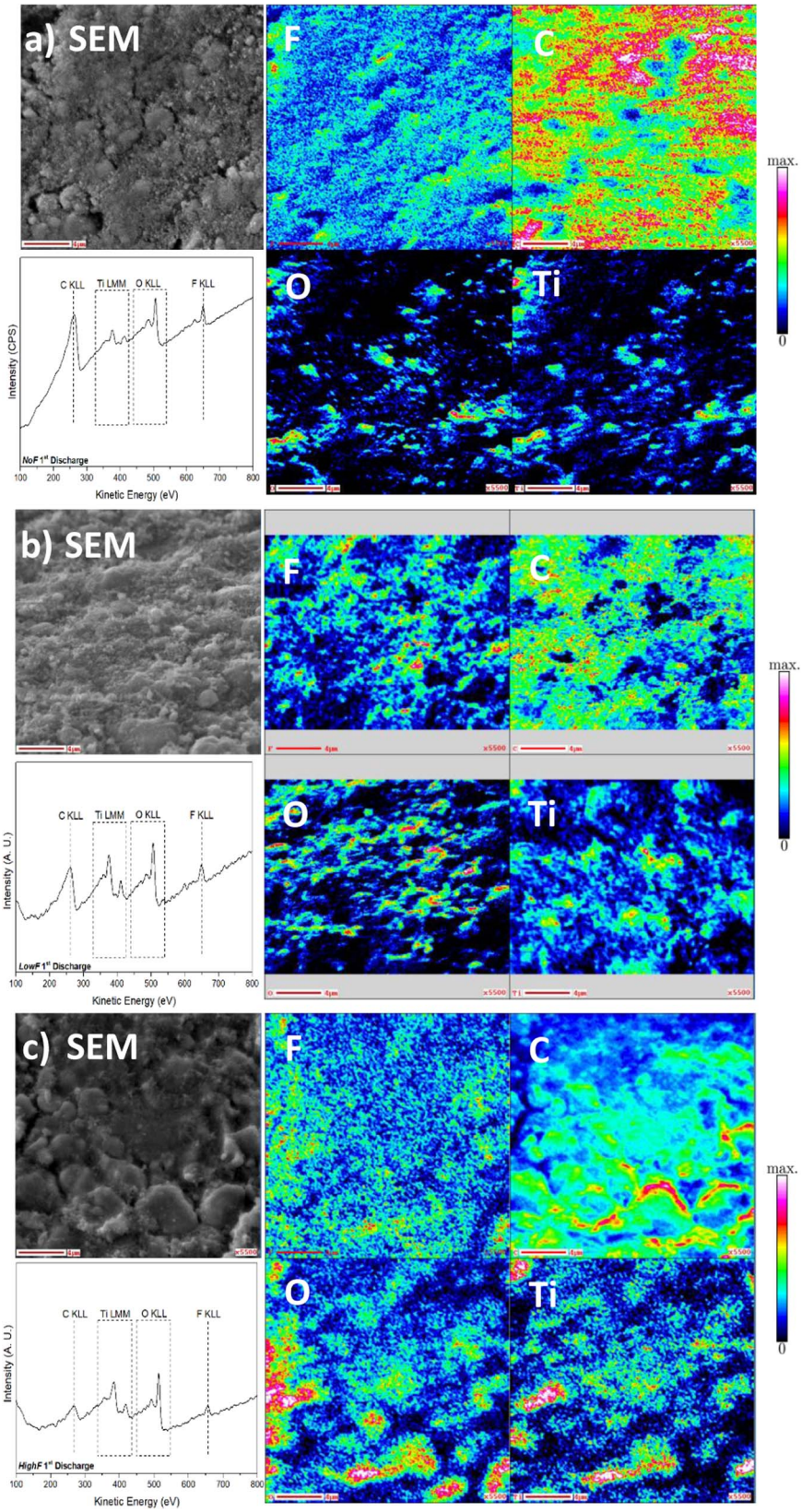


Figure 9. Auger spectra and chemical mapping of Fluorine, Carbone, Oxygen and Titanium after the first discharge of (a) NoF (b) LowF and (c) HighF electrodes.

respectively. A strong contrast can be noticed between the fluorinated electrodes and the *NoF* electrodes. Here again, the fluorinated species are mainly LiF. At the end of the charge, the fluorinated electrodes are also less covered by the fluorinated SEI species, in a larger manner for the *HighF electrodes (*71% against 33% for the *Low*F electrode). It is interesting to notice that the $Li_xPF_yO_z$ contribution rises in oxidation. We can suggest that the $Li_xPF_yO_z$ is more stable upon cycling than the LiF species. Thus, after the first galvanostatic cycle, the fluorinated electrodes are less covered by fluorinated species originated from the salt degradation, in good agreement with the discussion of C 1s and O

Downloaded on 2019-06-10 to IP 164.67.163.3 address. Redistribution subject to ECS terms of use (see ecsdl.org/site/terms_use) unless CC License in place (see abstract).

1s XPS spectra. This can be linked to the high capacity loss observed after the first discharge for the *NoF* electrodes. For the tenth cycle, the trend is quite different as the content of the fluorinated species from the SEI is this time at least equal or larger for the fluorinated electrodes in comparison with the reference. At the end of the tenth charge, the fluorinated SEI is more important for both *LowF* and *HighF* samples, with a strong proportion of $Li_xPF_yO_z$ for the *LowF* electrode. It seems that the deposit salt remains in larger quantity on the surface of fluorinated electrodes after ten cycles, providing a more stable and passivating SEI.

As evidence by the XPS results, the surface fluorination of the active material leads to a shrinkage of the SEI thickness. To characterize the SEI distribution on the electrodes surfaces, Auger spectra as well as chemical mappings were carried out at the completion of the first discharge. Indeed the SEI is mainly formed at low potential and the more significant contrast was observed between XPS spectra of *NoF* and fluorinated electrodes. Figure 9 gathers all the Auger spectra and chemical mappings of fluorine, carbon, oxygen and titanium elements of *NoF*, *LowF* and *HighF* electrodes after the first discharge. For each sample, the F KLL transition is detected at 645 eV; C KLL, O KLL and Ti LMM transitions are as expected detected at 263 eV and in the ranges 460 – 520 eV and 360 – 450 eV, respectively.[36] After the first discharge, the *NoF* electrode (Figure 9a) is fully covered by a significant carbon quantity as shown by the strong carbon intensity on both Auger spectrum and mapping. A few TiO_2 particles are still discernible as shown by the good correlation of the oxygen and titanium chemical maps. The fluorine is detected on the whole electrode surface, originated from the PTFE binder and the SEI salt species. The TiO_2 particles are also covered by the fluorine atoms. Concerning the *LowF* electrode (Figure 9b), the carbon repartition on the surface is similar to the *NoF* electrode but the carbon covering is thinner as the signal is weaker. Consequently the oxygen and titanium elements related to the active material are more detected, in good agreement with XPS results. The effect of the fluorination is more noticeable with the *HighF* electrode (Figure 9c). Indeed, the carbon signal is weaker and is mainly originated from sharp edge of the electrode surface. Moreover the TiO_2 particles are well detected as the oxygen and titanium signals are intense. The fluorine atoms are detected on these particles as well as on the carbon areas. But it is not possible to distinguish the fluorine originated both from the SEI and the binder from the one originated from the surface fluorination because the fluorine atoms are also detected on the *NoF* TiO_2 particles after the first discharge.

Conclusions

We succeeded, on the basis on our AES and XPS results, to characterize the fluorination on pristine samples in terms of chemical nature of fluorinated species and its content on the TiO_2 surface. The mechanism involves the reaction of the fluorinating agent XeF_2 with TiO_2 to form Ti-F environments at the surface; the fluorination rate may be tailored according to XeF_2 amount, exposure duration and its repetition. We have also highlighted the fluorination influence on the surface reactivity. Indeed, XPS results evidence that the fluorinated electrodes exhibit a strong contrast of reactivity toward the salt of the electrolyte at first cycles that depends on the fluorination rate. The fluorine atoms are homogeneously dispersed onto the whole electrode surface, especially for the *HighF* electrodes. Moreover, the facts that TiO_2 particles can be discerned even after a first discharge, as well as the Ti 2p core peak reveal a SEI thickness lower than 5 nm for the three electrodes. More precisely, the carefully study of the C 1s and O 1s core peaks upon cycling suggests that the enhanced performances of fluorinated cycled electrodes in comparison with conventional TiO_2 can be mainly relied to the thinner SEI covering on fluorinated electrode surfaces; the higher the fluorine content, the higher those effects.

This work demonstrates the interest of the surface fluorination on TiO_2 active model material to enhance performances of TiO_2 based electrodes as well. The specific capacities of these electrodes have been improved by 10% for *LowF* in comparison with the *NoF* reference electrode. Moreover the capacity fading has fallen sharply within ten cycles with the *HighF* electrodes. Also, all the fluorinated electrodes exhibit a reduced polarization after the tenth cycle for the *LowF* and *HighF* electrodes respectively. It could be interesting in a future work to cycle the electrodes at higher cycles number. For that, we should adapt the electrode formulation and work with casted inks made of PVDF binder, Super P carbon black and TiO_2 powder on a current collector). We also plan to apply this strategy of surface modification/characterization to others negative electrode based on titanate oxides, i.e. LTO.

Acknowledgment

The authors thank the French Research Network on the electrochemical Energy Storage (RS2E) for funding this study.

ORCID

Delphine Flahaut https://orcid.org/0000-0001-6787-2928
Hervé Martinez https://orcid.org/0000-0002-6621-199X

References

1. C. Zhao, L. Liu, Q. Zhang, J. Rogers, H. Zhao, and Y. Li, "Synthesis of Carbon-TiO_2 Nanocomposites with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance as Anodes for Lithium-Ion Batteries." *Electrochimica Acta*, **155**, 288 (2015).
2. Q. Tian, J. Yan, L. Yang, and J. Chen, "Fabrication of Three-Dimensional Carbon Coating for SnO_2/TiO_2 Hybrid Anode Material of Lithium-Ion Batteries." *Electrochimica Acta*, **282**, 38 (2018).
3. L.-Y. Wang, Y. Wu, J.-P. Han, B. Zhang, X. Bai, Y.-X. Qi, N. Lun, Y.-M. Cao, and Y.-J. Bai, "Enhancing the Electrochemical Performance of Commercial TiO_2 by Eliminating Sulfate Radicals and Coating Carbon." *Electrochimica Acta*, **245**, 186 (2017).
4. M. He, Q. Sa, G. Liu, and Y. Wang, "Caramel Popcorn Shaped Silicon Particle with Carbon Coating as a High Performance Anode Material for Li-Ion Batteries." *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**(21), 11152 (2013).
5. J. Cho, Y. J. Kim, and B. Park, "Novel $LiCoO_2$ Cathode Material with Al2O3 Coating for a Li Ion Cell." *Chem. Mater.*, **12**(12), 3788 (2000).
6. N. Andreu, D. Flahaut, R. Dedryvère, M. Minvielle, H. Martinez, and D. Gonbeau, "XPS Investigation of Surface Reactivity of Electrode Materials: Effect of the Transition Metal." *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**(12), 6629 (2015).
7. J. Xiang, C. Chang, L. Yuan, and J. Sun, "A Simple and Effective Strategy to Synthesize Al2O3-Coated $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ Cathode Materials for Lithium Ion Battery." *Electrochem. Commun.*, **10**(9), 1360 (2008).
8. A. M. Wise, C. Ban, J. N. Weker, S. Misra, A. S. Cavanagh, Z. Wu, Z. Li, M. S. Whittingham, K. Xu, S. M. George et al. "Effect of Al2O3 Coating on Stabilizing $LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O_2$ Cathodes." *Chem. Mater.*, **27**(17), 6146 (2015).
9. A. Friesen, S. Hildebrand, F. Horsthemke, M. Börner, R. Klöpsch, P. Niehoff, F. M. Schappacher, and M. Winter, "Al2O3 Coating on Anode Surface in Lithium Ion Batteries: Impact on Low Temperature Cycling and Safety Behavior." *J. Power Sources*, **363**, 70 (2017).
10. I. Ullah, Y. Xu, X. Du, X. Sun, W. ur rehman, Y. Zhang, and Y. Jin, "Al2O3 Coated Mn3O4@C Composite for LIBs Anode with Enhanced Cycling Stability and Rate Performance." *Solid State Ion.*, **320**, 226 (2018).
11. L. Hu, P. Brüner, T. Grehl, H. H. Brongersma, and J. Cabana, "Control of Chemical Structure in Core–Shell Nanocrystals for the Stabilization of Battery Electrode/Electrolyte Interfaces." *Chem. Mater.*, **29**(14), 5896 (2017).
12. D. M. Stanbury, "Reduction Potentials Involving Inorganic Free Radicals in Aqueous Solution." In *Advances in Inorganic Chemistry*, A. G. Sykes, Ed.; Academic Press, 1989; Vol. **33**, pp. 69.
13. M. Saito, Y. Nakano, M. Takagi, T. Maekawa, A. Tasaka, M. Inaba, H. Takebayashi, and Y. Shodai, "Effect of Surface Fluorination on the Charge/Discharge Properties of High Potential Negative Electrode TiO_2(B) for LIBs." *Key Eng. Mater.*, **582**, 127 (2014).
14. D. Deng, M. G. Kim, J. Y. Lee, and J. Cho, "Green Energy Storage Materials: Nanostructured TiO_2 and Sn-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries." *Energy Environ. Sci.*, **2**(8), 818 (2009).
15. T. Khoa Le, D. Flahaut, D. Foix, S. Blanc, H. K. Hung Nguyen, T. K. Xuan Huynh, and H. Martinez, "Study of Surface Fluorination of Photocatalytic TiO_2 by Thermal Shock Method." *J. Solid State Chem.*, **187**, 300 (2012).
16. J. Zhao, L. Liao, F. Shi, T. Lei, G. Chen, A. Pei, J. Sun, K. Yan, G. Zhou, J. Xie et al. "Surface Fluorination of Reactive Battery Anode Materials for Enhanced Stability." *J. Am. Chem. Soc.*, **139**(33), 11550 (2017).
17. T. Nakajima, M. Koh, R. N. Singh, and M. Shimada, "Electrochemical Behavior of Surface-Fluorinated Graphite." *Electrochimica Acta*, **44**(17), 2879 (1999).
18. Y. Zhang, Y. Luo, Y. Chen, T. Lu, L. Yan, X. Cui, and J. Xie, "Enhanced Rate Capability and Low-Temperature Performance of Li4Ti5O12 Anode Material by Facile Surface Fluorination." *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**(20), 17145 (2017).
19. T. Nakajima, V. Gupta, Y. Ohzawa, M. Koh, R. N. Singh, A. Tressaud, and E. Durand, "Electrochemical Behavior of Plasma-Fluorinated Graphite for Lithium Ion Batteries." *J. Power Sources*, **104**(1), 108 (2002).

Downloaded on 2019-06-10 to IP 164.67.163.3 address. Redistribution subject to ECS terms of use (see ecsdl.org/site/terms_use) unless CC License in place (see abstract).

20. T. Nakajima, V. Gupta, Y. Ohzawa, H. Iwata, A. Tressaud, and E. Durand, "Electrochemical Properties and Structures of Surface-Fluorinated Graphite for the Lithium Ion Secondary Battery." *J. Fluor. Chem.*, **114**(2), 209 (2002).
21. J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner, and S. A. Rice, "The Chemistry of Xenon." *Chem. Rev.*, **65**(2), 199 (1965).
22. D. A. Shirley, "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold." *Phys. Rev. B*, **5**(12), 4709 (1972).
23. J. H. Scofield, "Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 EV." *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**(2), 129 (1976).
24. J. Zhang, X. Yan, J. Zhang, W. Cai, Z. Wu, and Z. Zhang, "Preparation and Electrochemical Performance of TiO_2/C Composite Nanotubes as Anode Materials of Lithium-Ion Batteries." *J. Power Sources*, **198**, 223 (2012).
25. L. Shen, E. Uchaker, C. Yuan, P. Nie, M. Zhang, X. Zhang, and G. Cao, "Three-Dimensional Coherent Titania–Mesoporous Carbon Nanocomposite and Its Lithium-Ion Storage Properties." *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**(6), 2985 (2012).
26. W. Liu, X. Huang, L. Guobao, Z. Wang, H. Huang, L. Zhonghua, R. Xue, and L. Chen, "Electrochemical and X-Ray Photospectroscopy Studies of Polytetrafluoroethylene and Polyvinylidene Fluoride in Li/C Batteries." *J. Power Sources*, **68**(2), 344 (1997).
27. M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, "Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn." *Appl. Surf. Sci.*, **257**(3), 887 (2010).
28. D. Briggs and G. Beamson, "XPS Studies of the Oxygen 1s and 2s Levels in a Wide Range of Functional Polymers." *Anal. Chem.*, **65**(11), 1517 (1993).
29. J. C. Parlebas, M. A. Khan, T. Uozumi, K. Okada, and A. Kotani, "Theory of Many-Body Effects in Valence, Core-Level and Isochromat Spectroscopies along the 3d Transition Metal Series of Oxides." *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **71**(2), 117 (1995).
30. 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." *Journal of The Electrochemical Society.*, **13**, 165 (2018).
31. J. C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, and J. Zhao, "Synthesis and Characterization of Phosphated Mesoporous Titanium Dioxide with High Photocatalytic Activity." *Chem. Mater.*, **15**(11), 2280 (2003).
32. T. K. Le, D. Flahaut, H. Martinez, T. Pigot, H. K. H. Nguyen, and T. K. X. Huynh, "Surface Fluorination of Single-Phase TiO_2 by Thermal Shock Method for Enhanced UV and Visible Light Induced Photocatalytic Activity." *Appl. Catal. B Environ.*, **144**, 1 (2014).
33. D. Briggs and G. Beamson, "Primary and Secondary Oxygen-Induced C1s Binding Energy Shifts in x-Ray Photoelectron Spectroscopy of Polymers." *Anal. Chem.*, **64** (15), 1729 (1992).
34. H. Hantsche, "High Resolution XPS of Organic Polymers, the Scienta ESCA300 Database." By G. Beamson and D. Briggs, Wiley, Chichester 1992, 295 Pp., Hardcover, £ 65.00, ISBN 0-471-93592-1. *Adv. Mater.*, **5**(10), 778 (1993).
35. J. K. N. Sharma, B. R. Chakraborty, and S. M. Shivaprasad, "Electron-stimulated Desorption of Fluorine from Barium Fluoride Films Deposited on Silicon Substrates." *J. Appl. Phys.*, **68**(5), 2489 (1990).
36. P. W. Palmberg, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data*, Physical Electronics Industries, 1972.

Downloaded on 2019-06-10 to IP 164.67.163.3 address. Redistribution subject to ECS terms of use (see ecsdl.org/site/terms_use) unless CC License in place (see abstract).

Surface atomic layer fluorination of TiO_2 electrodes for improved electrochemical performances in LiBs: mastering the reactivity of the negative electrode/electrolyte interface.

Youn Charles-Blin,[♠♡¥] Delphine Flahaut, *[♡¥], Laure Monconduit,[♠¥] Nicolas Louvain[♠¥], Katia Guérin,[◊‡] Marc Dubois,[◊‡] Hervé Martinez *[♡¥]

[♠]Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier (France).

[♡] 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

[‡]Université Clermont Auvergne, Sigma Clermont, CNRS, ICCF, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France.

[¥]Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens, France.

Table SI-1: : Bar plot of relative percentage of (a) carbon black in C 1s spectra and (b) O^{2-}(TiO_2) in O 1s spectra for NoF (grey), LowF (blue) and HighF (red) electrodes.

	NoF		***LowF***		***HighF***	
	CB (r.%)	O^{2-} (r.%)	CB (r.%)	O^{2-} (r.%)	CB (r.%)	O^{2-} (r.%)
OCV	51.8	63.1	49.0	57.1	53.5	67.7
1st discharge	8.9	14.4	17.1	26.0	19.7	36.0
1st charge	29.5	40.5	34.6	59.1	51.6	57.0
10th discharge	13.0	9.4	23.4	14.5	21.1	25.5
10th charge	35.5	60.3	34.6	64.6	45.0	49.5

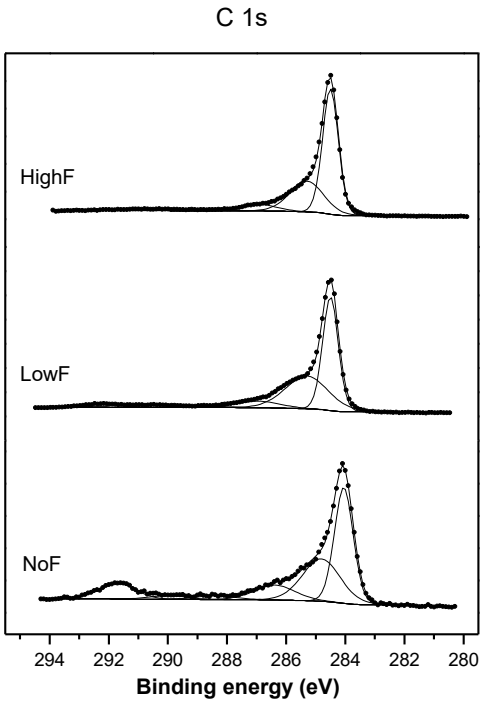


Figure SI-1: C 1s core peaks of pristine electrodes (a) NoF, (b) LowF and (c) HighF.

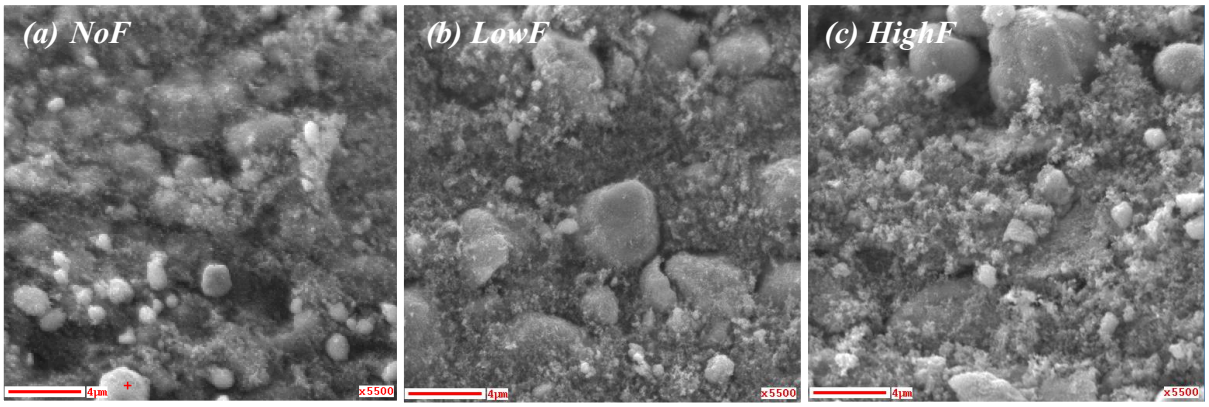


Figure SI-2: SEM images of pristine electrodes at x5500 magnification (a) NoF, (b) LowF and (c) HighF.

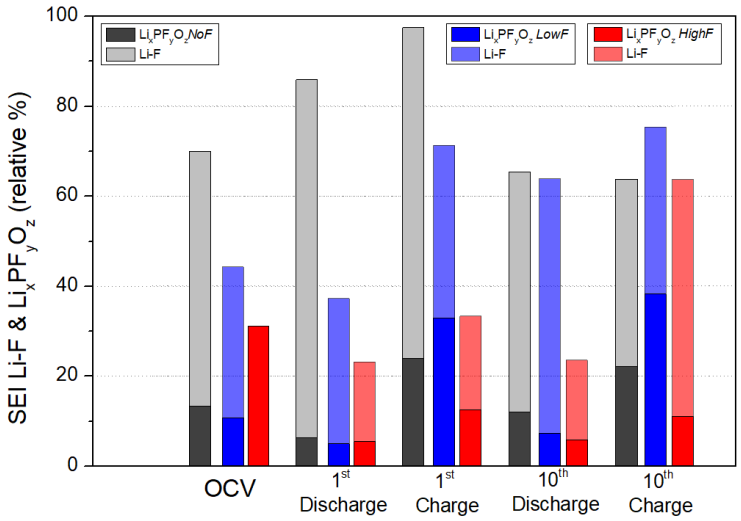


Figure SI-3: Bar plot of the at.% of LiF originating from the SEI for NoF (grey), LowF (blue) and HighF (red) electrodes.

IV.2 Conclusion

De l'étude du matériau TiO_2, il apparait que la fluoration de surface est efficace pour protéger les matériaux d'électrodes négatives.

Le protocole de fluoration élaboré à partir des propriétés du XeF_2 s'est révélé efficace pour fluorer le TiO_2. L'étude des surfaces à l'aide des cartographies chimiques SAM et par analyses XPS montre la formation d'une couche fluorée répartie de façon homogène sur l'ensemble de la surface des particules avec une épaisseur de quelques nanomètres. La répartition du fluor étant homogène, l'épaisseur fluorée est supposée être inférieure à 5 nm puisque le matériau TiO_2 de départ est toujours détecté en XPS. Cette couche fluorée n'affecte pas la structure cristallographique du matériau, qui reste identique au matériau mère quel que soit le taux de fluoration, comme le montre les diffractogrammes DRX. De plus, la comparaison des ratios F/Ti obtenus en XPS et en RMN ^{19}F du solide montrent que la fluoration s'opère majoritairement en surface. Nous avons également remarqué que la stœchiométrie O^{2-} /Ti n'est pas modifiée par la fluoration, ce qui semble indiquer que le fluor interagit avec les lacunes de la surface du TiO_2, sans remplacer les ions O^{2-} de la structure. Seuls les oxygènes d'extrême surface, détectés à plus hautes énergies en XPS, sont remplacés par des atomes de fluor.

Les conditions opératoires de fluoration (quantités de XeF_2, temps d'exposition) permettent l'obtention de matériaux fluorés à différentes concentrations en fluor et une maîtrise parfaite des conditions permet la répétabilité des synthèses. L'étude de ce matériau modèle a permis d'établir les conditions de fluoration qui seront appliqués au matériau LTO dans le chapitre suivant.

Les matériaux fluorés incorporés dans la formulation d'électrodes auto supportées présentent un comportement électrochimique amélioré pour les premiers cycles de la ½ pile face au lithium métallique. La fluoration a pour effet de réduire la polarisation des électrodes, de réduire les pertes de capacité irréversibles au cours des premiers cycles et de conduire à des capacités spécifiques supérieures. Même si ce matériau ne sera pas utilisé dans les systèmes commerciaux, il permet de comprendre l'influence de la couche fluorée de surface sur les performances électrochimiques. Ce comportement électrochimique est corrélé avec les observations faites en XPS, qui montrent que la fluoration diminue la réactivité de surface des électrodes à base de TiO_2. En effet, moins d'espèces issues de la dégradation de l'électrolyte sont détectées après fluoration, qu'il s'agisse de carbonates (identifiés avec les spectres C 1s et O 1s) ou de produits de dégradation du sel de lithium (identifiés avec les spectres F 1s et P 2p),

la SEI formée en surface du TiO_2 fluoré est moins importante. La formation de la SEI au cours des premiers cycles est responsable de pertes de capacités irréversibles et la fluoration de surface du TiO_2 permet de limiter ces pertes. De plus, la formation de SEI plus fines en surface des matériaux fluorés semble conduire à une stabilité améliorée de celle-ci au cours des premiers cycles, assurant une passivation efficace des électrodes.

Cette étude ouvre la voie pour la suivante, qui concerne cette fois le matériau d'électrode négative $Li_4Ti_5O_{12}$.

Chapitre V : Etude de l'influence de la fluoration sur le matériau $Li_4Ti_5O_{12}$

V.1 Introduction

Le matériau d'électrode négative $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) est l'objet de cette deuxième étude de l'influence de la fluoration sur les matériaux d'électrodes. La fluoration pourrait former une protection du LTO efficace sur plusieurs aspects. Tout d'abord, comme nous l'avons montré avec le matériau TiO_2, la fluoration protège la surface de matériaux titanates contre le dépôt des produits de dégradations de l'électrolyte. Pour LTO, qui est un matériau intéressant et qui l'est plus que TiO_2 pour l'utilisation dans les batteries, nous nous proposons d'étudier les effets positifs de la fluoration de surface sur la génération de gaz, obstacle au développement commercial du LTO. Il convient donc de l'étudier pour le matériau LTO puisque la fluoration pourrait avoir des effets bénéfiques sur la génération des gaz, en modifiant les propriétés catalytiques des ions Ti^{4+}, connus pour être responsables de ces dégazages.

En s'appuyant sur les conclusions de l'étude des matériaux TiO_2 fluorés, nous avons procédé à l'étude du matériau $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) fluoré pour deux conditions de synthèses utilisant le XeF_2 comme agent fluorant, correspondant aux teneurs en fluor pour lesquelles les résultats électrochimiques obtenus sur TiO_2 fluorés ce sont révélés les plus prometteurs :

- L'une utilisant 7,5 % massique de XeF_2 pour une durée d'exposition d'1h30 à température ambiante, nommée « *LowF* ».
- L'autre utilisant 7,5 % massique de XeF_2 pour une durée d'exposition de 3h30 à température ambiante, nommée « *HighF* ».

Ces conditions permettent des synthèses de matériaux présentant des teneurs de fluor en surface répétables. Pour mettre en perspectives les effets de la fluoration avec le XeF_2 sur le matériau LTO, des fluorations moléculaires avec F_2 ont également été réalisées et caractérisées suivant la même démarche. Comme précédemment, la première partie de l'étude se concentre sur la réactivité du LTO avec l'agent fluorant. En effet, une compréhension précise de la nature chimique des matériaux fluorés est nécessaire pour ensuite corréler les effets de la fluoration aux résultats électrochimiques. Pour cela, un panel de techniques a été utilisé pour caractériser le matériau après fluoration depuis le cœur du matériau jusqu'à son extrême surface. L'influence de la fluoration sur la structure cristallographique du LTO a été suivie par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie Raman. Le fluor ayant réagi avec le LTO a été quantifié par la RMN ^{19}F à l'état solide. Les espèces formées en surface par réaction du fluor atomique avec celle-ci ont été identifiées par XPS et la distribution spatiale du fluor en surface de LTO a été étudiée par spectroscopie et microscopie Auger. L'étude de la distribution

2D du fluor à fait l'objet d'une étude plus avancée que pour le matériau TiO_2, un mode de préparation des échantillons a été spécifiquement développé pour accéder à la tranche des matériaux LTO fluorés.

Cette première partie de l'étude fait l'objet d'une publication à la revue périodique *ACS Applied Energy Materials* Août 2019, 10.1021/acsaem.9b01191.

Publication n°3 :

Atomic Layer Fluorination of $Li_4Ti_5O_{12}$ Surface: a multi-probing survey.

Youn Charles-Blin,[♠♡¥] Delphine Flahaut*,[♡¥] Jean-Bernard Ledeuil,[♡¥] Katia Guérin,[‡] Marc Dubois,[‡] Michaël Deschamps,[♣¥] Anne-Marie Perbost,[♠] Laure Monconduit,[♠¥] Hervé Martinez,[♡¥] Nicolas Louvain*[♠¥]

[♠]Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier (France).

[♡]Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux UMR CNRS 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 avenue Président Angot, 64053 Pau Cedex 09, France

[‡]Université Clermont Auvergne, CNRS, Sigma Clermont, ICCF, 63000 Clermont-Ferrand, France.

[♣]CEMHTI, CNRS UPR 3079, Université d'Orléans, F45071 Orléans, France

[¥]Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens, France.

La deuxième partie de l'étude porte sur la modification de la réactivité de surface par la fluoration des électrodes LTO et de son impact sur l'électrochimie. Des tests galvanostatiques limités en potentiels sur 100 cycles ainsi que des mesures en régime « C-rate » ont été effectués afin d'évaluer les performances des matériaux fluorés. De plus, nous avons déterminé s'il est possible d'établir une corrélation entre la réactivité de surface des électrodes fluorées avec leurs performances. Les surfaces des électrodes cyclées (après OCV, première charge/décharge, dixième charge/décharge), ont été analysées par XPS à l'aide de deux sources de rayons X incidentes aluminium Kα et argent Lα permettant de sonder des profondeurs en extrême surface de 10 nm et 20 nm environs respectivement. L'XPS est un outil puissant pour l'analyse des surfaces qui nous offre à la fois la possibilité d'identifier les espèces de la SEI mais aussi de les quantifier. La comparaison des deux signaux nous donne un aperçu de la localisation des espèces de la SEI dans son épaisseur. Les aspects de réversibilité électrochimique et de stabilité de la SEI sont discutés. Un autre point essentiel de l'étude concerne la formation de gaz à la surface des électrodes, connue pour être un frein à l'utilisation du LTO. Les dégagements

gazeux en CO_2 solubilisés dans l'électrolyte ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier à réflectance totale atténuée (ATR-FTIR) en conditions *operando*. Ces analyses des gaz solubilisés dans l'électrolyte ont été complétées par des mesures de chromatographie en phase gaz couplées à la spectroscopie de masse (GC-MS).

Cette deuxième partie de l'étude fait l'objet d'un article soumis à un comité de lecture pour une parution dans la revue périodique *Elsevier Applied Surface Science* :

Publication n°4 :

Surface Atomic Layer Fluorination of $Li_4Ti_5O_{12}$: investigation of the surface electrode reactivity and the outgassing behavior in LiBs.

Youn Charles-Blin, Delphine Flahaut,* Katia Guérin, Marc Dubois, Laure Monconduit, Hervé Martinez, Nicolas Louvain

Atomic Layer Fluorination of $Li_4Ti_5O_{12}$ Surface: a multi-probing survey.

Youn Charles-Blin,[♠♡¥] Delphine Flahaut,[♡¥*] Jean-Bernard Ledeuil,[♡¥] Katia Guérin,[‡] Marc Dubois,[‡] Michaël Deschamps,[♣¥] Anne-Marie Perbost,[♠] Laure Monconduit,[♠¥] Hervé Martinez,[♡¥] Nicolas Louvain*[♠¥]

[♠]Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier (France).

[♡]Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux UMR CNRS 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 avenue Président Angot, 64053 Pau Cedex 09, France

[‡]Université Clermont Auvergne, CNRS, Sigma Clermont, ICCF, 63000 Clermont-Ferrand, France.

[♣]CEMHTI, CNRS UPR 3079, Université d'Orléans, F45071 Orléans, France

[¥]Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens, France.

Abstract

$Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) particles are successfully modified by an atomic layer fluorination process using a one-shot solvent-free synthesis performed with a solid-state fluorinating agent, xenon difluoride, at room temperature. LTO is reported as a promising anode material for lithium-ion batteries (LIB) where high charging rates and long cycle life are required, because of its high potential preventing lithium dendrites deposition. The fluorination leads to the formation of passivating LiF environments at the particles surface using the lowest amount of fluorine reported in the literature. Thanks to a multi-probing strategy, the impact of the fluorination on non-modified, non-coated, LTO has been characterized from the bulk to the extreme surface. The XRD patterns as well as the Raman spectra show no structural modification of the bulk while the combination of the XPS and NMR analysis give insights about the impact of the fluorination on the entirety of the material. Auger fluorine chemical mapping displays the spatial distribution of a fluorinated layer all around the LTO particles.

Keywords: LTO, Fluorine shell, electron spectroscopies (XPS, AES), Lithium ion battery, solid state ^{19}F NMR.

Highlights:

- Surface fluorine shell of non-structured, non-coated LTO particles
- Li-F and $Li_4Ti_5O_{12-x}F_{2x}$ layers mainly formed on surface with no mixed titanium valence Ti^{4+}/Ti^{3+}
- Lowest amount of fluorine over LTO reported in literature
- Galvanostatic improvements after fluorination treatment
- Auger Chemical mappings exhibit fluorine crown of few hundred nanometers thick

1. Introduction

Selecting the appropriate electrode materials is a pitfall that both scientists and manufacturers must face to build even better electrochemical energy storage devices. It is an arduous task as several anode as well as cathode electrode materials can be associated to assembly a wide range of Li-ion batteries (LIB), each one providing their own characteristics. In order to replace the conventional graphite anode material for specific applications (low temperature, high charging rate, high energy), the spinel lithium titanate oxide ($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO) is a well-positioned candidate. The electrochemical property of lithium insertion was first mentioned for a lithium titanate oxide based spinel by Colbow *et al*. in the late eighties.[1] Ohzuku *et al.* then brought out one of the main LTO asset: the "zero-strain" behavior, namely a negligible volume change (0.2-0.3%) during lithium insertion.[2] Since then, LTO has been extensively studied to enhance its electrochemical properties. The LTO exhibits a theoretical specific capacity of 175 $mAh.g^{-1}$ and an electrochemical plateau at 1.55 V *vs.* Li^+/Li, a potential high enough to avoid lithium dendrite deposition on the electrode surfaces. Moreover, the LTO provides very high rate capability and cycling stability. Still, in 2014, LTO represents only 1% of the worldwide market of the anode materials for LIB.[3-5] Indeed pristine LTO material requires improvements of its low electronic conductivity (approximately 10^{-13} S cm^{-1})[6] and moderate lithium diffusion coefficient (approximately 10^{-9} to 10^{-13} cm^2 s^{-1}).[7] Recent studies lead to the conclusion that solid-electrolyte interphase (SEI) is genuinely formed at LTO/electrolyte interface in half-cells[8-9] and full-cells,[10-13] while the high working voltage of LTO was long thought to prevent it.[14-15] Song *et al.* come to the conclusion that SEI is formed on the LTO surface and is detrimental to the performance of the battery, especially to coulombic efficiency,[16] and direct observation of the SEI by *in situ* AFM were performed.[17] The high average working potential is not enough to totally mitigate the electrolyte side reactions as the Ti^{4+} catalytic activity is involved in the gas generation.[18] These roadblocks explain the poor market distribution of LTO so far and the extensive search for improvements. Different strategies have been used to overcome LTO drawbacks, essentially focusing on the kinetic limitations. Downsizing LTO particles and modifying their morphology increase the available exchange surface and improve the Li^+ insertion kinetic,[19-21] and coating LTO particles with a conductive carbonaceous layer, combined with nanostructuration, show significant improvements.[22-30] Doping of LTO structure by substituting either Li^+/Ti^{4+} cations (Mg^{2+},[31] Ca^{2+},[32] Zn^{2+},[33] Cr^{3+},[34] Al^{3+},[35] La^{3+},[36] Zr^{4+},[37] V^{5+},[38] Nb^{5+},[39] Ta^{5+},[40] Mo^{6+},[41] etc.) or O^{2-} anions (Br^-,[42] N^-,[7] Cl^-,[43] or F^-)[44-47] is another strategy pursued to improve its electrochemical properties. Regarding into details LTO modifications

by fluoride, carbon encapsulated F-doped LTO, synthesized with a three-step process leading to 17.4 at.% of fluorine on the surface, has a higher electronic conductivity through the formation of trivalent Ti^{3+}, while reinforcing the robustness of the structure to repeated lithiation and delithiation.[44] Other studies also concluded that LTO doped with 11 at.% and 30 at.% of fluorine has an improved ionic and electronic conductivity due to the presence of mixed valence Ti^{3+}/Ti^{4+} species.[45-46] Finally, F-doped LTO nanosheets with 18.9 at.% of fluorine on surface demonstrated good cycling performances.[47] From these studies, it is hard to distinguish if the global improvement of LTO electrochemical properties is solely stemming from the fluorination, from the carbon coating, or from the nanostructuration. The nature of the fluorinating agent, atomic, elemental, or ionic, plays an important role in the fluorination mechanism and the resulting properties. While atomic fluorine $F^{\bullet}$ and elemental, or molecular, fluorine F_2 are strong oxidizing agents, F^- has no emphasized oxidative nature. Fluorine surface modification should provide an effective electron trap thanks to the strong electronegativity of fluorine, mitigating the electron transfer from the surface to the electrolyte, but this aspect is insufficiently discussed in the literature.

In the present work, a commercial LTO has been used to highlight the surface fluorine doping influence on both crystallographic structure and electrochemical behavior of LTO as an anode of Li-ion systems. We have applied to LTO a very easy, safe and reproducible *one-shot* solvent-free gas-solid fluorination process, so-called atomic layer fluorination, performed at room temperature using xenon difluoride, XeF_2.[48] To supplement the discussion, pure gaseous molecular fluorine F_2 has also been used to fluorinate LTO as this process has an interest for a potential industrial application. The scope of this study is the understanding of the LTO surface reactivity towards fluorine and its impact on the structure, chemistry or particles architecture. In order to describe rigorously the fluorinated compound, we proceed to a multi probing strategy to characterize the F-doped LTO from the bulk, the sub-surface to the extreme surface. We also develop a new sample preparation procedure to observe the fluorine repartition inside the LTO particles by the mean of Scanning Auger Microscopy. Thanks to all these techniques, it is thus possible to demonstrate that a tiny amount of fluorine, added by our atomic layer fluorination method, is able to greatly modify the LTO material and its electrochemical properties in LIB.

2. Experimental methods

2.1. Chemicals

Lithium titanate ($Li_4Ti_5O_{12}$, nanopowder, < 200 nm particle size, 99.7 % trace metal basis), xenon difluoride (XeF_2, 99.99 % trace metal basis), and lithium metal ribbon (Li, 99.9 % trace metal basis) were purchased from Sigma-Aldrich. DLS measurements were carried out with $Li_4Ti_5O_{12}$ powders, revealing two populations of particles sizes: one dispersed micrometric and one centered on 200 nm of diameter. Pure molecular fluorine F_2 gas (98-99%, 27 bars) has been purchased from Solvay Chemicals, Solvay Fluor GmbH, Germany. PTFE 6N was obtained from Dupont. Carbon black C-NERGY™ Super C65 was obtained from Imerys Graphite & Carbon Switzerland Ltd. GE Healthcare Life Sciences Whatman Grade GF/D glass microfiber filters (borosilicate; ∅ 55 mm, 675 µm thickness) were purchased from Sigma-Aldrich. $LiPF_6$ 1 M in EC:DMC (1:1 vol.%) electrolyte (99.9 %, H_2O < 20 ppm) was purchased from Solvionic. Except if explicitly noted, all syntheses, materials storage, sample preparation for characterization, and experiments have been carried out in an inert atmosphere and/or prepared in a glovebox (H_2O < 0.5 ppm, O_2 < 0.5 ppm).

2.2. Fluorination conditions

Atomic Layer Fluorination. In a glovebox, lithium titanate (150 mg, 0.32 mmol) was placed in a thick-walled PTFE reactor vessel. Xenon difluoride (7.5 wt.% as compared to LTO) was placed in a smaller PTFE container, and subsequently positioned in the reactor. The reactor was tightly closed, left undisturbed for 1h30 or 3h30 at room temperature, and finally opened.

Fluorinated lithium titanate samples were prepared by fluorination through the controlled decomposition of solid XeF_2, thanks to the following equilibrium:

$XeF_2\ (s) = XeF_2(g)$ (1)

Xenon difluoride has a vapor pressure of 3.8 mmHg at 25 °C, and 318 mmHg at 100 °C,[49] and is easily decomposed under heating, at the surface of a reactive material or UV irradiation,[50] according to the reaction:

$XeF_2\ (g) = Xe(g) + 2\ F^{\bullet}$ (2)

$2\ F^{\bullet} = F_2\ (g)$ (3)

The release of $F^{\bullet}$ is constant and moderated because of the low saturating vapor pressure of XeF_2. While the fluorine content is usually obtained from mass uptake, it was too low in the

present study. The mass uptake was almost impossible to determine accurately because of the static electricity leading to oxide particles sticking on PTFE surface.

Molecular fluorination. The molecular fluorination was performed in a 1 L volume tubular reactor made of nickel which was previously passivated by NiF_2. First, a 40 $mL.min^{-1}$ N_2 stream was passed during 1 hour through the reactor in order to remove moisture. Then, 10 $mL.min^{-1}$ F_2 gas diluted in 30 $mL.min^{-1}$ of N_2 was injected at room temperature during 15 min on 350 mg LTO.

2.3. Structural characterization

X-ray diffraction (XRD) analysis were performed on a PANalytical Empyrean diffractometer using a Cu Kα X-ray source on powder samples. The fluorinated powders were prepared in glovebox (O_2 < 0.5 ppm, H_2O < 0.5 ppm) and handled with dedicated sample holder for air-sensitive materials using a Kapton foil provided by PANalytical.

^{19}F and ^{7}Li solid-state NMR spectra were recorded on a wide bore 850 MHz Bruker spectrometer (Larmor frequency for ^{1}H, i.e. a 20 T magnetic field, and 800 MHz for ^{19}F and 330 MHz for ^{7}Li), equipped with a double resonance (^{1}H-^{19}F/X) magic angle spinning (MAS) probehead using rotors of 1.3 mm outer diameter. The spinning rate was set to 50 kHz and the RF power was set to 167 kHz (resulting in a 90 ° pulse of 1.5 µs at 21.2 W of power). The baseline distortion free spectrum was recorded with a Hahn echo sequence (with 2x1 rotor periods echo time), with a recovery delay of 60 s to ensure the spectra were quantitative (i.e. > 5 T1) and 128 transients were recorded over an 800-ppm spectral width. The bearing, drive, and frame cooling gas was nitrogen to avoid any sample contamination. Fluoroacetophenone was used as secondary reference. Additional ^{19}F measurements were carried out on a 300 MHz Bruker spectrometer, equipped with a magic angle spinning (MAS) probe head using rotors of 2.5 mm outer diameter. The spinning rate was set to 30 kHz. The spectra were fitted with DMFit.[51] In order to obtain quantitative data, PTFE was added to each sample and its NMR signal was used as an internal reference. By fitting the PTFE signal, and integrating it, it was possible to obtain quantitative data regarding the fluorinated samples.

Raman spectroscopy were carried out using an argon ionized laser with 100 mW of power and a microscope confocal. For each sample, 3 spectra were recorded in order to ensure reproducibility. For each spectral frame, 60 seconds of measurement repeated two times was performed, to remove residual diffused light.

2.4. **Extreme surface characterization**

XPS studies were performed using ESCALAB 250 Xi spectrometer with a monochromatic Al-Kα X-ray source (hυ = 1486.6 eV) probing between 5 to 10 nm of the surface (~95 % of the signal is originating from the first 5 nm). The analysis of a 400×400 mm^2 area of the sample was done employing 20 eV as pass energy and 0.1 eV as energy step for the core peaks. Electron flood gun was used for charge compensation. The quantifications were done using CASA XPS software, after Shirley-type background subtraction, by utilizing the Thermo Fisher Scientific Advantage cross-section database. The apparatus is directly connected to a glovebox, allowing us to transfer the powders under argon inert atmosphere with oxygen and moisture under 0.5 ppm.

Auger Electron Spectroscopy (AES) and Scanning Auger Microscopy (SAM) were performed using a JEOL JAMP 9500F Auger spectrometer working under UHV conditions. Scanning Electronic Microscope (SEM) images and AES spectra were collected with an acceleration voltage of 10 kV and a probe current of 5 nA assuring a lateral resolution bellow 10 nm. The sample holder was tilted by 30° to optimize the signal originating from the sample and reducing the acquisition time. A special attention was brought to the total electron dose received by the fluorinated samples. The chemisorbed fluorine is sensitive to the incident electron beam and can be desorbed; this phenomenon is called the electron stimulated desorption (ESD).[52-53] Also, to avoid any blur chemical mapping images, an "auto probe tracking" was set to offset any drift of the images occurring during the measurement. Every 128 lines recorded, a comparison between SAM images and the reference SEM image is made, and the position is corrected if needed. The concentration of each element is represented by a scale of colours ranging from black for no signal to white for the maximum of signal.

To analyse the deep core as well as the surface of LTO particles in AES or SAM, cross sections were carried out using a JEOL IB-09010CP cross polisher dedicated to sample cutting for microscopy. The fluorinated particles were mixed in an isopropanol-carbon nanoparticles slurry deposited on a silicon wafer. The isopropanol is evaporated in order to enshrine the LTO particles in a conductive carbon matrix. The wafer and the matrix were then cut by an Argon plasma of 6 kV, 150 µA with a depth of 40 µm.

2.5. **Electrochemical characterization**

The electrochemical behavior of fluorinated electrodes was observed versus lithium metal using coin cell 316L stainless steel CR2032. The half cells galvanostatic charge and discharge profiles of the first 100 cycles were recorded at C/5 (current density12 $mA.g^{-1}$) and C rates, meaning 0.2 and 1 Li^+ are inserted per hour respectively , between 2.5 and 1 V versus $Li^+/Li°$. The electrodes were prepared with 80 wt% of LTO powder, 14 wt% of carbon black C65 for the electronic conductivity and 6 wt% of Polyvinylidene difluoride (PVDF) used as mechanical binder. The cell were assembly using Whatman glass microfiber filters (GF/D from GE Healthcare) dried at 120°C for 12 hours as separators. The commercial electrolyte LP30, with $LiPF_6$ salt 1 $mol.L^{-1}$ in a 1:1 volume ratio of EC:DMC, provided by Solvionic was used. The electrolyte was deliberately used without additives in order to investigate the fluorination impact. To evaluate the fluorination influence, all the fluorinated electrodes were systematically compared with bare commercial LTO based electrode, using exactly the same galvanostatic conditions.

3. Results and Discussions

3.1. Structural characterization

X-ray Diffraction. XRD pattern of commercial LTO *NoF* is displayed in black on figure 1, and presents a refined cell parameter of 8.363(8) Å in the cubic *Fd*-3*m* space group, in good agreement with the reference structure (ICSD #15787, PDF #00-049-0207). All the LTO diffraction peaks positions and corresponding *(hkl)* planes are gathered in table 1. In some cases, very weak peaks are observed, attributed to β-Li_2TiO_3 impurities (peaks positions: 2θ = 18.45(1); 20.23(1); 20.47(1); 21.15(1)°, ICSD #15150), which is commonly seen in ours LTO batches. After 1.5 hours and 3.5 hours XeF_2 exposure time, LTO structure does not seem to evolve, with no appearance of crystalline fluorinated phases. Indeed, the amount of XeF_2 used in the reaction has apparently little to no influence on the structural parameters, as confirmed by the patterns data (table S1). The "zero strain" behavior of LTO is preserved as its structure is not altered. It seems that the XeF_2 amount is too small to impact the bulk structure. Unlike *LowF* and *HighF* samples, LTO F_2 exhibits several new peaks, in addition to the LTO ones, originated from identified $TiOF_2$ phase ICSD #169433.[54] The molecular fluorination F_2, in these conditions, provides higher fluorine quantities to impact the LTO structure. We expect that such structural modification from fluorination will strongly influence the electrochemical behavior of the LTO.

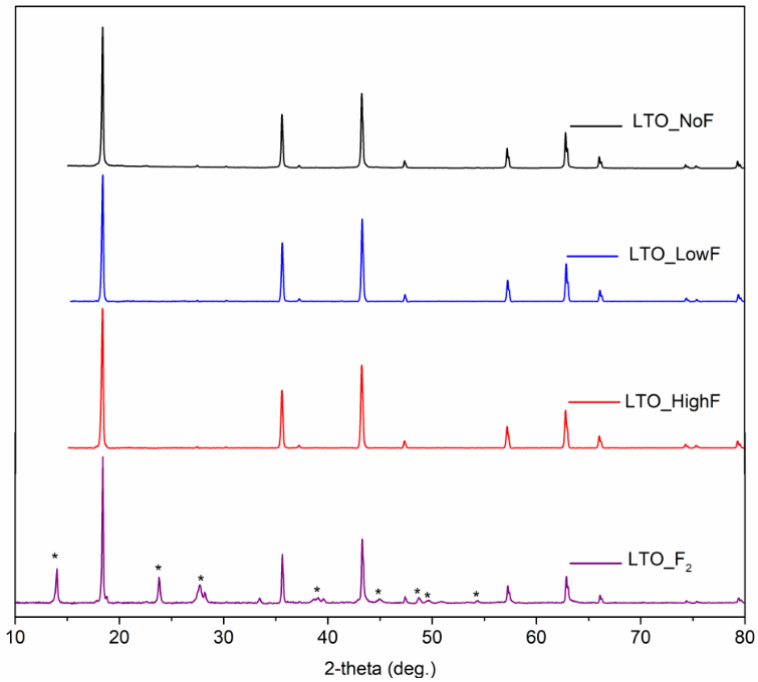


Figure 1: XRD patterns for LTO *NoF*, *LowF*, *HighF* and F_2.

Raman spectroscopy. The Raman spectrum of the LTO powders are presented in figure 2. According to the theoritical calculation of vibrational modes, spinel structure should exhibit five active modes (A_{1g}, E_g, $3F_{2g}$) in Raman.[55] Three main bands are observed for the bare commercial LTO powder at 671 cm^{-1}, 426 cm^{-1} and 231 cm^{-1}. The 671 cm^{-1} band is related to A_{1g} mode, originated from a vibrational stretching of the Ti-O covalent bond in TiO_6 octaedra.[56] The 426 cm^{-1} band attributed to E_g mode due to vibrational stretching of the Li-O covalent bond inside LiO_4 tetraedra.[57] While the third band, located at 231 cm^{-1}, is related to F_{2g} modes originated from both oxygen and lithium displacements in lower frequencies of the spectra.[58] Some other weaker bands are also observed, at 751 cm^{-1}, 344 cm^{-1}, 264 cm^{-1} and can be attributed to LTO.[59] LTO *LowF* sample spectrum shows no significant changes in the bands positions or shapes compared to pristine LTO. The low amount of fluorine is not sufficient to impact LTO Raman signature, in accordance with the results from XRD. The LTO *HighF* spectrum exhibits no major change, the overall band positions and shapes remain nearly identical to LTO and LTO *LowF*. One could emphasize a slight intensity decrease of the F_{2g} mode band at 231 cm^{-1} that could originate from lithium and oxygen displacements within the structure. Some of the Raman bands for *LowF* and *HighF* samples are widened, and this might be the consequence of the existence of several new chemical environnements within LTO. The LiO_4 (426 cm^{-1}) to LiO_6 (344 cm^{-1}) bands ratio is changed, and this can be related to a lithium transfer from the *8a* tetrahedral positions to vacant *16c* octahedral positions, assuming that the cristallographic structure with the spinel sites are not drastically modified.[55] In the case of LTO

F_2 samples, a structure drastically modified as compared to pristine LTO, the increasing ratio indicates that there is less lithium transfert from *8a* to *16c* vacant positions. Also, the 751 cm^{-1} band decrease, which seems to indicate less Ti-O···Li(*16c*) interactions, in good agreement with the observations made with the 426 cm^{-1} and 344 cm^{-1} bands.

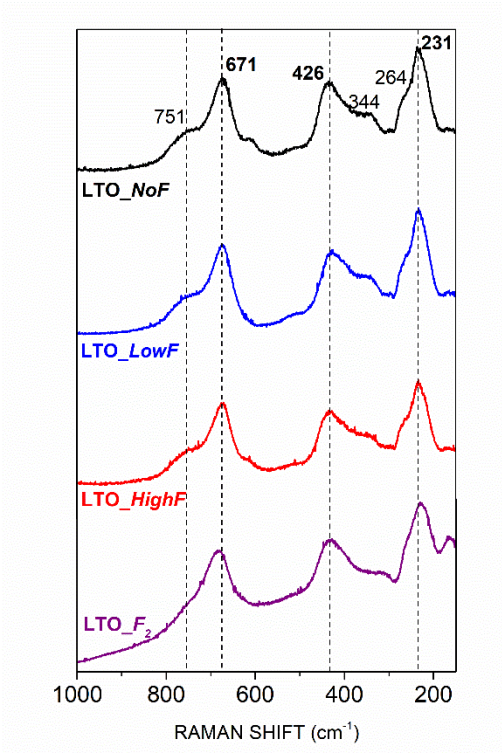


Figure 2: Raman spectra of LTO *NoF* in black, *LowF* in blue, *HighF* in red and *F_2* in purple.

Nuclear Magnetic Resonance. ^{7}Li and ^{19}F solid-state NMR spectra for samples LTO *NoF*, *LowF*, and *HighF* are displayed in Figure 3. NMR provides information about the local environments of the lithium and fluorine atoms within the material. For ^{7}Li NMR, each spectrum was reconstructed using two major lines located at approximately 0.7, and 0.4 ppm, and one minor line at -0.4 ppm (Figure S10). This is in good accordance with the structural data concerning LTO, and the recent literature.[60-73] Indeed, spinel-type LTO crystallizing in the *Fd*-3*m* space group (227) has a general formula (using Wyckoff notation) $[Li]_{8a}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]_{16d}[O_4]_{32e}$ with lithium ions occupying octahedral (16d) and tetrahedral (8a) crystallographic sites. Thus, two main environments are expected for Li^+ ions in both sites. The theoretically empty octahedral 16c sites might be slightly occupied by Li^+ ions (originating most probably from 8a sites, or less probably from 16d sites, please refer to Figure S7)[64] and give rise to a third minor component of a ^{7}Li NMR spectrum.[60, 64, 67] After refinement of the LTO *NoF* spectrum profile in DMFit,[51] the Li distribution obtained is close to the expected one, with 69 % of Li^+ in 8a sites, 24 % in 16d sites, and 7 % in 16c sites. An ideal situation would have been 75 % in 8a

and 25 % in 16d.[63] For ^{19}F NMR, each spectrum was reconstructed using two lines located at approximately -123 ppm (including several spinning sidebands) and -205 ppm, emphasizing only one type of local environments for the fluorine atoms (Figures 3b, S10). The signal at -123 ppm is attributed to the reference PTFE, while the signal at -205 ppm with no detectable sidebands is attributed to the fluorine of fluorinated LTO samples (this signal is not observed in the ^{19}F spectrum of LTO *NoF* sample). It may originate from fluorine atoms located in the vicinity of lithium ions, as it corresponds to the ^{19}F NMR shift of LiF, indicating a similar environment for these atoms, i.e. an octahedra made of 6 Li^+ cations (Figure S8). Cross-polarization experiment performed on LTO *LowF*, displayed in Figure 3c, emphasizes that the fluorine atoms (with a resonance around -205 ppm) on LTO particles of the LTO *LowF* sample are mostly interacting with Li^+ ions in various environments with a maximum shift at -0.8 ppm (which is very close to the one observed for the 16c crystallographic sites). While this does not directly mean that F atoms are located on the surface of LTO particles, we could speculate that the interaction between Li and F is so thermodynamically strong that Li^+ ions quickly diffuse through the structure to encounter F atoms, by using fast Li diffusion pathways, hence through hopping mechanism on 16c sites. It is important to stress that Li^+ ions in the present fluorinated LTO samples are located in an atomic environment closely related to the one found in cubic LiF (i.e. 6 fluoride surrounding 1 lithium ion, and 6 lithium ions surrounding 1 fluoride), but are not strictly in the same environment. This is nicely evidenced by spin counting NMR experiments,[74] where we applied a phase encoding step into a heteronuclear multiple quantum correlation experiment (HMQC) to directly count the number of spatially close neighbors (using the spin-spin dipolar interaction which is recoupled with a rotor synchronized pulse train as described previously).[74] The ^7Li central transition spectrum consists in a broad line (three occupied lithium sites in the crystal structure) (Figure 3d). In addition to the peak not affected by ^{19}F atoms, additional signals are observed in the 1, 2, and 3Q rows. No signal is observed in the higher order rows (4Q and higher), which may result either from the poor efficiency of the recoupling sequence for higher order terms, or may also indicate that each Li^+ ion in LTO *LowF* may not be coupled to more than 3 fluorine atoms in its close vicinity. In crystalline cubic LiF, a similar experiment leads to observed peaks for all rows from 0Q to 6Q, indicating that each lithium is linked to 6 neighboring fluoride (as expected for LiF in a face-centered cubic cell, however, the resulting NMR signal was much larger Figure S9).

By using the NMR signal from PTFE as an internal reference, it is possible to integrate the intensities of the reconstructed spectra. All samples containing 6 wt.% of PTFE, the fluorine

content can be deduced, considering only one type of F environment (Table 1) modelled with a single Gaussian line-shape. The F content increases with exposure time, as it was anticipated.

Table 1. Li and F atom content extracted from ^{7}Li and ^{19}F solid-state NMR analyses.

(from ^{7}Li) %	NoF		LowF		HighF	
8a (0.4 ppm)	69.4		78.0		73.6	
16d (0 ppm)	23.9		11.6		18.9	
16c (-0.8 ppm)	6.7		10.4		7.5	
(from ^{19}F) %	NoF		LowF		HighF	
	I%	Wt.%	I%	Wt.%	I%	Wt.%
PTFE (-123 ppm)	100	20.8	97.75	6	96.78	6
Li-F (-205 ppm)	0	0	2.25	0.14	3.22	0.20

^{19}F solid-state NMR have been carried out for all the fluorinated samples (Figure S3). The ^{19}F NMR allowed us to quantify the fluorine content inside the rotor, in the bulk as well as on the surfaces of the samples. For both *LowF* and *HighF* samples, the spectra exhibit one main intense peak located at δ_F = -127 ppm surrounding by symmetric spinning sidebands. This chemical shift is typical of Li-F environment. Thus, the fluorination with atomic fluorine leads to the formation of Li-F bonds as it is strongly thermodynamically promoted. The widening of the more deshielded spinning bands around δ_F = -21 ppm is due to the residual signal of the rotor. As the amounts of the fluorine are very low, the rotor signal appears stronger. For the F_2 sample, the spectrum exhibits new peaks in addition to the Li-F one. A broad peak surrounding a spinning sideband is observed from δ_F = 95 ppm to δ_F = 35 ppm. This shield signal can be related to distorted $TiOF_2$ environments that are expected to be seen at δ_F = 90 ppm in good agreement with XRD. Two other weak peaks located at δ_F = - 70 ppm and δ_F = -236 ppm are observed, due to the LTO structure modification by the fluorine. A main very intense peak located at δ_F = -45 ppm originate from the PTFE internal standard we used for the quantification. A known quantity of PTFE has been introduced and the related peak has been integrated using a single Gaussian line shape. Then the fluorine quantities were deduced for all the samples relatively to the PTFE peak integration. The measured quantity of fluorine for are 0.6 wt% (12.4 at%) and 0.9 wt% (18 at%) for LTO *LowF* and *HighF* respectively, in good agreement with the estimated fluorination amount we obtained with TGA analysis (figure S1). For these two samples the same amount of 7.5 XeF_2 wt% is used and only the exposition duration changes from 1.5 hours to 3.5 hours. For the LTO fluorinated with molecular fluorine, 5.7 w% of fluorine are detected, nearly 10 times and 6 times more than *LowF* and *HighF*. In

the synthesis conditions using molecular fluorine, much larger quantities of fluorine were available leading to stronger fluorination and structural modifications.

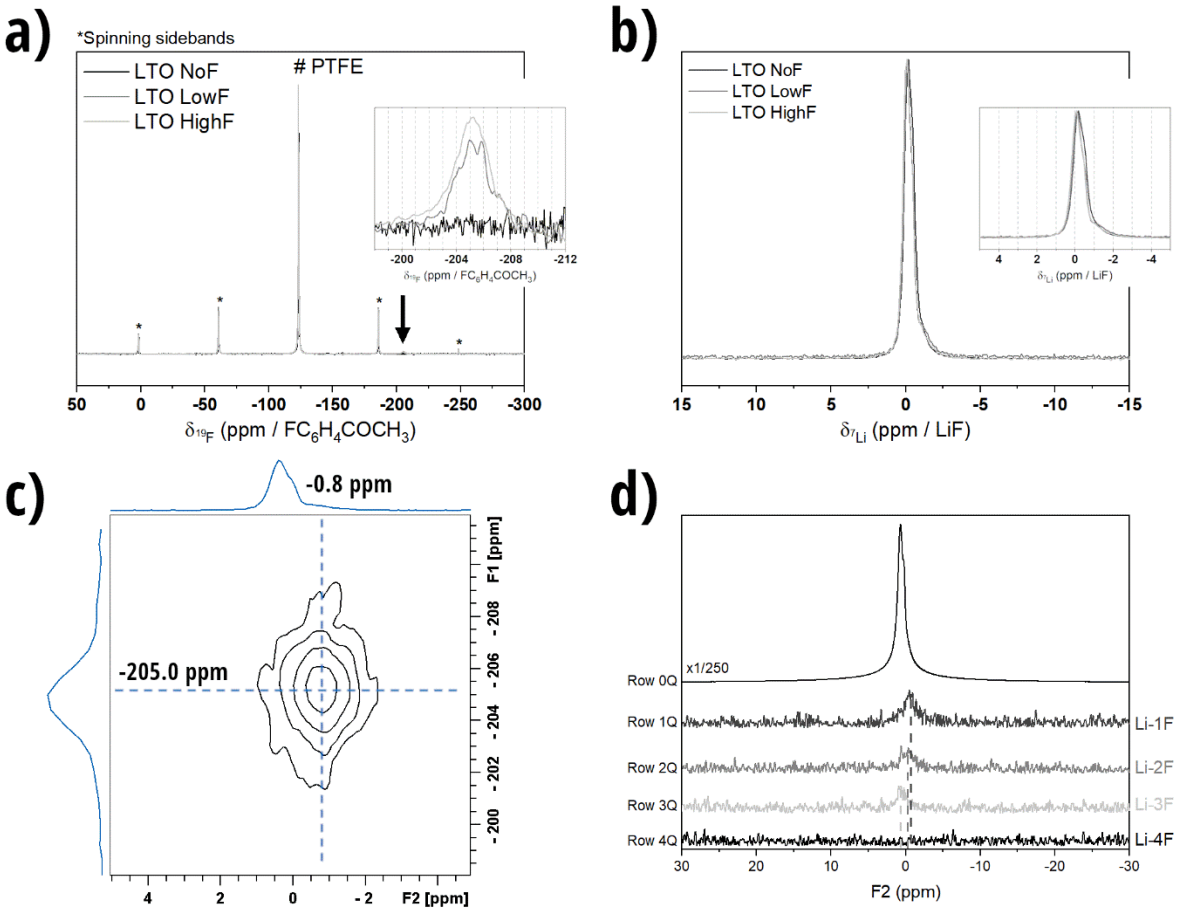


Figure 3: ^{19}F (a) and ^{7}Li (b) solid-state NMR spectra spectra for LTO *NoF*, *LowF*, and *HighF*, cross-polarization ^{19}F-^{7}Li 2D (c) and spin-counting HMQC experiments.

3.2. Extreme surface characterization

X-Ray Photoemission Spectroscopy. XPS spectra provide extreme surface chemical environments insights and allow us to describe the environments between the fluorine and the LTO material. All the spectra were calibrated with contamination carbon set a 285.0 eV. The Figure 4 displays all the spectra recorded for the *NoF*, *LowF*, *HighF* and F_2 powders samples. Moreover, the quantifications analysis are gathered in table 2. The C 1s spectrum of the bare LTO exhibit mainly advantageous carbon and oxidized carbon, as *LowF* and *HighF*, in addition no fluorinated carbon are detected (CF_2 expected at 290.4 eV and CF_3 expected at 293 eV). For the F_2 samples, the strong fluorination leads to the formation of CF_2 species in low quantities (less than 2 at.%).

Bare LTO powder exhibits a Li 1s spectrum in which only one environment is detected at 54.4 eV, attributed to the lithium in the LTO lattice. The *NoF* titanium spectra is typical of a Ti^{4+} in oxygenated environment as the Ti 2p $^3/_2$ and Ti 2p ½ peaks are located at 458.5 eV and 464.2 eV with area ratio 2/1. Two additional peaks are observed due to shake up satellite. The O 1s peak shows (figure S3) a main component at 529.9 eV originating from the LTO lattice, and two other components at higher binding energy attributed to oxygen in oxidized in good agreement with the C 1s spectrum.[13] Titanium, lithium and oxygen components attributed to bare LTO quantification lead to the following ratios: O/Ti = 1.8 and Ti/Li = 0.99. In comparison with the expected theoretical values O/Ti = 2.4 and Ti/Li = 1.2, the lithium quantification seems to be slightly overestimated. The experimental O/Ti ratio is lower than expected, as a fraction of the oxygen is not accounted as LTO lattice oxygen because previously attributed to oxygen bonded with contamination carbon or hydrogen to form hydroxide.

We carefully checked that no fluorine is detected on the bare reference compound. The *LowF* LTO powder exhibits three fluorinated environments, with a strong proportion of Li-F located at 684.9 eV and accounting for 5.1 at% in good agreement with the Li 1s component located at 56.2 eV. Two components are recorded at higher binding energy, 686.8 eV related to inserted fluorine inside the LTO and 688.7 eV accounting for 0.8 at% and might be related to solid solution or charge effect. For the *HighF* sample, the F 1s spectrum is composed of two components, the main one is located at 685.1 eV and accounts for 10.6 at% and the second one is located at 686.8 eV and accounts for 3.4 at%. Thus, the *HighF* compound exhibits as well as the *LowF* sample a dominant proportion of Li-F, in good agreement with the Li 1s corresponding component, and a smaller proportion for inserted fluorine 5 to 7 nm beneath the surface. The observation of Li-F environments with the XPS is in good agreement with the NMR ^{19}F ones, the XeF_2 fluorination leads to form mainly Li-F environments with LTO, but the XPS is able to probe at least one additional fluorinated environment on the LTO surface. Also these observations are in good agreement with Han *et al.*,[60] while contradicting other studies stating that Ti-F bonds are formed.[44, 47] The total fluorine amount is accounted for 6.7 at% and 14.0 at% for *LowF* and *HighF* samples respectively, which is less than reported in the literature. The increasing exposition time form 1.5 hours to 3.5 hours leads to double the totalized fluorinated amount detected on the extreme surface of LTO powders, proving that the fluorine is mainly accumulated on the LTO surface. Moreover, with NMR ^{19}F quantification, the *HighF* fluorine amount is only a third higher than the *LowF* one, thus it seems the fluorine is diffusing into LTO beyond the XPS analyzing depth (~10 nm). For the F_2 sample, the fluorine

F 1s spectrum exhibits strongly shifted components toward high binding energy due to the increased fluorine amount. The main component located at 686.2 eV is attributed to Li-F environments with fluorinated neighborhood (the shift is around 1 eV in comparison with XeF_2 samples). In the case of *F_2* sample, the LiF phase is truly formed on surface as the related fluorine and lithium are accounting for 17.2 and 17.8 at% respectively. Two other components appear at 690.0 eV and 693.2 eV and could be respectively attributed to shifted inserted fluorine environment and oxygen difluoride, although no literature is reported for O-F_2 environment on the LTO surface after fluorination but the binding energy seems to lead to this conclusion.[75]

Concerning the Ti 2p spectra, the *LowF* and *HighF* LTO powders exhibit Ti $2p^3/_2$ peaks located at 458.7 eV and 458.8 eV, related to Ti^{4+}. No Ti^{3+} is detected at 456.8 eV.[13] Also, it is interesting to notice that the oxygen proportion allocated to the LTO lattice decreases as shown by the O (LTO)/Ti ratios: from 1.82 for *NoF* to 1.78, 1.11 and 0.68 for fluorinated samples. The correlation of these two observations indicates that a proportion of the lattice oxygen is substituted by fluorine. Moreover, this partial substitution of the oxygen by the fluorine could explain the appearance of new components in fluorinated Ti 2p spectra. Indeed all the fluorinated samples exhibit high binding energy components, located around 460.0 eV and 466.0 eV and attributed to $Li_{4-x}Ti_5O_{12-x}F_x$ environment. These $Li_{4-x}Ti_5O_{12-x}F_x$ environments are accounting for 1.2 at%, 5.1 at% and 2.8 at% for *LowF*, *HighF* and *F_2* respectively and in relatively good agreement with the inserted fluorine component accounting for 0.8 at%, 3.4 at% and 1.9 at% for *LowF*, *HighF* and *F_2* respectively. The proportion of $Li_{4-x}Ti_5O_{12-x}F_x$ is gaining in intensity in the Ti 2p spectra with the fluorine amount, to become the main environment in the case of *F_2* powder and probably it is at the origin of Raman spectrum evolution. The solid solution leads to the same titanium binding energies as the $TiOF_2$ reference compound and probably to similar environments. Despite the fluorination, the LTO is still detected for every samples, meaning that the fluorination doesn't lead to a thick uniform coating, but rather to a fluorinated LTO phase as stated above, hence the "atomic layer fluorination" term.

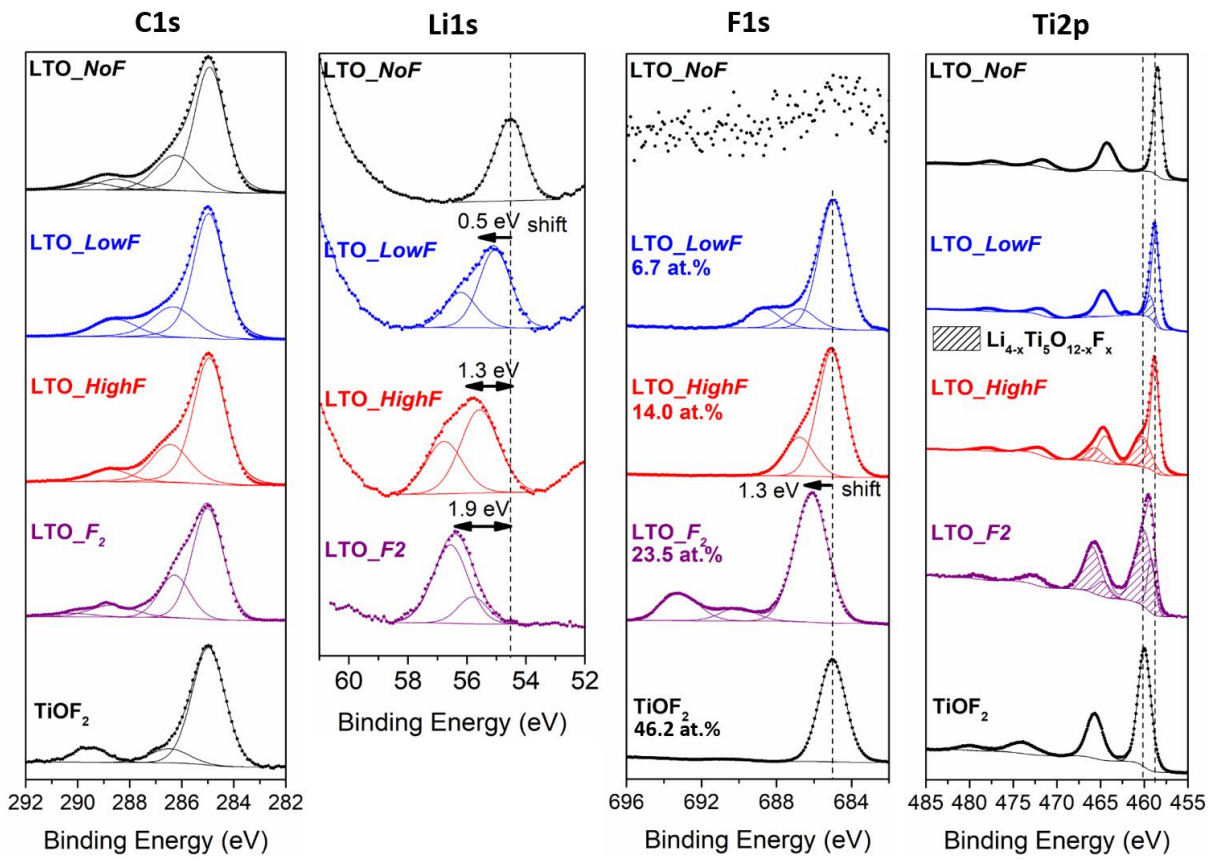


Figure 4: XPS spectra C 1s, Li 1s, F 1s and Ti 2p acquired with LTO powders at different fluorination states: in black *NoF* bare LTO, in blue *LowF*, in red *HighF* and in purple F_2.

Table 2: Binding Energies (eV) and atomic percentages (at.%) of the surface environment of the LTO powders and the $TiOF_2$ reference compound.

	LTO powders										
	LTO_*NoF*		**LTO_*LowF***		**LTO_*HighF***		**LTO_*F2***		**$TiOF_2$**		
Orbital	BE (eV)	at.%	BE (eV)	at.%	BE (eV)	at.%	BE (eV)	at.%	BE (eV)	at.%	Assignment
C 1s	284.9	26.4	285.0	31.9	284.9	15.0	285.0	24.2	285.0	8.5	C-C, C-H
	286.3	9.1	286.4	10.7	286.4	5.3	286.3	9.0	286.5	1.2	C-O+CH2-CF2
	288.5	2.8	288.5	5.8	288.7	1.7	288.7	3.7			O-C=O
	289.4	1.8					290.0	1.1	289.5	1.1	CO_3 / *CF_2-CH2*
		40.1		**48.4**		**22.0**		**38.0**		**10.8**	
Ti 2p	458.5	8.4	458.7	4.3	458.8	6.3	459.2	0.6			Ti^{4+} $2p_{3/2}$
	464.2	3.7	464.7	2.1	464.4	2.7	464.7	0.3			$2p_{1/2}$
	471.4	1.23	471.8	0.7	471.8	0.9	472.6	0.3	473.9	2.7	sat
	477.4	0.6	477.3	0.3	478.0	0.3	479.0	0.1	479.8	1.0	sat
			459.3	1.0	460.2	3.4	460.0	1.8	460.0	13.5	$Li_4Ti_5O_{12-x}F_{2x}$
			466.7	0.2	465.7	1.7	466.0	1.0	465.7	6.4	$Li_4Ti_5O_{12-x}F_{2x}$
		13.9		**8.6**		**15.3**		**4.1**		**23.5**	
O 1s	529.9	25.3	530.2	15.3	530.1	16.9	530.8	2.8	530.5	16.4	O^{2-} (LTO)
	532.0	4.0	531.7	4.5	531.3	8.0	531.9	3.5	532.6	2.0	O=C
	533.6	2.5	533.4	4.7	532.4	4.3	533.4	3.6	534.0	1.2	O-C (O=C-O for $TiOF_2$)
			535.6	0.7			535.6	0.8			O-C-F
							537.2	1.0			O-F_2
		31.8		**24.4**		**29.2**		**11.7**		**19.5**	
Li 1s	54.4	14.1	55.0	7.8	55.6	12.2	55.8	5.2			Li^+ (LTO)
			56.2	3.5	56.8	7.4	56.6	17.8			Li-F
		14.1		**11.3**		**19.6**		**23.0**		**none**	
F 1s			684.9	5.1	685.1	10.6	686.2	17.2	685.0	46.2	Li-F (Ti-F for $TiOF_2$)
			686.8	0.8	686.8	3.4	690.0	1.9			Inserted F
			688.7	0.8							
							693.2	4.2			O-F2
		none		**6.7**		**14.0**		**23.3**		**46.2**	

So far, we observed no modification on the XRD patterns of LTO *LowF* and *HighF* when compared with pristine LTO *NoF*, and no crystallized fluorinated phase is detected. From the Raman observations in the sub surface, we reported no bond modification. Fluorine quantifications were carried out from NMR ^{19}F and XPS analyses showing different *LowF*/*HighF* ratios. A much stronger fluorine amount is detected with NMR than XPS with

LowF sample, a fact we explain with fluorine diffusion toward the bulk beyond the XPS probing depth (~10 nm). *HighF* seems to accumulate more fluorine on its surface. All these observations lead to the fact that the fluorine is mainly located on the surface of the LTO particles but without formal evidence. AES analysis, thanks to its spatial resolution, could provide a direct visualization of the fluorine distribution on LTO particles and testify that fluorine is genuinely located on surface.

Auger Electron Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy. In order to investigate the fluorine diffusion depth and its spatial distribution, AES and SAM analysis were carried out on cross sections of LTO *HighF* particles. The particles were cut inside a conductive carbon matrix to ensure low charge effect under electronic beam and the roughness of the cross sections were checked by AFM (figure S4). Indeed, the topography may leads to artefact signals originated from sharp edges.[76] The AES spectra obtained are displayed on Figure 5 for three different area of one particle. The two first spectra, in the center of the LTO *HighF* particle and in the in-between area show no fluorine transition. In contrary to the surface area (extreme edge of the particle), the pointed spectrum exhibits a clear F KLL transition located at 650.8 eV. The fluorine KLL transition is slightly shifted toward high kinetic energy, as it is expected to be detected at 645 eV. Indeed, residual charge effect occurs and the whole spectrum is shifted as the trend is observed for oxygen transition: O KLL is detected at 508.0 eV instead of 503.0 eV (figure S5). The fluorine is only detected in spectra recorded on the edge of the LTO particle and this result has been repeated for several particles. The analysis points 2 and 3 of the figure 5 are separated by around 280 nm, thus the fluorine depth is smaller than this value. But it is quite delicate to perform more analysis between these two points because of the fluorine desorption, this mechanism is explained with more details in SI (figure S6).

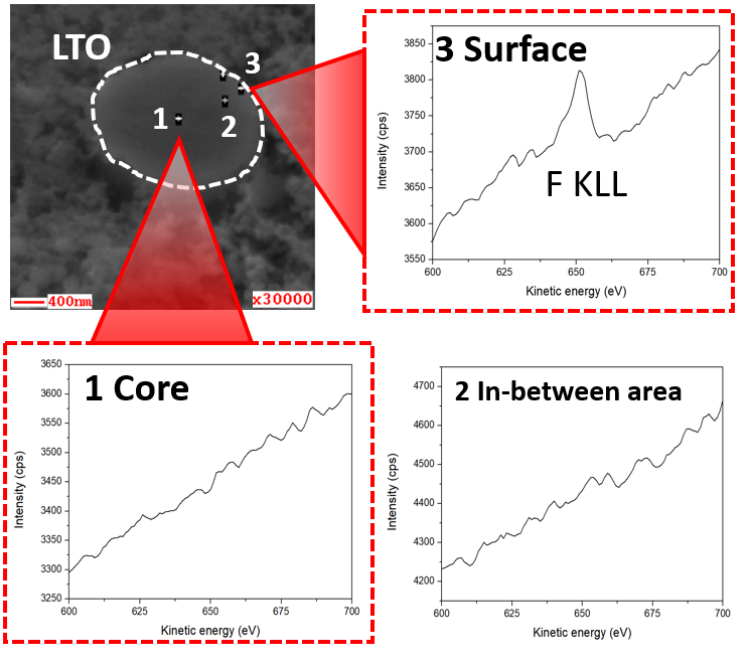


Figure 5: AES analysis of an LTO_*HighF* particle cut by cross polishing. At the top left, SEM displays the analyzed zones by white crosses and the corresponding spectra are presented for the core, sub-surface and surface particle areas.

The Figure 6 presents the chemical mappings based on the previous spectra and recorded in Scanning Auger Microscopy. Chemical maps are a more convenient way to visualize the fluorine distribution and it is possible to measure the fluorine depth in the LTO particles. On the top left, the SEM starting image is displayed, showing a half LTO particle (white dash) surrounded by the carbon matrix. The oxygen KLL transition, the titanium MVV as well as the carbon KLL were also mapped. As expected, the carbon chemical map exhibits strong intensity all around the LTO particle. The carbon matrix does not contaminate the LTO cross section as no carbon is detected on the particle, thus the cutting process keep the particles surface clean. The titanium and oxygen maps exhibit nice contrasts with the carbon, the LTO particle is clearly staked out as the dense particle gives a strong signal. The fluorine is detected around the LTO particle to form a discontinuous crown with a variable thickness. We carefully verified that the Auger fluorine signal is not due to sharp edges at the demarcation or variation of the baseline due to density difference between the particle and the carbon matrix. To do so, we paid attention to the channeltrons response and checked if the fluorine signal exhibits a good enough statistic. The thickness of the fluorinated phase is measured between 230 nm and 100 nm ±20 nm considering the spatial resolution in these conditions. The fluorine is localized inside the first hundred nanometers of the LTO particle and not above its surface like a coating will do. Thus the XeF_2 fluorination process leads to fluorine diffusion inside the LTO lattice and confirms what we hypothesized from the ^{19}F NMR and XPS quantifications.

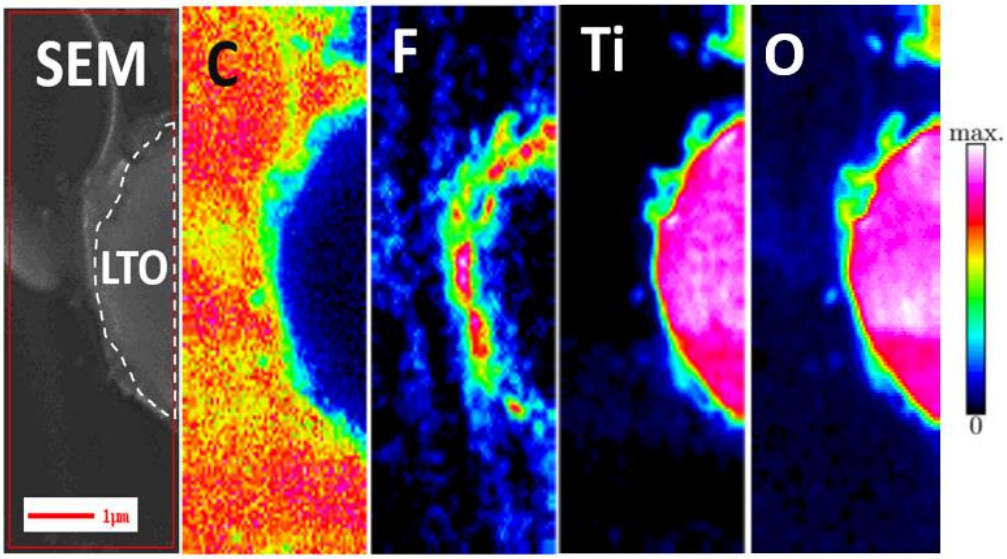


Figure 6: SAM of a cross section of an LTO_*HighF* particle, on the left SEM starting image, to the right carbon, fluorine and titanium chemical mappings.

Electrochemical properties. Since the rigorous study of the surface fluorination of LTO is completed, we performed few electrochemical experiments on first cycles to give further insight on the impact of this fluorinated surface on the LTO performance. The galvanostatic curves are gathered in Figure 7. The bare LTO, in black, shows a typical electrochemical plateau during the two-phase reversible reaction from $Li_4Ti_5O_{12}$ to $Li_7Ti_5O_{12}$ at 1.55 V *vs*. Li^+/Li with a very low polarization. The specific capacity for the first and 10th discharge of LTO is equal to 160 mAh.g^{-1} and 157 mAh.g^{-1} respectively. The fluorination with XeF_2 does not modify the electrochemical insertion potential of LTO, neither the polarization of the cells. But the fluorinated phase gives extra capacity to the LTO electrodes as the specific capacities are 12 % and 14 % higher for the first discharge for *LowF* and *HighF*. After 10 cycles, the fluorinated LTO still exhibits higher specific capacities, 11 % and 10 % higher for *LowF* and *HighF* respectively in discharge. Improved coulombic efficiency are measured for the fluorinated LTO electrodes (*LowF* 97.89%, *HighF* 99.31%) for the first cycle in comparison with the *NoF* (88.67%). This coulombic efficiency improvement originates from the passivating power toward side reaction with the electrolyte provided by the fluorination. Indeed, the main surface species formed by the fluorination is LiF, one of the components of the solid electrolyte interphase (SEI). Thus, LTO fluorinated surfaces are already passivated before the electrolyte reduction. Moreover, the fluorinated surface acts as an electron trapping site and reduces interfacial electron transfer due to the high electronegativity of fluorine.[77-78] The fluorinated

surfaces should be less electrochemically active, causing less side reactions with the electrolyte in good agreement with CE results.

As expected, the LTO F_2 based electrode exhibits a strongly modified electrochemical curves with processes occurring from 2.9 V to 1.0 V *vs* Li^+/Li. The electrochemical plateau is drastically shorter and lithium ions are inserted at different potentials, from 2.1 V to 1.0 V *vs* Li^+/Li, and the polarization is greater. It is interesting to notice that the first discharge capacity accounts for 90 $mAh.g^{-1}$ only, but then the capacity increases to stabilize around 120 $mAh.g^{-1}$. The electrochemical behavior must be correlated with the one of $TiOF_2$ for voltage higher than 1.7 V.[79]

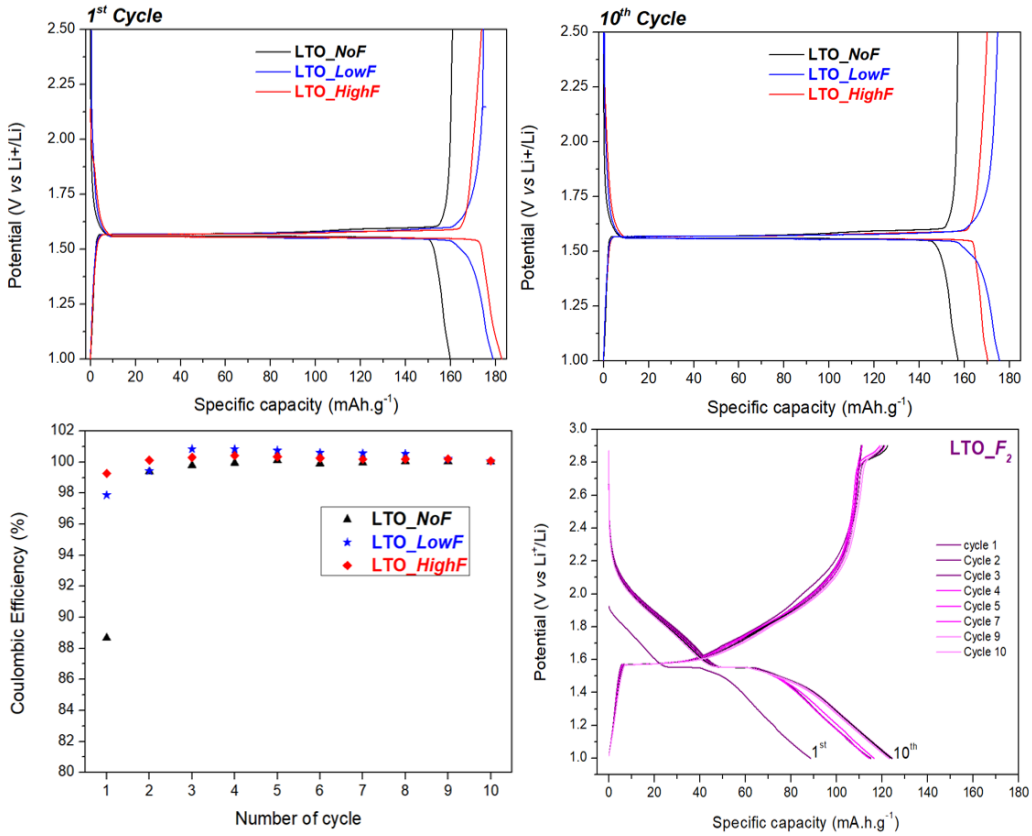


Figure 7: Galvanostatic curves, top left for the first cycle of *NoF*, *LowF* and *HighF* electrodes, top right for the tenth cycle; bottom left coulombic efficiency for the ten firsts cycles, bottom right galvanostatic curves for the ten first cycles of F_2 electrode.

4. Conclusion

We performed fluorination of the LTO surface by the means of XeF_2 to passivate its surface from the side reaction with the electrolyte. This process is an easy one shot solvent free synthesis performed at room temperature and does not require specific equipment. The atomic layer fluorination process succeeds to form LiF environments on the LTO surface in a way that

preserves the LTO structure and thus his main asset: the 'zero strain' behavior. Very low quantities of fluorine have been quantified by ^{19}F NMR, 0.6 w.% and 0.9 w.% for *LowF* and *HighF* respectively and no noticeable modifications in the lattice bonds were found by the Raman spectroscopy. XPS analysis demonstrates that LiF environments are mainly formed, in good agreement with ^{19}F NMR and spin counting experiments (with a maximum of 3 F neighbors per Li atom), but also that a proportion of oxygens from LTO lattice are substituted by fluorine atoms to form $Li_{4-x}Ti_5O_{12-x}F_x$ compound. The diffusion of the fluorine inside the LTO particles were observed by the combination of AES and SAM analysis. The fluorinated phase appears to surround the LTO particles to form a crown between 230 nm and 100 nm ±20 nm thick. The resulting coating leads to improve the LTO coulombic efficiency for the few first cycles thanks to its passivating behavior. The molecular fluorination leads to same environments in surface than the XeF_2 process, but fluorine reacts in much larger quantity. The fluorination conditions are too harsh for the LTO structure as a new fluorinated crystallized phase is formed and the electrochemical behavior is strongly impacted as the "zero-strain" property of LTO is altered. This highlights the interest to fluorinate with the appropriate conditions favoring atomic fluorine instead of molecular fluorine. It will be interesting to investigate the SEI composition and stability formed on the fluorinated LTO surface as well as the outgassing phenomena, known to be an issue with LTO. The surface fluorination should fade the catalytic activity of the Ti^{4+} and thus the gas generation.

Corresponding Author

Acknowledgements

The authors want to thank the French Research Network on the Electrochemical Energy Storage (RS2E) for YCB's PhD grant. MD and NL are indebted to the IR-RMN-THC FR3050 CNRS for the spectrometer time access and the financial support of the NMR experiments.

References

(1) Colbow, K. M.; Dahn, J. R.; Haering, R. R. Structure and Electrochemistry of the Spinel Oxides $LiTi_2O_4$ and $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$. *J. Power Sources* **1989,** *26* (3-4), 397-402.
(2) Ohzuku, T.; Ueda, A.; Yamamoto, N. Zero-Strain Insertion Material of $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ for Rechargeable Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1995,** *142* (5), 1431-1435.
(3) Pillot, C. Battery Market Development for Consumer Electronics, Automotive, and Industrial: Materials Requirements and Trends. *Lecture given by Avicenne Energy at Quinghai EV Rally 2015 Congress* **2015**.
(4) Pillot, C., In *Batteries*, 2014.
(5) Pillot, C., The worldwide battery market 2011-2025. In *Batteries*, 2012.
(6) Zhu, G.-N.; Chen, L.; Wang, Y.-G.; Wang, C.-X.; Che, R.-C.; Xia, Y.-Y. Binary $Li_4Ti_5O_{12}$-$Li_2Ti_3O_7$ Nanocomposite as an Anode Material for Li-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2013,** *23* (5), 640-647.
(7) Zhao, L.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Wang, Z.; Chen, L. Porous $Li_4Ti_5O_{12}$ Coated with N-Doped Carbon from Ionic Liquids for Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2011,** *23* (11), 1385-1388.
(8) Gieu, J.-B.; Courrèges, C.; El Ouatani, L.; Tessier, C.; Martinez, H. Temperature effects on $Li_4Ti_5O_{12}$ electrode/electrolyte interfaces at the first cycle: An X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy study. *J. Power Sources* **2016,** *318*, 291-301.
(9) Gieu, J.-B.; Courrèges, C.; Ouatani, L. E.; Tessier, C.; Martinez, H. Influence of Vinylene Carbonate Additive on the $Li_4Ti_5O_{12}$ Electrode/Electrolyte Interface for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017,** *164* (6), A1314-A1320.
(10) Gieu, J. B.; Winkler, V.; Courreges, C.; El Ouatani, L.; Tessier, C.; Martinez, H. New insights into the characterization of the electrode/electrolyte interfaces within $LiMn_2O_4/Li_4Ti_5O_{12}$ cells, by X-ray photoelectron spectroscopy, scanning Auger microscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *J. Mater. Chem. A* **2017,** *5* (29), 15315-15325.
(11) Dedryvere, R.; Foix, D.; Franger, S.; Patoux, S.; Daniel, L.; Gonbeau, D. Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel $LiMn_{1.6}Ni_{0.4}O_4/Li_4Ti_5O_{12}$ Lithium-Ion Battery. *J. Phys. Chem. C* **2010,** *114* (24), 10999-11008.
(12) El Ouatani, L.; Dedryvere, R.; Siret, C.; Biensan, P.; Gonbeau, D. Effect of Vinylene Carbonate Additive in Li-Ion Batteries: Comparison of $LiCoO_2$/C, $LiFePO_4$/C, and $LiCoO_2/Li_4Ti_5O_{12}$ Systems. *J. Electrochem. Soc.* **2009,** *156* (6), A468-A477.
(13) Gauthier, N.; Courrèges, C.; Goubault, L.; Demeaux, J.; Tessier, C.; Martinez, H. Influence of the Positive Electrode on $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) Electrode/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2018,** *165* (13), A2925-A2934.
(14) Christensen, J.; Srinivasan, V.; Newman, J. Optimization of Lithium Titanate Electrodes for High-Power Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2006,** *153* (3), A560-A565.
(15) Winter, M.; Appel, W. K.; Evers, B.; Hodal, T.; Möller, K.-C.; Schneider, I.; Wachtler, M.; Wagner, M. R.; Wrodnigg, G. H.; Besenhard, J. O. Studies on the Anode/Electrolyte Interface in Lithium Ion Batteries. *Monatsh. Chem. Chem. Mon.* **2001,** *132* (4), 473-486.
(16) Song, M.-S.; Kim, R.-H.; Baek, S.-W.; Lee, K.-S.; Park, K.; Benayad, A. Is $Li_4Ti_5O_{12}$ a solid-electrolyte-interphase-free electrode material in Li-ion batteries? Reactivity between the $Li_4Ti_5O_{12}$ electrode and electrolyte. *J. Mater. Chem. A* **2013,** *2* (3), 631-636.
(17) Wang, S.; Yang, K.; Gao, F.; Wang, D.; Shen, C. Direct visualization of solid electrolyte interphase on $Li_4Ti_5O_{12}$ by in situ AFM. *RSC Adv.* **2016,** *6* (81), 77105-77110.
(18) He, Y. B.; Li, B.; Liu, M.; Zhang, C.; Lv, W.; Yang, C.; Li, J.; Du, H.; Zhang, B.; Yang, Q. H.; Kim, J. K.; Kang, F. Gassing in $Li_4Ti_5O_{12}$-based batteries and its remedy. *Sci. Rep.* **2012,** *2*, 913(1-9).

(19) Shen, L.; Uchaker, E.; Zhang, X.; Cao, G. Hydrogenated $Li_4Ti_5O_{12}$ nanowire arrays for high rate lithium ion batteries. *Adv. Mater.* **2012,** *24* (48), 6502-6.
(20) Wang, Y. Q.; Guo, L.; Guo, Y. G.; Li, H.; He, X. Q.; Tsukimoto, S.; Ikuhara, Y.; Wan, L. J. Rutile-TiO_2 Nanocoating for a High-Rate $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode of a Lithium-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.* **2012,** *134* (18), 7874-7879.
(21) Yu, L.; Wu, H. B.; Lou, X. W. D. Mesoporous $Li_4Ti_5O_{12}$ Hollow Spheres with Enhanced Lithium Storage Capability. *Adv. Mater.* **2013,** *25* (16), 2296-2300.
(22) Kim, S.; Alauzun, J. G.; Louvain, N.; Brun, N.; Stievano, L.; Boury, B.; Monconduit, L.; Mutin, P. H. Alginic acid aquagel as a template and carbon source in the synthesis of $Li_4Ti_5O_{12}$/C nanocomposites for application as anodes in Li-ion batteries. *RSC Adv.* **2018,** *8* (57), 32558-32564.
(23) Fan, L. P.; Tan, X.; Yu, T.; Shi, Z. Q. $Li_4Ti_5O_{12}$/hollow graphitized nano-carbon composites as anode materials for lithium ion battery. *RSC Adv.* **2016,** *6* (31), 26406-26411.
(24) Shen, L.; Uchaker, E.; Yuan, C.; Nie, P.; Zhang, M.; Zhang, X.; Cao, G. Three-Dimensional Coherent Titania–Mesoporous Carbon Nanocomposite and Its Lithium-Ion Storage Properties. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2012,** *4* (6), 2985-2992.
(25) Guo, X.; Xiang, H. F.; Zhou, T. P.; Ju, X. K.; Wu, Y. C. Morphologies and structures of carbon coated on $Li_4Ti_5O_{12}$ and their effects on lithium storage performance. *Electrochim. Acta* **2014,** *130*, 470-476.
(26) Hu, X. B.; Lin, Z. J.; Yang, K. R.; Huai, Y. J.; Deng, Z. H. Effects of carbon source and carbon content on electrochemical performances of $Li_4Ti_5O_{12}$/C prepared by one-step solid-state reaction. *Electrochim. Acta* **2011,** *56* (14), 5046-5053.
(27) Hu, X. B.; Lin, Z. J.; Yang, K. R.; Deng, Z. H. Kinetic Analysis of One-Step Solid-State Reaction for $Li_4Ti_5O_{12}$/C. *J. Phys. Chem. A* **2011,** *115* (46), 13413-13419.
(28) Guan, X. F.; Chen, X. M.; Li, G. S.; Zang, Y. P.; Lin, H. F.; Luo, D.; Li, L. P. Direct synthesis of carbon-coated $Li_4Ti_5O_{12}$ mesoporous nanoparticles for high-rate lithium-ion batteries. *RSC Adv.* **2013,** *3* (9), 3088-3094.
(29) Kuo, Y. C.; Lin, J. Y. One-pot sol-gel synthesis of $Li_4Ti_5O_{12}$/C anode materials for high-performance Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **2014,** *142*, 43-50.
(30) Jung, H. G.; Myung, S. T.; Yoon, C. S.; Son, S. B.; Oh, K. H.; Amine, K.; Scrosati, B.; Sun, Y. K. Microscale spherical carbon-coated $Li_4Ti_5O_{12}$ as ultra high power anode material for lithium batteries. *Energy Environ. Sci.* **2011,** *4* (4), 1345-1351.
(31) Ji, S. Z.; Zhang, J. Y.; Wang, W. W.; Huang, Y.; Feng, Z. R.; Zhang, Z. T.; Tang, Z. L. Preparation and effects of Mg-doping on the electrochemical properties of spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ as anode material for lithium ion battery. *Mater. Chem. Phys.* **2010,** *123* (2-3), 510-515.
(32) Zhang, Q. Y.; Zhang, C. L.; Li, B.; Kang, S. F.; Li, X.; Wang, Y. G. Preparation and electrochemical properties of Ca-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ as anode materials in lithium-ion battery. *Electrochim. Acta* **2013,** *98*, 146-152.
(33) Yi, T. F.; Liu, H. P.; Zhu, Y. R.; Jiang, L. J.; Xie, Y.; Zhu, R. S. Improving the high rate performance of $Li_4Ti_5O_{12}$ through divalent zinc substitution. *J. Power Sources* **2012,** *215*, 258-265.
(34) Song, H.; Yun, S. W.; Chun, H. H.; Kim, M. G.; Chung, K. Y.; Kim, H. S.; Cho, B. W.; Kim, Y. T. Anomalous decrease in structural disorder due to charge redistribution in Cr-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ negative-electrode materials for high-rate Li-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **2012,** *5* (12), 9903-9913.
(35) Zhao, H.; Li, Y.; Zhu, Z.; Lin, J.; Tian, Z.; Wang, R. Structural and electrochemical characteristics of $Li_{4-x}Al_xTi_5O_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **2008,** *53* (24), 7079-7083.

(36) Yi, T. F.; Xie, Y.; Wu, Q. J.; Liu, H. P.; Jiang, L. J.; Ye, M. F.; Zhu, R. S. High rate cycling performance of lanthanum-modified $Li_4Ti_5O_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2012,** *214*, 220-226.
(37) Hou, L. N.; Qin, X.; Gao, X. J.; Guo, T. R.; Li, X.; Li, J. Zr-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ anode materials with high specific capacity for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* **2019,** *774*, 38-45.
(38) Yi, T.-F.; Shu, J.; Zhu, Y.-R.; Zhu, X.-D.; Yue, C.-B.; Zhou, A.-N.; Zhu, R.-S. High-performance $Li_4Ti_{5-x}V_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) as an anode material for secondary lithium-ion battery. *Electrochim. Acta* **2009,** *54* (28), 7464-7470.
(39) Tian, B. B.; Xiang, H. F.; Zhang, L.; Li, Z.; Wang, H. H. Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **2010,** *55* (19), 5453-5458.
(40) Wolfenstine, J.; Allen, J. L. Electrical conductivity and charge compensation in Ta doped $Li_4Ti_5O_{12}$. *J. Power Sources* **2008,** *180* (1), 582-585.
(41) Yi, T. F.; Xie, Y.; Jiang, L. J.; Shu, J.; Yue, C. B.; Zhou, A. N.; Ye, M. F. Advanced electrochemical properties of Mo-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ anode material for power lithium ion battery. *RSC Adv.* **2012,** *2* (8), 3541-3547.
(42) Qi, Y.; Huang, Y.; Jia, D.; Bao, S.-J.; Guo, Z. P. Preparation and characterization of novel spinel $Li_4Ti_5O_{12-x}Br_x$ anode materials. *Electrochim. Acta* **2009,** *54* (21), 4772-4776.
(43) Huang, Y.; Qi, Y.; Jia, D.; Wang, X.; Guo, Z.; Cho, W. I. Synthesis and electrochemical properties of spinel $Li_4Ti_5O_{12-x}Cl_x$ anode materials for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* **2011,** *16* (5), 2011-2016.
(44) Ma, Y.; Ding, B.; Ji, G.; Lee, J. Carbon-Encapsulated F-Doped $Li_4Ti_5O_{12}$ as a High Rate Anode Material for Li Batteries. *ACS Nano* **2013,** *7* (12), 10870-10878.
(45) Han, X. N.; Zhao, Z.; Xu, Y. L.; Liu, D.; Zhang, H.; Zhao, C. J. Synthesis and characterization of F-doped nanocrystalline $Li_4Ti_5O_{12}$/C compounds for lithium-ion batteries. *RSC Adv.* **2014,** *4* (79), 41968-41975.
(46) Zhao, Z.; Xu, Y. L.; Ji, M. D.; Zhang, H. Synthesis and electrochemical performance of F-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **2013,** *109*, 645-650.
(47) Chen, Y.; Qian, C.; Zhang, P. F.; Zhao, R. F.; Lu, J. J.; Chen, M. Fluoride doping $Li_4Ti_5O_{12}$ nanosheets as anode materials for enhanced rate performance of lithium-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.* **2018,** *815*, 123-129.
(48) Charles-Blin, Y.; Flahaut, D.; Ledeuil, J.-B.; Guérin, K.; Dubois, M.; Louvain, N.; Monconduit, L.; Martinez, H. Surface Layer Fluorination of TiO_2 Electrodes for Electrode Protection LiBs: Fading the Reactivity of the Negative Electrode/Electrolyte Interface. *J. Electrochem. Soc.* **2019,** *166* (10), A1905-A1914.
(49) Malm, J. G.; Selig, H.; Jortner, J.; Rice, S. A. Chemistry of Xenon. *Chem. Rev.* **1965,** *65* (2), 199-236.
(50) Unger, E.; Liebau, M.; Duesberg, G. S.; Graham, A. P.; Kreupl, F.; Seidel, R.; Hoenlein, W. Fluorination of carbon nanotubes with xenon difluoride. *Chem. Phys. Lett.* **2004,** *399* (1-3), 280-283.
(51) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calve, S.; Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z. H.; Hoatson, G. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002,** *40* (1), 70-76.
(52) Madey, T.; Jr., Y. Electron-Stimulated Desorption as a Tool for Studies of Chemisorption: A Review. *J. Vac. Sci. Technol.* **1971,** *8*, 525-555.
(53) Sharma, J. K. N.; Chakraborty, B. R.; Shivaprasad, S. M. Electron-Stimulated Desorption of Fluorine from Barium Fluoride Films Deposited on Silicon Substrates. *J. Appl. Phys.* **1990,** *68* (5), 2489-2492.

(54) Estruga, M.; Casas-Cabanas, M.; Gutiérrez-Tauste, D.; Domingo, C.; Ayllón, J. A. Straightforward synthesis of a novel hydronium titanium oxyfluoride. *Mater. Chem. Phys.* **2010,** *124* (2), 904-907.
(55) Leonidov, I. A.; Leonidova, O. N.; Perelyaeva, L. A.; Samigullina, R. F.; Kovyazina, S. A.; Patrakeev, M. V. Structure, ionic conduction, and phase transformations in lithium titanate $Li_4Ti_5O_{12}$. *Phys. Solid State* **2003,** *45* (11), 2183-2188.
(56) Kellerman, D. G.; Gorshkov, V. S.; Shalaeva, E. V.; Tsaryev, B. A.; Vovkotrub, E. G. Structure peculiarities of carbon-coated lithium titanate: Raman spectroscopy and electron microscopic study. *Solid State Sci* **2012,** *14* (1), 72-79.
(57) Aldon, L.; Kubiak, P.; Womes, M.; Jumas, J. C.; Olivier-Fourcade, J.; Tirado, J. L.; Corredor, J. I.; Vicente, C. P. Chemical and electrochemical Li-insertion into the $Li_4Ti_5O_{12}$ spinel. *Chem. Mater.* **2004,** *16* (26), 5721-5725.
(58) Knyazev, A. V.; Smirnova, N. N.; Maczka, M.; Knyazeva, S. S.; Letyanina, I. A. Thermodynamic and spectroscopic properties of spinel with the formula $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$. *Thermochim. Acta* **2013,** *559*, 40-45.
(59) Mukai, K.; Kato, Y.; Nakano, H. Understanding the Zero-Strain Lithium Insertion Scheme of $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$: Structural Changes at Atomic Scale Clarified by Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2014,** *118* (6), 2992-2999.
(60) Köcher, S. S.; Schleker, P. P. M.; Graf, M. F.; Eichel, R. A.; Reuter, K.; Granwehr, J.; Scheurer, C. Chemical shift reference scale for Li solid state NMR derived by first-principles DFT calculations. *Journal of Magnetic Resonance* **2018,** *297*, 33-41.
(61) Graf, M. F.; Tempel, H.; Köcher, S. S.; Schierholz, R.; Scheurer, C.; Kungl, H.; Eichel, R.-A.; Granwehr, J. Observing different modes of mobility in lithium titanate spinel by nuclear magnetic resonance. *RSC Adv.* **2017,** *7* (41), 25276-25284.
(62) Schmidt, W.; Wilkening, M. Diffusion-induced ^7Li NMR spin-lattice relaxation of fully lithiated, mixed-conducting $Li_7Ti_5O_{12}$. *Solid State Ionics* **2016,** *287*, 77-82.
(63) Schmidt, W.; Wilkening, M. Discriminating the Mobile Ions from the Immobile Ones in $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$: ^6Li NMR Reveals the Main Li^+ Diffusion Pathway and Proposes a Refined Lithiation Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **2016,** *120* (21), 11372-11381.
(64) Schmidt, W.; Bottke, P.; Sternad, M.; Gollob, P.; Hennige, V.; Wilkening, M. Small Change-Great Effect: Steep Increase of Li Ion Dynamics in $Li_4Ti_5O_{12}$ at the Early Stages of Chemical Li Insertion. *Chem. Mater.* **2015,** *27* (5), 1740-1750.
(65) Brandstätter, H.; Wohlmuth, D.; Bottke, P.; Pregartner, V.; Wilkening, M. Li Ion Dynamics in Nanocrystalline and Structurally Disordered Li_2TiO_3. *Z. Phys. Chem.* **2015,** *229* (9), 1363.
(66) Baklanova, Y. V.; Arapova, I. Y.; Shein, I. R.; Maksimova, L. G.; Mikhalev, K. N.; Denisova, T. A. Charge distribution and mobility of lithium ions in Li_2TiO_3 from $^{6,7}Li$ NMR data. *J. Struct. Chem.* **2013,** *54* (1), 111-118.
(67) Vijayakumar, M.; Kerisit, S.; Rosso, K. M.; Burton, S. D.; Sears, J. A.; Yang, Z. G.; Graff, G. L.; Liu, J.; Hu, J. Z. Lithium diffusion in $Li_4Ti_5O_{12}$ at high temperatures. *J. Power Sources* **2011,** *196* (4), 2211-2220.
(68) Laumann, A.; Boysen, H.; Bremholm, M.; Fehr, K. T.; Hoelzel, M.; Holzapfel, M. Lithium Migration at High Temperatures in $Li_4Ti_5O_{12}$ Studied by Neutron Diffraction. *Chem. Mater.* **2011,** *23* (11), 2753-2759.
(69) Wilkening, M.; Iwaniak, W.; Heine, J.; Epp, V.; Kleinert, A.; Behrens, M.; Nuspl, G.; Bensch, W.; Heitjans, P. Microscopic Li self-diffusion parameters in the lithiated anode material $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ ($0 <= x <= 3$) measured by ^7Li solid state NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007,** *9* (47), 6199-6202.

(70) Wilkening, M.; Amade, R.; Iwaniak, W.; Heitjans, P. Ultraslow Li diffusion in spinel-type structured $Li_4Ti_5O_{12}$ - A comparison of results from solid state NMR and impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007,** *9* (10), 1239-1246.
(71) Wagemaker, M.; Simon, D. R.; Kelder, E. M.; Schoonman, J.; Ringpfeil, C.; Haake, U.; Lützenkirchen-Hecht, D.; Frahm, R.; Mulder, F. M. A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$. *Adv. Mater.* **2006,** *18* (23), 3169-3173.
(72) Kartha, J. P.; Tunstall, D. P.; Irvine, J. T. S. An NMR Investigation of Lithium Occupancy of Different Sites in the Oxide Superconductor $LiTi_2O_4$ and Related Compounds. *J. Solid State Chem.* **2000,** *152* (2), 397-402.
(73) Luca, V.; Hanley, T. L.; Roberts, N. K.; Howe, R. F. NMR and X-ray Absorption Study of Lithium Intercalation in Micro- and Nanocrystalline Anatase. *Chem. Mater.* **1999,** *11* (8), 2089-2102.
(74) Deschamps, M.; Fayon, F.; Hiet, J.; Ferru, G.; Derieppe, M.; Pellerin, N.; Massiot, D. Spin-counting NMR experiments for the spectral editing of structural motifs in solids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008,** *10* (9), 1298-1303.
(75) Beamson, G.; Briggs, D. *High Resolution XPS of Organic Polymers, the Scienta ESCA300 Database*, John Wiley & Sons, Chichester: 1992.
(76) El Gomati, M. M.; Prutton, M.; Lamb, B.; Tuppen, C. G. Edge effects and image contrast in scanning Auger microscopy: A theory/experiment comparison. *Surf. Interface Anal.* **1988,** *11* (5), 251-265.
(77) Park, J. S.; Mane, A. U.; Elam, J. W.; Croy, J. R. Atomic Layer Deposition of Al-W-Fluoride on $LiCoO_2$ Cathodes: Comparison of Particle-and Electrode-Level Coatings. *ACS Omega* **2017,** *2* (7), 3724-3729.
(78) Park, J. S.; Mane, A. U.; Elam, J. W.; Croy, J. R. Amorphous Metal Fluoride Passivation Coatings Prepared by Atomic Layer Deposition on LiCoO2 for Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2015,** *27* (6), 1917-1920.
(79) Louvain, N.; Karkar, Z.; El-Ghozzi, M.; Bonnet, P.; Guerin, K.; Willmann, P. Fluorination of anatase TiO_2 towards titanium oxyfluoride $TiOF_2$: a novel synthesis approach and proof of the Li-insertion mechanism. *J. Mater. Chem. A* **2014,** *2* (37), 15308-15315.

Atomic Layer Fluorination of $Li_4Ti_5O_{12}$ Surface: a multi-probing survey.

Youn Charles-Blin,[♠♡¥] Delphine Flahaut,[♡¥*] Jean-Bernard Ledeuil,[♡¥] Katia Guérin,[‡] Marc Dubois,[‡] Michaël Deschamps,[♣¥] Anne-Marie Perbost,[♠] Laure Monconduit,[♠¥] Hervé Martinez,[♡¥] Nicolas Louvain*[♠¥]

[♠]Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier (France).

[♡]Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux UMR CNRS 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 avenue Président Angot, 64053 Pau Cedex 09, France

[‡]Université Clermont Auvergne, CNRS, Sigma Clermont, ICCF, 63000 Clermont-Ferrand, France.

[♣]CEMHTI, CNRS UPR 3079, Université d'Orléans, F45071 Orléans, France

[¥]Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens, France.

Table S1: XRD peak list of LTO *NoF, LowF* and *HighF*.

(*h k l*)	LTO_NoF (2θ°)	LTO_LowF (2θ°)	LTO_HighF (2θ°)
111	18.368(3)	18.134(1)	18.321(5)
220	30.219(3)	29.981(7)	30.158(6)
311	35.576(0)	35.354(6)	35.530(3)
222	37.229(0)	36.995(7)	37.156(6)
400	43.238(1)	43.025(4)	43.193(7)
331	47.341(4)	47.118(2)	47.279(3)
333	57.198(1)	56.978(2)	57.146(0)
440	62.813(6)	62.619(2)	62.767(0)
531	66.050(3)	65.839(4)	65.995(4)
533	74.326(0)	74.119(0)	74.259(5)

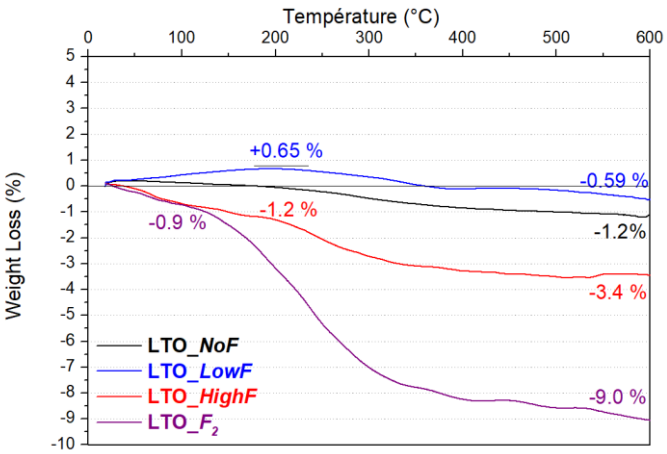


Figure S1: TGA curves of LTO *NoF* in black, LTO *LowF* in blue, LTO *HighF* in red, LTO F_2 in purple.

The TGA were performed in order to characterize the fluorination stability upon temperature and make a first estimation of the fluorine amount. The *NoF* sample exhibits a final loss of 1.2% in weight, due to water loss. The *LowF* powder shows a hygroscopic behavior, we often observed this behavior with fluorinated powder, as the sample gains 0.65% of mass until 200°C. Then from 200°C to 600°C the *LowF* sample undergoes a loss of 1.2% that we attributed to fluorine desorption. The HighF powder loses 1.2% of its mass until 200°C, corresponding to the water evaporation, and then 2.2% more corresponding to the fluorine. Finally for the F2 sample, a relatively similar amount of water is release at the beginning of the heating, and then a larger amount of fluorine, accounting for 8.1% is removed for the LTO powder.

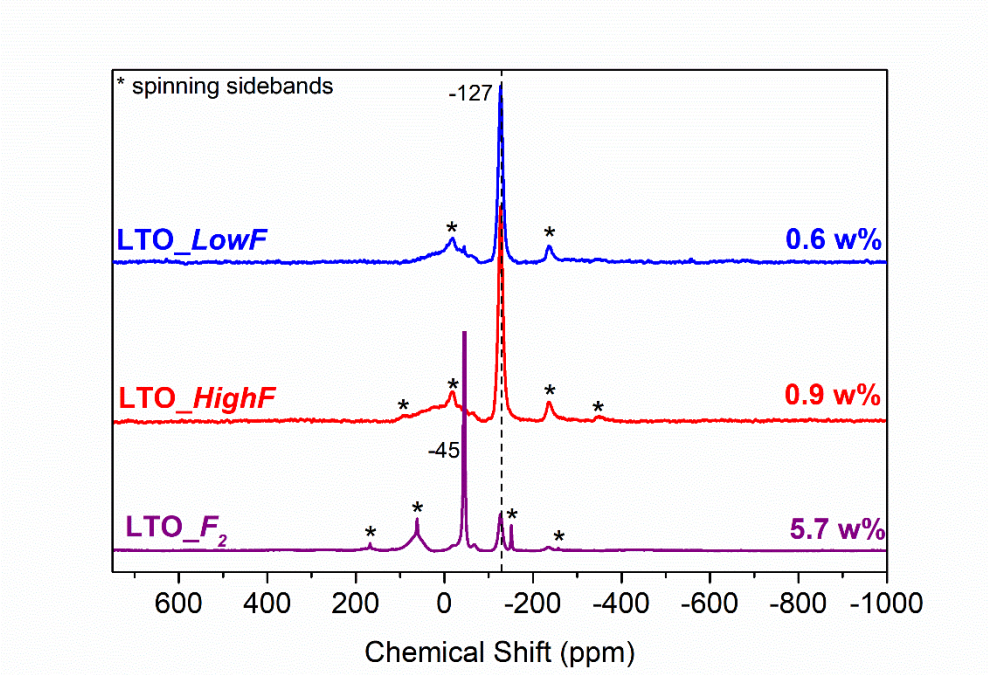


Figure S2: ^{19}F solid state NMR for LTO powders LowF, HighF and F_2. A PTFE internal standard has been used for F_2 sample quantification.

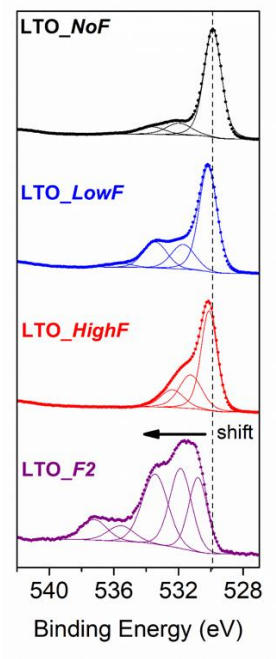


Figure S3: XPS O1s spectra for the LTO powders LTO *NoF*, *LowF*, *HighF* and F_2.

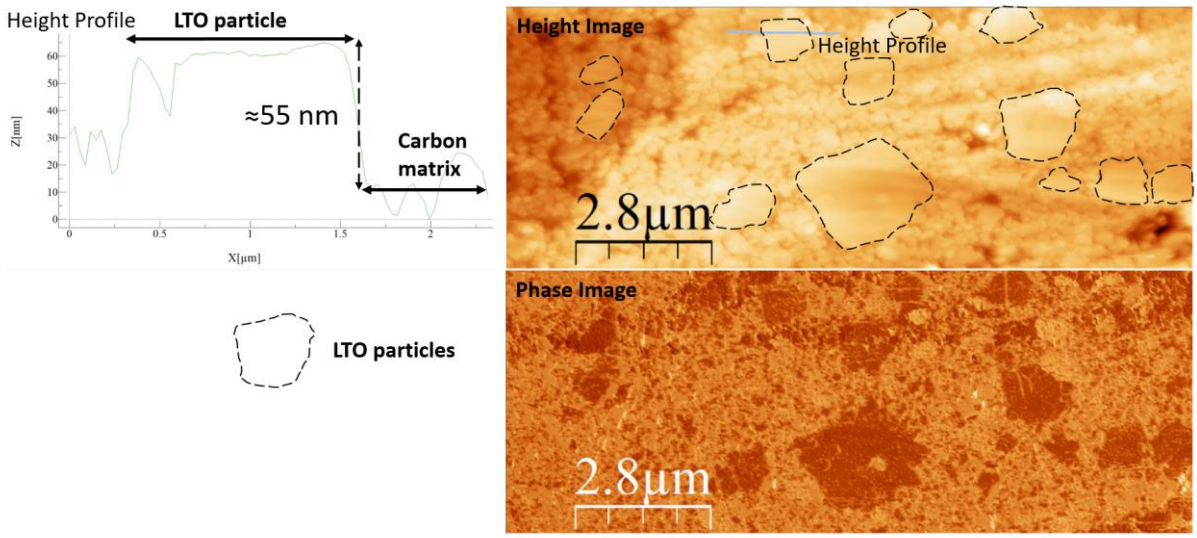


Figure S4: AFM images of a cut 'sandwich' prepared for the observation of the cross section of the LTO particles.

The figure S3 displays the AFM height image and the related phase image taken from the cross section of LTO particles inside a carbon matrix. The flatness of the cross section has been investigate by height profiles on several particles. In the worst case, the LTO particle is above the cutting plan by around 55 nm, due to cutting threshold differences resulting from density

differences between LTO material and the carbon matrix. This step is not high enough, regarding the scale of our images, around 10 µm wide, to form a bright piping trim around LTO particles on SEM or SAM images.

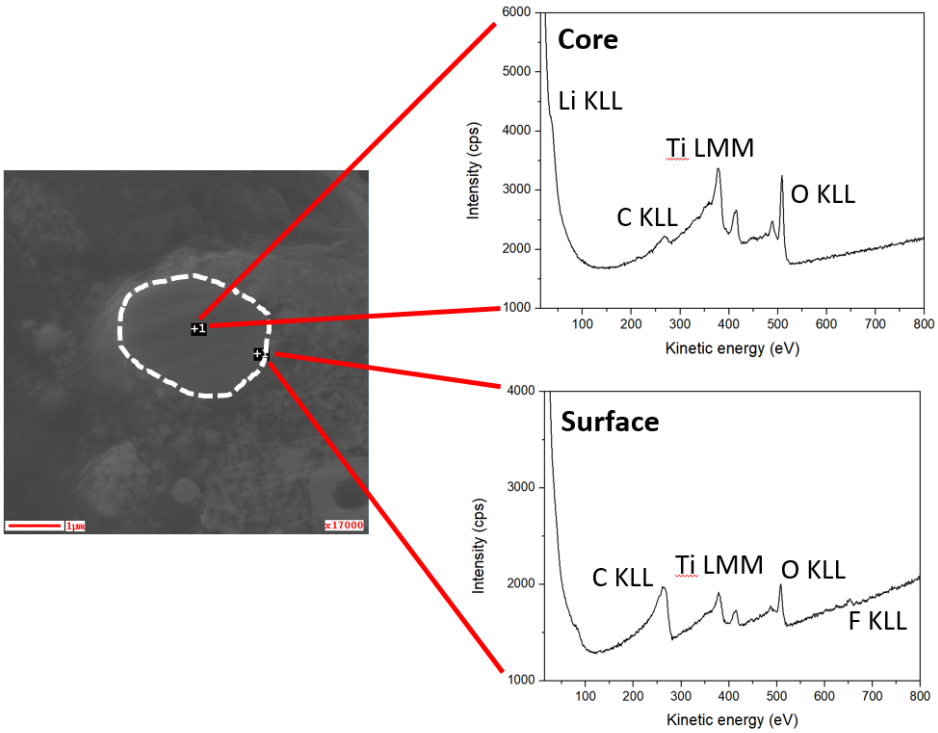


Figure S5: AES wide scans of the core and the edge (=surface) of a cross section of a LTO *HighF* particle. On this figure are displayed the complete AES spectrum, showing the lithium, carbon, titanium and oxygen transitions, as well as the fluorine one for the surface area.

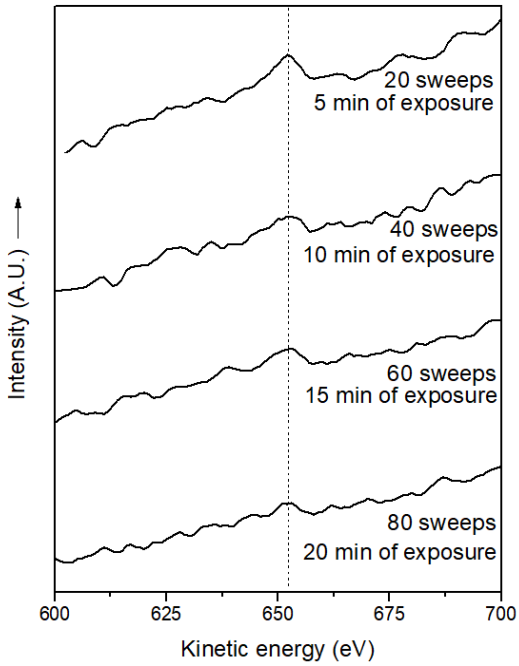
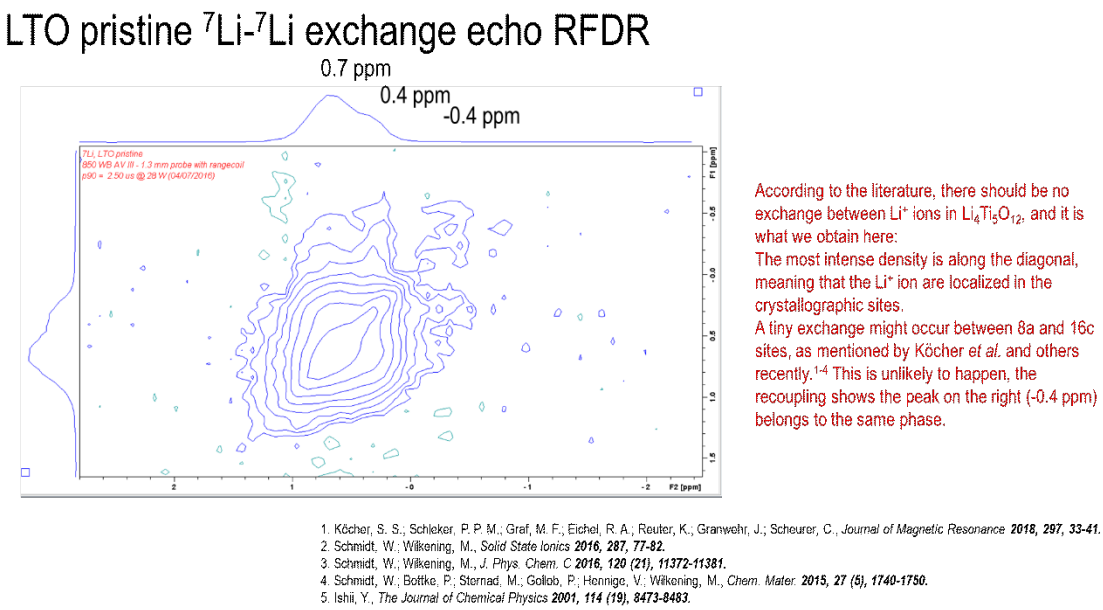


Figure S6: Electron stimulated desorption of the fluorine under the electronic beam of the AES spectrometer.

As shown by the figure S5, it takes only 20 minutes to desorb the fluorine from the LTO surface with a 10 kV accelerating voltage and 5 nA of current probing. The chemisorbed fluorine undergoes the so-called electron stimulated desorption phenomena. Due to a bad charge circulation, the insulating fluorine is not able to compensate its electron deficiencies created by the Auger process. The fluorine sign turns to be positive and as result the fluorine is desorbed by coulombic repulsion. This behavior under the beam makes the observation of the fluorine quite difficult because the electron dose received by the surface must not exceed a certain limit. Thus a good enough signal has to be recorded within a relative short time to ensure a low fluorine desorption. Oddly, a longer acquisition will not leads to a better counting statistic.



1. Köcher, S. S.; Schleker, P. P. M.; Graf, M. F.; Eichel, R. A.; Reuter, K.; Granwehr, J.; Scheurer, C., *Journal of Magnetic Resonance* **2018, 297, 33-41.**
2. Schmidt, W.; Wilkening, M., *Solid State Ionics* **2016, 287, 77-82.**
3. Schmidt, W.; Wilkening, M., *J. Phys. Chem. C* **2016, 120 (21), 11372-11381.**
4. Schmidt, W.; Bottke, P.; Sternad, M.; Gollob, P.; Hennige, V.; Wilkening, M., *Chem. Mater.* **2015, 27 (5), 1740-1750.**
5. Ishii, Y., *The Journal of Chemical Physics* **2001, 114 (19), 8473-8483.**

Figure S7. ^{7}Li-^{7}Li 2D exchange NMR spectrum with fp-RFDR recoupling during the mixing time, showing the spatial proximity between the 8a, 16d and 16c

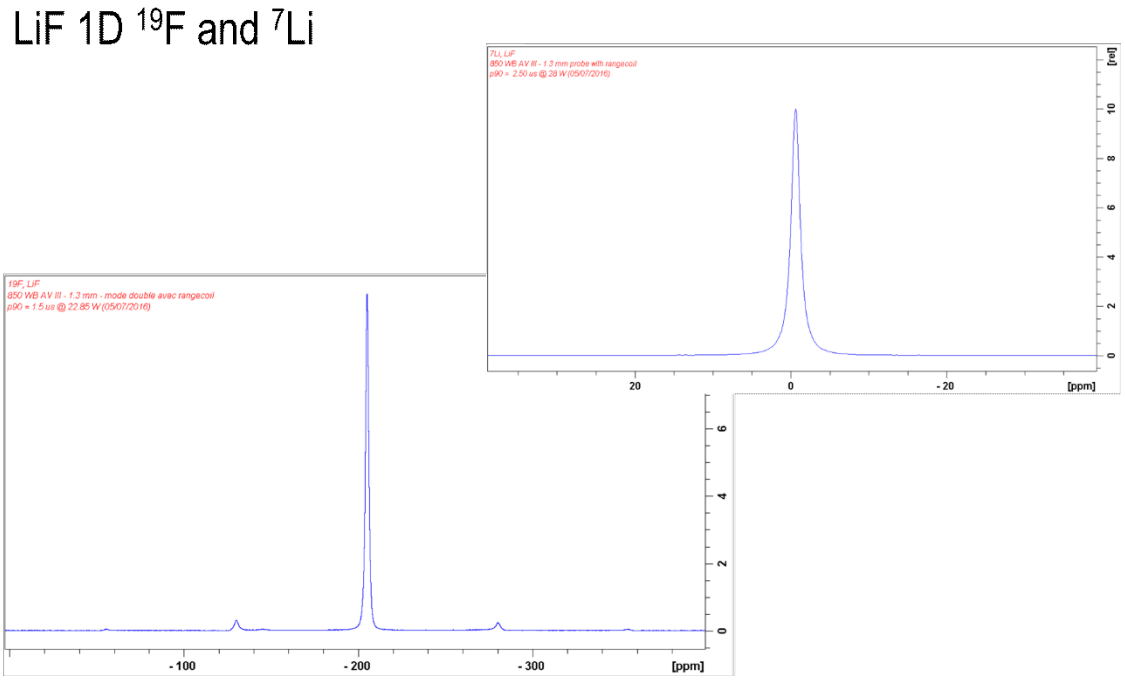


Figure S8. ^{7}Li and ^{19}F NMR spectra of pure crystalline LiF.

LiF Spin counting

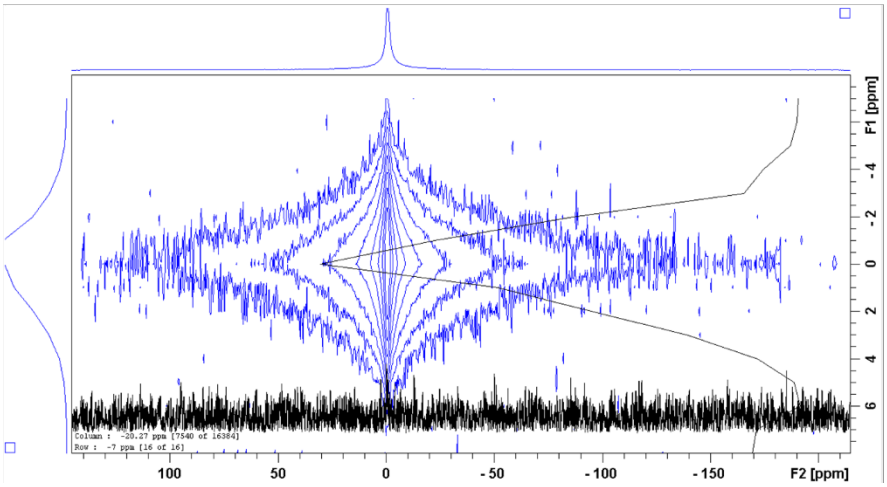


Figure S9. ^{7}Li-^{19}F spin-counting dipolar-recoupled HMQC NMR spectrum, with the row (in black) corresponding to the 7Q ^{19}F coherence of pure crystalline LiF. This indicates, as expected for cubic LiF, that each lithium is surrounded by 6 fluoride anions (peaks are observed for all rows between 0 to 6Q), and no signal is observed for the 7Q row, indicating that the second neighbor cannot be recoupled.

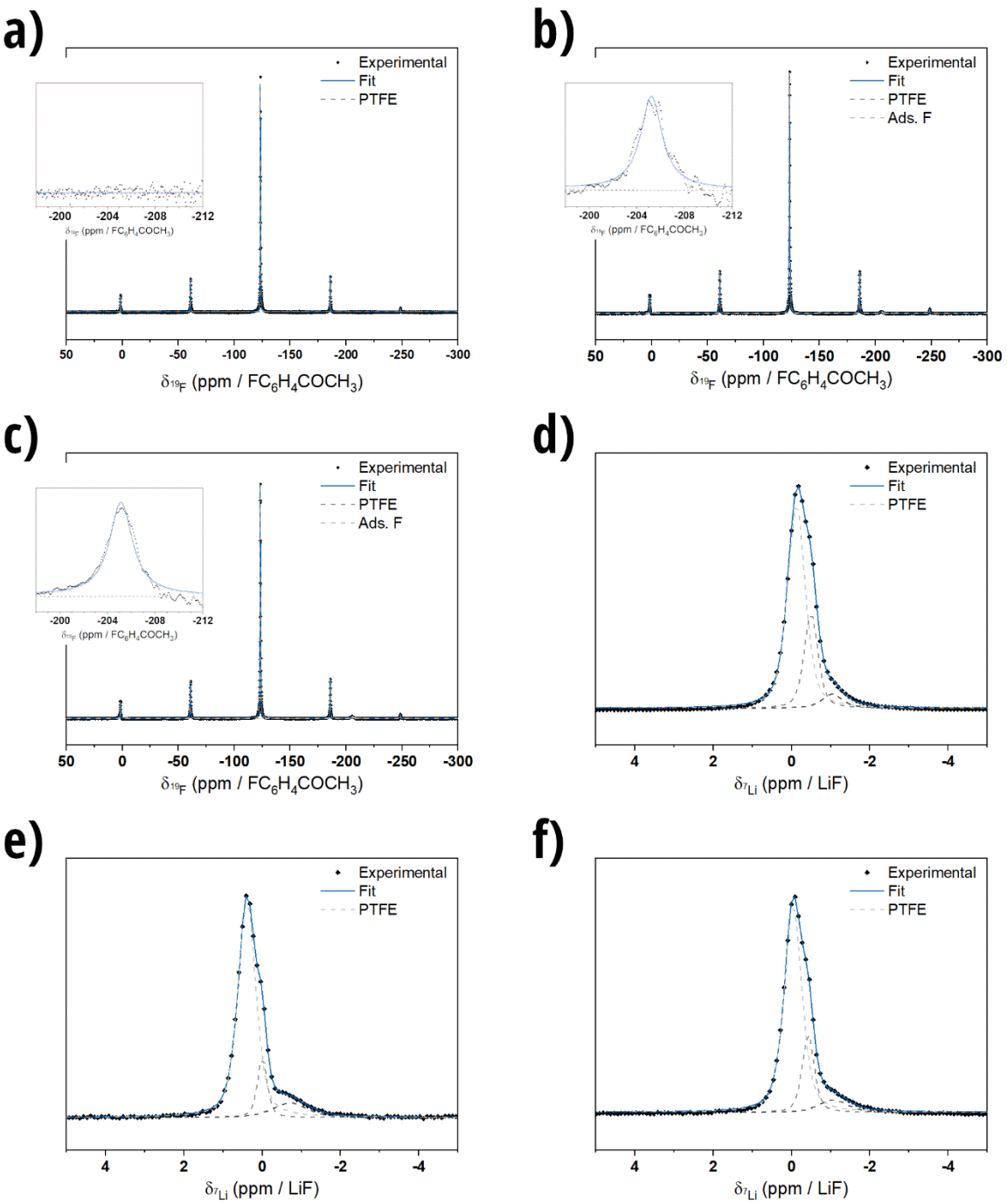


Figure S10. ^{19}F and ^{7}Li NMR spectra of LTO NoF, LowF and HighF samples, and their fitting lines. The insets show the region where the adsorbed fluorine can be seen in each spectrum.

Surface Atomic Layer Fluorination of $Li_4Ti_5O_{12}$: investigation of the surface electrode reactivity and the outgassing behavior in LiBs.

Youn Charles-Blin,[♠♡¥] Delphine Flahaut,[♡¥*] Katia Guérin,[‡] Marc Dubois,[‡] Laure Monconduit,[♠¥] Nicolas Louvain,[♠¥] Hervé Martinez[♡¥]

[♠]Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier (France).

[♡]Univ, Pau & Pays Adour / E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux – UMR 5254, 64000 Pau, France

[‡]Université Clermont Auvergne, CNRS, Sigma Clermont, ICCF, 63000 Clermont-Ferrand, France.

[¥]Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens, France.

Abstract

This paper presents the interest of the surface fluorination of $Li_4Ti_5O_{12}$ anode material in Li-ion batteries by the mean of the XeF_2. Enhanced electrochemical behavior are observed for the most fluorinated electrodes: both specific capacities (by 12 % for 100 cycles) and C-rate capability are improved. The $Li_4Ti_5O_{12}$/electrolyte interface interactions conduct usually to side reactions and gas generation. *Operando* ATR-FTIR and GC-MS analysis carried out show that the fluorination fades the catalytic properties of Ti^{4+} and thus reduces the CO_2 gas generation by 5 times during the first cycle. Indeed, the fluorination of $Li_4Ti_5O_{12}$ protects the surface from the formation of a solid electrolyte interface by the formation of Li-F passivating layer. XPS analysis demonstrate that the passivation is effective to protect the surface of the electrodes from carbonates and salt degradation products during the first cycles, which are determinant for batteries life span.

Keywords

$Li_4Ti_5O_{12}$, Fluorination, outgassing, SEI, Li-ion battery, XPS.

Highlights

- Atomic layer fluorination of $Li_4Ti_5O_{12}$ particles by the mean of XeF_2
- Galvanostatic and C-rate improvements after fluorination
- Operando monitoring of the electrolyte by ATR-FTIR
- Surface fluorination is effective to reduce the CO_2 gas generation by 5 times
- Surface fluorination reduces the formation of LiF and carbonates in the SEI

1. Introduction

In Li-ion batteries, Li^+ ions and electrons are shuttling between negatives and positives host structure separated by the electrolyte. Usually, negative materials are working at low potential close to 0 V *vs.* Li^+/Li whereas positive materials work at high potential, above 3 V *vs.* Li^+/Li. Such low operating potential for negative electrodes turned up to be problematic since electrolytes are thermodynamically unstable against reduction. The electrolyte instability leads to side reactions and subsequently to the formation of a Solid Electrolyte Interphase (SEI) at the negative electrode surface. The SEI creation consumes Li^+ ions and increases the impedance of the battery, but in the same time the formation of a stable SEI, conductive to Li^+ and electronically insulating is critical to ensure high coulombic efficiency, good life span and safety.

Hence, the research focused on the development of lithiated titanate material working at relatively high potential to avoid electrolyte reduction issues. In the late 80s, Colbow *et al.*[1] discovered the electrochemical properties of lithiated titanate phase and later on Ohzuku *et al.*[2] evidenced the "zero strain" behavior of the $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) phase. Since then and despite a rather low specific capacity (175 $mAh.g^{-1}$), LTO anode material was considered as a potential alternative to carbon graphite, thanks to its very high rate capability, phenomenal life span and good safety.[3] But above all, it was commonly admitted that thanks to the relatively high working potential of the LTO (1.55 V *vs.* Li^+/Li) SEI could not be formed on electrodes surfaces.[4,5] However, recent studies have proved that SEI is formed on LTO based anode,[6] putting down the belief that a working potential above 1.0 V *vs.* Li^+/Li is enough to prevent the electrolyte reduction.[7] Furthermore, the starting $Li_4Ti_5O_{12}$ compound exhibits poor electronic conductivity (approximately 10^{-13} S cm^{-1})[8] and moderate lithium diffusion coefficient (approximately 10^{-9} to 10^{-13} cm^2 s^{-1}),[9] slowing down electrochemical reactions during the first cycle. As well, the surface of LTO appears to react with the electrolyte via well-known catalytic Ti^{4+} ions, producing rather strong outgassing.[10] All these roadblocks exclude the LTO from wide broadcasted anode material market.

Effort have been deployed to develop sustainable strategies to overcome low conductivity, SEI formation and outgassing issues. Since the LTO working potential is high, most of the reductive additives such as fluoroethylene carbonate (FEC) reveal to be ineffective, [11] conducting to other strategies. Downsizing to nanoparticles provides enhanced electronic percolation but in the other hand the specific area is drastically increased leading to exalted surface reactivity.[12,13] Carbon coatings are developed to both improve the electronic conductivity and prevent gas

generation mostly because gassing is neglectable for graphite electrodes.[10,14] Coated LTO improves rate capability at room temperature and at 55°C.[15,16] But the nature of carbon coating drives to similar surface reactivity to graphite electrode and thus to SEI formation. Other coating materials than carbon have been investigated to solve the gassing problem among which zinc oxide ZnO,[17] AlF_3,[18] NiO_x,[19] and TiN_x.[20] Ionic conductor Li_3PO_4 coatings show both slightly improved C-rate capability and reduced CO_2 outgassing but several synthesis steps are required to obtain a dense thin film.[21] Several others coating materials have been assessed in the literature, among which the fluorine. Nakajima *et al.*[22] were the first to consider, in the late 90s, the fluorine as a potential electrode protection against SEI formation on graphite material. Later on, studies have been conducted on the fluorination of LTO by the mean of F_2 gas or by solid state reaction with NH_4F.[23,24] In both cases, slight increase of the specific capacity and improvement of the rate capability are noted. In the case of the fluorination by NH_4F, the authors correlate the improved electrochemical behavior to better conduction properties that come from the formation of a mixed valence Ti^{4+}/Ti^{3+}. However the interface reactivity with the electrolyte and the SEI formation on fluorinated electrodes were not addressed by these studies, neither the gas generation, yet known as a current issue for LTO. The surface fluorination of LTO should impact the Ti^{4+} catalytic properties and thus the gas formation within the cells.

In this study we report surface fluorinations of LTO using a one-shot synthesis performed at room temperature using XeF_2 as fluorine source. The modifications on the LTO material induced by the fluorination are widely described and discussed in a previous study[25]. We demonstrated by XPS and HMQC that the fluorination of LTO leads to mainly form Li-F environments on particles surface, in which Li^+ ions are surrounded by 3 fluorine atoms. Moreover, the increasing formation of a $Li_{4-x}Ti_5O_{12-x}F_x$ solid solution , chemically close to the $TiOF_2$ compound, is observed with higher content of fluorine. We also evidenced by AES that the fluorinated layer is between 100 and 200 nm thick. Electrochemical improvements are noted in galvanostatic cycling and rate capability for fluorinated electrodes. The impact of the fluorination on the lithium solvation shells is assessed by *operando* ATR-FTIR measurements within the electrolyte in the near electrode surface. In addition, we investigate by ATR-FTIR and GC-MS, the CO_2 gas generation within the electrolyte and the fluorination impact on this gas production upon cycling. Moreover, the influence of the fluorination on the surface electrode reactivity and the resulting SEI composition is studied upon cycling by the mean of XPS analysis using two different depth probe (Al and Ag X-Ray sources).

2. Experimental methods

Chemicals. Lithium titanate ($Li_4Ti_5O_{12}$) powders nanopowder, < 200 nm particle size, 99.7 % trace metal basis), xenon difluoride (XeF_2, 99.99 % trace metal basis), and lithium metal ribbon (Li, 99.9 % trace metal basis) were purchased from Sigma-Aldrich. The carbon black Super P C65 additive was purchased from Imerys. $LiPF_6$ 1 M in EC:DMC (1:1 vol.%) electrolyte (99.9 %, H_2O < 20 ppm) was purchased from Solvionic. GE Healthcare Life Sciences Whatman Grade GF/D glass microfiber filters (borosilicate; ∅ 55 mm, 675 µm thickness) were purchased from Sigma-Aldrich.

Fluorination. All the synthesis were performed in polytetrafluoroethylene (PTFE) crucible sealed in an Argon filled glove box (O_2 and H_2O rate below 0.5 ppm) at room temperature. The PTFE is assumed to be inert toward the fluorinating agent. The LTO powder was exposed to the xenon difluoride for 1.5 hrs or 3.5 hrs corresponding to *LowF* and *HighF* samples respectively. These two fluorination conditions are selected since they conduct to contrasted results. Others fluorination conditions were tested, however higher fluorination content does not necessarily provide better electrochemical performance. The containers were opened in the glove box to stop the reaction. The LTO powder samples were fluorinated thanks to the controlled decomposition of solid XeF_2 and the following equilibrium:

$$XeF_2\,(s) = XeF_2(g) \qquad (1)$$

The Xenon difluoride is easily decomposed at the surface of a reactive material, releasing $F^\bullet$ at a constant and moderate rate because of the low saturating vapor pressure (measure up to 3.8 mmHg at 25°C and 318 mmHg at 100°C).[26]

$$XeF_2\,(g) = Xe(g) + 2\,F^\bullet \qquad (2)$$
$$2\,F^\bullet = F_2\,(g) \qquad (3)$$

Electrochemical characterization. The electrochemical behavior of fluorinated materials is assessed in half cell using lithium metal in coin cell 316L stainless steel CR2032 type. Before cycling characterization, 2 hrs of OCV were performed to stabilize the potential of the cells above 2.8 V. The charge and discharge specific capacities were measured at C-rate 1C (current density of 60 $mA.g^{-1}$) and the potential window was limited between 1.0 V and 2.5 V *vs.* Li^+/Li. The C- rate capability was observed for C rates 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C, 10C and 15C, with 5

full cycles performed at each rate to stabilize the capacities. The electrodes were prepared with 90 wt% of active material LTO, 5 wt% of carbon black and 5 wt% of Polyvinylidene difluoride (PVDF) used as mechanical binder. To evaluate the fluorination influence, all the fluorinated electrodes have been systematically compared with bare commercial LTO based electrode, using exactly the same galvanostatic conditions. All the tests were performed at room temperature regulated at 25°C. Subsequently, the coin cell were opened in glove-box and the electrodes were collected to be washed in pure DMC to remove exceeding salt and electrolyte on the surface. This step was mandatory to access to the SEI layer by the mean of the XPS, we consider that the SEI is not altered by this rinsing step.

Extreme Surface characterization. XPS analyses were carried out by the mean of an ESCALAB 250 Xi spectrometer with a monochromatic Al-Kα X-ray source (hυ = 1486.6 eV) probing between 5 to 10 nm of the surface (~95% of the signal is originating from the first 5 nm) and a monochromatic Ag-Lα (hυ = 2984.3 eV) probing up to 18 nm in depth. The analysis of a 400×400 mm² area of the sample was done employing 20 eV as pass energy and 0.1 eV as energy step for the core peaks. Electron flood gun was used for charge compensation. The quantifications were done using CASA XPS software, after Shirley-type[27] background subtraction, by utilizing the Thermo Fisher Scientific Advantage cross-section database. The apparatus is directly connected to a glovebox, allowing us to transfer the powders under argon inert atmosphere with oxygen and moisture under 0.5 ppm.

Electrolyte characterization. The *operando* ATR-FTIR analyses were performed in a home-made ATR experimental setup allowing both IR and electrochemical measurements in the same time. The electrodes were drilled in the middle using a sharp punch of ¼ inch, and placed over the ATR crystal. In this way direct contact with the ATR crystal and the electrolyte was possible, the electrolyte analyzed area was considered to be in the neighborhood of the electrode. The electrodes were cycled in regard to lithium metal and with a whatman separator is the same cycling conditions than coin cells. The drilled electrodes were electrochemically tested in this cell and no modifications of the behavior or specific capacities are observed. The spectra were recorded from 650 cm^{-1} to 4000 cm^{-1}, a wave number window in which the ATR crystal is transparent, with a 1 cm^{-1} resolution. An automatic program performs spectra recording, each spectrum acquisition was 30 seconds long, a time scale much shorter than the phenomena occurring in the cycling electrochemical cell. The starting time of the IR analysis was synchronized with the galvanostatic cycling.

Electrolytes were collected from cycled "swagelock" cells stopped at different state of charge (SOC), fully charged or discharged after the first cycle and diluted in 3 mL of high purity acetonitrile to be analyzed by GC-MS. GC-MS analyses were performed with a Shimadzu GCMS QP-2010 Plus apparatus. A Supel-Q-Plot colon silicon based with a divinylbenzene phase was used because it effectively resolves C1-C4 hydrocarbons species, among which outgassing that we expect to observe. The colon was heated up to 250°C with a 10°C/min ramp, the species were injected with a split ratio equal to 60. The MS stage was switched off between 10 and 13.5 min during the elution of very intense acetonitrile peak.

3. Results and discussions

3.1. Electrochemical behavior of fluorinated LTO

To assess the fluorination impact on the electrochemical behavior of LTO, a comparison of charge/discharge capacities at 1C rate for one hundred cycles and at different C-rates (0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C, 10C and 15C) is shown figure 1 a and b.

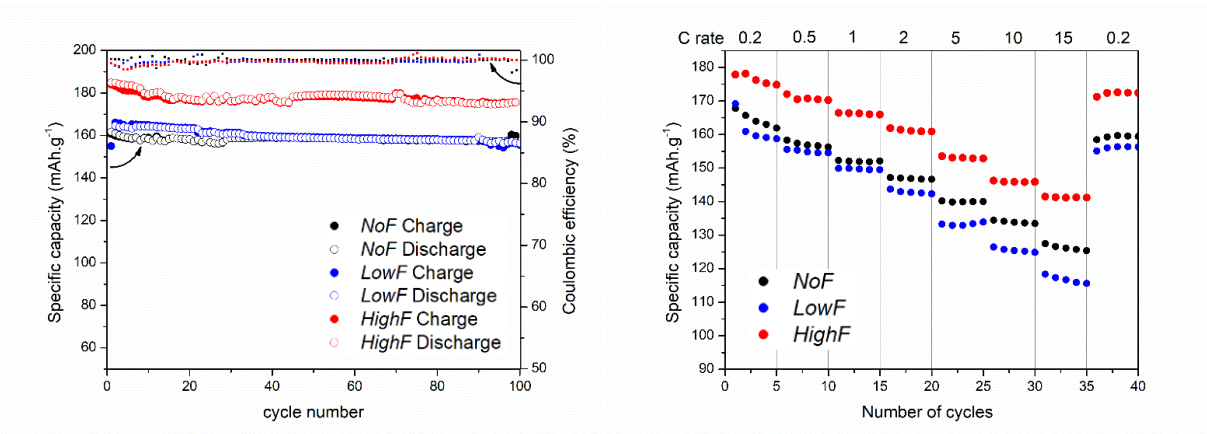


Figure 1 : a) charge and discharge capacities of fluorinated and bare LTO samples at C-rate 1C for 100 cycles; b) rate capability of fluorinated LTO and bare LTO samples at different current densities.

The specific capacities of bare LTO electrodes are observed at 160 ± 2 $mAh.g^{-1}$with a very good cyclability for the first 100 cycles (figure 1 a). This specific capacity of bare compound are lower than the theoretical specific capacity which can be expected with non-carbon-coated and non-annealed LTO material. The *LowF* LTO based electrodes exhibit a slightly higher specific capacities, around 165 ± 2 $mAh.g^{-1}$ for the first 30 cycles but then the capacities are actually very similar to the bare compound. In the case of the *HighF* LTO, specific capacities around 180 ± 2 $mAh.g^{-1}$ are observed, which is 12% higher than the bare LTO. Notice that few instabilities are observed with *HighF* electrodes but overall the specific capacities remain higher. The extra capacity may coming from reduced surface reactivity of fluorination LTO as

well as from the fluorinated solid solution $Li_{4-x}Ti_5O_{12-x}F_x$ that we previously identified in a previous study[25] and on Ti 2p spectra (figure S4), bringing new electrochemical properties. The coulombic efficiencies of the first cycle are affected by the fluorination as bare LTO electrodes provides 99.97 % against 99.49 % for the *HighF* compound. The fluorination provides a slightly lower coulombic efficiency for the few first cycles when a 1 C C-rate is applied straight away. In the case of a slower first cycle at 0.2 C C-rate, we observed the opposite trend with fluorinated electrode providing specific capacities close to the theoretical limit. From these observations, it appears clearly that a first cycle performed at low C-rate is required to settle down the LTO fluorinated surface lithium insertion channels.

C-rate measurements were performed to assess the rate capability for all the compounds. The *NoF* LTO exhibit already very good rate capability, with a remaining specific capacity of 125 ± 1.6 $mAh.g^{-1}$ at 15 C (figure 1 b). Indeed, LTO material is known for its very high rate cycling properties. But in this case these properties are enhanced by the fact that electrodes have relatively low loadings (1.5 $mg.cm^2$) providing thin and very well percolated electrodes in which LTO is highly accessible. In thus configuration, the lithium diffusion coefficient within the electrode is not limiting the lithium insertion. Nevertheless, fluorinated compounds exhibit contrasted behavior in rate capability. *LowF* electrodes provide similar specific capacities to the *NoF* ones until 1 C rate. For higher rates the *LowF* compound undergoes stronger capacity fading, to show un-stabilized specific capacity around 115 ± 1.5 $mAh.g^{-1}$. The lower specific capacities of *LowF* electrodes could be related to their systematically higher polarization voltage (table 1). The high *LowF* polarization strongly impacts the galvanostatic curves as observed in figure 2. In contraries, the *HighF* electrodes exhibit the best rate capability, from the low C-rates to the highest ones. At 15 C, specific capacities of the *HighF* compound are measured up to 141 ± 1.8 $mAh.g^{-1}$, 13 % higher than the *NoF* ones. Also the specific capacities remain very stable for the five cycles at this rate. After the rate capability measurement, all the compounds nearly regain their starting performance. From these electrochemical measurements, LTO *HighF* electrodes provides the best electrochemical performances.

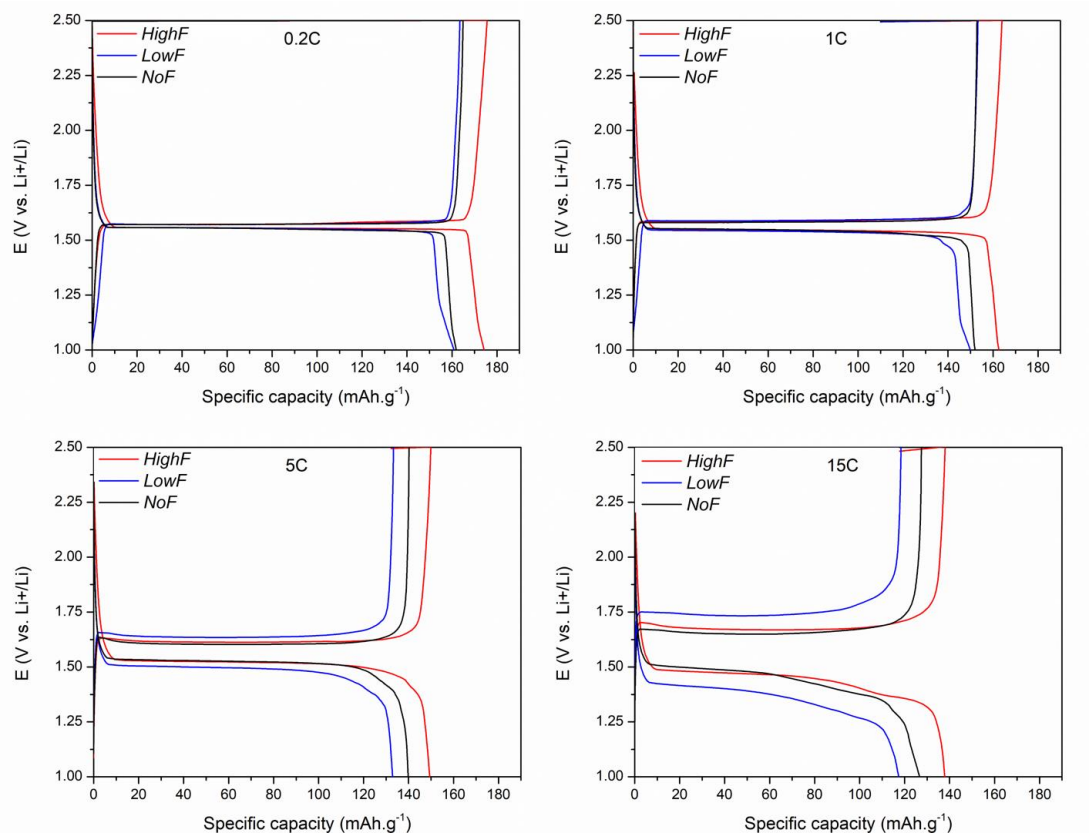


Figure 2 : Galvanostatic curve recorded at 0.2 C, 1 C, 5C and 15 C between 1 V and 2.5 V vs Li^+/Li for NoF (in black), LowF (blue) and HighF (red) electrodes.

Table 1 : Polarization voltage (V) of the NoF, LowF and HighF electrodes at different C-rates.

	Polarization (V) measured at $^1/_2$Q Uncertainty ≈5 µV		
C-rate	*NoF*	*LowF*	*HighF*
0.2 C	0.021	0.019	0.018
0.5 C	0.020	0.021	0.018
1 C	0.038	0.052	0.041
2 C	0.049	0.076	0.056
5 C	0.080	0.146	0.093
10 C	0.140	0.266	0.157
15 C	0.233	0.414	0.222

1.1. Fluorination influence on the electrolyte and outgassing

To perform such characterization, our choice focused on GC-MS coupled with ATR-FTIR measurements since these techniques provide great complementarities in gas generation and battery decay upon cycling investigation[28].

Operando ATR-FTIR electrolyte and gassing monitoring

To investigate the electrolyte evolution during cycling, ATR-FTIR measurements are carried out into the electrolyte in *operando* conditions, in the immediate neighborhood of the electrode. In addition, the ATR-FTIR is able to monitor the gas generation into the electrolyte. In order to identify the species present in the electrolyte (EC:DMC 1M $LiPF_6$), the spectra of the pure EC, DMC and electrolyte are recorded in the same conditions (figure S1). All the IR bands are attributed to vibrational transitions belonging to the species according to the literature[29–34]. We determine two main IR windows of interest, the first one between 1440 and 1100 cm^{-1} gives a good insight of lithium solvation into the electrolyte while the second one (950 and 650 cm^{-1}) is representative of the CO_2 outgassing production. The IR results are displayed figure 3 and 4 in relative intensity, in order to highlight the concentration evolution within electrolyte at the end of a charge or a discharge of the cell. If a $\frac{\Delta R}{R}$ appears positive, the related specie concentration is increasing and *vice versa*.

In the first energetic window (1400-1100 cm^{-1}) displayed figure 3, both EC and DMC vibrational bands are observed: at 1390 cm^{-1} corresponding to bending $\delta(CH_2)$ in EC, at 1260 cm^{-1} corresponding to stretching ν(O-C-O) in DMC and at 1153 cm^{-1} attributed to stretching ν(C-O) in EC. For each band, an additional blue-shifted band is observed, originated from the Li^+ solvation. Indeed, Li^+ are known to have coordination interaction with the most electronegative oxygen of the EC or DMC, strong interactions created leading to modify the force constant of intramolecular bonding[35–37]. Moreover, both pure DMC bands and DMC—Li^+ have higher intensities than the EC bands. Theoretical studies, carried out in the same model, calculated the solvation energy of Li^+ of pure DMC equal to - 40.8 $kcal.mol^{-1}$ while the solvation energy of pure EC is equal to -47.1 $kcal.mol^{-1}$ [38,39]. Thus the solvation with EC is favored and DMC—Li^+ solvation shells are weaker in comparison, explaining the stronger intensities of solvation/desolvation for DMC in charge/discharge. During the 1st discharge, the electrolyte of the *NoF* electrode exhibits DMC—Li^+ and EC—Li^+ desolvation while in charge the opposite process is not totally completed. It proves that a part of the solvation/desolvation process is not fully reversible in disfavor of the solvation. The fact that less and less solvation

shells are formed could be related to irreversible lithium losses. The second cycle exhibits even less reversibility in solvation/desolvation process, the pure DMC and EC related bands remain barely positives in discharge. After tenth cycles in regard of the LTO *NoF* electrode, the electrolyte shows no longer reversible processes since the charge and discharge spectra are superimposed and show no more antagonist DMC or EC solvation/desolvation bands. The IR spectra of electrolytes cycled in regard of *HighF* electrodes exhibit stronger solvation/desolvation and much better reversibility throughout the tenth first cycles. Indeed, the solvation/desolvation bands of both DMC and EC remain antagonist with opposite signs in charge/discharge. It seems that the fluorination has no impact on the coordination shell intramolecular energy since no significant shifts are observed. We consider that the fluorination affects the intermolecular energy of the solvation shells and contributes to the stronger solvation/desolvation processes in the neighborhood of the electrode. The modified solvation intermolecular interactions may also lead to impact the reduction potential of solvents and thus the SEI formation.

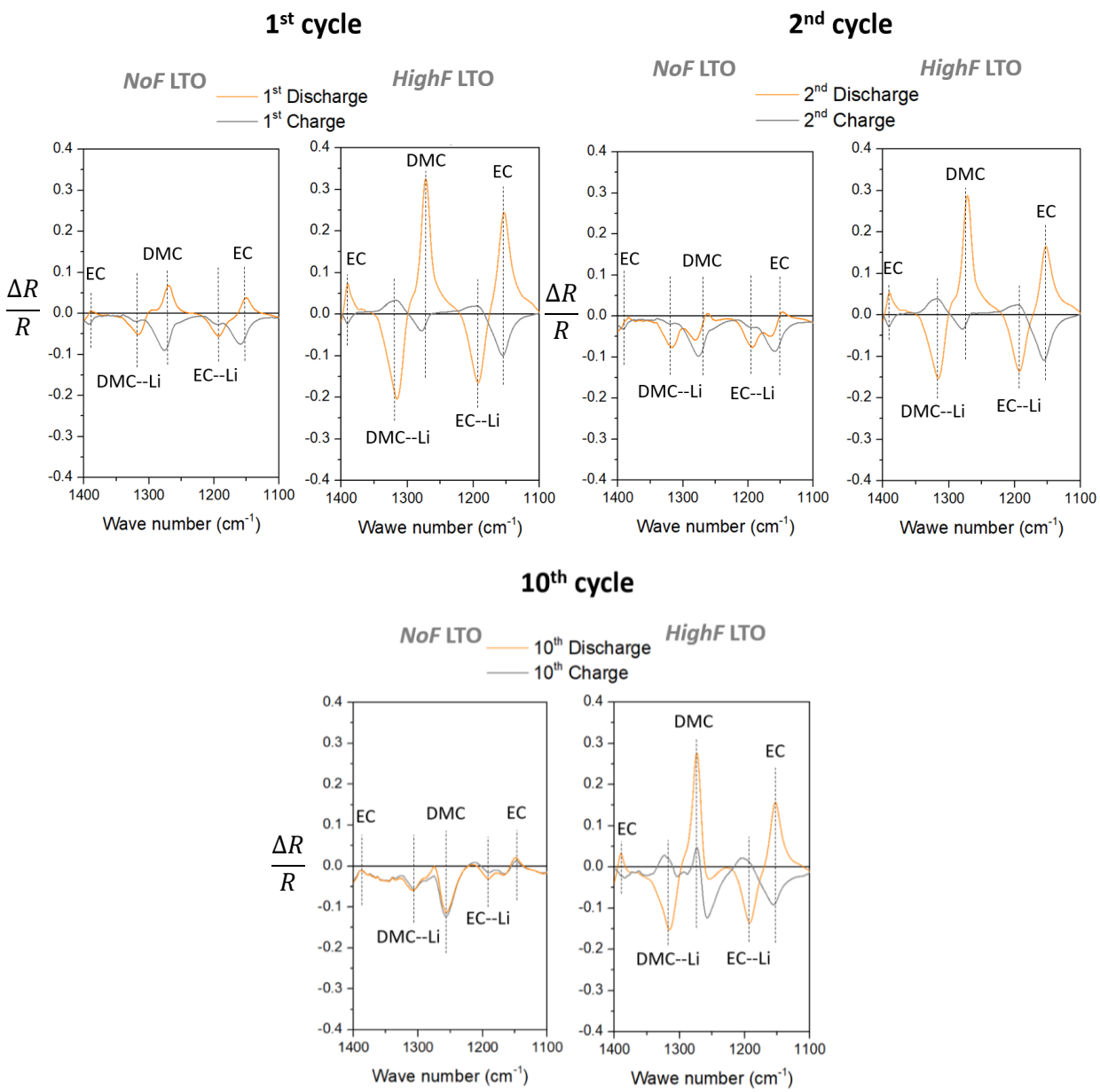


Figure 3 : ATR-FTIR spectra recorded between 1400 and 1100 cm^{-1} for electrolytes LP30 without additives in the neighborhood of NoF and HighF electrodes for the 1st, 2nd and 10th charge (in grey)/discharge (in orange) cycle. The spectra are displayed in relative intensities: positive bands for formed species and negative bands for consumed species.

In the second energetic window of interest (950 – 650 cm^{-1}) a stretching ν(P-F) band originated from $LiPF_6$ salt is observed at 839 cm^{-1}. This band is partially overlapped by blue-shifted bending $\delta(OCO_2)$ band belonging to the DMC. One additional bending $\delta(OCO_2)$ band from EC is also observed at 771 cm^{-1}. The most interesting band is located at 660 cm^{-1} corresponding to bending band in CO_2 molecule. Consequently, the CO_2 gas generation can be monitored throughout the cycling of the cell in *operando* conditions. The CO_2 band is detected positive at the open circuit voltage (OCV) (figure S2), which confirms that the CO_2 generation is mainly due to the catalytic properties of the Ti^{4+} (chemical reactivity of LTO electrode) and not related to electrochemical phenomenon[10]. The fluorination fades readily the CO_2 generation in OCV, thus the surface fluorination of the LTO leads to protect the electrolyte from the catalytic properties of the Ti^{4+}. From the observation of the spectra recorded during the first cycle (figure 4), it appears that CO_2 are continuously generated in charge and discharge, even with fluorinated electrodes. But in the case of the *HighF* electrodes, the band intensities due to the gas generation is 5 times lower in the cell than in the case of *NoF* electrodes during the first charge/discharge cycle. Same observations are made for the second and the tenth cycle gives 5 times and 3 times lower CO_2 generation for *HighF* electrodes during the second and the tenth cycle respectively, in agreement with the first cycle. Therefore, the surface fluorination of LTO is efficient to prevent the CO_2 gas generation during the cycling.

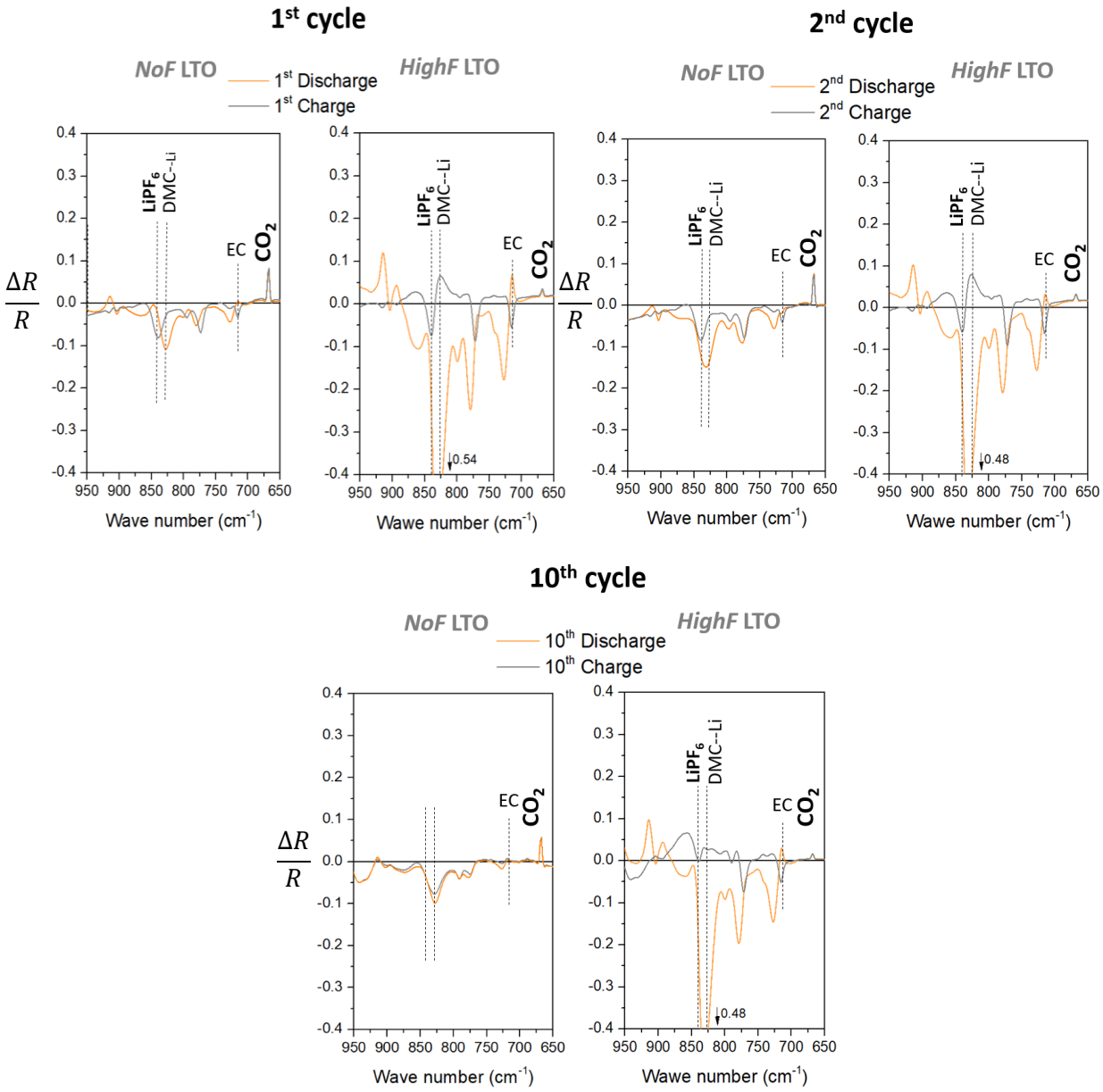


Figure 4: ATR-FTIR spectra recorded between 950 and 650 cm^{-1} for electrolytes LP30 without additives in the neighborhood of NoF and HighF electrodes for the 1st, 2nd and 10th charge (in grey)/discharge (in orange) cycle. The spectra are displayed in relative intensities: positives bands for formed species and negatives bands for consumed species.

GC-MS analysis

Electrolytes are collected from cycled cells at different state of charge (SOC) to compare gases dissolved into the electrolyte with GC-MS. Full length chromatograms are shown is supporting (figure S3), the DMC and EC solvent peak are clearly identified, in addition to some electrolyte by-products. For all samples, the area of the DMC solvent peaks is used as a reference and CO_2/DMC area ratios are calculated to follow the evolution of CO_2 quantity (figure 5 a).

Electrolytes collected after OCV from *HighF* compound containing cells exhibit 3 times less CO_2 dissolved into the electrolyte than half-cells with *NoF* electrodes. The same trend is observed after completing the first discharge with 4 times less CO_2 (figure 5 b) and after the charge with 1.4 time less CO_2 dissolved in the electrolyte, which is consistent with the previous ATR-FTIR results.

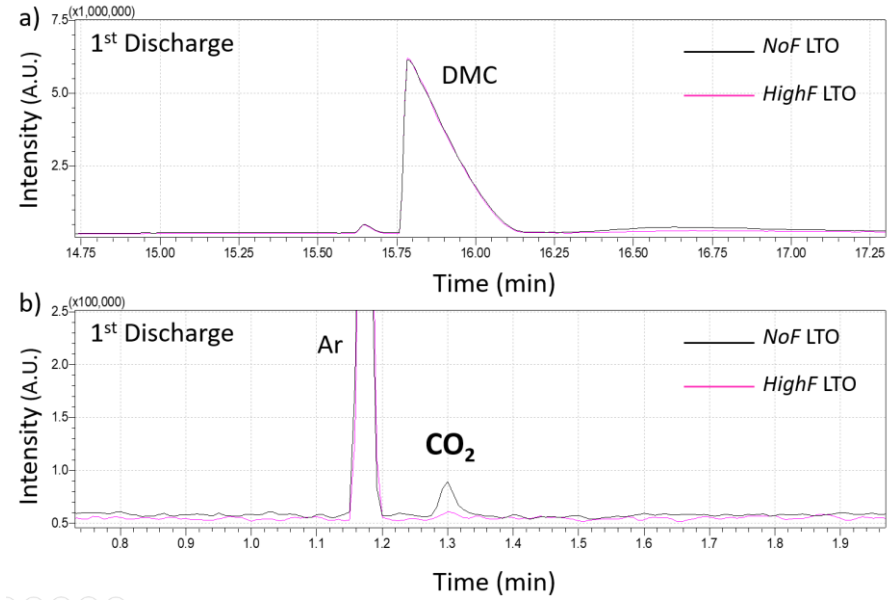


Figure 5: GC-MS chromatograms recorded for LP30 electrolytes collected after completing the first discharge in NoF and HighF half-cells.

1.2. SEI study of fluorinated LTO

The fluorination of the LTO surface is responsible of a significant reduction of the CO_2 gas production that could be related to a lower surface reactivity with the electrolyte. In order to investigate the surface reactivity of fluorinated electrodes and the SEI properties, XPS analysis are performed with an aluminum Kα X-Ray source on cycled electrodes stopped at different SOC for the first and the tenth cycles. XPS has already proved to be a powerful tool to investigate cycled electrodes and SEI nature formed on electrodes surfaces[40,41]. The cells prepared for XPS analysis are cycled at a slow C-rate (0.2 C) to form a well-established SEI, without electrode kinetic restrictions. Also the cells are cycled in half cell, namely the LTO is cycled as a positive electrode, thus the first step consists of a discharge from the OCV potential to 1.0 V *vs.* Li^+/Li and the first cycle is ended by a charge until 2.5 V *vs.* Li^+/Li.

The F1s spectrum (figure 6) of the *NoF* starting electrode, exhibits one component located at 687.3 eV attributed to CF_2 environments from the PVDF binder. The fluorination of the LTO

active material leads to form Li-F species on surface, identified by the additional component at 684.9 eV observed for both *LowF* and *HighF*. Indeed, the reaction between the fluorine and the LTO lithium is strongly thermodynamically promoted. Also Ti 2p spectra show the formation of a solid solution $Li_{4-x}Ti_5O_{12-x}F_x$ already identified in (figure S4). The fluorination of the LTO is accounting for 4.4 at% and 8.0 at% of the electrode surface for *LowF* and *HighF* respectively with the Al Kα source. $F_{fluorination}$/Ti ratios are calculated up to 0.6 and 0.7 for *LowF* and *HighF* respectively.

In addition to the aluminum XPS analysis, we carried out silver XPS analysis with an experimental setup allowing to use both monochromatised aluminum Kα and silver Lα X-ray sources integrated in the same equipment. Both analyses with the two X-Ray sources are performed on the exactly same point of the same electrode sample for reproducibility. The aluminum Kα source is able to probe around 10 nm in depth while the silver Lα is able to probe around 20 nm. As the Relative Sensivity Factors (RSF) for Ag Lα X-ray source are still widely discussed in the literature, we based our XPS quantifications on RSF recently calculated by Shard *et al.*[42] The comparison of the quantifications from Al Kα and Ag Lα analysis give insights about the localization of the species in depth. The objective is to provide information about the nature of the surface fluorination at different depths.

The comparison with the spectra recorded with the silver source exhibits a deeper fluorination diffusion in the case of the *HighF* compound. The atomic percentage of Li- $F_{fluorination}$ are decreasing with the deeper analysis to 2.7 at% and 5.7 at% for *LowF* and *HighF* respectively, as well as Fluorination/Ti ratios (0.28 for *LowF* and 0.60 for *HighF*), proving that the fluorination is located on the extreme surface of the LTO particles. Note that a stronger fluorine diffusion within LTO material is observed with the *HighF* fluorination conditions.

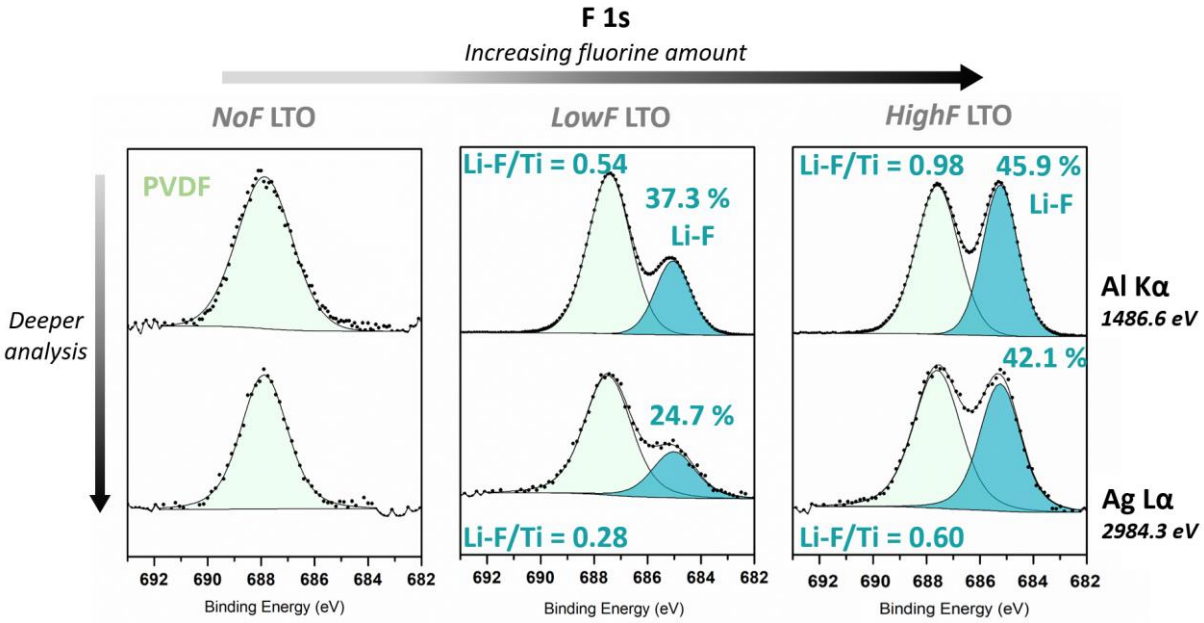


Figure 6 : F1s high resolution spectra recorded for NoF, LowF and HighF fresh electrodes recorded with two X-ray sources Al Kα and Ag Lα. Relative percentage of Li-F over the fluorine total amount are displayed.

XPS analysis are carried out on cycled electrode using the Al Kα X-Ray source (figure 8 and 9) in order to evaluate the efficiency of the fluorination coating (detailed quantification tables are provided in supporting information). The surface species are quantified and separated in two main contributions: the electrode species and the ones constituting the SEI layer. The quantification of the species belonging to the electrode is the addition of: carbon black, PVDF (identified in C 1s and F 1s spectra) and LTO contributions (with related components in Ti 2p (figure S4), O 1s (figure S5) and Li 1s spectra).

After Open Circuit Voltage (OCV)

After two hours of OCV, electrodes (fluorinated or not) exhibit surface reactivity toward the electrolyte by direct contact, without electrochemical process involved. The *NoF* surface is covered by carbonates specie (43.8 at%) and Li-$F_{Surface\ species}$ (11.5 at%). The electrode is still detected after the deposition of surface species. Note that the carbon contamination at% remains similar which allows the comparison of quantitative analysis between compounds. The fluorinated electrodes are less reactive with the electrolyte. Indeed, the fluorinated electrodes contributions (46.6 at% for *LowF*, 55.9 at% for *HighF*) are higher than the *NoF* one (44.1 at%), testifying less surface covering species. Lower content of carbonate is observed on *HighF* electrodes (37.1 at%) in comparison with *NoF* electrodes (43.8 at%) and lower content of Li-$F_{Surface\ species}$ are observed on both fluorinated electrodes, from 11.5 at% for *NoF* to 7.2 at% and

6.6 at% for *LowF* and *HighF* respectively. Thus the fluorination limits the reactivity of electrode with the electrolyte and thus degradation products deposition.

Complementary, electrodes are analyzed with the Ag X-Ray source (figure S8). The carbonate species are located on the extreme surface as their proportions, on both *NoF* (36.9 at%) and *HighF* (30.6 at%) samples, are decreasing with the deeper analysis. Contrariwise, the Li- $F_{Surface\ species}$ forms a relatively thick layer as its proportion does not change. This indicates that the Li-$F_{surface\ species}$ are located close to the electrode while carbonate species are more located at the extreme surface. For the *HighF* electrode, the Li-$F_{Surface\ species}$ proportion originated from the contact with the electrolyte is estimated knowing that the Fluorination/Ti ratio is equal to 0.98 and assuming it remains unchanged after the OCV. The analysis with the silver source reveals that the Li-$F_{Surface\ species}$ proportion increases with the depth of the analysis but remains lower than the proportions observed on the *NoF* electrode. In every cases, the raw electrode is more detected with the Ag X-Ray source. From the observation of the XPS analysis after OCV, we can conclude that the fluorination protects the electrode from the reactivity with the electrolyte.

First discharge

The first discharge leads to a deposition on the electrode surfaces as the formation process of the SEI is initiated by the decreasing electrochemical potential. The SEI thickness freshly formed cannot be measured directly by XPS, but we estimate thickness below 10 nm since the active material is still detected. Regarding the C1s spectra, the discharged *NoF* electrode exhibits a weak carbon black component located at 283.6 eV and accounting for 8.1 % of the total carbon signal. The -CH_2-CF_2-environments, observed at 286.3 eV and 290.7 eV with the same area allow the PVDF identification and account for the electrode quantification. The O 1s spectra (figure S2) exhibits a peak located at 529.8 eV attributed to the O^{2-} from the LTO material. Two additional components are detected at 531.8 eV and 533.5 eV corresponding to C=O and C-O bonds respectively originated from electrolyte degradation products. After the first discharge, F 1s *NoF* spectrum exhibits two components: one located at 685.2 eV and 688.0 eV corresponding to Li-F environments coming from salt degradation and from the -CF_2-CH_2- groups of the PVDF binder. As foreseen with the OCV observations, the fluorinated electrodes surfaces are less reactive since the SEI proportions detected on the surface are lower. The *LowF* and *HighF* electrodes exhibit 44.6 at% and 47.1 at% of electrode proportions against 42.3 at% for the bare LTO electrode (figure 8). The fluorination passivates the electrodes

surfaces from carbonate and salt degradation products since the fluorinated electrodes are less covered than the *NoF* electrode one after the first discharge completion. The carbonate quantification is decreasing from 47.6 at% for *NoF* to 44.7 at% for *HighF* and the Li-F_{SEI} is also decreasing from 9.7 at% for *NoF* to 7.2 at% for *HighF*.

Once again, Ag Lα X-ray source is used to give further insights about the species localization within the SEI thickness. The figure 7 presents the F 1s and C 1s XPS spectra for *NoF* and *HighF* for electrodes collected after the first discharge. As mentioned for OCV, silver XPS analysis reveal that the carbonated species are mainly located on the extreme surface as the electrode signal is stronger with the depth of the analysis, contraries to the Li-F_{SEI} species. Indeed, after the first discharge, the Li-F_{SEI} proportion in the SEI is nearly homogeneous for at least the 20 first nanometers. This observation is consistent with 3D depth profiles performed in the literature on cycled LTO electrodes by ToF-SIMS.[43] From all the observations made at the end of the first discharge, the Li-F formation on LTO surface, by the mean of the XeF_2 fluorination, appears to effectively protect the surface from strong side reactions and prevent the formation of a too thick SEI layer.

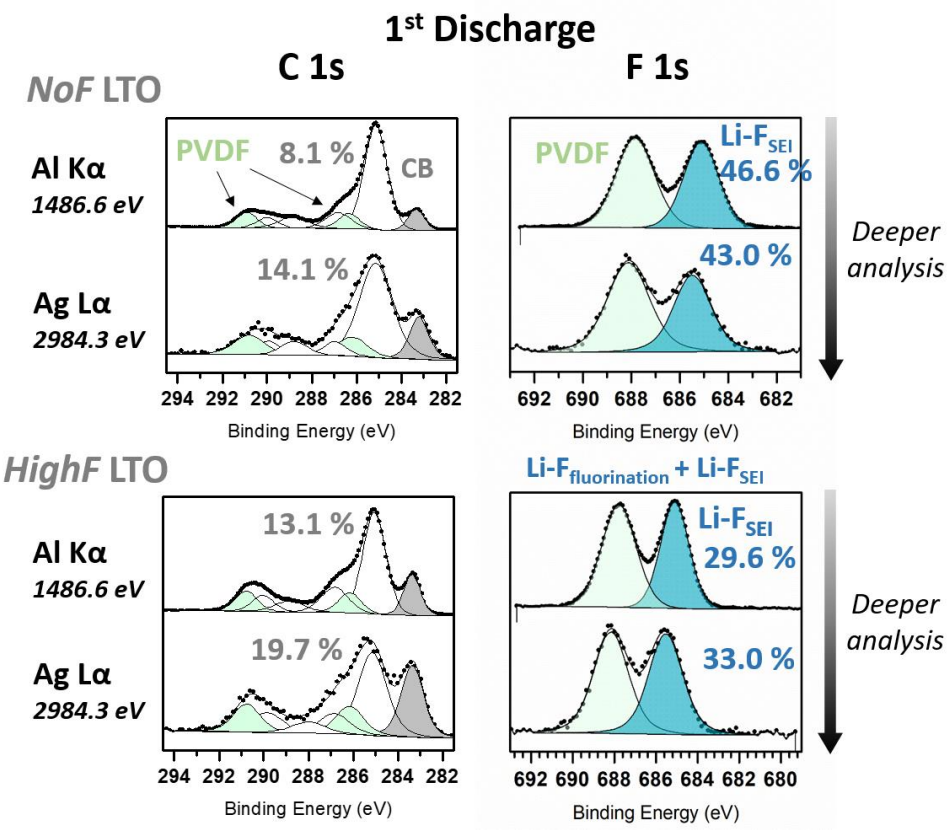


Figure 3 : XPS Al Kα and Ag Lα C 1s and F 1s spectra recorded after completion of the first discharge for NoF and HighF electrodes. Carbon black (CB) and Li-F environments originated from the SEI formation relative percentages are given.

First charge

After the first charge, the high potential reached (2.5 V *vs.* Li^+/Li) causes a partial dissolution of the SEI. The SEI of the *NoF* electrode undergoes a strong dissolution in charge, the SEI quantification drops by nearly 10 at% in comparison with the first discharge, to reach a thickness even lower than the layer formed after OCV. The $Li\text{-}F_{SEI}$ specie, dissolved in charge, is more impacted than the carbonate species. The fluorination limits this dissolution, indeed the *LowF* SEI is barely dissolved (SEI quantification decrease by 0.2 at%) and the *HighF* SEI quantification reach very similar quantification values than the OCV (surface species accounts for 44.1 at% after OCV and the SEI for 44.0 at% after the first charge).

The analysis of the first cycle (OCV + first discharge + first charge) shows the faded surface reactivity of fluorinated electrodes. The deposition of surface species, carbonate or salt degradation products, are reduced by the fluorination for the first cycle. The SEI formed on fluorinated electrodes appears thinner and more stabilized.

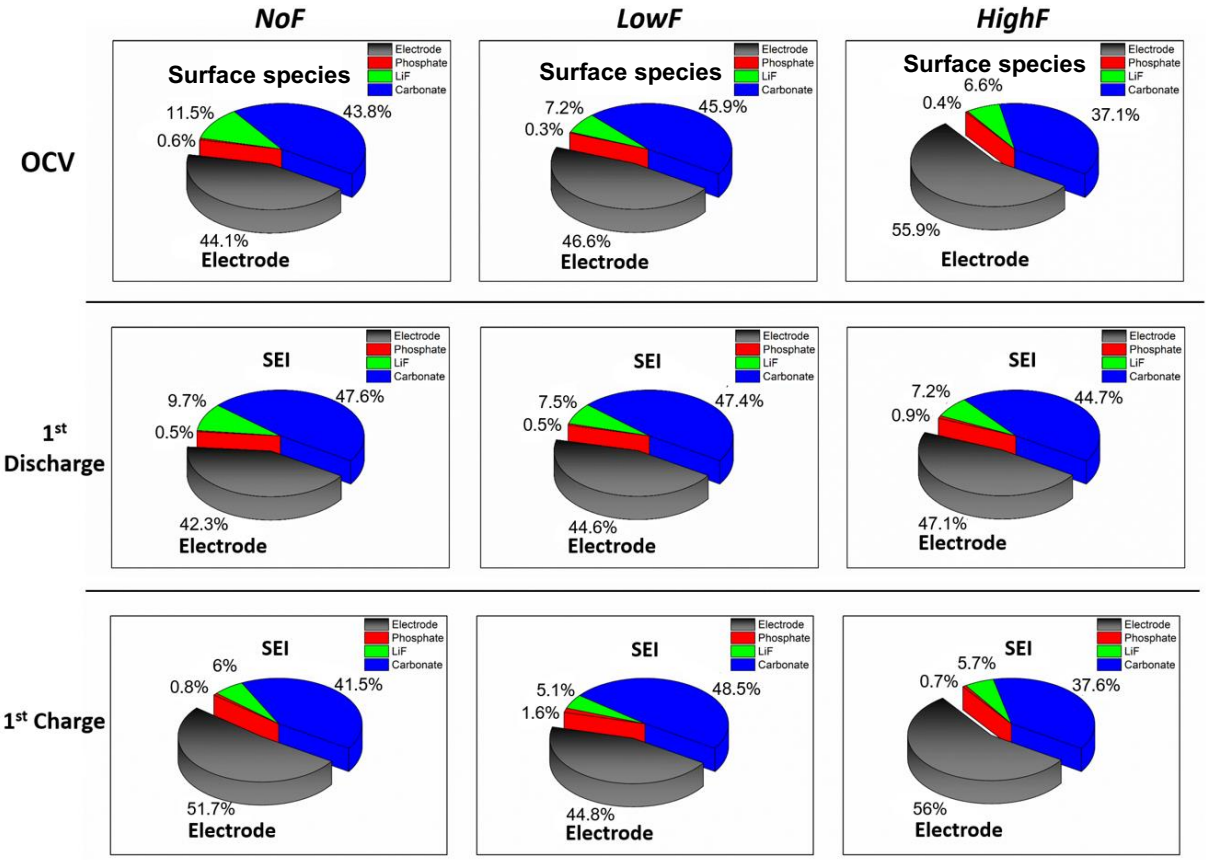


Figure 4: XPS quantification of Electrodes species (LTO material, carbon black and PVDF) and SEI species (carbonates, LiF and phosphate) after OCV, 1st Discharge and 1st Charge. Atomic percentage displayed, the more the electrode is detected, the thinner the SEI is.

Tenth cycle

The 10th discharge drives to the formation of the SEI for all the electrode surfaces. After ten cycles, the quantification values are quite homogenized between the *NoF* electrode and the fluorinated ones (figure 9 and table S3). Since the SEI formation processes occur mainly during the first cycles, after ten cycles the SEI are now well established and the surfaces converge on similar composition and thickness, but the specific capacities remain higher for *HighF* electrodes. The covering values after both the 10th discharge and charge for NoF electrodes show a thicker SEI than the ones observed for the first cycle. The fluorination lead stabilized the SEI formation after the few first cycles. Indeed, in the case of the *HighF* electrodes, the covering values after the tenth cycle are very similar to the first cycle. Moreover, after the 10th charge, the salt degradation products increase in the SEI quantification but Li-F_{SEI} specie is still less detected on fluorinated electrodes.

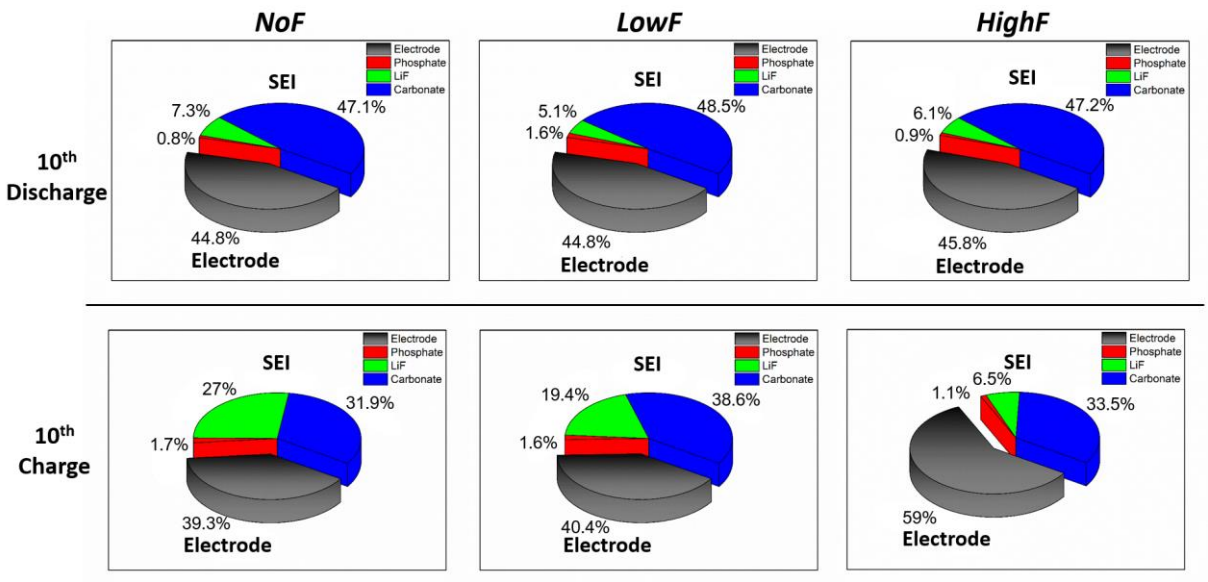


Figure 5 : XPS quantification of Electrodes species (LTO material, carbon black and PVDF) and SEI species (carbonates, LiF and phosphate) after 10th Discharge and 10th Charge. Atomic percentage displayed of the species belonging to the electrodes or the SEI.

Conclusion

From the observations and the discussions previously given, the influence of the surface fluorination of $Li_4Ti_5O_{12}$ material by the mean of XeF_2 appears clearly to be beneficial regarding several aspects. Here are gathered the main conclusions stated in the scope of this study:

A threshold amount of fluorine need to be reach in order to observe modifications of the LTO electrochemical behavior, since the *LowF* LTO compound provides little significant improvements in term of specific capacities. The fluorine-rich compound, *HighF* LTO, exhibits improved specific capacities of 180 $mAh.g^{-1}$, around 12% more than bare LTO electrodes for 100 hundred cycles with a relatively good stability. The extra specific capacity can be related to fluorinated surface species. The *HighF* LTO exhibits improved rate capability from 0.5 to 15 C-rate and the specific capacities recovered after the C-rate remain higher than the *NoF* LTO. The *LowF* LTO undergoes stronger capacity fading at high C-rate related to higher polarization.

Fluorinated electrodes clearly influence solvation shells within the electrolyte in the neighborhood of the electrode. The reversible solvation/desolvation process of Li in electrolyte solvent is promoted by modifying the intermolecular energy of solvation shells. ATR-FTIR results demonstrated that the CO_2 gas generation is drastically reduced by the fluorination from

the OCV to the tenth cycle, during both charge and discharge. This results are confirmed by relative dissolved CO_2 quantities detected with GC-MS measurements.

From the pristine electrode comparison, Li-F is the main specie identified from the surface fluorination process of LTO. A solid solution $Li_{4-x}Ti_5O_{12-x}F_x$ is also observed from the Ti 2p spectra. The fluorine is quantified on surface up to 4.4 at% and 8.0 at% for *LowF* and *HighF* electrodes respectively. The *HighF* fluorination condition leads to deeper fluorine diffusion in the $Li_4Ti_5O_{12}$ material. The analysis of the first cycle shows that a thick layer of LiF originated from the salt degradation, and it shows that fluorination prevents its formation on electrode surface by halving the LiF proportion after the 1st discharge. The carbonate species appear to be localized on the extreme surface. A strong covering by carbonate species is observed straight away the OCV and a still stronger covering is observed after the first discharge. The *HighF* fluorination reduces the carbonate covering after OCV and the 1st discharge. The fluorination, in both *LowF* and *HighF* conditions, conducts to fade the surface reactivity of the electrode toward the electrolyte. The SEI quantification decreases on fluorinated electrodes, and the SEI stability against dissolution is improved. The quantification values seem to homogenize after ten cycles.

Outlooks of this study could be the investigation of the fluorination influence of the previously discussed aspects at high temperature. Switch to molecular fluorination using F_2 should be consider for up-scale synthesis.

Acknowledgements: The authors thank the French National Research Agency for the financial support (STORE-EX Labex Project ANR-10-LABX-76-01).

References

1. K. M. Colbow, J. R. Dahn, and R. R. Haering, *J. Power Sources*, **26**, 397–402 (1989).
2. T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431–1435 (1995).
3. K. Zaghib et al., *J. Power Sources*, **196**, 3949–3954 (2011).
4. M. Winter et al., *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.*, **132**, 473–486 (2001).
5. J. Christensen, V. Srinivasan, and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A560–A565 (2006).
6. M.-S. Song et al., *J. Mater. Chem. A*, **2**, 631–636 (2013).
7. F. Shi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3181–3184 (2015).
8. G.-N. Zhu et al., *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 640–647 (2013).
9. L. Zhao, Y.-S. Hu, H. Li, Z. Wang, and L. Chen, *Adv. Mater.*, **23**, 1385–1388 (2011).
10. Y.-B. He et al., *Sci. Rep.*, **2**, 913 (2012).
11. S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **162**, 1379–1394 (2006).
12. P. K. Alaboina et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 12127–12133 (2016).

13. J. P. Olivier and M. Winter, *J. Power Sources*, **97–98**, 151–155 (2001).
14. R. Bernhard, M. Metzger, and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1984–A1989 (2015).
15. S. Kim et al., *RSC Adv.*, **8**, 32558–32564 (2018).
16. X. Huang, R. Ren, N. K. Singh, M. Hardi, and J. Chen, *ChemistrySelect*, **3**, 10792–10798 (2018).
17. C. P. Han et al., *Electrochimica Acta*, **157**, 266–273 (2015).
18. W. Li et al., *Electrochimica Acta*, **139**, 104–110 (2014).
19. M. R. Jo, G.-H. Lee, and Y.-M. Kang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 27934–27939 (2015).
20. Y. Wang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 26008–26012 (2016).
21. B. Fleutot et al., *Appl. Surf. Sci.*, **400**, 139–147 (2017).
22. T. Nakajima, M. Koh, R. N. Singh, and M. Shimada, *Electrochimica Acta*, **44**, 2879–2888 (1999).
23. T. Nakajima, A. Ueno, T. Achiha, Y. Ohzawa, and M. Endo, *J. Fluor. Chem.*, **130**, 810–815 (2009).
24. Y. Zhang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 17145–17154 (2017).
25. Y. Charles-Blin et al., *ACS Appl. Energy Mater.* (2019) https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01191.
26. J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner, and S. A. Rice, *Chem. Rev.*, **65**, 199–236 (1965).
27. D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, **5**, 4709–4714 (1972).
28. G. Gachot et al., *Anal. Methods*, **6**, 6120–6124 (2014).
29. Z. Wang et al., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1510–1514 (1996).
30. Z. Wang, X. Huang, and L. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A199–A208 (2003).
31. Y. Ikezawa and H. Nishi, *Electrochimica Acta*, **53**, 3663–3669 (2008).
32. J.-T. Li, S.-R. Chen, X.-Y. Fan, L. Huang, and S.-G. Sun, *Langmuir*, **23**, 13174–13180 (2007).
33. L. Doucey, M. Revault, A. Lautié, A. Chaussé, and R. Messina, *Electrochimica Acta*, **44**, 2371–2377 (1999).
34. R. Aroca, M. Nazri, G. A. Nazri, A. J. Camargo, and M. Trsic, *J. Solut. Chem.*, **29**, 1047–1060 (2000).
35. J.-T. Li et al., *J. Electroanal. Chem.*, **649**, 171–176 (2010).
36. J.-T. Li, Z.-Y. Zhou, I. Broadwell, and S.-G. Sun, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 485–494 (2012).
37. C. Marino et al., *J. Phys. Chem. C*, **121**, 26598–26606 (2017).
38. O. Borodin et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 164–175 (2015).
39. L. Madec et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 27062–27076 (2015).
40. J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez, *J. Power Sources*, **318**, 291–301 (2016).
41. J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. E. Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A1314–A1320 (2017).
42. A. G. Shard et al., *Surf. Interface Anal.*, **51**, 763–773 (2019).
43. J.-B. Gieu et al., *J. Mater. Chem. A*, **5**, 15315–15325 (2017).

Surface Atomic Layer Fluorination of $Li_4Ti_5O_{12}$: investigation of the surface electrode reactivity and the outgassing behavior in LiBs.

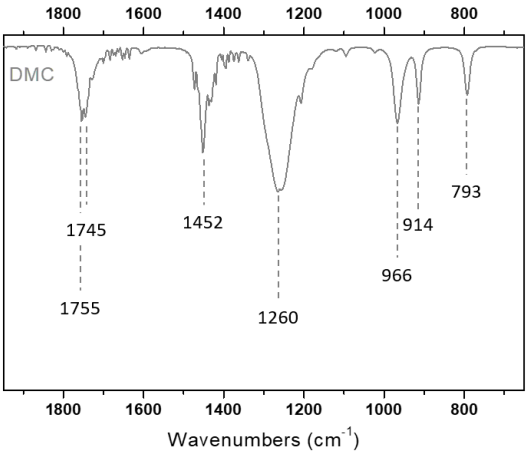
Youn Charles-Blin,[♠♡¥] Delphine Flahaut,[♡¥*] Katia Guérin,[‡] Marc Dubois,[‡] Laure Monconduit,[♠¥] Nicolas Louvain,[♠¥] Hervé Martinez[♡¥]

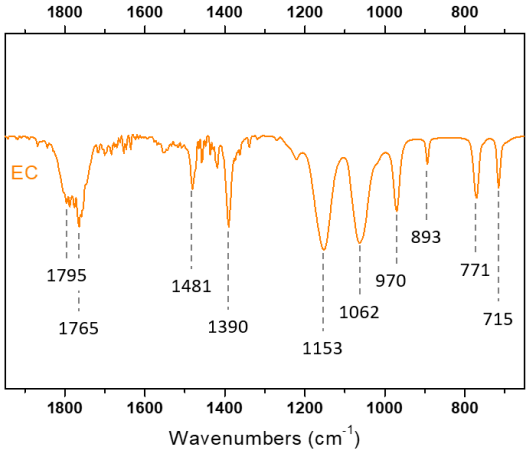
[♠]Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier (France).

[♡]Univ, Pau & Pays Adour / E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux – UMR 5254, 64000 Pau, France

[‡]Université Clermont Auvergne, CNRS, Sigma Clermont, ICCF, 63000 Clermont-Ferrand, France.

[¥]Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens, France.





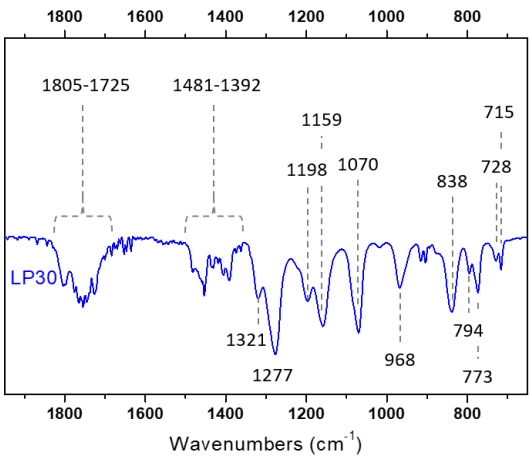


Figure S6 : ATR-FTIR Reference spectra of the pure DMC, EC and of the electrolyte LP30 DMC:EC 1:1 vol. 1M $LiPF_6$.

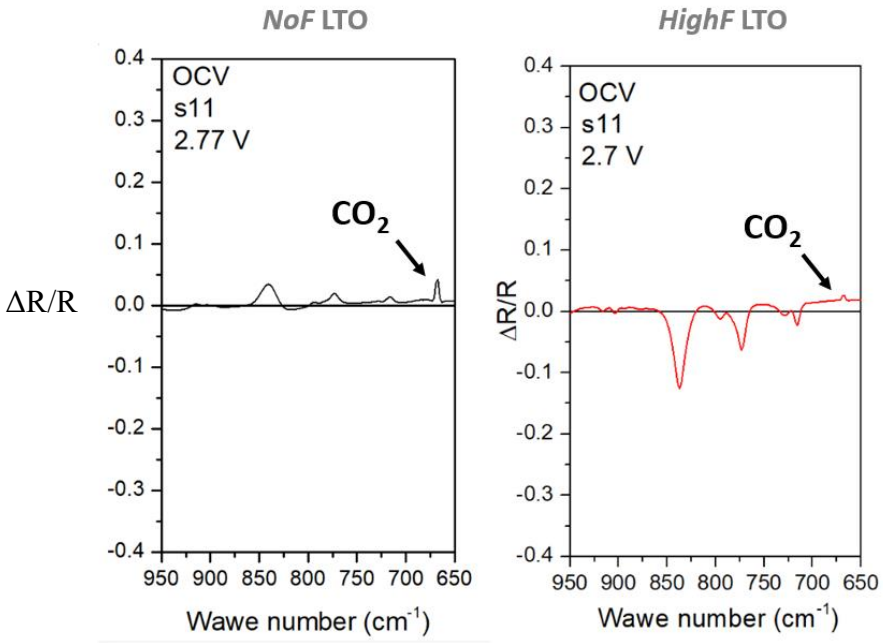


Figure S7 : ATR-FTIR spectra recorded between 950 and 650 cm^{-1} for electrolyte LP30 without additives in the near area of *NoF* and *HighF* electrodes during the OCV. The spectra are displayed in relative intensities: positives bands for formed species and negatives bands for consumed species.

As mentioned in the main part of the article, the CO_2 is generated straight away the beginning of the OCV, testifying a surface reaction with the electrode without electrochemical process involved. The CO_2 generation is lower in the electrolyte put in presence of the *HighF* electrode than the *NoF* one. The fluorination has a benefic impact on the catalytic activity of the Ti^{4+} of the LTO, responsible of the gas generation.

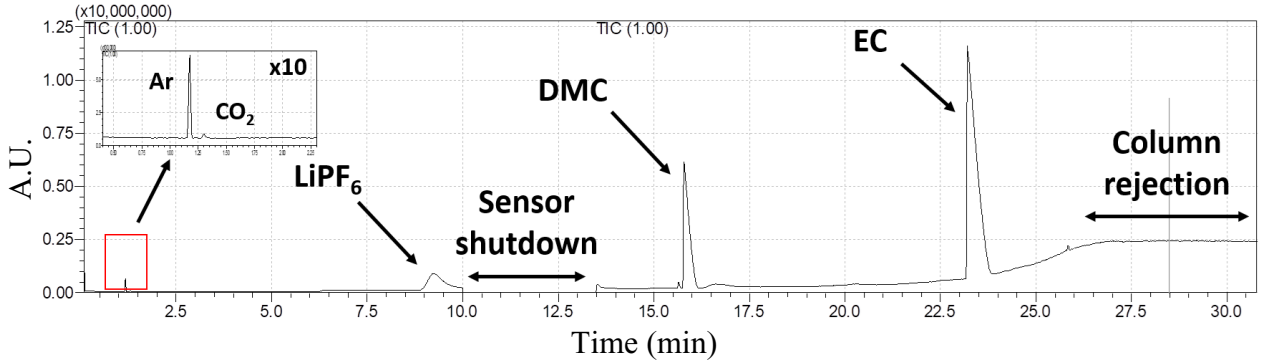


Figure S8 : GC-MS chromatogram of the electrolyte collected after the completion of the first discharge with a NoF electrode.

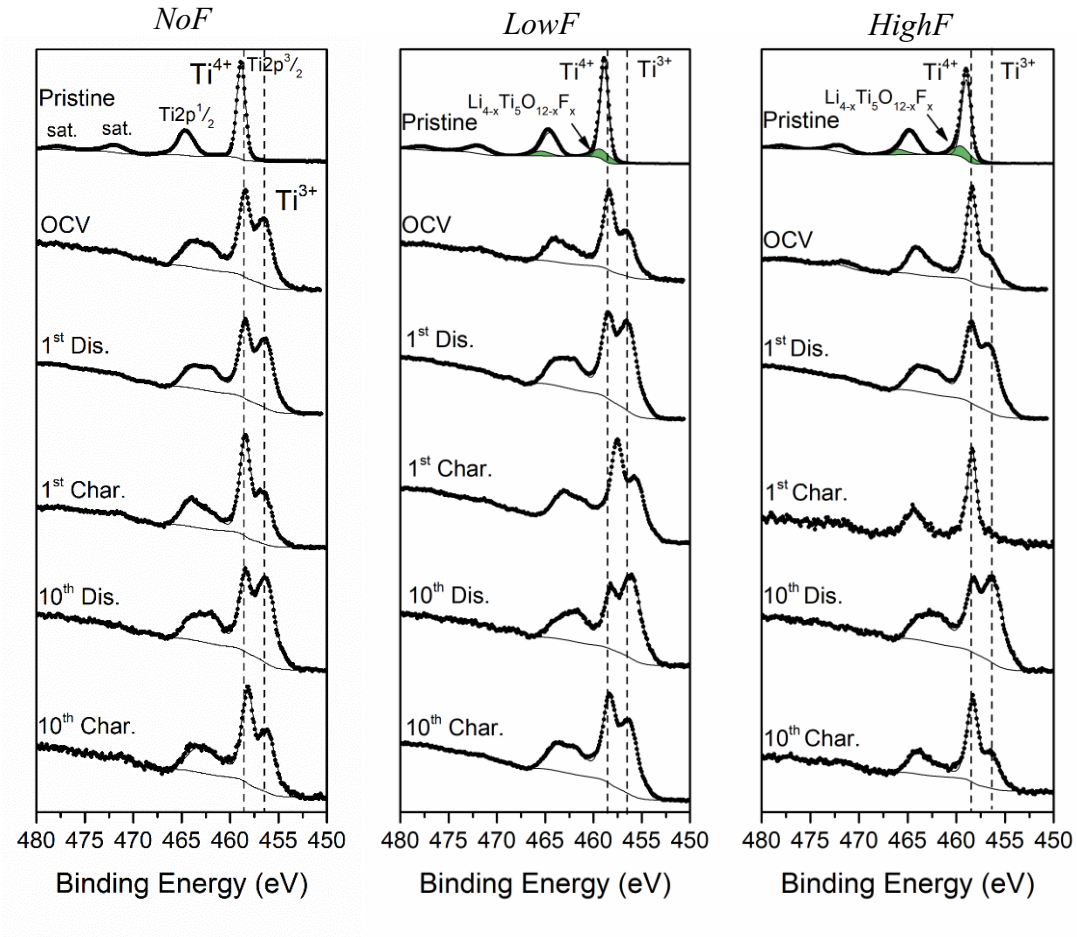


Figure S9 : XPS High Resolution spectra Ti 2p of *NoF*, *LowF* and *HighF* electrodes stopped at different SOC.

The Ti 2p spectrum of the pristine *NoF* electrode exhibits a $2p^3/_2$ main peak at 458.6 eV which is typical of a Ti^{4+} in oxygenated octahedral environments. An additional Ti $2p^1/_2$ peak is observed at 464.3 eV and represent the half of the $2p^3/_2$ peak. Two satellites peaks "shake-up" type are observed at 471.6 eV and 477.3 eV corresponding to $2p^3/_2$ and $2p^1/_2$ satellites respectively. After fluorination, an additional environment (in green figure S1) is detected at

460.1 eV attributed to the solid solution $Li_{4-x}Ti_5O_{12-x}F_x$ in which some oxygen are replace by more electronegative fluorine. The solid solution gains in importance, from 0.5 at% to 1.0 at%, with the increasing fluorine content. To obtain an accurate description of the fluorinated Ti 2p spectra, deconvolutions are based on the *NoF* one, using the same binding energies and the same FWMH for the components.

After cycling, all the spectra exhibit an additional low binding energy environment corresponding the titanium reduction. The electrodes already exhibit surface reduction after completing the OCV, due to soft short circuit induced by the use of Li metal and too thin whatman separators. Both fluorinated electrodes are less impacted by this early reduction. As excepted the proportions of Ti^{4+}/Ti^{3+} follow the reduction/oxidation process of the LTO. Ti^{3+} is formed in reduction and Ti^{4+} is recovered in oxidation. Surface fluorination of LTO conducts to a better reversibility.

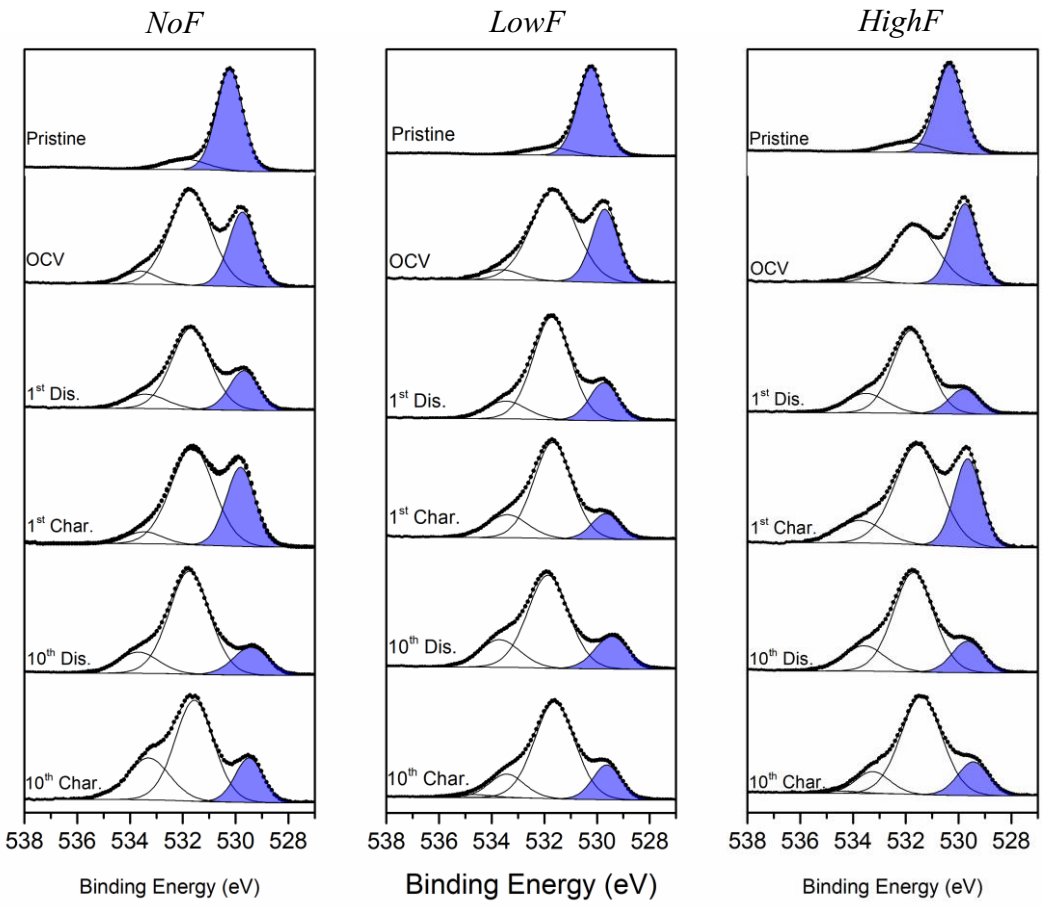


Figure S10 : XPS High Resolution spectra O 1s of *NoF*, *LowF* and *HighF* electrodes stopped at different SOC.

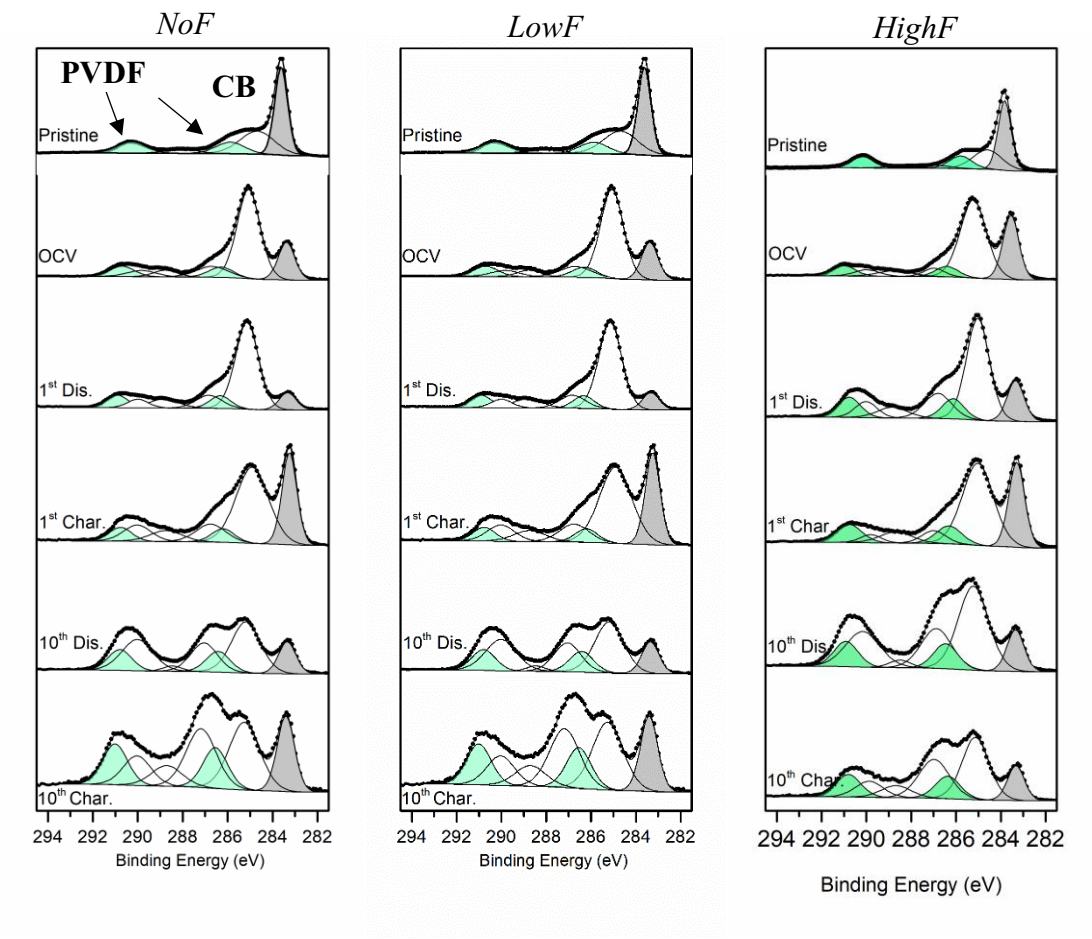


Figure S11: XPS High Resolution spectra C 1s of *NoF*, *LowF* and *HighF* electrodes stopped at different SOC.

The carbon black is identified by a narrow and intense peak at low binding energy (283.6 eV). Notice that the carbon black can be slightly shifted toward lower binding energies when a discharge is completed because of the increased presence of lithium. The PVDF binder is identified by two components of the same area located at 286.6 eV and 291.0 eV corresponding to CH_2-CF_2 and CF_2-CH_2 environments respectively.

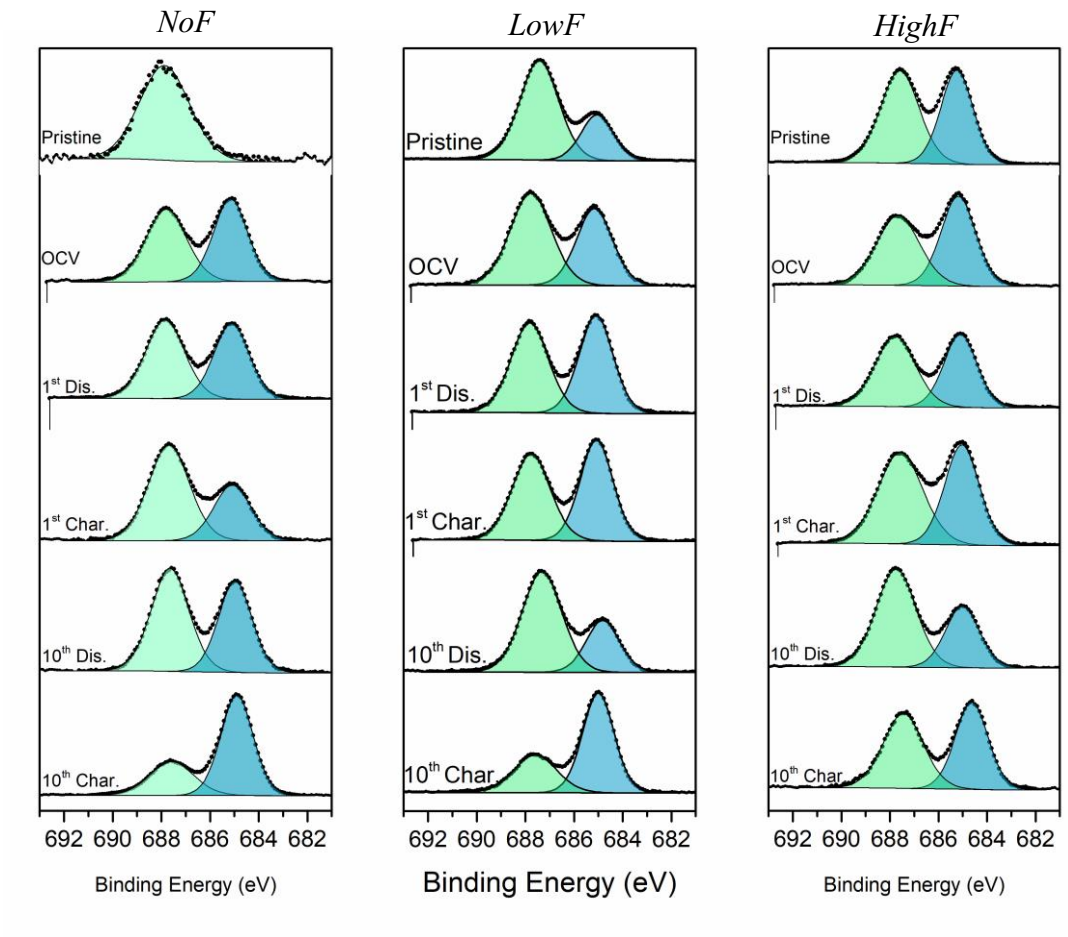


Figure S12: XPS High Resolution spectra F 1s of *NoF*, *LowF* and *HighF* electrodes stopped at different SOC.

The F1s spectra has been deconvoluted with two components, a first one corresponding to CF_2- CH_2 environments from the PVDF binder and a second one corresponding to "Li-F" environments, coming from either the fluorination process or salt degradation products within the SEI. Fluorophosphates are not displayed deliberately, as the quantifications of these species are for most of the samples below 0.5%, the addition of a very weak component in the F1s spectra could be inaccurate.

Table S2 : XPS quantification of Pristines electrodes and electrodes collected after OCV.

	Pristine Electrodes									OCV completed									
	LTO_*NoF*			LTO_*LowF*			LTO_*HighF*			LTO_*NoF*			LTO_*LowF*			LTO_*HighF*			
Orbital	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	Assignment
C 1s	283.6	0.7	16.8	283.8	0.7	18.9	283.8	0.7	17.1	283.4	0.9	6.6	283.5	0.9	9.9	283.6	0.8	11.5	Carbon black
	284.7	1.8	11.7	284.6	1.5	13.5	284.6	1.5	10.6	285.1	1.2	21.6	285.1	1.4	27.3	285.2	1.4	22.5	C-C, C-H
	285.9	1.5	4.8	285.8	1.2	6.2	285.8	1.2	5.4	286.3	1.3	2.7	286.4	1.4	3.1	286.4	1.3	3.1	CH_2-CF_2 (PVDF)
				286.8	1.6	1.9	286.9	1.6	1.7	286.7	1.3	3.6	286.9	1.3	2.7	287.0	1.2	1.9	C-O
	288.1	1.6	2.1	288.3	1.7	1.5	288.6	1.6	1.1	288.8	1.3	1.7	288.8	1.5	2.6	288.9	1.8	2.5	C=O
										289.8	1.5	6.9	289.9	1.3	1.6	289.9	0.9	0.9	CO_2
	290.3	1.5	4.8	290.2	1.2	6.2	290.2	1.2	5.4	290.7	1.3	2.7	290.8	1.4	3.1	290.9	1.3	3.1	CF_2-CH_2 (PVDF)
			40.2			**48.2**			**41.3**			**45.8**			**50.3**			**45.5**	
Ti 2p										456.5	1.6	1.2	456.6	2.0	1.0	456.9	2.2	1.1	Ti^{3+}2p3/2
										462.0	1.9	0.5	462.1	2.5	0.5	462.5	2.5	0.5	Ti^{3+} 2p1/2
	458.6	1.1	7.0	458.6	1.1	4.9	458.6	1.1	4.8	458.6	2.5	1.3	458.6	1.5	1.2	458.6	1.3	2.0	Ti^{4+} $2p_{3/2}$
	464.3	2.1	3.5	464.4	2.1	2.4	464.4	2.1	2.3	464.1	2.5	0.6	464.2	2.5	0.6	464.3	2.2	1.0	$2p_{1/2}$
	471.6	2.7	1.3	471.6	2.7	0.8	471.5	2.7	0.3				471.4	4.0	0.2	471.1	2.5	0.7	sat
	477.3	2.8	0.6	477.3	2.8	0.3	477.6	2.8	0.7				476.7	3.3	0.1	477.5	2.5	0.4	sat
				460.1	1.7	0.3	460.1	2.2	0.7										$Li_{4-x}Ti_5O_{12-x}F_{2x}$
				465.9	2.0	0.2	465.9	2.2	0.3										$Li_{4-x}Ti_5O_{12-x}F_{2x}$
			12.4			**8.9**			**9.1**			**3.6**			**3.6**			**5.7**	
O 1s	530.0	1.2	20.9	529.9	1.2	14.6	530.0	1.2	15.2	529.8	1.2	6.5	529.9	1.2	5.0	530.0	1.2	7.2	O^{2-} (LTO)
	531.7	1.8	3.3	531.5	1.8	2.0	531.5	2.0	2.8	531.8	1.8	12.4	531.9	2.0	10.4	531.9	2.0	8.8	O=C
										533.7	1.5	1.4	533.8	1.6	0.9	533.9	1.3	0.5	
			24.2			**16.6**			**18.0**			**20.3**			**16.3**			**16.5**	
Li 1s	54.4	1.2	14.1	54.6	1.1	7.5	54.5	1.1	8.4	54.8	1.0	8.7	54.9	1.3	7.8	54.9	1.3	6.8	Li^+ (LTO)
				55.6	1.3	3.5	55.5	1.5	5.7	55.8	1.3	11.3	55.9	1.5	10.4	55.9	1.5	10.8	Li-F
			14.1			**14.0**			**14.1**			**20.0**			**18.2**			**17.6**	
F 1s				684.8	1.6	4.4	684.9	1.6	8.0	685.3	1.6	4.8	685.4	1.7	5.0	685.4	1.7	7.3	Li-F
	687.3	1.9	9.4	687.1	1.9	11.3	687.9	1.9	9.4	687.9	2.0	5.1	688.0	2.0	6.8	687.9	2.1	7.1	CF_2-CH_2
			9.4			**15.7**			**17.4**			**9.9**			**11.8**			**14.4**	
P2p	**Not detected**			**Not detected**			**Not detected**			133.4	1.7	0.3							Phosphates
										134.4	1.8	0.2	135.0	1.6	0.2	135.0	1.8	0.4	Fluorophosphates
										136.7	1.6	0.1	136.7	1.1	0.1	136.7	1.5	0.1	$LiPF_6$
												0.6			**0.3**			**0.5**	

Table S3 : XPS quantification of the electrodes after completion of the first discharge and first charge.

	First Discharge									First Charge									
	LTO_*NoF*				LTO_*LowF*				LTO_*HighF*				LTO_*NoF*				LTO_*LowF*				LTO_*HighF*				
Orbital	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	Assignment
C 1s	283.3	0.9	3.4	283.3	0.9	4.6	283.4	0.9	5.1	283.5	0.8	9.4	283.3	0.9	4.5	283.3	0.8	10.2	Carbon black
	285.1	1.2	23.5	285.1	1.2	19.1	285.1	1.2	17.2	285.1	1.7	16.9	285.1	1.3	19.1	285.0	1.6	19.0	C-C, C-H
	286.3	1.1	3.1	286.1	1.0	2.5	286.2	1.2	3.3	286.4	1.2	2.9	286.2	1.2	2.9	286.3	1.3	3.4	CH_2-CF_2 (PVDF)
	286.8	1.4	3.9	286.7	1.3	4.3	286.8	1.6	5.1	287.0	1.7	3.6	286.8	1.3	4.7	287.0	1.3	2.3	C-O
	288.8	1.6	3.1	288.9	1.7	2.9	288.8	1.4	2.4	288.9	1.7	2.4	288.7	1.5	3.2	288.7	1.7	2.7	C=O
	290.0	1.1	2.1	290.1	1.1	3.1	290.0	1.2	2.6	290.2	1.6	3.1	290.0	1.3	2.5	289.8	1.1	1.3	CO_2
	290.9	1.1	3.1	290.9	1.0	2.5	290.8	1.2	3.3	290.8	1.2	2.9	290.8	1.4	3.1	290.8	1.3	3.4	CF_2-CH_2 (PVDF)
			42.2			**39.0**			**39.0**			**39.6**			**40.0**			**42.3**	
Ti 2p	456.4	2.0	1.0	456.5	2.2	1.0	456.3	2.0	0.7	456.7	2.0	1.2	456.4	2.0	0.6	456.7	2.5	1.6	Ti^{3+}2p3/2
	462.0	2.5	0.4	462.0	2.5	0.4	461.8	2.5	0.3	462.3	2.5	0.5	461.9	2.5	0.3	462.2	2.8	0.7	Ti^{3+} 2p1/2
	458.6	1.6	0.8	458.6	1.8	0.7	458.6	2.0	0.8	458.6	1.4	1.6	458.6	1.8	0.5	458.6	1.6	1.0	Ti^{4+} $2p_{3/2}$
	464.1	2.3	0.3	464.1	2.4	0.3	464.0	2.5	0.3	464.2	2.3	0.7	464.1	2.1	0.2	464.0	2.2	0.5	$2p_{1/2}$
			2.5			**2.4**			**2.1**			**4.0**			**1.6**			**3.8**	
O 1s	529.8	1.3	4.7	529.8	1.3	4.3	529.8	1.3	3.5	530.0	1.2	7.0	529.8	1.3	2.8	529.8	1.2	5.4	O^{2-} (LTO)
	531.8	1.7	13.0	531.8	1.7	15.1	531.8	1.7	14.1	531.8	2.1	15.5	531.8	1.7	13.9	531.6	2.0	9.9	O=C
	533.5	1.8	2.4	533.5	1.8	2.8	533.5	1.8	3.6	533.9	1.6	0.9	533.5	1.8	3.5	533.8	2.1	2.5	
			20.1			**22.2**			**21.2**			**23.4**			**20.2**			**17.8**	
Li 1s	54.9	1.3	12.5	54.7	1.2	9.2	55.1	1.3	15.7	54.9	1.2	16.5	54.6	1.3	4.0	55.0	1.5	15.1	Li^{+} (LTO)
	55.9	1.3	11.6	55.7	1.4	15.8	55.5	1.5	9.2	55.9	1.2	7.1	55.6	1.6	22.2	56.1	1.2	6.7	Li-F
			24.1			**25.0**			**21.4**			**23.6**			**26.2**			**21.8**	
F 1s	685.2	1.7	5.1	685.2	1.6	5.3	685.1	1.6	5.6	685.3	1.8	3.0	685.2	1.6	5.7	685.2	1.7	6.3	Li-F
	688.0	1.9	5.9	687.9	1.8	5.4	687.8	1.9	6.5	687.9	2.0	5.6	687.9	1.8	5.6	687.7	2.1	7.5	CF_2-CH_2
			11.0			**10.7**			**12.1**			**8.6**			**11.3**			**13.8**	
P2p	133.6	1.6	0.3	133.8	1.5	0.3	133.9	1.6	0.6	133.1	1.7	0.9	133.8	1.3	0.6	133.7	1.7	0.4	Phosphates
	134.5	1.8	0.1	134.6	1.3	0.2	134.6	1.0	0.2				134.5	1.7	0.3	134.5	1.8	0.2	Fluorophosphates
	136.8	0.9	0.1	136.9	1.4	0.1	136.9	1.3	0.1							136.8	1.6	0.1	$LiPF_6$
			0.5			**0.6**			**0.9**			**0.9**			**0.9**			**0.7**	

Table S4 : XPS quantification of the electrodes after completion of the tenth discharge and tenth charge.

	Tenth Discharge									Tenth Charge									
	LTO_*NoF*			LTO_*LowF*			LTO_*HighF*			LTO_*NoF*			LTO_*LowF*			LTO_*HighF*			
Orbital	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	BE (eV)	FWHM	at.%	Assignment
C 1s	283.3	1.0	3.6	283.1	0.9	3.6	283.4	0.9	3.5	283.4	0.9	3.7	283.3	0.9	3.1	283.3	0.9	3.5	Carbon black
	285.4	1.7	12.2	285.1	1.7	12.1	285.2	1.6	12.5	285.2	1.6	5.9	285.1	1.4	8.9	285.2	1.7	11.2	C-C, C-H
	286.6	1.2	2.7	286.4	1.2	3.5	286.5	1.3	3.0	286.6	1.3	2.9	286.4	1.2	3.0	286.4	1.1	2.7	CH_2-CF_2 (PVDF)
	287.2	1.3	4.1	287.0	1.3	3.9	286.9	1.6	6.0	287.2	1.6	5.1	287.0	1.6	6.3	286.8	1.3	4.3	C-O
	288.9	1.7	2.4	288.5	1.7	1.5	288.5	1.1	0.8	288.7	1.6	1.8	288.7	1.6	1.9	288.4	1.7	2.6	C=O
	290.2	1.3	4.9	290.1	1.5	4.6	290.2	1.8	6.0	290.0	1.5	2.4	289.9	1.5	2.4	289.9	1.1	4.1	CO_2
	291.0	1.2	2.7	290.6	1.2	3.5	290.9	1.3	3.0	291.0	1.3	2.9	290.8	1.4	3.0	290.8	1.1	2.7	CF_2-CH_2 (PVDF)
			32.6			**39.0**			**34.8**			**24.7**			**28.6**			**31.1**	
Ti 2p	456.2	2.1	1.2	456.5	2.2	1.0	456.4	2.3	0.9	456.5	2.0	0.6	456.4	2.1	0.5	456.3	2.0	0.7	Ti^{3+}2p3/2
	461.6	2.1	0.5	462.0	2.5	0.4	461.8	2.0	0.4	461.0	2.5	0.3	461.9	2.5	0.2	461.7	2.3	0.3	Ti^{3+} 2p1/2
	458.6	2.3	0.6	458.6	1.8	0.7	458.6	2.2	0.8	458.6	1.6	0.8	458.5	1.7	0.5	458.6	1.7	1.1	Ti^{4+} $2p_{3/2}$
	463.9	2.5	0.3	464.1	2.4	0.3	464.0	2.5	0.4	464.0	2.1	0.3	464.0	2.1	0.2	463.9	2.1	0.4	$2p_{1/2}$
			2.6			**2.4**			**2.5**			**2.0**			**1.4**			**2.5**	
O 1s	529.7	1.4	5.1	529.8	1.3	4.3	529.9	1.4	4.3	529.8	1.2	3.7	529.8	1.4	3.1	529.8	1.4	5.1	O^{2-} (LTO)
	532.1	1.9	18.5	531.8	1.7	15.1	532.0	1.8	17.3	531.9	1.7	11.6	531.8	1.7	14.0	531.7	1.8	18.7	O=C
	533.9	1.8	5.3	533.5	1.8	2.8	533.8	1.8	4.5	533.6	1.9	5.3	533.5	1.8	5.2	533.5	1.7	4.1	
			28.9			**22.2**			**26.1**			**20.6**			**22.3**			**17.8**	
Li 1s	54.8	1.3	10.1	54.7	1.2	9.2	54.9	1.2	14.9	54.9	1.3	7.1	54.9	1.3	8.2	55.0	1.3	17.7	Li^{+} (LTO)
	55.8	1.3	13.1	55.7	1.4	15.8	55.9	1.4	9.3	55.9	1.4	22.8	55.9	1.4	22.4	56.0	1.2	9.0	Li-F
			23.2			**25.0**			**24.2**			**29.9**			**30.6**			**26.7**	
F 1s	685.1	1.6	3.3	685.2	1.6	5.3	685.3	1.6	4.0	685.2	1.6	14.6	685.2	1.5	10.3	684.9	1.6	5.2	Li-F
	687.6	1.9	7.7	687.9	1.8	5.4	688.0	1.9	7.5	687.9	2.1	6.7	687.8	2.1	5.3	687.7	2.0	5.5	CF_2-CH_2
			11.0			**10.7**			**11.5**			**21.3**			**15.6**			**10.7**	
P2p	133.6	1.7	1.1	133.8	1.5	0.3	134.0	1.7	0.8	133.7	1.7	1.5	134.1	1.7	1.5	134.0	1.7	1.0	Phosphates
				134.6	1.3	0.2							136.9	1.7	0.2				Fluorophosphates
	136.7	1.3	0.4	136.9	1.4	0.1	136.9	1.5	0.1	136.3		0.2				136.9	1.0	0.1	$LiPF_6$
			1.5			**0.6**			**0.9**			**1.7**			**1.7**			**1.1**	

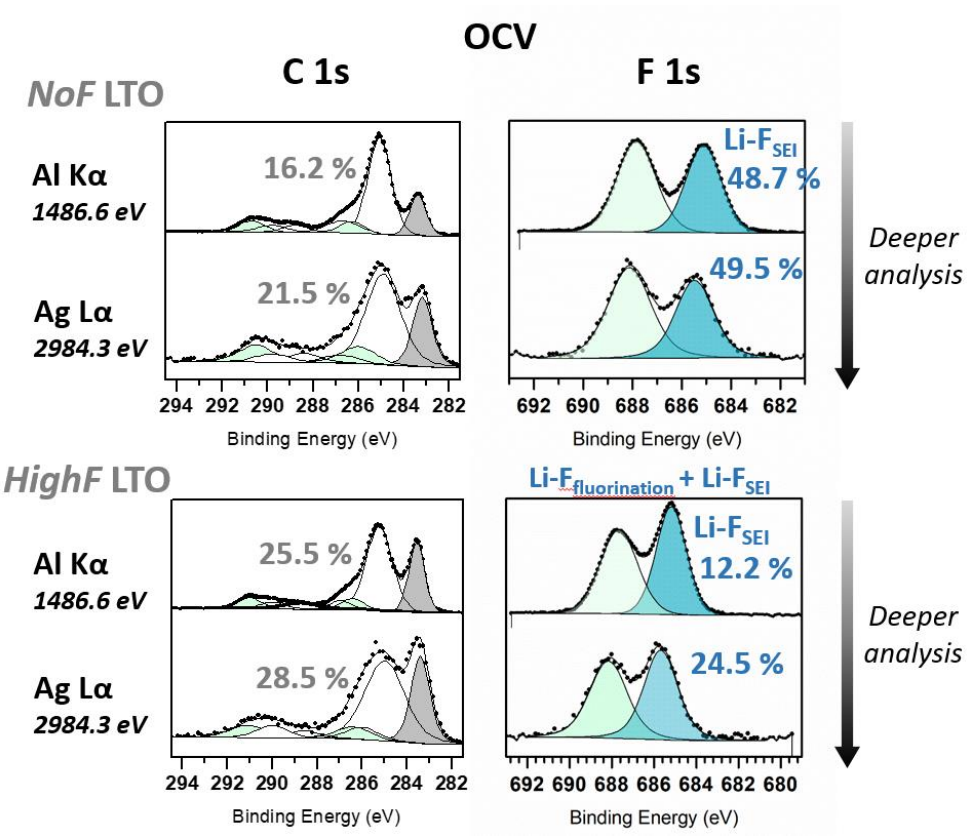


Figure 13 : XPS Al Kα and Ag Lα C 1s and F 1s spectra recorded after completion of the OCV for NoF and HighF electrodes. Carbon black (CB) and Li-F environments originated from the SEI formation relative percentages are given.

After the OCV, a bench of new environments are detected on surface corresponding to carbonates species originated from the electrolyte degradation. This components are detected at 286.7 eV correspond to simple bonded C - O environments, at 288.8 eV to C=O and at 289.8 eV to CO_2 environments in good agreement with O1s spectra (figure S5). The reaction between the surface and the salt by-product is drastically faded by the passivating fluorination. Indeed the estimated "Li-F"$_{SEI}$ proportion after OCV drops from 48.7 % to 12.2 %

V.2 Conclusion

La fluoration du LTO par le XeF_2 conduit à la formation majoritaire d'environnements Li-F, identifié par la RMN ^{19}F et par XPS. Des analyses de « cross-polarization » et de « spin counting » réalisées en RMN ^{7}Li et ^{19}F permettent de compter jusqu'à 3 fluors par atome de lithium. Le procédé de fluoration a permis de faire réagir de faibles quantités de fluor en surface, quantifiés à 0,6 % massique pour *LowF* et 0,9 % massique pour *HighF*. L'environnement Li-F est majoritaire, il représente 75 % du fluor de la surface dans le cas du matériau *HighF*. Les mesures XPS permettent en plus l'identification d'une solution solide $Li_{4-x}Ti_5O_{12-x}F_x$ qui gagne en importance avec des fluorations plus importantes. La structure cristalline au cœur du matériau n'est pas altérée par la fluoration avec le XeF_2, comme en témoignent les diffractogrammes inchangés ou les spectres Raman. Les analyses couplées de spectroscopie et de microscopie Auger révèlent que la couche fluorée est localisée en surface et forme un revêtement dont l'épaisseur est estimée entre 100 et 200 nm environ. La comparaison des signaux XPS des sources Al Kα et Ag Lα montre que le fluor diffuse en profondeur avec un temps d'exposition croissant au XeF_2.

L'épaisseur fluorée en surface du LTO se révèle être moins réactive vis-à-vis de l'électrolyte comme le montrent les analyses XPS des électrodes après une période d' « open circuit voltage », après un premier cycle ou après une dizaine de cycles. Les environnements Li-F de surface jouent un rôle dans la diminution des dégradations du sel de lithium $LiPF_6$. En effet les espèces fluorées issues de la dégradation des sels sont d'autant moins présentes de la composition de la SEI en surface que les électrodes sont fluorées. La comparaison des signaux des deux sources XPS met en avant la formation de ces espèces fluorées sur une grande épaisseur de la SEI. Les espèces issues de la dégradation des solvants carbonates sont elles aussi globalement moins présentes dans les SEI des électrodes composées de LTO fluoré. Cependant les espèces carbonates sont localisées davantage en surface de la SEI. Dans l'ensemble la SEI est d'autant moins épaisse et plus stable au cours des dix premiers cycles que les électrodes sont fluorées. La diminution de la réactivité de surface des LTO fluorés s'accompagne d'une réduction des quantités de CO_2 générées. Les mesures ATR-FTIR *operando* et GC-MS mettent en évidence le rôle passivant de la fluoration dès le montage de la batterie et le contact entre l'électrode et l'électrolyte. Les quantités de CO_2 solubilisées dans l'électrolyte sont mesurées comme étant 3 à 5 fois moins importantes en présence d'une électrode incorporant du LTO *HighF*.

Les résultats électrochimiques obtenus semblent aller dans ce sens, les LTO *HighF* présentent les meilleures performances électrochimiques pour les 100 premiers cycles et pour les tests en régime « C-rate ». La polarisation des électrodes n'est pas affectée dans le cas du LTO *HighF*. Le gain de capacité spécifique observé pour le LTO *HighF* pourrait s'expliquer par la présence de la solution solide $Li_{4-x}Ti_5O_{12-x}F_x$, en combinaison de pertes de capacités irréversibles atténuées par la formation d'une SEI moins importante et plus stable.

Chapitre VI : Etude de l'influence de la fluoration sur le matériau $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$

VI.1 Introduction

Ce dernier chapitre de résultat offre une ouverture vers la fluoration des matériaux d'électrodes positives. Cette étude cherche à évaluer l'influence de la fluoration sur le matériau $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA), un oxyde lamellaire déjà commercialisé depuis de nombreuses années qui a rencontré un certain succès dans l'automobile et le domaine spatial. Néanmoins, le matériau NCA présente une instabilité structurale en surface. La cohérence de la structure rhombohédrique se perd au cours des processus électrochimiques pour former des structures type NaCl et spinelle aux propriétés électrochimiques altérées.

La fluoration de surface pourrait contribuer à stabiliser la structure de surface du matériau NCA par la création de liaisons fortes avec le fluor, ce qui pourrait conduire à l'amélioration des performances électrochimiques. De plus, la fluoration pourrait jouer le même rôle de protection vis-à-vis de l'électrolyte à haut potentiel, observé sur les matériaux d'électrodes négatives précédemment étudiés, par la formation d'environnements Li-F en surface. Les protocoles de fluoration ayant fait leurs preuves avec les matériaux d'anodes ont été appliqués aux matériaux d'électrodes positives NCA, les termes « *LowF* » et « *HighF* » étant remplacés par F1 et F2 respectivement.

La stratégie employée pour caractériser le matériau NCA fluoré suit la même logique que pour les études précédentes des matériaux TiO_2 ou LTO. L'impact de la fluoration sur la structure cristalline est tout d'abord évalué par la combinaison de la diffraction des rayons X et de la RMN ^{19}F du solide. Le fluor est quantifié à la fois par RMN ^{19}F du solide et par l'XPS. L'XPS permet de plus d'identifier les espèces fluorées formées à l'extrême surface du matériau NCA. Ces caractérisations obtenues sont essentielles pour la compréhension des résultats électrochimiques décrite dans ce travail. Les tests électrochimiques ont été effectués en ½ pile face au lithium métallique en pile bouton. Les performances électrochimiques des matériaux fluorés ont été comparées aux matériaux de références sur une centaine de cycles à potentiels limités. Des tests de fonctionnement en conditions plus difficiles ont été appliqués à des mesures de capacité en régime « C-rates ». En complément, des mesures ATR-FTIR en conditions *operando* ainsi que des mesures GC-MS ont été effectuées en utilisant les mêmes dispositifs expérimentaux que pour l'étude de LTO.

Cette étude d'un matériau d'électrode positive se présente sous la forme d'un article qui sera soumis à un comité de lecture en vue d'une parution :

Publication n°5 :

Insights into surface-modified $Li(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ cathode by atomic layer fluorination for improved cycling behavior

Youn Charles-Blin,[a,b,e] Anne-Marie Perbost,[a] Solveine Liminana,[a] Delphine Flahaut,[b,e] Hervé Martinez,[b,e] Katia Guérin,[c] Marc Dubois,[c] Michael Deschamps,[d,e] Laure Monconduit,[a,e] and Nicolas Louvain*[a,e]

[a.] *Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, 34095 Montpellier, France.*
[b.] *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.*
[c.] *Université Clermont Auvergne, CNRS, Sigma Clermont, ICCF, 63000 Clermont-Ferrand, France.*
[d.] *CEMHTI, CNRS UPR 3079, Université d'Orléans, F45071 Orléans, France.*
[e.] *Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens, France.*
**email: nicolas.louvain@umontpellier.fr*

Please do not adjust margins

COMMUNICATION

Insights into surface-modified $Li(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ cathode by atomic layer fluorination for improved cycling behaviour

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

Youn Charles-Blin,[a,b,e] Anne-Marie Perbost,[a] Solveine Liminana,[a] Laura Lopez,[a] Olinda Gimello,[a] Katia Guérin,[c] Marc Dubois,[c] Michael Deschamps,[d,e] Delphine Flahaut,[b,e] Hervé Martinez,[b,e] Laure Monconduit,[a,e] and Nicolas Louvain*[a,e]

$Li(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ is a lithium-ion battery cathode, commercially available for more than twenty years, that is associated with high energy capacity and high energy density, with moderate power. Atomic layer fluorination (ALF) of $Li(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ with XeF_2 is performed in order to improve its cyclability. The ALF method aims at forming an efficient protecting fluorinated layer at the surface of material, with a low fluorine content. The surface fluorinated $Li(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ are characterized by X-ray diffraction, electron microscopy, ^{19}F nuclear magnetic resonance, X-ray photoelectron spectroscopy, and galvanostatic measurements, and fluorine content as low as 1.4 wt.% are found. Presence of fluorine atoms improves the electrochemical performances of $Li(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$. *Operando* infrared spectroscopy and *post-mortem* gas chromatography provide some insights into the origins of these improvements.

The fabrication of robust interfaces between electrodes and electrolytes in various electrochemical systems is one of the great challenges of chemists.[1-3] Incremental contributions are made by controlling surface chemistry and passivation layers.[4] Such incremental improvements made Li-ion batteries what they are today: nearly ubiquitous. Since the first Li-ion battery assembled by Yoshino *et al.* with a carbon anode and $LiCoO_2$ cathode,[5] surface protections were applied to both electrode materials in order to mitigate irreversible side reactions from electrolyte.[6-13] Intensive works have been devoted to the understanding of those degradation mechanisms, especially at the carbon anode side.[14] The voltage of lithium insertion into carbon is relatively close to the Li^+/Li reference, and, at such potential, solvents of the electrolyte are not stable, are reduced and form a passivating layer on carbon electrode, the solid-electrolyte interphase (SEI).[15-17] Understanding the mechanism led to solutions being proposed to improve the electrodes: layers of oxynitrides on carbon,[18] amorphous carbon on graphite anodes,[19] surface oxidation and metal oxide coatings,[20, 21] and surface fluorination of carbon anodes.[6, 15, 20, 22, 23] The formation of the SEI layer at the end of the first discharge in graphite-based anodes prevents the co-intercalation of solvents or other species along with lithium ions between the graphite sheets, and improved interfaces made this process more efficient.[17] Nakajima *et al.* demonstrated that surface fluorination of carbon anode could improve the first irreversible capacity and cyclability of carbon anodes of Li-ion batteries by modifying the chemical pending groups at graphite and/or amorphous carbon edges, thus reducing the reactivity of pending groups towards the electrolyte.[20] Reactions of electrolyte with the surface of cathode particles are also known to be the major contributor to Li-ion capacity fading,[24] and surface protections were applied to limit those decomposition reactions on cathode side.[7, 12, 13, 25-31]

$Li(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$, so-called NCA, is a well-known high-voltage layered oxide material used as a cathode of lithium-ion batteries. Although the electrochemical performances of NCA are already good, NCA still needs improvements to satisfy the requirements of high performance Li-ion batteries.[32, 33] It is known that at the end of the charging process, above 4.0 V, unstable Ni^{4+} ions existing in highly delithiated phases such as $Li_{1-d}Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ will induce a quick transformation towards the more stable NiO-type rock salt phase, releasing oxygen through the decomposition of NCA, and resulting in capacity fading and potential safety hazard.[34] One effective solution is to coat NCA with a passivating layer.[30, 32, 35-37] Ideally, this coating is thin and uniform, Li-ion conducting, and chemically inert. The recent literature demonstrates the

[a.] Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, 34095 Montpellier, France.
[b.] 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.
[c.] Université Clermont Auvergne, CNRS, Sigma Clermont, ICCF, 63000 Clermont-Ferrand, France.
[d.] CEMHTI, CNRS UPR 3079, Université d'Orléans, F45071 Orléans, France.
[e.] Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens, France.
*email: nicolas.louvain@umontpellier.fr

Electronic Supplementary Information (ESI) available: Detailed experimental sections, SEM-EDX, NMR and XPS quantification tables, supplementary galvanostatic measurements, operando ATR-FTIR, and GC-MS. See DOI: 10.1039/x0xx00000x

Please do not adjust margins

Please do not adjust margins

importance of coatings for improved cycling performances, but we propose to study the origin of the improvements.

The importance of the fluorination of interphases on the battery performance is now gradually accepted in the community. A new consensus is taking place: how should the interphases be fluorinated?[26] Here we proposed our *atomic layer fluorination* (ALF) method in order to provide a thin fluorinated layer at the surface of NCA. And we followed the impact of our ALF protection on NCA cycling with help from *operando* infrared spectroscopy and *post-mortem* gas chromatography.

The surface modification of NCA was performed by following our reported ALF protocol.[38, 39] In a typical treatment performed in a thick-walled PTFE reactor, NCA is submitted to vapours of xenon difluoride, XeF_2, that are released thanks to the following equilibrium:

$$XeF_2\ (s) = XeF_2(g) \quad (1)$$

This equilibrium allows a continuous supply of gaseous XeF_2. It decomposes onto NCA surface according to:[40-44]

$$XeF_2\ (g) = Xe\ (g) + 2\ F^{\bullet} \quad (2)$$

$$2\ F^{\bullet} = F_2\ (g) \quad (3)$$

Heating, at the surface of a reactive material, or under UV irradiation,[42] favours the decomposition. While other solid-state fluorinating agent could be selected to achieve surface fluorination, xenon difluoride can be employed at room temperature and requires neither nickel nor Monel alloys equipment, which would be more expensive than PTFE. Moreover, no purification is required to remove by-products; only xenon gas $Xe_{(g)}$ is formed contrary to $MF_{n-1\ (s)}$ produced by other $MF_{n\ (s)}$ fluorinating agents (MF_n, e.g. TbF_4, CeF_4, CoF_3, etc.). The release of $F^{\bullet}$ is constant and moderate because of the low saturating steam pressure of XeF_2 (3.8 mmHg at 25 °C).[44] Fluorination rate is controlled by the reaction duration rather than by the molar ratio XeF_2/NCA (constant in our conditions; Table S1); duration of 1h30 and 3h30 were selected to achieve different fluorination rates, corresponding to NCA-F1 and NCA-F2 samples, respectively. While the exact reaction of xenon difluoride and NCA is difficult, if not impossible, to anticipate, it seems reasonable to assume that fluorine will react with

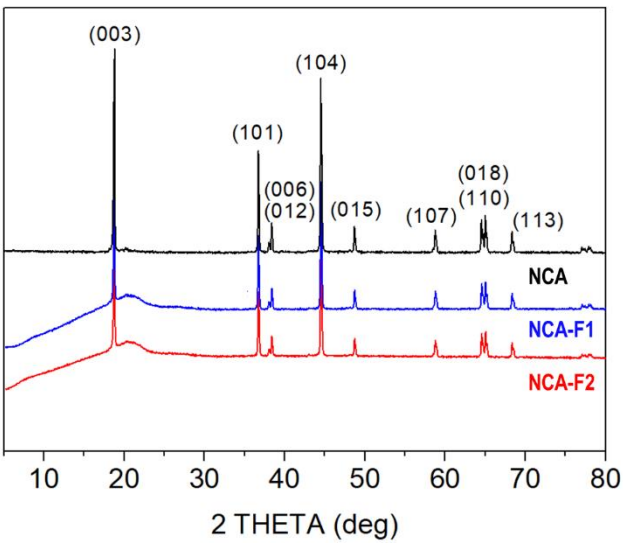


Figure 1. XRD patterns of pristine NCA and fluorinated samples.

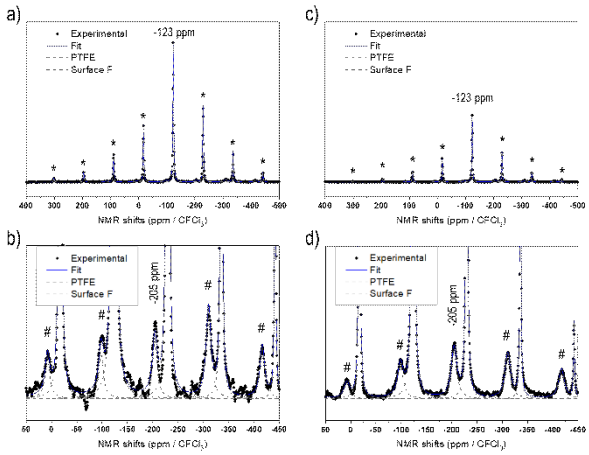


Figure 2. ^{19}F NMR spectra of fluorinated NCA samples (all samples contain 6 wt.% of PTFE as an internal reference, and its main peak is indicated by the grey arrow): NCA-F1 (a), and a zoom on the LiF-type signature (b), NCA-F2 (c), and a zoom on the LiF-type signature (d). */# mark spinning sidebands for PTFE and LiF signals, respectively.

lithium. The expected main reaction with NCA could be written as follows:

$$Li(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2 + a\ XeF_2 = Li_{1-2a}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2 + 2a\ LiF + a\ Xe \quad (4)$$

We recently demonstrated that atomic layer fluorination of lithium titanate $Li_4Ti_5O_{12}$ leads to the formation of Li-F environments at the surface of the oxide.[39] Considering the presence of lithium ions in the structure of NCA, the reaction might proceed according to Equation 4. If the amount of fluorinating agent is kept low compared to NCA, we expect that the atomic fluorine will interact with the surface of NCA, and will attract lithium ions in order to create passivating, i.e. protecting, Li-F environments on the surface of NCA particles, as in the case of LTO.[39] Therefore, through the assumption of synthesis conditions, we designed and obtained surface fluorinated NCA cathode material by our ALF method (Table S1).

X-ray diffraction (XRD) patterns displayed in Figure 1, confirms that the commercial NCA sample corresponds to crystalline layered oxide, consistent with the layered structure α-$NaFeO_2$, as shown by the intense peaks at 2θ = 18.8°, 36.7°, 38.4°, 44.5°, 48.7°, 58.8°, 65.0°, and 68.3°, corresponding to (003), (101), (012), (104), (015), (107), (110), and (113) *hkl* planes, respectively (ICSD #238949). When submitted to XeF_2 vapours for 1h30 (NCA-F1) or 3h30 (NCA-F2) at room temperature, the NCA structure does not seem to evolve, with no appearance of crystalline fluorinated phases. All three patterns can be indexed based on the *R*-3*m* space group, and the refined cell parameters for NCA, NCA-F1, and NCA-F2 are identical (Table S2). While no obvious influence of XeF_2 on the crystal structure of NCA can be evidenced by XRD, the presence of fluorine is demonstrated by SEM-EDX (Figures S1-S2). The morphology and size of particles and aggregates are not impacted by the fluorination procedure (Figure S1), and EDX clearly shows that the distribution of F atoms is homogeneous over the NCA particles (Figure S2).

Figure 2 displays the ^{19}F solid-state NMR spectra for NCA-F1 and NCA-F2 samples. As already reported, 6 wt.% of PTFE is added to the NMR sample.[39] This PTFE is used as an internal reference

This journal is © The Royal Society of Chemistry 20xx

Please do not adjust margins

Please do not adjust margins

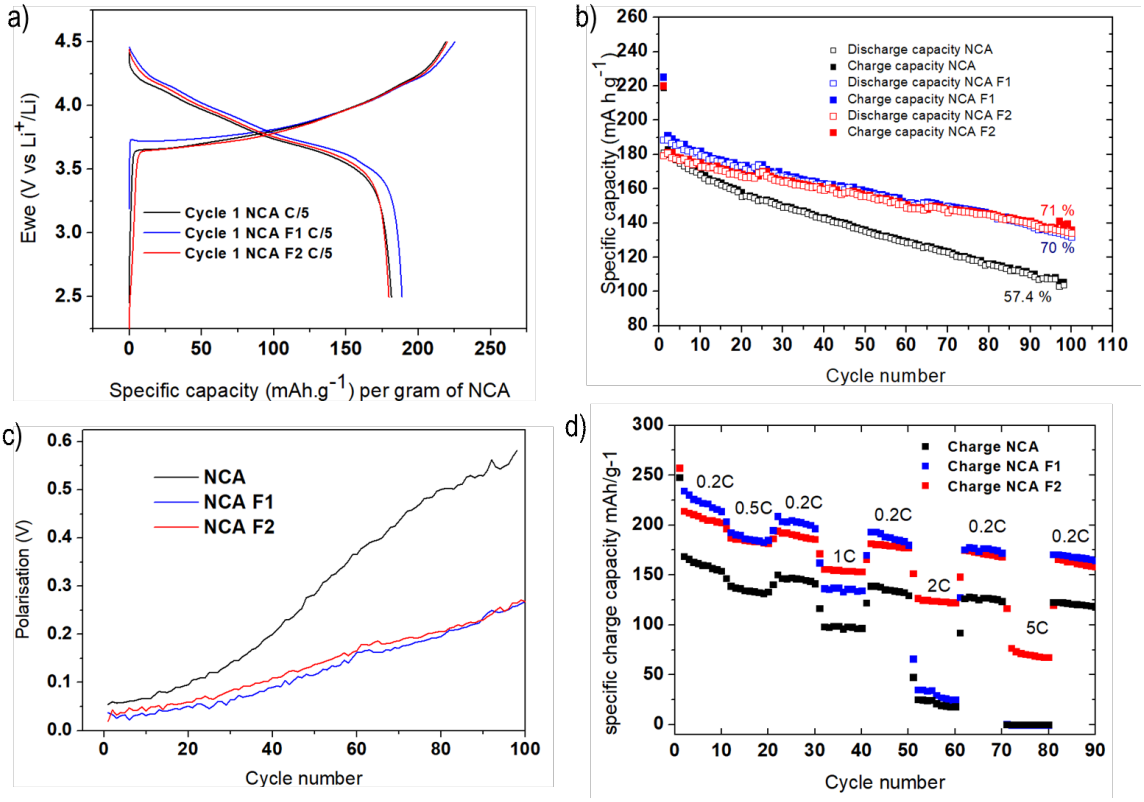


Figure 3. Galvanostatic voltage profiles for NCA/Li, NCA-F1/Li, and NCA-F2/Li cells cycled at C/5 between 4.5 and 2.5 V versus Li^+/Li; the first cycle is displayed (a); specific charge capacity for NCA/Li, NCA-F1/Li, and NCA-F2/Li cells cycled at C/5 (b); polarisation as a function of the cycle number for NCA, NCA-F1 and NCA-F2 cells (c); Current rate capability of NCA, NCA-F1, and NCA-F2 electrodes (d).

to quantify the amount of fluorine present in each surface fluorinated sample. NMR provides information about the local environments of the fluorine atoms within the material. Each spectrum was reconstructed using two lines located approximately at -44 ppm and -123 ppm (including several spinning sidebands). The main contribution, at -44 ppm, is assigned to the PTFE internal reference. The second signal at -123 ppm can therefore be attributed to the fluorine from the surface fluorinated NCA samples, NCA-F1 and NCA-F2. As expected from Equation 4, it may originate from fluorine atoms located in the vicinity of lithium ions, as it corresponds to the ^{19}F NMR shift of LiF. While this may mean that F atoms are in an environment closely related to the one found in crystalline cubic LiF (i.e. 6 fluoride surrounding 1 lithium ion, and 6 lithium ions surrounding 1 fluoride), it could also be understood in terms of "Li-F" species spread over the surface of NCA fluorinated particles, as we found for LTO.[39] By using the NMR signal from PTFE as a reference, it is possible to integrate the intensities of the reconstructed spectra. All samples containing 6 wt.% of PTFE, the fluorine content can be deduced, considering only one type of F environment modelled with a single Gaussian line-shape (Table S3). According to the fitting and the calculations derived from it, NCA-F1 sample contains 0.8 wt.% of fluorine, after integration of the NMR data, and NCA-F2 1.4 wt.%. When considering the Equation 4, the chemical formulas for NCA-F1 and NCA-F2 could be expressed as $Li_{0.96}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$; 0.04 LiF and $Li_{0.93}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$; 0.07 LiF, respectively.

The surface of the bare and fluorinated NCA samples was analysed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to identify the fluorinated species formed. The results are displayed in Figure S3. Pristine NCA sample displays the characteristic peaks expected for $Li(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$. The F 1s core peaks for NCA-F1 are composed of 3 components: a strong proportion of Li-F located at 685.5 eV accounting for 1.1 at.%, and two components at higher binding energy, 687.5 eV (0.2 at.%) related to fluorine atoms in oxygenated environment of a solid solution of surface fluorinated NCA,[39, 45] and 689.5 eV (0.1 at.%) attributed to CF_x environments that might be stemming from a partial fluorination of chemisorbed surface carbonate groups.[45, 46] A fourth component, not attributed, at 691.3 eV (0.2 at.%) is necessary to reconstruct the F 1s spectrum of NCA-F2. This component most probably comes from charge artifacts and may not represent any chemical species. The intense XPS F 2s and 2p valence bands (Figure S3) indicate that the fluorination of NCA samples has occurred over more than the first 5 nm from the surface. The fluorination rates obtained from the atomic percentages ratios issued from XPS quantitative analyses are $F_{Li\text{-}F}/Li_{Li\text{-}F}$ = 0.26 (0.04 from NMR) and 0.38 (0.07 from NMR) for NCA-F1 and NCA-F2, respectively (Table S4). Those results indicate that XPS is concordant with solid-state NMR and defines the surface species as Li-F environments. Moreover, XPS detects more fluorine than NMR. The latter being sensitive to the whole volume of the sample, we can conclude that the fluorine atoms of NCA-F1 and NCA-F2 samples are located at the surface or within the first 5 to 10 nm

Please do not adjust margins

Please do not adjust margins

of the surface. Finally, it must be noted that XPS detects fluorine in oxygenated environments (0.2 wt.%), so that the chemical formula may be more accurate as:

$Li_{0.96-x}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_{2-x}F_x$; 0.04 LiF for NCA-F1

$Li_{0.93-x}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_{2-x}F_x$; 0.07 LiF for NCA-F2

Coin cells of NCA, NCA-F1, and NCA-F2 were prepared, and lithium insertion/deinsertion properties were evaluated versus lithium metal. The galvanostatic charge-discharge profiles of the first cycle of each sample measured at C/5 (with C being equal to 280.7 mA g^{-1}, and C/5 meaning 1 Li^+ ion inserted in 5 h) between 2.5 and 4.5 V vs Li^+/Li are displayed in Figure 3a. The profiles are in good accordance with the expected behaviour of NCA as cathode of Li-ion system.[31, 36] The initial discharge capacities were measured as 181, 188, and 181 mA h g^{-1} for NCA, NCA-F1, and NCA-F2, respectively. This increase of the capacity on the first cycle for NCA-F1 is a global trend observed for other surface-modified NCA electrodes, and no clear explanations are provided in the recent literature on the origin of this improved behaviour.[32, 47]

While their first cycle is similar, the slightly increased capacity of NCA-F1 being put aside, Figure 3b shows that the cyclability of NCA-F1 and NCA-F2 is superior to the one of NCA. After 100 cycles, surface-fluorinated materials electrodes keep approximately 70 % of their initial charging capacity, while NCA loses nearly 50 % of it. The polarisation, i.e. the difference between the average charge and discharge voltage, measured at half-charge/discharge capacity, is smaller for NCA-F1 and NCA-F2 than for NCA, being twice smaller after 100 cycles (Figure 3c). Improved polarisation usually comes from the presence of a lithium-ion conducting layer at electrode-electrolyte interphase.[7] With higher applied current densities (Figure 3d), both NCA-F1 and NCA-F2 display improved capacities up to 1 C when compared with NCA, for which the capacity drop is important (less than 50 mA h g^{-1} at 2 C, and nearly 0 mA h g^{-1} at 5 C). It is noteworthy that the capacity retention is somewhat higher for all samples when cycled at increasing current densities (Figure 3d) than it is after 100 cycles at 0.2 C (Figure 3b). Moreover, it must be added that NCA electrodes, in the present experimental conditions, do not cycle well at 1 C (Figure S4), and a preparation cycle at 0.2 C is necessary (Figure S5). At this stage, the cycling behaviour of NCA is clearly improved by the surface fluorination.

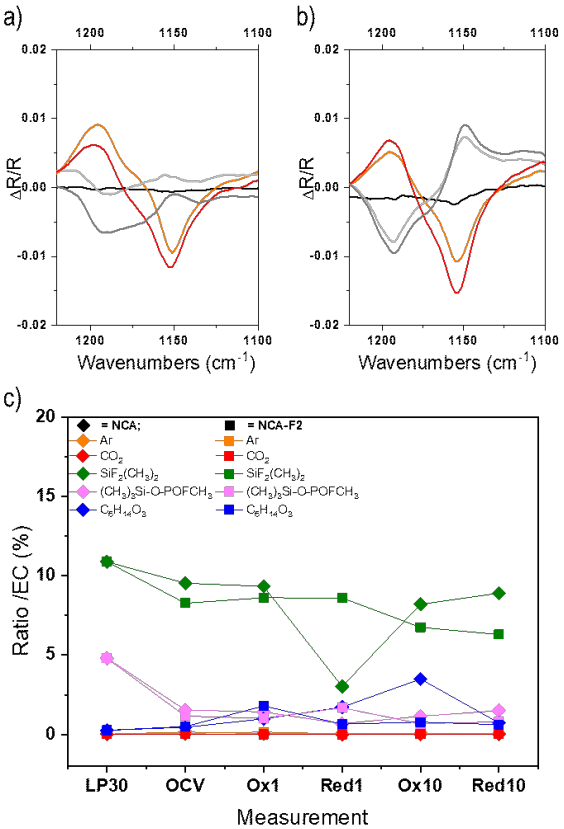


Figure 4. *Operando* ATR-FTIR signal of a selected region corresponding to the C-O stretching vibration of EC (1153 cm^{-1}) collected for NCA (a) and NCA-F1 (b). Displayed spectra are recorded at the beginning of the charge (black), the end of the first charge (orange), the end of the first discharge (light grey), the end of the second charge (red), and the end of the second discharge (dark grey). Ratio of each LP30 component (area%) compared to EC as derived from GC-MS measurements (for all chromatograms, the relative abundance of the peak attributed to EC was always the highest and therefore normalized to 100 %) for LP30/acetonitrile, NCA, and NCA-F1 (c). Please refer to ESI for further details.

Operando Fourier-transform infrared spectroscopy in attenuated total reflection (ATR-FTIR) mode was performed on adapted cells for NCA and NCA-F1 to study the electrolyte behaviour at the vicinity of the cathode during cycling (Figures S6-S13). *In situ* and/or *operando* FTIR is an efficient tool to study battery electrode and electrolyte.[48-58] In our configuration, the electrolyte at the vicinity of the cathode can be studied and followed during charge/discharge cycles. The difference between two FTIR spectra is calculated according to the following Equation 5:

$$\Delta R/R = (R_n - R_0)/R_0 \qquad (5)$$

where R_0 is the spectrum obtained at an arbitrary electrode potential (here, the end of the OCV), and R_n is the spectrum obtained at a different potential. Upward and downward bands correspond to the increase and decrease in chemical bond, respectively.[56] For the following explanation, let us focus on the stretching vibration band of ethylene carbonate (EC) located at 1153 cm^{-1} (free from Li^+) and 1191 cm^{-1} (when solvating Li^+) as displayed in Figure 4. At the end of the first charge, lithium ions are extracted from the NCA and NCA-F1 electrodes. Thus, the concentration of Li^+ will increase in the close vicinity of the cathode. During the first discharge, a reverse mechanism occurs, and Li^+ ions move back to the electrode. This behaviour applies only to the surface-modified cathode NCA-F1 where the FTIR spectra for the first charge and discharge are opposite (Figure 4b), while it seems that the lithium ions do not disappear from the ATR prism as fast for NCA. Therefore, the FTIR spectrum at the end of the first discharge for NCA is not the opposite of the one measured at the end of the first charge. The fully reversible behaviour of the Li^+ ions in the electrolyte for NCA-F1 may originate from an improved diffusion of lithium at the cathode surface, compared to non-fluorinated NCA. This corroborates the results from cycling where the surface fluorinated electrodes NCA-F1 and NCA-F2 displayed improved polarisation and C-rate capability (Figure 3c-d).

To further understand the impact of the ALF method on NCA cathodes, we endeavoured to study electrolytes of pristine and fluorinated cathodes by *post-mortem* GC-MS analysis (Figure 4c, Figures S14-S15, Table S5). The GC-MS analysis of pristine LP30 electrolyte ($LiPF_6$ 1 M in EC:DMC) in the presence of a

This journal is © The Royal Society of Chemistry 20xx

Please do not adjust margins

Please do not adjust margins

piece of glass fibres separator (Figure S15) confirms the 1:1 ratio of EC:DMC (Table S5) and the presence of $(CH_3)_2F_2Si$, $(CH_3)_3Si$-O-$POFCH_3$, and bis(2-methoxyethyl) ether. The presence of the fluorinated silane and phosphate is a consequence of the formation of HF within the electrolyte, most probably from the decomposition of the PF_6^- species in the presence of water. HF can react with the silica from the glass fibre, and those fluorinated species could be considered as direct indicator of HF.[59] The ether might stem from the decomposition of EC.[60-63]
For the *post-mortem* analysis of electrolytes taken after OCV, 1st and 10th charges and discharges, the first interesting, but unexplained, feature is the loss of the 1:1 ratio of EC:DMC (Figure S14g). The quantity of DMC varies from 50 to 75 % for NCA, and with a larger amplitude for fluorinated NCA (from 50 to 140 %). DMC seems to react more than EC onto NCA surface along the cycling. The difference in reactivity of EC onto NCA or NCA-F is evident for the 10th charge. The electrolyte reaction mechanism obviously differs when the cathode surface is fluorinated. Moreover, while the presence of HF is noticeable in LP30, the quantities of $(CH_3)_2F_2Si$ and $(CH_3)_3Si$-O-$POFCH_3$ are lower in the case of both cycled electrolytes extracted from NCA and fluorinated NCA (Figure 4c). In both systems, these fluorinated silane and phosphate might take part in the formation of the electrode-electrolyte interphase, but this point is scarcely documented in the literature. The amount of the fluorinated silane is slightly higher over the cycling for NCA, compared to fluorinated NCA (except for the first discharge). $(CH_3)_2F_2Si$, and $(CH_3)_3Si$-O-$POFCH_3$ to some extent, are more likely to deposit on the surface-modified cathode than on the pristine NCA. A study of the cathode surface will surely provide even more insights into the cathode reactivity and could help to unravel some complex mechanisms of electrolyte reactions at the surface of positive electrode.
The ALF method surely brings new outlooks for the short to mid-term future of Li-ion batteries. It modifies the surface of cathode particles with low amounts of extrinsic atoms through a gas-solid fluorination reaction that could be easily scaled up. And though the amount of F atoms incorporated in the compound is low, with no trace of structure modification from XRD, the electrochemical properties are improved. *Operando* ATR-FTIR provides an insight into the influence of the ALF coating on the electrolyte reactivity during cycling, as confirmed by *post-mortem* GC-MS measurements. These preliminary results on NCA cathodes encourage us to follow the path of surface-modified cathodes by our atomic layer fluorination method.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Notes and references

1. P. Yang and J. M. Tarascon, *Nat. Mater.*, 2012, **11**, 560-563.
2. Y. W. Chen, J. D. Prange, S. Duhnen, Y. Park, M. Gunji, C. E. Chidsey and P. C. McIntyre, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 539-544.
3. J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359-367.
4. J. B. Goodenough and K. S. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1167-1176.
5. *Japanese Patent 1989293 Pat.,* 1985.
6. H. Groult, T. Nakajima, L. Perrigaud, Y. Ohzawa, H. Yashiro, S. Komaba and N. Kumagai, *J. Fluorine Chem.*, 2005, **126**, 1111-1116.
7. J. S. Park, A. U. Mane, J. W. Elam and J. R. Croy, *ACS Omega*, 2017, **2**, 3724-3729.
8. K. Matsumoto, T. Fukutsuka, T. Okumura, Y. Uchimoto, K. Amezawa, M. Inaba and A. Tasaka, *J. Power Sources*, 2009, **189**, 599-601.
9. L. Croguennec, J. Bains, M. Menetrier, A. Flambard, E. Bekaert, C. Jordy, P. Biensan and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**, A349-A355.
10. M. Ménétrier, J. Bains, L. Croguennec, A. Flambard, E. Bekaert, C. Jordy, P. Biensan and C. Delmas, *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**, 3303-3307.
11. Y. K. Sun, S. W. Cho, S. T. Myung, K. Amine and J. Prakash, *Electrochim. Acta*, 2007, **53**, 1013-1019.
12. J. S. Park, A. U. Mane, J. W. Elam and J. R. Croy, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 1917-1920.
13. X. Fan, L. Chen, X. Ji, T. Deng, S. Hou, J. Chen, J. Zheng, F. Wang, J. Jiang, K. Xu and C. Wang, *Chem*, 2018, **4**, 174-185.
14. A. Du Pasquier, F. Disma, T. Bowmer, A. S. Gozdz, G. Amatucci and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, 472-477.
15. T. Nakajima, *J. Fluorine Chem.*, 2000, **105**, 229-238.
16. A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi and Y. Qi, *npj Computational Materials*, 2018, **4**, 15.
17. S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure and D. L. Wood, *Carbon*, 2016, **105**, 52-76.
18. K. I. Chung, J. G. Park, W. S. Kim, Y. E. Sung and Y. K. Choi, *J. Power Sources*, 2002, **112**, 626-633.
19. Y. S. Park, H. J. Bang, S. M. Oh, Y. K. Sun and S. M. Lee, *J. Power Sources*, 2009, **190**, 553-557.
20. T. Nakajima, *Solid State Sci*, 2007, **9**, 777-784.
21. Y. K. Choi, K. I. Chung, W. S. Kim, Y. E. Sung and S. M. Park, *J. Power Sources*, 2002, **104**, 132-139.
22. G. Chen, Z. N. Shi, J. Y. Yu, J. L. Xu, X. W. Hu, Z. W. Wang and B. L. Gao, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, C197-C204.
23. T. Nakajima, *J. Fluorine Chem.*, 2007, **128**, 277-284.
24. W. T. Li and B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A1617-A1625.
25. Y. K. Sun, M. J. Lee, C. S. Yoon, J. Hassoun, K. Amine and B. Scrosati, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 1192-1196.
26. C. Wang, Y. S. Meng and K. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, **166**, A5184-A5186.
27. S. Xia, F. Li, F. Cheng, X. Li, C. Sun, J.-J. Liu and G. Hong, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, **165**, A1019-A1026.
28. C. Liu, K. Qian, D. Lei, B. Li, F. Kang and Y.-B. He, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 65-72.
29. D. W. Kim, H. Shiiba, N. Zettsu, T. Yamada, T. Kimijima, G. Sanchez-Santolino, R. Ishikawa, Y. Ikuhara and K. Teshima, *Npg Asia Mater*, 2017, **9**, 10.
30. J. W. Lee and Y. J. Park, *J Electrochem Sci Te*, 2016, **7**, 263-268.
31. Y. Huang, X. Zhang, R. Yu, S. Jamil, S. Cao, S. Fang, Y. Wang, K. Tang, G. Chen, Z. Luo, X. Yang and X. Wang, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2019, **11**, 16556-16566.
32. L. Zhu, Y. Liu, W. Y. Wu, X. W. Wu, W. P. Tang and Y. P. Wu, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 15156-15162.
33. N. Kimiaie, K. Wedlich, M. Hehemann, R. Lambertz, M. Müller, C. Korte and D. Stolten, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 3013-3025.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 20xx

Please do not adjust margins

Please do not adjust margins

34. D. P. Abraham, R. D. Twesten, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen and K. Amine, *Electrochem. Commun.*, 2002, **4**, 620-625.
35. S.-H. Lee, C. S. Yoon, K. Amine and Y.-K. Sun, *J. Power Sources*, 2013, **234**, 201-207.
36. P. Xiao, T. Lv, X. Chen and C. Chang, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 1408.
37. N. Wu, H. Wu, H. Liu and Y. Zhang, *J. Alloys Compd.*, 2016, **665**, 48-56.
38. Y. Charles-Blin, D. Flahaut, J.-B. Ledeuil, K. Guérin, M. Dubois, N. Louvain, L. Monconduit and H. Martinez, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, **166**, A1905-A1914.
39. Y. Charles-Blin, D. Flahaut, J.-B. Ledeuil, K. Guerin, M. Dubois, M. Deschamps, A.-M. Perbost, L. Monconduit, H. Martinez and N. Louvain, *ACS Applied Energy Materials*, 2019, DOI: 10.1021/acsaem.9b01191.
40. W. Zhang, P. Bonnet, M. Dubois, C. P. Ewels, K. Guerin, E. Petit, J. Y. Mevellec, L. Vidal, D. A. Ivanov and A. Hamwi, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 1744-1751.
41. A. P. Kharitonov, R. Taege, G. Ferrier, V. Teplyakov, D. A. Syrtsova and G. H. Koops, *J. Fluorine Chem.*, 2005, **126**, 251-263.
42. E. Unger, M. Liebau, G. S. Duesberg, A. P. Graham, F. Kreupl, R. Seidel and W. Hoenlein, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **399**, 280-283.
43. M. Zupan and A. Pollak, *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 2646-2647.
44. J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner and S. A. Rice, *Chem. Rev.*, 1965, **65**, 199-236.
45. J. Im, J. Lee, M.-H. Ryou, Y. M. Lee and K. Y. Cho, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, A6381-A6385.
46. A. M. Andersson, D. P. Abraham, R. Haasch, S. MacLaren, J. Liu and K. Amine, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, A1358-A1369.
47. B.-C. Park, H.-B. Kim, H. J. Bang, J. Prakash and Y.-K. Sun, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**, 3876-3882.
48. Y. Deng, S. Dong, Z. Li, H. Jiang, X. Zhang and X. Ji, *Small Methods*, 2018, **2**, 1700332.
49. J. Yang , N. Solomatin, A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli *ChemistrySelect*, 2016, **1**, 572-576.
50. F. Ozanam and M. Rosso, *Mater. Sci. Eng., B*, 2016, **213**, 2-11.
51. A. Ghannoum, K. Iyer, P. Nieva and A. Khajepour, *2016 Ieee Sensors*, 2016.
52. D. A. Dalla Corte, A. C. Gouget-Laemmel, K. Lahlil, G. Caillon, C. Jordy, J.-N. Chazalviel, T. Gacoin, M. Rosso and F. Ozanam, *Electrochim. Acta*, 2016, **201**, 70-77.
53. H.-L. Wu, L. A. Huff and A. A. Gewirth, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2015, **7**, 1709-1719.
54. F. Shi, P. N. Ross, H. Zhao, G. Liu, G. A. Somorjai and K. Komvopoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 3181-3184.
55. D. A. Dalla Corte, G. Caillon, C. Jordy, J.-N. Chazalviel, M. Rosso and F. Ozanam, *Adv. Ener. Mater.*, 2016, **6**, 1501768.
56. Y. Akita, M. Segawa, H. Munakata and K. Kanamura, *J. Power Sources*, 2013, **239**, 175-180.
57. S. F. Amalraj and D. Aurbach, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, **15**, 877-890.
58. E. Goren, O. Chusid and D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, L6-L9.
59. W. Kohs, J. Kahr, A. Ahniyaz, N. Zhang and A. Trifonova, *J. Solid State Electrochem.*, 2017, **21**, 3389-3401.
60. G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon and S. Laruelle, *J. Power Sources*, 2008, **178**, 409-421.
61. T. Sasaki, T. Abe, Y. Iriyama, M. Inaba and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 2005, **150**, 208-215.
62. S. E. Sloop, J. B. Kerr and K. Kinoshita, *J. Power Sources*, 2003, **119**, 330-337.
63. H. Yoshida, T. Fukunaga, T. Hazama, M. Terasaki, M. Mizutani and M. Yamachi, *J. Power Sources*, 1997, **68**, 311-315.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 20xx

Please do not adjust margins

Insights into surface-modified $Li(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ cathode by atomic layer fluorination for improved cycling behaviour

Youn Charles-Blin,[a,b,e] Anne-Marie Perbost,[a] Solveine Liminana,[a] Laura Lopez,[a] Olinda Gimello, [a]Delphine Flahaut,[b,e] Hervé Martinez,[b,e] Katia Guérin,[c] Marc Dubois,[c] Michael Deschamps,[d,e] Laure Monconduit,[a,e] and Nicolas Louvain*[a,e]

a. *Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, 34095 Montpellier, France.*
b. *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.*
c. *Université Clermont Auvergne, CNRS, Sigma Clermont, ICCF, 63000 Clermont-Ferrand, France.*
d. *CEMHTI, CNRS UPR 3079, Université d'Orléans, F45071 Orléans, France.*
e. *Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens, France.*

**email: nicolas.louvain@umontpellier.fr*

Methods

Chemicals and materials. $Li(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$, NCA (NANOMYTE® BE-45, electrode micropowder, 11 - 13 µm particle size, 50 - 70 nm grain size, > 98 % purity) was purchased from NEI Corporation. Xenon difluoride (XeF_2, 99.99 % trace metal basis), and lithium metal ribbon (Li, 99.9 % trace metal basis) were purchased from Sigma-Aldrich. Polytetrafluoroethylene PTFE 6N was obtained from DuPont^{tm}. Polyvinylidene fluoride PVDF (Solef® 5130/1001 PVDF, 1,1-difluoro-ethene, homopolymer, > 99.9 %) was purchased from Solvay. Carbon black Super C65 was purchased from Imerys Graphite & Carbon. GE Healthcare Life Sciences Whatman Grade GF/D glass microfiber filters (borosilicate; ∅ 55 mm, 675 µm thickness) were purchased from Sigma-Aldrich. $LiPF_6$ 1 M in EC:DMC

(1:1 vol.%) electrolyte (99.9 %, H_2O < 20 ppm) was purchased from Solvionic. Except if explicitly noted, all syntheses, materials storage, sample preparation for characterization, and experiments have been carried out in an inert atmosphere and/or prepared in a glovebox (H_2O < 0.5 ppm, O_2 < 0.5 ppm).

Synthesis of NCA-FX. In a glovebox, NCA (300 mg, 3.12 mmol) was placed a thick-walled PTFE reactor vessel. Xenon difluoride (8 wt.% as compared to NCA; see Table S 1) was placed in a smaller PTFE container, and subsequently positioned in the reactor. The reactor was tightly closed, left undisturbed for 1h30 or 3h30 at room temperature, and finally opened.

Table S 1. Synthesis parameters, and naming scheme.

	NCA	XeF_2
wt.%	100	8
Mass (mg)	300	24
n (mmol)	3.12	0.14
n_F (mmol)	--	0.28
1h30	--	NCA@F1
3h30	--	NCA@F2

Fluorinated NCA samples were prepared by fluorination through the controlled thermal decomposition of XeF_2, using solid XeF_2, thanks to the equilibrium:

XeF_2 (s) = XeF_2(g) (1)

Xenon difluoride has a vapor pressure of 3.8 mmHg at 25 °C, and 318 mmHg at 100 °C,[1] and is easily decomposed under heating, at the surface of a reactive material or UV irradiation,[2] according to the reaction:

XeF_2 (g) = Xe(g) + 2 $F^{\bullet}$ (2)

2 $F^{\bullet}$ = F_2 (g) (3)

The release of $F^{\bullet}$ is constant and moderated because of the low saturating steam pressure of XeF_2. While the fluorine content is usually obtained from weight uptake, it was almost impossible to determine accurately because of the static electricity leading to oxide particles sticking on PTFE surface.

Solid state characterizations. X-ray diffraction (XRD) experiments have been carried out on a PANalytical Empyrean diffractometer (Cu Kα source) on powder samples. Fluorinated samples have been measured with a dedicated sample holder for air-sensitive materials covered with a Kapton foil from PANalytical, and prepared in glovebox ($H_2O < 0.5$ ppm, $O_2 < 0.5$ ppm). Scanning electronic microscopy (SEM) was carried out on a Hitachi S4800 FE-SEM (voltage 5 kV). Energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) was performed in a Zeiss EVO HD15 SEM instrument fitted with an Oxford Instruments X-Max^N SDD EDX analyzer. Transmission electronic microscopy (TEM) was carried out on a JEOL 1200 EXII - 120 kV (tungsten source), equipped with an EMSIS Quemesa camera 11M pixels (4008 x 2664 pixels). The samples were prepared in a glovebox by placing powders on carbon tape (SEM), or carbon grid (TEM). Samples for SEM were metallized with carbon prior to the experiments.

^{19}F Nuclear magnetic resonance (NMR) measurements. The ^{19}F NMR spectra were recorded on a 300 MHz Bruker spectrometer (Larmor frequency of 282.2 MHz for ^{19}F), equipped with a magic angle spinning (MAS) probehead using rotors of 2.5 mm outer diameter. The spinning rate was set to 25 and 30 kHz and the RF power was set to XXX kHz (resulting in a 90 ° pulse of 4.0 µs at XX.X W of power). The baseline distortion free spectrum was recorded with a Hahn echo sequence (with 2x1 rotor periods echo time), with a recovery delay of 60 s to ensure the spectra were quantitative (i.e. > 5 T_1) and 128 transients were recorded over an 800-ppm spectral width. The bearing, drive, and frame cooling gas was nitrogen to avoid any sample contamination. ^{19}F chemical shifts were externally referenced to trifluoroacetic acid CF_3COOH and were referenced to trichlorofluoromethane $CFCl_3$ (δCF_3COOH = -76.55 ppm vs $\delta CFCl_3$). The spectra were fitted with DMFit.[3] In order to obtain quantitative data, PTFE was added to each sample and its NMR signal was used as an internal reference. By fitting the PTFE signal, and integrating it, it was possible to obtain quantitative data regarding the fluorinated samples.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. Surface atomic composition and chemical environment of pristine and fluorinated materials were analysed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique on a Kratos Axis Ultra spectrometer with a hemispherical analyzer and a focused (analysis area is approximately 200 μm^2) monochromatized radiation

Al Kα line (1486.6 eV) operating at 75 W under a residual pressure of 5 10^{-9} mbar. The XPS spectrometer was directly connected to an argon dry glovebox to prevent the samples from moisture or air. The spectrometer pass energy was set to 160 eV and 20 eV for survey spectrum and core peak records, respectively. Surface charging was minimized using a neutralizer gun, which sprays the low energy electrons and Ar^+ ions over the sample surface. All the binding energies were calibrated at 285.0 eV for the C 1s component originating from the surface carbon contamination. The treatment of core peaks was carried out using a nonlinear Shirley-type background.[4] The peak positions and areas were optimized by a weighted least-squares fitting method using 70 % Gaussian and 30 % Lorentzian line shapes. The quantification of surface composition was based on Scofield's relative sensitivity factors.[5] All the XPS measurements were carried out several times at different points of the electrodes surfaces to prevent any reproducibility issue.

Electrochemical measurements. All measurements were performed at 25 °C on a BCS-805 battery cycler from BioLogic. Electrodes were prepared by mixing the active material (NCA, or fluorinated NCA; 80 wt.%), PVDF (6 wt.%), and carbon black (14 wt.%) in an agate pestle. After several minutes of blending with a mortar, self-supported films were obtained. Electrodes were cut with a disk punch (∅ 1/8 inch, 3.18 mm), their mass limited to a 5 mg maximum (loading weight of active material was limited to a maximum of 12.6 mg cm^{-2}), and then dried under dynamic vacuum for 12 h (3 h at 80 C, and 9 h without heating) with a glass oven B-585 from Büchi. Three-electrode PTFE Swagelok cells were assembled in a glovebox, using lithium disks ((∅ 1/8 inch, 3.18 mm) as reference and counter-electrodes, glass fiber filters as separator, and $LiPF_6$ 1 M in EC:DMC as the electrolyte. Galvanostatic measurements were performed in the voltage range of 2.5-1.2 V vs Li^+/Li at different current densities. The theoretical specific capacity C of TiO_2 was considered equal to 335.6 mA h g^{-1}, for a 1-e^- process. All current densities were calculated as C/n for a charge/discharge with n lithium ions (de)inserted in 1 h.

Table S 2. Unit cells parameters obtained through profile matching, and final refinement factors.

	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	R-factor	Rf-factor
NCA 25°C	2.865(1)	14.18(1)	100.86(7)	1.486	1.352
NCA-F1 25°C	2.865(8)	14.18(1)	100.85(8)	1.093	0.9515
NCA-F2 25°C	2.865(9)	14.18(3)	100.88(1)	0.695	0.7404

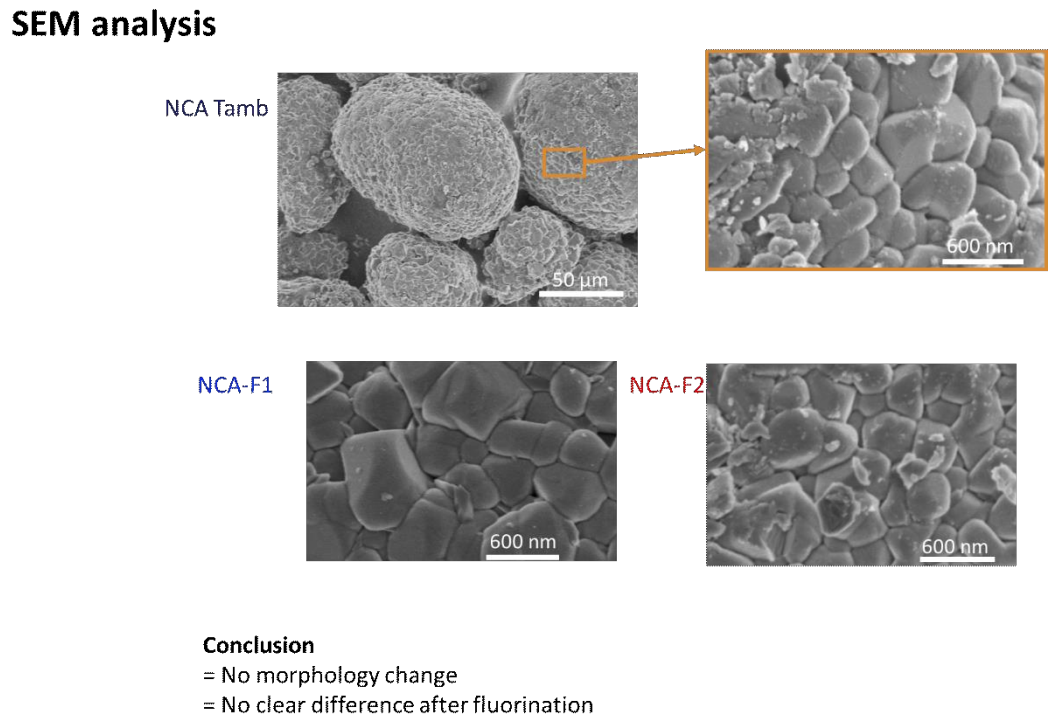
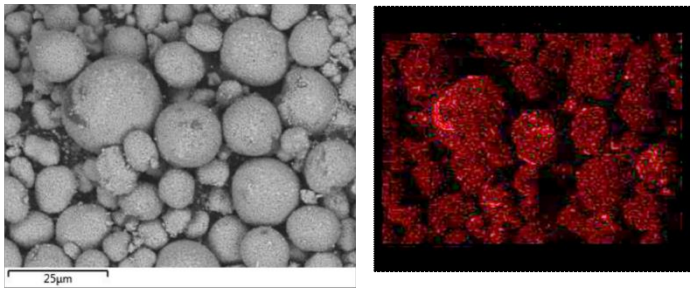


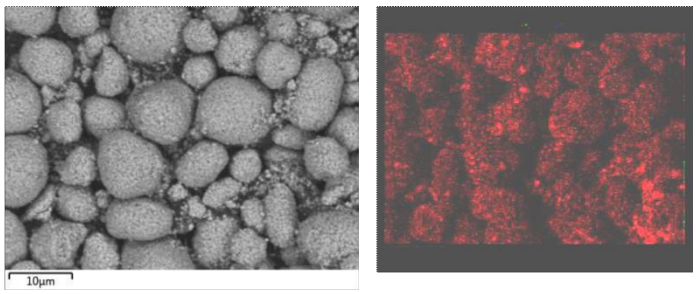
Figure S 1. SEM images of NCA, NCA-F1 and NCA-F2 samples.

EDX analysis

NCA-F1



NCA-F2



Conclusion
= Fluorine detected
= Fluorine repartition homogeneous

Figure S 2. EDX analysis of NCA-F1 and NCA-F2 samples.

Table S 3. Summary of F atom content (wt.%) extracted from ^{19}F solid state NMR analysis.

NMR analysis

Expected from synthesis

Synthesis	NCA (mg)	XeF_2 (mg)	[F (mg)]	wt.% XeF_2	mol.% XeF_2	wt.% F	mol.% F	F (mmol)	$Li_{1-2a}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ + 2a LiF, 2a =
F1 = 8% XeF_2 1h30 Room Temp	309,9	23,5	5,3	7,58%	4,30%	1,70%	8,60%	0,2776	**0,09**
F2 = 8% XeF_2 3h30 Room temp	303,7	26,2	5,9	8,63%	4,89%	1,94%	9,79%	0,3095	**0,1**

Results obtained from fitting NMR spectra

spinrate 30 kHz	NCA (mg)	PTFE (mg)	Itot% PTFE	Width PTFE (ppm)	Itot% F	Width F (ppm)	Itot%	wt.%F
F1 = 8% XeF_2 1h30 Room temp	20,9	1,3	88,5%	3,09	11,4%	12,48	100%	**0,8%**
F2 = 8% XeF_2 3h30 Room temp	21,0	1,4	82,5%	2,82	17,4%	13,36	100%	**1,4%**

Calculated from previous results

From NMR	NCA (mg)	XeF_2 (mg)	[F (mg)]	wt.% XeF_2	mol.% XeF_2	wt.% F	mol.% F	F (mmol)	$Li_{1-2a}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ + 2a LiF, 2a =	Yield (%)
F1 = 8% XeF_2 1h30 Room Temp	309,9	(11,12)	2,495	3,59%	2,03%	**0,8%**	4,07%	0,1313	**0,04**	**44%**
F2 = 8% XeF_2 3h30 Room temp	303,7	(19,07)	4,280	6,28%	3,56%	**1,4%**	7,12%	0,2253	**0,07**	**70%**

Conclusion
= Only a tiny amount of fluorine atoms!
= Yield can still be improved.

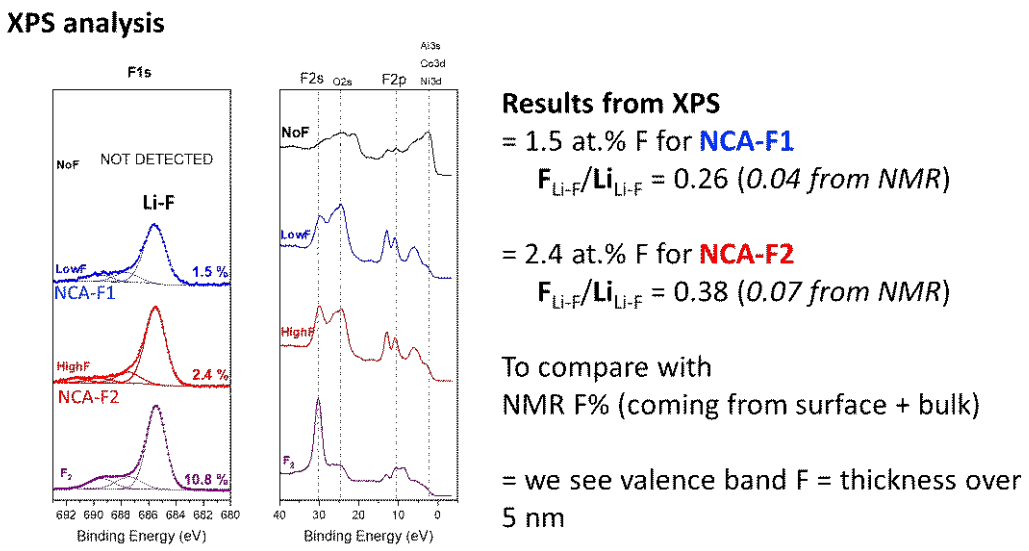


Figure S 3. High resolution spectra of F 1s (left) and F 2s/2p (right) core peaks of reference and fluorinated pristine electrodes.

Table S 4. Binding energies (eV) and atomic percentages (at.%) of the surface environments of NCA, NCA-F1, and NCA-F2 powders.

Sample Iden	Name		Position	%At Conc	
NCA_1_pt2	Al 2p		72.8	1.56	
NOF pt2	Al 2p		73.2	0.78	2.34
	C 1s	C-C	285.0	21.78	
	C 1s	C-O	286.2	8.05	
	C 1s	Li2CO3	289.9	6.41	
	C 1s	*	291.9	0.38	
	C 1s	C=O	288.2	1.16	37.78
	Co 2p		797.1	0.01	
	Co 2p		807.1	0	
	Co 2p		779.8	0.15	
	Co 2p		794.9	0.08	
	Co 2p		789.9	0.01	
	Co 2p		786.6	0.02	
	Co 2p		804.2	0.01	
	Co 2p		780.9	0.09	
	Co 2p		783.8	0.06	0.43
	Li 1s	NCA	54.3	7.56	
	Li 1s	Li2CO3	55.4	11.85	19.41
	Ni 2p		855.2	1.16	
	Ni 2p		872.6	0.42	
	Ni 2p		861.5	0.83	
	Ni 2p		879.4	0.42	2.83
	O 1s	Oxide	529.3	7.31	
	O 1s	Li2CO3	531.8	23.04	
	O 1s		533.6	5.27	
	O 1s		534.9	1.57	37.19
Report Copied on: Monday, October 22, 2018, 17:30:07					

Sample Iden	Name		Position	%At Conc	
NCA_2_pt2	Al 2p		73.4	0.22	
LowF pt2	Al 2p		73.9	0.11	0.33
	C 1s	C-C	285.0	16.49	
	C 1s	C-O	286.0	7.05	
	C 1s	Li2CO3	290.2	8.88	
	C 1s		288.9	1.44	
	C 1s	CF2?	291.3	1.39	35.25
	Co 2p		796.5	0	
	Co 2p		780.4	0.02	
	Co 2p		795.5	0.01	
	Co 2p		792.7	0	
	Co 2p		790.7	0	
	Co 2p		782.3	0.03	
	Co 2p		788.2	0	0.06
	Li 1s	Li2CO3	55.3	21.88	
	Li 1s	NCA	54.3	0.63	
	Li 1s	Li-F	56.5	4.22	26.73
	Ni 2p		855.8	0.15	
	Ni 2p		873.2	0.05	
	Ni 2p		861.2	0.22	
	Ni 2p		879.5	0.09	0.51
	O 1s	oxide	529.7	0.63	
	O 1s	Li2CO3	532.0	27.43	
	O 1s	O-C	533.4	5.8	
	O 1s		534.8	1.8	35.66
	F 1s	Li-F	685.6	1.11	
	F 1s	CF2/CF3?	689.7	0.15	
	F 1s	F inséré?	687.6	0.2	1.46

Sample Iden	Name		Position	%At Conc	
NCA_4_pt2	Al 2p		73.6	0.25	
HighF pt2	Al 2p		74.0	0.13	0.38
	C 1s	C-C	285.0	20.97	
	C 1s	C-O	286.0	9.06	
	C 1s	Li2CO3	290.1	6.18	
	C 1s		289.1	2.57	
	C 1s	CF2?	291.0	1.59	40.37
	Co 2p		790.5	0	
	Co 2p		780.3	0.02	
	Co 2p		796.1	0.01	
	Co 2p		795.2	0	
	Co 2p		781.6	0.01	
	Co 2p		783.5	0.01	
	Co 2p		772.7	0	5.00E-02
	Li 1s	Li2CO3	55.4	19.84	
	Li 1s	NCA	54.4	0.61	
	Li 1s	Li-F	56.5	5.1	25.55
	Ni 2p		855.8	0.17	
	Ni 2p		873.2	0.05	
	Ni 2p		861.1	0.3	
	Ni 2p		879.4	0.16	0.68
	O 1s	oxide	529.7	0.65	
	O 1s	Li2CO3	532.0	22.75	
	O 1s	O-C	533.3	4.74	
	O 1s	CO3?	534.8	2.22	30.36
	F 1s	Li-F	685.6	1.94	
	F 1s	?	691.2	0.18	
	F 1s	inséré?	687.6	0.34	
	F 1s	CF2? CF3?	689.7	0.15	2.61

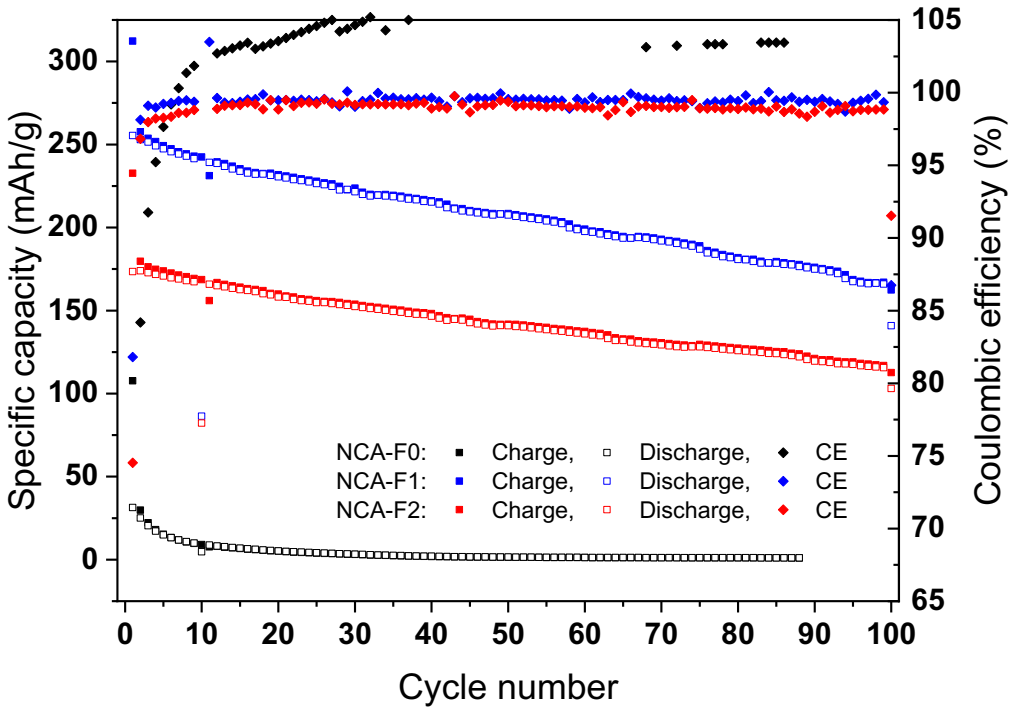


Figure S 4. Specific charge/discharge capacity and coulombic efficiency for NCA-F0/Li, NCA-F1/Li, and NCA-F2/Li cells cycled at C.

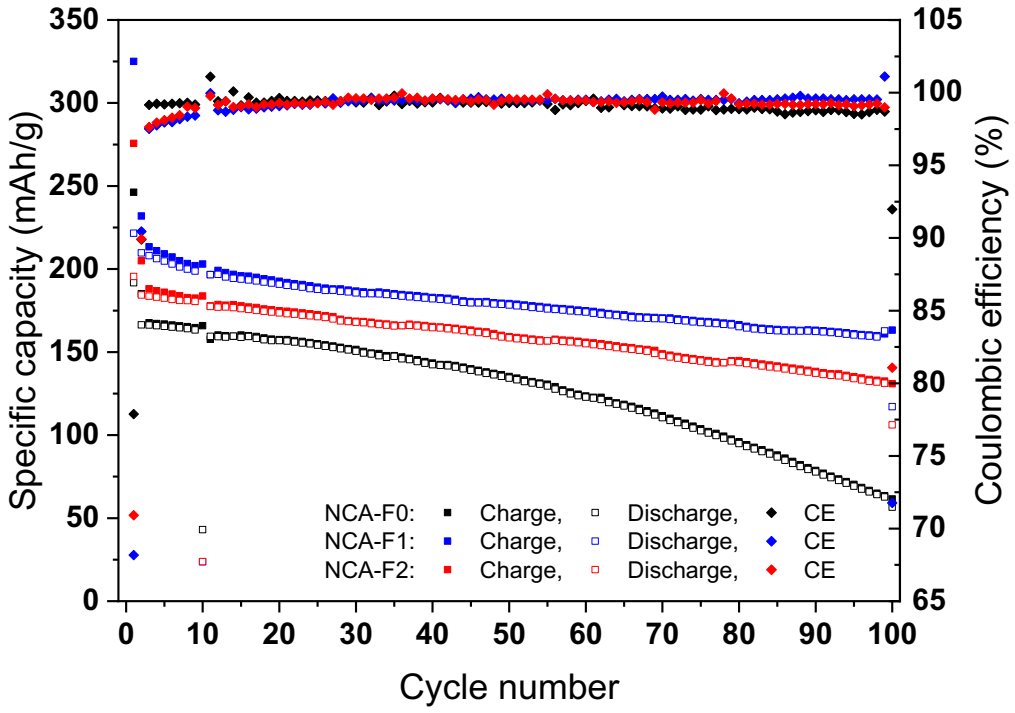


Figure S 5. Specific charge/discharge capacity and coulombic efficiency for NCA-F0/Li, NCA-F1/Li, and NCA-F2/Li cells cycled at C/5 for the first cycle, and subsequently at C.

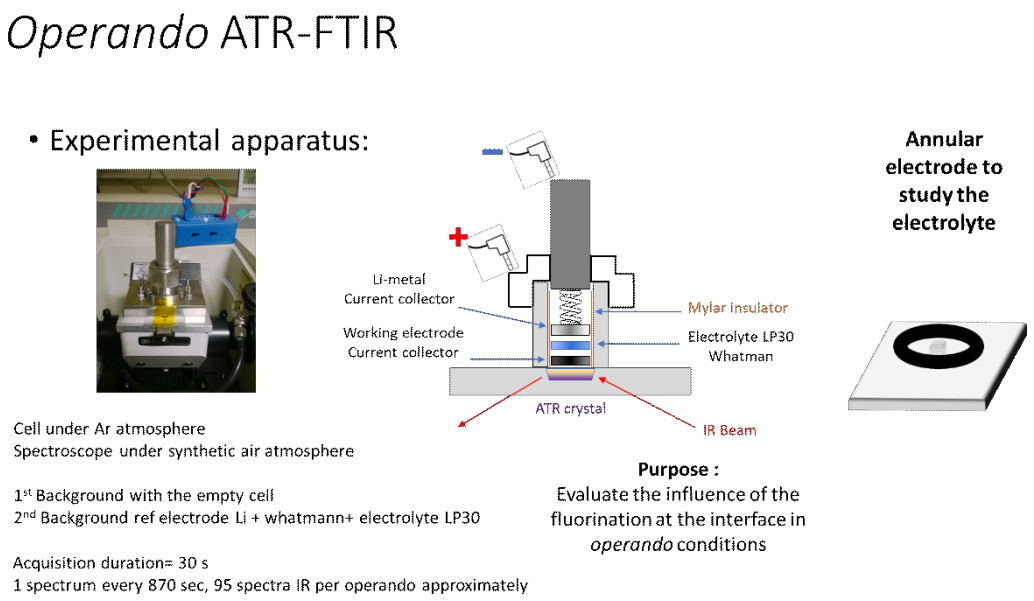


Figure S 6. Operando ATR-FTIR setup description.

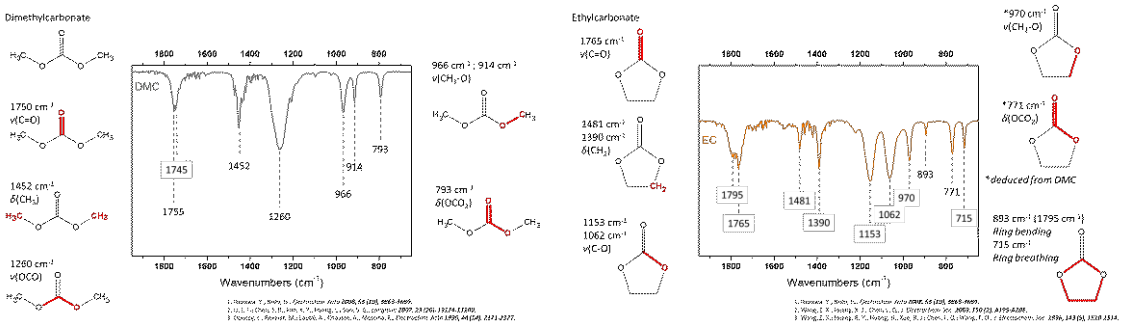


Figure S 7. FTIR spectra for dimethylcarbonate (left) and ethylene carbonate (right).

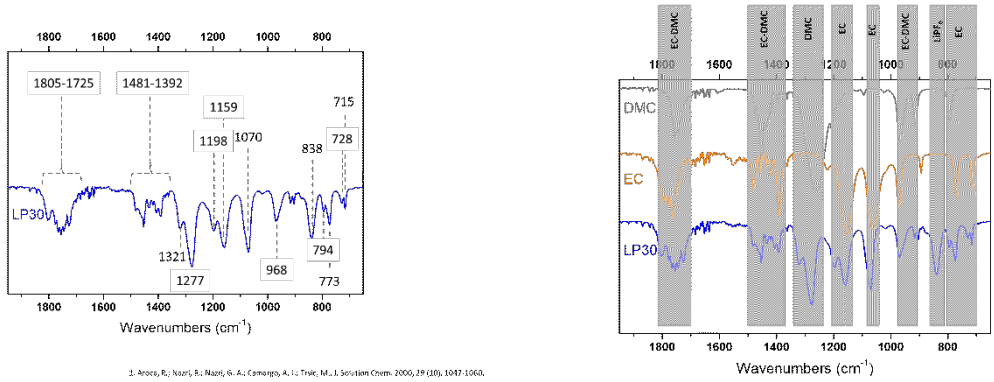
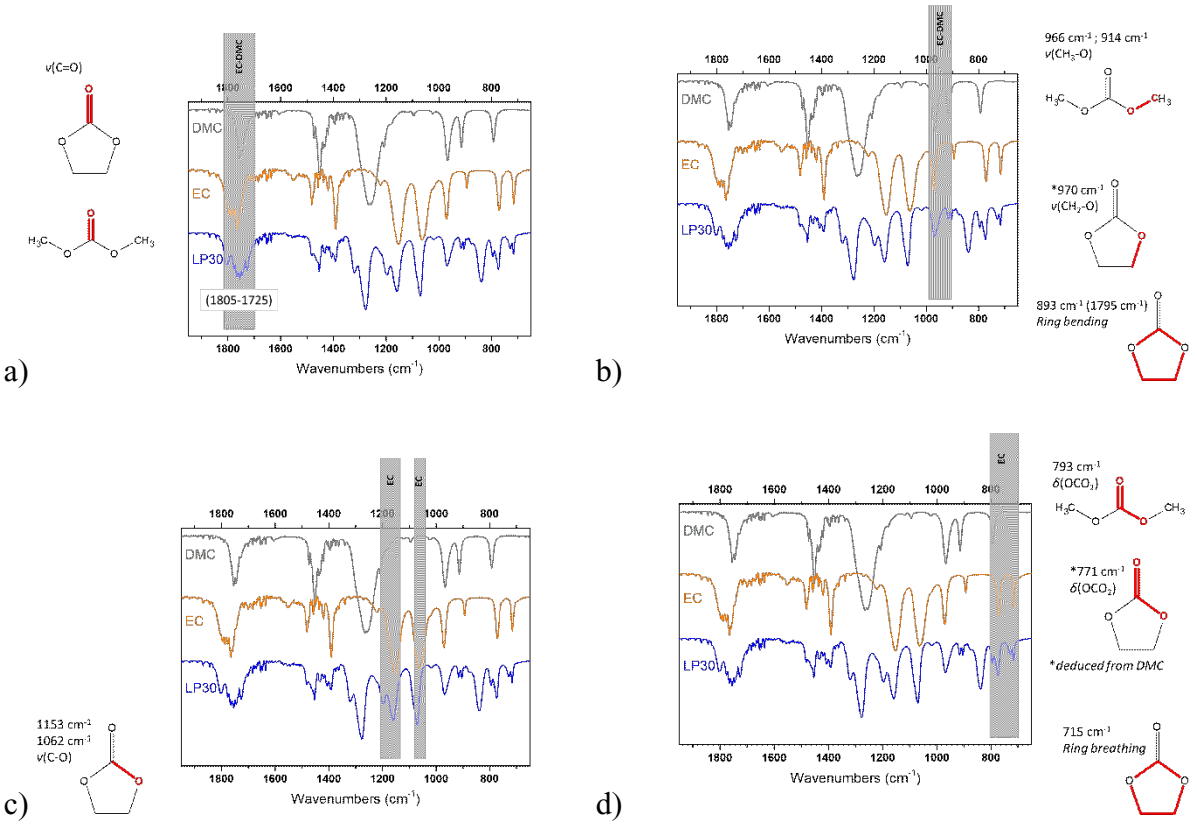


Figure S 8. FTIR spectra of LP30 ($LiPF_6$ 1 M in EC:DMC) electrolyte (left), and the comparison of LP30 with the solvents (right).



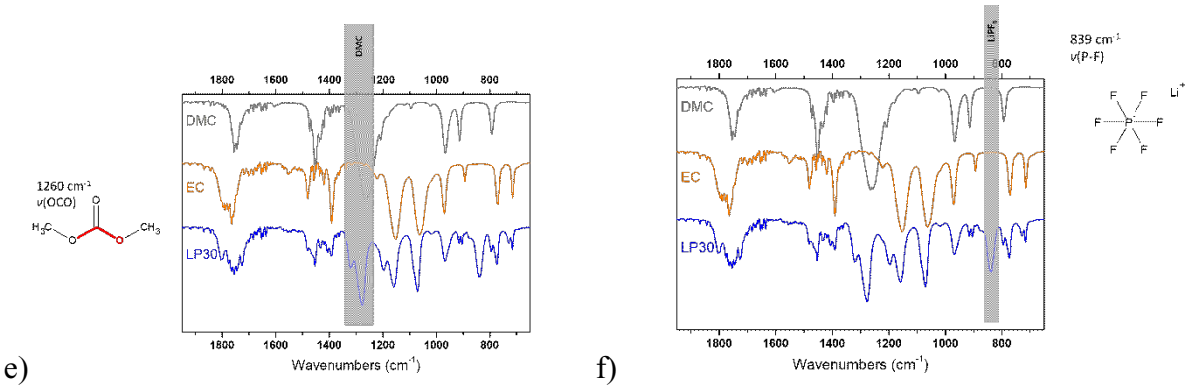


Figure S 9. FTIR spectra of EC, DMC, and LP30: emphasizing the contributions of each species to the FTIR signal; EC-DMC (a, b), EC (c, d), DMC (e), and $LiPF_6$ (f).

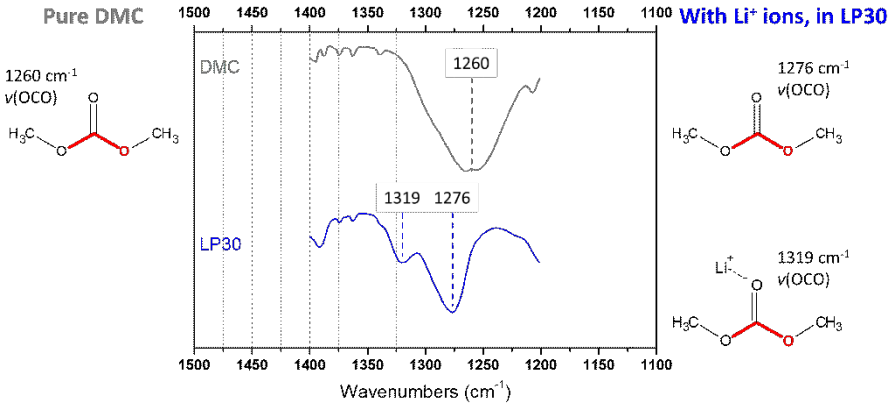
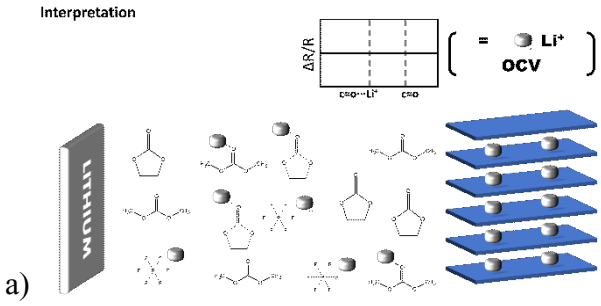


Figure S 10. Emphasizing the solvation of Li^+ ions influence on the FTIR spectrum. Example of DMC and DMC-solvated lithium in LP30.



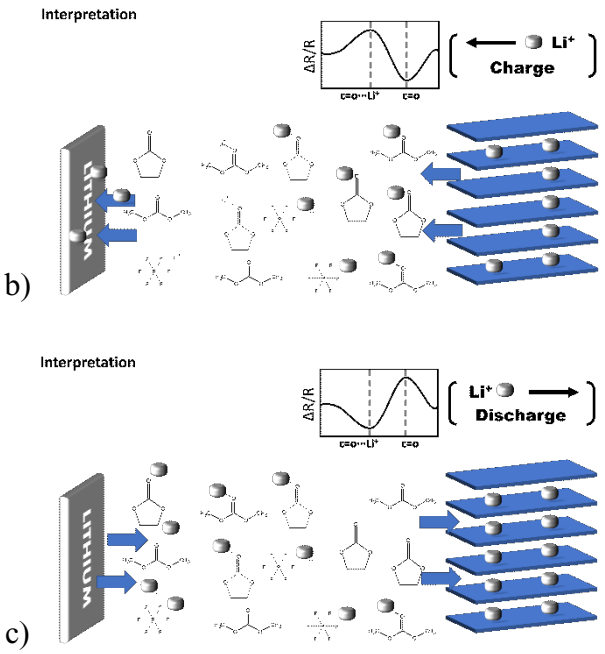


Figure S 11. Schematic illustration of the operando FTIR signal interpretation. A ratio of the selected spectrum, to which a reference spectrum is subtracted (ΔR), over the reference spectrum (ΔR/R) is used throughout the analysis for each material. The reference spectrum is the last recorded spectrum during the OCV, where the system is at equilibrium. The resulting ΔR/R for the end of the OCV or the beginning of the cycling gives rise to a flat line (a). For the first charge, lithium ions are extracted from NCA, and the concentration of Li^+ in the electrolyte will therefore increase at the vicinity of the cathode (where the diamond prism is located). The signal for solvated Li^+ will thus increase (positive values) while the signal for solvents will go downward (b). During the discharge, or lithiation of the cathode, the behaviour is (or should be) reversible. Lithium ion concentration at cathode proximity will decrease, while the peak of the solvents will increase (c).

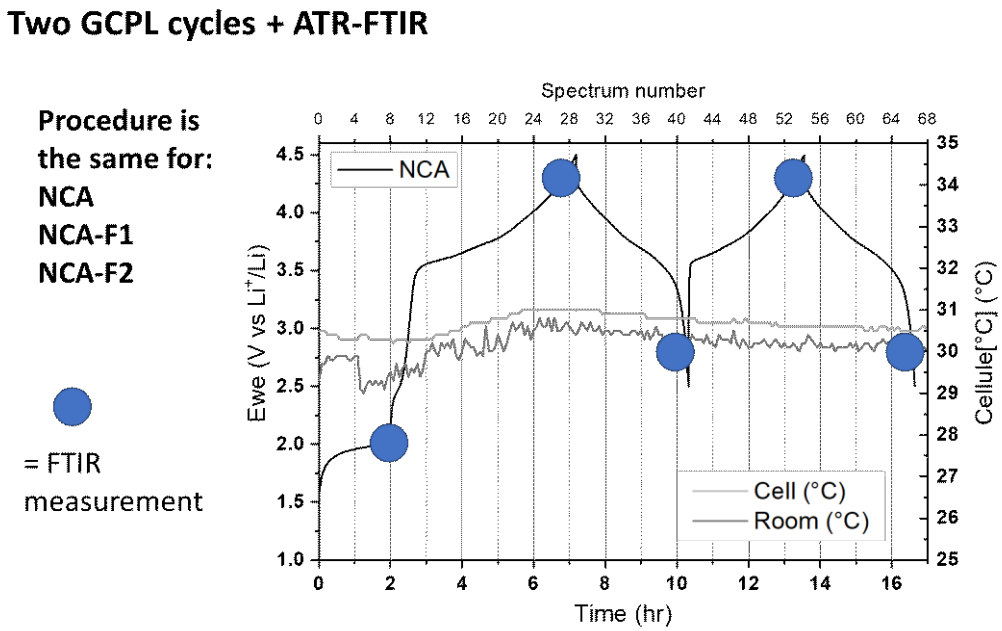


Figure S 12. Typical galvanostatic electrochemical measurement for operando ATR-FTIR measurement. Two galvanostatic cycles are investigated, and FTIR spectra are collected every 15 min. For the sake of clarity, some specific spectra are selected for comparison purpose, as indicated by the blue circles.

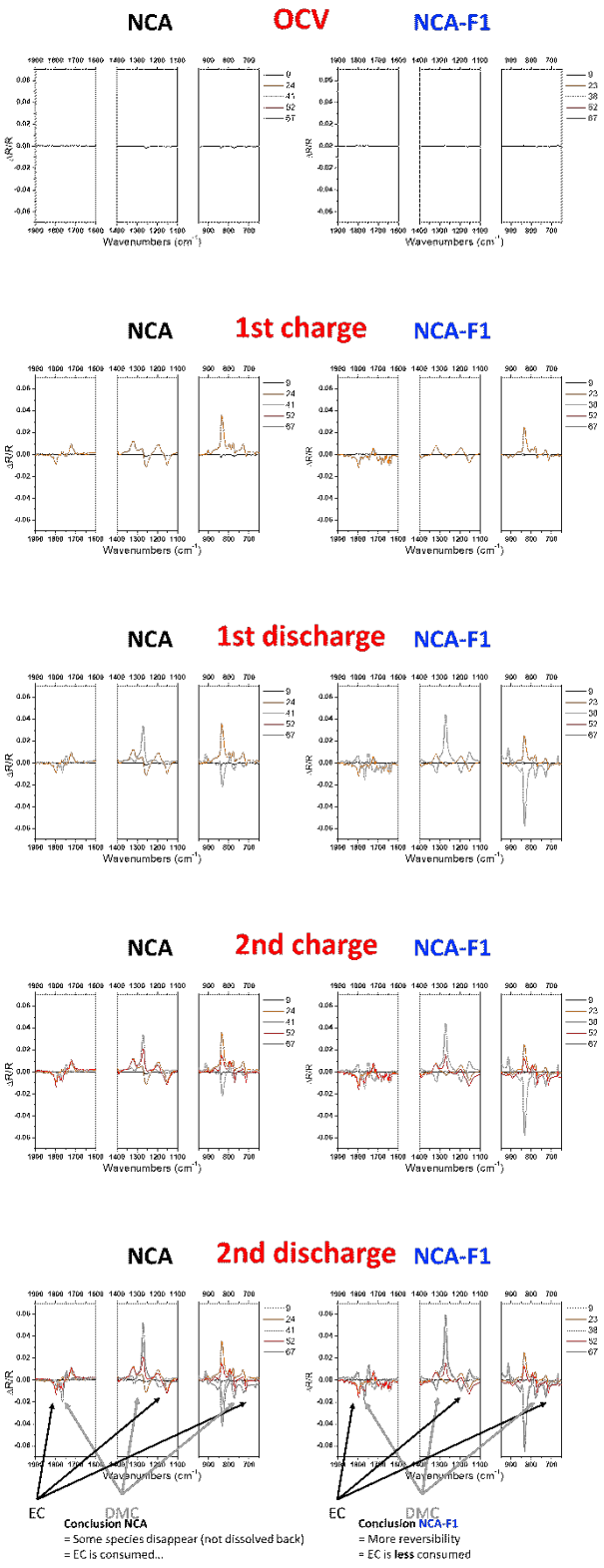


Figure S 13. Selected operando spectra for NCA vs Li and NCA-F1 vs Li half-cells.

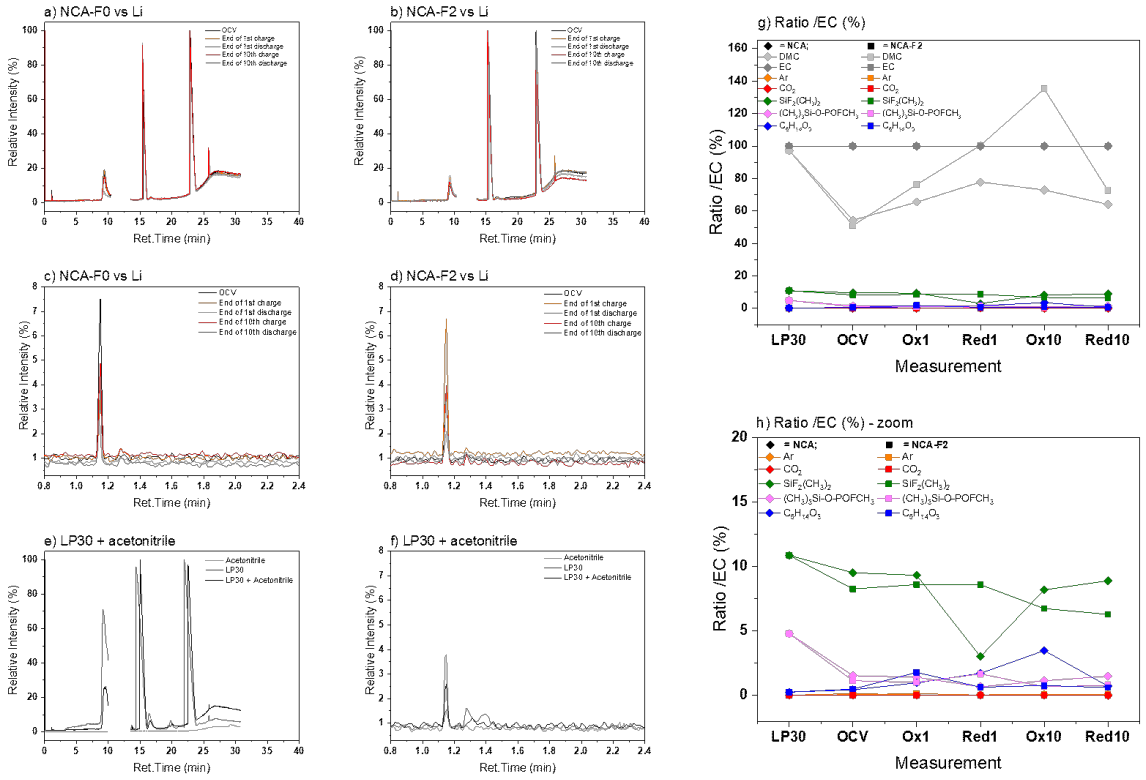


Figure S 14. GC-MS Chromatograms of electrolyte of NCA/Li half-cell (a) and NCA-F2/Li half-cell (b), and their corresponding zoom (c, d), measured post-mortem after 2 h of OCV, first charge, first discharge, 10th charge and 10th discharge, and of pristine LP30 electrolyte, acetonitrile, and a mix of both (e, f). Ratio of each contribution (area%) compared to EC (for all chromatograms, the relative abundance of the peak attributed to EC was always the highest and therefore normalized to 100 %) for LP30/acetonitrile, NCA, and NCA-F2 (g) and a zoom on the lower part (h).

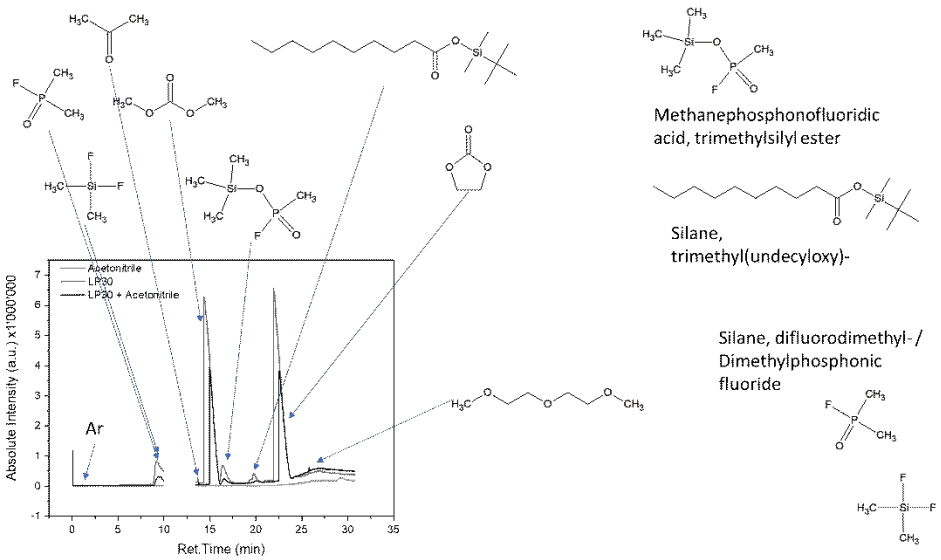


Figure S 15. Chromatograms of acetonitrile, LP30, and a mix LP30+acetonitrile, and the corresponding contributions as extracted from the GC-MS analysis (similarity search above 70 %).

Table S 5. Summary of the GC-MS data for electrolytes of NCA-F0 (pristine NCA, not fluorinated), and NCA-F2, extracted from the GC-MS analysis: surface area (%) of each contribution in the chromatograms, and a ratio of each contribution considering EC as the main species. The last table, below, is related to the analysis of pristine LP30 electrolyte mixed with acetonitrile.

		Ar	CO2	SiF2Me2	Unknown	DMC	Me3-O-PFOM	EC	Ether
NCA-F0 (Area%)	OCV	0.0911	0.0185	5.7266	0.2427	32.6488	0.9273	60.0749	0.2701
	Ox1	0.0307	0.0148	5.2525	0.2221	36.8400	0.7978	56.2870	0.5550
	Red1	0.0280	0.0057	1.6454	0.0704	42.4274	0.3714	54.5136	0.9379
	Ox10	0.0419	0.0067	4.4071	0.0945	39.2122	0.6150	53.7462	1.8765
	Red10	0.0356	0.0030	5.0732	0.1270	36.4937	0.8548	56.9975	0.4154

NCA-F0 Ratio /EC (%)	OCV	0.1516	0.0307	9.5325	0.4041	54.3468	1.5436	100.0000	0.4497
	Ox1	0.0545	0.0264	9.3317	0.3947	65.4503	1.4174	100.0000	0.9860
	Red1	0.0514	0.0105	3.0184	0.1292	77.8290	0.6814	100.0000	1.7206
	Ox10	0.0779	0.0125	8.1998	0.1758	72.9581	1.1442	100.0000	3.4914
	Red10	0.0624	0.0052	8.9007	0.2228	64.0268	1.4997	100.0000	0.7287
NCA-F2 (Area%)	OCV	0.0430	0.0081	5.1305	0.1324	31.6474	0.7158	62.0113	0.3115
	Ox1	0.0820	0.0015	4.5816	0.0884	40.5564	0.5422	53.1900	0.9579
	Red1	0.0168	0.0035	4.0632	0.1126	47.4469	0.7931	47.2562	0.3078
	Ox10	0.0316	0.0041	2.7737	-0.0193	55.5395	0.2776	41.0716	0.3212
	Red10	0.0403	0.0053	3.4895	0.0406	40.2244	0.4441	55.4132	0.3425

NCA-F2 Ratio /EC (%)	OCV	0.0694	0.0131	8.2735	0.2134	51.0349	1.1543	100.0000	0.5023
	Ox1	0.1542	0.0028	8.6137	0.1663	76.2482	1.0193	100.0000	1.8009
	Red1	0.0356	0.0074	8.5983	0.2383	100.4034	1.6782	100.0000	0.6513
	Ox10	0.0769	0.0101	6.7534	-0.0470	135.2258	0.6758	100.0000	0.7820
	Red10	0.0728	0.0096	6.2972	0.0733	72.5898	0.8015	100.0000	0.6181

		Ar	CO2	SiF2Me2	Acetone	DMC	Me3-O-PFOM	Silane	EC	Ether
LP30+ACN	/DMC	0.0209	0.0145	11.1809	0.5276	100.0000	4.9422	1.8094	102.8106	0.2708
	/EC	0.0203	0.0141	10.8753	0.5132	97.2663	4.8071	1.7599	100.0000	0.2634

References

1. J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner and S. A. Rice, *Chem. Rev.*, 1965, **65**, 199-236.
2. E. Unger, M. Liebau, G. S. Duesberg, A. P. Graham, F. Kreupl, R. Seidel and W. Hoenlein, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **399**, 280-283.
3. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. H. Gan and G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70-76.
4. D. A. Shirley, *Phys Rev B*, 1972, **5**, 4709-4714.
5. J. H. Scofield, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1976, **8**, 129-137.

VI.2 Conclusion

La caractérisation du matériau NCA après fluoration par la RMN ^{19}F du solide et par XPS indique que les taux de fluoration sont relativement faibles : 0,8 %m pour F1 et 1,4 %m avec F2 mesurés en RMN ^{19}F. La comparaison des quantifications du fluor à partir des analyses XPS et RMN ^{19}F montrent que le fluor est localisé en extrême surface des particules du matériau NCA. De plus, les cartographies EDX ont révélé que la fluoration en surface est homogène pour les deux conditions, F1 et F2. Les résultats issus des diffractogrammes DRX confirment que le protocole de fluoration permet d'obtenir une fluoration uniquement de surface puisqu'aucune modification de la structure cristalline du cœur des particules de NCA n'a été détectée.

La fluoration du matériau NCA par le XeF_2 s'avère particulièrement bénéfique pour les performances électrochimiques. En effet, la rétention de capacité des électrodes contenant du NCA fluoré est nettement améliorée à la fois pour les conditions de synthèses F1 et F2. Les électrodes fluorées conservent, après 100 cycles, 70% de la capacité spécifique initiale, contre 57,4% pour le matériau de référence. Une réduction très marquée de la polarisation est également observée pour les 100 premiers cycles : la polarisation des cellules de références est de l'ordre de 0,55 V contre 0,25 V pour les deux systèmes fluorés. Enfin, nous avons montré que la fluoration des matériaux NCA permet de conserver des valeurs de rétentions de capacité à hauts régimes nettement supérieures à celles observées pour les électrodes de références. En effet, quand un régime de 2C est appliqué, les capacités des électrodes F2 se maintiennent à 125 $mAh.g^{-1}$ tandis que les capacités des électrodes de références s'effondrent à 25 $mAh.g^{-1}$.

Cette étude de la fluoration du matériau NCA nous encourage à poursuivre cette démarche pour d'autres matériaux d'électrodes positives, notamment le matériau NMC, connu pour être lui aussi instable en surface.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion Générale

Ce manuscrit s'est concentré sur l'étude de l'influence de la fluoration de surface de matériaux d'électrodes négatives à base de titanates TiO_2 et $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) ainsi que du matériau d'électrode positive $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA). Les interfaces entre les électrodes négatives et les électrolytes dans les batteries Li-ion sont connues pour être le siège de nombreuses réactions parasites conduisant à la formation d'une SEI et entrainant des pertes irréversibles de capacité. Même si les titanates ont un potentiel d'insertion du lithium relativement élevé, ceux-ci ne sont pas épargnés par ces phénomènes interfaciaux avec l'électrolyte. La surface du matériau LTO est également responsable de la formation de dégagements gazeux. Les cations Ti^{4+} présents en surface du LTO sont en effet connus pour leurs propriétés catalytiques. Le matériau d'électrode positive NCA présente quant à lui une instabilité structurale en surface lorsque le lithium est extrait de sa structure, entrainant la formation de nouvelles phases aux propriétés électrochimiques détériorées. La formation des phases spinelle et NaCl en surface conduisent à l'augmentation de l'impédance des électrodes et à un fort autoéchauffement, causant des dégradations des performances électrochimiques et des problèmes de sécurité. Qu'ils soient dus à des réactions entre le matériau d'électrode et l'électrolyte ou à des instabilités structurales de surface, les phénomènes interfaciaux dans les batteries Li-ion doivent être davantage maitrisés. Dans ce travail de thèse, nous avons montrés que la fluoration de surface des matériaux négatifs ou positifs, permet de répondre en partie aux problématiques précédemment énumérées.

Pour réaliser la fluoration, nous avons utilisé le difluorure de xénon pour la première fois employé pour la fluoration de matériaux d'électrodes. Cet agent fluorant nous a permis de procéder selon un protocole sûr et reproductible dans les différents laboratoires de la collaboration. Ce protocole s'est avéré efficace et simple pour fluorer la surface des matériaux d'électrodes, la variation du paramètre temps d'exposition étant suffisante pour moduler les quantités de fluor en surface.

Afin d'évaluer l'influence de la fluoration sur le fonctionnement des batteries Li-ion, nous avons opté pour une stratégie analytique multi-échelles consistant à étudier les batteries à trois niveaux différents : nous nous sommes tout d'abord concentrés sur la caractérisation des matériaux fluorés. La réactivité avec le fluor et l'impact sur la structure cristallographique des matériaux ont été évalués par le recoupement des techniques de DRX, RMN ^{19}F et RAMAN,

mais aussi des techniques d'extrême surface telles que l'XPS ou l'AES. L'étude a également porté sur les comportements électrochimiques des électrodes utilisant des matériaux fluorés et l'influence de la fluoration de surface sur la formation de la SEI par des analyses XPS détaillées. Enfin, les dégagements gazeux produits à l'interface des électrodes de LTO ont été caractérisés au moyen de l'ATR-FTIR en conditions *operando* et au moyen de la GC-MS.

Un premier travail prospectif a été mené sur le matériau modèle TiO_2 dans le but de valider les méthodes de caractérisation, les conditions de synthèses et dans le but d'évaluer l'intérêt de la fluoration pour la protection des électrodes négatives. L'étude des matériaux TiO_2 fluorés à l'aide des cartographies SAM et par XPS a montré la formation d'une couche fluorée homogène en surface des particules. Nous avons démontré que cette couche fluorée n'affecte par la structure cristallographique du TiO_2 quel que soit le taux de fluoration. La fluoration s'avère être contenue en surface de par la comparaison des rations F/Ti obtenus en XPS et en RMN ^{19}F du solide. Le fluor semble interagir avec les lacunes de surface du TiO_2, seuls les oxygènes d'extrême surface sont partiellement remplacés par des atomes de fluor. Les TiO_2 fluorées présentent des comportements électrochimiques améliorés pour les premiers cycles en ½ pile face au lithium métallique. La fluoration a pour effet de réduire la polarisation des électrodes, de réduire les pertes de capacité irréversibles au cours des premiers cycles et de conduire à des capacités spécifiques améliorées. Ce comportement électrochimique est corrélé avec les analyses XPS qui montrent que la fluoration diminue la réactivité de surface des électrodes à base de TiO_2. Moins d'espèces issues de la dégradation de l'électrolyte sont détectées après fluoration, qu'il s'agisse de carbonates ou de produits de dégradation de sel de lithium. Les SEI formées en surface des électrodes de TiO_2 fluorés sont moins importantes, ce qui semble également conduire à des stabilités améliorées de ces SEI pour une passivation plus efficace des électrodes.

À partir de ces résultats encourageants, le travail s'est poursuivi avec l'étude du matériau LTO, un matériau pouvant répondre aux besoins spécifiques de certaines applications de niche. Les deux conditions de fluoration les plus prometteuses avec TiO_2 ont été sélectionnées, toutes deux nécessitent 7,5 % massique de XeF_2 pour une durée d'exposition de 1h30 à 3h30 pour « *LowF* » et « *HighF* » respectivement. Ces conditions de synthèses conduisent à la formation majoritaire d'environnements LiF identifiés par la RMN ^{19}F et par XPS. Des analyses de cross-polarization et de spin counting réalisées en RMN ^{7}Li et ^{19}F permettent de compter jusqu'à 3 fluors par atome de lithium quand le composé cristallin LiF compte 6 voisins. Les mesures DRX confirment qu'il n'y pas de formation de LiF cristallin puisque les diffractogrammes ne sont

pas modifiés par la fluoration. L'environnement Li-F représente 75% du fluor en surface dans le cas du matériau *HighF*. Le fluor est quantifié à 0.6 % massique pour *LowF* et 0.9 % massique pour *HighF*. Les mesures XPS permettent en plus l'identification d'une solution solide $Li_{4-x}Ti_5O_{12-x}F_x$ qui gagne en importance avec le temps d'exposition à l'agent fluoration. Cependant la structure cristalline au cœur du matériau LTO n'est pas altérée par la fluoration avec le XeF_2. Les cartographies chimiques Auger révèlent que la couche fluorée est localisée en surface et forme un revêtement dont l'épaisseur est estimée entre 100 et 200 nm environ. La comparaison des signaux XPS des sources Al Kα et Ag Lα montre que le fluor diffuse en profondeur avec un temps d'exposition croissant au XeF_2. Nous avons montré que cette épaisseur fluorée en surface du LTO diminue la réactivité des électrodes vis-à-vis de l'électrolyte. Des analyses XPS d'électrodes cyclées montrent que les environnements Li-F permettent la diminution des espèces carbonates et fluorées, ces dernières étant issues de la dégradation du sel de lithium. Dans l'ensemble, la SEI est d'autant moins épaisse et plus stable au cours des dix premiers cycles que les électrodes sont fluorées. La diminution de la réactivité de surface des LTO fluorés s'accompagne d'une réduction des quantités de CO_2 générées. Les mesures ATR-FTIR *operando* et GC-MS mettent en évidence le rôle passivant de la fluoration dès le montage de la batterie et le contact entre l'électrode et l'électrolyte. Les quantités de CO_2 solubilisées dans l'électrolyte sont 3 à 5 fois plus faibles dans le cas d'une électrode *HighF* que dans le cas d'une électrode LTO brute.

La fluoration se révèle donc comme une technologie prometteuse pour protéger les interfaces entre les matériaux d'électrodes négatives et l'électrolyte. Mais la fluoration de la surface du matériau NCA s'est également montrée fructueuse. En effet le matériau NCA souffre d'une instabilité structurale en surface occasionnant des dégradations de ses performances électrochimiques.

Nous avons appliqué les mêmes conditions de fluoration utilisées pour les matériaux d'électrodes négatives au matériau NCA. Ces conditions ont conduit exclusivement à une fluoration homogène de surface. Comme attendu, nous obtenons majoritairement des environnements Li-F en surface, mais en quantités moins importantes que pour les matériaux d'électrodes négatives. L'amélioration des performances électrochimiques apportée par la fluoration est importante :

- les capacités des électrodes fluorées après 100 cycles de fonctionnement sont 13 % supérieures aux électrodes de références

- la rétention de capacité à régime élevé est également fortement améliorée, notamment pour les électrodes les plus fluorées
- les électrodes fluorées présentent des polarisations progressives nettement moins importantes que les électrodes de références. Ce comportement est possiblement lié à la nature de la surface modifiée du matériau NCA. Des mesures de spectroscopie d'impédances dans un premier temps, puis avec l'appui d'autres techniques de caractérisation permettraient de confirmer cette hypothèse.

Perspectives

L'ensemble de ces travaux démontre l'intérêt de la fluoration de surface du potentiel de cette technologie pour la protection des matériaux d'électrodes pour les batteries Li-ion. Cependant certaines approches mériteraient d'être approfondies ou abordées :

- Des études du comportement électrochimique des matériaux fluorés pour de très long cycles (>1000 cycles) permettraient d'éprouver la stabilité de la passivation du fluor en surface des matériaux d'électrodes et ses effets sur la durée des batteries.
- L'étude des systèmes en cellules complètes (comprenant une électrode positive et négative) sera une étape essentielle de la validation de la fluoration pour des systèmes plus proche des réalités industrielles. La fluoration pourrait contribuer à l'amélioration de ces systèmes par différents aspects :
  - Bien que nous n'ayons pas obtenu de preuves directes de la stabilisation de la structure de surface du matériau NCA par la fluoration, des analyses complémentaires utilisant d'autres techniques, comme la diffraction des rayons X à angles rasants, la GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) ou encore la microscopie électronique à transmission (MET), nous permettraient de caractériser la structure en extrême surface :.
  - En stabilisant la structure de surface de matériaux type NMC ($LiNi_xMn_yCo_zO_2$), qui subit des modifications de structure en surface similaire au NCA. Comme observé pour le matériau NCA, de meilleures performances pourraient être obtenues en fluorant le matériau NMC.
  - En diminuant ou empêchant la dissolution des métaux des matériaux de cathode dans l'électrolyte. En effet, pour des matériaux d'électrodes positives à base de manganèse tels que $LiMn_2O_4$, la dissolution du manganèse dans l'électrolyte est reportée. Le

manganèse dissous se retrouve alors dans la composition de la SEI à la surface de l'électrode négative, ce qui est nocif pour le fonctionnement de la batterie. La fluoration, en stabilisant la structure en surface des matériaux de cathode, pourrait atténuer ces phénomènes de dissolution. De plus, la fluoration de l'électrode négative pourrait limiter la déposition de métal à sa surface.

- La fluoration à la fois des électrodes positives et négatives pourrait également diminuer de façon drastique les pertes de capacité irréversibles liées à la formation de la SEI au cours des premiers cycles. Cependant la compréhension de tels systèmes peut s'avérer délicate. En effet, des tests préliminaires, que nous avons réalisés sur des systèmes LTO- F *vs.* NCA, ont montré des performances en deçà des attentes. Il se pourrait qu'une fluoration « assymétrique », avec une seule électrode fluorée, ait des effets contre-productifs. Les phénomènes de dégradations étant défavorisés à l'interface de l'électrode LTO-F ont peut-être eux des répercutions sur le matériau d'électrode positive. En effet, après quelques cycles seulement, les premières analyses XPS ont montré un dépôt important à la surface de NCA. Dans les cellules complètes, les performances d'une électrode ne peuvent être dissociées de l'autre électrode, du fait des interactions. Il faudra donc caractériser les interactions entre les matériaux d'électrodes fluorés ou non, pour l'ensemble des configurations possibles, afin de comprendre l'influence de la fluoration dans les systèmes complets (figure 1).

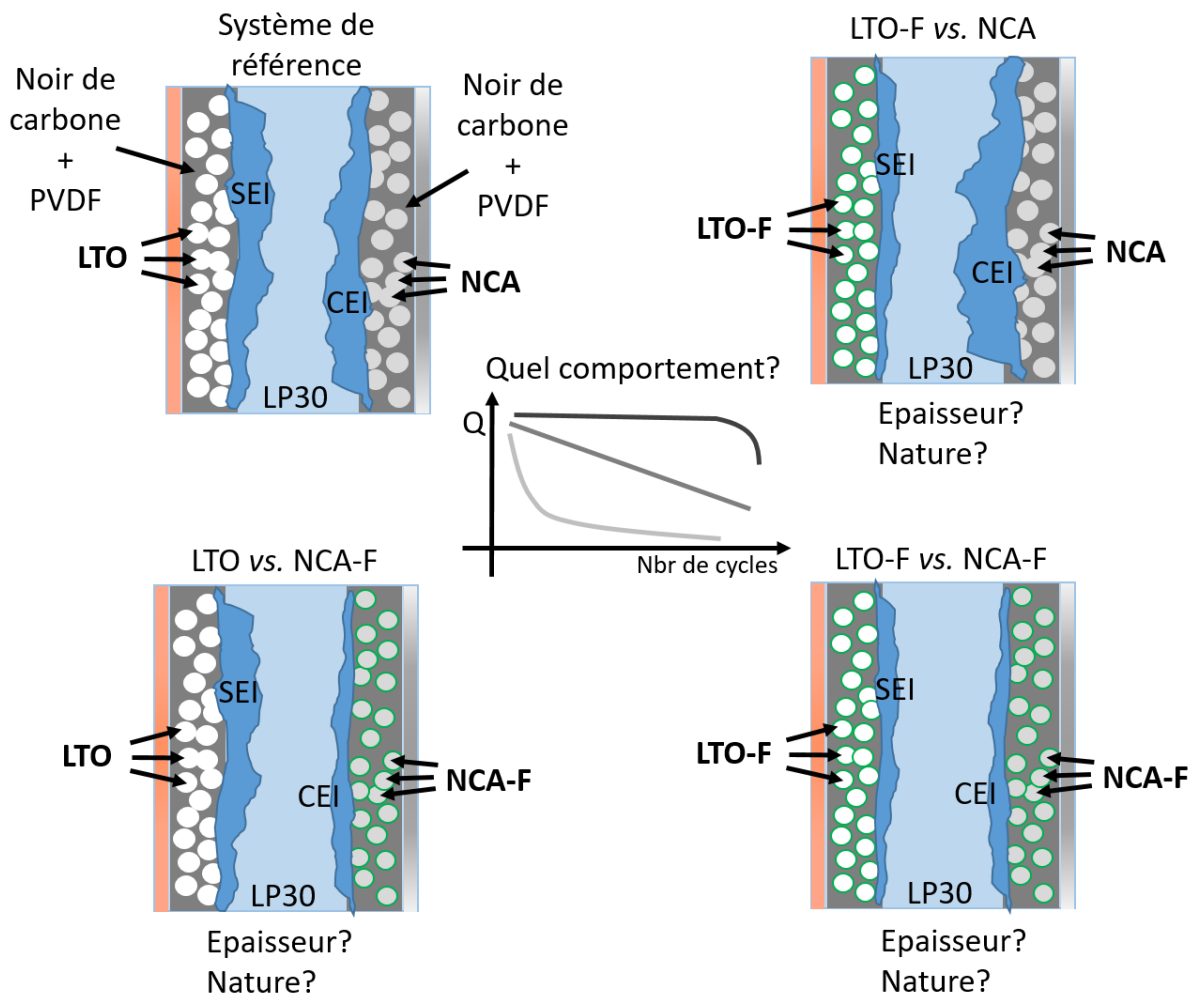


Figure 1 : Exemples d'interactions envisagées en les interfaces d'électrodes négatives à base de LTO et d'électrode positives à base de NCA pour différentes configurations de fluoration.

- La versatilité des batteries Li-ion conduit à des températures d'utilisation plus élevées ou plus basses. Il sera important d'aborder les effets de la fluoration sur les comportements électrochimiques des systèmes à des températures différentes de la température ambiante. L'élévation de la température exacerbe la production de gaz dans le cas d'électrode LTO par exemple, la fluoration pourrait alors être efficace pour diminuer cette production.

- Enfin les effets de la fluoration devraient être comparés aux effets d'additifs comme le FEC, quand cela s'avère pertinent pour le système en question. En effet, le coût de la « fluoration indirecte » par l'emploi de FEC est important en comparaison de celui de la fluoration. Des tests galvanostatiques ont été effectués sur des systèmes $LiCoPO_4$ en ½ pile. Les effets de la fluoration du LCP ont été comparés par rapport à ceux de l'ajout de 5% de FEC et de l'interaction de la fluoration et d'additif (figure 2). La fluoration (échantillons LCP-F2, conditions équivalentes à *HighF*) s'avère être très prometteuse pour la protection de ce

matériau d'électrode, puisque les performances de l'électrode fluorée sont supérieures aux systèmes utilisant le FEC ou la fluoration et le FEC.

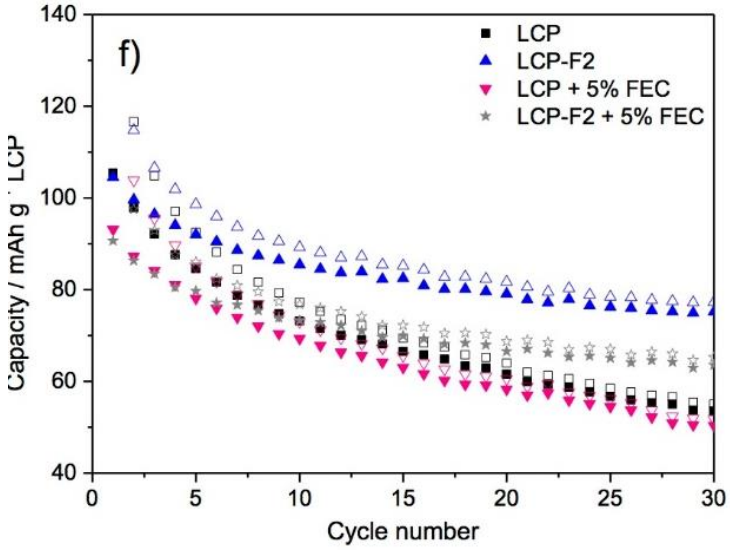


Figure 2 : Capacités spécifiques de cellules LCP 1/2 piles en fonction du nombre de cycles: LCP brut en noir, LCP fluoré en bleu, LCP +5% FEC en rose, LCP fluoré +5% FEC en gris.

Résumés du manuscrit

Abstract of the thesis:

A shift toward greener technologies has been impulsed by the European authorities and tremendous efforts are now engaged to drastically reduce our carbon footprint, by at least for 40 percent by 2030. The development of safe batteries with higher energy density is part of this shift, since this technology is critical for the commercialization and for the rise of electrical mobility and smart energy grid deployment. To do so, new materials need to be developed or existing materials need to be improved to reach higher specific capacities and working electrochemical potentials. The research prospects new electrode materials, new electrolytes and new ways to protect the electrode/electrolyte interphase within the batteries. Indeed, in secondary batteries, the anode/electrolyte interphase plays a key role in the electrochemical performances and life span. Since the classically used liquid organic electrolytes are not stable in the totality of the working potential window of Li-ion batteries, they undergo degradation on cycling of the battery, hence a Solid Electrolyte Interphase (SEI) is formed. This interphase passivates the negative electrodes from the electrolyte and prevents further aging processes, however as this passivation continues in cycling, it also lowers the coulombic efficiency and causes irreversible capacity loss. Knowing this, any modification of the SEI should be performed with parsimony as it could break the balance between the positive and negative aspect for the SEI. By synthetizing a chemisorbed thin fluorinated layer upon anode material, we managed to improve the passivating power of the SEI on TiO_2 and $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) anodes, leading to enhanced electrochemical performance. We also determine that very low quantities of fluorine on the active electrode material surface leads to several beneficial effects. We demonstrated that the fluorination brings as well enhancement for positive electrode materials, such as $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA). Indeed, NCA and NMC suffer structural surface instability, leading to self-heating and loss of performance. Improved cyclability is observed for fluorinated NCA electrodes as the fluorination stabilizes the surface structure.

Surface fluorination was carried by a process using XeF_2, for the first time applied to electrode materials. We aimed to prospect the influence of the surface fluorination on different aspect of a Li-ion battery, from the active material to the electrolyte interphase, thanks to a multi-scale probing approach. The chemical nature of the surface layer on negative and positive electrode materials was described by the mean of the XPS, as well as the fluorine distribution on the surface with both AES and SAM. The bulk and sub-surface properties of fluorinated LTO

(LTO-F) were also investigated by coupling XRD, Raman Spectroscopy and NMR ^{19}F, showing no modifications of the crystallographic structure. The influence of the surface fluorination on the electrochemical performance was investigated by galvanostatic cycling and by coupling XPS and SAM on cycled electrodes. We paid a specific attention to the impact of the fluorination on the SEI thickness and stability in charge and discharge. Indeed, LTO-F exhibits a new reactivity toward the electrolyte, leading to a thinner and stabilized SEI. Finally, the gas generation of the LTO-F electrodes has been investigated by Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS), as gassing is known to be a roadblock to the commercialization of LTO. We demonstrated that the CO_2 outgassing is reduced by the surface fluorination. Overall, the strategy implemented in this work, from synthesis to thorough characterization, offer new solutions to improve both SEI formed on negative electrode material as well as surface structural stability of positive electrode material, leading to improved Li-ion batteries.

Résumé en français:

Un changement de cap vers les technologies vertes est impulsé par les instances dirigeantes Européennes, désormais d'importants efforts sont engagés pour réduire notre empreinte carbone d'au moins 40% d'ici à 2030. Le développement de batteries sûres, présentant de meilleures densités d'énergie s'inscrit dans cette démarche. Ces technologies sont incontournables pour la croissance du secteur des transports électriques et des réseaux électriques intelligents. Pour répondre à la demande, de nouveaux matériaux doivent être développés et les matériaux existants doivent être améliorés pour atteindre de meilleures capacités de stockage et de plus hauts potentiels de travail. La recherche prospecte de nouveaux matériaux d'électrodes, de nouveaux électrolytes, mais aussi de nouvelles stratégies pour protéger les interfaces électrodes/électrolyte au cœur des batteries. En effet, dans les batteries secondaires, les interfaces électrodes/électrolyte jouent un rôle déterminant dans les performances électrochimiques et les durées de vie. Les électrolytes liquides organiques subissent des dégradations dans les fenêtres de potentiels appliqués conduisant à la formation d'une couche à la surface des électrodes négatives appelée « Solid Electrolyte Interphase » (SEI). La formation de cette interface amène une problématique à double tranchant : la SEI diminue l'efficacité coulombique et provoque des pertes de capacité irréversibles, mais elle permet également la passivation de l'électrode et prévient les mécanismes de vieillissements. Sachant cela, toute modification de la SEI se révèle délicate puisque l'équilibre entre les aspects

positifs et négatifs peut être perdu. Par la chimisorption d'une fine couche fluorée à la surface des matériaux d'anode, nous sommes parvenus à améliorer le pouvoir passivant de la SEI à la surface de matériaux TiO_2 et $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), conduisant à l'amélioration des comportements électrochimiques. Nous avons déterminé que de faibles quantités de fluor à la surface des matériaux actifs peuvent suffire à apporter de nombreuses améliorations. De plus, nous avons démontré que la fluoration est également bénéfique pour les matériaux d'électrodes positives tels que $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA). En effet, le matériau NCA souffre d'instabilités structurales en surface qui entrainent des dégradations des capacités. Des comportements électrochimiques améliorés ont été observés pour des électrodes NCA fluorées, la fluoration permettant une stabilisation de la structure de surface du NCA.

Nous avons prospecté l'influence de la fluoration de surface des matériaux actifs aux interfaces avec l'électrolyte, au moyen d'une approche multiéchelle. La nature chimique de la couche fluorée en surface des matériaux d'électrodes positives et négatives a été décrite par XPS, tout comme la distribution spatiale 2D du fluor par les techniques AES et SAM. Les propriétés du cœur et de la sous-surface des LTO-F ont été caractérisées par le couplage de la DRX, du Raman et de la RMN ^{19}F du solide, aucune modification structurelle induite par la fluoration n'a été observée. L'influence de la fluoration de surface sur les performances électrochimiques a été évaluée par le couplage de cyclages galvanostatiques et d'analyses XPS et AES effectuées sur des électrodes ayant cyclées. Les LTO-F montrent une nouvelle réactivité vis-à-vis de l'électrolyte, conduisant à la formation d'une SEI plus fine et plus stable. Enfin, la génération des gaz par les électrodes LTO fluorés a été caractérisée par la GC-MS. Nous avons démontré que la formation de CO_2 est réduite par la fluoration de surface. Dans l'ensemble, la stratégie déployée dans cette étude, allant de la synthèse à une caractérisation multiéchelle rigoureuse, propose de nouvelles solutions pour améliorer à la fois la stabilité de la SEI en surface d'électrodes négatives et la stabilité structurale de surface de matériaux d'électrodes positives, pour des batteries Li-ion de plus haute performance.