



HAL
open science

Influence de l'électrolyte sur la sécurité des batteries Li-ion : rôle des additifs et du sel de lithium

Coralie Forestier

► **To cite this version:**

Coralie Forestier. Influence de l'électrolyte sur la sécurité des batteries Li-ion : rôle des additifs et du sel de lithium. Autre. Université de Picardie Jules Verne, 2017. Français. NNT : 2017AMIE0006 . tel-03692933

HAL Id: tel-03692933

<https://theses.hal.science/tel-03692933>

Submitted on 10 Jun 2022

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 de Doctorat

Mention Chimie

Spécialité Chimie et Electrochimie du solide

présentée à *l'Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)*

de l'Université de Picardie Jules Verne

par

Coralie FORESTIER

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Picardie Jules Verne

***Influence de l'électrolyte sur la sécurité des batteries Li-ion:
rôle des additifs et du sel de lithium***

Soutenue le 11 janvier 2017, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M^{me} Fannie ALLOIN, Directrice de Recherche

M. Philippe POIZOT, Professeur

M. Michel ARMAND, Directeur de Recherche

M. Lucas SANNIER, Ingénieur Renault

M. Guy MARLAIR, Ingénieur INERIS

M. Stéphane LARUELLE, Professeur

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Co-directeur de thèse

Co-directeur de thèse

A ma mère

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mes directeurs de thèse, Stéphane Laruelle (LRCS) et Guy Marlair (INERIS), pour leur encadrement durant ces trois années ainsi que pour la relecture de ce manuscrit.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. Michel Armand pour ses précieuses idées et judicieux conseils qu'il m'a prodigués lors de ses venues au LRCS. C'est un grand honneur pour moi que vous ayez accepté d'être examinateur et président de mon jury de thèse.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à mes rapporteurs Mme Fannie Alloin et M. Philippe Poizot pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture de mon manuscrit et leurs remarques très pertinentes. M. Poizot, je saisi l'occasion pour vous remercier pour les cours d'électrochimie durant la licence et pour m'avoir convaincue de suivre le master européen MESC.

Stéphane et Sylvie, je vous remercie d'avoir partagé une partie de votre connaissance et de votre savoir-faire pendant ces trois années. De plus, vous avez su vous rendre disponible autant que nécessaire et nos nombreuses discussions ont bien évidemment favorisé l'avancement de mes travaux mais ont également été source de motivation. J'ai beaucoup appris grâce à vous et je vous en suis très reconnaissante. Sylvie, cela n'a pas toujours été évident pour moi de trouver une histoire dans chaque présentation mais celle de la Californie restera à jamais gravée dans ma mémoire.

Lucas Sannier (Renault), je te remercie sincèrement pour ton implication dans l'avant thèse, la thèse, et l'après thèse. J'admire ta pédagogie, j'apprécie tes musiques (Ben Harper, Eminem...) mais je ne peux pas en dire autant de tes références cinématographiques (the Rock, Matrix...). Amandine Lecocq (INERIS) merci pour ton implication dans les tests et les analyses réalisés à la plateforme STEEVE. Félicitations encore pour cet heureux événement à venir.

J'aimerais également remercier Matthieu Courty pour m'avoir initiée à la DSC, Carine Davoisne pour les séances de MET, Grégory Gachot pour les analyses GC/FTIR/MS et Jean-Bernard Leriche pour ses solutions techniques. Un grand merci à Aurélien pour la mise en place des tests thermiques à l'INERIS et à Alex et Pierre pour leur sympathie et leur aide. Pierre, j'espère t'avoir convaincue que ce n'est pas si désagréable de travailler avec une thésarde.

Je remercie également toutes les autres personnes au sein de Renault, l'INERIS et le LRCS avec qui j'ai eu la chance de pouvoir échanger durant ces trois années.

Amina, tu as été une collègue de bureau en or et une source de motivation au quotidien. Au fil de nos nombreuses discussions tu es devenue une véritable amie et même une confidente. Je suis très heureuse d'avoir partagé cette expérience avec toi, et j'espère avoir très vite l'occasion de célébrer notre succès ensemble.

Vittoria et Caroline, vous avez été d'un grand soutien pendant la dernière ligne droite.

Caroline, tu as toujours su être à l'écoute et trouver les mots pour nous rassurer dans nos moments de doute.

Faty, un énorme merci pour nos temps de pause du midi qui m'ont permis de me confier, de me libérer, de me changer les idées et ainsi affronter plus facilement les épreuves de la thèse.

Virginie, en plus de nos conversations téléphoniques interminables je me souviendrai toujours de ta grande entrée lors de ma soutenance.

Je tiens bien sûr à remercier mon chéri d'avoir été présent et de m'avoir supportée pendant ces années et plus particulièrement pendant la période de rédaction. Malgré ton travail très prenant tu as su être à l'écoute et me soutenir dans les moments difficiles.

Pour finir, je remercie chaleureusement ma mère et ma marraine de m'avoir toujours soutenue et encouragée quel que soit mes choix. Je suis fière d'avoir soutenue ma thèse devant vous car c'est aussi grâce à vous si je suis docteur de chimie aujourd'hui.

Maman, en guise de remerciement pour tout ce que tu as fait et continues de faire pour mes frères et moi, je te dédie ma thèse.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Rappels bibliographiques.....	6
I. La batterie Li-ion.....	7
A. Les électrodes	8
1. Matières actives d'électrode positive.....	8
2. Matières actives d'électrode négative	10
3. Les liants	12
B. Le séparateur.....	13
C. L'électrolyte	14
1. Les solvants.....	14
2. Les sels de lithium	15
3. Les additifs	17
D. La SEI.....	17
1. Sa formation et ses propriétés	17
2. Sa composition	18
3. Les additifs « renforceurs de la SEI » et « récepteurs anioniques ».....	19
II. Etude de la réactivité thermique.....	21
A. Techniques utilisées	21
1. Le calorimètre adiabatique de réaction	22
2. La calorimétrie différentielle à balayage	22
3. Le calorimètre Calvet.....	22
B. Influence des composants de la batterie	23
1. L'électrode positive en présence d'électrolyte.....	23
2. L'électrode négative en présence d'électrolyte.....	24
3. Le séparateur.....	32
III. Conclusion.....	33
IV. Bibliographie.....	35

Chapitre 2 : Vers le comportement thermique d'une batterie NMC/graphite.....	45
I. Caractérisation texturale et électrochimique du graphite.....	47
A. Caractérisation texturale.....	48
1. La poudre de graphite.....	48
2. Le film d'électrode composite de graphite réalisé au CEA.....	49
3. Les films d'électrode composite de graphite réalisés au laboratoire.....	50
B. Caractérisation électrochimique.....	52
1. Profil Galvanostatique.....	52
2. Caractérisation de la SEI par microscopie en transmission et spectroscopie infrarouge.....	53
II. Compréhension du comportement thermique du graphite lithié/électrolyte ..	55
A. Cas de la poudre de graphite.....	55
B. Cas du film d'électrode composite de graphite	60
III. Contribution de la positive dans le phénomène d'emballement thermique	63
A. Analyse des interfaces électrode/électrolyte par DSC	63
B. Analyse de la cellule complète par C80.....	64
IV. Conclusion	68
V. Bibliographie.....	70

Chapitre 3 : Influence des additifs commerciaux sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte 73

I. Compréhension du rôle des additifs sur le comportement thermique à partir des caractérisations de la SEI.....	75
A. Les carbonates : VC, FEC et VEC	75
1. Caractérisation de la SEI	75
2. Comportement thermique	81
B. Le 1,3-propane sultone	85
1. Caractérisation de la SEI	85
2. Comportement thermique	92
C. L'anhydride succinique.....	93
1. Caractérisation de la SEI	93
2. Comportement thermique	97
II. Impact des additifs sur le comportement thermique après cyclage	98
A. Impact du changement de configuration sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte après la première lithiation	99
1. L'électrolyte de référence sans additif	99
2. L'électrolyte avec additif : l'exemple du VC	101
B. Comportement thermique du graphite lithié/électrolyte après cyclage	103
1. L'électrolyte de référence sans additif	103
2. L'impact des additifs	107
a) Sur les performances électrochimiques	107
b) Sur le comportement thermique.....	111
III. Conclusion	114
IV. Bibliographie.....	117

Chapitre 4 : Vers de nouvelles compositions d'électrolyte	121
I. Etude d'une nouvelle famille d'additif « renforceur de la SEI » : les dicyanokétènes	123
A. Synthèse et caractérisation des additifs	123
1. Protocole de synthèse	123
2. Caractérisation.....	124
B. Compréhension du mode d'action des dicyanokétènes en tant qu'additif	125
1. Profils galvanostatiques	125
2. Mécanisme de réduction du DCKPA et DCKEA.....	126
C. Performances électrochimiques.....	131
1. Cyclage à 20 et 45°C	131
2. Propriété de passivation	133
D. Influence sur le comportement thermique.....	134
II. LiFSI comme substituant à LiPF₆ pour les batteries NMC/graphite	135
A. Étude préliminaire sur la corrosion du collecteur d'aluminium	136
1. La voltammétrie cyclique.....	136
2. La chronoampérométrie	137
B. Influence sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte	140
III. Conclusion	143
IV. Bibliographie.....	145

Chapitre 5 : De l'électrode négative aux prototypes de faible énergie 147

I. Appareillage et protocole.....	149
A. Description du dispositif.....	149
B. Influence du protocole de chauffe.....	153
1. Isotherme à 150 °C (norme UL 2054)	153
2. Rampe continue de 5 °C/min jusqu'à 300 °C	157
II. Influence de différents paramètres sur l'emballage thermique.....	160
A. Influence de l'état de charge.....	160
B. Influence de l'électrolyte	162
1. Les additifs	163
a) Le carbonate de vinylène	163
b) La combinaison du carbonate de vinylène (VC) et de l'anhydride succinique (SA).....	166
c) Le dicyanokétène propylène acétal (DCKPA).....	166
2. Le sel de lithium.....	168
a) La substitution partielle du sel LiPF ₆ par LiFSI	168
C. Influence du séparateur	172
1. La présence d'un revêtement céramique	172
2. Le séparateur en polyimide.....	173
D. Influence de la pression.....	174
1. Analyse de l'ampleur du phénomène	175
2. Sur le profil thermique.....	176
3. Sur les gaz.....	178
III. Conclusion	180
IV. Bibliographie.....	183
Conclusion générale.....	185
Annexes	189

Introduction générale

La problématique du réchauffement climatique est au cœur de notre société. Depuis de nombreuses années, des initiatives ont été entreprises au niveau international pour réduire les émissions de CO₂. En effet, ce sujet fait clairement partie des préoccupations planétaires depuis 1979, date de la première conférence mondiale sur le climat à Genève.¹ Récemment, « l'Accord de Paris » a été signé lors de la COP21 qui s'est tenue à Paris fin 2015.² A travers ce dernier, 195 pays s'engagent notamment à limiter le réchauffement climatique en dessous de 2 °C d'ici 2100.

En France, le domaine des transports représente plus du quart des émissions de CO₂.³ Le transport routier est responsable à lui seul de 95% de ces émissions, les véhicules particuliers représentant les plus forts contributeurs (fig. 1).

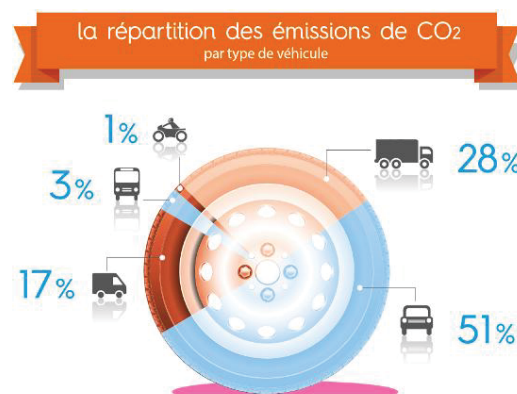


Figure 1 : Répartition des émissions de CO₂ par type de véhicules.³

Afin de diminuer de 20% les émissions de CO₂ de ce secteur d'ici 2020, le gouvernement français a pris depuis quelques années un certain nombre de mesures.⁴ Une des solutions retenue est le développement des véhicules électriques et hybrides rechargeables. En effet celle-ci s'inscrit dans cette démarche de développement durable. Elle est soutenue par des aides de l'Etat comprenant, en outre, le déploiement de bornes de recharge et une prime à

l'achat. Ces mesures, ainsi que les efforts faits dans les autres pays, ont d'ores et déjà permis une augmentation significative du nombre de vente de véhicules électriques (fig. 2).

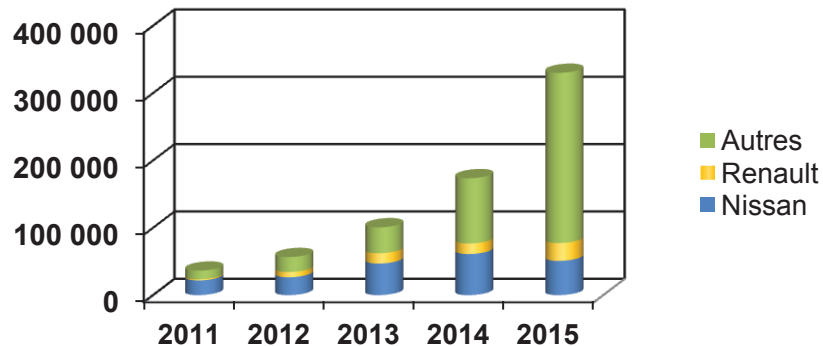


Figure 2 : Marché mondial des véhicules électriques.

De nombreux lancements de modèles de véhicules électriques ont été effectués par les grands constructeurs automobiles depuis 2010, équipés pour la majorité de batteries Li-ion. En effet, cette technologie offre le meilleur compromis en termes de performances, coût, longévité et sécurité. A titre d'exemple, grâce à son pack batterie de 22 kWh, la Zoé du groupe Renault bénéficie d'une autonomie de 210 km (norme NEDC « New European Driving Cycle »), celle-ci étant même doublée pour la nouvelle génération (Z.E. 40)⁵ présentée lors du dernier salon de l'automobile Paris 2016.

Afin d'atteindre 27% de part de marché à l'horizon 2025³, des défis pour la batterie Li-ion sont à relever concernant :

- l'autonomie, qui passe, entre autres, par une augmentation de la densité d'énergie.
- la chargeabilité à travers une diminution du temps de charge qui nécessite, de nos jours, 6 à 8 h pour une charge complète et ~20 min pour une charge rapide permettant de récupérer 80% de la capacité.
- le coût, représentant encore 30 à 40% du prix du véhicule.
- le maintien d'un haut niveau de sécurité, égal à celui d'un véhicule thermique.

Ces objectifs vont requérir, en partie, une modification de la chimie de la batterie, en changeant, par exemple, de matériaux d'électrode négative (Si/C, Si...) et/ou positive (Ni et Li rich), et en adaptant la composition de l'électrolyte (solvants ou additifs pour hauts potentiels), le tout sans faire de compromis sur la sécurité.

Parallèlement aux tests standards de sécurité qui sont effectués sur les cellules, les packs et les véhicules, Renault a entrepris depuis quelques années une approche plus académique en tentant de comprendre les mécanismes chimiques qui se produisent au sein de la cellule lors d'une utilisation abusive de cette dernière. Cette thèse, qui a pour but d'étudier l'influence de l'électrolyte sur la sécurité des batteries de configuration NMC/graphite à travers le rôle des additifs et du sel de lithium, s'inscrit dans cette démarche. En effet, l'électrolyte joue un rôle clé dans les phénomènes d'emballement thermique.

L'utilisation des batteries Li-ion en conditions abusives peut entraîner des réactions chimiques et électrochimiques générant de la chaleur et des gaz au sein de la batterie. Lorsque cette chaleur n'est pas dissipée de manière efficace et rapide, l'emballement thermique de la batterie a lieu, pouvant parfois aboutir à l'inflammation de celle-ci. Il est donc essentiel d'améliorer la compréhension des phénomènes thermiques mis en jeu (fig. 3) afin de pouvoir prévenir les risques pour les futures générations mais aussi de comprendre l'impact que peut avoir un changement de formulation d'électrolytes pour les générations de batteries existantes.

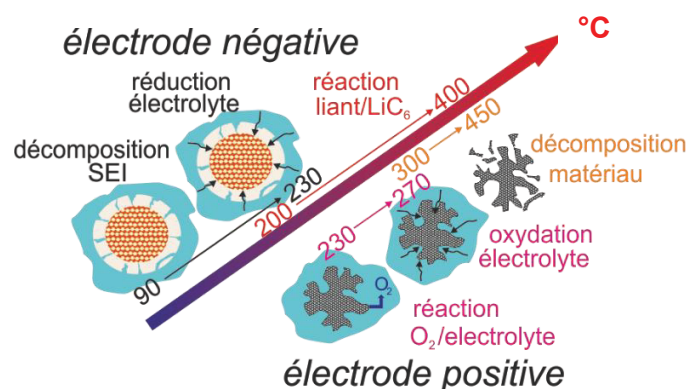


Figure 3 : Principaux phénomènes thermiques mis en jeu lors de l'emballement thermique de la batterie Li-ion.

C'est au travers des cinq chapitres de ce manuscrit que nous tentons de répondre à cette problématique.

Il s'agit tout d'abord d'enrichir nos connaissances du rôle des constituants des électrodes et de l'électrolyte sur le phénomène d'emballement thermique. Le premier chapitre constitue l'état de l'art sur les matériaux, leur influence sur la réactivité thermique et les techniques utilisées pour l'étude du phénomène d'emballement thermique de l'échelle du matériau à la batterie. Puis une étude expérimentale dédiée aux phénomènes exothermiques se déroulant à l'interface entre l'électrode négative et l'électrolyte et précisant notamment l'influence du liant est détaillée dans le deuxième chapitre.

Sur la base de ces résultats, nous avons cherché à évaluer la contribution de plusieurs familles d'additifs, commerciaux et nouveaux, et d'un changement de la nature du sel de lithium sur les propriétés de passivation de la couche formée (Solid Electrolyte Interphase – SEI) à la surface du graphite vis-à-vis de la réduction des solvants au cours d'un cyclage à haute température ou d'une élévation de température. Le troisième chapitre est donc consacré à l'impact des additifs commerciaux (VC, FEC, VEC, 1,3 PS et SA), à travers une caractérisation de la morphologie et de la composition de la SEI et une analyse thermique par DSC des électrodes à l'issue d'une charge ou d'un cyclage à 45°C. Le quatrième chapitre est dédié à de nouvelles compositions d'électrolytes comprenant soit une nouvelle famille d'additifs « renforceur de la SEI » contenant un groupement 1,1 dicyanovinyle ($C=C(CN)_2$) soit, un mélange des sels $LiPF_6$ et LiFSI. Leur comportement thermique vis-à-vis de l'électrode négative a été étudié, ainsi que de la corrosion du collecteur de courant d'aluminium lors de l'utilisation du LiFSI.

Enfin, l'impact réel des meilleures formulations d'électrolyte, issues des chapitres précédents, sur le comportement thermique de prototypes de batteries Li-ion (NMC/graphite) a été évalué. Pour cela, un nouveau dispositif, permettant de suivre l'évolution de la température de la batterie, les gaz émis, et la tension de la batterie lors d'une augmentation contrôlée de la température, a été mis en œuvre à l'INERIS.

Références

1. Chronologie - Le changement climatique - Dossiers - La Documentation française. <http://www.ladocumentationfrancaise.fr/dossiers/d000122-le-changement-climatique/chronologie>. (Consulté en juin 2016)
2. COP21 | Les mots de l'accord. <http://www.cop21.gouv.fr/les-mots-de-laccord/>. (Consulté en juin 2016)
3. Les enjeux du développement des véhicules propres - Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-enjeux-du-developpement-des>. (Consulté en juin 2016)
4. Transports - Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Transports,34304>. (Consulté en juin 2016)
5. Autonomie | Nouvelle ZOE | Véhicules Electriques | Véhicules | Renault FR. *Renault* <https://www.renault.fr/vehicules/vehicules-electriques/zoe/autonomie.html>. (Consulté en novembre 2016)

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques

I. La batterie Li-ion	7
A. Les électrodes	8
1. Matières actives d'électrode positive.....	8
2. Matières actives d'électrode négative	10
3. Les liants	12
B. Le séparateur.....	13
C. L'électrolyte	14
1. Les solvants.....	14
2. Les sels de lithium	15
3. Les additifs	17
D. La SEI.....	17
1. Sa formation et ses propriétés	17
2. Sa composition	18
3. Les additifs « renforceurs de la SEI » et « récepteurs anioniques »	19
II. Etude de la réactivité thermique	21
A. Techniques utilisées	21
1. Le calorimètre adiabatique de réaction	22
2. La calorimétrie différentielle à balayage	22
3. Le calorimètre Calvet.....	22
B. Influence des composants de la batterie	23
1. L'électrode positive en présence d'électrolyte.....	23
2. L'électrode négative en présence d'électrolyte.....	24
3. Le séparateur.....	32
III. Conclusion	33
IV. Bibliographie	35

I. La batterie Li-ion

La batterie Li-ion est un générateur électrochimique se composant de deux électrodes isolées l'une de l'autre par un séparateur imprégné d'électrolyte assurant la conduction ionique au sein de la batterie. L'énergie chimique stockée au sein de la batterie est convertie en énergie électrique au travers des réactions d'oxydo-réduction. Lors de la décharge de la batterie, les ions lithium, formés par oxydation à la surface de l'électrode négative appelée anode, migrent vers l'électrode positive, la cathode, à travers l'électrolyte tandis que les électrons circulent par le circuit extérieur (fig. 1).

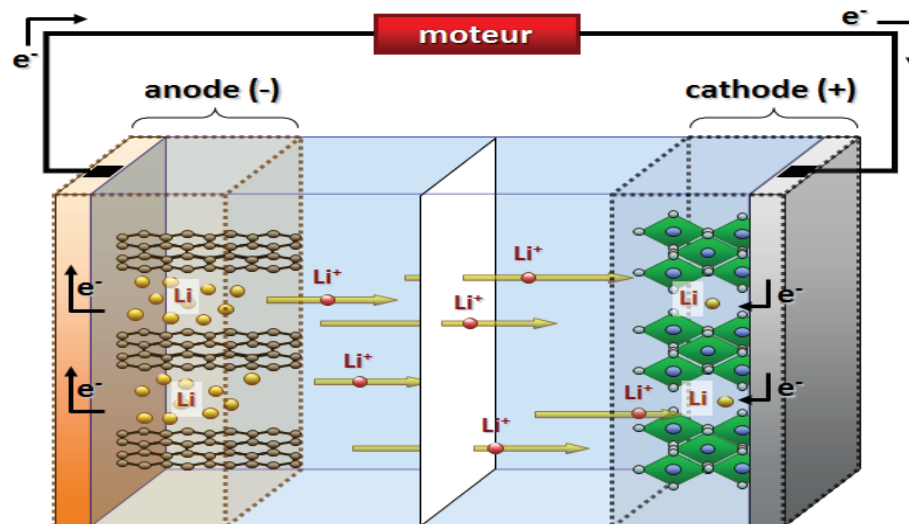


Figure 1 : Description typique d'une batterie Li-ion.

Les électrodes positives et négatives sont des matériaux composites comprenant au moins une matière active, un agent de conduction électronique (carbone conducteur) et un liant, le tout reposant sur un collecteur d'aluminium et de cuivre respectivement.

A. Les électrodes

1. Matières actives d'électrode positive

La plupart des électrodes positives utilisées dans les batteries commerciales sont composées de matériaux d'insertion, principalement des oxydes de métaux de transition (fig. 2).^{2,3} Ces matériaux sont capables d'insérer réversiblement une certaine quantité d'ions lithium au sein de leur structure sans engendrer de changements structuraux majeurs.

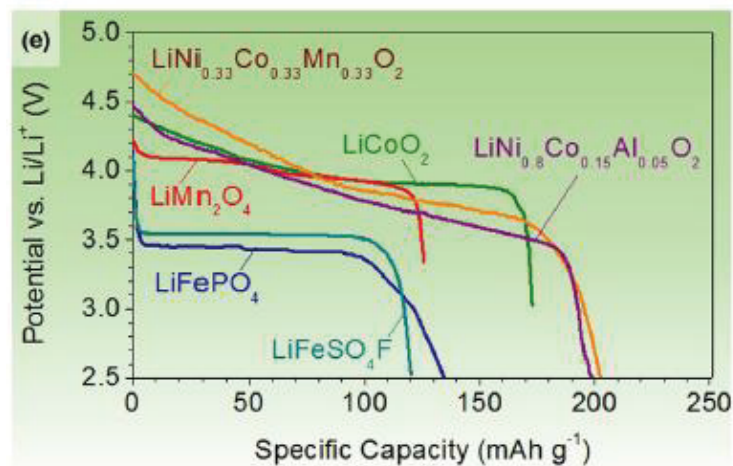


Figure 2 : Profils de décharge des principaux matériaux d'insertion de cathode.²

En 1980⁴, LiCoO_2 (LCO) a été le premier composé à être commercialisé par SONY. Cet oxyde lamellaire, de structure hexagonale du type $\alpha\text{-NaFeO}_2$, présente une capacité théorique de 274 mAh/g, cependant un taux de délithiation supérieur à 50% entraîne un changement structural, responsable de la détérioration de ses performances lors du cyclage.⁵ C'est pour cette raison que son potentiel d'utilisation est limité à 4,2 V, lui conférant une capacité d'environ 140 mAh/g.

Dans le but d'augmenter la densité d'énergie et de réduire le coût de la cathode, différentes études ont été menées afin de substituer le cobalt par un élément plus abondant et meilleur marché (Ni, Mn). Elles ont conduit à la commercialisation de $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)⁶, notamment utilisé dans les véhicules électriques par Tesla. La présence d'une faible proportion de cobalt permet d'éviter la substitution des sites du lithium par le nickel⁷ comme

observé dans le cas de LiNiO_2 (LNO) tandis que l'aluminium améliore la stabilité thermique et les performances électrochimiques.^{8,9} Le composé NCA possède une capacité plus élevée (~200 mAh/g) que LCO mais souffre d'une perte de capacité importante lors du cyclage à des températures supérieures à 40 °C, principalement due à l'apparition de craquelures à la surface des particules.¹⁰

De la même façon, l'ajout de cobalt dans un oxyde lamellaire de type $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (NMO) pour former $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) permet de stabiliser la structure. Ce dernier de composition typique « 333 » ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) possède une capacité théorique ($x=1$) de ~280 mAh/g (Réaction 1), cependant pour des raisons de stabilité structurale celui-ci ne peut être cyclé à un potentiel supérieur à ~4,5 V réduisant ainsi sa capacité expérimentale à ~166 mAh/g (soit $x \sim 0,65$) (fig. 3).¹¹

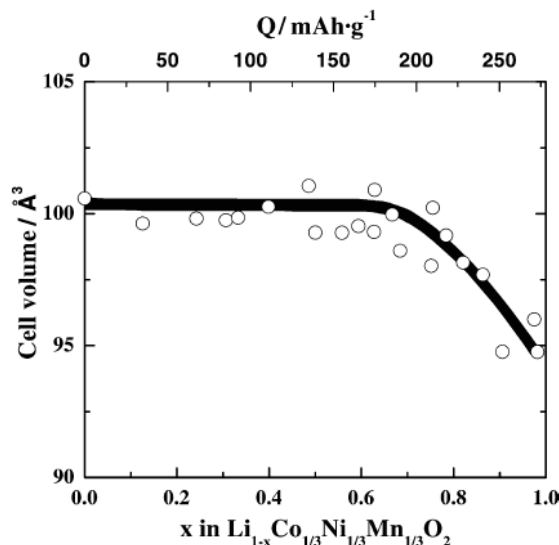
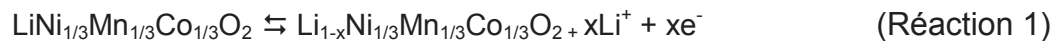


Figure 3 : Evolution du volume de la maille élémentaire en fonction de x dans $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.¹¹

A ces oxydes lamellaires s'ajoute LiMn_2O_4 (LMO) qui présente une structure spinelle permettant une diffusion du lithium dans un réseau 3D.¹² Ce matériau, d'une capacité d'environ 120 mAh/g, souffre d'une faible tenue en cyclage en température (55 °C) due notamment à la dissolution du manganèse.¹³

LiFePO_4 (LFP) est un autre type de matériau d'insertion de cathode utilisé dans les batteries Li-ion. Son potentiel de travail (3,4 V) plus bas, comparé aux autres composés de cathode, réduit sa densité d'énergie mais il est un matériau de choix pour les applications nécessitant des batteries de forte puissance.¹⁴ Tout comme les oxydes lamellaires, des substitutions totales ou partielles du fer par d'autres métaux de transition (Mn, Co, Ni...) sont explorées.¹⁴⁻¹⁷

Dans le but d'améliorer les performances des matériaux d'électrode positive, différentes stratégies sont envisagées. On peut citer :

- Le recouvrement des particules (Al_2O_3 , ZnO ...) afin d'éviter des réactions parasites (dissolution de Mn, oxydation de l'électrolyte) et donc, une mauvaise rétention de capacité.^{13,18,19}

- L'élaboration de matériaux (ex : NMC) ayant des gradients de concentration, riches en nickel au cœur de la particule pour un gain en capacité et riches en manganèse ou en cobalt à la surface pour la stabilité au cyclage et thermique.²⁰⁻²²

- L'augmentation de la proportion de nickel dans les matériaux type NMC (« Ni-rich » - ex : NMC « 811 ») ou de lithium (« Li-rich » - ex : $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.56}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$) afin d'augmenter l'énergie spécifique.²³⁻²⁷

2. Matières actives d'électrode négative

Le hard carbone utilisé dans les premières batteries Li-ion (Sony) présentait une capacité de l'ordre de 200 mAh/g et une excellente rétention de capacité. En effet, la structure désordonnée de ce matériau permet l'insertion/désinsertion du lithium sans aucune déformation du matériau.

Des études ayant montré que la capacité augmentait avec le taux de graphitisation²⁸, le hard carbone a rapidement été remplacé par du carbone mésophase graphitisé (MCMB) permettant dans un premier temps d'obtenir des capacités de 280 à 320 mAh/g en fonction du

taux de graphitisation, et aujourd'hui d'atteindre la capacité théorique ($x=1$) de 372 mAh/g (Réaction 2).



L'insertion électrochimique du lithium entre les plans de graphène entraîne une légère expansion volumique (~10%) pouvant altérer la tenue mécanique de l'électrode au cours du cyclage. Celle-ci s'effectue en 4 étapes à des potentiels inférieurs à 0,25 V vs. Li^+/Li° (fig. 4).^{29,30}

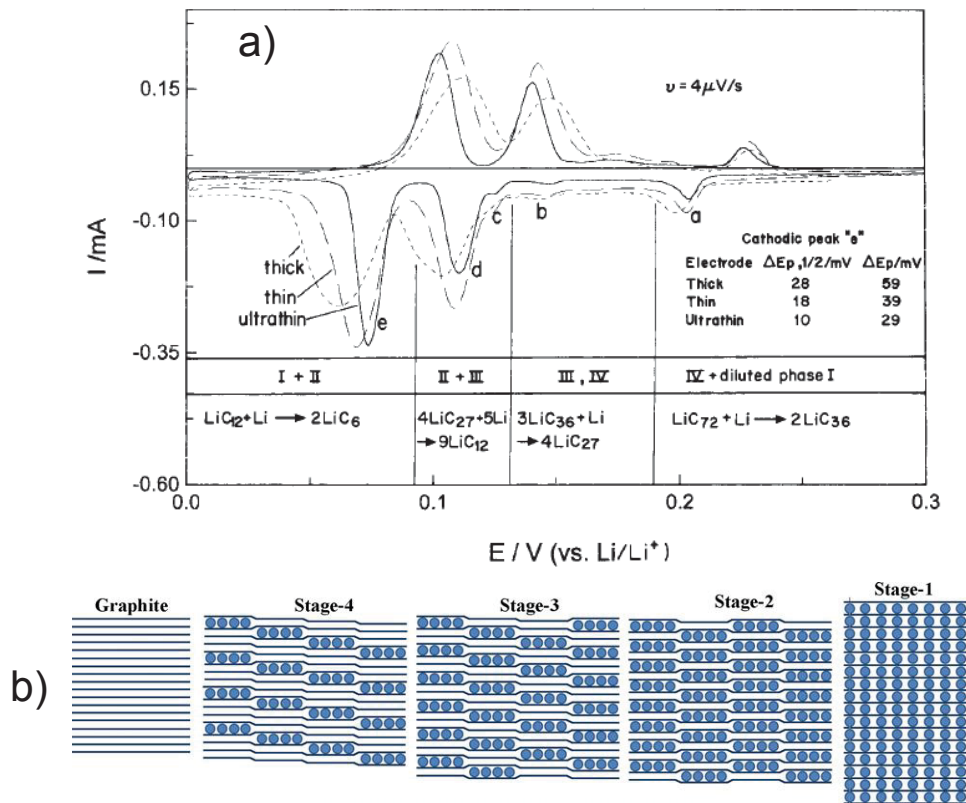


Figure 4 : a) Comportement voltammétrique d'une électrode de graphite à une très faible vitesse de balayage ($4 \mu V/s$) dans une solution de $LiAsF_6$ dans EC : DMC (1 : 3)²⁹ et b) représentation schématique des différents stages d'insertion des ions lithium dans le graphite.³⁰

$Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) est également un matériau utilisé dans les batteries Li-ion commerciales (TOSHIBA). Bien que sa capacité théorique (175 mAh/g) soit plus faible que celle du graphite (372 mAh/g), sa cyclabilité est excellente (expansion volumique < 0,2%).^{31,32} Contrairement au graphite, son potentiel de travail (1,55 V vs Li^+/Li°) se trouve dans le domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte, limitant ainsi la réduction des solvants

(consommation irréversible du lithium). Cependant, des réactions parasites avec l'électrolyte se produisent à la surface du LTO et génèrent une quantité conséquente de gaz lorsqu'aucun traitement de surface des particules n'est présent.^{33,34} Au vu de ses propriétés électrochimiques, ce matériau d'électrode négative est privilégié pour des applications de faible énergie nécessitant une puissance élevée.³⁵

De nombreux matériaux de conversion ou d'alliages présentent des capacités théoriques très attractives. Le silicium, par exemple, a une capacité théorique supérieure à 4000 mAh/g, cependant son utilisation en tant que seule matière active d'électrode (pure silicium) est difficilement envisageable, principalement à cause de la forte expansion volumique durant le cyclage (jusqu'à ~ 300%). Une des possibilités, notamment choisie par ENVIA (Startup californienne), pour surmonter ce problème est l'utilisation d'un matériau composite $\text{SiO}_x\text{-C}$ qui permet d'allier haute capacité (~1100 mAh/g actuellement) et bonne rétention de capacité.³⁶

3. Les liants

La présence du liant est essentielle à la tenue mécanique des électrodes positives et négatives. Il doit permettre une bonne dispersion du carbone conducteur autour des particules de matière active et assurer une adhésion des particules entre elles et vis-à-vis du collecteur de courant.³⁷

Le premier liant à avoir été utilisé dans les batteries Li-ion commerciales est le difluorure de polyvinylidène (PVDF). Sa stabilité électrochimique rend possible son utilisation pour les deux électrodes mais celui-ci étant insoluble dans l'eau il est nécessaire d'utiliser un solvant organique à savoir le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), solvant toxique (classé CMR).

Pour réduire les problèmes environnementaux et le coût de fabrication des électrodes, la recherche de liants solubles en milieu aqueux a été entreprise. La voie aqueuse allège les conditions de fabrication (non toxique, pas de contrôle du taux d'humidité) mais n'est pas

compatible avec tous les types de matières actives de cathodes. Ajoutée à des taux plus faibles que pour le PVDF³⁸, la combinaison de carboxyméthylcellulose de sodium (CMC) et d'élastomère de styrène-butadiène (SBR) s'étant avérée très efficace, elle est utilisée pour l'électrode négative de graphite^{39,40} et est également en cours d'étude pour certaines électrodes positives (LCO, LFP...)^{41,42}. Les propriétés de la CMC peuvent légèrement varier en fonction de son degré de substitution (nombre de groupement CH_3COO^- par monomère), et le pourcentage ainsi que le ratio CMC/SBR sont ajustés par les fabricants afin d'optimiser la tenue mécanique de l'électrode.

B. Le séparateur

Le séparateur sert de séparation physique entre les deux électrodes de la batterie tout en assurant le passage des ions. Dans les batteries Li-ion commerciales, les séparateurs les plus utilisés sont constitués d'une ou de plusieurs couches de polyoléfines (polymères aliphatiques saturés), choisis pour leur excellente tenue mécanique et stabilité chimique. Le polypropylène (PP) est utilisé seul ou suivant un agencement PP/PE/PP (fig. 5) et présente parfois un revêtement céramique afin d'améliorer la stabilité thermique et la sécurité (II.B.3). Ces séparateurs ont généralement une épaisseur totale inférieure ou égale à 25 μm , une porosité comprise entre 30 et 50% et des tailles de pores entre 0,03 et 0,1 μm .⁴³

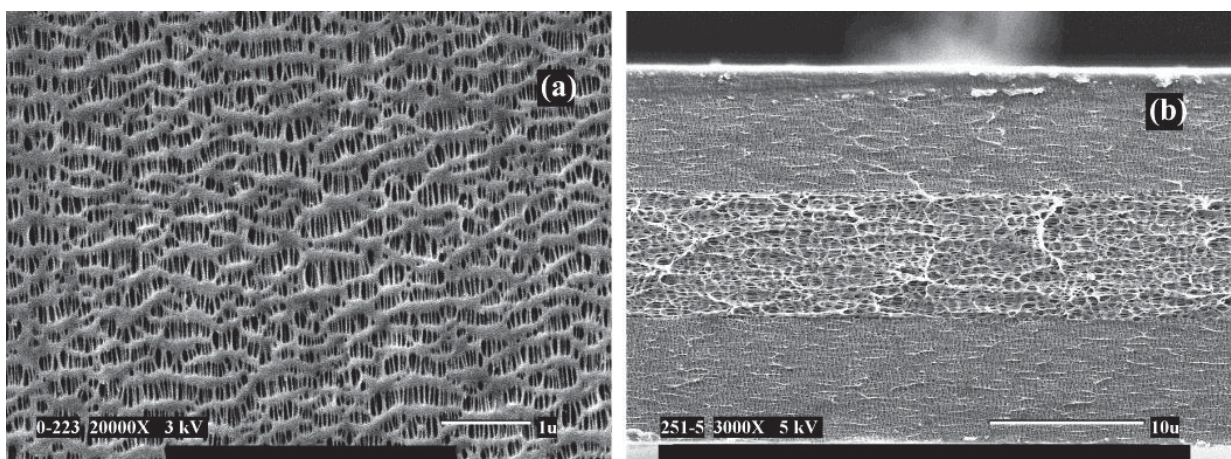


Figure 5 : Images MEB d'un séparateur Celgard 2325 (PP/PE/PP)
a) surface et b) coupe transversale.⁴³

C. L'électrolyte

L'électrolyte, constitué d'un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques, doit avoir une forte conductivité ionique et une très faible conductivité électronique. De plus, il doit être stable chimiquement vis-à-vis des autres composants de la batterie et électrochimiquement dans le domaine de potentiel défini par le choix des électrodes.

1. Les solvants

Dans les batteries commerciales, le mélange de solvants organiques est constitué de carbonates cycliques, favorisant la dissociation du sel de lithium (constante diélectrique élevée), et de carbonates linéaires assurant la mobilité des ions lithium au sein de l'électrolyte (faible viscosité). Les propriétés des principaux carbonates cycliques (EC et PC) et linéaires (DMC, EMC et DEC) sont listées dans le tableau 1.⁴⁴






Nom	Structure	Masse molaire (g/mol)	T _{Fusion} (°C)	T _{Ébullition} (°C)	Viscosité (cP à 25°C)	Constante diélectrique ϵ_r à 25°C	Masse volumique (g/cm ³)
EC		88	36,4	248	1,90 (40°C)	89,78	1,321
PC		102	-48,8	242	2,53	64,92	1,200
DMC		90	4,6	91	0,59 (20°C)	3,107	1,063
DEC		118	-74,3	126	0,75	2,805	0,969
EMC		104	-53	110	0,65	2,958	1,006

Tableau 1 : Propriétés des principaux carbonates utilisés dans les batteries Li-ion commerciales.

La sélection de ces carbonates dépend des applications visées. En effet, l'inconvénient de l'EC est sa température de fusion élevée qui le limitera pour une utilisation à basse température. Quant au PC, sa propension à exfolier le graphite rend son utilisation délicate.⁴⁵ Il est à noter que sa température de fusion l'avantage à basse température, tout comme le DEC

et l'EMC (par rapport au DMC). Tandis que l'utilisation du DMC améliorera la conductivité de l'électrolyte lorsqu'il sera associé à un carbonate cyclique.

Ces tendances peuvent être confirmées, pour l'utilisation de mélanges binaires de carbonates à basse température, grâce à la température du point eutectique des diagrammes binaires des carbonates⁴⁶ (tableau 2) et par la mesure de conductivité ionique de mélanges électrolytiques à base de 1 M LiPF₆ (tableau 3).

T _{Eutectique} (°C)	DMC	EMC	DEC	PC
EC	-9 0,28 mol% d'EC	-55 0,04 mol% d'EC	-75 0,05 mol% d'EC	-64 0,17 mol% d'EC
PC	-62 0,8 mol% de PC	-73 0,6 mol% de PC	-83 0,4 mol% de PC	X

Tableau 2 : Température et composition de l'eutectique de diagramme binaire de carbonates.

1 M LiPF ₆	EC : DMC (50 : 50 vol.%)	EC : DEC (50 : 50 vol.%)	EC : EMC (50 : 50 vol.%)	EC : PC (50 : 50 vol.%)
σ_{ionique} à 20°C (mS/cm)	10,5	7,5	9	6,5

Tableau 3 : Conductivité ionique de différents mélanges électrolytiques à 20°C.

On constate qu'aucun mélange binaire de carbonate ne peut satisfaire, simultanément, aux meilleures performances en termes de conductivité ionique et d'utilisation à basse température. C'est pourquoi certains fournisseurs d'électrolyte se sont orientés vers un mélange ternaire de carbonate. En effet, par exemple, le mélange ternaire EC : EMC : DMC (30 : 35 : 35 vol.%) 1 M LiPF₆ présente un point eutectique à -65 °C⁴⁶ et une conductivité ionique de 10 mS/cm à 20°C alors que le mélange EC : EMC (30 : 70 vol.%) 1 M LiPF₆ a une conductivité ionique de 9 mS/cm.

2. Les sels de lithium

Les principaux avantages et inconvénients des sels de lithium testés dans les batteries Li-ion sont listés dans le tableau 4.

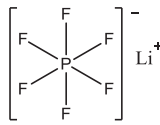
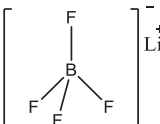
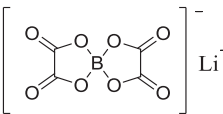
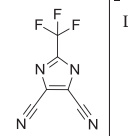
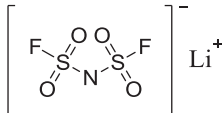
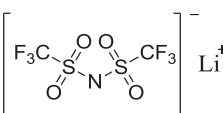
Nom	Structure	Masse molaire (g/mol)	Avantages	Inconvénients
LiPF_6 ⁴⁷		151,9	Bonne conductivité Bonne stabilité électrochimique	Faible stabilité thermique Hygroscopique Formation d'HF
LiBF_4 ⁴⁸		93,9	Moins hygroscopique que LiPF_6	Faible conductivité
LiBOB ^{49,50}		193,8		Faible solubilité Faible conductivité
LiTDI ⁵¹		192	Stabilité thermique	Faible conductivité
LiFSI ⁵²⁻⁵⁴		187,1	Stabilité thermique Bonne conductivité Faible température de fusion	Corrosion de l'aluminium
LiTFSI ^{52,55,56}		287,1	Stabilité thermique Faible coût	Corrosion de l'aluminium

Tableau 4 : Propriétés des principaux sels de lithium étudiés pour les batteries Li-ion.

LiPF_6 est le sel de lithium utilisé actuellement dans les batteries Li-ion car il présente le meilleur compromis en termes de dissolution, dissociation, conductivité ionique et stabilité électrochimique. Cependant, ce sel est thermiquement instable à relativement faible température et sa décomposition génère du pentafluorure de phosphore PF_5 (Réaction 3).⁴⁷ De plus, il réagit avec l'eau (à l'état de trace dans les cellules) pour former de l'acide fluorhydrique, ce dernier étant délétère pour la stabilité chimique du matériau d'électrode positive (Réaction 4).



Les sels imides (LiFSI, LiTFSI) semblent très prometteurs au vu de leur stabilité thermique et de leur conductivité. En vue de palier leur inefficacité à protéger le collecteur de courant d'aluminium de la corrosion au-dessus de 4 V, des études sur des mélanges de sel sont en cours.^{53,57,58}

3. Les additifs

Afin d'améliorer les performances et la sécurité des batteries Li-ion actuelles, des additifs sont couramment ajoutés dans l'électrolyte en faible quantité (< 10%).⁵⁹ Certains de ces additifs agissent directement sur les propriétés de l'électrolyte (viscosité⁶⁰, stabilisation du sel LiPF_6 ⁶¹, retardateur de flamme^{62,63}...) tandis que d'autres agissent au niveau des interfaces cathode/électrolyte (inhibiteurs de corrosion de l'aluminium^{53,57}, protection contre la surcharge^{64,65}, haut potentiel⁶⁶), et anode/électrolyte (développés ci-après).

D. La SEI

1. Sa formation et ses propriétés

Le domaine de stabilité électrochimique des différents mélanges de carbonates se situe, environ, entre 1 et 5 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. Or, le potentiel de travail de l'électrode de graphite est inférieur à 0,3 V. Les solvants sont donc réduits à la surface de l'électrode négative pour former une couche de passivation, appelée « Solid Electrolyte Interphase » (SEI), nécessaire au fonctionnement de la batterie (fig. 6). Pour atteindre de bonnes performances et une longue cyclabilité, cette SEI doit être ioniquement conductrice afin de permettre l'insertion et la désinsertion des ions lithium au sein du graphite mais également électroniquement isolante pour empêcher une nouvelle réduction des solvants. De plus, la SEI doit permettre la désolvatation des ions lithium afin d'éviter l'exfoliation du graphite comme observé dans le cas du PC.⁴⁵ Pour finir, afin de conserver son intégrité tout au long du cycle de vie de la batterie, elle doit être très peu soluble dans l'électrolyte et avoir une bonne tenue mécanique vis-à-vis de l'expansion volumique (10% dans le cas du graphite).

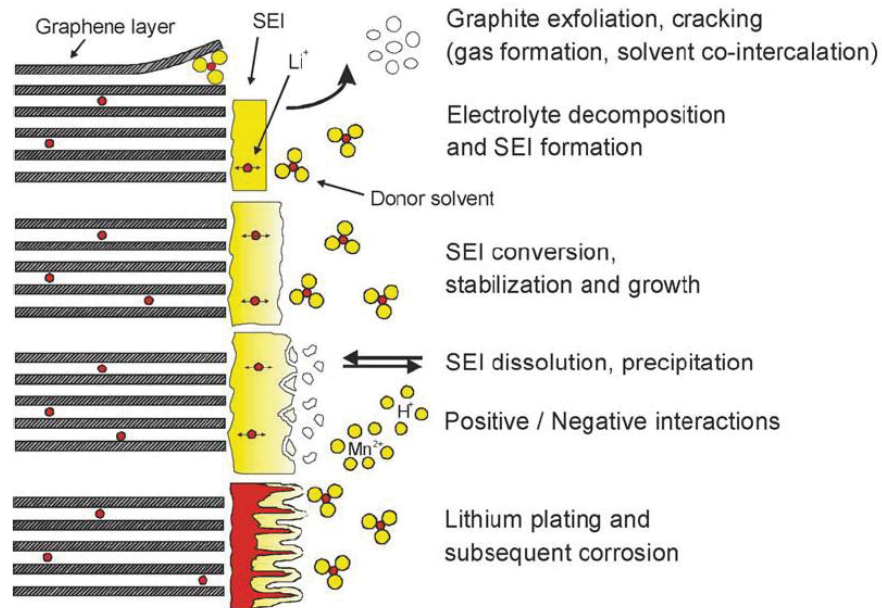


Figure 6: Rôle de la SEI à l'interface graphite lithié/électrolyte.⁶⁷

2. Sa composition

La SEI provient principalement de la réduction des carbonates de l'électrolyte lors de la première charge de la batterie. La réduction des carbonates cycliques^{68,69} (Schéma 1), à 1 ou 2 électrons, entraîne la formation d'alkyl dicarbonate de lithium ((ROCO_2Li)₂) ou de carbonate de lithium (Li_2CO_3), tandis que la réduction des carbonates linéaires⁷⁰⁻⁷² (Schéma 2) conduit à la formation de carbonate de lithium (Li_2CO_3), d'alkyles carbonate de lithium (ROCO_2Li) ou d'alkoxyde de lithium (ROLi). A ces sels s'ajoute la présence de composés fluorés, majoritairement LiF , provenant de la décomposition du sel de lithium LiPF_6 .

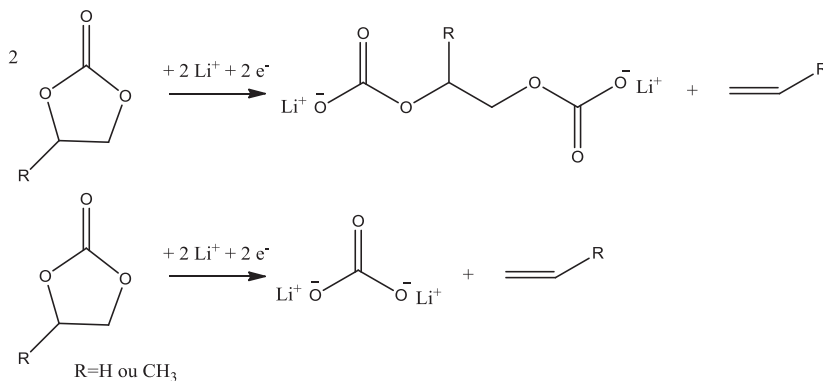


Schéma 1 : Réduction des carbonates cycliques

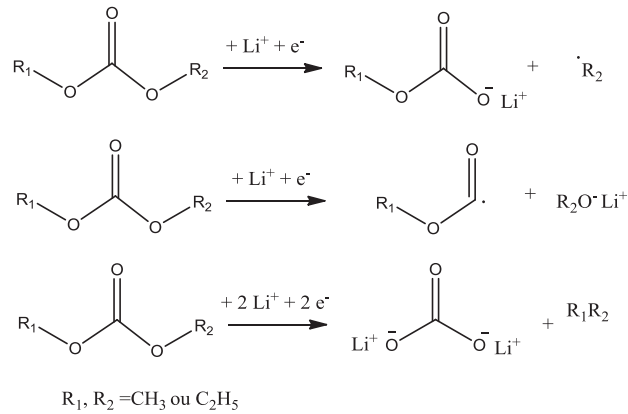


Schéma 2 : Réduction des carbonates linéaires

Cette SEI, formée principalement à partir des solvants carbonates de l'électrolyte, ne répond pas à tous les critères cités précédemment. Par exemple, celle-ci n'est pas suffisamment passivante pour empêcher la réduction des solvants linéaires, contribuant ainsi à la perte de capacité au cours du cyclage.⁷³ Afin de renforcer la SEI et améliorer ses propriétés, des additifs sont couramment ajoutés dans l'électrolyte.

3. Les additifs « renforceurs de la SEI » et « récepteurs anioniques »

Les additifs, agissant sur l'interface électrode négative/électrolyte, ont pour la première fois été utilisés afin d'éviter l'exfoliation du graphite, qui est observée dans le cas d'électrolytes à base de PC.⁷⁴⁻⁷⁶ Désormais, ils sont principalement utilisés dans le but de diminuer la capacité irréversible du premier cycle, d'améliorer le caractère passivant de la SEI et de minimiser l'impédance. Pour cela, ils doivent avoir un potentiel de réduction supérieur à celui des solvants et former des produits de réduction insolubles. Ils sont appelés additifs « renforceurs de la SEI ». D'autres, encore au stade de la recherche, peuvent agir sur la SEI une fois celle-ci formée et sont appelés « récepteurs anioniques ».⁵⁹

❖ « Renforceurs de la SEI »

Les additifs « renforceurs de la SEI » contenant une double ou une triple liaison carbonée sont appelés monomères polymérisables (fig. 7).⁷⁷⁻⁸³ Leur efficacité dépend du

rendement de leur polymérisation mais aussi de la solubilité du polymère obtenu et de son adhésion à la surface du graphite. Le potentiel de travail de la cathode étant susceptible d'engendrer une polymérisation oxydante de certains de ces composés⁸⁴, provoquant une augmentation de l'impédance et de l'irréversibilité associée à cette électrode, le taux maximum d'additif conseillé est de 2% massique.

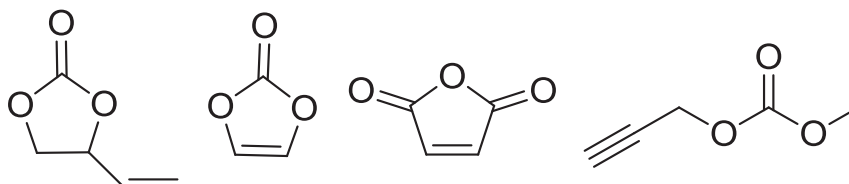


Figure 7 : Exemples d'additifs polymérisables : le carbonate de vinylène (VC), le carbonate d'éthylène de vinyle (VEC), l'anhydride maléique (MA) et le methyl prop-2-ynyl carbonate (PMC).

D'autres additifs, à base de soufre ou d'halogènes par exemple (fig. 8), se réduisent pour former une SEI non polymérique.⁸⁵⁻⁸⁹

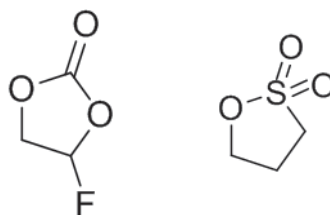


Figure 8 : Exemples d'additifs non polymérisables : le 1,3-propane sultone (PS) et le carbonate d'éthylène fluoré (FEC).

❖ « Récepteurs anioniques »

Les additifs « récepteurs anioniques » (TPFPB, borates, succinimide...) (fig. 9) ne se réduisent pas électrochimiquement mais agissent lors de la réduction des solvants, soit en piégeant certains composés intermédiaires (radicaux anioniques), soit en se combinant avec les produits de réduction finaux (alkyle dicarbonate de lithium, alkoxyde de lithium...) ou de sel de lithium (LiF).^{90,91}

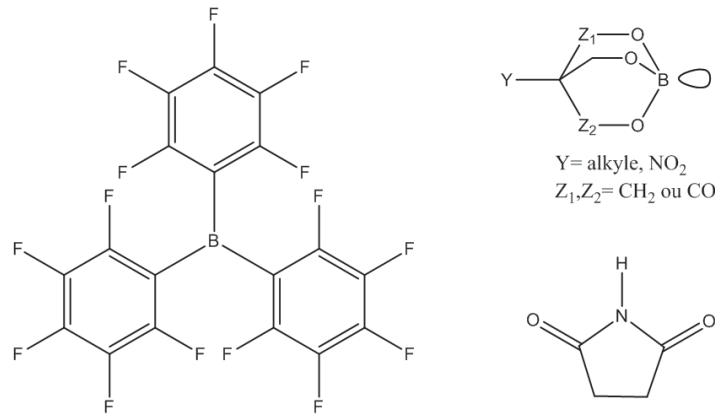


Figure 9 : Exemples de récepteurs anioniques : TFPFB, borates, succinimide.

Au vu de leur mode d'action, ces additifs ne permettent pas de réduire la capacité irréversible au premier cycle mais améliorent la durée de vie. Tout comme la plupart des additifs, ils doivent être utilisés en faible quantité pour ne pas être néfastes au bon fonctionnement de la batterie. En effet, la présence de certains de ces additifs (BX_3) peut également favoriser la formation de PF_5 par déplacement chimique de $LiPF_6$ (Réaction 5).



II. Etude de la réactivité thermique

A. Techniques utilisées

L'utilisation de batteries Li-ion de hautes énergies dans les véhicules électriques et hybrides impose des exigences strictes en termes de sécurité. En effet, l'utilisation des batteries Li-ion en conditions abusives peut provoquer une génération de chaleur au sein de la batterie et entraîner des réactions chimiques et électrochimiques générant de la chaleur et des gaz. Lorsque cette chaleur n'est pas dissipée de manière efficace et rapide, l'emballement thermique de la batterie a lieu, pouvant parfois aboutir à l'inflammation de celle-ci. A l'échelle industrielle, la sécurité de ces batteries est validée par des tests abusifs mécaniques (choc, chute...), électriques (perforation, surcharge...) et thermiques (isotherme, chauffe continue...). Des études sont également réalisées sur des plus petites cellules (cellule cylindrique 18650 par

exemple) et à l'échelle du matériau grâce à des calorimètres (ARC, DSC, C80) permettant de simuler de manière contrôlée l'augmentation de la température lors des tests abusifs.

1. Le calorimètre adiabatique de réaction

Le calorimètre adiabatique de réaction (ARC : Accelerating Rate Calorimetry) mesure simultanément la température et la pression au sein de la cellule de test lors du chauffage. Dans le domaine des batteries, il est principalement utilisé en mode « Heat-Wait-Search » correspondant à des étapes successives de chauffage et de palier de température, pour étudier l'emballement thermique de cellules complètes de type 18650 ou de ses composants. Sa grande sensibilité permet de déterminer la température de départ des premières réactions exothermiques, généralement lorsque la vitesse d'auto échauffement devient supérieure à 0,2 °C/min ; dans le cas d'un pack batterie de véhicule électrique la chaleur dégagée à ce stade peut facilement être dissipée. En l'absence de dissipation efficace, la vitesse d'auto échauffement continue d'augmenter et lorsque celle-ci devient supérieure à 10 °C/min, l'emballement thermique de la batterie se produit.

2. La calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) est une technique utilisée pour étudier le comportement thermique des matériaux de batterie lors d'un balayage en température à différentes vitesses de chauffe. Elle permet de déterminer la température de départ des phénomènes exothermiques et endothermiques, et dans certains cas de séparer les différentes contributions. De plus, il est possible de mesurer l'énergie dégagée ou absorbée lors du chauffage de l'échantillon.

3. Le calorimètre Calvet

Le calorimètre Calvet (C80) permet de suivre le flux d'énergie dégagée ou absorbée lors de la montée en température de l'échantillon ou en condition isotherme. Cet appareil bénéficie d'une très grande précision et permet de tester jusqu'à 10 g d'échantillon. Grâce aux différentes

cellules disponibles, il est possible, entre autres, de mesurer la pression, ou d'injecter un liquide/ un gaz pendant l'analyse thermique. Cette technique reste cependant très peu utilisée dans le domaine des batteries.

B. Influence des composants de la batterie

L'emballage thermique d'une batterie complète, qui se traduit par un dégagement intense et rapide de chaleur, est principalement étudié sur petites cellules par ARC.⁹² Il est étudié principalement dans le cas de batteries à l'état chargé mais dépend aussi du niveau de charge.⁹³⁻⁹⁶

L'auto-échauffement d'une batterie complète résulte de nombreuses réactions exothermiques ayant lieu à l'anode et à la cathode en présence d'électrolyte (fig. 10), il est donc indispensable d'étudier la contribution des différents composants de la batterie.^{92,97-99}

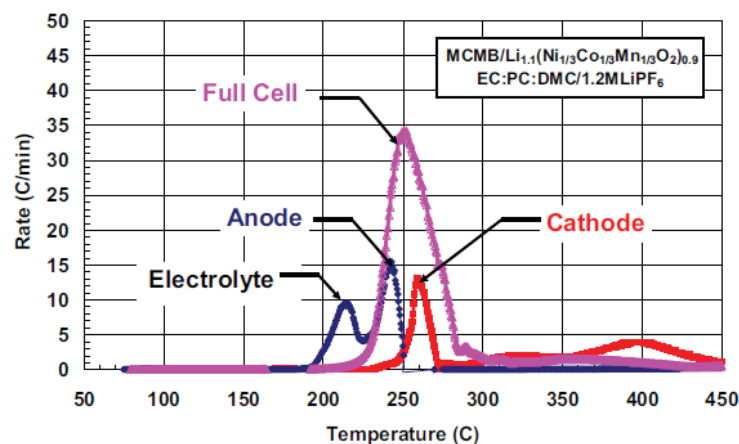


Figure 10 : Profils ARC d'une cellule 18650 NMC/Graphite à l'état chargé et des électrodes seules scellées à nouveau dans un boîtier de 18650 en présence du même électrolyte.⁹⁷

1. L'électrode positive en présence d'électrolyte

A partir de 200°C, à l'état délithié, les oxydes lamellaires (NMC, NCA, LCO, LNO) subissent des changements structuraux libérant de l'oxygène qui entraîne la combustion de l'électrolyte.^{93,100-107} Dans le cas des oxydes mixtes NMC et NCA, l'augmentation de la proportion de nickel accentue l'instabilité (température de décomposition plus faible).^{108,109} Pour

LMO, moins d'oxygène est dégagé, résultant d'une réactivité plus faible.^{102,110} Le LFP délithié est le matériau présentant la meilleure stabilité thermique due au maintien de sa structure lors du chauffage.^{93,105,111} D'après ces études, la réactivité des différentes matières actives peut se classer suivant l'ordre (fig. 11) :

LFP < LMO < NMC < NCA < LCO < LNO

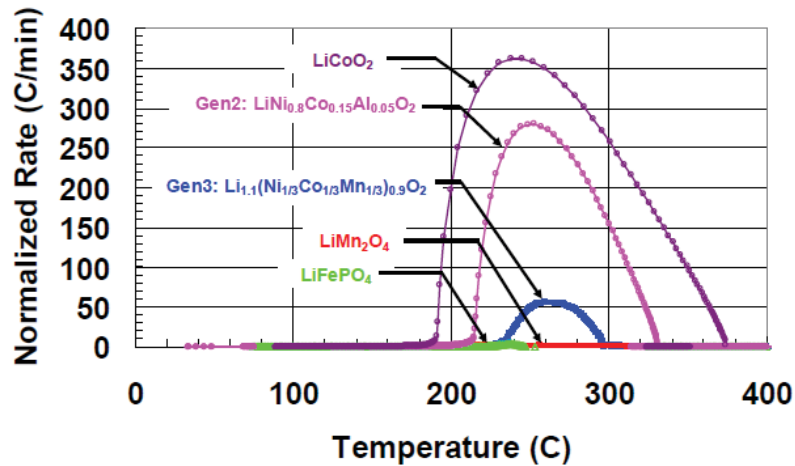


Figure 11 : Profils ARC de cellules 18650 avec différentes cathodes.¹¹²

La réactivité à l'interface électrode positive/électrolyte dépend donc principalement du choix de la matière active et du taux de délithiation.

Il est à noter que le recouvrement des particules par une couche d'oxyde (Al_2O_3 , ZrO_2 ...) ou de fluorure (AlF_3 ...), utilisé pour améliorer les performances électrochimiques des matériaux d'électrodes positives, s'avère également bénéfique d'un point de vue de la sécurité.^{106,113}

2. L'électrode négative en présence d'électrolyte

L'analyse du comportement thermique par DSC de l'électrode de graphite lithié en présence d'électrolyte révèle des phénomènes exothermiques sur une large gamme de température (100 – 400°C) (fig. 12).

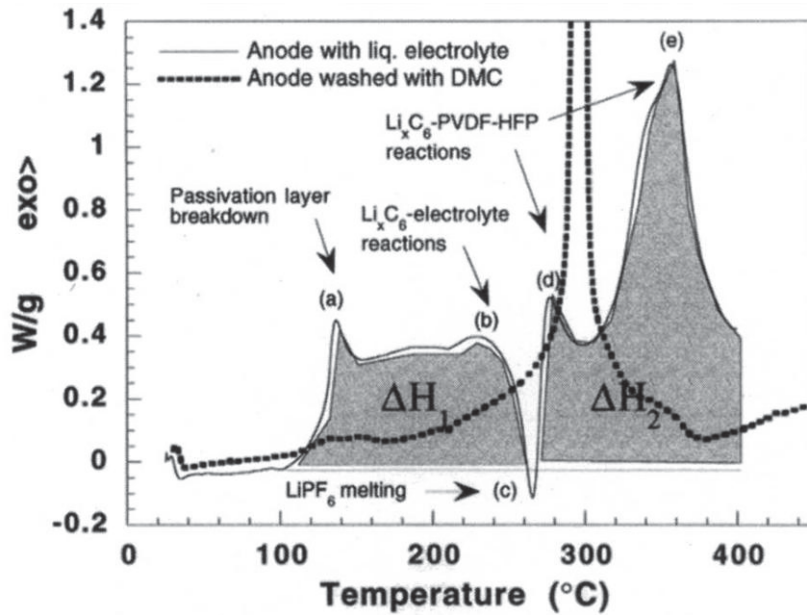
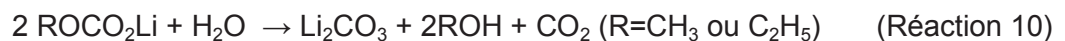
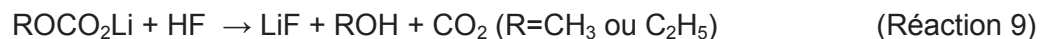
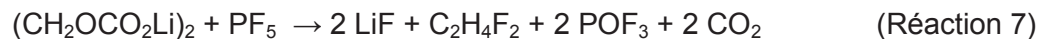


Figure 12 : Profils DSC d'un graphite lithié en présence ou non d'électrolyte.¹¹⁴

Le premier phénomène exothermique, débutant vers 100°C, est attribué à la décomposition de la SEI à travers des réactions acido-basiques entre ses composants basiques (Li_2CO_3 , $\text{ROCO}_2\text{Li}\dots$) et l'acide de Lewis PF_5 ¹¹⁵ (Réactions 6 à 8) issu de la dégradation thermique du sel, ou en présence d'eau ou d'acide fluorhydrique (Réactions 9 et 10).^{110,114} Ces réactions exothermiques génèrent des gaz et permettent l'accessibilité de l'électrolyte à la surface du graphite. Les solvants se réduisent à nouveau pour former une SEI secondaire de composition similaire à la SEI initiale, qui va à son tour pouvoir réagir avec PF_5 ou HF.

Réactions entre les composants de la SEI et HF/H₂O ou PF₅ :



Dans ces phénomènes exothermiques, chaque constituant de l'électrolyte (solvants, sel, additifs) va jouer un rôle sur la stabilité thermique de la batterie.

❖ Les solvants

L'analyse du comportement thermique du graphite lithié en présence de différents électrolytes révèle une meilleure stabilité dans le cas des carbonates cycliques (EC et PC) ou de leur mélange par rapport à tout autre électrolyte comportant un ou plusieurs carbonates linéaires (EMC, DMC et DEC).^{116,117} Cette différence, également observée dans le cas des batteries Na-ion¹¹⁸, peut être expliquée par la solvataion préférentielle des ions Li^+ et Na^+ par les carbonates cycliques^{119,120}, laissant les carbonates linéaires plus disponibles pour réagir.

❖ Les sels de lithium

L'influence du sel de lithium a été étudiée à travers le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte mais également en testant directement la stabilité thermique des constituants de la SEI en présence de différents sels.

Ces études ont notamment montré un plus faible taux de délithiation du graphite en présence d'électrolyte après chauffage à 170 °C pour le LiBOB (30%) comparé au LiPF_6 (65%), en accord avec la diminution de la réactivité observée par ARC.¹²¹ Ces observations montrent une absence de réactivité des composants de la SEI avec le LiBOB contrairement au cas du LiPF_6 (fig. 13).¹²²

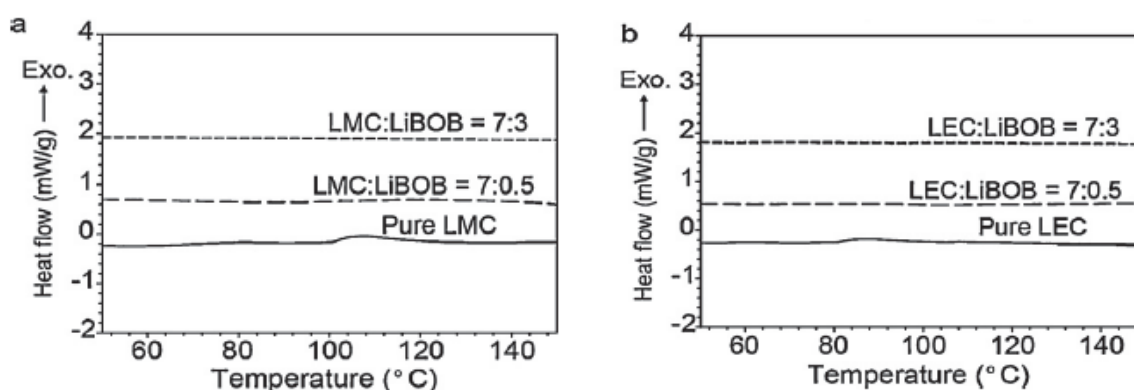


Figure 13 : Profils DSC des mélanges de a) méthyle carbonate de lithium (LMC) et b) éthyle carbonate de lithium (LEC) avec différentes quantités de LiBOB (rapport massique).¹²²

Le LiBOB peut donc potentiellement améliorer la sécurité des batteries Li-ion. Cependant, un aspect important qui n'a pas été pris en compte dans cette étude, mais pouvant fortement entraver l'utilisation de ce sel dans les batteries commerciales, est sa très faible solubilité dans les solvants carbonates.⁵⁰

L'absence de réactivité entre le carbonate de lithium et le sel LiFSI a également été démontrée et se traduit par l'amélioration du comportement thermique, à des températures inférieures à 200 °C, de l'interface graphite lithié/électrolyte en présence de LiFSI comparé à LiPF₆. Néanmoins, un pic exothermique intense est observé à 200 °C dû à la réduction du LiFSI (fig. 14).¹¹⁵

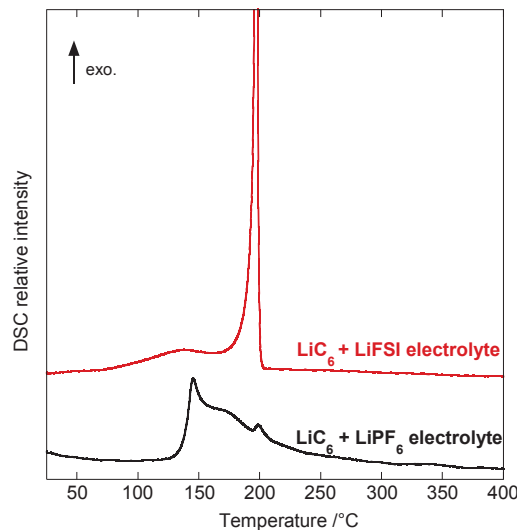


Figure 14 : Profils DSC d'une poudre de graphite lithié en présence d'électrolyte contenant 1 M LiFSI ou LiPF₆.¹¹⁵

L'utilisation du LiFSI dans les batteries commerciales reste limitée par son inefficacité à protéger le collecteur de courant d'aluminium de l'oxydation au-dessus de 4 V^{52,54}. En effet, au-delà de cette valeur limite de passivation de la couche native de Al₂O₃, ce sel n'est pas en mesure d'assurer une passivation efficace (solubilité de [(FSO₂)₂N]₃Al) comme dans le cas de LiPF₆, où la protection du collecteur est obtenue par la formation d'une couche d'AlF₃.

❖ Les additifs

Les additifs « renforceurs de la SEI » (voir I.D.3) sont principalement utilisés pour améliorer les performances électrochimiques. La décomposition de la SEI étant l'élément déclencheur de l'emballage thermique, on peut s'attendre à ce qu'une modification de celle-ci puisse impacter la stabilité thermique du graphite lithié/électrolyte et, par conséquent, la sécurité des batteries. Les additifs les plus reportés dans la littérature sont le carbonate de vinylène (VC), le carbonate d'éthylène de vinyle (VEC), le carbonate d'éthylène fluoré (FEC) et le 1,3-propane sultone (PS). Il a notamment été montré par ARC¹²³ et par DSC¹²⁴ que le VC, additif couramment utilisé dans les batteries commerciales, permet d'améliorer la stabilité thermique du graphite lithié/électrolyte et que son effet bénéfique s'accroît avec le pourcentage d'additif. En effet, à un taux de 2%, l'énergie totale dégagée est diminuée de 50% et la température de départ de l'exothermie est déplacée de + 40 °C par rapport à un électrolyte sans additif (fig. 15).

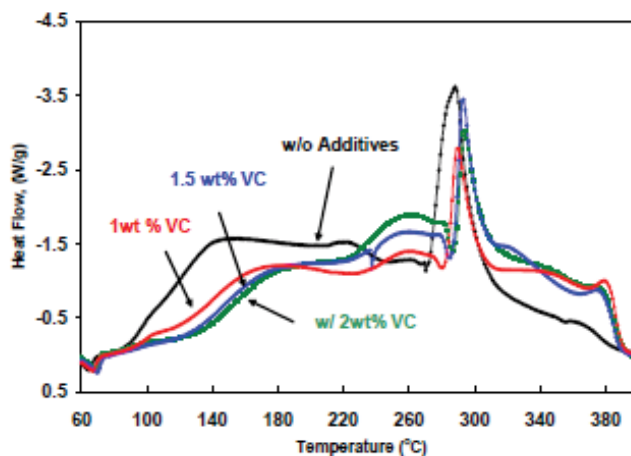


Figure 15 : Profils DSC de graphites lithiés / électrolyte avec différents pourcentages de VC (0/1/1,5/2% m.).¹²⁴

Le VEC fait également partie des monomères polymérisables mais aucun effet sur le comportement thermique de l'électrode de graphite en présence d'électrolyte n'a été observé par ARC.¹²³

Selon cette même étude par ARC, l'utilisation du FEC à un taux de 2% contribue également à une meilleure stabilité thermique tandis que l'effet inverse est observé pour un taux de 10%, à savoir un auto-échauffement à plus basse température et une réactivité plus élevée à haute température ($T > 130$ °C). En totale contradiction avec ces observations, l'analyse DSC d'un graphite lithié/électrolyte contenant ce même taux (10%) mais également 30%, pourcentages fréquents dans le cas du silicium, révèle une diminution considérable du premier pic exothermique, attribué à la réaction entre Li_2CO_3 et l'électrolyte, observé à 120°C dans le cas de la référence (fig. 16).¹²⁵ Cette amélioration est attribuée à la modification de la composition de la SEI par les produits de réduction du FEC tels que LiF, des sels et/ou des espèces polymériques détectés mais non identifiés par XPS.

Au vu de ces différents résultats, il est donc difficile de conclure sur l'effet néfaste ou non d'un pourcentage de FEC trop élevé sur la sécurité.

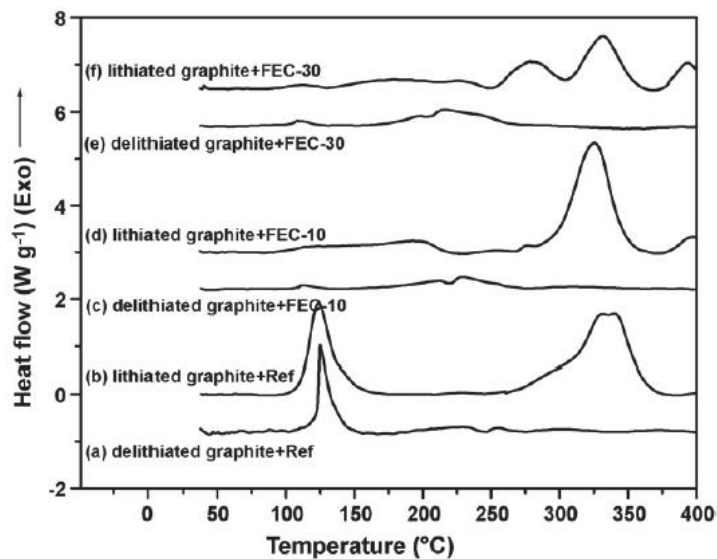


Figure 16 : Profils DSC de graphites a,b,c lithiés et d, e, f délithiés /électrolyte sans et avec 10 ou 30% de FEC.¹²⁵

Le 1,3 PS, autre additif « renforceur de la SEI » limitant la formation de gaz lors de l'étape de formation¹²⁶⁻¹²⁸, est étudié seul ou en association avec le VC d'un point de vue des performances.^{88,129-131} Plus récemment, cet additif a suscité un intérêt grandissant pour les cathodes à haut potentiel (NMC riches en lithium), afin de lutter contre la dissolution des métaux.^{132,133}

L'effet du 1,3-PS sur le comportement thermique de l'interface électrode/électrolyte a uniquement été reporté dans le cas du graphite délithié en présence d'électrolyte.¹²⁶ Ces résultats montrent un effet bénéfique par un déplacement de la température de décomposition de la SEI de + 10 °C en présence de 2% de PS (fig. 17).

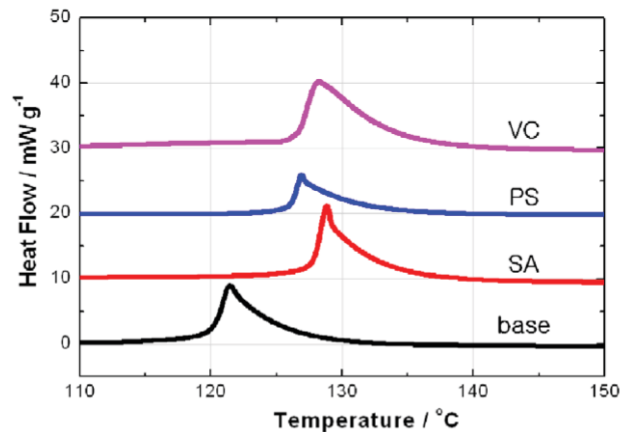


Figure 17 : Profils DSC de graphites délithiés sans et en présence de 2% de SA, de PS ou de VC.¹²⁶

D'après cette même étude, l'anhydride succinique (SA), principalement étudié pour améliorer la stabilité en cyclage des cellules contenant du silicium^{134,135} ou la cathode à haut potentiel LNMO¹³⁶⁻¹³⁸, présente aussi un effet bénéfique similaire au VC sur le comportement thermique du graphite délithié/électrolyte.

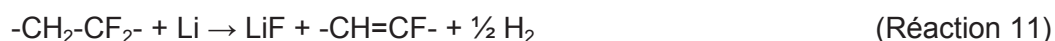
La formation de la SEI étant un phénomène de surface, celle-ci est également influencée par la surface de l'électrode de graphite.

❖ La surface de l'électrode de graphite

Tout d'abord, l'intensité du premier phénomène exothermique observé par DSC augmente avec la surface spécifique du graphite.^{139,140} Ceci s'explique par l'accroissement de la quantité de sels basiques de la SEI, concomitant avec celui de la surface spécifique qui génère une plus grande réactivité.

Concernant l'impact des liants, l'utilisation de l'acide polyacrylique (PAA) ou d'un mélange CMC/SBR, comparé au PVDF, réduit le taux de délithiation du graphite après chauffage à 230 °C (analyse DRX) et a pour conséquence une diminution de l'énergie dégagée associée (décomposition de la SEI et réduction des solvants). Le recouvrement plus homogène des particules de graphite par le liant (PAA ou CMC/SBR) a pour effet de limiter l'accessibilité de l'électrolyte à la surface du graphite lors de la formation de la SEI et du chauffage.¹⁴¹

Au-delà de son rôle indirect sur le comportement thermique, le liant peut être également responsable de phénomènes exothermiques à plus haute température ($T > 250$ °C). En effet, dans le cas du PVDF¹¹⁴ ou de la CMC¹⁴², le liant réagit avec le graphite lithié suivant une réaction de défluorination (Réaction 11) ou de déprotonation du groupement hydroxyle (Réaction 12).



Ce type de réactions mettant en jeu le liant et le lithium n'ayant pas réagi avant 250 °C, le dégagement de chaleur associé va dépendre du taux de lithiation¹⁴³, mais également de la nature et du pourcentage de liant présent dans l'électrode de graphite.

L'utilisation de liants non fluorés ou de copolymères du type PVDF-HFP (hexafluoropropylène) et PVDF-PF (phénol-formaldéhyde) permet de diminuer l'intensité du pic associé à la réaction entre le liant et le graphite lithié.^{103,114,140}

Cependant, de récentes études DSC ont montré qu'aucune exothermie n'était observée dans cette gamme de température lors du chauffage d'une électrode lithiée en l'absence d'électrolyte.^{143,144} Ces observations remettent en cause l'hypothèse selon laquelle le dégagement d'énergie au-dessus de 250 °C est lié au liant.

3. Le séparateur

Le séparateur doit être en mesure d'éviter tout contact entre les deux électrodes même lors d'une utilisation en conditions abusives. Par conséquent, il ne doit ni fondre complètement ni se rétracter suite à une augmentation modérée de la température.

Une des possibilités pour améliorer la tenue mécanique des séparateurs classiques est de recouvrir chaque face par un film inorganique. En effet, en plus d'améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte imprégné dans le séparateur (meilleure mouillabilité) et la rétention de capacité de la batterie, il a été montré, dans le cas d'un séparateur en PE, que la présence d'un revêtement Al_2O_3 : PLSS (oxide d'aluminium : polystyrène sulfonate de lithium) diminuait le pourcentage de rétractation du séparateur en température, et par conséquent réduisait les risques de court-circuit.¹⁴⁵

Les séparateurs tri-couches PP/PE/PP jouent eux le rôle « d'interrupteur » (shutdown) en cas de surcharge de la batterie grâce à la différence de température de fusion entre le PE et le PP. Le PE fond à une température de 135 °C et vient ainsi obstruer les pores du PP, bloquant la diffusion de l'électrolyte. Le PP, quant à lui, permet d'assurer la tenue mécanique du séparateur et par conséquent d'éviter un court-circuit entre les électrodes jusqu'à une température de 165 °C. Cependant, ce type de séparateur ne permet pas d'éviter

l'emballage thermique de la batterie lorsque l'augmentation de température est trop rapide ou trop importante.

Actuellement, les fabricants de séparateurs s'orientent vers des matériaux étant stables jusqu'à une température d'au moins 200 °C (fig. 18), comme par exemple le polyimide¹⁴⁶ ou le polytéréphtalate (PET ou PBT).^{147,148}

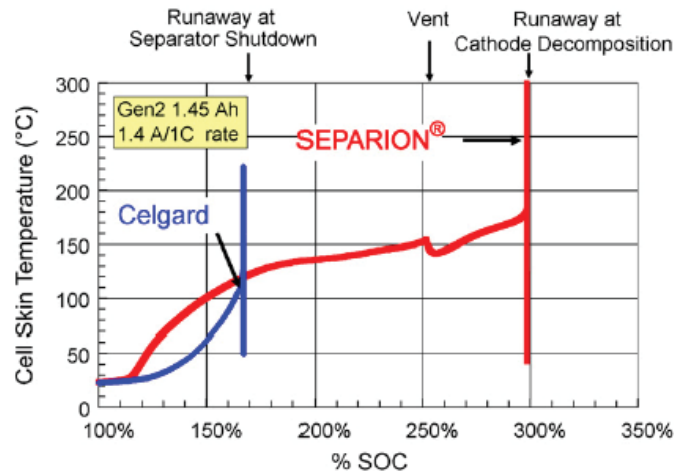


Figure 18 : Influence du séparateur sur le comportement thermique de la batterie lors d'une surcharge.¹⁴⁷

III. Conclusion

L'étude bibliographique sur l'emballage thermique de la batterie Li-ion a pu montrer que chaque composant de celle-ci contribuait à ce phénomène :

- Décomposition de la SEI
- Réduction des solvants (à l'état chargé)
- Fusion du séparateur
- Réduction du liant de l'électrode négative (à l'état chargé)
- Combustion de l'électrolyte à partir de l'oxygène dégagé à la cathode (à l'état chargé)

Au vu de ces phénomènes, il apparaît clairement que l'électrolyte est l'élément clé pour comprendre les différents mécanismes. D'autre part, l'interface électrode négative/électrolyte

étant la première à réagir en température, il semble naturel de privilégier son étude. De plus, il a pu être constaté que, bien qu'en faible concentration, l'additif pouvait fortement influencer sur le comportement thermique.

La technique DSC apparaît comme la plus adaptée pour séparer les différentes contributions de la batterie et identifier les mécanismes mis en jeu lors du phénomène d'emballement thermique. Cependant, les résultats issus de la littérature dépendent fortement des conditions expérimentales (cyclage, échantillonnage, etc.) et varient d'une étude à l'autre, rendant difficile l'interprétation globale de l'impact des différents composants de la batterie.

Afin de pouvoir étudier précisément le rôle des additifs et du sel de lithium sur le comportement thermique de la batterie, il est donc nécessaire, tout d'abord, de comprendre les phénomènes exothermiques mis en jeu à l'interface graphite lithié/électrolyte dans le cas d'un électrolyte sans additif.

IV. Bibliographie

1. IFP Training (2012).
2. Nitta, N. *et al.* Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today* **18**, 252–264 (2015).
3. Whittingham, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.* **104**, 4271–4302 (2004).
4. Mizushima, K. *et al.* Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.* **15**, 783–789 (1980).
5. Reimers, J. N. *et al.* Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 . *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2091–2097 (1992).
6. Yoon, W.-S. *et al.* A comparative study on structural changes of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ during first charge using in situ XRD. *Electrochem. Commun.* **8**, 1257–1262 (2006).
7. Lee, K.-K. *et al.* Electrochemical and Structural Characterization of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.2$) Positive Electrodes during Initial Cycling. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 1709–1717 (2000).
8. Albrecht, S. *et al.* Electrochemical and thermal behavior of aluminum- and magnesium-doped spherical lithium nickel cobalt mixed oxides $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Mg}$). *J. Power Sources* **119–121**, 178–183 (2003).
9. Chen, C. H. *et al.* Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **128**, 278–285 (2004).
10. Lang, M. *et al.* Post mortem analysis of fatigue mechanisms in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ – $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ – LiMn_2O_4 /graphite lithium ion batteries. *J. Power Sources* **326**, 397–409 (2016).
11. Yabuuchi, N. *et al.* Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **119–121**, 171–174 (2003).
12. Thackeray, M. M. Manganese oxides for lithium batteries. *Prog. Solid State Chem.* **25**, 1–71 (1997).
13. Tu, J. *et al.* Enhanced cycling stability of LiMn_2O_4 by surface modification with melting impregnation method. *Electrochimica Acta* **51**, 6456–6462 (2006).
14. Okada, S. *et al.* Cathode properties of phospho-olivine LiMPO_4 for lithium secondary batteries. *Proc. 10th Int. Meet. Lithium Batter.* **97–98**, 430–432 (2001).
15. Chung, S.-Y. *et al.* Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat. Mater.* **1**, 123–128 (2002).
16. Delacourt, C. *et al.* Toward Understanding of Electrical Limitations (Electronic, Ionic) in LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) Electrode Materials. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A913 (2005).

17. Wolfenstine, J. *et al.* LiNiPO₄–LiCoPO₄ solid solutions as cathodes. *J. Power Sources* **136**, 150–153 (2004).
18. Cho, J. *et al.* Zero-Strain Intercalation Cathode for Rechargeable Li-Ion Cell. *Angew. Chem.* **113**, 3471–3473 (2001).
19. Mohanty, D. *et al.* Modification of Ni-Rich FCG NMC and NCA Cathodes by Atomic Layer Deposition: Preventing Surface Phase Transitions for High-Voltage Lithium-Ion Batteries. *Sci. Rep.* **6**, 26532 (2016).
20. Sun, Y.-K. *et al.* High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries. *Nat Mater* **8**, 320–324 (2009).
21. Sun, Y.-K. *et al.* Nanostructured high-energy cathode materials for advanced lithium batteries. *Nat Mater* **11**, 942–947 (2012).
22. Erickson, E. M. *et al.* Synthesis and Electrochemical Performance of Nickel-Rich Layered-Structure LiNi_{0.65}Co_{0.08}Mn_{0.27}O₂ Cathode Materials Comprising Particles with Ni and Mn Full Concentration Gradients. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A1348–A1358 (2016).
23. Lu, Z. *et al.* Understanding the Anomalous Capacity of Li/Li[Ni_xLi_(1/3–2x/3)Mn_(2/3–x/3)]O₂ Cells Using In Situ X-Ray Diffraction and Electrochemical Studies. *J. Electrochem. Soc.* **149**, A815 (2002).
24. Ito, A. *et al.* A new approach to improve the high-voltage cyclic performance of Li-rich layered cathode material by electrochemical pre-treatment. *J. Power Sources* **183**, 344–346 (2008).
25. Lu, Z. *et al.* Layered Cathode Materials Li[Ni_xLi_(1/3–2x/3)Mn_(2/3–x/3)]O₂ for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **4**, A191 (2001).
26. Lee, K.-S. *et al.* Structural and Electrochemical Properties of Layered Li[Ni_{1–2x}Co_xMn_x]O₂ (x=0.1–0.3) Positive Electrode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **154**, A971 (2007).
27. Kim, M.-H. *et al.* Synthesis and electrochemical properties of Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ and Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O₂ via co-precipitation. *J. Power Sources* **159**, 1328–1333 (2006).
28. Nishi, Y. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *J. Power Sources* **100**, 101–106 (2001).
29. Aurbach, D. *et al.* On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries. *Electrochimica Acta* **45**, 67–86 (1999).
30. Sethuraman, V. A. *et al.* Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation. *J. Power Sources* **195**, 3655–3660 (2010).
31. Ohzuku, T. *et al.* Zero-Strain Insertion Material of Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ for Rechargeable Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1431–1435 (1995).

32. Takami, N. *et al.* High-power and long-life lithium-ion batteries using lithium titanium oxide anode for automotive and stationary power applications. *J. Power Sources* **244**, 469–475 (2013).
33. He, Y.-B. *et al.* Gassing in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based batteries and its remedy. *Sci. Rep.* **2**, (2012).
34. Wu, K. *et al.* Investigation on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ batteries developed for hybrid electric vehicle. *J. Appl. Electrochem.* **42**, 989–995 (2012).
35. Zaghbi, K. *et al.* Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications. *J. Power Sources* **196**, 3949–3954 (2011).
36. H. Lopez *et al.* 229th ECS May 29 - June 2 2016, San Diego, CA.
37. Lestriez, B. Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries. *Comptes Rendus Chim.* **13**, 1341–1350 (2010).
38. Drofenik, J. *et al.* Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries: a performance and degradation study. *Electrochimica Acta* **48**, 883–889 (2003).
39. Buqa, H. *et al.* Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **161**, 617–622 (2006).
40. Yen, J.-P. *et al.* Enhanced High-Temperature Cycle-Life of Mesophase Graphite Anode with Styrene-Butadiene Rubber/Carboxymethyl Cellulose Binder. *ECS Electrochem. Lett.* **1**, A80–A82 (2012).
41. Guerfi, A. *et al.* LiFePO_4 water-soluble binder electrode for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **163**, 1047–1052 (2007).
42. Lee, J.-T. *et al.* Aqueous processing of lithium-ion battery cathodes using hydrogen peroxide-treated vapor-grown carbon fibers for improvement of electrochemical properties. *J. Mater. Sci.* **42**, 10118–10123 (2007).
43. Arora, P. *et al.* Battery Separators. *Chem. Rev.* **104**, 4419–4462 (2004).
44. Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **104**, 4303–4418 (2004).
45. Xu, K. *et al.* Lithium Bis(oxalato)borate Stabilizes Graphite Anode in Propylene Carbonate. *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, A259 (2002).
46. Ding, M. S. Liquid-Solid Phase Diagrams of Ternary and Quaternary Organic Carbonates. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A731–A738 (2004).
47. Yang, H. *et al.* Thermal stability of LiPF_6 salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF_6 . *J. Power Sources* **161**, 573–579 (2006).
48. Zhang, S. *et al.* Low-temperature performance of Li-ion cells with a LiBF_4 -based electrolyte. *J. Solid State Electrochem.* **7**, 147–151 (2003).

49. Xu, K. *et al.* LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries: A Possible Solution for High Temperature Operation. *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, A26 (2002).
50. Xu, K. *et al.* LiBOB: Is it an alternative salt for lithium ion chemistry? *J. Power Sources* **146**, 79–85 (2005).
51. Niedzicki, L. *et al.* Liquid electrolytes based on new lithium conductive imidazole salts. *J. Power Sources* **196**, 1386–1391 (2011).
52. Han, H.-B. *et al.* Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties. *J. Power Sources* **196**, 3623–3632 (2011).
53. Park, K. *et al.* Comparative study on lithium borates as corrosion inhibitors of aluminum current collector in lithium bis(fluorosulfonyl)imide electrolytes. *J. Power Sources* **296**, 197–203 (2015).
54. Li, L. *et al.* Transport and Electrochemical Properties and Spectral Features of Non-Aqueous Electrolytes Containing LiFSI in Linear Carbonate Solvents. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A74 (2011).
55. Lu, Z. *et al.* Thermal behavior and decomposition kinetics of six electrolyte salts by thermal analysis. *J. Power Sources* **156**, 555–559 (2006).
56. Morita, M. *et al.* Anodic behavior of aluminum current collector in LiTFSI solutions with different solvent compositions. *J. Power Sources* **119–121**, 784–788 (2003).
57. Wang, X. *et al.* Inhibition of anodic corrosion of aluminum cathode current collector on recharging in lithium imide electrolytes. *Electrochimica Acta* **45**, 2677–2684 (2000).
58. Schmidt, G. Utilisation de mélanges de sels de lithium comme électrolytes de batteries li-ion. (2013).
59. Zhang, S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **162**, 1379–1394 (2006).
60. Zhong, Q. *et al.* Low viscosity electrolyte comprising P₂O₅ for use in non-aqueous rechargeable lithium batteries. (1997).
61. Zhang, S. S. *et al.* A Thermal Stabilizer for LiPF₆-Based Electrolytes of Li-Ion Cells. *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, A206 (2002).
62. Zhang, S. S. *et al.* Tris (2, 2, 2-trifluoroethyl) phosphite as a co-solvent for nonflammable electrolytes in Li-ion batteries. *J. Power Sources* **113**, 166–172 (2003).
63. Hyung, Y. E. *et al.* Flame-retardant additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **119–121**, 383–387 (2003).
64. Moshurchak, L. M. *et al.* Spectroelectrochemical Studies of Redox Shuttle Overcharge Additive for LiFePO₄-Based Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A1279 (2005).

65. Lamb, J. *et al.* Thermal and overcharge abuse analysis of a redox shuttle for overcharge protection of LiFePO₄. *J. Power Sources* **247**, 1011–1017 (2014).
66. Takechi, K. *et al.* Nonaqueous electrolytic solution for battery and nonaqueous electrolytic solution battery using the same. (2001).
67. Vetter, J. *et al.* Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **147**, 269–281 (2005).
68. Aurbach, D. *et al.* Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems. *J. Power Sources* **68**, 91–98 (1997).
69. H. Yoshida *et al.* Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging. *J. Power Sources* **68**, 311–315 (1997).
70. Kumai, K. *et al.* Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell. (1999).
71. Shin, J.-S. *et al.* Effect of Li₂CO₃ additive on gas generation in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **109**, 47–52 (2002).
72. Gachot, G. *et al.* Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries. *J. Power Sources* **178**, 409–421 (2008).
73. Kim, H. *et al.* Ethylene bis-carbonates as telltales of SEI and electrolyte health, role of carbonate type and new additives. *Electrochimica Acta* **136**, 157–165 (2014).
74. Simon, B. *et al.* Rechargeable lithium electrochemical cell. (1997).
75. Shu, Z. X. *et al.* Effect of 12 crown 4 on the electrochemical intercalation of lithium into graphite. *J. Electrochem. Soc.* **140**, L101–L103 (1993).
76. Wrodnigg, G. H. *et al.* Ethylene Sulfite as Electrolyte Additive for Lithium-Ion Cells with Graphitic Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 470–472 (1999).
77. El Ouatani, L. *et al.* The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A103 (2009).
78. Ota, H. *et al.* Analysis of Vinylene Carbonate Derived SEI Layers on Graphite Anode. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1659 (2004).
79. Xu, S.-D. *et al.* New Insight into Vinylethylene Carbonate as a Film Forming Additive to Ethylene Carbonate-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Int J Electrochem Sci* **8**, 8058–8076 (2013).
80. Lee, S.-H. *et al.* Surface analysis of the solid electrolyte interface formed by additives on graphite electrodes in Li-ion batteries using XPS, FE-AES, and XHR-SEM techniques: Solid electrolyte interface in a formation process. *Surf. Interface Anal.* **46**, 570–576 (2014).

81. Ufheil, J. *et al.* Maleic anhydride as an additive to γ -butyrolactone solutions for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **50**, 1733–1738 (2005).
82. Abe, K. *et al.* Additives-containing functional electrolytes for suppressing electrolyte decomposition in lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **49**, 4613–4622 (2004).
83. Abe, K. *et al.* Functional electrolytes triple-bonded compound as an additive for negative electrode. *J. Electrochem. Soc.* **154**, A810–A815 (2007).
84. Abe, K. *et al.* Functional electrolytes: Novel type additives for cathode materials, providing high cycleability performance. *J. Power Sources* **153**, 328–335 (2006).
85. Mogi, R. *et al.* Study of the Decomposition of Propylene Carbonate on Lithium Metal Surface by Pyrolysis–Gas Chromatography–Mass Spectroscopy. *Langmuir* **19**, 814–821 (2003).
86. Tsubouchi, S. *et al.* Spectroscopic characterization of surface films formed on edge plane graphite in ethylene carbonate-based electrolytes containing film-forming additives. *J. Electrochem. Soc.* **159**, A1786–A1790 (2012).
87. Wang, Z.-C. *et al.* Fluoroethylene Carbonate as an Electrolyte Additive for Improving the Performance of Mesocarbon Microbead Electrode. *ECS Trans.* **41**, 29–40 (2012).
88. Zuo, X. *et al.* Electrochemical Reduction of 1,3-Propane Sultone on Graphite Electrodes and Its Application in Li-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, A196 (2006).
89. Leggesse, E. G. *et al.* Theoretical study of the reductive decomposition of 1,3-propane sultone: SEI forming additive in lithium-ion batteries. *RSC Adv.* **2**, 5439 (2012).
90. Herstedt, M. *et al.* Anion receptor for enhanced thermal stability of the graphite anode interface in a Li-ion battery. *Electrochem. Commun.* **5**, 467–472 (2003).
91. Shanmukaraj, D. *et al.* Boron Esters as Tunable Anion Carriers for Non-Aqueous Batteries Electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 3055–3062 (2010).
92. Maleki, H. *et al.* Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3224–3229 (1999).
93. Golubkov, A. W. *et al.* Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge. *RSC Adv* **5**, 57171–57186 (2015).
94. Liu, X. *et al.* Comprehensive calorimetry of the thermally-induced failure of a lithium ion battery. *J. Power Sources* **280**, 516–525 (2015).
95. Maleki, H. *et al.* Role of the cathode and anode in heat generation of Li-ion cells as a function of state of charge. *J. Power Sources* **137**, 117–127 (2004).
96. Mendoza-Hernandez, O. S. *et al.* Cathode material comparison of thermal runaway behavior of Li-ion cells at different state of charges including over charge. *J. Power Sources* **280**, 499–504 (2015).

97. Roth, E. P. Abuse Response of 18650 Li-Ion Cells with Different Cathodes Using EC:EMC/LiPF₆ and EC:PC:DMC/LiPF₆ Electrolytes. *ECS Trans.* **11**, 19–41 (2008).
98. Ping, P. *et al.* Thermal behaviour analysis of lithium-ion battery at elevated temperature using deconvolution method. *Appl. Energy* **129**, 261–273 (2014).
99. Kong, D. P. *et al.* Study on High Temperature Stability of LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂/Li₄Ti₅O₁₂ Cells from the Safety Perspective. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A1697–A1704 (2016).
100. Bang, H. J. *et al.* Contribution of the Structural Changes of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathodes on the Exothermic Reactions in Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A731 (2006).
101. Julien, C. M. *et al.* Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics* **2**, 132–154 (2014).
102. Dahn, J. R. *et al.* Thermal stability of Li_xCoO₂, Li_xNiO₂ and λ-MnO₂ and consequences for the safety of Li-ion cells. *Solid State Ion.* **69**, 265–270 (1994).
103. Biensan, P. *et al.* On safety of lithium-ion cells. *J. Power Sources* **81–82**, 906–912 (1999).
104. Wang, Y. *et al.* The reactivity of delithiated Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂, Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂ or LiCoO₂ with non-aqueous electrolyte. *Electrochem. Commun.* **9**, 2534–2540 (2007).
105. Golubkov, A. W. *et al.* Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes. *RSC Adv.* **4**, 3633 (2014).
106. Li, J. *et al.* The studies on structural and thermal properties of delithiated Li_xNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (0<x≤1) as a cathode material in lithium ion batteries. *Solid State Ion.* **177**, 1509–1516 (2006).
107. Nam, K.-W. *et al.* Structural changes and thermal stability of charged LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material for Li-ion batteries studied by time-resolved XRD. *J. Power Sources* **189**, 515–518 (2009).
108. Bak, S.-M. *et al.* Structural Changes and Thermal Stability of Charged LiNi_xMn_yCo_zO₂ Cathode Materials Studied by Combined *In Situ* Time-Resolved XRD and Mass Spectroscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 22594–22601 (2014).
109. Konishi, H. *et al.* Thermal stability of Li_{1-y}Ni_xMn_{(1-x)/2}Co_{(1-x)/2}O₂ layer-structured cathode materials used in Li-Ion batteries. *J. Power Sources* **196**, 6884–6888 (2011).
110. Kong, W. *et al.* Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **142**, 285–291 (2005).
111. Martha, S. K. *et al.* On the thermal stability of olivine cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A1115–A1122 (2011).
112. E. P. Roth *et al.* Proceedings of AABC. (2006).

113. Amalraj, F. *et al.* Studies of Li and Mn-Rich $\text{Li}_x[\text{MnNiCo}]\text{O}_2$ Electrodes: Electrochemical Performance, Structure, and the Effect of the Aluminum Fluoride Coating. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A2220–A2233 (2013).
114. Pasquier, A. D. *et al.* Differential Scanning Calorimetry Study of the Reactivity of Carbon Anodes in Plastic Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 472–477 (1998).
115. Eshetu, G. G. *et al.* LiFSI vs. LiPF_6 electrolytes in contact with lithiated graphite: Comparing thermal stabilities and identification of specific SEI-reinforcing additives. *Electrochimica Acta* **102**, 133–141 (2013).
116. Nakajima, T. *et al.* Reactions of metallic Li or LiC_6 with organic solvents for lithium ion battery. *J. Power Sources* **243**, 581–584 (2013).
117. Jiang, J. *et al.* Effects of solvents and salts on the thermal stability of LiC_6 . *Electrochimica Acta* **49**, 4599–4604 (2004).
118. Eshetu, G. G. *et al.* Comprehensive Insights into the Reactivity of Electrolytes Based on Sodium Ions. *ChemSusChem* **9**, 462–471 (2016).
119. Jeong, S.-K. *et al.* Surface film formation on a graphite negative electrode in lithium-ion batteries: AFM study on the effects of co-solvents in ethylene carbonate-based solutions. *Electrochimica Acta* **47**, 1975–1982 (2002).
120. Shakourian-Fard, M. *et al.* Trends in Na-Ion Solvation with Alkyl-Carbonate Electrolytes for Sodium-Ion Batteries: Insights from First-Principles Calculations. *J. Phys. Chem. C* **119**, 22747–22759 (2015).
121. Jiang, J. *et al.* Comparison of the Thermal Stability of Lithiated Graphite in LiBOB EC/DEC and in LiPF_6 EC/DEC. *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**, A180 (2003).
122. Ryou, M.-H. *et al.* Effects of lithium salts on thermal stabilities of lithium alkyl carbonates in SEI layer. *Electrochimica Acta* **83**, 259–263 (2012).
123. Ma, L. *et al.* The Impact of Vinylene Carbonate, Fluoroethylene Carbonate and Vinyl Ethylene Carbonate Electrolyte Additives on Electrode/Electrolyte Reactivity Studied Using Accelerating Rate Calorimetry. *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1495–A1498 (2014).
124. Amiruddin, S. *et al.* The Effect of Vinylene Carbonate (VC) on the Thermal Behavior of Carbon Fiber (CF) Anode. in **2**, 41–47 (ECS, 2007).
125. Profatilova, I. A. *et al.* Enhanced thermal properties of the solid electrolyte interphase formed on graphite in an electrolyte with fluoroethylene carbonate. *Electrochimica Acta* **54**, 4445–4450 (2009).
126. Lee, H. *et al.* SEI layer-forming additives for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite 5V Li-ion batteries. *Electrochem. Commun.* **9**, 801–806 (2007).
127. Yongxing, G. *et al.* An advanced electrolyte for improving surface characteristics of LiMn_2O_4 electrode. *J. Power Sources* **184**, 513–516 (2008).

128. Zhang, B. *et al.* Role of 1,3-Propane Sultone and Vinylene Carbonate in Solid Electrolyte Interface Formation and Gas Generation. *J. Phys. Chem. C* **119**, 11337–11348 (2015).
129. Han, G. *et al.* The Cooperative Effect of Vinylene Carbonate and 1, 3-Propane Sultone on the Elevated Temperature Performance of Lithium Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, (2012).
130. Xia, J. *et al.* Comparative Study on Methylene Methyl Disulfonate (MMDS) and 1, 3-Propane Sultone (PS) as Electrolyte Additives for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **161**, A547–A553 (2014).
131. Xu, M. *et al.* Effect of propane sultone on elevated temperature performance of anode and cathode materials in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **193**, 804–809 (2009).
132. Birrozzi, A. *et al.* Beneficial effect of propane sultone and tris(trimethylsilyl) borate as electrolyte additives on the cycling stability of the lithium rich nickel manganese cobalt (NMC) oxide. *J. Power Sources* **325**, 525–533 (2016).
133. Pires, J. *et al.* Role of propane sultone as an additive to improve the performance of a lithium-rich cathode material at a high potential. *RSC Adv* **5**, 42088–42094 (2015).
134. Li, Y. *et al.* Improvement of cyclability of silicon-containing carbon nanofiber anodes for lithium-ion batteries by employing succinic anhydride as an electrolyte additive. *J. Solid State Electrochem.* **17**, 1393–1399 (2013).
135. Han, G.-B. *et al.* Effect of succinic anhydride as an electrolyte additive on electrochemical characteristics of silicon thin-film electrode. *J. Power Sources* **195**, 3709–3714 (2010).
136. Luo, R. *et al.* Enhancing the cycling stability of a carbonate-based electrolyte for high-voltage lithium batteries by adding succinic anhydride. *Ionics* **21**, 2535–2542 (2015).
137. Tarnopolskiy, V. *et al.* Beneficial influence of succinic anhydride as electrolyte additive on the self-discharge of 5 V $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ cathodes. *J. Power Sources* **236**, 39–46 (2013).
138. Arbizzani, C. *et al.* Use of non-conventional electrolyte salt and additives in high-voltage graphite/ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ batteries. *J. Power Sources* **238**, 17–20 (2013).
139. MacNeil, D. D. *et al.* Comparison of the reactivity of various carbon electrode materials with electrolyte at elevated temperature. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3596–3602 (1999).
140. Maleki, H. *et al.* Thermal Stability Studies of Binder Materials in Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4470–4475 (2000).
141. Park, Y.-S. *et al.* Effect of polymeric binder type on the thermal stability and tolerance to roll-pressing of spherical natural graphite anodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **248**, 1191–1196 (2014).
142. Wang, H. *et al.* Thermal Behavior Investigation of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -Based Li-ion Battery under Overcharged Test. *Chin. J. Chem.* **29**, 27–32 (2011).

143. Yang, H. *et al.* Investigations of the Exothermic Reactions of Natural Graphite Anode for Li-Ion Batteries during Thermal Runaway. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A73 (2005).
144. Roth, E. *et al.* DSC investigation of exothermic reactions occurring at elevated temperatures in lithium-ion anodes containing PVDF-based binders. *J. Power Sources* **134**, 222–234 (2004).
145. Choi, J.-A. *et al.* Enhancement of thermal stability and cycling performance in lithium-ion cells through the use of ceramic-coated separators. *J. Power Sources* **195**, 6192–6196 (2010).
146. Shayapat, J. *et al.* Electrospun polyimide-composite separator for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **170**, 110–121 (2015).
147. Roth, E. P. *et al.* Effects of separator breakdown on abuse response of 18650 Li-ion cells. *J. Power Sources* **174**, 579–583 (2007).
148. Orendorff, C. J. *et al.* Polyester Separators for Lithium-Ion Cells: Improving Thermal Stability and Abuse Tolerance. *Adv. Energy Mater.* **3**, 314–320 (2013).

Chapitre 2 : Vers le comportement thermique d'une batterie NMC/graphite

I. Caractérisation texturale et électrochimique du graphite.....	47
A. Caractérisation texturale.....	48
1. La poudre de graphite.....	48
2. Le film d'électrode composite de graphite réalisé au CEA.....	49
3. Les films d'électrode composite de graphite réalisés au laboratoire.....	50
B. Caractérisation électrochimique.....	52
1. Profil Galvanostatique.....	52
2. Caractérisation de la SEI par microscopie en transmission et spectroscopie infrarouge.....	53
II. Compréhension du comportement thermique du graphite lithié/électrolyte ..	55
A. Cas de la poudre de graphite.....	55
B. Cas du film d'électrode composite de graphite	60
III. Contribution de la positive dans le phénomène d'emballement thermique	63
A. Analyse des interfaces électrode/électrolyte par DSC	63
B. Analyse de la cellule complète par C80.....	64
IV. Conclusion.....	68
V. Bibliographie.....	70

L'étude bibliographique a montré que, contrairement à la réactivité à l'interface électrode positive/électrolyte qui dépend principalement du type de matière active et du SOC, le comportement thermique du graphite lithié en présence d'électrolyte est influencé par la surface de l'électrode mais également par la nature de l'électrolyte. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à l'impact des additifs et du sel de lithium sur le comportement thermique de la batterie.

Cependant, dans un premier temps, la compréhension des phénomènes exothermiques mis en jeu à l'interface graphite lithié/électrolyte dans le cas d'un électrolyte sans additif (1 M LiPF_6 EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v)) s'est révélée nécessaire et fait l'objet de ce chapitre 2.

Pour cela, la poudre de graphite (Graphite / Carbone SP 90/10 %m) a tout d'abord été étudiée à travers une caractérisation texturale et électrochimique. En effet, la caractérisation de la SEI est essentielle à la compréhension du comportement thermique de l'interface graphite lithié/électrolyte étudié ensuite par DSC. A partir des résultats obtenus, l'analyse du film d'électrode composite de graphite à base de CMC/SBR (Graphite / Carbone SP / CMC / SBR 94/2/2/2 %m) a pu ensuite être réalisée.

D'autre part, la contribution de l'électrode positive a pu être étudiée en utilisant la DSC mais aussi le calorimètre C80, celui-ci permettant des tests en configuration complète.

I. Caractérisation texturale et électrochimique du graphite

Pour cette étude, un graphite a été choisi en suivant les critères de sélection pour une utilisation dans les batteries Li-ion des véhicules électriques à savoir : le prix, la morphologie/taille de particules et ses propriétés de surface (surface totale accessible (BET), la proportion de sites actifs (ASA)...).

Actuellement, les graphites d'origine naturelle sont privilégiés par rapport aux graphites artificiels dont le coût de fabrication est élevé. Les particules de graphite de forme ovoïdale sont préférées aux « flakes » car elles améliorent la cinétique d'insertion du lithium et facilitent le contact entre-elles.¹ Cette forme de particule est obtenue après une étape de broyage qui permet en même temps de contrôler leur taille. La surface accessible et la proportion de sites actifs influencent la réactivité à l'interface électrode/électrolyte, et par conséquent la durabilité et la sécurité des batteries. Afin d'avoir un meilleur contrôle de ces propriétés de surface, les particules de graphite sont recouvertes d'une fine couche de carbone amorphe (coating) permettant d'éviter l'exfoliation lors de l'utilisation du PC et de manière plus générale d'obtenir une SEI plus homogène.

Notre choix s'est donc porté sur un graphite coaté d'origine naturelle (SMG-N-HE2-20), fourni par Hitachi, et possédant une surface spécifique de 3 m²/g et une taille moyenne de particules de 19,4 µm. Il a été utilisé dans cette étude sous forme de poudre, en mélange avec 10 % de carbone conducteur Super P (Timcal, BET=62 m²/g), et de film d'électrode composite mis en œuvre par le CEA (Graphite/Carbon SP/CMC/SBR 94/2/2/2 %m). La CMC utilisée provient de chez Aqualon, elle possède un degré de substitution de 0,67 et une masse moléculaire de 700 000 g/mol. Le SBR provient quant à lui d'un fournisseur japonais et le carbone SP est celui utilisé dans le cas de la poudre.

A. Caractérisation texturale

La surface du graphite influençant la réactivité à l'interface électrode/électrolyte, une caractérisation texturale de la poudre de graphite et du film composite a tout d'abord été entreprise.

1. La poudre de graphite

La poudre de graphite, caractérisée par microscopie en transmission (MET, FEI TECNAI F20 S-TWIN), se présente sous la forme de particules ovales (fig. 1a). A fort grandissement (x 285K), une fine couche de carbone amorphe (coating) d'environ 3 nm est observée à la surface de la majorité des particules (fig. 1b).

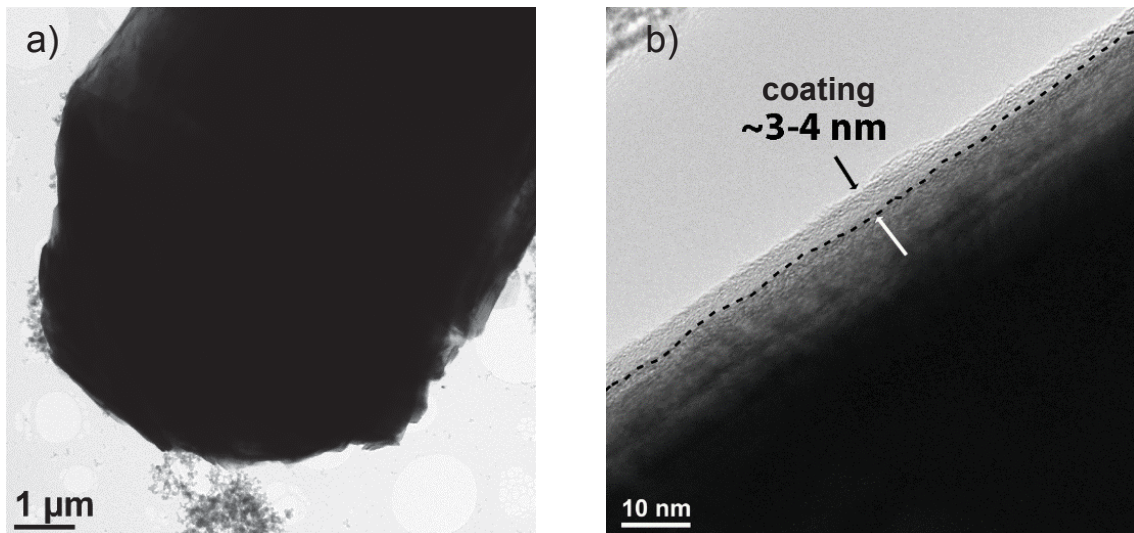


Figure 1 : Images de MET du mélange de la poudre de graphite avec le carbone SP à un grandissement a) x 2550 et b) x 285000.

2. Le film d'électrode composite de graphite réalisé au CEA

Le film d'électrode composite (Graphite/Carbon SP/CMC/SBR 94/2/2/2 %m) possède un grammage de 8,1 mg/cm² lui permettant d'atteindre une capacité surfacique de 2,5 mAh/cm².

La porosité de l'électrode composite, calculée en utilisant la formule suivante², est de 35%.

$$f = 1 - \frac{d_{exp}}{d_{th}}$$

d_{exp} est la densité réelle calculée à partir de la masse et de l'épaisseur d'un film de surface connue et d_{th} , la densité théorique calculée à partir des fractions massiques et des densités de chaque composant du film.

La surface de l'électrode composite a été caractérisée par microscopie à balayage (Quanta 200FEG). Les particules de graphite (fig. 2a) sont de forme ovoïdale avec une longueur moyenne de 20 µm. La distribution des longueurs (fig. 2b) montre que 70 % des particules se situent entre 12 et 25 µm démontrant une faible dispersion. De plus, des petites particules de carbone SP de taille inférieure à 0,1 µm, distribuées de manière homogène, sont observées à la surface du graphite (fig. 2c). Il est à noter que les liants ne sont pas visibles.

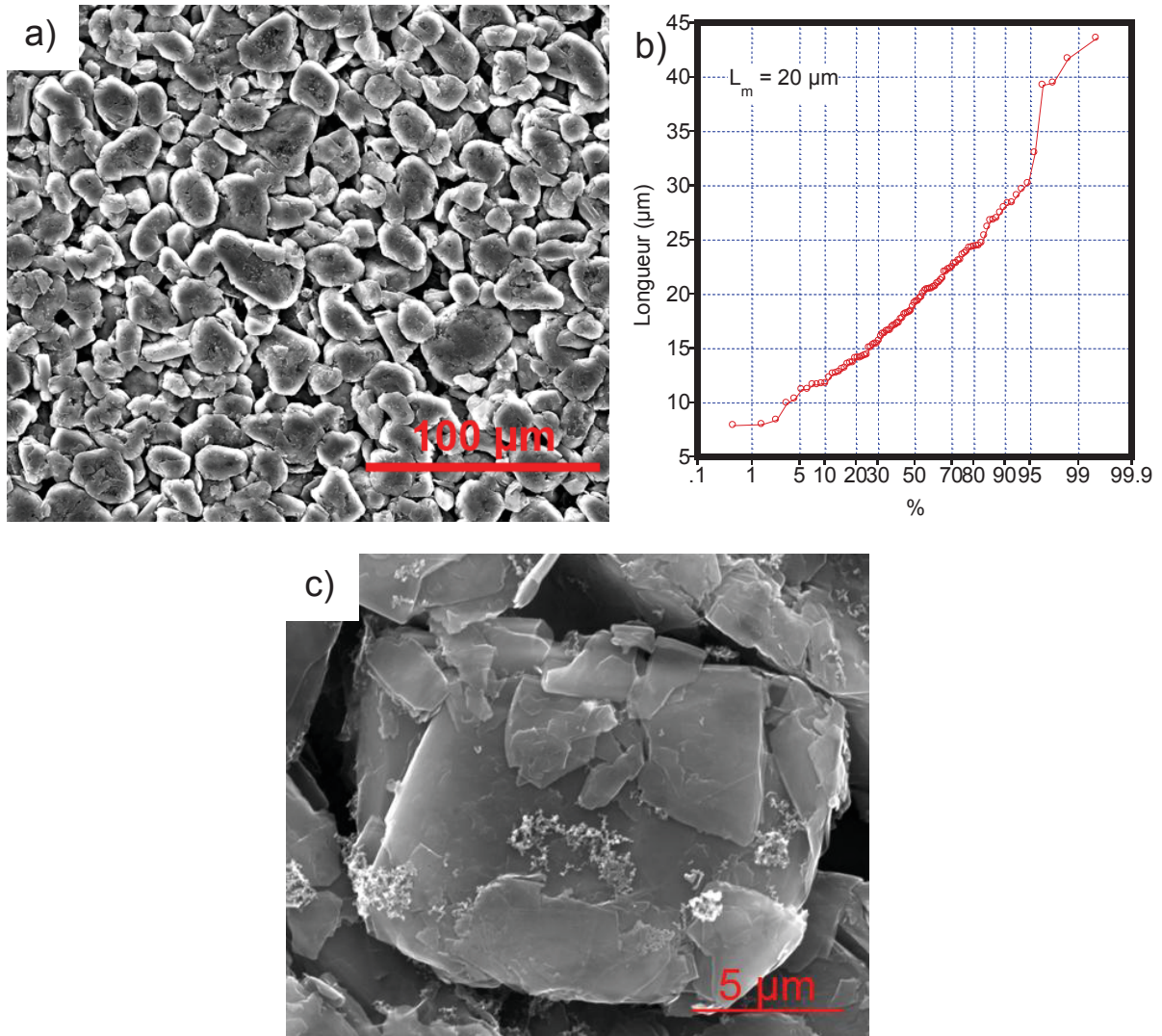


Figure 2 : a) c) Images MEB du film d'électrode composite de graphite à différents grossissements et b) distribution des tailles de particule.

On peut aussi observer sur l'image, l'effet du calandrage (effet d'aplatissement de la surface). Cette étape est importante, elle permet d'améliorer le contact entre les particules et de diminuer la porosité de l'électrode.

3. Les films d'électrode composite de graphite réalisés au laboratoire

Cet effet du calandrage a notamment pu être observé lors de la préparation au laboratoire de films d'électrode composite à base des mêmes composants mais avec

uniquement 2 % de CMC (ou SBR) afin de répondre à une problématique dans le cadre de l'étude de l'influence du liant sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte (II.B.). Pour cela, le carbone SP, puis la solution aqueuse de CMC (ou SBR), préalablement préparée à 1,3 %m (40 %m pour SBR), ont été ajoutés à la poudre de graphite. Le tout a été mélangé avec de l'eau à l'aide d'un disperseur (Dissolver) puis d'un mixeur (Filmix). L'encre ainsi obtenue a été dégazée sous vide statique avant d'être déposée sur une feuille de cuivre en utilisant une table d'enduction. L'électrode a ensuite été placée dans un four à 60 °C pendant 15 min puis à 100 °C pendant 15 min.

L'effet du calandrage est clairement visible sur les images de microscopie de la surface de l'électrode avant (fig. 3a) et après cette dernière étape (fig. 3b). De plus, la porosité de l'électrode, 54 % avant calandrage, diminue à 38 % après cette étape ; valeur proche de celle de l'électrode de référence réalisée par le CEA.

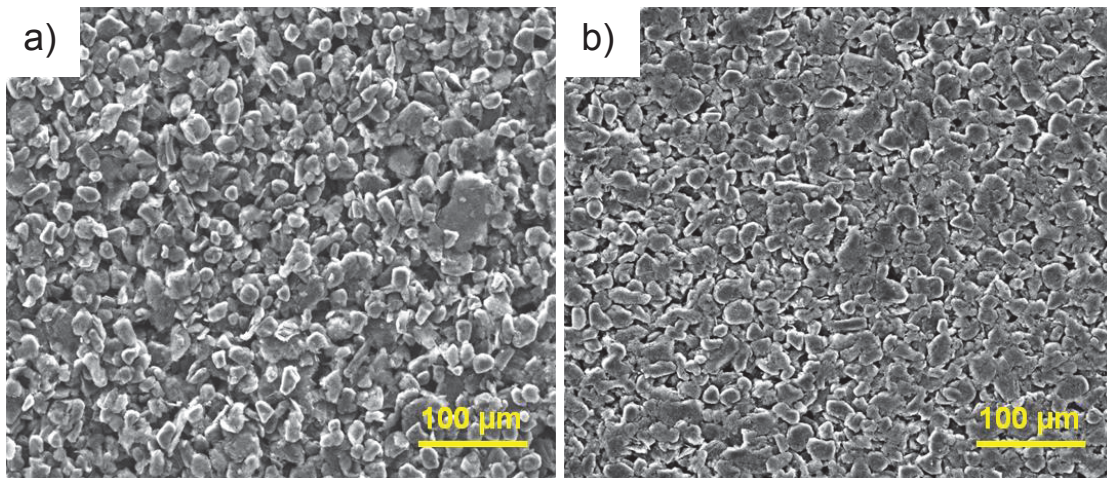


Figure 3 : Images MEB d'un film d'électrode composite de graphite
a) avant calandrage et b) après calandrage.

Dans le cas du film d'électrode composite, la diminution de la porosité due au calandrage aura pour conséquence de limiter la surface du graphite accessible à l'électrolyte.

B. Caractérisation électrochimique

La formation de la SEI, qui a lieu lors de la première lithiation du graphite, est un phénomène de surface, nous pouvons donc nous attendre à une influence de la diminution de la surface du graphite accessible à l'électrolyte dans le cas du film, induite par le calandrage et la présence du liant, par rapport à la poudre.³

1. Profil Galvanostatique

Des demi-cellules de type Swagelok[®], avec une électrode de lithium métallique comme électrode négative, ont été assemblées sous argon en boîte à gants, avec un séparateur en fibre de verre (Whatman GF/D) imprégné de 50 μL d'électrolyte, composé de 1 M LiPF_6 dans EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v, Solvionic), dans le cas du film d'électrode composite (0,95 cm^2), et deux séparateurs avec 160 μL d'électrolyte, quand de la poudre (~10 mg) est utilisée. Ces cellules ont été cyclées (lithiation puis délithiation du graphite) à l'aide d'un potentiostat/galvanostat VMP3 (Biologic SA) à un régime de C/20 à 25 °C.

La comparaison des profils galvanostatiques de la première lithiation/délithiation de la poudre et du film d'électrode composite de graphite (fig. 4) montre une plus faible consommation irréversible de lithium, associée à la formation de la SEI, dans le cas du film d'électrode. Le pourcentage d'irréversible passe de 17%, dans le cas de la poudre, à 9% en présence des liants CMC/SBR.

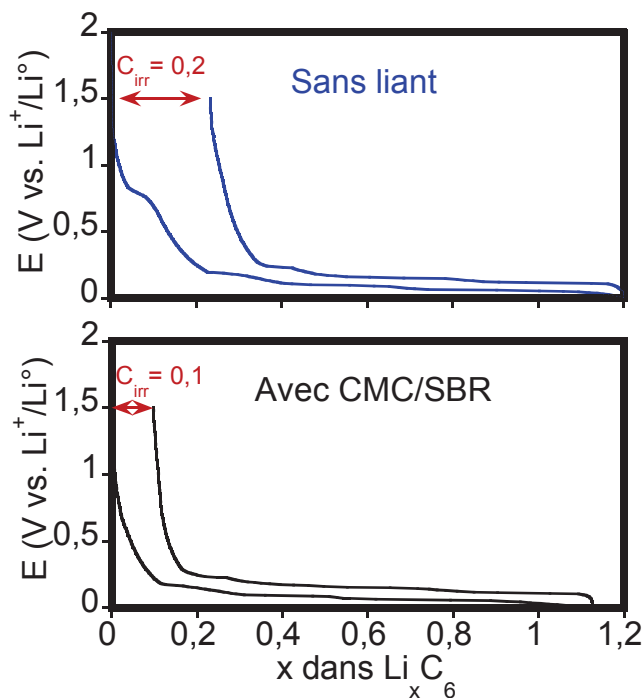


Figure 4 : Profils galvanostatiques de la première lithiation/délithiation de la poudre et du film d'électrode composite de graphite.

Il est à noter que le plateau observé à 0,8 V, correspondant principalement à la réduction de l'EC⁴, est visible uniquement lors de la première lithiation de la poudre de graphite. Cette réduction, dans le cas du film, est limitée par la diminution de la surface du graphite accessible à l'électrolyte suite au calandrage et par un recouvrement partiel de la surface par le liant polymère de CMC. En effet, les groupements carboxyles de la CMC réagissent avec les groupements fonctionnels du graphite pour donner des liaisons ester, comme observé dans le cas du PAA.⁵

2. Caractérisation de la SEI par microscopie en transmission et spectroscopie infrarouge

Les cellules chargées ont été désassemblées en boîte à gants et le graphite délithié (sous forme de poudre ou de film d'électrode composite) a été rincé à deux reprises au DMC afin d'éliminer l'électrolyte, avant d'être séché sous vide dans le sas de la boîte à gants.

L'observation de la poudre de graphite délithiée par MET (fig. 5a) révèle une surface entièrement recouverte d'une SEI présentant une épaisseur moyenne de 25 nm mais pouvant aller jusqu'à 75 nm par endroit. Dans le cas du film (fig. 5b), la SEI observée est autant couvrante mais plus fine (15 nm), en accord avec la plus faible capacité irréversible constatée lors de la première lithiation.

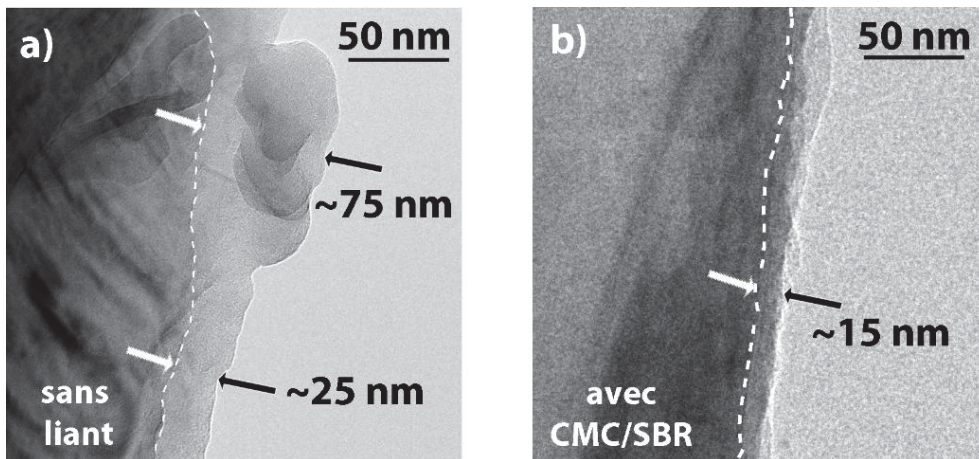


Figure 5 : Images de MET a) de la poudre et b) du film d'électrode composite de graphite après une lithiation/délithiation dans l'électrolyte 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v).

Afin d'identifier la nature de la SEI, ces électrodes ont été analysées par spectroscopie infrarouge en mode transmission (fig. 6).

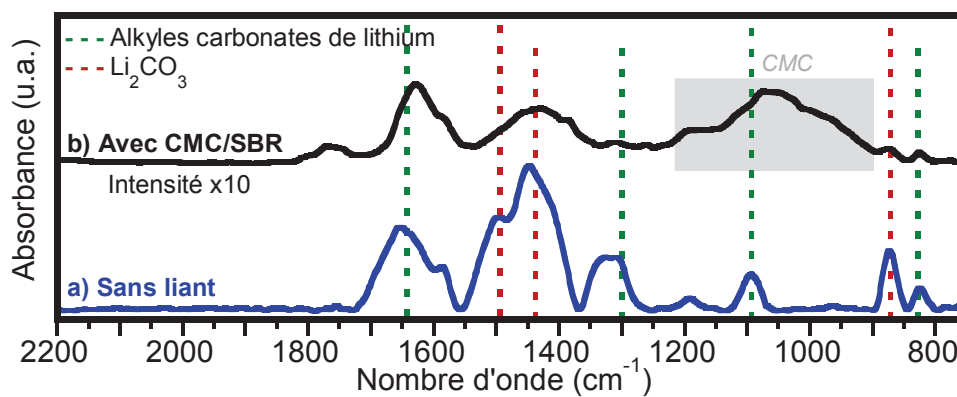


Figure 6 : Spectres IRTF de a) la poudre et b) le film d'électrode composite de graphite après une lithiation/délithiation dans l'électrolyte 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v).

Le spectre infrarouge de la poudre de graphite (fig. 6a) présente les bandes caractéristiques du carbonate de lithium (1500 , 1445 et 870 cm^{-1}) et de l'éthyle dicarbonate de lithium (1650 , 1300 , 1090 and 825 cm^{-1}).⁶⁻⁸ Ces bandes sont retrouvées avec une plus faible intensité sur le spectre du film (fig. 6b) et sont accompagnées de larges bandes issues de la contribution de la CMC.⁹

Quel que soit le type d'électrode de graphite (poudre ou film composite), la SEI est constituée des produits de réduction de l'EC (Li_2CO_3 et $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$). Cependant, lorsqu'il est présent, le liant CMC/SBR prend part dans la constitution de la SEI (IR) et limite la réduction des solvants (MET).

II. Compréhension du comportement thermique du graphite lithié/électrolyte

Le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte a été analysé par DSC (Netzsch DSC 204F1) en utilisant une rampe de chauffe de 10 °C/min jusqu'à 400 °C sous un flux d'argon (200 mL/min).

A. Cas de la poudre de graphite

Le profil DSC de la poudre de graphite lithié en présence d'électrolyte est reporté sur la figure 7. Le dégagement de chaleur débute dès 100 °C par un intense pic exothermique et se poursuit jusqu'à 350 °C , produisant une énergie totale dégagée de 900 J/g d'échantillon.

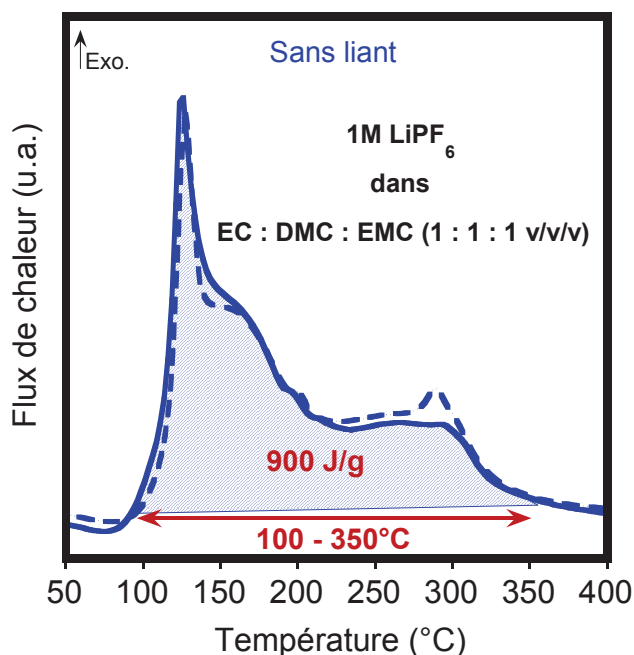
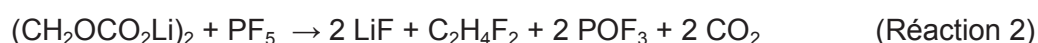


Figure 7 : Profils DSC de la poudre de graphite lithié/électrolyte après une lithiation dans EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v), en creuset ouvert. (La reproductibilité est représentée en traits pointillés).

Le premier phénomène exothermique qui s'étend de 100 à 250 °C est attribué à la décomposition de la SEI suivie de la réduction des solvants. En effet, des réactions acido-basiques entre les composants de la SEI et PF₅ (Réactions 1-3) permettent l'accessibilité de l'électrolyte à la surface du graphite.¹⁰



Afin de confirmer les mécanismes mis en jeu dans cette première gamme de température, les gaz émis ont été analysés par GC/FTIR/MS en utilisant l'appareillage mis au point dans le cadre de la thèse de P. Ribière.¹¹ Celui-ci permet d'identifier les gaz, dont la masse m/z est inférieure à 100, émis lors du chauffage du graphite lithié/électrolyte dans des conditions proches de celles de la DSC. Pour cela, après lithiation, le graphite lithié imprégné d'électrolyte est placé dans un creuset DSC, qui est percé juste avant d'être introduit dans la

cellule « gaz » (fig. 8). Cette dernière est ensuite placée dans un four (rampe de 10°C/min) et est reliée au système d'analyse GC/FTIR/MS.¹²

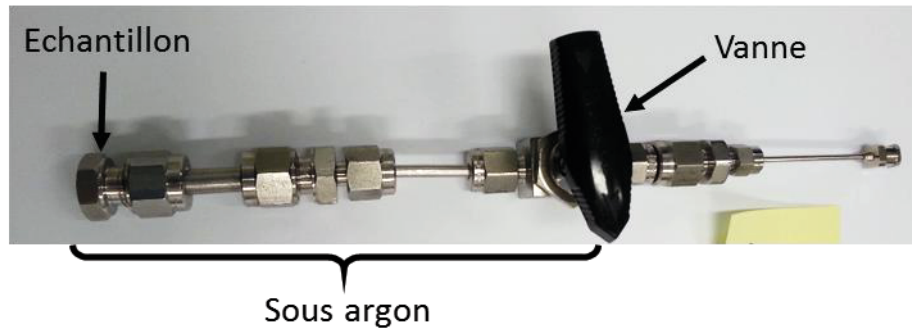


Figure 8 : Cellule utilisée pour l'analyse GC/FTIR/MS « gaz »

Le chromatogramme obtenu lors du chauffage à 200 °C pendant 3h de la poudre de graphite lithié en présence d'électrolyte est représentée sur la figure 9. Les carbonates linéaires (DMC, EMC et DEC), l'alcane fluoré ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$), les oxydes de carbones (CO , CO_2), les hydrocarbures (C_2H_4 , C_2H_6), l'oxirane (éthers), l'acétaldéhyde ainsi que les esters (formiate de méthyle et d'éthyle) sont détectés.

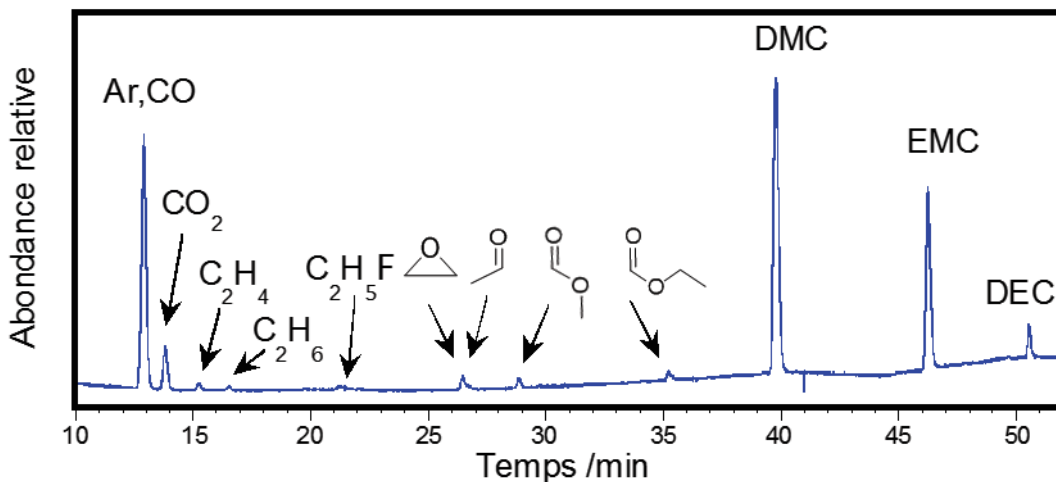


Figure 9 : Chromatogramme GC/MS des gaz émis lors du chauffage du graphite lithié/électrolyte à 200 °C pendant 3 h.

La détection du fluoroéthane confirme la décomposition de la SEI par réaction acido-basique avec PF_5 (réaction 3) tandis que les autres composés sont issus de la réduction des solvants et/ou d'une attaque nucléophile de l'alkoxyde de lithium, formé lors de la réduction des

carbonates linéaires (Schéma 1).¹³ Il est à noter que la présence d'une post-colonne ayant pour but de piéger les composés fluorés (principalement HF, POF₃ et PF₅), afin d'éviter la corrosion de l'appareil, empêche leur détection.

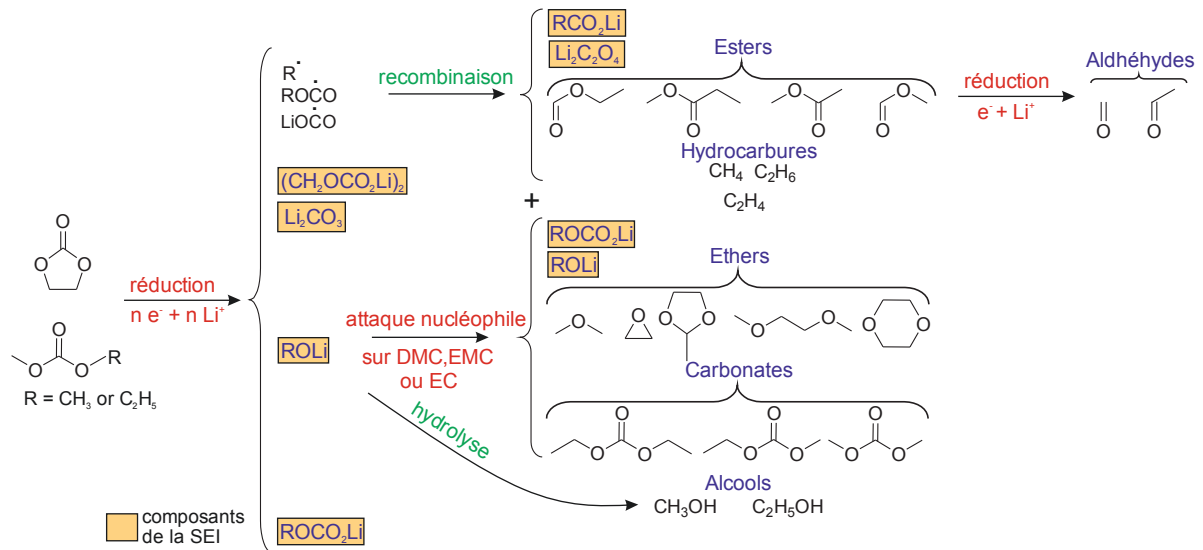


Schéma 1 : Schéma des processus de dégradation des solvants carbonates.

En ce qui concerne la gamme de température de 250 à 350 °C du profil DSC de LiC₆/électrolyte (fig. 7), les seules réactions exothermiques reportées dans la littérature mettent en jeu le liant¹⁴⁻¹⁹, or ici aucun liant n'est utilisé. Afin d'identifier l'origine chimique et/ou électrochimique des processus mis en jeu après 250 °C, une série d'expériences a été conduite. Celle-ci consiste à tester la poudre de graphite délithié imprégnée d'électrolyte en creuset ouvert et fermé ainsi que l'électrolyte seul en creuset fermé (fig. 10).

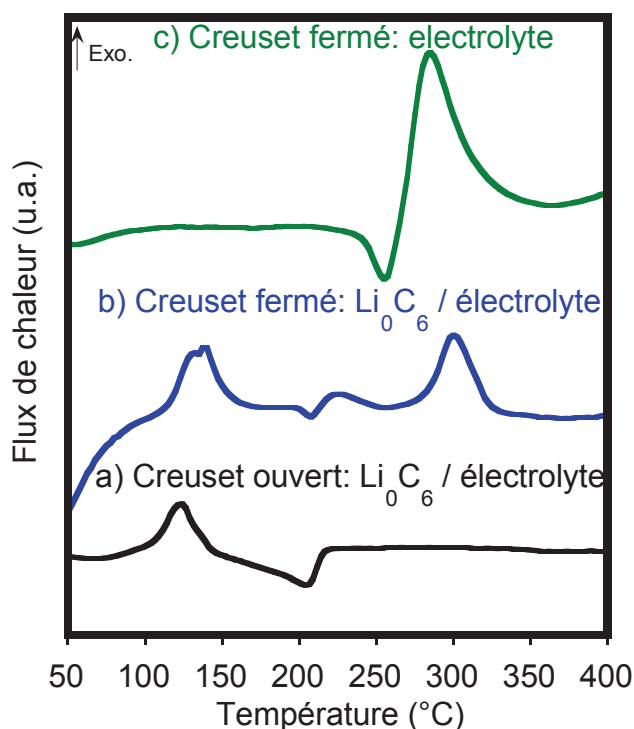


Figure 10 : Profils DSC de la poudre de graphite/électrolyte après une lithiation/délithiation dans l'électrolyte 1 M LiPF_6 EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) en a) creuset ouvert b) creuset fermé et c) profil DSC de l'électrolyte pur en creuset fermé.

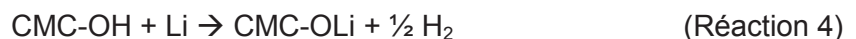
En creuset ouvert (fig. 10a), le profil présente uniquement un faible pic exothermique associé à la décomposition de la SEI suivi d'un pic endothermique lié à l'évaporation de l'EC^{20,21} et à la dégradation du sel LiPF_6 .²²⁻²⁴ L'absence de phénomènes thermiques dans la gamme 250-300 °C laisse sous-entendre que l'énergie dégagée après 250 °C, observée dans le cas du graphite lithié, provient de réactions d'oxydo-réduction. Cependant, sur le profil DSC de l'électrolyte en creuset fermé, en présence ou non de poudre de graphite délithié (fig. 10b et c) un pic exothermique est observé dans cette gamme de température, dû à la polymérisation de l'EC gazeux assistée par PF_5 et accompagnée d'un dégagement de CO_2 .²⁵

Par conséquent, le large phénomène exothermique observé après 250 °C sur le profil DSC du graphite lithié/électrolyte en creuset ouvert (fig. 7), peut être expliqué par des processus électrochimiques et chimiques.

La décomposition de la SEI est suivie par la réduction des solvants, entraînant la formation d'une couche protectrice sur toute la surface du graphite, appelée SEI secondaire, qui va à son tour réagir avec PF_5 selon un processus cyclique. Les résultats obtenus en creuset fermé, nous laisse penser qu'une quantité d'EC gazeux, emprisonnée dans cette SEI secondaire ou dans les pores du graphite, est maintenue dans cet environnement confiné et polymérise en présence de PF_5 après $250\text{ }^\circ\text{C}$. Ainsi, la rétention de l'électrolyte à haute température peut résulter de la formation de la SEI secondaire comme du type de creuset, donc du confinement de l'électrode. Il est à noter que, quel que soit le type de creuset, la chaleur générée après $250\text{ }^\circ\text{C}$ est d'origine chimique (polymérisation d'EC) mais requière des processus électrochimiques (formation d'une SEI secondaire), survenant à des températures inférieures.

B. Cas du film d'électrode composite de graphite

Comme nous avons pu le voir précédemment, le passage de la poudre au film conduit à une SEI plus fine et à une plus faible surface de contact avec l'électrolyte, ce qui impactera très certainement le comportement thermique. D'autre part, il est reporté dans la littérature²⁶ que la CMC est instable à des températures supérieures à $250\text{ }^\circ\text{C}$ et qu'une réaction entre les groupements hydroxyles de la CMC et Li_xC_6 se produit. Il a été proposé, pour expliquer ce phénomène exothermique observé lors du chauffage d'une électrode de graphite lithié contenant le mélange CMC/SBR, en l'absence d'électrolyte, la réaction suivante.



Le profil DSC du film d'électrode composite de graphite lithié en présence d'électrolyte est comparé à celui obtenu dans le cas de la poudre sur la figure 11.

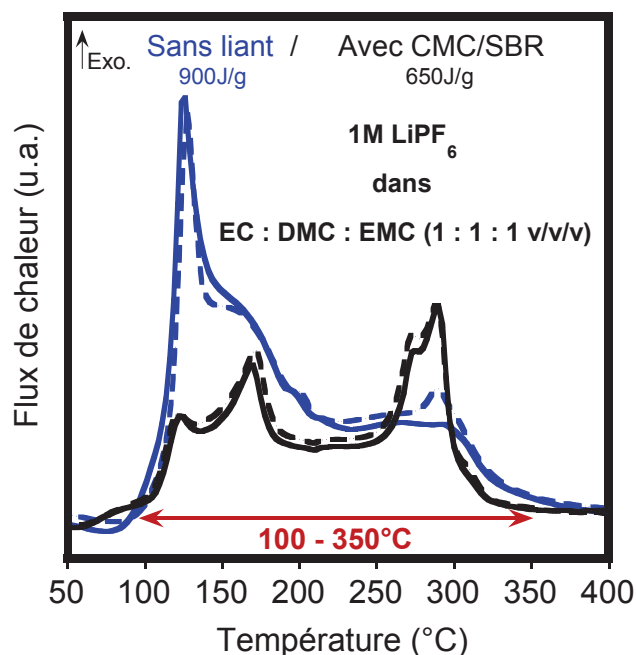


Figure 11 : Profils DSC de la poudre et du film d'électrode composite de graphite lithié/électrolyte après une lithiation dans 1 M LiPF_6 EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v), en creuset ouvert. (La reproductibilité est représentée en traits pointillés).

Pour les deux types d'électrodes, les phénomènes exothermiques s'étendent sur la même gamme de température (100-350 °C) mais une forte influence du liant sur l'intensité du profil est clairement visible. Le dégagement total d'énergie pour le film de graphite lithié est égal à 650 J/g (la masse du cuivre étant retirée), ce qui correspond à une diminution de 250 J/g (~23%) par rapport à la poudre. Le premier phénomène exothermique est considérablement atténué suite à la diminution de l'accessibilité de l'électrolyte à la surface du graphite.²⁷ Cependant, cet effet bénéfique sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte en dessous de 200 °C et accompagné d'une faible augmentation des phénomènes exothermiques dans la gamme 250-350 °C.

Ce dernier pic, précédemment attribué à la polymérisation de l'EC dans le cas de la poudre de graphite sans liant, est accompagné d'une deuxième contribution, clairement visible sur la figure 11. Dans le but de connaître l'origine de cette contribution, l'électrolyte imprégné dans le film d'électrode de graphite lithié a été retiré par une procédure de lavage à l'acétonitrile

avant l'analyse thermique. Le profil DSC du film d'électrode de graphite lithié sans électrolyte, présenté sur la figure 12a, montre un seul pic exothermique à 290 °C qui n'est pas observé dans le cas du film d'électrode non lithié (fig. 12d). Celui-ci peut donc être associé à une réaction se produisant entre le liant (CMC ou SBR) et le graphite lithié.

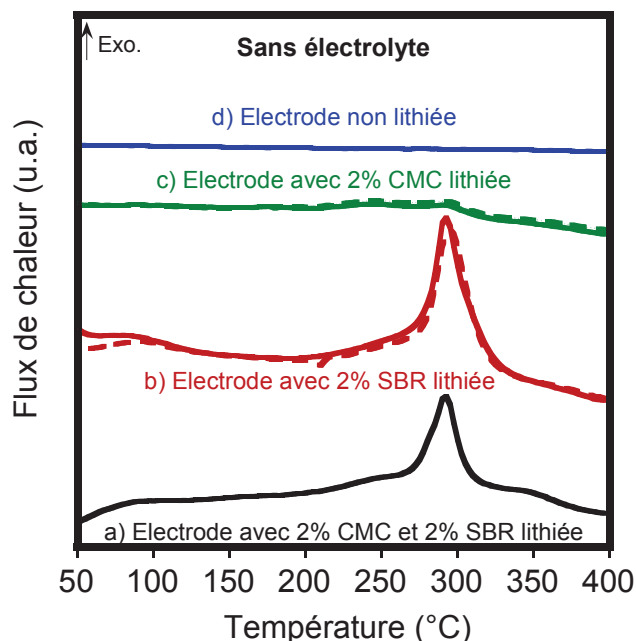


Figure 12 : Profils DSC du film d'électrode composite de graphite après une lithiation dans l'électrolyte 1M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) après une procédure de lavage-séchage a) avec CMC/SBR, b) avec seulement SBR, c) avec seulement CMC et d) de l'électrode d'origine en creuset ouvert.

Afin de confirmer la réaction proposée dans la littérature mettant en jeu la CMC et le graphite lithié (Réaction 4), des films avec le même graphite (96 %m) et le même carbone SP (2 %m) ont été préparés (I.A.3) avec uniquement soit de la CMC soit du SBR (2 %m). Le comportement thermique de ces deux films a été analysé par DSC après une lithiation suivie d'un lavage à l'acétonitrile (fig. 12). Le profil DSC du film contenant de la CMC (sans SBR) en l'absence d'électrolyte (fig. 12c) ne présente aucun pic exothermique, démontrant l'absence de réaction impliquant la CMC. Au contraire, quand seul le SBR est utilisé (fig. 12b), un pic exothermique est observé à 290 °C, comme pour le film de référence (fig. 12a), suggérant une réaction entre le graphite lithié et le SBR. Tout ceci suggère une réduction du SBR, cependant,

celle-ci semble difficilement envisageable à la vue de sa structure. Pour tenter d'identifier l'origine de ce phénomène thermique, du SBR a été chauffé en présence de lithium métallique, malheureusement, lors du test aucun phénomène exothermique n'a été observé.

A l'exception de la réaction mettant en jeu le SBR, les phénomènes exothermiques observés lors du chauffage de la poudre et du film d'électrode composite en présence d'électrolyte sont de mêmes origines. Nous pouvons noter une excellente reproductibilité des résultats DSC dans le cas du film, comparé à la poudre, qui s'explique par l'absence d'étape intermédiaire entre l'ouverture de la cellule et la fermeture du creuset. En effet, les films étant prédécoupés au diamètre du creuset avant l'assemblage de la cellule, la diminution du temps d'échantillonnage et la suppression de l'étape de la pesée minimisent les écarts dus à l'évaporation d'une partie des carbonates linéaires.

Afin d'appréhender le comportement thermique de la batterie complète, la contribution de l'électrode positive à base de NMC (composition CEA confidentielle) a été étudiée. Pour cela, le film d'électrode positive a, dans un premier temps, été chauffé en présence d'électrolyte en suivant le même protocole DSC, puis le comportement thermique de la batterie complète a été analysé à l'aide du calorimètre Calvet.

III. Contribution de la positive dans le phénomène d'emballement thermique

A. Analyse des interfaces électrode/électrolyte par DSC

Le profil DSC en creuset ouvert du film d'électrode composite NMC en présence d'électrolyte (fig. 13) se compose d'un large pic endothermique débutant à 150 °C, suivi d'un exotherme à partir de 250 °C. Il résulte de l'évaporation de l'électrolyte suivie d'une réduction du degré d'oxydation des ions Ni^{4+} et Co^{4+} lors du changement structural du NMC, accompagné d'un dégagement d'oxygène.²⁸⁻³¹

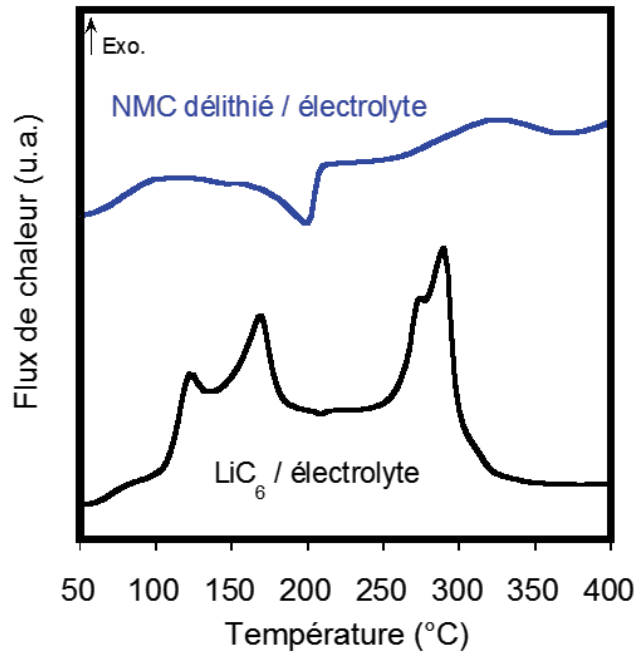


Figure 13 : Profils DSC des films d'électrode composite de graphite lithié et de NMC délithié en présence d'électrolyte, en creuset ouvert

La comparaison de l'ampleur des phénomènes exothermiques observés lors du chauffage en creuset ouvert de chaque électrode en présence d'électrolyte suggère une contribution prépondérante de l'interface graphite lithié/électrolyte dans le phénomène d'emballement thermique de la batterie.

Afin de valider cette hypothèse, le comportement thermique de la batterie complète a été analysé. Cependant, la technique DSC n'étant pas adaptée (manipulation délicate de l'échantillon de petite taille et risque de court-circuit), cette étude a été réalisée en utilisant le calorimètre Calvet (C80). En effet, des études effectuées à l'aide de ce calorimètre ont permis d'expliquer le comportement thermique de cellules complètes NMC/LTO et LCO/Graphite.^{32,33}

B. Analyse de la cellule complète par C80

Le C80 nécessitant une quantité d'échantillon plus importante (jusqu'à 10 g), la cellule Swagelok[®] a été abandonnée au profit de cellules à enveloppe souple, adaptée à la taille de la cellule du C80 (Schéma 2). Elles se composent d'une électrode négative et d'une électrode

positive de 4,4 et 4 cm², respectivement, isolées l'une de l'autre par un séparateur en polyoléfine PP/PE/PP de 25 µm imprégné de 50 µL d'électrolyte (1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v)). Les constituants de la cellule sont fixés entre eux à l'aide de scotch (Kapton) afin de faciliter l'échantillonnage lors de l'analyse par C80. Le tout est placé dans une enveloppe souple scellée sous vide en boîte à gants. Afin de résoudre les problèmes d'étanchéité, liés à la soudure au niveau des connecteurs de courant, un polymère est utilisé en renfort.

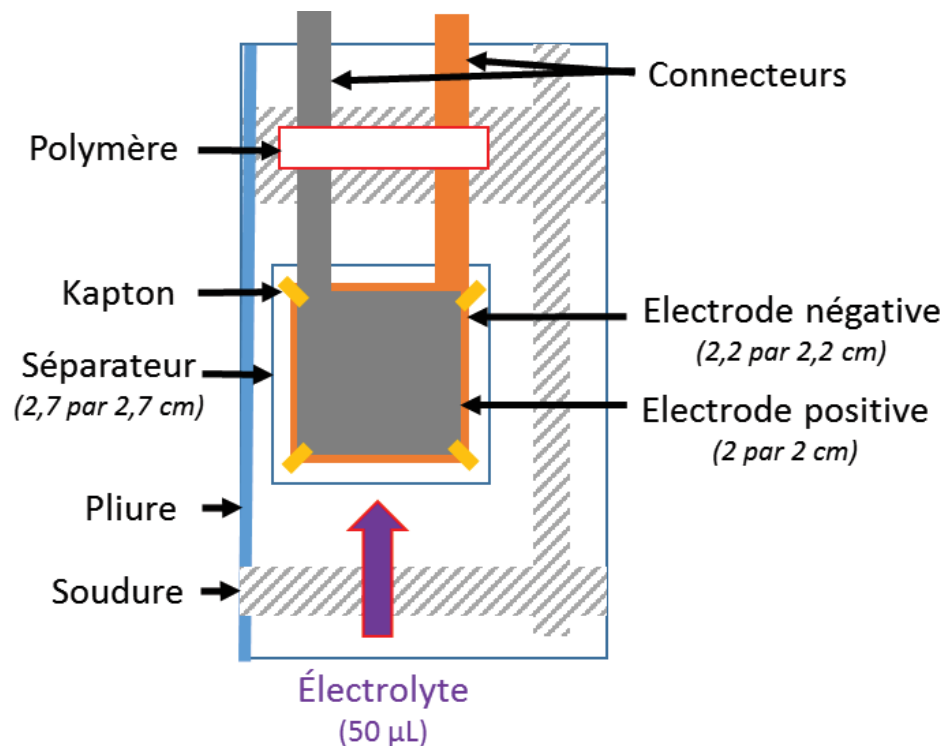


Schéma 2 : Représentation schématique d'une cellule à enveloppe souple.

Dans cette configuration, la capacité totale de la cellule est de 9,93 mAh après une 1 charge à C/10 jusqu'à 4,15 V suivie d'un maintien en potentiel jusqu'à I_{limite} de C/20 à 45 °C (fig. 14).

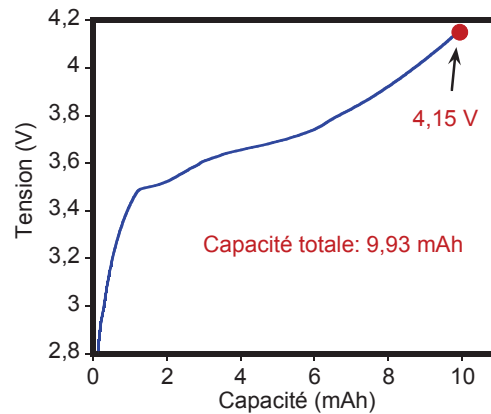


Figure 14 : Profil électrochimique de la première lithiation d'une cellule à enveloppe souple.

Lors des tests préliminaires en C80, l'analyse de la cellule complète a révélé un intense pic endothermique dû à la fusion du polymère de l'enveloppe souple, masquant tout phénomène exothermique se produisant au sein de la cellule. Ce résultat est dû à une surface trop importante de l'enveloppe par rapport à celle des électrodes. Il a donc été nécessaire de mettre au point un protocole d'échantillonnage rapide et reproductible. Pour cela, une fois chargée, la cellule est découpée en boîte à gant et le cœur de la batterie est enroulé autour d'un tube en verre puis, afin d'éviter tout court-circuit durant l'essai, est inséré dans un tube en pyrex avant d'être placé au sein de la cellule haute pression du C80 (fig. 15). L'échantillon est chauffé à une vitesse de 0,5 °C/min jusqu'à 300 °C.

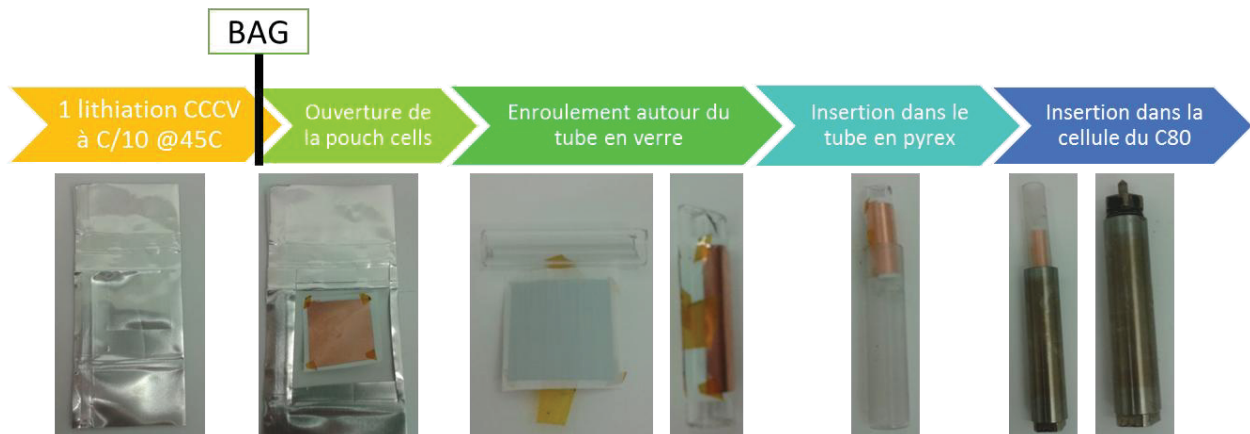


Figure 15 : Protocole d'échantillonnage lors de l'analyse par C80.

L'électrode négative en présence d'électrolyte a tout d'abord été testée seule puis avec le séparateur en polyoléfine et enfin en y ajoutant l'électrode positive à base de NMC (fig. 16).

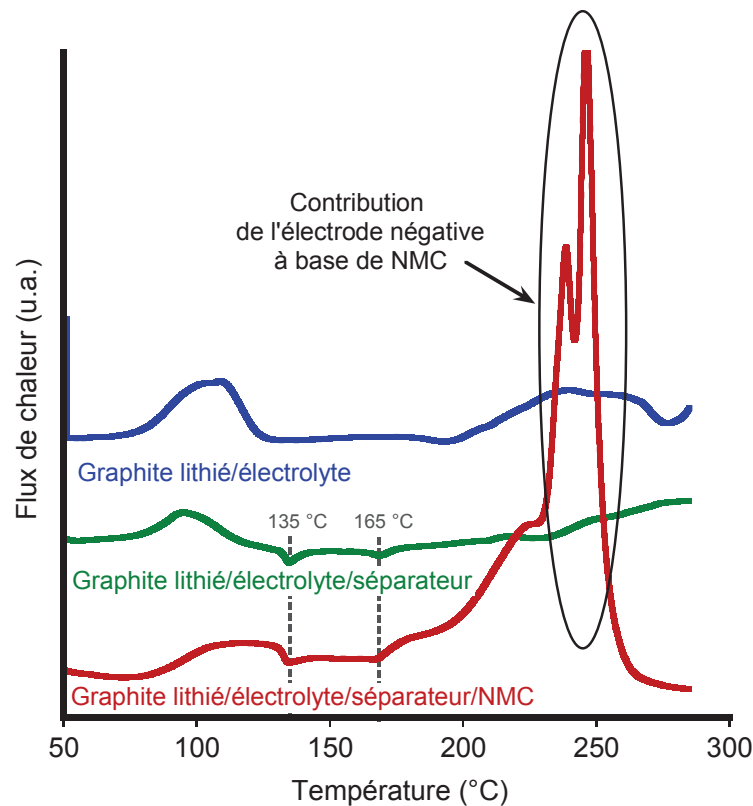


Figure 16 : Profils C80 du film d'électrode composite de graphite lithié/électrolyte a) seul, b) avec séparateur et c) avec séparateur et film d'électrode composite de NMC délithiée.

Les profils C80 du graphite lithié/électrolyte en présence ou non du séparateur révèlent un premier dégagement d'énergie thermique de 75 à 125 °C puis un second à partir de 200 °C. Un profil identique à celui de la DSC (fig. 13) est retrouvé mais déplacé vers les plus basses températures. Ce déplacement, ainsi que la meilleure séparation des phénomènes, est expliqué par la plus faible rampe de température lors de l'essai en C80 (0,5 °C/min) par rapport au protocole DSC (10 °C/min).^{11,34}

Lorsque le séparateur est présent, deux faibles pics endothermiques sont visibles à 135 °C et 165 °C correspondant à la fusion du PE et du PP, respectivement. De plus, le dégagement de chaleur après 200 °C, attribué précédemment à la polymérisation de l'EC et au liant SBR, est atténué. Cette amélioration du comportement thermique s'explique par le

recouvrement de la surface du graphite par le séparateur fondu, bloquant les pores du graphite et limitant la réaction mettant en jeu le lithium inséré et le SBR.

Lors de l'analyse thermique de la cellule complète (courbe rouge de la figure 16), les phénomènes exothermiques observés à l'interface graphite lithié/électrolyte dans la gamme de température 75 – 125 °C et les pics endothermiques associés à la fusion du séparateur sont retrouvés. La contribution de l'électrode positive est quant à elle clairement visible à partir de 200 °C à travers un fort dégagement de chaleur.

Cette forte contribution de l'électrode positive, très surprenante aux vues des résultats de l'analyse DSC de l'électrode positive délithiée en présence d'électrolyte, s'explique par le confinement de l'électrolyte. En effet, contrairement aux résultats DSC en creuset ouvert, après évaporation, les solvants sont conservés au sein de la cellule du C80 jusqu'à la fin de l'essai. L'oxygène dégagé lors de la décomposition thermique du NMC va pouvoir entraîner la combustion, complète ou incomplète, des solvants (réactions ci-dessous dans le cas de EC) et par conséquent augmenter le dégagement total d'énergie thermique (voir chapitre 5).^{31,33,35}



IV. Conclusion

L'analyse DSC du comportement thermique du film d'électrode composite de graphite (Graphite / Carbone SP / CMC / SBR 94/2/2/2 %m) en présence d'électrolyte a révélé un profil similaire à celui obtenu dans le cas de la poudre (Graphite / Carbone SP 90/10 %m). En effet, les phénomènes exothermiques observés dans le cas de la poudre, entre 100 et 350 °C, sont retrouvés ; seules les intensités des flux de chaleur dans les gammes de température 100-250 °C et 250-350 °C sont modifiées.

Dans le cas du film, la diminution de la surface accessible à l'électrolyte due au calandrage ainsi que la présence de CMC dans la SEI, observée par spectroscopie infrarouge, limite la réduction électrochimique des solvants et conduit à une SEI plus fine, comme il a pu être constaté par microscopie en transmission. Ces modifications se traduisent par une diminution des phénomènes exothermiques ayant lieu avant 250 °C, associés à la décomposition de la SEI suivie de la réduction des solvants.

D'autre part, contrairement à la CMC, le SBR contribue aux phénomènes thermiques par une réaction exothermique à 290 °C. Cette réaction a pu être mise en évidence par l'utilisation de films d'électrode fabriqués à partir de différentes compositions de liant. Malheureusement, le mécanisme réactionnel n'a pu être déterminé précisément et des analyses complémentaires sont nécessaires. Ce phénomène se situe dans la même gamme de température (250-350 °C) que la polymérisation de l'EC.

C'est grâce à l'analyse par C80 de cellules complètes NMC/graphite, que l'on a pu mettre en exergue la contribution de l'électrode positive à partir de 200 °C, dans le phénomène d'emballement thermique. En effet, à partir de cette température, l'oxygène libéré par le changement structural du NMC provoque la combustion des carbonates de l'électrolyte.

Cependant, l'emballement thermique étant initié par la décomposition de la SEI à la surface du graphite, nous nous sommes focalisés, par la suite, sur l'étude de l'interface électrode négative/électrolyte. Nous allons, dans les chapitres suivants, rapporter la poursuite de l'étude sur film consacrée à l'influence d'additifs et du sel de lithium sur le comportement thermique de l'interface graphite lithié/électrolyte. Tandis qu'une étude sur poudre a été effectuée en présence de ces mêmes additifs afin de pouvoir caractériser la SEI formée et comprendre les mécanismes mis en jeu.

V. Bibliographie

1. George C Hawley. Developing Markets for Natural Graphite. (2011). Available at: <http://www.indmin.com/events/download.ashx/document/speaker/6522/a01D000000X0jOuMAJ/Presentation>. (Consulté en juin 2016)
2. Babinec, S. *et al.* Composite cathode structure/property relationships. *J. Power Sources* **174**, 508–514 (2007).
3. Forestier, C. *et al.* Graphite electrode thermal behavior and solid electrolyte interphase investigations: Role of state-of-the-art binders, carbonate additives and lithium bis(fluorosulfonyl)imide salt. *J. Power Sources* **330**, 186–194 (2016).
4. Naji, A. *et al.* First characterization of the surface compounds formed during the reduction of a carbonaceous electrode in LiClO₄-ethylene carbonate electrolyte. *J. Power Sources* **62**, 141–143 (1996).
5. Ui, K. *et al.* Analysis of solid electrolyte interface formation reaction and surface deposit of natural graphite negative electrode employing polyacrylic acid as a binder. *J. Power Sources* **247**, 981–990 (2014).
6. Freunberger, S. A. *et al.* Reactions in the Rechargeable Lithium–O₂ Battery with Alkyl Carbonate Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8040–8047 (2011).
7. Xu, K. *et al.* Syntheses and Characterization of Lithium Alkyl Mono- and Dicarbonates as Components of Surface Films in Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. B* **110**, 7708–7719 (2006).
8. Gireaud, L. *et al.* Identification of Li Battery Electrolyte Degradation Products Through Direct Synthesis and Characterization of Alkyl Carbonate Salts. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A850 (2005).
9. Isabel Andreina Jiménez Gordon. Cycling performance, post-mortem and impedances analyses of high energy density Li-ion cells designed for fast charging in BEVs. (Université de Picardie Jules Verne, 2014).
10. Eshetu, G. G. *et al.* LiFSI vs. LiPF₆ electrolytes in contact with lithiated graphite: Comparing thermal stabilities and identification of specific SEI-reinforcing additives. *Electrochimica Acta* **102**, 133–141 (2013).
11. Perrine Ribière. Étude de la sécurité des batteries Li-ion: de la cellule au matériau. (Université de Picardie Jules Verne, 2011).
12. Gachot, G. *et al.* Gas chromatography/Fourier transform infrared/mass spectrometry coupling: a tool for Li-ion battery safety field investigation. *Anal. Methods* **6**, 6120 (2014).
13. Gachot, G. *et al.* Thermal behaviour of the lithiated-graphite/electrolyte interface through GC/MS analysis. *Electrochimica Acta* **83**, 402–409 (2012).
14. Pasquier, A. D. *et al.* Differential Scanning Calorimetry Study of the Reactivity of Carbon Anodes in Plastic Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 472–477 (1998).

15. Zhang, Z. *et al.* Differential scanning calorimetry material studies: implications for the safety of lithium-ion cells. *J. Power Sources* **70**, 16–20 (1998).
16. Biensan, P. *et al.* On safety of lithium-ion cells. *J. Power Sources* **81–82**, 906–912 (1999).
17. Maleki, H. *et al.* Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3224–3229 (1999).
18. Maleki, H. *et al.* Thermal Stability Studies of Binder Materials in Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4470–4475 (2000).
19. Yamaki, J. *et al.* Thermal stability of graphite anode with electrolyte in lithium-ion cells. *Solid State Ion.* **148**, 241–245 (2002).
20. Andersson, A. M. *et al.* The influence of lithium salt on the interfacial reactions controlling the thermal stability of graphite anodes. *Electrochimica Acta* **47**, 1885–1898 (2002).
21. Ponrouch, A. *et al.* In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8572 (2012).
22. Smagin, A. *et al.* Application of thermogravimetric studies for optimization of lithium hexafluorophosphate production. *J. Power Sources* **68**, 326–327 (1997).
23. Yang, H. *et al.* Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆. *J. Power Sources* **161**, 573–579 (2006).
24. Lu, Z. *et al.* Thermal behavior and decomposition kinetics of six electrolyte salts by thermal analysis. *J. Power Sources* **156**, 555–559 (2006).
25. Sloop, S. E. *et al.* The role of Li-ion battery electrolyte reactivity in performance decline and self-discharge. *J. Power Sources* **119–121**, 330–337 (2003).
26. Wang, H. *et al.* Thermal Behavior Investigation of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-Based Li-ion Battery under Overcharged Test. *Chin. J. Chem.* **29**, 27–32 (2011).
27. Park, Y.-S. *et al.* Effect of polymeric binder type on the thermal stability and tolerance to roll-pressing of spherical natural graphite anodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **248**, 1191–1196 (2014).
28. Konishi, H. *et al.* Thermal stability of Li_{1-y}Ni_xMn_{(1-x)/2}Co_{(1-x)/2}O₂ layer-structured cathode materials used in Li-Ion batteries. *J. Power Sources* **196**, 6884–6888 (2011).
29. Bak, S.-M. *et al.* Structural Changes and Thermal Stability of Charged LiNi_xMn_yCo_zO₂ Cathode Materials Studied by Combined *In Situ* Time-Resolved XRD and Mass Spectroscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 22594–22601 (2014).
30. Nam, K.-W. *et al.* Structural changes and thermal stability of charged LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material for Li-ion batteries studied by time-resolved XRD. *J. Power Sources* **189**, 515–518 (2009).

31. Li, J. *et al.* The studies on structural and thermal properties of delithiated $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1$) as a cathode material in lithium ion batteries. *Solid State Ion.* **177**, 1509–1516 (2006).
32. Ping, P. *et al.* Thermal behaviour analysis of lithium-ion battery at elevated temperature using deconvolution method. *Appl. Energy* **129**, 261–273 (2014).
33. Kong, D. P. *et al.* Study on High Temperature Stability of $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Cells from the Safety Perspective. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A1697–A1704 (2016).
34. Holzapfel, M. *et al.* Calorimetric investigation of the reactivity of the passivation film on lithiated graphite at elevated temperatures. *Electrochimica Acta* **49**, 581–589 (2004).
35. Belharouak, I. *et al.* Safety characteristics of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ and $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$. *Electrochem. Commun.* **8**, 329–335 (2006).

Chapitre 3: Influence des additifs commerciaux sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte

I. Compréhension du rôle des additifs sur le comportement thermique à partir des caractérisations de la SEI.....	75
A. Les carbonates : VC, FEC et VEC	75
1. Caractérisation de la SEI	75
2. Comportement thermique	81
B. Le 1,3-propane sultone	85
1. Caractérisation de la SEI	85
2. Comportement thermique	92
C. L'anhydride succinique.....	93
1. Caractérisation de la SEI	93
2. Comportement thermique	97
II. Impact des additifs sur le comportement thermique après cyclage	98
A. Impact du changement de configuration sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte après la première lithiation	99
1. L'électrolyte de référence sans additif	99
2. L'électrolyte avec additif : l'exemple du VC	101
B. Comportement thermique du graphite lithié/électrolyte après cyclage	103
1. L'électrolyte de référence sans additif	103
2. L'impact des additifs	107
a) Sur les performances électrochimiques	107
b) Sur le comportement thermique	111
III. Conclusion	114
IV. Bibliographie.....	117

La décomposition de la SEI étant la première réaction exothermique ayant lieu à l'interface graphite lithié/électrolyte, l'influence d'additifs « renforceurs de la SEI » (VEC, VC, FEC, 1,3-PS et SA), utilisés pour améliorer les performances des batteries commerciales, a été étudiée par analyse thermique.

La nature de la SEI évoluant avec l'additif utilisé, il est important de connaître le(s) produit(s) de réduction de celui-ci afin d'expliquer la différence de comportement. Au vu des différents mécanismes de réduction répertoriés dans la littérature pour ces additifs, il a été nécessaire au préalable de caractériser la SEI formée dans les différents électrolytes. Cette caractérisation a été effectuée dans le cas de la poudre de graphite par différentes techniques analytiques (IRTF, MET et RMN).

Le rôle de ces additifs sur le comportement thermique du film d'électrode composite de graphite en présence d'électrolyte, après une lithiation, a ensuite été étudié par DSC. Les différents profils ont pu être interprétés grâce à la caractérisation de la SEI et à l'analyse des gaz émis durant le chauffage par GC/FTIR/MS.

Pour finir, l'effet de ces additifs sur les performances électrochimiques a été évalué lors d'un vieillissement accéléré et des analyses post-mortem ont été réalisées afin de comprendre l'évolution de la SEI au cours du cyclage et ainsi expliquer le comportement thermique des électrodes négatives issues de cellules vieilles.

I. Compréhension du rôle des additifs sur le comportement thermique à partir des caractérisations de la SEI

Cinq additifs (Aldrich, pureté de 99%) appartenant à trois familles ont été étudiés : des carbonates (VEC, VC et FEC)¹, une sultone (1,3-PS) et un anhydride (SA). Chacun d'entre eux a été ajouté à un taux de 2 %m par rapport à la masse totale de l'électrolyte de référence (1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v)).

A. Les carbonates : VC, FEC et VEC

Les carbonates, et plus particulièrement le VC, sont les additifs « renforceurs de la SEI » les plus étudiés d'un point de vue des performances et les plus utilisés dans les batteries commerciales.

1. Caractérisation de la SEI

Des demi-cellules de type Swagelok[®] contenant l'électrolyte de référence (1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v)) sans et avec 2 %m de VC, VEC ou FEC ont été assemblées et cyclées (lithiation/délithiation).

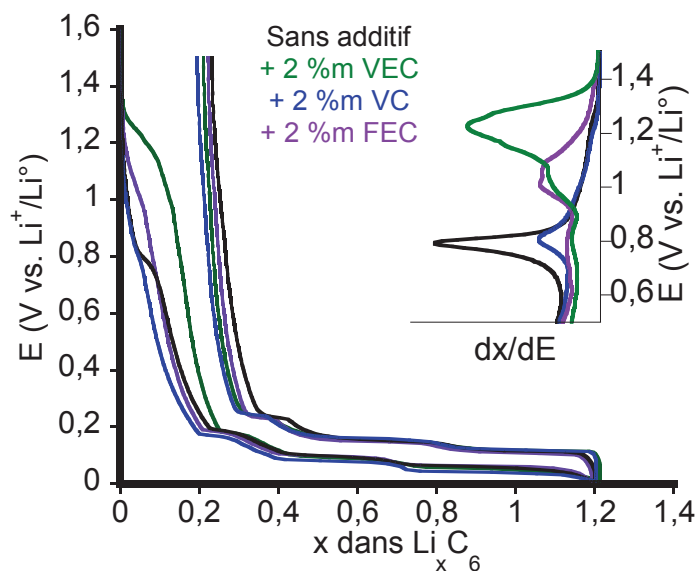


Figure 1 : Profils galvanostatiques de la première lithiation/délithiation de la poudre de graphite dans l'électrolyte (160 μ L) 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) sans et avec 2 %m de VEC, VC ou FEC (courbes dérivées associées en encadré).

A partir des profils galvanostatiques de la poudre de graphite dans les différents électrolytes (fig. 1), nous pouvons noter que le taux de lithium consommé pour former la SEI et s'intercaler entre les plans de graphène est quasiment le même quel que soit l'électrolyte. Les potentiels de réduction des additives peuvent être classés dans l'ordre suivant : VEC > FEC > VC > solvants (principalement EC à 0,8 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$). Bien que, les additifs « renforceurs de la SEI » ont pour but d'empêcher la réduction des solvants, cette dernière ne semble pas l'être totalement si nous nous référons aux courbes dérivées en fonction du potentiel (fig. 1 en encadré). En effet, le pic de réduction du VC chevauche celui observé dans le cas de l'électrolyte de référence et la réduction du VEC et du FEC, qui a lieu entre ~1,4-1 V et ~1,3-0,9 V, respectivement, est suivie d'un très faible pic dans la gamme de potentiel de réduction des solvants (0,9-0,7 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$). Néanmoins, la diminution de ce pic reflète une modification de la SEI « classique » provenant de la présence de produits insolubles issus de la réduction des additifs.

Afin d'identifier les modifications texturales et chimiques de la SEI, apportées par l'action de chacun de ces additifs, la surface de la poudre de graphite délithié a été analysée par IRTF et MET.

Tous les spectres IRTF du graphite délithié (fig. 2) présentent des bandes à 1500, 1445, 870 cm^{-1} et 1650, 1300, 1090, 825 cm^{-1} assignées dans la littérature²⁻⁵ au carbonate de lithium et à l'éthyle dicarbonate de lithium, respectivement.

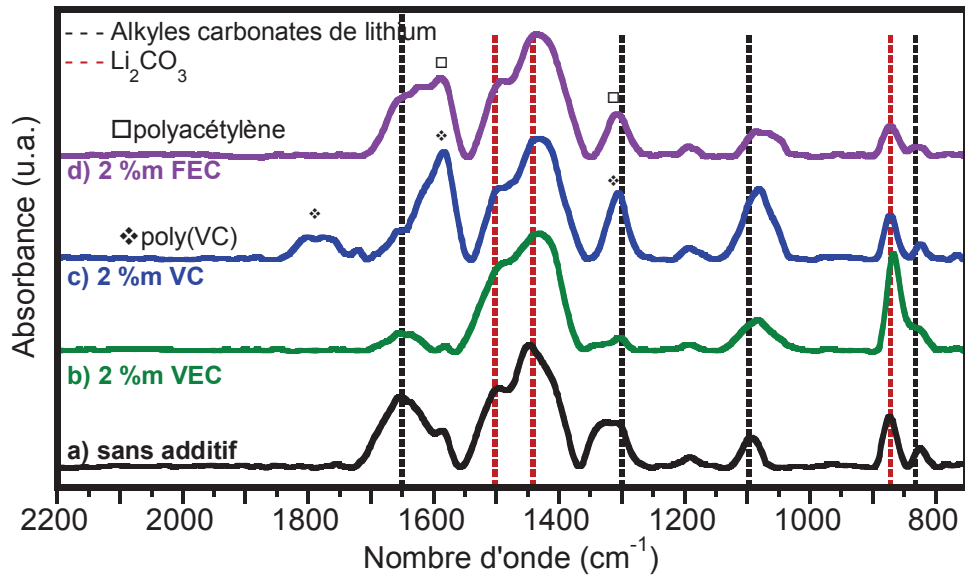


Figure 2 : Spectres IRTF de la poudre de graphite après la première lithiation/délithiation dans l'électrolyte 1M LiPF_6 EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) sans et avec 2 %m de VC, VEC ou FEC.

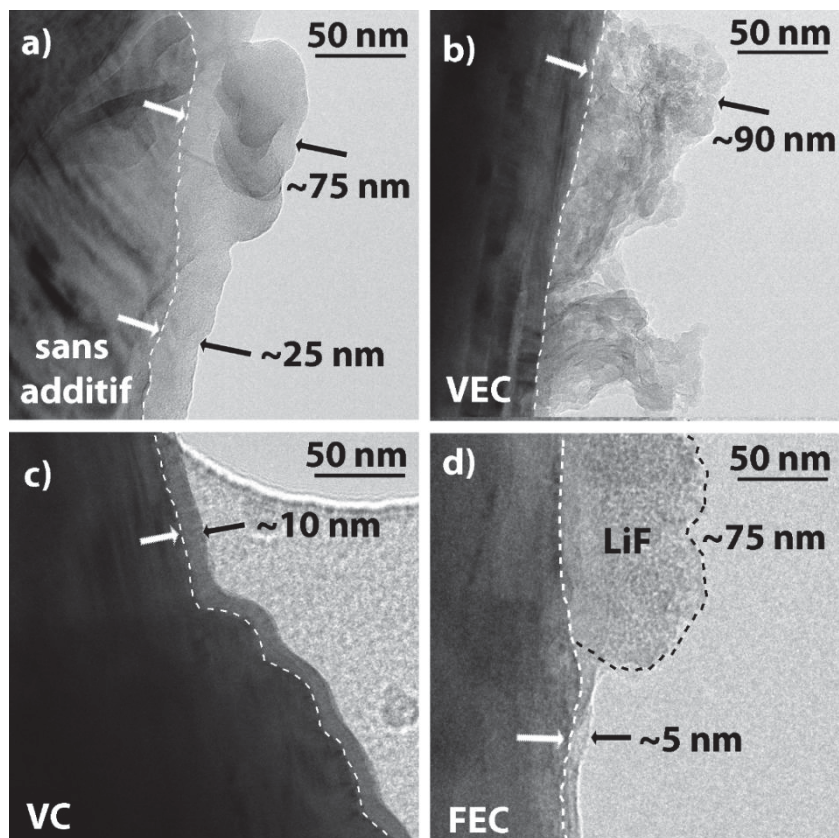


Figure 3 : Images de MET de la poudre de graphite après une lithiation/délithiation dans l'électrolyte 1M LiPF_6 EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) a) sans additif, b) avec 2 %m de VEC, c) avec 2 %m de VC et d) avec 2 %m de FEC.

De par la présence d'une double liaison C=C, le VEC est classé parmi les monomères polymérisables.⁶⁻⁹ Deux structures de polymères peuvent être obtenues lors de sa polymérisation radicalaire (Schéma 1).

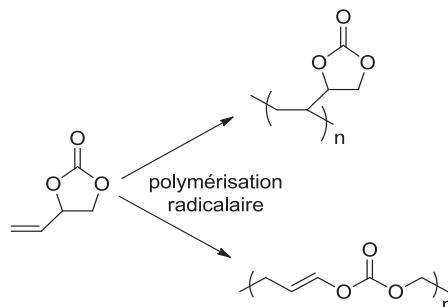


Schéma 1 : Polymérisation radicalaire du VEC.⁸

Cependant, aucune bande supplémentaire caractéristique de ces polymères n'est observable sur le spectre infrarouge (fig. 2b). En effet, seules les bandes présentes dans le cas de l'électrolyte de référence, avec des intensités différentes, sont observées. Bien qu'il soit difficile dans ce cas de quantifier les proportions des sels de lithium présents à la surface du carbone, la forte intensité relative des bandes caractéristiques de Li_2CO_3 semble indiquer qu'il soit le composé de réduction majoritaire du VEC.^{10,11} L'observation de l'image de MET (fig. 3b) montre que la totalité de la surface du graphite est recouverte par une couche très irrégulière dont l'épaisseur est comprise entre 20 et 90 nm. Cette couche de Li_2CO_3 est beaucoup moins homogène que la SEI induite par la réduction des solvants (25 nm en moyenne) (fig. 3a) en l'absence d'additif.

En ce qui concerne le VC, la première étape de sa réduction en radical anionique peut ensuite amener à une polymérisation radicalaire ou anionique ainsi qu'à des sels d'alkyles dicarbonate de lithium (Schéma 2).¹²⁻¹⁶ A partir de résultats de spectroscopie infrarouge, *Aurbach et al.*¹⁴ ont proposé la formation de polymères anioniques en se basant sur la présence d'une double liaison C=C ($\nu_{\text{C=C}} = 1580 \text{ cm}^{-1}$) sur leur spectre, tandis que *El Ouatani et al.*¹⁶ ont identifié, à l'aide de simulation de spectres de valence, le polymère radicalaire comme composé majoritaire de réduction du VC.

Chapitre 3 : Influence des additifs commerciaux sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte

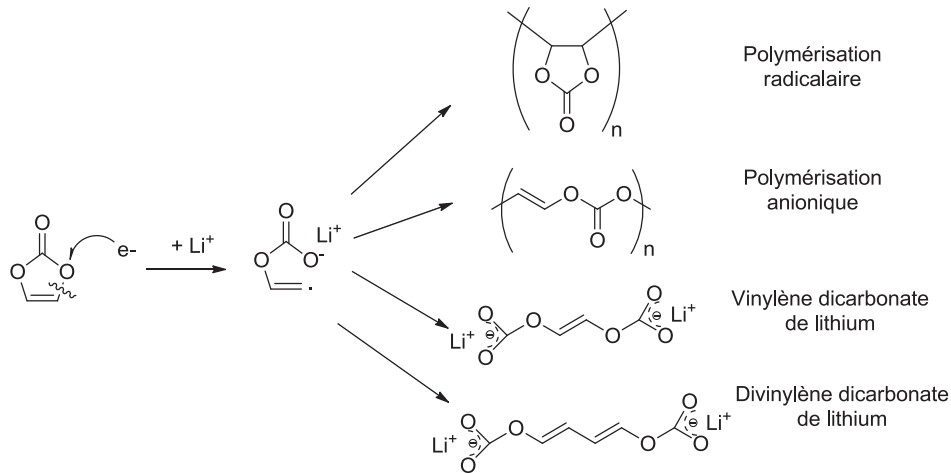


Schéma 2 : Principaux produits de réduction du VC répertoriés dans la littérature.¹²⁻¹⁶

Sur notre spectre IRTF en présence de VC (fig. 2c), des bandes supplémentaires sont observées à 1800 ($U_{C=O}$), 1580 ($U_{C=C}$) et 1300 cm^{-1} (δ_{CH_2}), provenant de la formation d'un polymère comprenant une double liaison C=C, identifiable, dans notre cas, au poly(carbonate de vinylène) via un processus de polymérisation anionique.^{15,16} L'image de MET (fig. 3c) révèle une SEI de 10 nm, lisse et uniforme, qui recouvre parfaitement toute la surface du graphite.

Dans le cas du FEC, différents mécanismes sont proposés dans la littérature^{10,17-21} reposant sur l'étape intermédiaire de formation d'une molécule de VC ou d'un radical anionique fluoré. Ce dernier pouvant mener, par apport d'un électron supplémentaire, à la formation de Li_2CO_3 avec dégagement de fluoroéthène, ou par dimérisation, à celle d'alkyles fluorés dicarbonates de lithium avec ou sans dégagement de gaz (Schéma 3).

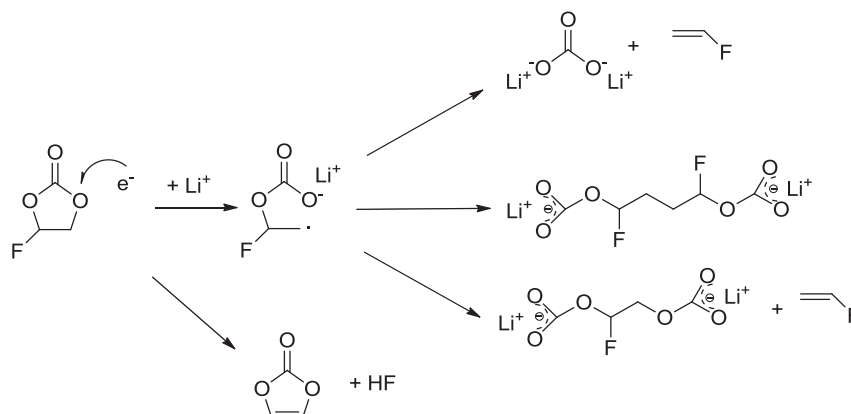


Schéma 3 : Principaux produits de réduction du FEC répertoriés dans la littérature.^{10,17-21}

L'analyse infrarouge (fig. 2d) ne révèle aucun changement important par rapport au spectre de référence, à l'exception d'une augmentation de l'intensité de la bande à 1580 cm^{-1} , suggérant la présence de polyacétylène ($U_{C=C}$). Ce résultat implique que FEC se réduit en carbonate de lithium et fluoroéthène, dont la polymérisation amène à la formation de polyacétylène ($(CH=CH)_n$), accompagnée de LiF et H_2 .²¹ La présence de LiF a pu être confirmée par diffraction électronique et analyse EELS (MET). L'image de MET (fig. 3d) montre une SEI composée d'un film homogène d'une épaisseur de 3-5 nm (polyacétylène) et de particules sphériques poreuses polycristallines d'environ 100 nm de diamètre de LiF.

Les mécanismes de réduction de VEC, VC et FEC déduits de ces analyses sont représentés sur le schéma 4.

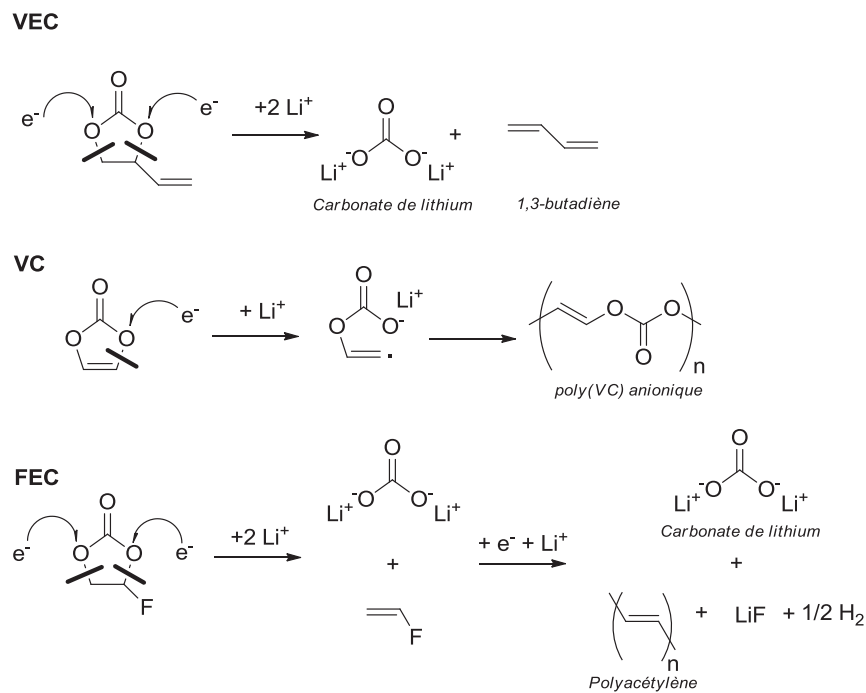


Schéma 4 : Propositions de mécanisme de réduction des additifs VEC, VC et FEC.

L'étude par microscopie a montré que le polymère formé dans le cas du VC recouvrait de manière uniforme la surface du graphite, qu'il était plus fin et accompagné de particules de LiF pour le FEC. La finesse de la SEI de nature polymérique, formée en présence de FEC, suggère de bonnes propriétés de passivation. Cependant, elle nécessite une quantité d'électrons consommés importante (3 électrons) comme illustré sur les profils galvanostatiques (fig. 1). La réduction du VEC, quant à elle, mène à la formation d'une SEI inhomogène et poreuse constituée majoritairement de Li_2CO_3 . La quantité importante de cette phase reflète son caractère peu passivant.

Nous pouvons penser que ces différentes compositions et textures de SEI vont être susceptibles d'impacter le comportement thermique du graphite lithié en présence d'électrolyte.

2. Comportement thermique

Sur la figure 4 les profils DSC du film d'électrode composite de graphite lithié/électrolyte en présence de VEC, VC et FEC sont comparés à celui obtenu pour l'électrolyte de référence. Quel que soit l'additif, une nette diminution du dégagement total d'énergie thermique d'au moins 150 J/g est observée par rapport à la référence (650 J/g), à travers l'atténuation des premiers phénomènes exothermiques mettant en jeu la décomposition de la SEI et la réduction des solvants.

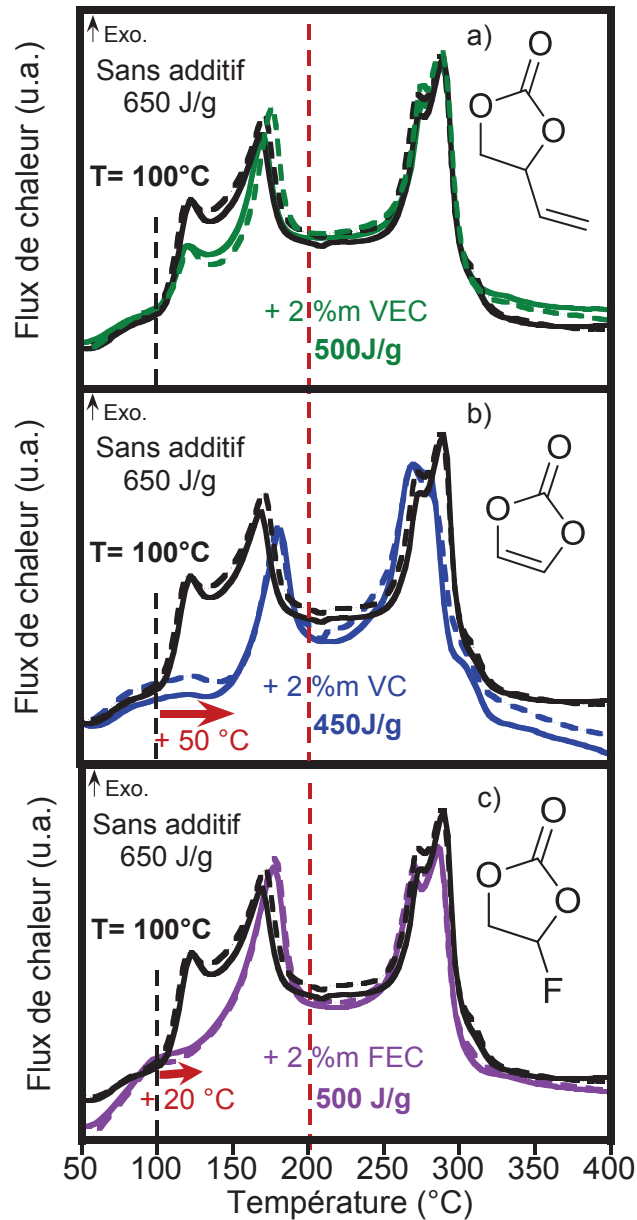


Figure 4 : Profils DSC de l'électrode composite de graphite lithié/électrolyte après une lithiation dans 1 M LiPF_6 EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) avec 2 %m de a) VEC, b) VC et c) FEC comparés à celui sans additif (noir), en creuset ouvert. (La reproductibilité est représentée en traits pointillés).

Les gaz identifiés lors de l'analyse GC/FTIR/MS après chauffage à 200 °C pendant 3h sont identiques quel que soit l'électrolyte mais en plus faible quantité en présence d'additif (fig. 5). Cette observation est en corrélation avec les résultats DSC (fig. 4) puisque l'atténuation de l'énergie, relative à la réduction des solvants, se produit avant 200 °C.

Nous pouvons d'ailleurs constater que pour l'électrolyte contenant 2 %m de VC, la diminution de l'énergie est la plus forte (fig. 4b) et la quantité de gaz détectée est la plus faible (fig. 5).

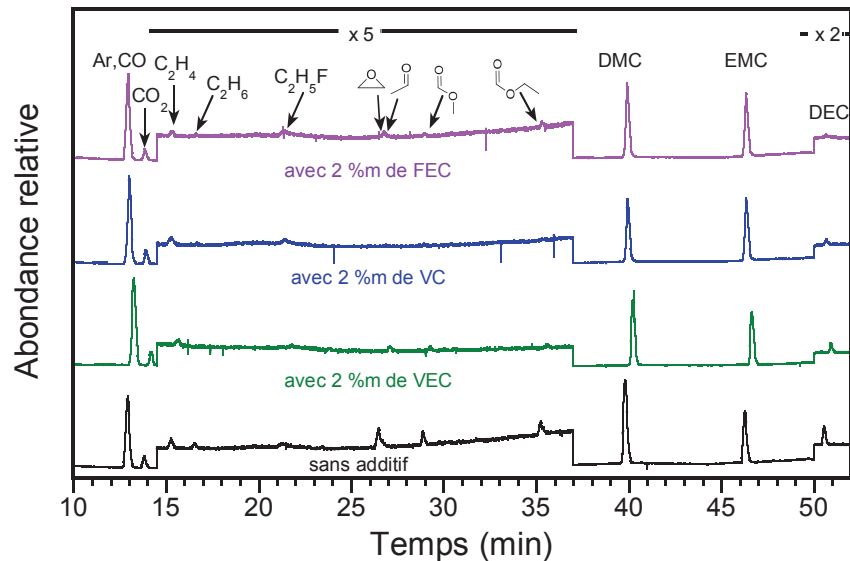


Figure 5 : Chromatogrammes GC/MS des gaz émis lors du chauffage de LiC₆/électrolyte après une lithiation dans 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) sans (noir) et avec 2 %m de VEC (vert), VC (bleu) et FEC (violet).

L'émission des mêmes gaz lors du chauffage de LiC₆/électrolyte en présence ou non d'additifs démontre que des mécanismes réactionnels identiques sont mis en jeu et permettent d'attribuer les différences observées sur les profils DSC aux modifications de la SEI. Il est à noter que l'additif étant encore présent dans l'électrolyte, comme nous pourrions le voir par la suite, celui-ci peut également se réduire au cours du chauffage. En effet, bien que le 1,3-butadiène ne soit pas détecté dans le cas du VEC, celui-ci peut très bien être formé en quantité inférieure au seuil de détection de l'appareil.

Dans le cas du VEC, la SEI est principalement formée de Li₂CO₃; la réaction entre celui-ci et PF₅ se fait à partir de 100 °C (fig. 4a). Cependant, l'épaisseur de cette couche retarde l'accessibilité de l'électrolyte à la surface du graphite lithié, favorisant le départ des carbonates linéaires à l'extérieur du creuset au détriment de leur réduction, ce qui, par conséquent explique l'atténuation du dégagement d'énergie dans la gamme 100-150 °C.

En présence de VC ou de FEC, la température de départ du premier phénomène exothermique est décalée de +50 °C et +20 °C, respectivement (fig. 4b et c).

Dans le cas de VC, toute la surface du graphite est recouverte par un couche polymérique uniforme, résistante thermiquement et chimiquement, qui retarde l'accès de l'électrolyte au lithium inséré dans le graphite et par conséquent diminue le dégagement total de l'énergie thermique.

Quant au FEC, sa réduction résulte en un film de polyacétylène très fin accompagné de nombreuses particules de LiF conduisant à un recouvrement du graphite moins homogène, et donc moins efficace pour empêcher la réduction de l'électrolyte lors du chauffage. Il est à noter que la présence de Li₂CO₃ ne semble pas en quantité suffisante, ou est inaccessible, pour générer un pic exothermique à 100 °C sur le profil DSC (fig. 4c).

Chacun de ces trois additifs carbonates améliore le comportement thermique de LiC₆/électrolyte à travers la modification de la composition/épaisseur de la SEI. Le VC s'est révélé être l'additif le plus efficace d'un point de vue de la sécurité avec le plus faible dégagement d'énergie et la plus haute température de départ, grâce à un recouvrement polymérique homogène du graphite (Tableau 1).

Electrolyte 1 M LiPF ₆ dans EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v)		Sans additif	+ 2 %m VEC	+ 2 %m VC	+ 2 %m FEC
Caractérisation de la SEI	Composition dédiuite des analyses IR et/ou MET	Li ₂ CO ₃ + alkyles carbonates de lithium	Li ₂ CO ₃ + traces d'alkyles carbonates de lithium	-(OCO ₂ CH=CH) _n - + Li ₂ CO ₃ et alkyles carbonates de lithium	LiF, + -(CH=CH) _n - + Li ₂ CO ₃ et alkyles carbonates de lithium
	Épaisseur (nm)	10-25 nm	≈ 20 - 90 nm	10 nm	3 - 5 nm (film) ≈ 100 nm (LiF)
Comportement thermique	T _{SEI} (°C)	100 °C	100 °C	150 °C	120 °C
	E _{dégagee} (+/- 25 J/g)	650	500	450	500

Tableau 1 : Récapitulatif des caractéristiques de la SEI et du comportement thermique avec l'électrolyte 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) sans et avec 2 %m de VEC, VC ou FEC.

B. Le 1,3-propane sultone

Le 1,3-PS est utilisé dans les batteries commerciales pour limiter le dégazage lors de l'étape de formation. Son mécanisme de réduction reste, encore à l'heure actuelle, controversé. En effet, les calculs DFT (Density Functional Theory) conduisent à la formation de Li_2SO_3 et $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Li})_2$ comme composés les plus favorables.²² Expérimentalement, seuls les alkyles sulfonate de lithium (RSO_3Li) ont été proposés à partir d'analyses XPS²³⁻²⁵, mais leur(s) structure(s) précise(s) reste(nt) à identifier. (Schéma 5).

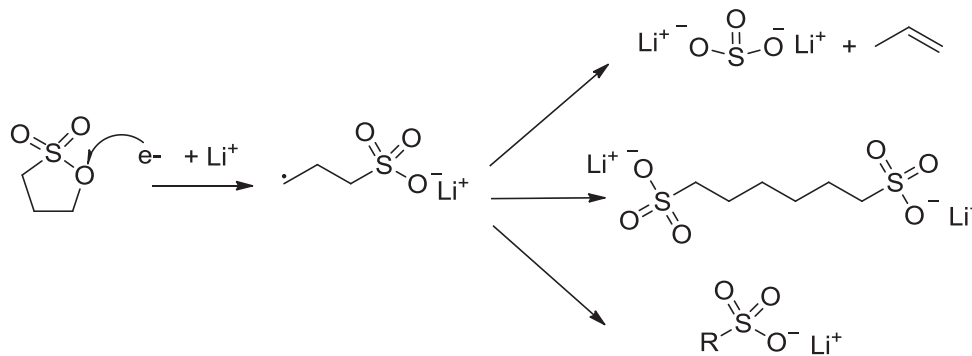


Schéma 5 : Principaux produits de réduction du 1,3-PS répertoriés dans la littérature.²²⁻²⁵

1. Caractérisation de la SEI

Les profils galvanostatiques de la première lithiation/délithiation de la poudre de graphite sans et avec 2 %m de 1,3-PS (fig. 6) laissent apparaître une plus faible capacité irréversible en présence de 1,3-PS (11 %) par rapport à l'électrolyte de référence (17 %). Cette tendance est reflétée sur les courbes dérivées en fonction du potentiel par l'absence de pic bien défini issu de la réduction du 1,3-PS (fig. 6 en encadré). Il est, dans ce cas, difficile de savoir si la réduction des carbonates est totalement inhibée ou pas.

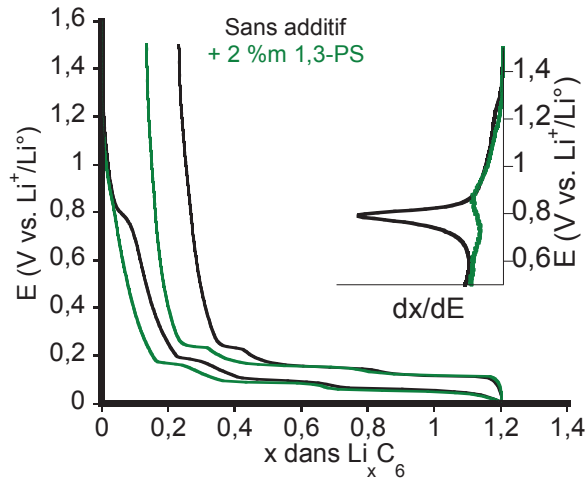


Figure 6 : Profils galvanostatiques de la première lithiation/délithiation de la poudre de graphite dans l'électrolyte 1 M LiPF_6 EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) sans et avec 2 %m de 1,3-PS (courbes dérivées associées en encadré).

Sur le spectre IRTF de la surface du graphite lithié puis délithié dans l'électrolyte contenant 2 %m de 1,3-PS (fig. 7), des bandes sont visibles à 1235, 1190 et 1045 cm^{-1} traduisant la présence de composés soufrés insolubles issus de la réduction du 1,3-PS. Les bandes caractéristiques des composés classiques de la SEI, Li_2CO_3 et $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, sont également observées, signe que la réduction des solvants est une nouvelle fois présente malgré la présence de l'additif « renforceur de la SEI ».

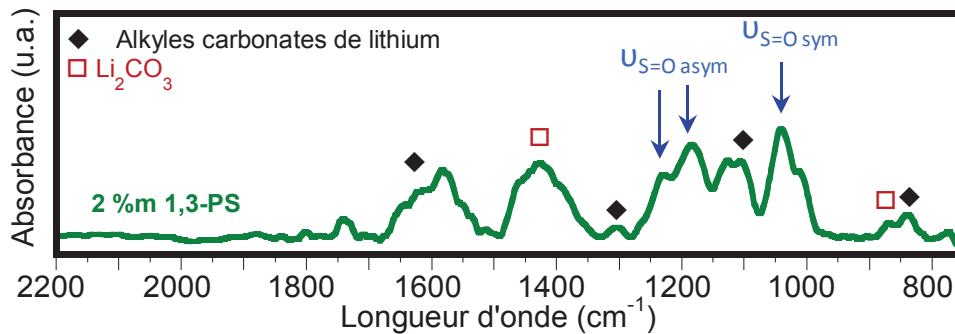


Figure 7 : Spectres IRTF de la poudre de graphite après la première lithiation/délithiation dans l'électrolyte 1M LiPF_6 EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) sans et avec 2 %m de 1,3-PS.

La caractérisation infrarouge n'étant pas suffisante pour identifier la structure des composés soufrés formant la SEI, le 1,3-PS a été réduit chimiquement puis le produit obtenu a été caractérisé par IRTF et RMN. Pour cela, du 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl (2 mmol), dissous

dans du 1,2-diméthoxyéthane, a tout d'abord été réduit ($E_{red} = 0,5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}^0$)²⁶ en présence de lithium métallique (2 mmol) pour former un radical anionique très réducteur (schéma 6). Une coloration bleu-vert apparaît au cours de l'agitation (3 h à 25 °C).

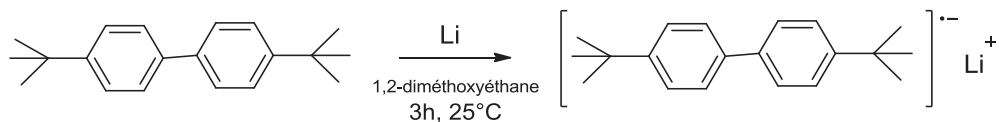


Schéma 6 : Réduction du 4,4'-Di-tert-butylbiphényl

Afin d'identifier les éventuels composés gazeux formés durant la réduction du 1,3-PS, un septum a été placé sur le flacon contenant la solution réductrice. Le 1,3-PS (1 mmol), dissous dans du 1,2-diméthoxyéthane, a été introduit à l'aide d'une seringue (fig. 8). Lors de l'ajout de la solution, un précipité apparaît. Celui-ci est ensuite lavé 3 fois au 1,2-diméthoxyéthane puis séché sous vide dans le sas de la boîte à gants ; une poudre blanche est récupérée.

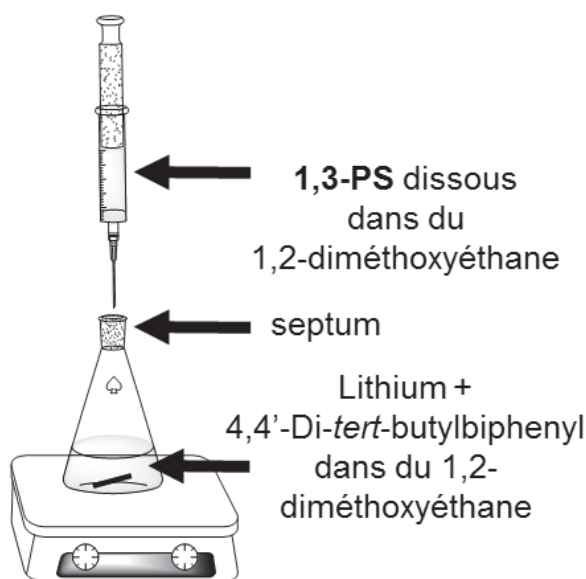


Figure 8 : Montage utilisé pour la réduction du 1,3-PS

Lors de l'analyse des gaz par GC/MS avant et après injection du 1,3-PS (fig. 9), seul le 1,2-diméthoxyéthane est détecté. En accord avec la littérature²⁵, la réduction du 1,3-PS n'entraîne pas la formation de produits gazeux.

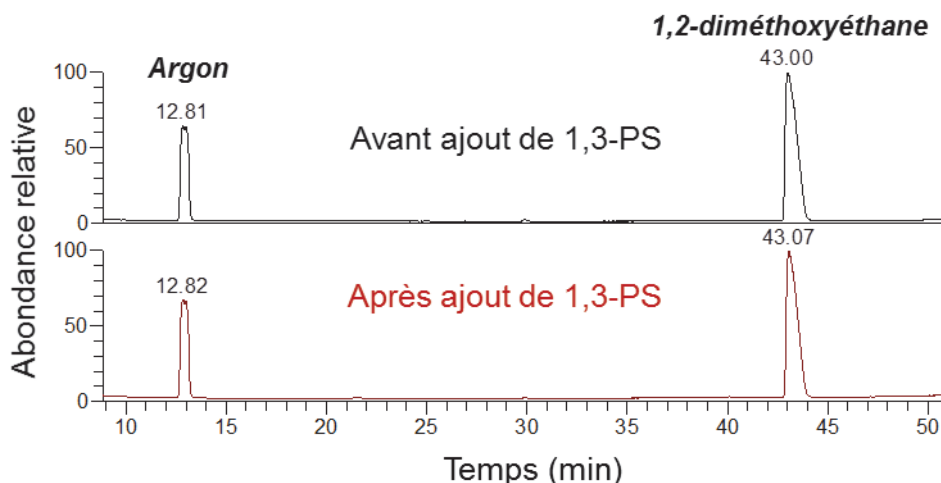


Figure 9 : Chromatogrammes GC/MS des gaz avant et après ajout du 1,3-PS.

Le spectre infrarouge du composé insoluble présente trois intenses bandes caractéristiques des vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des doubles liaisons S=O, à 1235, 1190 et 1060 cm^{-1} (fig. 10). Ces bandes correspondent aux bandes supplémentaires observées lors de l'analyse de la SEI en présence de 1,3-PS.

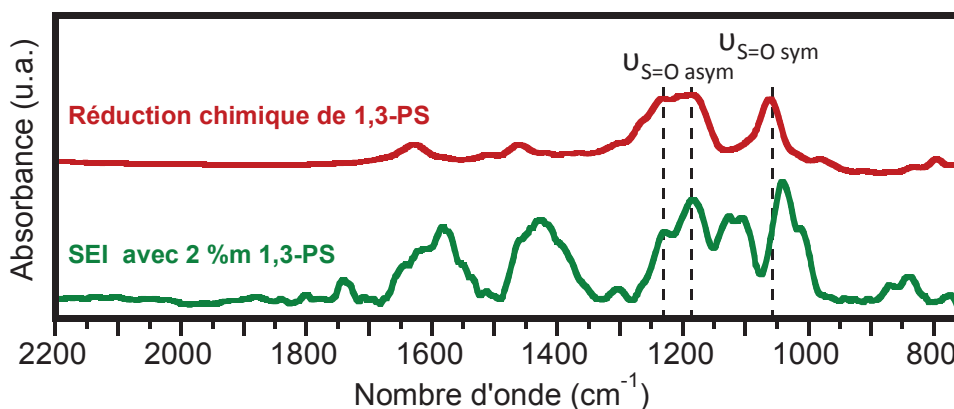


Figure 10 : Spectre IRTF du produit de réduction du 1,3-PS comparé à celui de la SEI formée en présence de 2 %m de 1,3-PS.

Afin de déterminer la structure du produit de réduction de 1,3-PS, celui-ci a été dissous dans du DMSO et analysé par RMN (^1H , ^{13}C). Le spectre ^1H est représenté sur la figure 11.

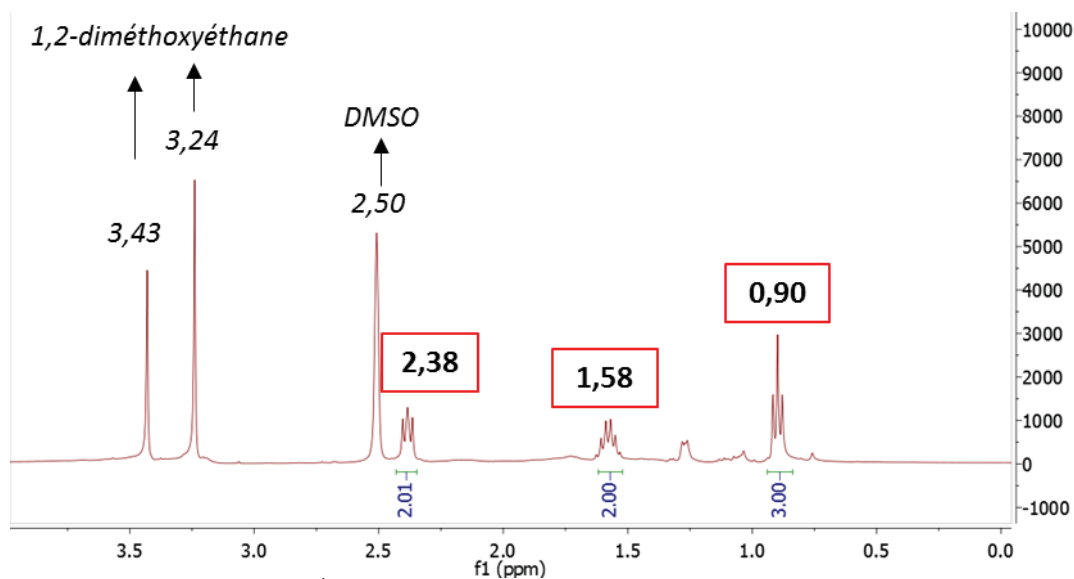


Figure 11 : RMN ^1H du produit de réduction de 1,3-PS dans le DMSO.

Le pic à 2,5 ppm correspond au DMSO et les pics à 3,43 et 3,24 ppm à la présence du solvant utilisé lors de la réduction (1,2 diméthoxyéthane). Les trois multiplets à 2,38, 1,58 et 0,90 ppm sont eux attribués au produit de réduction du 1,3-PS. Le nombre de protons équivalents et celui de protons voisins non équivalents, déduits de l'intégration et de la multiplicité des signaux respectivement (tableau 2), traduisent la présence d'un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ en considérant que tous les protons soient portés par des carbonés.

Déplacement (ppm)	Multiplicité	Intégration
2,38	Triplet	2
1,58	Sextuplet	2
0,90	Triplet	3

Tableau 2 : Caractéristiques des multiplets observés sur le spectre ^1H .

Afin de confirmer cette hypothèse, la RMN du carbone a été réalisée (fig. 12). Les pics attribués au DMSO (40 ppm) et au 1,2-diméthoxyéthane (71,53 et 58,5 ppm) sont à nouveau observés. La présence de trois autres signaux à 54,02, 19 et 14,05 ppm corrobore l'existence d'un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

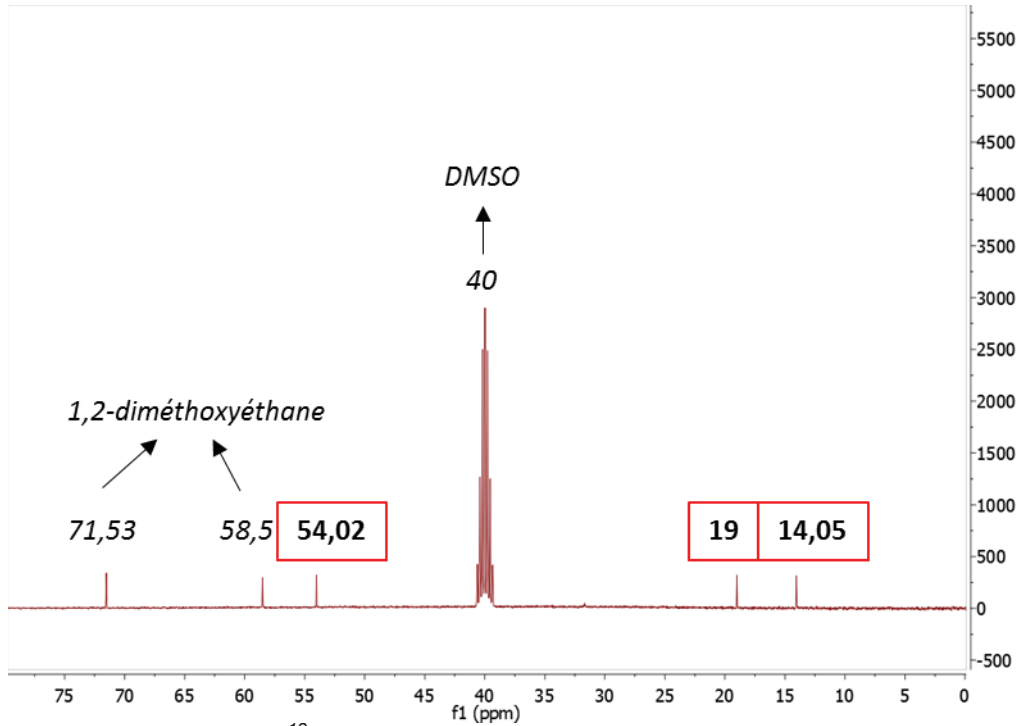


Figure 12 : RMN ^{13}C du produit de réduction de 1,3-PS dans le DMSO.

Pour finir, la RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ a été utilisée afin de déterminer les corrélations entre les protons et les carbones (fig. 13). Les couplages protons-carbones confirment la présence du groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et les déplacements sont en accord avec la simulation du spectre RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ du 1-propanesulfonate de lithium ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$) réalisée à l'aide du logiciel MestReNova.

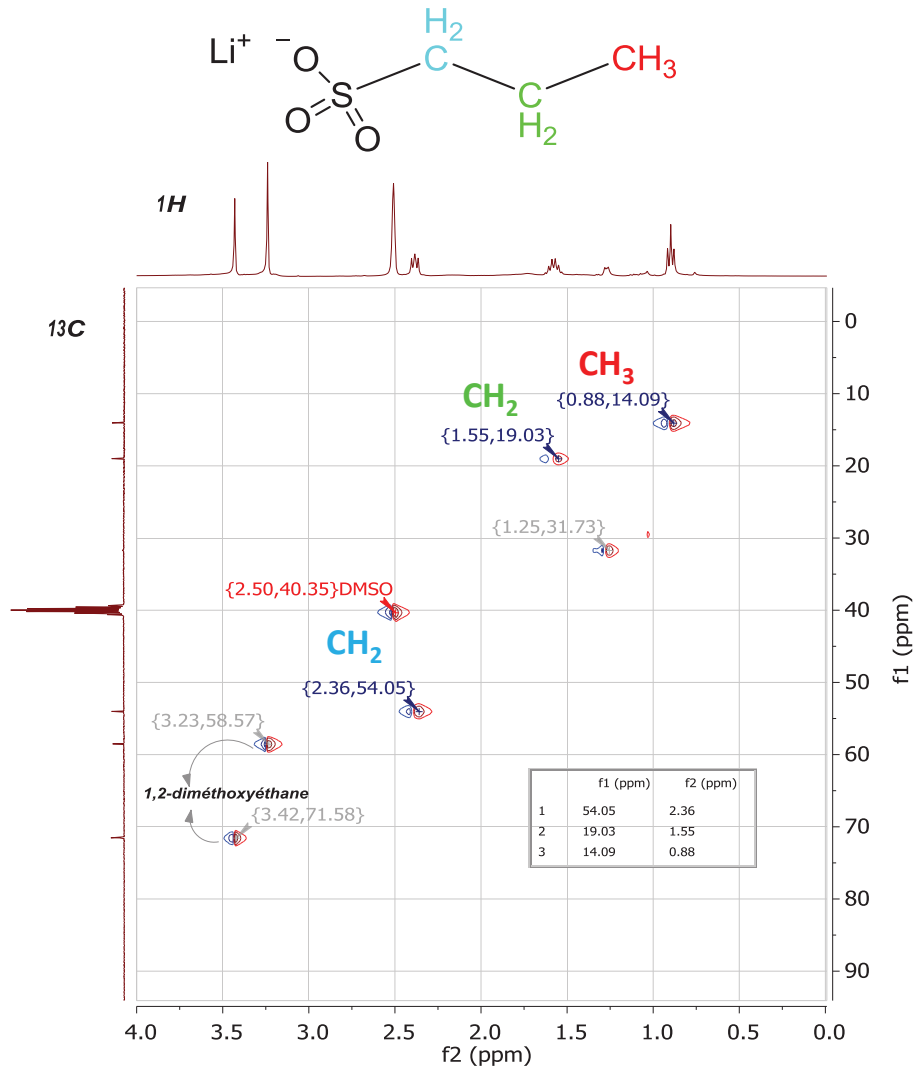


Figure 13 : RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ du produit de réduction de 1,3-PS dans le DMSO.

Grâce à la caractérisation du produit obtenu par RMN, un mécanisme de réduction du 1,3-PS peut être proposé (schéma 7).

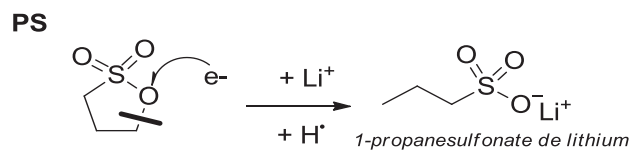


Schéma 7 : Proposition d'un mécanisme simplifié de réduction du 1,3-PS, dans un milieu aprotique sous courant.

La réduction chimique du 1,3-PS a donc permis de déterminer son processus de réduction et ainsi d'identifier les modifications de la SEI susceptibles d'influencer le comportement thermique de l'interface graphite lithié/électrolyte.

2. Comportement thermique

Les profils DSC du film d'électrode composite de graphite lithié/électrolyte avec et sans 1,3-PS sont quasiment identiques (fig. 14).

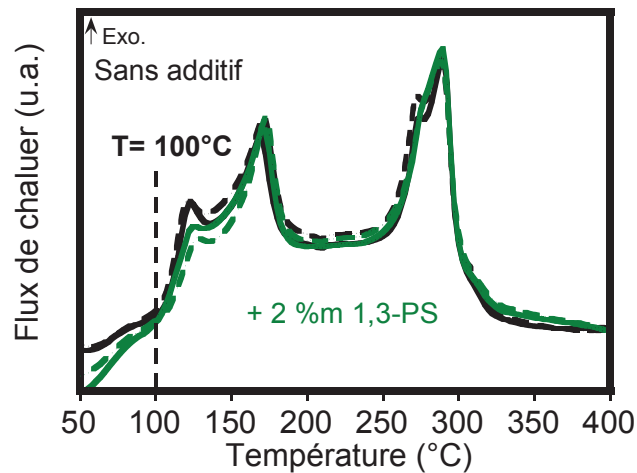


Figure 14 : Profils DSC de l'électrode composite de graphite lithié/électrolyte après une lithiation dans l'électrolyte 1 M LiPF_6 EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) sans et avec 2 %m de 1,3-PS, en creuset ouvert. (La reproductibilité est représentée en traits pointillés).

Malgré la présence de composés soufrés, la température de départ des phénomènes exothermiques (T_{SEI}) est de 100 °C. Cela signifie qu'une quantité non négligeable de Li_2CO_3 , formée lors de la réduction des solvants, réagit avec PF_5 et permet l'accès de l'électrolyte à la surface du graphite. Ce résultat est en accord avec les analyses de GC/MS liquide démontrant de mauvaises propriétés de passivation de la SEI formée en présence de 1,3-PS.²⁷

Cet additif étant souvent étudié en association avec le VC^{24,25}, l'effet synergique du 1,3-PS et du VC sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte a été étudié et comparé au VC seul (fig. 15). La superposition des profils DSC obtenus indiquent que la présence du 1,3-PS n'interfère pas l'effet bénéfique du VC, à savoir un déplacement de la température de départ de +50 °C ainsi qu'une diminution de l'énergie dégagée.

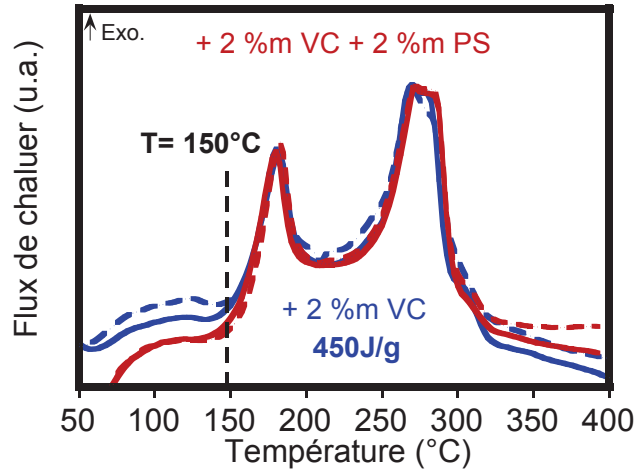


Figure 15 : Profils DSC de l'électrode composite de graphite lithié/électrolyte après une lithiation dans l'électrolyte 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) avec 2 %m de VC et 2 %m de VC + 2 %m de 1,3-PS, en creuset ouvert. (La reproductibilité est représentée en traits pointillés).

Bien que le 1,3-PS n'améliore pas le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte, celui-ci peut être ajouté dans les électrolytes contenant du VC. En effet, il permet de diminuer la quantité de gaz et d'électrons consommés sans altérer l'effet du VC sur la sécurité des batteries.

C. L'anhydride succinique

L'anhydride succinique a fait l'objet de plusieurs études sur les performances électrochimiques de batterie Li-ion.²⁸⁻³³ Dans le cas des cellules LNMO/Graphite et Si (ou Si-C)/Li, la meilleure rétention de capacité, observée à 25 °C, a été attribuée à la modification de la SEI, cependant aucun mécanisme de réduction n'a été proposé.

1. Caractérisation de la SEI

Les profils galvanostatiques de la première lithiation/délithiation de la poudre de graphite sans et avec 2 %m de SA sont représentés sur la figure 16. Nous observons une polarisation en présence de SA, limitant l'insertion du lithium dans le graphite. La réduction du SA se traduit, sur la courbe dérivée en fonction du potentiel (fig. 16 en encadré), par un faible pic entre 1,3-1,1 V vs. Li⁺/Li°.

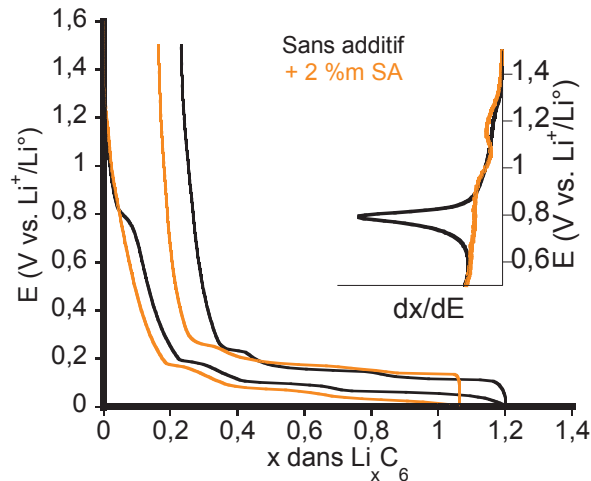


Figure 16 : Profils galvanostatiques de la première lithiation/délithiation de la poudre de graphite dans l'électrolyte 1 M LiPF_6 EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) sans et avec 2 %m de SA (courbes dérivées associées en encadré).

L'image de MET (fig. 17) révèle une SEI couvrante d'une épaisseur de 5 nm en moyenne. La finesse de cette couche est en accord avec la faible quantité d'électrons consommés lors de la première lithiation (fig. 16).

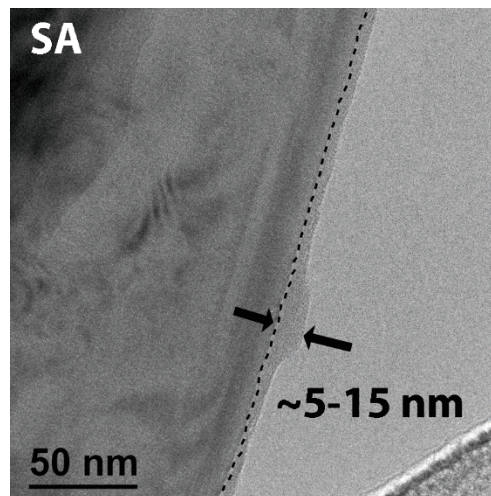


Figure 17 : Images de MET de la poudre de graphite après une lithiation/délithiation dans l'électrolyte 1M LiPF_6 EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) avec 2 %m de SA.

L'allure du spectre infrarouge avec 2 %m de SA diffère de celui de référence (fig. 18). En effet, il semble que ni Li_2CO_3 ni $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ ne soit présent à la surface du graphite. Afin de confirmer cette hypothèse et d'identifier le(s) produit(s) insoluble(s) issu(s) de la

réduction du SA, des expériences de réduction chimique ont été réalisées en suivant le protocole mis au point lors de l'étude du 1,3-PS.

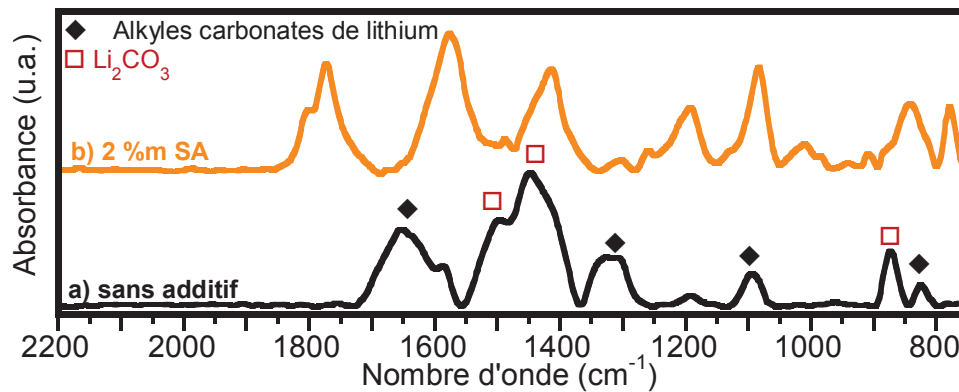


Figure 18 : Spectres IRTF de la poudre de graphite après la première lithiation/délithiation dans l'électrolyte 1M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) sans et avec 2 %m de SA.

L'analyse des gaz par GC/MS (fig. 19) révèle l'absence de formation de produits gazeux lors de la réduction du SA.



Figure 19 : Chromatogrammes GC/MS des gaz avant et après ajout du SA.

Après une procédure de lavage, la poudre séchée a été analysée par IRTF (fig. 20).

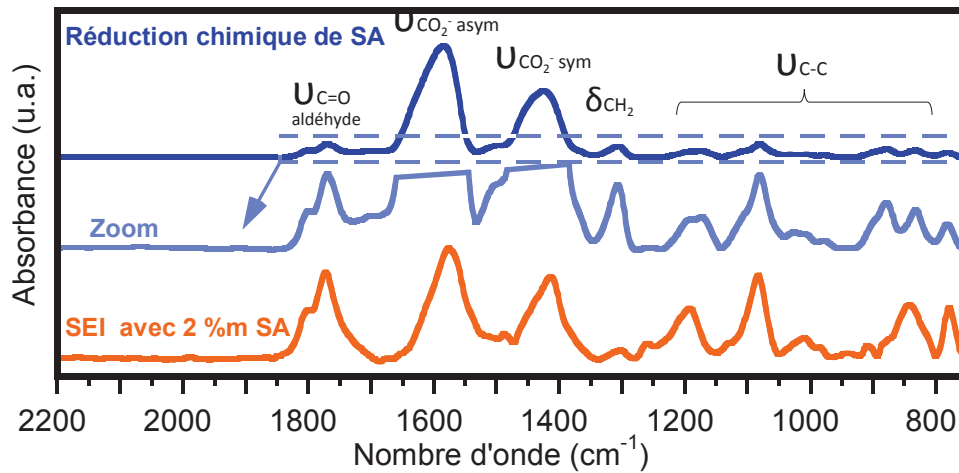


Figure 20 : Spectre IRTF du produit de réduction du SA comparé à celui de la SEI formée en présence de 2 %m de SA.

En plus de la bande située à 1770 cm^{-1} , caractéristique d'une liaison C=O d'un aldéhyde, deux fortes bandes observées à 1590 et 1425 cm^{-1} , traduisent la présence d'un groupement carboxyle (O-C=O), celles-ci sont exacerbées dans le cas de notre poudre. D'autres bandes à 1300 et dans la zone $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ sont également observées et peuvent être attribuées à la présence de groupements CH_2 et de liaisons C-C, respectivement. Le zoom de ce spectre fait apparaître des bandes de faibles intensités quasiment identiques à celles de la SEI avec 2 %m de SA (fig. 20). Nous pouvons donc conclure que le SA se réduit majoritairement à la surface du graphite pour constituer une couche ayant une impédance plus grande.

En accord avec l'absence de formation de gaz et le spectre IRTF du composé réduit, le mécanisme suivant de réduction du SA, menant à la formation de 4-oxobutanoate de lithium, peut être proposé (Schéma 8) :

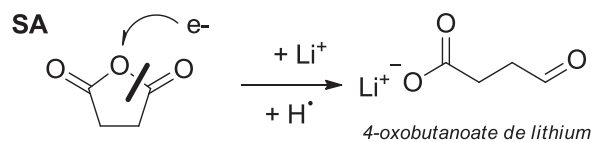


Schéma 8 : Proposition d'un mécanisme simplifié de réduction du SA, dans un milieu aprotique sous courant.

2. Comportement thermique

Les profils DSC du film d'électrode composite de graphite lithié/électrolyte avec et sans SA sont représentés sur la figure 21.

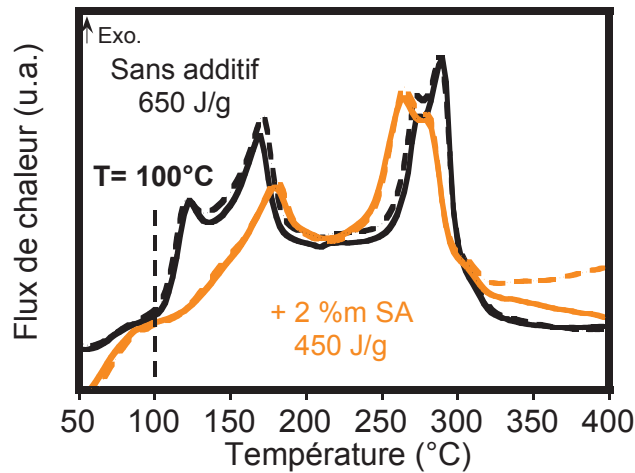


Figure 21 : Profils DSC de l'électrode composite de graphite lithié/électrolyte après une lithiation dans EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) sans et avec 2 %m de SA, en creuset ouvert.

Un déplacement de la température de départ de +20 °C est observé ainsi qu'une diminution de l'énergie totale dégagée de -200 J/g par rapport à la référence. L'amélioration du comportement thermique peut s'expliquer par la plus faible réactivité du composé de réduction du SA, $\text{OCH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Li}$, vis-à-vis du PF_5 , comparée à Li_2CO_3 .

L'impact du SA sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte a également été testé en combinaison avec le VC (fig. 22).

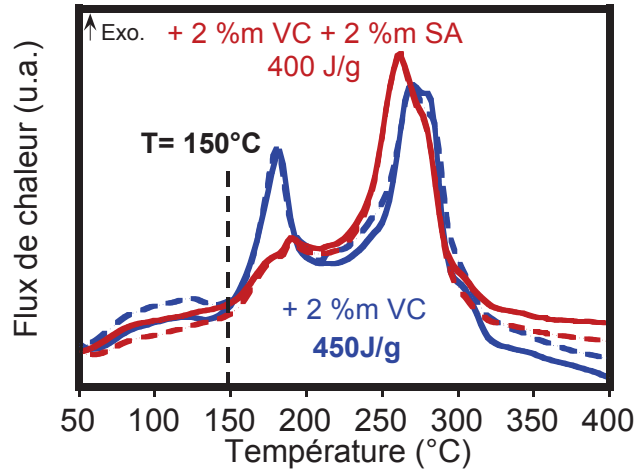


Figure 22 : Profils DSC de l'électrode composite de graphite lithié/électrolyte après une lithiation dans EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) avec 2 %m de VC et 2 %m de VC + 2 %m de SA, en creuset ouvert.

En présence de 2 %m de VC + 2 %m de SA, le déplacement de la température de départ des phénomènes exothermiques (T_{SEI}) de +50 °C, observé dans le cas du VC seul, est conservé. De plus, l'ajout du SA permet d'accentuer la diminution d'énergie de +50 J/g, amenant à un dégagement total de seulement 400 J/g.

Contrairement au 1,3-PS qui n'impacte pas le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte en présence ou non de VC, la présence du SA accentue l'effet bénéfique observé dans le cas du VC seul par une plus forte diminution de l'énergie totale dégagée. Cette combinaison d'additifs a donc été choisie, en plus des carbonates (VEC, VC et FEC), pour la suite de l'étude portant sur le comportement thermique après cyclage.

II. Impact des additifs sur le comportement thermique après cyclage

La cellule Swagelok[®] étant peu adaptée pour un long cyclage en température, l'étude a été poursuivie sur des cellules à enveloppe souple d'environ 10 mAh, dont les caractéristiques ont été décrites dans le chapitre précédent. Cette modification de configuration s'accompagne d'un changement de matériau de contre électrode, d'une augmentation de la capacité de cellule, de nouvelles conditions de cyclage et d'un type de séparateur différent (Tableau 3). La

température de cyclage a été fixée à 45°C afin d'accélérer le vieillissement. Les conditions d'analyse DSC sont quant à elles identiques.

		Swagelok®	Enveloppe souple
Configuration	Contre électrode	Demi-cellule Lithium	Cellule complète NMC
	Séparateur	Fibre de verre	PP/PE/PP
	Electrolyte (µL)	50	
	Capacité (mAh)	≈ 2	≈ 10
Conditions de cyclage	Borne	0,005 V vs. Li ⁺ /Li ⁰	4,15 V
	Régime	C/20	CCCV à C/10 (I _{lim} =C/20)
	Température (°C)	25	45
Conditions DSC	Creuset	Al percé	
	Flux d'Argon (mL/min)	200	
	Température (°C)	25 → 400	
	Rampe de T (°C/min)	10	

Tableau 3 : Comparatif des caractéristiques des cellules Swagelok® et à enveloppe souple ainsi que des conditions choisies pour le cyclage et l'analyse DSC. (CCCV : Constant Current Constant Voltage)

Dans un premier temps, l'effet du changement de configuration sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte après la première lithiation est reporté. Puis, l'influence des additifs sur le comportement thermique après cyclage est présentée en débutant par l'électrolyte de référence.

A. Impact du changement de configuration sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte après la première lithiation

1. L'électrolyte de référence sans additif

Le profil électrochimique de la première lithiation d'une cellule à enveloppe souple est représenté sur la figure 23. La capacité totale de la cellule après une lithiation à C/10 à 45 °C est d'environ 10 mAh. La formation de la SEI est observée sur la courbe dérivée (fig. 23b) à partir de 2,85 V vs. Li⁺/Li⁰.

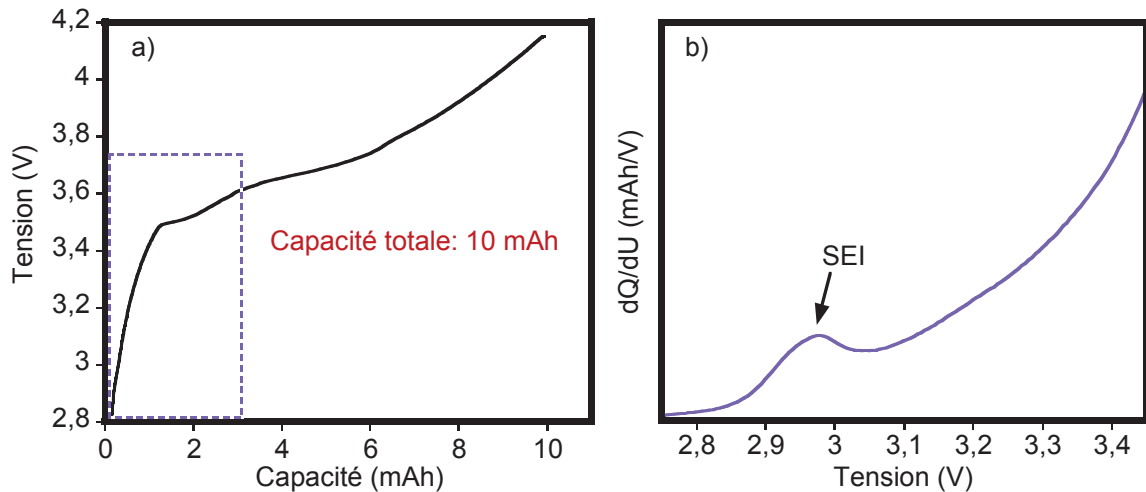


Figure 23 : a) Profil électrochimique de la première lithiation à 45 °C d'une cellule à enveloppe souple NMC/graphite contenant l'électrolyte de référence 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) et b) la courbe dérivée associée.

Les cellules à enveloppe souple ont ensuite été découpées en boîte à gants et le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte a été analysé par DSC (fig. 24a).

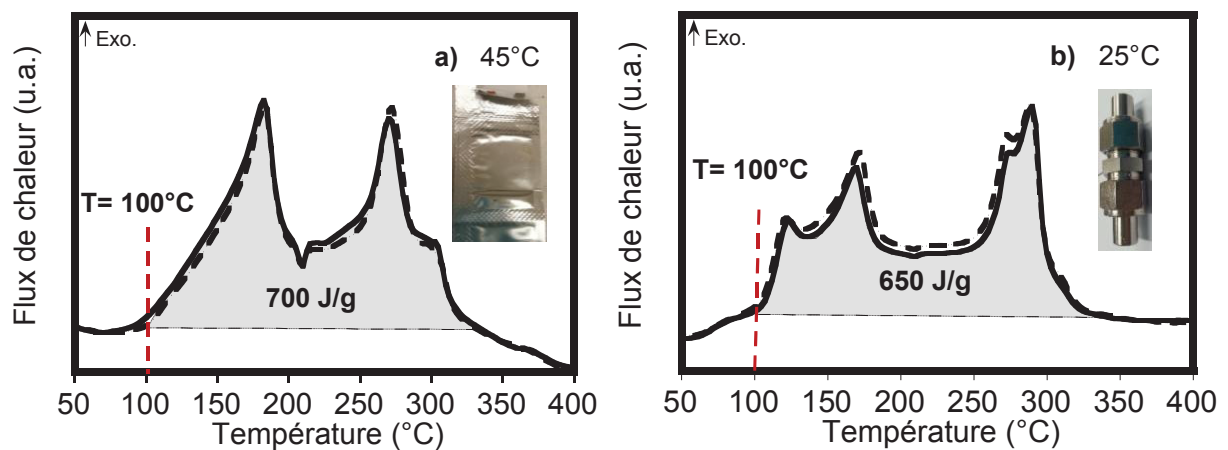


Figure 24 : Profils DSC de l'électrode composite de graphite lithié/électrolyte après une lithiation dans EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) a) en enveloppe souple et b) en Swagelok®, en creuset ouvert.

On retrouve un profil DSC dont le dégagement d'énergie est réparti sur deux gammes de température, 100-250 °C et 250-350 °C, comme observé précédemment après une lithiation en cellule Swagelok® (fig. 24b). Les premiers pics sont fusionnés en un seul, plus intense et légèrement déplacé vers les plus hautes températures. Ceci peut s'expliquer par des conditions de cyclage différentes, notamment un régime plus rapide et une température plus élevée

(45 °C), affectant la formation de la SEI.^{34,35} Le ratio des deux pics de la deuxième gamme de température est également affecté. L'énergie totale dégagée reste quant à elle quasiment identique.

Les différences observées sur les profils DSC soulignent l'importance des conditions de cyclage précédant l'analyse thermique et par conséquent la difficulté à comparer les résultats de la littérature entre eux.

2. L'électrolyte avec additif l'exemple du VC

Des cellules à enveloppes souples contenant 2 %m de VC, VEC, FEC ou 2 %m de VC + 2 %m de SA ont également été chargées (fig. 25).

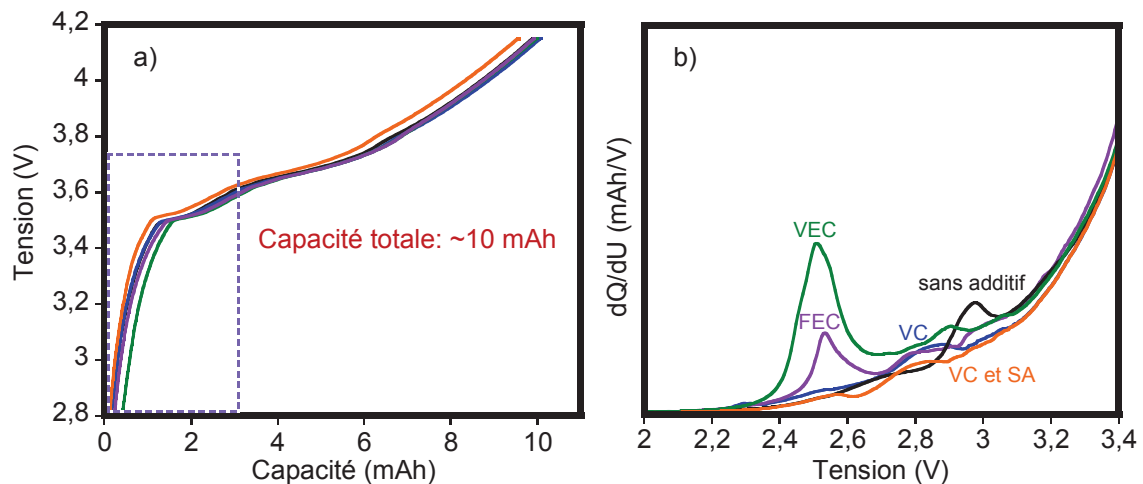


Figure 25 : a) Profils électrochimiques de la première lithiation à 45 °C de cellules à enveloppe souple NMC/graphite contenant l'électrolyte de référence 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) sans et avec 2 %m VEC, VC, FEC ou 2 %m VC et 2 %m SA et b) les courbes dérivées associées.

Les tendances observées sur les courbes dérivées en fonction du potentiel lors de la première lithiation du graphite en demi-cellule Swagelok® (fig. 1 et 16) en présence des différents additifs sont retrouvées sur les cellules complètes à enveloppe souple (fig. 25b). La formation de la SEI est donc peu affectée par la nature de la contre électrode.

Le comportement thermique du graphite lithié de ces cellules a ensuite été analysé. Les effets des additifs, observés sur le profil DSC du graphite lithié/électrolyte après une lithiation en

cellule Swagelok[®], sont retrouvés avec cette nouvelle configuration (tableau 4), comme illustré dans le cas du VC (fig. 26).

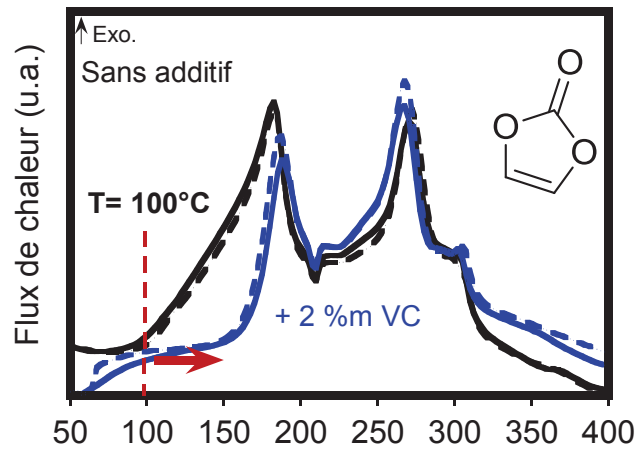


Figure 26 : Profils DSC de l'électrode composite de graphite lithié/électrolyte après une lithiation à 45 °C en enveloppe souple dans 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) sans et avec 2 %m de VC.

Configuration Electrolyte	Swagelok [®]		Enveloppe souple	
	T _(SEI) (°C)	Energie (J/g)	T _(SEI) (°C)	Energie (J/g)
Sans additif	100	650	100	700
VEC	100	550	100	650
FEC	120	500	120	600
VC	150	450	150	500
VC+SA	150	400	150	450

Tableau 4 : Résultats DSC après 1 charge avec différentes configurations de cellule.

Ceci implique donc que les mêmes mécanismes, étudiés dans la première partie de ce chapitre, sont impliqués dans les différents processus thermiques, avec cette nouvelle configuration de cellule.

B. Comportement thermique du graphite lithié/électrolyte après cyclage

1. L'électrolyte de référence sans additif

Après l'étape de formation, une charge à C/10 jusqu'à 4,15 V suivie d'un maintien en potentiel jusqu'à I_{limite} de C/20 à 45 °C puis une décharge à C/10, les cellules à enveloppes souples ont été cyclées à un régime de C/5 à 45 °C (avec un temps de relaxation de 30 min entre chaque lithiation/délithiation) durant 60 cycles. Cette configuration permet d'obtenir des résultats reproductibles comme le montre la figure 27 correspondant à la rétention de capacité au cours du cyclage de deux cellules contenant l'électrolyte de référence. La perte de capacité, calculée entre la deuxième et la soixantième décharge, est de 17%.

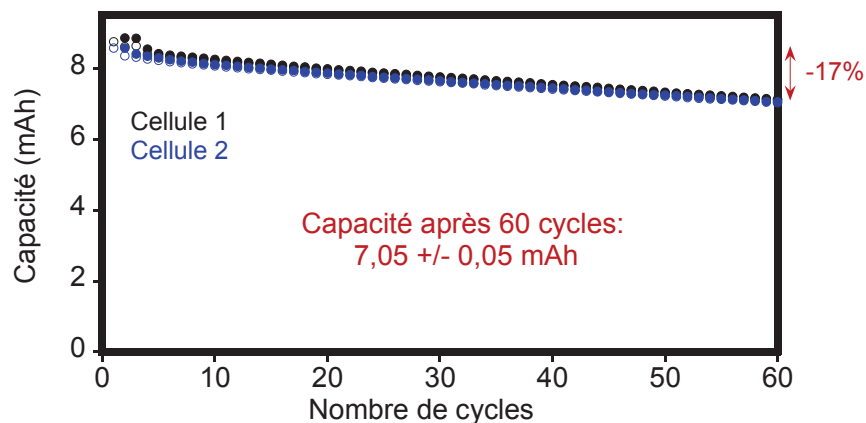


Figure 27 : Rétention de capacité lors du cyclage à 45°C de cellules à enveloppe souple NMC/graphite contenant l'électrolyte 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v).

Cette perte de capacité au cours du cyclage peut être expliquée par différents phénomènes regroupés en 3 catégories.³⁶⁻⁴³ La « perte primaire » qui est associée à la consommation irréversible du lithium dans des réactions parasites, la « perte secondaire » qui concerne la dégradation de la matière active positive (dissolution ou changements structuraux) et la dernière qui provient de l'augmentation de la résistance de la cellule suite à une perte de contact électronique au sein des électrodes composites. Notre étude étant basée sur l'influence de l'électrolyte, nous nous sommes intéressés à la « perte primaire » de lithium à travers sa dégradation. En effet, au cours du cyclage, et notamment à température élevée, la SEI devient

poreuse et moins passivante, permettant à nouveau la réduction des solvants et notamment la formation d'alkoxyde de lithium (ROLi). L'attaque nucléophile de ce composé sur les carbonates et les phosphates entraînent la formation de nombreux produits solubles^{4,44-46} (schéma 9), que nous nous sommes proposés d'analyser par GC/MS liquide. Cette technique permet de détecter les composés dont la masse m/z est comprise entre 80 et 200 et d'effectuer une quantification relative de ces produits, basée sur l'aire des pics, grâce à l'ajout d'un étalon interne (FEC).⁴⁷

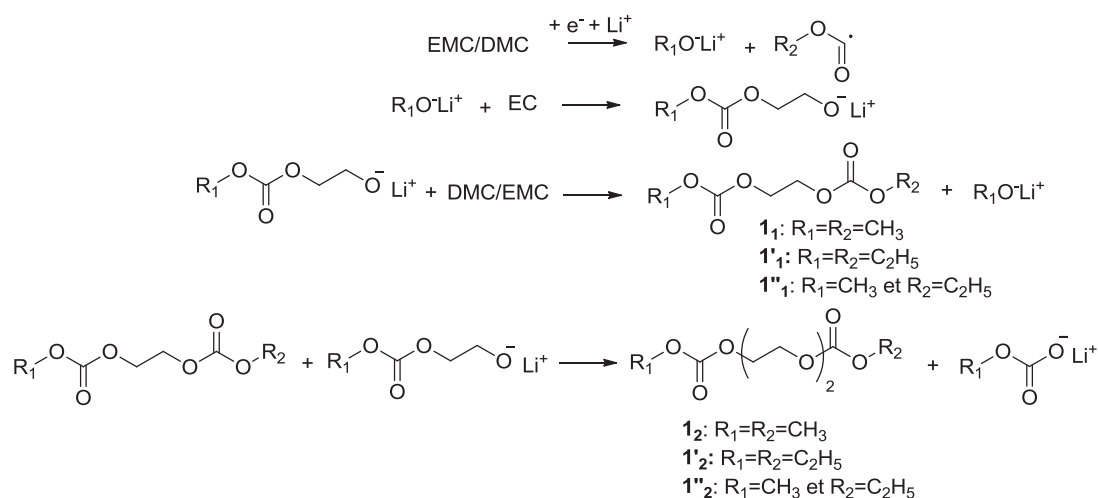


Schéma 9 : Processus de formation des composés de dégradation de l'électrolyte $\mathbf{1}_1$, $\mathbf{1}'_1$, $\mathbf{1}''_1$, $\mathbf{1}_2$, $\mathbf{1}'_2$, et $\mathbf{1}''_2$.^{45,46}

Pour cela, les cellules à enveloppe souple, à l'état chargé, ont été découpées en boîte à gants. Le séparateur imprégné d'électrolyte a été plongé dans l'acétonitrile puis après dilution (1/100) la solution a été introduite dans le spectromètre GC/MS. Les chromatogrammes obtenus lors de l'analyse de l'électrolyte après la première lithiation et après 60 cycles sont représentés sur la figure 28.

Nous observons les pics attribués aux carbonates de l'électrolyte, EC et EMC (DMC étant coélué avec l'acétonitrile) ainsi qu'au DEC, formé lors d'un processus de transestérification. Les trois pics dans la zone 19-21 min correspondent aux premiers produits de dégradation de la série des dicarbonate dialkyles, appelés $\mathbf{1}_1$, $\mathbf{1}''_1$ et $\mathbf{1}'_1$ en fonction des

terminaisons, tandis que les pics aux alentours de 28 min sont attribués au composés 1_2 , $1''_2$ et $1'_2$, obtenus après une étape d'oligomérisation (Schéma 9). Des phosphates de faible masse, détectés à l'état de traces, ont pu être identifiés lors d'une recherche par masse spécifique.

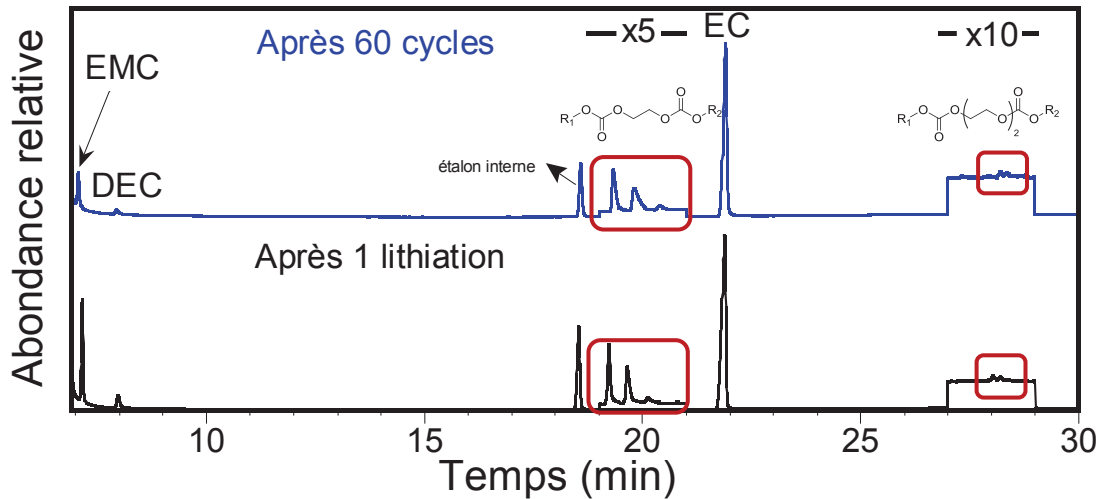


Figure 28 : a) Chromatogrammes GC/MS « liquide » de l'électrolyte de référence après 1 lithiation (en noir) et après 60 cycles (en bleu).

Les composés 1_1 , $1'_1$ et $1''_1$ ont pu être quantifiés de manière relative. Les pourcentages de 1_1 , $1'_1$ et $1''_1$ formés dès la première lithiation sont de 14%, 1% et 10%, respectivement, et passe à 20%, 2% et 16% après 60 cycles (fig. 29a).

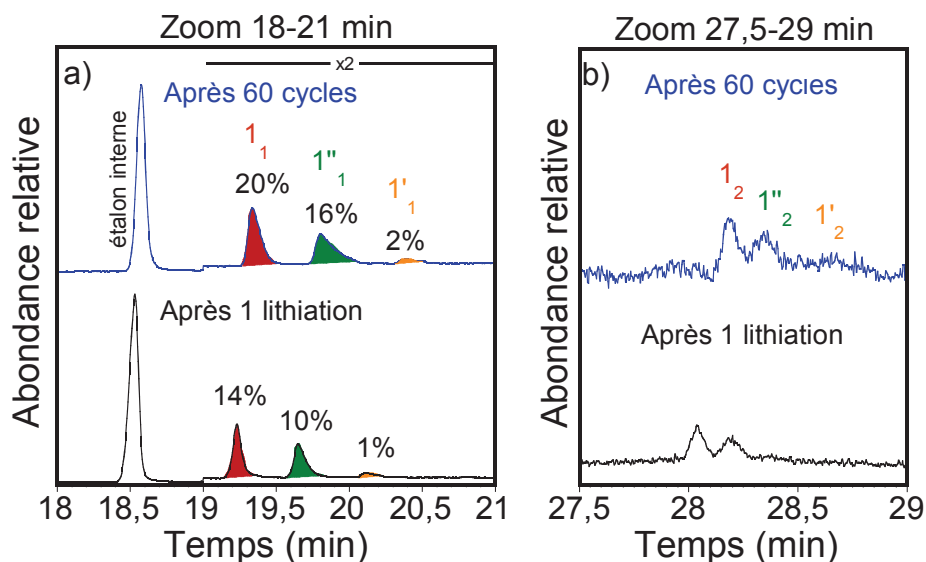


Figure 29 : Zoom des chromatogrammes GC/MS « liquide » de l'électrolyte après 1 lithiation (en noir) et après 60 cycles (en bleu) sur les zones a) 18-21 min et b) 27,5-29 min.

Ces composés sont donc principalement formés lors de la première charge mais leurs proportions augmentent légèrement, traduisant une modification de la SEI au cours du cyclage. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à 45 °C, la dissociation du sel LiPF_6 en PF_5 et LiF commence à se produire, entraînant un enrichissement de la SEI en LiF .^{48,49} De plus, PF_5 réagit avec les carbonates de lithium de la SEI pour former à nouveau LiF ainsi que des gaz (POF_3 , CO_2 , CH_3F et $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$). La SEI devient alors poreuse et les solvants peuvent se réduire à nouveau à la surface du graphite, entraînant la formation de ROLi issu des carbonates linéaires et donc de nouveaux oligomères. Les composés 1_2 , $1''_2$ et $1'_2$ sont quant à eux présents en trop faible quantité dans l'électrolyte, même après 60 cycles, pour tenter une quantification (fig. 29b). La faible augmentation de concentration des produits de dégradation solubles ne semble pas expliquer à elle seule la perte de capacité de 17% au cours du cyclage. L'augmentation de l'impédance par la présence de LiF dans la SEI contribue très certainement aussi à cette décroissance.

La quantification relative des composés 1_1 , $1'_1$ et $1''_1$ a été retenue pour étudier la dégradation de l'électrolyte lors des cyclages en présence des différents additifs.

Le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte après vieillissement a ensuite été analysé par DSC (fig. 30).

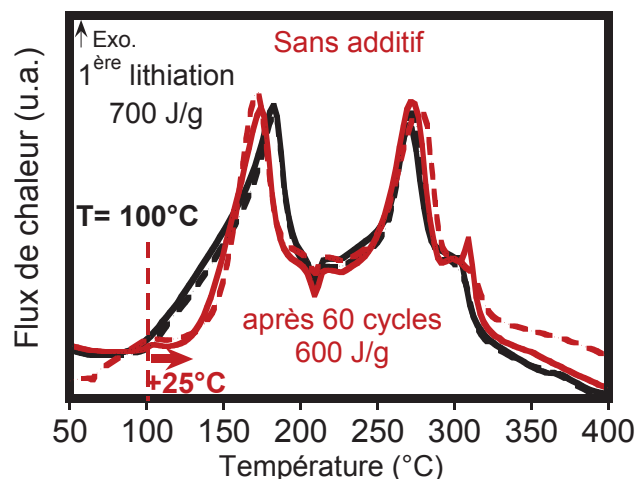


Figure 30 : Profils DSC de l'électrode composite de graphite lithié/électrolyte après 60 cycles dans l'électrolyte 1 M LiPF_6 EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v).

Un déplacement de la température de départ (T_{SEI}) de +25 °C est observé par rapport au profil DSC obtenu après la première lithiation (fig. 24a). Ce déplacement traduit un changement de la SEI au cours du cyclage à 45 °C, confirmé par les résultats de GC/MS liquide. Au cours du cyclage, cette SEI s'appauvrit en Li_2CO_3 par réaction avec PF_5 et s'enrichit en LiF.

2. L'impact des additifs

a) Sur les performances électrochimiques

Des cellules à enveloppes souples NMC/graphite avec un électrolyte contenant 2 %m de VEC, VC, FEC ou 2%*m* de VC + 2%*m* de SA ont été cyclées dans les mêmes conditions. Les pertes de capacité après 60 cycles (calculées par rapport à la capacité de la deuxième décharge) sont de 17%, 15% et 10% en présence de VEC, FEC et VC respectivement (fig. 31).

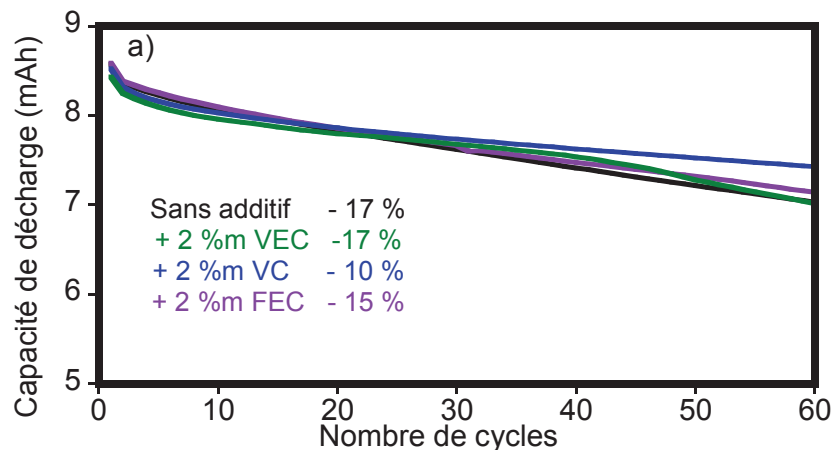


Figure 31 : Rétention de capacité lors du cyclage à 45°C de cellules à enveloppe souple NMC/graphite contenant l'électrolyte 1 M $LiPF_6$ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) sans et avec 2 %*m* de VEC, VC ou FEC.

Afin de savoir si ces différences de tenue en capacité en présence de ces additifs peuvent être expliquées par une diminution de la dégradation de l'électrolyte, des analyses GC/MS liquide ont été réalisées après la première lithiation et après 60 cycles à 45°C.

En présence de 2 %*m* de VEC (fig. 32), les composés 1_1 , $1'_1$ et $1''_1$ sont détectés à partir de la première lithiation (1_1 : 14% $1'_1$: 1% et $1''_1$: 11%) et après 60 cycles (1_1 : 18% $1'_1$: 2% et $1''_1$: 14%) à des taux poches de ceux calculés pour l'électrolyte de référence (fig. 29a).

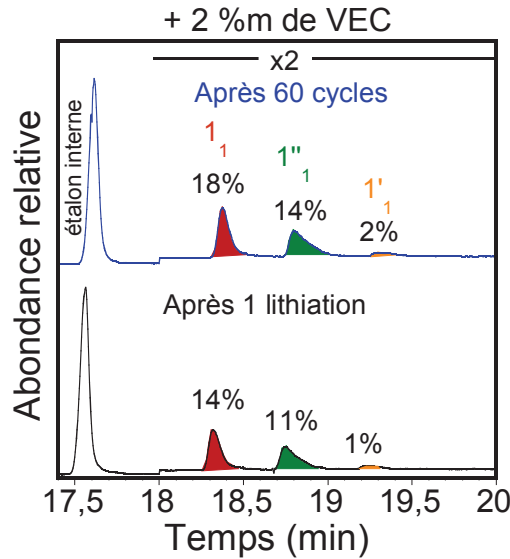


Figure 32 : Chromatogrammes GC/MS « liquide » de l'électrolyte après 1 lithiation (en noir) et après 60 cycles (en bleu) en présence de 2 %m de VEC.

Le VEC n'améliore donc pas le caractère passivant de la SEI formée lors de la première lithiation et par conséquent, ne limite pas la dégradation de l'électrolyte au cours du cyclage. La perte de capacité observée est égale à celle obtenue dans le cas de l'électrolyte de référence.

Dans le cas du FEC, l'absence des composés de dégradation de l'électrolyte sur le chromatogramme obtenu après une lithiation (fig. 33) traduit une amélioration des propriétés de passivation de la SEI.

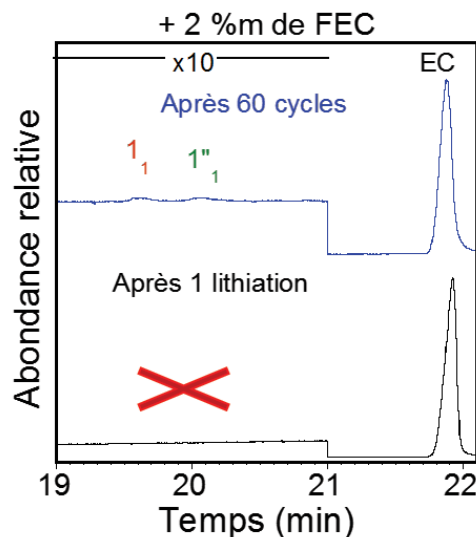


Figure 33 : Chromatogrammes GC/MS « liquide » de l'électrolyte après 1 lithiation (en noir) et après 60 cycles (en bleu) en présence de 2 %m de FEC.

Après 60 cycles, une perte de capacité de 15% est observée et les composés 1₁ et 1''₁ sont présents à l'état de traces. La présence du polymère, issu de la réduction du FEC, empêche de manière significative la réduction des solvants. Cette chute de capacité ne peut donc pas être expliquée exclusivement par une dégradation de l'électrolyte.

Par contre, la réduction du FEC (Schéma 4) amène à la formation de LiF, connu pour son effet néfaste sur les performances électrochimiques. En effet, LiF étant un mauvais conducteur ionique, la migration des ions Li⁺ lors du cyclage est plus lente et se traduit par une augmentation significative de l'impédance de la cellule.^{50,51} Ce processus va donc amener à une chute progressive de capacité au cours du cyclage.

L'ajout de VC permet également d'inhiber la formation des composés 1₁, 1'₁ et 1''₁ dès la première charge⁵² (fig. 34), reflétant le caractère passivant de la SEI. De plus, cet effet perdure puisqu'aucun produit de dégradation de l'électrolyte n'est détecté après cyclage.

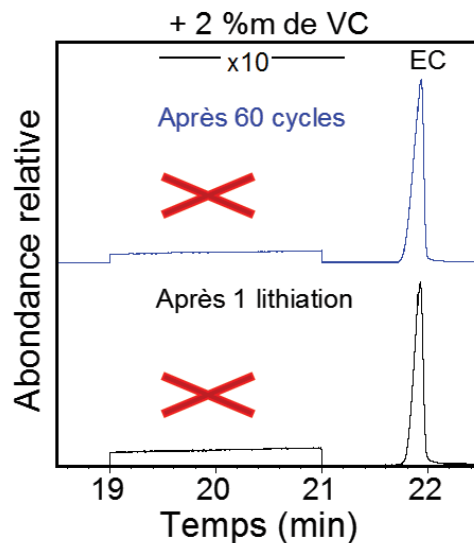


Figure 34 : Chromatogrammes GC/MS « liquide » de l'électrolyte après 1 lithiation (en noir) et après 60 cycles (en bleu) en présence de 2 %m de VC.

Ce résultat démontre la stabilité de cette SEI lors du cyclage à 45 °C et explique l'amélioration de la rétention de capacité par rapport à l'électrolyte de référence. Cependant,

une perte de capacité de 10% est tout de même observée après 60 cycles. Cette dernière peut être attribuée à une augmentation de l'impédance due à formation de LiF par dégradation thermique du sel LiPF_6 .

Il est à noter que tous les additifs sont détectés dans l'électrolyte après 60 cycles, ils peuvent donc se réduire à nouveau et contribuer à la perte de capacité au cours du cyclage.

Des effets positifs sur la rétention de capacité de cellules LNMO/Graphite²⁸ et Si (ou Si-C)/Li^{30,31} ont été démontrés à 25 °C par l'ajout de SA. Par ailleurs, dans le cas de notre étude, la T_{SEI} en présence de VC + SA s'est révélée être équivalente à celle du VC seul (I.C.2), nous laissant présumer que les propriétés de la SEI seront également bénéfiques lors du cyclage. Or, d'après la figure 35, la rétention de capacité de cellules NMC/graphite cyclées à 45 °C n'est pas améliorée par rapport à un électrolyte sans additif. Il semblerait que l'effet du VC soit perdu.

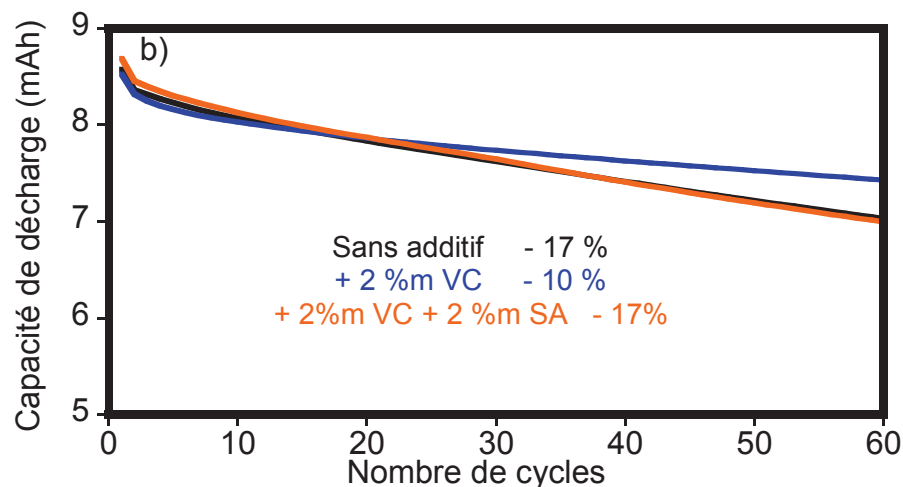


Figure 35 : Rétention de capacité lors du cyclage à 45°C de cellules à enveloppe souple NMC/graphite contenant l'électrolyte 1 M LiPF_6 EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) sans et avec 2 %m de VC ou 2 %m de VC + 2 %m de SA.

L'absence de produits de dégradation lors de l'analyse GC/MS liquide de l'électrolyte après 60 cycles démontre que la perte de capacité n'est pas liée à de mauvaises propriétés de

passivation de la SEI (fig. 36), ce qui corrobore les résultats DSC à l'issue de la première lithiation.

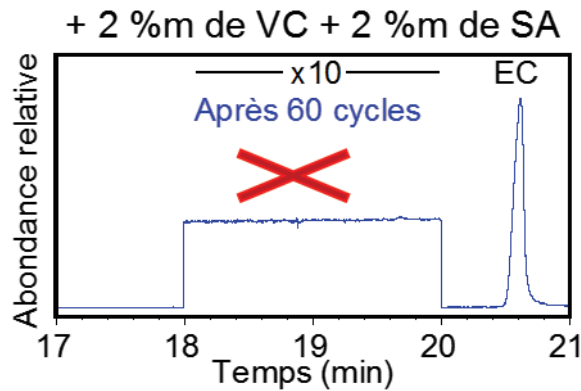


Figure 36 : Chromatogrammes GC/MS « liquide » de l'électrolyte après 60 cycles en présence de 2% de VC + 2% de SA.

Bien que la perte de capacité soit équivalente à celle observée pour l'électrolyte de référence, son origine est donc différente.

b) Sur le comportement thermique

Le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte en présence de 2 % de VEC, VC ou FEC a été analysé après 60 cycles à 45 °C (fig. 37).

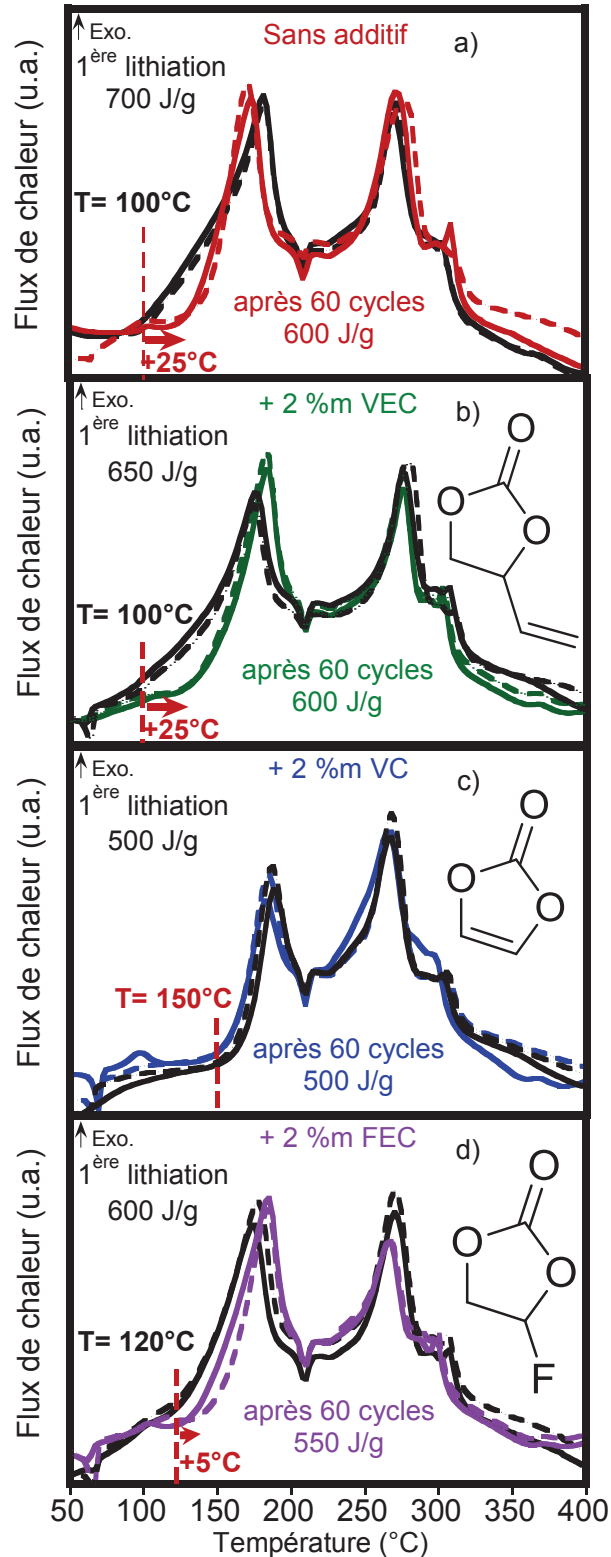


Figure 37 : Profils DSC de l'électrode composite de graphite lithié/électrolyte après 60 cycles dans 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) a) sans additif et avec b) 2 %m VEC, c) 2% VC et d) 2 %m FEC comparés au profils obtenus lors de la première lithiation (en noir), en creuset ouvert. (La reproductibilité est représentée en traits pointillés).

En présence de VEC, les profils DSC avant et après cyclage (fig. 37b) s'apparentent à ceux obtenus avec l'électrolyte de référence (fig. 37a). En effet, après cyclage, la T_{SEI} est augmentée de +25 °C cependant la diminution de l'énergie dégagée lors de l'ajout de VEC n'est plus observée après cyclage. Il est intéressant de noter que la rétention de capacité est identique, et que l'évolution des produits de dégradation solubles est similaire pour ces deux électrolytes (tableau 5).

Dans le cas du FEC (fig. 37d), un léger déplacement de T_{SEI} de + 5 °C est observé entre la 1^{ère} et la 61^{ème} lithiation. Ceci peut être expliqué par une modification lors du cyclage de Li_2CO_3 formé conjointement avec le polymère $-(CH=CH)_n$ et LiF lors de la réduction du FEC. De plus, des traces de composés de dégradation ainsi qu'une moins bonne rétention de capacité que pour le VC, laisse à penser que l'inhomogénéité de la SEI affecte ses propriétés.

L'électrolyte à base de VC (fig. 37c) présente, quant à lui, les meilleures propriétés thermiques, la T_{SEI} de 150 °C reste inchangée et l'énergie dégagée est la plus faible. Cet effet positif est également notable pour la tenue en cyclage (la meilleure) et pour la dégradation de l'électrolyte puisqu'aucun produit n'est détecté. Ce comportement peut être attribué à l'excellente stabilité chimique et thermique du poly(VC) $-(OCO_2CH=CH)_n-$.

Electrolyte	Cyclage à 45°C			DSC après la 1 ^{ère} lithiation		DSC après 60 cycles	
	Perte de capacité après 60 cycles (%)	1 ₁ , 1 ₁ '', 1 ₁ ' ₁ après la 1 ^{ère} lithiation (%)	Evolution 1 ₁ , 1 ₁ '', 1 ₁ ' ₁ après 60 cycles (%)	$T_{(SEI)}$ (°C)	Energie (J/g)	$T_{(SEI)}$ (°C)	Energie (J/g)
Sans additif	17	14, 10, 1	+6, +6, +1	100	700	125	600
VEC	17	14, 11, 1	+4, +3, +1	100	650	125	600
FEC	15	0, 0, 0	<1%	120	600	125	550
VC	10	0, 0, 0	0	150	500	150	500
VC+SA	17	0, 0, 0	0	150	450	150	500

Tableau 5 : Résultats GC/MS après cyclage à 45°C et résultats DCS après 1 et 60 cycles en configuration enveloppe souple.

L'effet synergique de 2 %m de VC + 2 %m de SA a également été testé sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte après cyclage (fig. 38).

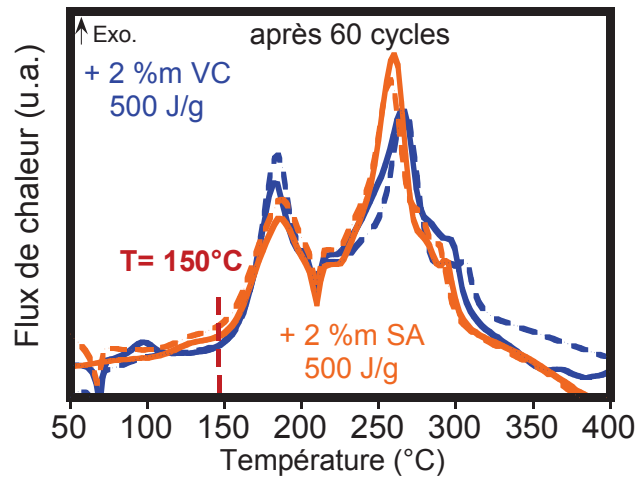


Figure 38 : Profils DSC de l'électrode composite de graphite lithié/électrolyte après 60 cycles dans 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) avec 2 %m VC ou 2% VC + 2 m% SA, en creuset ouvert.

Un profil DSC similaire à celui obtenu en présence de 2 %m de VC est retrouvé, sans aucune différence d'énergie contrairement à la première lithiation. Cette observation indique que l'effet supplémentaire apporté par la présence du SA n'existe plus. Ceci peut s'expliquer par la solubilisation du produit de réduction du SA (sel mono anionique) présent dans la SEI, au cours du cyclage à 45 °C. La réduction de VC et/ou EC peut à nouveau avoir lieu et ainsi expliquer la plus grande perte de capacité par rapport au VC seul (17 vs. 10%). De plus, le composé de réduction du SA est susceptible de migrer à l'électrode positive pour former une couche présentant une impédance plus grande ; seconde origine possible de la perte de capacité.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet d'additifs « renforceurs de la SEI » sur le comportement thermique de l'électrode de graphite lithié a été étudié. A partir des données de la littérature, notre choix s'est porté sur des additifs fréquemment utilisés, à savoir : VC, FEC, VEC, 1,3-PS et SA.

Dans un premier temps, une étude sur les mécanismes de réduction de ces additifs a été effectuée ainsi qu'une caractérisation de la SEI par différentes techniques (IRTF, MET, RMN et GC/MS). Les différents mécanismes de réduction déduits de ces analyses sont les suivants :

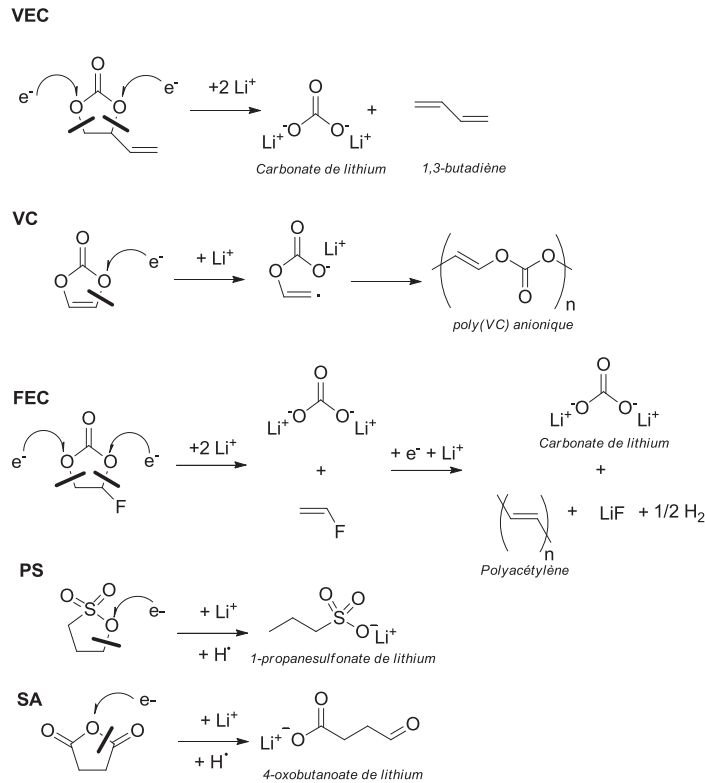


Schéma 10 : Propositions de mécanisme de réduction des additifs VEC, VC, FEC, 1,3-PS et SA, dans un milieu aprotique sous courant.

Dans le cas du 1,3-PS et SA, pour la première fois à notre connaissance, leur mécanisme a été démontré et la structure du composé formé clairement identifiée.

La caractérisation de la SEI constituée à partir de ces additifs (2 %m) a montré que pour tous, excepté le SA, la réduction de l'EC en Li_2CO_3 et $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ n'était pas totalement inhibée.

A partir de ces résultats, nous avons tenté d'expliquer le comportement thermique de l'électrode de graphite lithié en présence d'électrolyte contenant ces différents additifs.

Pour le VEC, la quantité importante de Li_2CO_3 dans la SEI retarde l'accessibilité des carbonates linéaires à la surface du graphite, après réaction du PF_5 et de Li_2CO_3 . Ceci a pour conséquence une diminution de l'énergie dégagée. Cet effet est perdu à l'issue du cyclage à 45 °C. En effet, les analyses montrent que son comportement en cyclage et thermique devient identique à celui de l'électrolyte de référence. Il semble donc que le VEC ne soit pas un additif intéressant pour une configuration NMC/graphite.

Lors de l'étape de formation, la réduction du 1,3-PS conduit au composé $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{Li}$, expliquant la diminution notable de quantité de gaz. D'un point de vue du comportement thermique, celui-ci n'apporte aucun bénéfice, mais il peut, tout de même, être ajouté dans des électrolytes contenant du VC car il ne modifie pas l'effet de ce dernier.

Dans le cas du SA, la réactivité de son composé de réduction $\text{OCH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Li}$, majoritaire dans la SEI, avec PF_5 semble être beaucoup plus faible qu'avec Li_2CO_3 . Ceci conduit à un déplacement de la température de départ (T_{SEI}) et à une diminution de l'énergie dégagée lors de l'analyse DSC après la première lithiation. Un effet synergique est aussi observé lorsqu'il est associé au VC, mais malheureusement cet effet bénéfique ne perdure pas après un cyclage à 45 °C. Au vu des profils DSC identiques obtenus après cyclage en présence de VC seul et de VC+SA, le sel monoanionique $\text{OCH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Li}$, issu de la réduction du SA, semble se dissoudre au cours du cyclage à 45°C.

Pour les additifs FEC et VC, leur réduction conduit à la formation d'un polymère recouvrant les particules de graphite, en alternance avec des particules de LiF dans le cas du FEC. Le recouvrement par un polymère amène un effet bénéfique sur le comportement thermique de l'électrode négative, tant sur le déplacement de début de réaction (T_{SEI}) que sur l'énergie dégagée. De plus, cet effet est conservé en cyclage à 45 °C. Les résultats ont montré, d'autre part, que la présence d'un polymère améliorerait la rétention de capacité. Dans le cas du FEC, la présence de LiF dans la SEI, produit lors de la réduction, diminue quelque peu celle-ci.

IV. Bibliographie

1. Forestier, C. *et al.* Graphite electrode thermal behavior and solid electrolyte interphase investigations: Role of state-of-the-art binders, carbonate additives and lithium bis(fluorosulfonyl)imide salt. *J. Power Sources* **330**, 186–194 (2016).
2. Freunberger, S. A. *et al.* Reactions in the Rechargeable Lithium–O₂ Battery with Alkyl Carbonate Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8040–8047 (2011).
3. Xu, K. *et al.* Syntheses and Characterization of Lithium Alkyl Mono- and Dicarbonates as Components of Surface Films in Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. B* **110**, 7708–7719 (2006).
4. Gireaud, L. *et al.* Identification of Li Battery Electrolyte Degradation Products Through Direct Synthesis and Characterization of Alkyl Carbonate Salts. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A850 (2005).
5. Aurbach, D. *et al.* The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: The major factors that influence Li cycling efficiency. *J. Electroanal. Chem.* **339**, 451–471 (1992).
6. Webster, D. C. *et al.* Synthesis and applications of cyclic carbonate functional polymers in thermosetting coatings. *Prog. Org. Coat.* **40**, 275–282 (2000).
7. Webster, D. C. Cyclic carbonate functional polymers and their applications. *Prog. Org. Coat.* **47**, 77–86 (2003).
8. Yoshida, Y. *et al.* Radical polymerization behavior and thermal properties of vinyl ethylene carbonate derivatives bearing aromatic moieties. *Polymer* **102**, 167–175 (2016).
9. Lee, S.-H. *et al.* Surface analysis of the solid electrolyte interface formed by additives on graphite electrodes in Li-ion batteries using XPS, FE-AES, and XHR-SEM techniques: Solid electrolyte interface in a formation process. *Surf. Interface Anal.* **46**, 570–576 (2014).
10. Tsubouchi, S. *et al.* Spectroscopic characterization of surface films formed on edge plane graphite in ethylene carbonate-based electrolytes containing film-forming additives. *J. Electrochem. Soc.* **159**, A1786–A1790 (2012).
11. Vollmer, J. M. *et al.* Reduction Mechanisms of Ethylene, Propylene, and Vinylethylene Carbonates. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A178 (2004).
12. Zhang, X. *et al.* Electrochemical and Infrared Studies of the Reduction of Organic Carbonates. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A1341 (2001).
13. Wang, Y. *et al.* Theoretical Studies To Understand Surface Chemistry on Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries: How Does Vinylene Carbonate Play Its Role as an Electrolyte Additive? *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4408–4421 (2002).
14. Aurbach, D. *et al.* On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **47**, 1423–1439 (2002).

15. Ota, H. *et al.* Analysis of Vinylene Carbonate Derived SEI Layers on Graphite Anode. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1659 (2004).
16. El Ouatani, L. *et al.* The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A103 (2009).
17. Etacheri, V. *et al.* Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes. *Langmuir* **28**, 965–976 (2012).
18. Nie, M. *et al.* Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) of Lithium Ion Battery Characterized by Microscopy and Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **117**, 13403–13412 (2013).
19. Wang, Z.-C. *et al.* Fluoroethylene Carbonate as an Electrolyte Additive for Improving the Performance of Mesocarbon Microbead Electrode. *ECS Trans.* **41**, 29–40 (2012).
20. Chen, X. *et al.* Reduction Mechanism of Fluoroethylene Carbonate for Stable Solid-Electrolyte Interphase Film on Silicon Anode. *ChemSusChem* **7**, 549–554 (2014).
21. Nakai, H. *et al.* Investigation of the solid electrolyte interphase formed by fluoroethylene carbonate on Si electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A798–A801 (2011).
22. Leggesse, E. G. *et al.* Theoretical study of the reductive decomposition of 1,3-propane sultone: SEI forming additive in lithium-ion batteries. *RSC Adv.* **2**, 5439 (2012).
23. Xu, M. *et al.* Effect of propane sultone on elevated temperature performance of anode and cathode materials in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **193**, 804–809 (2009).
24. Han, G. *et al.* The Cooperative Effect of Vinylene Carbonate and 1, 3-Propane Sultone on the Elevated Temperature Performance of Lithium Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, (2012).
25. Zhang, B. *et al.* Role of 1,3-Propane Sultone and Vinylene Carbonate in Solid Electrolyte Interface Formation and Gas Generation. *J. Phys. Chem. C* **119**, 11337–11348 (2015).
26. Curtis, M. D. *et al.* Electron Spin Resonance Spectra of Some Group IV-B Substituted Biphenyl Anion Radicals. Dative π -Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2554–2563 (1965).
27. Kim, H. *et al.* Ethylene bis-carbonates as telltales of SEI and electrolyte health, role of carbonate type and new additives. *Electrochimica Acta* **136**, 157–165 (2014).
28. Lee, H. *et al.* SEI layer-forming additives for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite 5V Li-ion batteries. *Electrochem. Commun.* **9**, 801–806 (2007).
29. Tarnopolskiy, V. *et al.* Beneficial influence of succinic anhydride as electrolyte additive on the self-discharge of 5 V $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ cathodes. *J. Power Sources* **236**, 39–46 (2013).
30. Li, Y. *et al.* Improvement of cyclability of silicon-containing carbon nanofiber anodes for lithium-ion batteries by employing succinic anhydride as an electrolyte additive. *J. Solid State Electrochem.* **17**, 1393–1399 (2013).

31. Han, G.-B. *et al.* Effect of succinic anhydride as an electrolyte additive on electrochemical characteristics of silicon thin-film electrode. *J. Power Sources* **195**, 3709–3714 (2010).
32. Han, G.-B. *et al.* Enhanced cycling performance of lithium metal secondary batteries with succinic anhydride as an electrolyte additive. *Electrochimica Acta* **115**, 525–530 (2014).
33. Luo, R. *et al.* Enhancing the cycling stability of a carbonate-based electrolyte for high-voltage lithium batteries by adding succinic anhydride. *Ionics* **21**, 2535–2542 (2015).
34. Lee, S.-B. *et al.* The effect of electrolyte temperature on the passivity of solid electrolyte interphase formed on a graphite electrode. *Carbon* **40**, 2333–2339 (2002).
35. Richard, M. N. *et al.* Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte. I. Experimental. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2068–2077 (1999).
36. Vetter, J. *et al.* Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **147**, 269–281 (2005).
37. Kassem, M. *et al.* Postmortem analysis of calendar-aged graphite/LiFePO₄ cells. *J. Power Sources* **235**, 159–171 (2013).
38. Ramadass, P. *et al.* Capacity fade of Sony 18650 cells cycled at elevated temperatures: Part II. Capacity fade analysis. *J. Power Sources* **112**, 614–620 (2002).
39. Aurbach, D. *et al.* An analysis of rechargeable lithium-ion batteries after prolonged cycling. *Electrochimica Acta* **47**, 1899–1911 (2002).
40. Sasaki, T. *et al.* Effect of an Alkyl Dicarboxylate on Li-Ion Cell Performance. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A1963 (2005).
41. Kubiak, P. *et al.* Review on ageing mechanisms of different Li-ion batteries for automotive applications. *JPS Power D* **12**, 03691 (2013).
42. Waldmann, T. *et al.* Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study. *J. Power Sources* **262**, 129–135 (2014).
43. Kassem, M. *et al.* Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell. *J. Power Sources* **208**, 296–305 (2012).
44. H. Yoshida *et al.* Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging. *J. Power Sources* **68**, 311–315 (1997).
45. Gachot, G. *et al.* Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries. *J. Power Sources* **178**, 409–421 (2008).
46. Gachot, G. *et al.* Gas Chromatography/Mass Spectrometry As a Suitable Tool for the Li-Ion Battery Electrolyte Degradation Mechanisms Study. *Anal. Chem.* **83**, 478–485 (2011).
47. Kim, H. *et al.* Méthode de quantification absolue des constituants d'un électrolyte de batterie /brevet n° FR1463114. (2015).

48. Holzapfel, M. *et al.* Calorimetric investigation of the reactivity of the passivation film on lithiated graphite at elevated temperatures. *Electrochimica Acta* **49**, 581–589 (2004).
49. Andersson, A. M. *et al.* Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A1100 (2001).
50. Aurbach, D. *et al.* A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3809–3820 (1996).
51. Markovsky, B. *et al.* The study of capacity fading processes of Li-ion batteries: major factors that play a role. *J. Power Sources* **119–121**, 504–510 (2003).
52. Sasaki, T. *et al.* Suppression of an Alkyl Dicarboxate Formation in Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A2046 (2005).

Chapitre 4 : Vers de nouvelles compositions d'électrolyte

I. Etude d'une nouvelle famille d'additif « renforceur de la SEI » : les dicyanokétènes	123
A. Synthèse et caractérisation des additifs	123
1. Protocole de synthèse	123
2. Caractérisation.....	124
B. Compréhension du mode d'action des dicyanokétènes en tant qu'additif	125
1. Profils galvanostatiques	125
2. Mécanisme de réduction du DCKPA et DCKEA.....	126
C. Performances électrochimiques.....	131
1. Cyclage à 20 et 45°C	131
2. Propriété de passivation	133
D. Influence sur le comportement thermique.....	134
II. LiFSI comme substituant à LiPF₆ pour les batteries NMC/graphite	135
A. Étude préliminaire sur la corrosion du collecteur d'aluminium	136
1. La voltammétrie cyclique.....	136
2. La chronoampérométrie	137
B. Influence sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte	140
III. Conclusion	143
IV. Bibliographie.....	145

Les réactions acido-basiques entre les composants de la SEI et PF_5 sont à l'origine des premiers phénomènes exothermiques ayant lieu à l'interface graphite lithié/électrolyte. Deux possibilités sont envisageables afin de modifier cette réactivité. La première est de jouer sur la composition de la SEI par l'utilisation d'additif « renforceur de la SEI », comme il a été démontré dans le chapitre précédent. La seconde est d'agir sur la formation du PF_5 issu de la dégradation du sel LiPF_6 par l'utilisation d'un autre sel.

Les carbonates et les alkyles carbonates de lithium, issus de la réduction d'additifs ou de solvants, étant les composés les plus basiques de la SEI, nous avons tenté d'inhiber leur formation ou de les remplacer par l'utilisation d'une nouvelle famille d'additif. Celle-ci regroupe des composés analogues aux carbonates de l'électrolyte pour lesquels le groupement carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) a été substitué par un groupement $\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$. Ce dernier étant plus électronégatif, une réduction à plus hauts potentiels que les carbonates est attendue. Grâce à une caractérisation analytique, le mécanisme de réduction de deux composés de cette famille a pu être identifié. Les effets sur les performances électrochimiques ainsi que sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte ont aussi été étudiés.

D'autre part, nous avons tenté le remplacement complet et partiel du sel LiPF_6 dans l'électrolyte des batteries NMC/graphite. Parmi les différents sels étudiés dans la littérature (chapitre 1), LiFSI s'est révélé être le sel le plus prometteur pouvant rivaliser avec LiPF_6 . Notre choix s'est donc naturellement porté sur celui-ci. Une étude préliminaire sur la corrosion de l'aluminium par voltamétrie cyclique et chronoampérométrie, nous a permis, tout d'abord, d'optimiser la composition des sels de l'électrolyte, notamment la proportion de LiFSI par rapport à LiPF_6 . L'influence de cette nouvelle composition d'électrolyte sur le comportement thermique de l'électrode négative a ensuite été étudiée.

I. Etude d'une nouvelle famille d'additif « renforceur de la SEI » : les dicyanokétènes

Parmi cette famille d'additif, nous avons choisi d'étudier les analogues du carbonate d'éthylène et de propylène, à savoir le 2-(1,3-dioxolan-2-ylidene)malononitrile (ou dicyanokétène éthylène acétal) et le 2-(4-méthyl-1,3-dioxolan-2-ylidene)malononitrile (ou dicyanokétène propylène acétal), appelés par la suite DCKEA et DCKPA respectivement.¹



A. Synthèse et caractérisation des additifs

1. Protocole de synthèse

Les composés, DCKEA et DCKPA ont été synthétisés (schéma 1) suivant la procédure décrite par Middleton.² Tout d'abord, 32 mmol de propane-1,2-diol ($\geq 99,5\%$, Aldrich) ou d'éthane-1,2-diol ($\geq 99,8\%$, Aldrich) mélangés à 7,8 mmol de tétracyanoéthylène (TCNE, $\geq 98\%$, Aldrich) ont été chauffées à 100 °C pendant 1 heure en présence de 2,5 mmol d'urée (catalyseur, $\geq 95\%$, Aldrich). Après refroidissement, la solution a été versée dans de l'eau froide ; un précipité blanchâtre a été obtenu. Ce dernier a été récupéré après filtration sur Büchner et a été rincé trois fois à l'eau avant d'être séché sous vide pendant 12 heures. De manière intéressante, nous avons noté un rendement de réaction qui augmentait avec la quantité de produit de départ, atteignant 85% pour 4 g de TCNE.

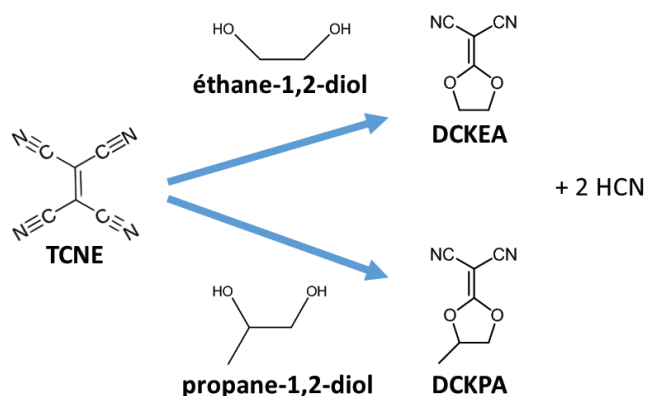


Schéma 1 : Synthèse du DCKEA et DCKPA

2. Caractérisation

Les composés obtenus, DCKEA et DCKPA, ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (fig. 1).

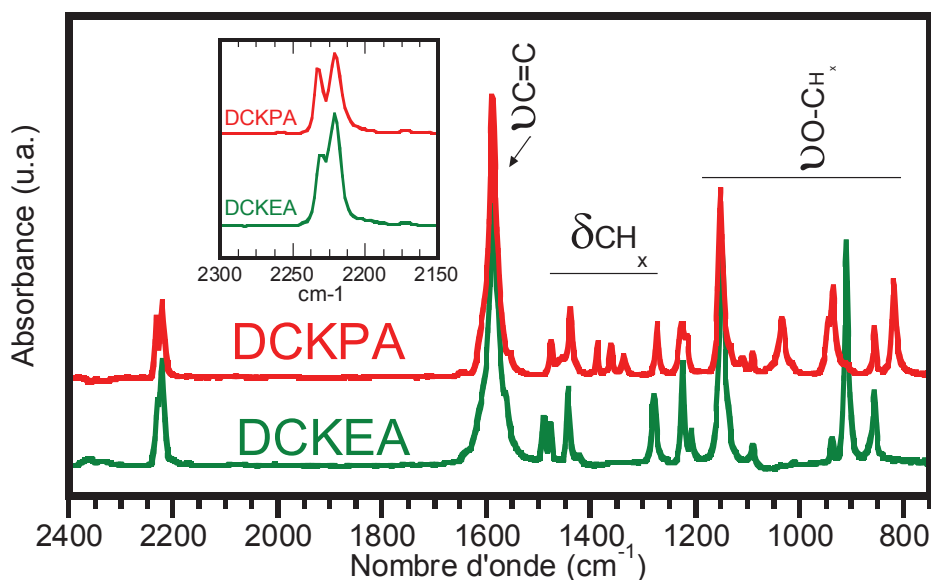


Figure 1 : Spectres IRTF du DCKEA et DCKPA et zoom sur la zone 2150-2300 cm^{-1} en encadré.

Les deux spectres infrarouges révèlent chacun deux bandes à 2220 et 2230 cm^{-1} , caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons nitriles ($\text{C}\equiv\text{N}$). Cette gamme de fréquences indique une conjugaison avec une double liaison oléfine. De plus, la séparation en un doublet (fig. 1 en encadré) est connue pour être due aux positions différentes des groupements nitriles par rapport à la liaison oléfine.³ Ceci est confirmé par les spectres infrarouges calculés par DFT (Annexe 1) indiquant un espacement entre ces deux bandes de 16 cm^{-1} et des fréquences de vibration pratiquement identiques pour les deux composés. En accord avec ces calculs DFT, les autres bandes sont assignées à la présence d'une double liaison oléfine ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), aux groupements CH_x (δ_{CH_x}) et aux liaisons O-CH_x ($\nu_{\text{O-CH}_x}$) (fig. 1).

Le comportement thermique de ces deux composés a ensuite été analysé par DSC (fig. 2). Les profils du DCKPA et DCKEA sont similaires, avec une température de fusion de 60 et 100 °C respectivement, suivi d'un pic exothermique débutant à 180 et 140 °C, correspondant à la dégradation des molécules.

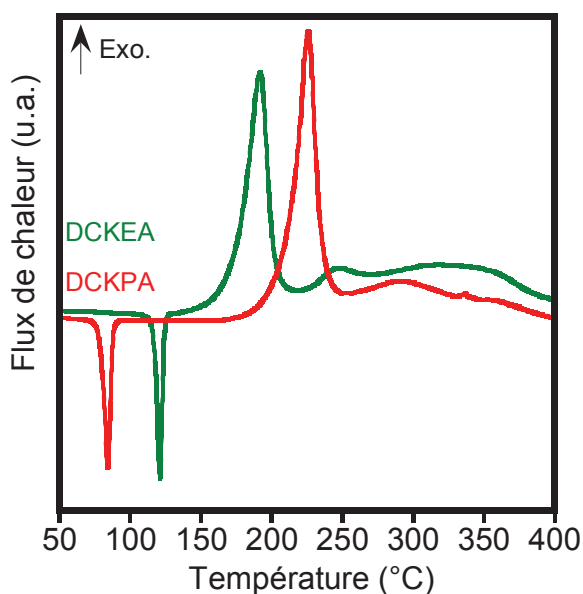


Figure 2 : Profils DSC du DCKPA et DCKEA.

B. Compréhension du mode d'action des dicyanokétènes en tant qu'additif

Afin d'étudier leur rôle sur la formation de la SEI, le DCKPA et le DCKEA ont tout d'abord été ajoutés à un taux de 5 %m dans un électrolyte contenant 1 M LiPF₆ dans EC : DMC (1/1 m/m) ; électrolyte de référence au laboratoire, nommé LP30. Ce pourcentage a été choisi afin de faciliter la caractérisation des produits de réduction de ces nouveaux additifs. Le graphite utilisé dans cette étude est artificiel, il présente une surface BET de 6,5 m²/g et une taille de particules de 26 µm (d90).

1. Profils galvanostatiques

Les profils galvanostatiques de la première lithiation de la poudre de graphite en demi-cellule Swagelok[®] avec 160 µL d'électrolyte LP30 sans et avec 5 %m de DCKPA ou DCKEA sont représentés sur la figure 3a.

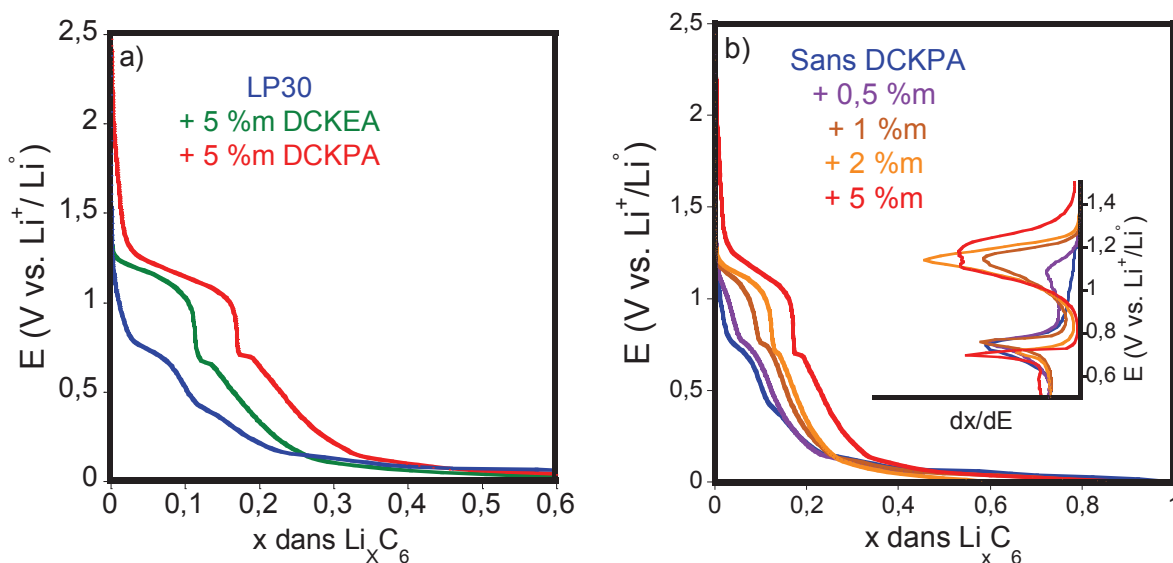


Figure 3 : Profils galvanostatiques de la première lithiation/délithiation de la poudre de graphite dans l'électrolyte LP30 et a) avec 5 %m de DCKPA ou DCKEA et b) avec 0,5, 1, 2 ou 5 %m de DCKPA.

En présence d'additif, un large plateau est observé à 1,2 V suivi d'un plus petit à 0,7 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. Ces résultats indiquent que les additifs participent majoritairement à la formation de la SEI (réduction à 1,2 V) et qu'une contribution mineure provient de la réduction des solvants, comme observée à 0,8 V dans le cas de l'électrolyte sans additif.

L'abaissement du pourcentage (passage de 5 %m à 0,5 %m) de DCKPA dans l'électrolyte (fig. 3b) entraîne une diminution proportionnelle du plateau observé à 1,2 V, tout en maintenant constant le plateau à 0,7 V, associé à la réduction des solvants. Passer de 5 %m de DCKPA à un faible taux de 0,5 %m permet donc de réduire la capacité irréversible associée à la réduction de l'additif sans pour autant favoriser la réduction des solvants. Ce faible pourcentage a été choisi par la suite pour les tests électrochimiques en configuration complète (Partie C).

2. Mécanisme de réduction du DCKPA et DCKEA

Afin d'identifier le mécanisme de réduction de ces additifs, la surface du graphite délithié sans et avec 5 %m d'additif a été analysée par spectroscopie infrarouge (fig. 4).

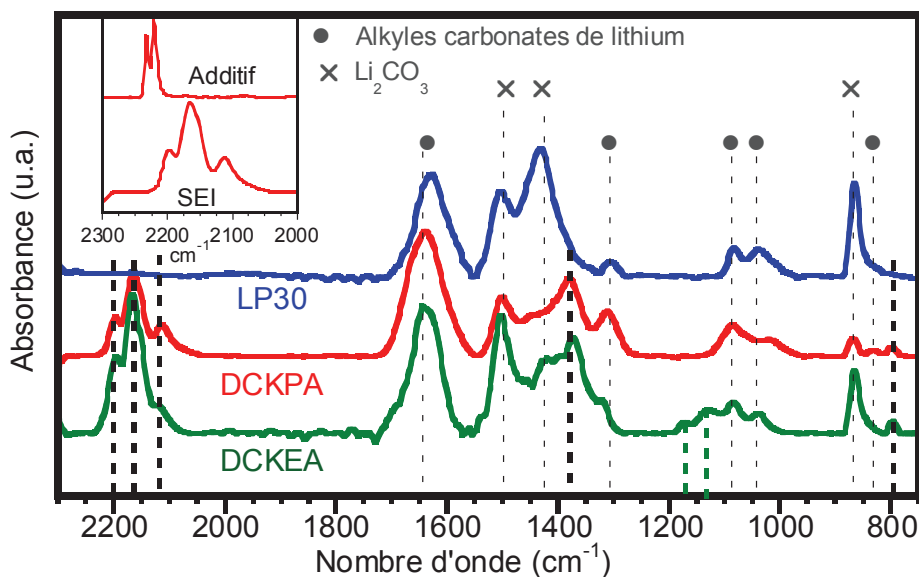


Figure 4 : Spectres IRTF de la poudre de graphite après la première lithiation/délithiation dans l'électrolyte LP30 sans et avec 5 %m de DCKEA ou DCKPA.

Les différences observées par rapport au spectre de référence confirment la participation des additifs dans la formation de la SEI. En effet, en présence de DCKPA et DCKEA, aux bandes caractéristiques des produits de réduction de EC (Li_2CO_3 et $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2^{4-7}$), s'ajoutent des bandes spécifiques à la réduction de ces additifs à 2200, 2160, 2110, 1379 et 796 cm^{-1} . Dans le cas du DCKEA, deux bandes supplémentaires sont observées à 1169 et 1133 cm^{-1} .

Les vibrations des bandes $\text{C}\equiv\text{N}$ visibles à 2220 et 2230 cm^{-1} dans le cas de l'additif, sont observées, dans le cas de la SEI formée en sa présence, à travers trois bandes légèrement décalées vers les plus basses fréquences (fig. 4 en encadré dans le cas du DCKPA). Ceci indique que le groupement $\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ est toujours présent dans la structure du composé réduit.

Pour la suite des analyses, nous nous sommes concentrés uniquement sur le DCKPA. Des cellules de type EL-CELL[®] ont été assemblées afin d'analyser les gaz émis lors de la première lithiation. Elles se composent d'une électrode composite de graphite (Graphite/Carbone SP/CMC/SBR 94/2/2/2 %m) et d'une électrode à base de NMC

(NMC/Carbone SP/PVDF 94/3/3 %m), séparées l'une de l'autre par un séparateur en fibre de verre imprégné de 150 μ L d'électrolyte. Après le processus de formation de la SEI, 0,7 mL de gaz ont été prélevés à l'aide d'une seringue comportant une vanne afin d'être analysés par GC/FTIR/MS.⁸

Les chromatogrammes GC/MS et Gram-Schmidt des gaz prélevés après les principaux processus de réduction de l'électrolyte en présence ou non de 5 %m de DCKPA sont représentés sur les figures 5a et b, respectivement.

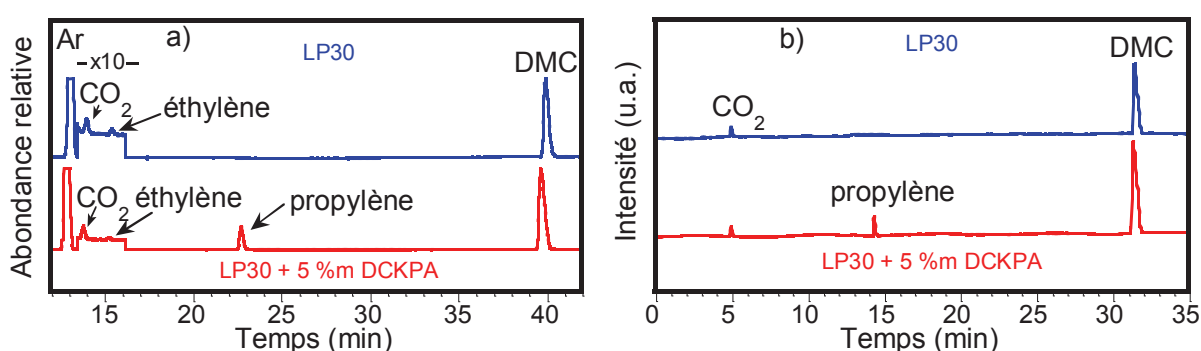


Figure 5 : a) Chromatogramme GC/MS et b) Gram-Schmidt (IRTF) des gaz prélevés après les principaux processus de réduction de l'électrolyte LP30 en présence ou non de 5 %m de DCKPA.

En présence de 5 %m de DCKPA, un pic d'éthylène de très faible intensité, provenant de la réduction de EC, est observé à 15,25 min sur le chromatogramme de masse, suivi d'un pic relativement intense à 22,74 min correspondant au propylène. Celui-ci apparait sur le Gram-Schmidt à 14,6 min.

D'après les analyses infrarouges et la détection de gaz lors de la réduction de l'électrolyte contenant l'additif, deux mécanismes peuvent être proposés (schéma 2). Le premier, par apport de deux électrons, mène à la formation du sel de lithium dianionique $(CN)_2C=CO_2Li_2$. Le second correspond à une réduction à un électron suivie d'une recombinaison radicalaire pour former $RCHCH_2(CO_2C(CN)_2Li)_2$ (avec $R=H$ ou CH_3). Tous deux sont accompagnés d'un dégagement de gaz ; propylène ou éthylène suivant l'additif.

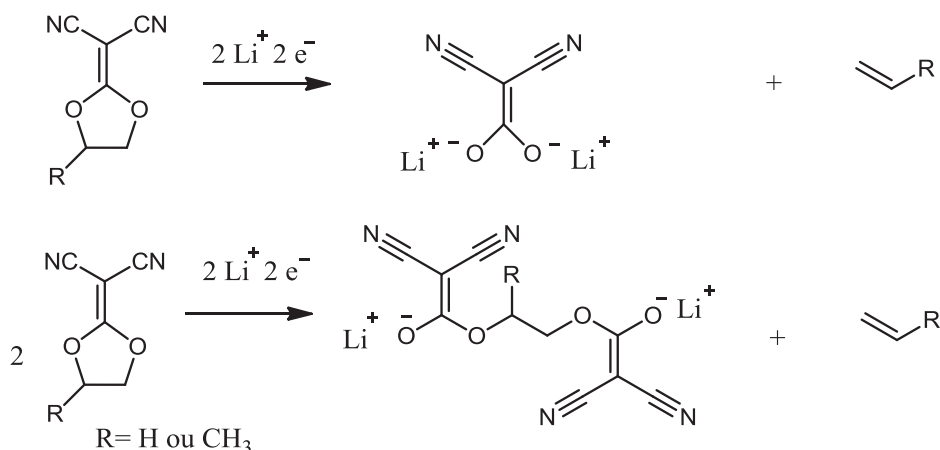


Schéma 2 : Proposition de mécanisme de réduction du DCKPA et DCKEA.

Afin d'identifier le chemin de réduction privilégié, le sel de lithium dianionique $(\text{CN})_2\text{C}=\text{CO}_2\text{Li}_2$ a été synthétisé (schéma 3). Pour cela, deux équivalents de LiH ont été ajoutés à deux équivalents de malononitrile dissous dans l'acétonitrile. Puis, une fois le sel malononitrile $(\text{CN})_2\text{CHLi}$ formé, un équivalent de malononitrile a été ajouté à nouveau et la solution a été placée 10 min sous barbotage de CO_2 . Après l'obtention d'un aspect blanc laiteux, la suspension a été centrifugée en boîte à gants, et la poudre obtenue a été lavée trois fois à l'acétonitrile avant d'être séchée sous vide pendant 12 heures.

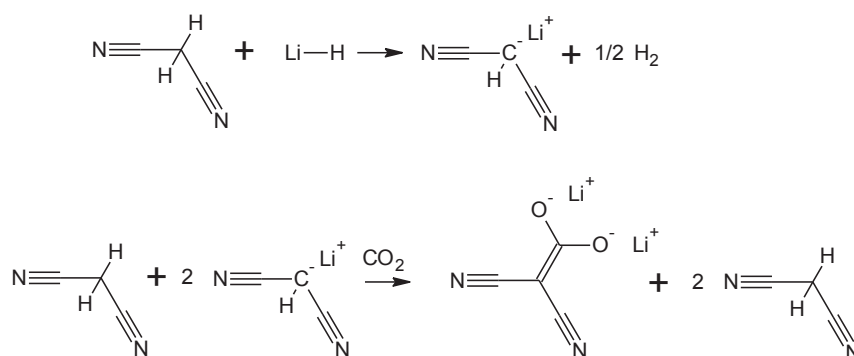


Schéma 3 : Synthèse du sel de lithium dianionique $(\text{CN})_2\text{C}=\text{CO}_2\text{Li}_2$

L'analyse infrarouge de ce composé (fig. 6) révèle des bandes intenses à 2210, 2170, 1512, 1385, 1182, 879 et 793 cm^{-1} caractéristiques du sel de lithium dianionique $(\text{CN})_2\text{C}=\text{CO}_2\text{Li}_2$ selon les calculs DFT (annexe 2).

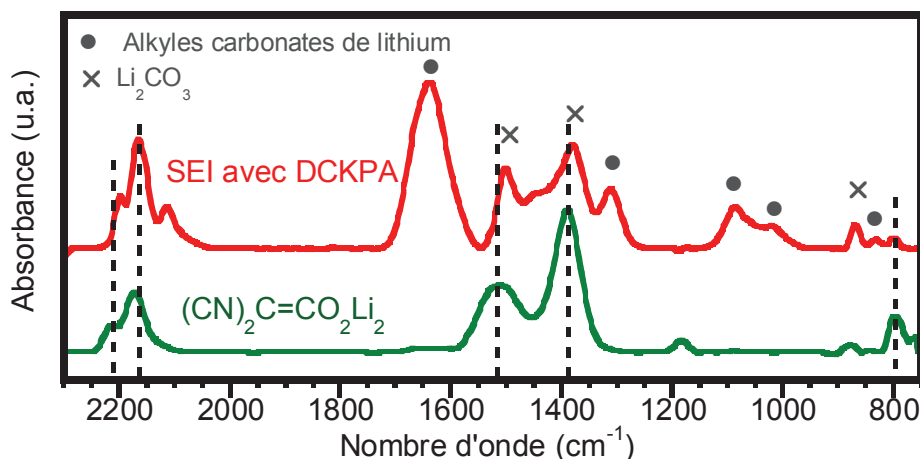


Figure 6 : Spectres IRTF du sel de lithium dianionique $(\text{CN})_2\text{C}=\text{CO}_2\text{Li}_2$ synthétisé et de la poudre de graphite après la première lithiation/délithiation dans l'électrolyte LP30 avec 5 %m de DCKPA.

La formation du sel $(\text{CN})_2\text{C}=\text{CO}_2\text{Li}_2$ lors de la réduction du DCKPA permet d'expliquer quasiment la totalité des bandes supplémentaires observées lors de l'analyse de la SEI en présence d'additif par rapport à l'électrolyte de référence. Cependant, certaines bandes restent non assignées notamment la bande dans la zone de fréquences des vibrations $\text{C}\equiv\text{N}$ à 2110 cm^{-1} . Cette dernière provient donc d'un autre composé formé lors de la réduction des additifs, très certainement, celui issu de la réduction à un électron, $\text{CH}_3\text{CHCH}_2(\text{CO}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{Li})_2$.

D'autre part, la SEI en présence de 0,5 %m de DCKPA, pourcentage utilisé par la suite pour les performances électrochimiques, a été observée par TEM (fig. 7). Une SEI d'une épaisseur moyenne de 10 nm recouvre la surface du graphite. L'inhomogénéité de cette couche conforte les résultats d'analyse infrarouge, à savoir la formation de deux phases lors de la réduction du DCKPA.

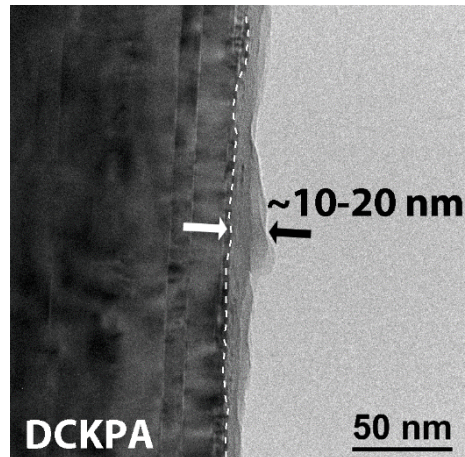


Figure 7 : Images de MET du film d'électrode de graphite après une lithiation/délithiation dans l'électrolyte LP30 (1 M LiPF_6 EC : DMC (1 : 1 m/m)) avec 5 %m de DCKPA.

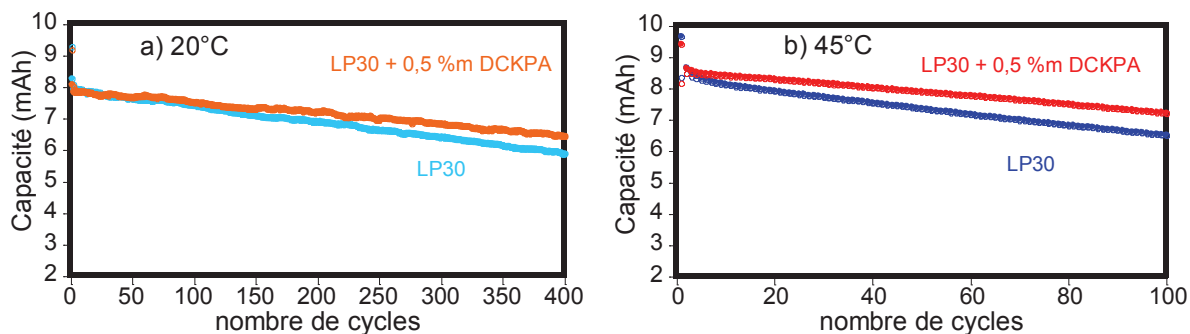
Le DCKPA et le DCKEA sont donc réduits suivant les deux mécanismes de réduction, à un et deux électrons, proposés précédemment (schéma 2), c'est-à-dire de manière similaire à leurs analogues carbonates (PC et EC).

C. Performances électrochimiques

L'influence sur les performances électrochimiques de l'ajout de 0,5 %m de DCKPA dans l'électrolyte LP30 a été étudiée lors du cyclage à 20 et 45 °C de cellules à enveloppe souple (chapitre 2 III.B.).

1. Cyclage à 20 et 45°C

Sur les figures 8a et b sont représentées les rétentions de capacité des cellules avec et sans 0,5 %m de DCKPA lors de cyclage à 20 et 45°C, respectivement.



Figures 8 : Performances électrochimiques à a) 20 °C et b) 45 °C de cellules à enveloppes souples contenant l'électrolyte LP30 (1 M LiPF₆ EC : DMC (1 : 1 m/m)) avec et sans 0,5 %m de DCKPA.

Une meilleure rétention de capacité est obtenue en présence de DCKPA, quelle que soit la température de cyclage. En effet, à 20 °C, la perte de capacité (calculée entre la 2^{ème} et la 400^{ème} décharge) est d'environ 18 et 26% avec et sans additif, respectivement. A 45°C, la chute de capacité est évidemment plus prononcée, elle atteint 23% après 100 cycles sans additif mais est réduite à 15% en présence de DCKPA.

Les rétentions de capacité au cours des 60 premiers cycles sont comparées sur la figure 9 à celles obtenues précédemment avec l'électrolyte 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) avec et sans 2 %m de VC.

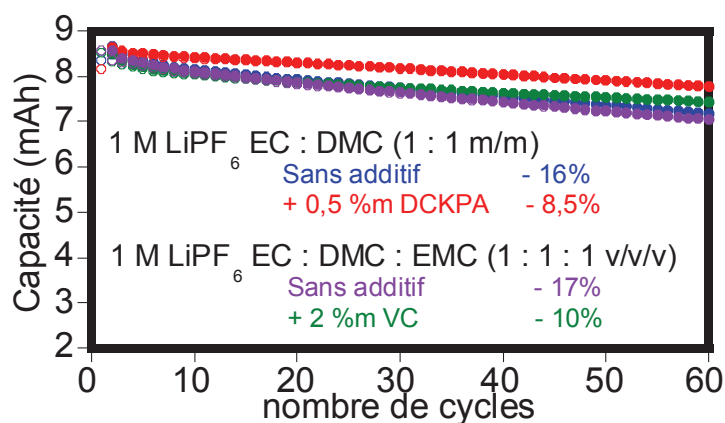


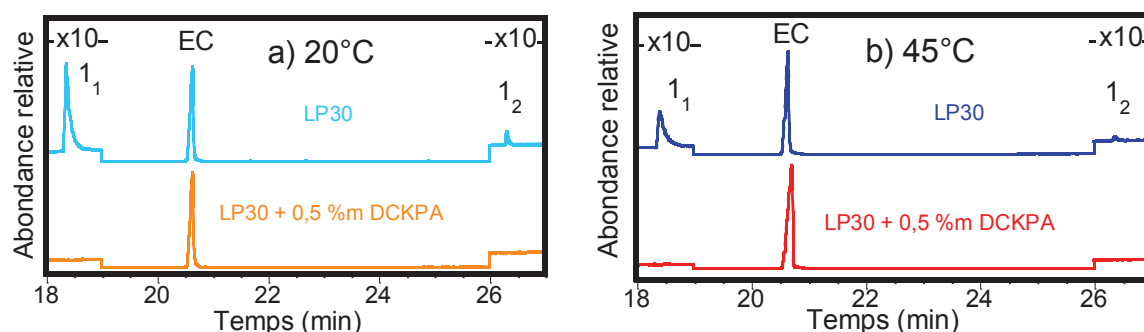
Figure 9 : Performances électrochimiques à 45 °C de cellules à enveloppes souples contenant l'électrolyte 1 M LiPF₆ EC : DMC (1 : 1 m/m) avec et sans 0,5 %m de DCKPA et 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) avec et sans 2 %m de VC.

Dans le cas de l'électrolyte 1 M LiPF₆ EC : DMC (1 : 1 m/m) sans additif, la perte de capacité (16%) observée après 60 cycles à 45 °C est proche de celle obtenue pour l'électrolyte 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) (17%). Nous pouvons donc comparer les effets des additifs sur les rétentions de capacité malgré les différents mélanges de carbonates de l'électrolyte. En présence de 0,5 %m de DCKPA, la chute de capacité (8,5%) est légèrement inférieure à celle observée en présence de VC (10%). Cependant, la pente de la rétention de capacité en présence de DCKPA est plus prononcée, laissant présager de meilleures performances à long terme dans le cas du VC.

Afin de savoir si cette amélioration est liée à de meilleures propriétés de passivation de la SEI formée en présence de DCKPA, comme démontré dans le cas du VC, l'électrolyte après cyclage a été analysé par GC/MS liquide.

2. Propriété de passivation

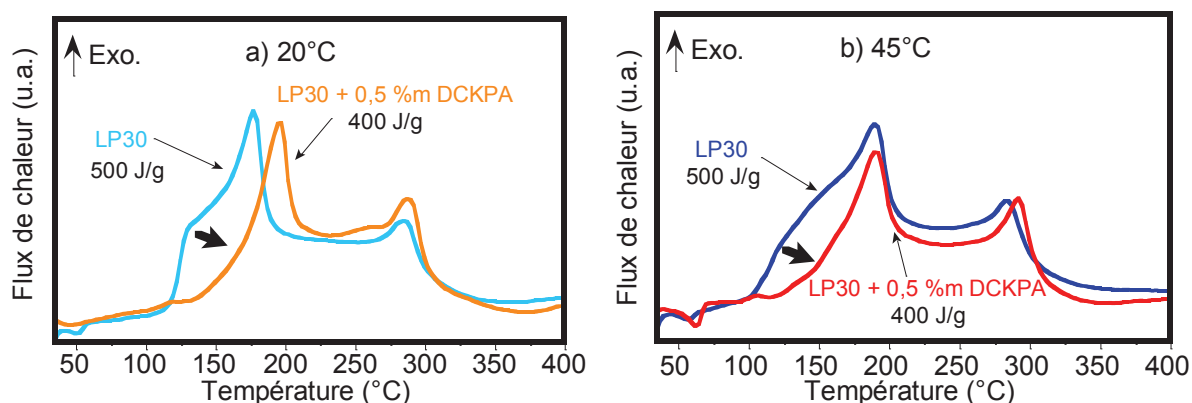
Les chromatogrammes de l'électrolyte LP30 (1 M LiPF₆ EC : DMC (1 : 1 m/m)) sans additif après cyclage à 20 °C (fig. 10a) et 45 °C (fig. 10b) révèlent la présence des composés 1₁ (une double terminaison -CH₃ étant l'unique possibilité en présence du mélange de carbonates EC/DMC) à 18,4 min et 1₂ à 26,3 min.⁹⁻¹¹ Ces pics sont totalement absents sur les deux chromatogrammes de l'électrolyte contenant 0,5 %m de DCKPA. L'absence de ces produits de dégradation démontre de bonnes propriétés de passivation¹² de la SEI formée en présence de DCKPA et permet d'expliquer la meilleure rétention de capacité par rapport à la référence (fig. 8).



Figures 10 : Chromatogrammes GC/MS liquide de l'électrolyte après a) 400 cycles à 20 °C et b) 100 cycles à 45 °C dans l'électrolyte LP30 (1 M LiPF₆ EC : DMC (1 : 1 m/m)) avec et sans 0,5 %m de DCKPA.

D. Influence sur le comportement thermique

L'impact du DCKPA sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte a été analysé après 400 cycles à 20 °C et 100 cycles à 45 °C (fig. 11) ; ce nombre de cycles limité à 45 °C étant choisi pour permettre de comparer les tests à capacités égales.



Figures 11 : Profils DSC du graphite lithié/électrolyte cyclé dans l'électrolyte LP30 (1 M LiPF₆ EC : DMC (1 : 1 m/m)) avec et sans 0,5 %m de DCKPA à a) 20 °C et b) à 45 °C.

Après cyclage à 45 °C (fig. 11b), un profil similaire à celui obtenu à 20 °C est retrouvé, à l'exception d'une légère modification de l'allure du premier pic induite par des modifications de la SEI au cours du cyclage à plus haute température.^{13,14} En présence de DCKPA, la température de départ des phénomènes exothermiques (T_{SEI}) est déplacée de +20 °C quelle que soit la température de cyclage. Cette plus faible réactivité des composants de la SEI laisse supposer une basicité moins forte de ces sels par rapport aux analogues carbonates. De plus,

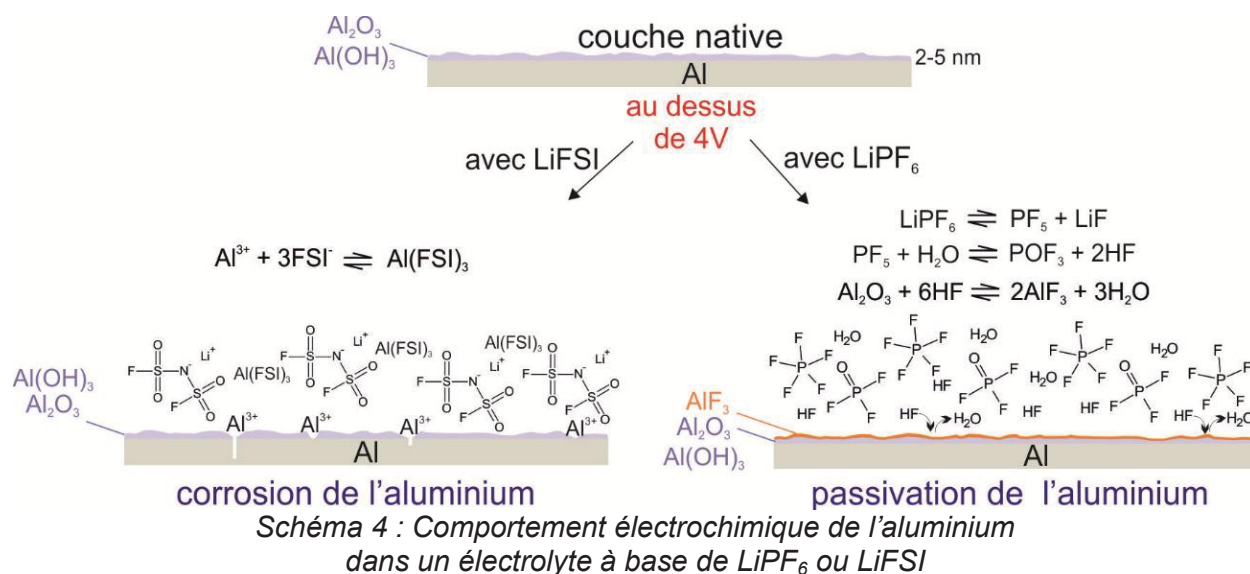
l'énergie totale dégagée diminue d'une valeur de 500 J/g dans le cas de l'électrolyte sans additif à 400 J/g en présence de DCKPA.

Le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte étant influencé par les solvants de l'électrolyte, il est difficile à ce stade de comparer l'effet bénéfique du DCKPA observé dans le LP30 (1 M LiPF₆ EC : DMC (1 : 1 m/m)) aux autres additifs testés dans l'électrotype 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v). Cependant, cette comparaison sera faite dans le chapitre suivant lors de tests de stabilité thermique sur prototypes en configuration complète avec l'électrolyte 1 M LiPF₆ EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v).

II. LiFSI comme substituant à LiPF₆ pour les batteries NMC/graphite

Han et al.^{15,16} ont montré que LiFSI avait une meilleure stabilité chimique que LiPF₆, et présentait de meilleures conductivités dans le domaine -50 - +50 °C avec des solvants de type carbonate. Ils ont aussi trouvé que son utilisation dans une configuration LiFePO₄/graphite conduisait à un accroissement des performances et de la sécurité, et pouvait être considéré comme un candidat sérieux pour le remplacement de LiPF₆, bien qu'il ne protège pas le collecteur de la corrosion au-delà de 4 V.

A bas potentiel (< 4 V) la présence à la surface de l'aluminium d'une couche d'oxyde native (Al₂O₃, Al(OH)₃), dont l'épaisseur est de 2-5 nm, le protège de la corrosion. Au-delà de cette valeur, dans un électrolyte à base de LiPF₆, la passivation est assurée par la couche de AlF₃ formée à la surface de l'oxyde par réaction avec HF.¹⁷ En présence de LiFSI, le film formé à la surface de l'aluminium n'est quant à lui pas passivant et la corrosion de l'aluminium a lieu, probablement à cause de la solubilité élevée du sel Al(FSO₂)₂N₃ formé (Schéma 4).¹⁶



Une des possibilités actuellement étudiées pour pallier ce problème est l'utilisation de mélanges de sels.¹⁸⁻²⁰ Nous avons donc choisi de substituer partiellement LiPF₆ par LiFSI en déterminant, au préalable, le plus fort taux de substitution possible par voltammétrie cyclique.²¹

A. Étude préliminaire sur la corrosion du collecteur d'aluminium

1. La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique permet de déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes, mais également le potentiel de corrosion du collecteur de l'électrode de travail, par le suivi du courant lors d'un balayage en potentiel. Pour cela, une cellule à trois électrodes a été utilisée avec une électrode de travail d'aluminium, du lithium comme électrode de référence et un fil de platine en tant que contre-électrode. Les mesures de CV ont été effectuées sous argon à une vitesse de balayage de 30 mV/s dans le domaine 1,5-6 V vs. Li⁺/Li⁰ en débutant à partir de l'OCV vers les plus hauts potentiels. Quatre électrolytes à base de EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v, Solvionic) avec 1 M LiFSI (Suzhou Fluolyte Co, >99,9%) et différentes concentrations molaires de LiPF₆+LiFSI (0,5+0,5 ; 0,6+0,4 et 0,66+0,33) ont été testés (fig. 12).

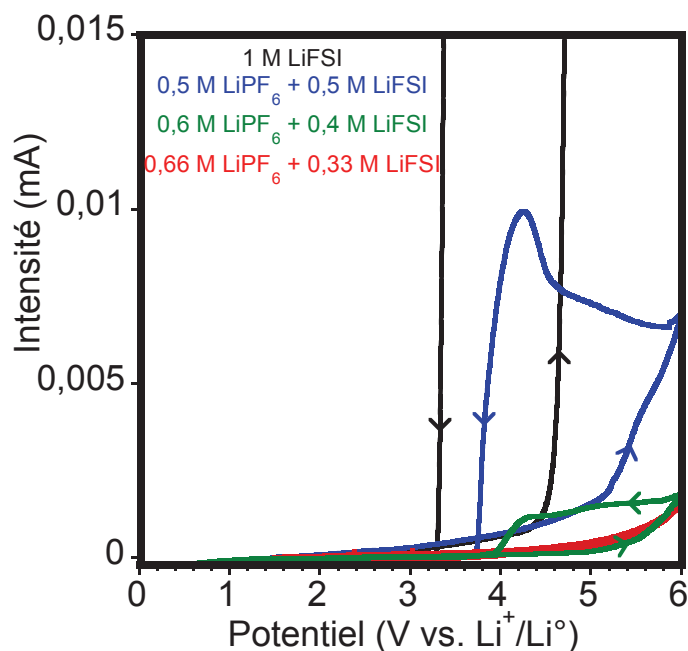


Figure 12 : Voltammogrammes cycliques (30 mV/s) d'électrolytes contenant 1 M LiFSI, 0,5 M LiPF₆ + 0,5 M LiFSI, 0,6 M LiPF₆ + 0,4 M LiFSI et 0,66 M LiPF₆ + 0,33 M LiFSI..

Les voltammogrammes révèlent une corrosion de l'aluminium à 3,3, 3,8 et 4 V vs. Li⁺/Li⁰ en présence de 1 M LiFSI et des concentrations molaires de LiPF₆+LiFSI de 0,5+0,5 et 0,6+0,4 respectivement. Au contraire, aucun courant anodique caractéristique n'est observé dans le cas de l'électrolyte 0,66 M LiPF₆ + 0,33 M LiFSI, traduisant l'absence de corrosion dans ces conditions.

Afin de confirmer ce résultat, des analyses plus approfondies ont été réalisées par chronoampérométrie sur l'électrolyte 0,66 M LiPF₆ + 0,33 M LiFSI.

2. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant lors d'une polarisation à un potentiel donné. Pour cela, une configuration Swagelok[®] (Schéma 5) a été utilisée avec une feuille d'aluminium (1,27 cm²) séparée de l'électrode de référence de lithium par un séparateur en fibre de verre imprégné de 100 µL d'électrolyte. La feuille d'aluminium est déposée sur un collecteur de courant d'aluminium afin d'éviter une éventuelle corrosion de l'inox, comme il a pu être observé durant les tests préliminaires.

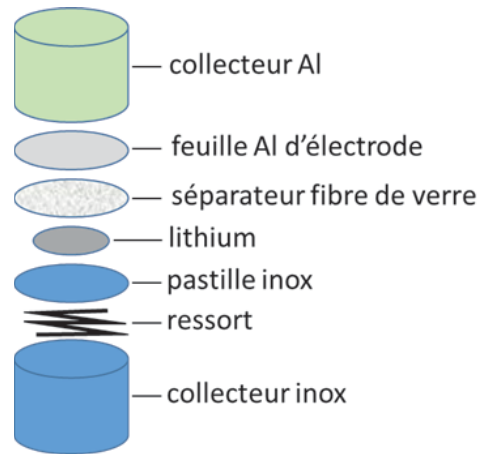


Schéma 5 : Configuration Swagelok® utilisée pour les tests de chronoampérométrie.

Après une polarisation à 4,15 et 4,2 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ (fig. 13), le courant chute en dessous de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ après $\sim 1\text{h}$ puis continue à diminuer jusqu'à la fin du test, démontrant l'absence de processus d'oxydation de l'aluminium comme il a été confirmé par microscopie (fig. 14a). Par contre, lors de la polarisation à 4,3 V le courant reste supérieur à $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant toute l'expérience, résultant de l'oxydation de l'aluminium, comme observé sur l'image MEB (fig. 14b). La corrosion se produit suivant un processus de piquuration.

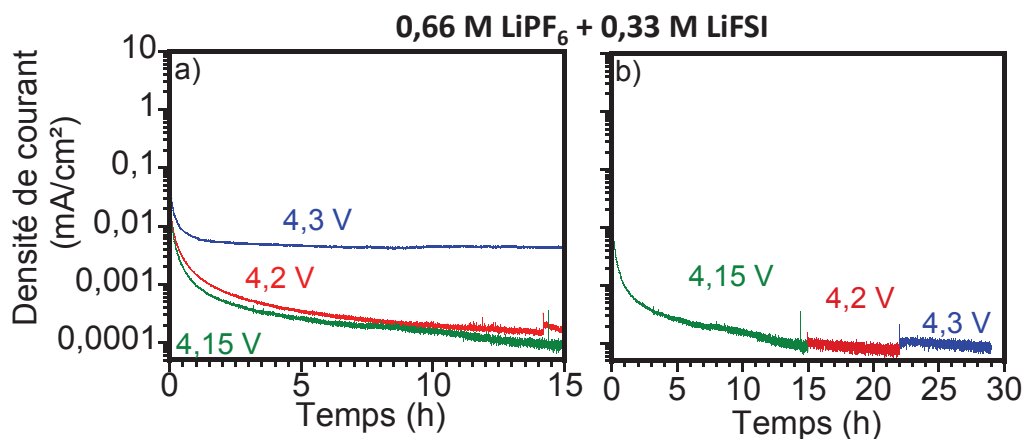


Figure 13 : Chronoampérogrammes d'un film d'aluminium ($1,27 \text{ cm}^2$) polarisé à a) 4,15, 4,2 et 4,3 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ pendant 15 h et b) à 4,15, 4,2 puis 4,3 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ pendant 15, 7 et 7 h respectivement, dans EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) avec 0,66 M LiPF_6 + 0,33 M LiFSI .

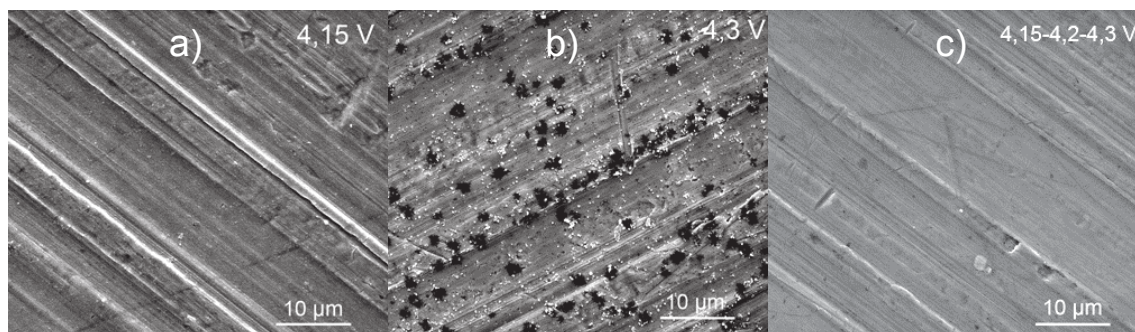


Figure 14 : Images de MEB du collecteur d'aluminium après polarisation à a) 4,15 V, b) 4,3 V et c) polarisation successive 4,15-4,2-4,3 V.

La protection de l'aluminium jusqu'à 4,2 V, grâce à la couche de AlF_3 formée en présence de LiPF_6 , rend possible l'utilisation de cet électrolyte contenant 0,66 M de LiPF_6 + 0,33 M de LiFSI dans des batteries utilisant des électrodes positives à base de composés de structure lamellaire LCO ou NMC. De plus, l'application d'une étape préliminaire de chronoampérométrie multi-potentiel s'est révélée être efficace pour protéger le collecteur de courant au-delà de 4,2 V. En effet, comme le montre la figure 13b, après une première polarisation à 4,15 et 4,2 V pendant 15h et 7h respectivement, le courant reste très faible ($\sim 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) lorsque le potentiel appliqué est de 4,3 V. La formation d'une couche protectrice de AlF_3 semble être obtenue durant les premières étapes de polarisation et aucune corrosion de l'aluminium n'est observée par MEB à la surface du collecteur d'aluminium après la polarisation à 4,3 V (fig. 14c). Il semble donc également envisageable d'utiliser cet électrolyte (0,66 LiPF_6 + 0,33 M LiFSI) avec la cathode spinelle LiMn_2O_4 à condition d'appliquer une procédure de polarisation appropriée.

Cette étude préliminaire a permis de démontrer qu'il était possible de substituer LiPF_6 par LiFSI jusqu'à un taux maximum de 33% dans le cas d'un électrolyte EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) avec une concentration en sel de lithium totale de 1 M, pour l'utilisation de batterie NMC/graphite. Ce ratio a donc été choisi pour la suite de l'étude.

B. Influence sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte

Afin de comprendre les éventuelles modifications du profil thermique du graphite lithié/électrolyte lors de la substitution de 33% de LiPF_6 par LiFSI, l'électrolyte contenant 1 M LiFSI a tout d'abord été testé sur poudre et film.

Les profils DSC de la poudre et du film composite de graphite lithié en présence d'électrolyte contenant 1 M de LiFSI sont représentés sur la figure 15.

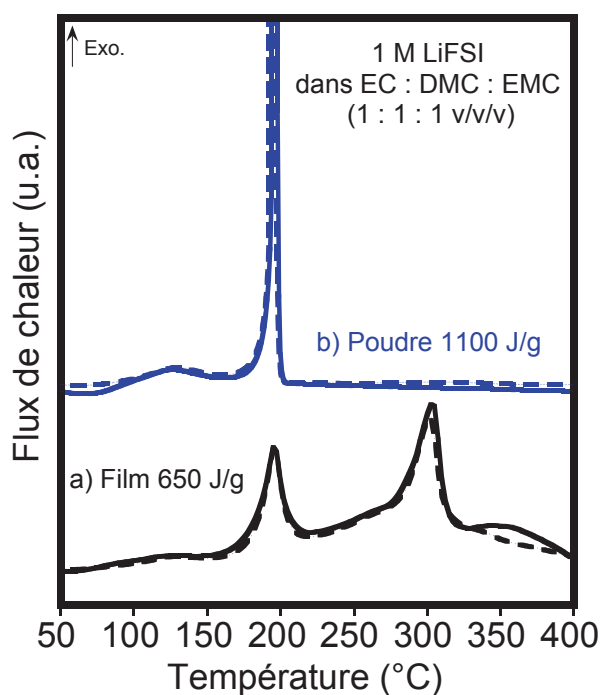
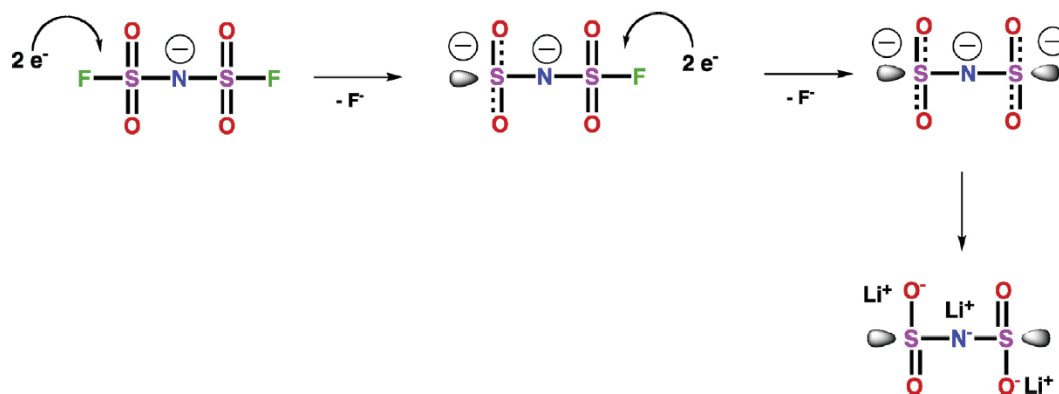


Figure 15 : Profils DSC a) du film d'électrode composite et b) de la poudre de graphite lithié/électrolyte après une lithiation dans 1 M LiFSI EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v), en creuset ouvert. (La reproductibilité est représentée en traits pointillés).

Dans le cas de la poudre, nous avons retrouvé un profil similaire à celui obtenu dans la thèse de G.Eshetu²², à savoir un large exotherme de faible intensité à partir de 70 °C suivi d'un intense pic exothermique à 200 °C. Ce dernier est attribué à la réduction à 4 électrons du FSI^- (Schéma 6).

Schéma 6 : Mécanisme de réduction à 4 électrons de FSI^{-22}

Comme attendu, l'intense pic exothermique observé dans le cas de la poudre est beaucoup moins prononcé en présence des liants CMC/SBR (fig. 15a), ce qui, une fois encore, souligne leur rôle dans la limitation du contact entre le graphite lithié et l'électrolyte. D'autre part, l'absence de PF_5 va avoir une double conséquence ; i) Tout d'abord, celle d'éviter la décomposition de la SEI dès $100\text{ }^\circ\text{C}$, celle-ci se produit à partir de $170\text{ }^\circ\text{C}$ au moment de la réduction de l'anion FSI^- . Il est à noter que de manière concomitante la réduction des solvants se fait aussi. ii) Ensuite, celle d'éviter la polymérisation de l'EC vers $270\text{ }^\circ\text{C}$. En effet, nous pouvons observer la présence d'un seul pic vers $300\text{ }^\circ\text{C}$ sur le profil DSC (fig. 15a) correspondant à la réaction mettant en jeu SBR et le lithium intercalé dans le graphite. Nous pouvons noter l'absence de pic exothermique lié à la décomposition du sel LiFSI , observée dans la littérature^{15,16} à $330\text{ }^\circ\text{C}$, indiquant sa réduction complète à plus basse température. L'énergie totale dégagée est identique à celle calculée dans le cas de l'électrolyte 1 M LiPF_6 (650 J/g).

Le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte a ensuite été testé lors de la substitution à hauteur de 33% de LiPF_6 par LiFSI en présence de 2 %m de VC (fig. 16c), ce dernier ayant été identifié comme le meilleur additif dans le chapitre précédent.

L'effet bénéfique du VC (fig. 16b), à savoir un déplacement de +50 °C de la température de départ (T_{SEI}) par rapport à la référence (fig. 16a), est conservé lorsque LiPF_6 est partiellement remplacé par LiFSI. De plus, cette substitution de 33% de LiPF_6 par LiFSI entraîne une diminution de l'intensité du pic exothermique démarrant à 150 °C, correspondant à une énergie de 25 J/g. Cette atténuation peut être expliquée par une modification de la SEI suite à la réduction de FSI^{23,24}, le sel formé $\text{Li}_3\text{N}(\text{SO}_2)_2$ serait très stable thermiquement et retarderait l'accès à la surface du graphite, et/ou par une plus faible quantité de PF_5 pour réagir avec les composants basiques contenus dans la SEI formé majoritairement du poly(carbonate de vinylène).

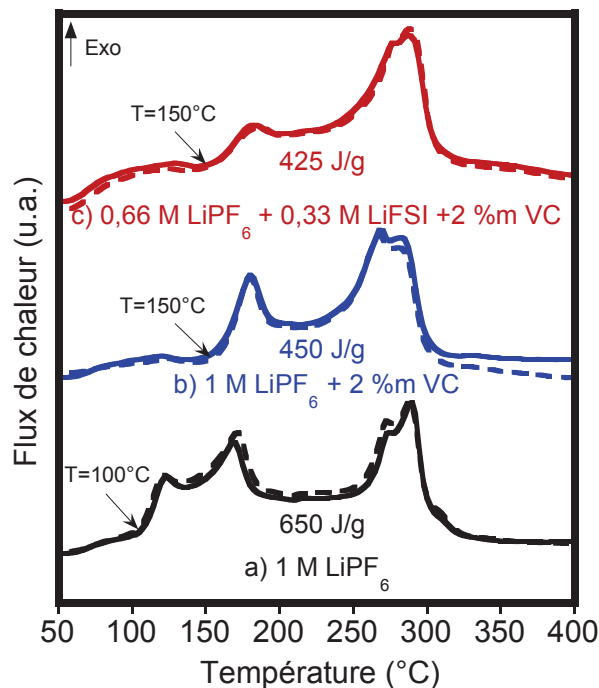


Figure 16 : Profils DSC de l'électrode composite de graphite lithié/électrolyte après une lithiation dans EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v) avec a) 1 M LiPF_6 , b) 1 M LiPF_6 + 2 %m de VC et c) 0,66 M LiPF_6 + 0,33 M LiFSI + 2 %m de VC, en creuset ouvert. (La reproductibilité est représentée en traits pointillés).

Le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte est donc amélioré par l'effet synergique de l'ajout de VC et de la substitution partielle de LiPF_6 par LiFSI.

Des tests sont en cours afin d'évaluer l'impact de cette substitution sur les performances électrochimiques de batteries NMC/graphite, toutefois le bénéfice en termes de sécurité reste indéniable à l'échelle de l'électrode négative.

III. Conclusion

Dans un premier temps, afin d'atténuer la réactivité des composants de la SEI vis-à-vis du PF_5 , la substitution du groupement carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) des carbonates de l'électrolyte par un groupement $\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ a été envisagée. Les composés dicyanoketene propylène/éthylène acétal, DCKPA et DCKEA, se réduisent à un potentiel de 1,2 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ suivant des mécanismes de réduction similaires à leurs analogues carbonates, EC et PC. En effet, l'apport d'un électron mène à la formation de $\text{RCHCH}_2(\text{CO}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{Li})_2$ (avec $\text{R}=\text{H}$ ou CH_3) tandis que $(\text{CN})_2\text{C}=\text{CO}_2\text{Li}_2$ est formé lors de la réduction à deux électrons.

L'ajout de 0,5 %m de DCKPA dans l'électrolyte améliore la rétention de capacité, de manière similaire au VC, grâce aux meilleures propriétés de passivation de la SEI formée en présence d'additif. De plus, celui-ci améliore également le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte par un déplacement de la température de départ des phénomènes exothermiques (T_{SEI}) de +20 °C et une diminution de l'énergie totale dégagée de 20%.

Dans un deuxième temps, le sel LiFSI a été testé en tant qu'alternative au LiPF_6 pour les batteries NMC/graphite. Une étude préliminaire sur la corrosion a montré qu'il était possible de substituer partiellement LiPF_6 par LiFSI à un taux maximum de 33% dans le cas d'une concentration totale en sel de 1 M. De plus, un effet synergique de cette substitution de 33% de LiPF_6 par LiFSI et de l'ajout de VC a été démontré sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte par DSC.

Dans le chapitre suivant, l'impact de l'ajout de 0,5 %m de DCKPA et de la substitution de 33% de LiPF_6 par LiFSI en présence de 2 %m de VC, sur la stabilité thermique de prototypes de faible capacité NMC/graphite sera étudié et comparé à celui du VC seul.

IV. Bibliographie

1. Forestier Coralie *et al.* Facile reduction of pseudo-carbonates: Promoting solid electrolyte interphases with dicyanoketene alkylene acetals in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **303**, 1–9 (2016).
2. Middleton, W. J. *et al.* Cyanocarbon Chemistry. IV. 1 Dicyanoketene Acetals. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2788–2795 (1958).
3. Kitson, R. E. *et al.* Infrared Absorption Band Due to Nitrile Stretching Vibration. *Anal. Chem.* **24**, 334–337 (1952).
4. Freunberger, S. A. *et al.* Reactions in the Rechargeable Lithium–O₂ Battery with Alkyl Carbonate Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8040–8047 (2011).
5. Gireaud, L. *et al.* Identification of Li Battery Electrolyte Degradation Products Through Direct Synthesis and Characterization of Alkyl Carbonate Salts. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A850 (2005).
6. Xu, K. *et al.* Syntheses and Characterization of Lithium Alkyl Mono- and Dicarbonates as Components of Surface Films in Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. B* **110**, 7708–7719 (2006).
7. Aurbach, D. *et al.* The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: the major factors that influence Li cycling efficiency. *J. Electroanal. Chem.* **339**, 451–471 (1992).
8. Gachot, G. *et al.* Gas chromatography/Fourier transform infrared/mass spectrometry coupling: a tool for Li-ion battery safety field investigation. *Anal. Methods* **6**, 6120 (2014).
9. H. Yoshida *et al.* Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging. *J. Power Sources* **68**, 311–315 (1997).
10. Gachot, G. *et al.* Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries. *J. Power Sources* **178**, 409–421 (2008).
11. Gachot, G. *et al.* Gas Chromatography/Mass Spectrometry As a Suitable Tool for the Li-Ion Battery Electrolyte Degradation Mechanisms Study. *Anal. Chem.* **83**, 478–485 (2011).
12. Kim, H. *et al.* Ethylene bis-carbonates as telltales of SEI and electrolyte health, role of carbonate type and new additives. *Electrochimica Acta* **136**, 157–165 (2014).
13. Andersson, A. M. *et al.* Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A1100 (2001).
14. Holzapfel, M. *et al.* Calorimetric investigation of the reactivity of the passivation film on lithiated graphite at elevated temperatures. *Electrochimica Acta* **49**, 581–589 (2004).
15. Han, H.-B. *et al.* Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties. *J. Power Sources* **196**, 3623–3632 (2011).

16. Li, L. *et al.* Transport and Electrochemical Properties and Spectral Features of Non-Aqueous Electrolytes Containing LiFSI in Linear Carbonate Solvents. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A74 (2011).
17. Braithwaite, J. *et al.* Corrosion of current-collector materials in Li-ion cells (1996).
18. Schmidt, G. Utilisation de melanges de sels de lithium comme electrolytes de batteries li-ion. (2013).
19. Wang, X. *et al.* Inhibition of anodic corrosion of aluminum cathode current collector on recharging in lithium imide electrolytes. *Electrochimica Acta* **45**, 2677–2684 (2000).
20. Park, K. *et al.* Comparative study on lithium borates as corrosion inhibitors of aluminum current collector in lithium bis(fluorosulfonyl)imide electrolytes. *J. Power Sources* **296**, 197–203 (2015).
21. Forestier, C. *et al.* Graphite electrode thermal behavior and solid electrolyte interphase investigations: Role of state-of-the-art binders, carbonate additives and lithium bis(fluorosulfonyl)imide salt. *J. Power Sources* **330**, 186–194 (2016).
22. Eshetu, G. G. In-depth safety-focused investigation of electrolytes used in lithium-ion batteries with a focus on the role of salts, LiPF₆ and LiFSI. (Université de Picardie Jules Verne, 2013).
23. Eshetu, G. G. *et al.* LiFSI vs. LiPF₆ electrolytes in contact with lithiated graphite: Comparing thermal stabilities and identification of specific SEI-reinforcing additives. *Electrochimica Acta* **102**, 133–141 (2013).
24. Philippe, B. *et al.* Improved Performances of Nanosilicon Electrodes Using the Salt LiFSI: A Photoelectron Spectroscopy Study. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9829–9842 (2013).

Chapitre 5 : De l'électrode négative aux prototypes de faible énergie

I. Appareillage et protocole	149
A. Description du dispositif.....	149
B. Influence du protocole de chauffe.....	153
1. Isotherme à 150 °C (norme UL 2054)	153
2. Rampe continue de 5 °C/min jusqu'à 300 °C	157
II. Influence de différents paramètres sur l'emballage thermique	160
A. Influence de l'état de charge.....	160
B. Influence de l'électrolyte	162
1. Les additifs	163
a) Le carbonate de vinyène	163
b) La combinaison du carbonate de vinyène (VC) et de l'anhydride succinique (SA).....	166
c) Le dicyanokétène propylène acétal (DCKPA).....	166
2. Le sel de lithium.....	168
a) La substitution partielle du sel LiPF ₆ par LiFSI	168
C. Influence du séparateur	172
1. La présence d'un revêtement céramique	172
2. Le séparateur en polyimide.....	173
D. Influence de la pression.....	174
1. Analyse de l'ampleur du phénomène	175
2. Sur le profil thermique.....	176
3. Sur les gaz.....	178
III. Conclusion	180
IV. Bibliographie	183

Ce dernier chapitre est consacré aux tests de stabilité thermique sur des prototypes NMC/graphite de faible capacité (~600 mAh). Pour cela, un nouveau dispositif, basé sur ceux utilisés lors de tests de certification, a été mis au point et un protocole d'essai a été défini afin d'étudier l'impact de différents paramètres sur le phénomène d'emballlement thermique.

Après avoir étudié l'influence de l'état de charge, nous nous sommes attachés à la qualification de différentes compositions d'électrolytes à base d'un mélange EC:DMC:EMC (1:1:1 v/v/v) et de LiPF_6 comprenant un seul additif (VC ou DCKPA), ou une combinaison d'additif (VC+SA) et aussi sur un électrolyte basé sur le mélange de solvants organiques précité comprenant le VC en tant qu'additif et le sel LiFSI en substitution partielle de LiPF_6 (VC + LiFSI). Toutes ces variantes d'électrolytes ont été sélectionnées à partir des analyses DSC commentées dans les chapitres précédents. L'objectif était de confirmer les résultats obtenus à l'échelle de l'électrode de graphite, dans une configuration complète de la batterie, en intégrant, en outre, la contribution de la positive mise en évidence dans le chapitre 2.

Différents types de séparateur ont également été testés car celui-ci joue un rôle important vis-à-vis de la sécurité de la batterie, en évitant un court-circuit entre les électrodes en fonctionnement normal ou en retardant cette échéance lors d'une utilisation en conditions abusives (par exemple température excessive...).

En complément aux tests, et afin d'appréhender l'effet du conditionnement des cellules au sein de modules dans le pack batterie des VE, l'effet de la pression sur celles-ci a également été étudié.

I. Appareillage et protocole

A. Description du dispositif

L'objectif étant d'appréhender le comportement thermique de cellules de configuration identique à celles communément utilisées dans les batteries de véhicules électriques, notre choix s'est porté sur des prototypes à enveloppe souple de type 53437 (5 par 34 par 37 mm) (fig. 1a).

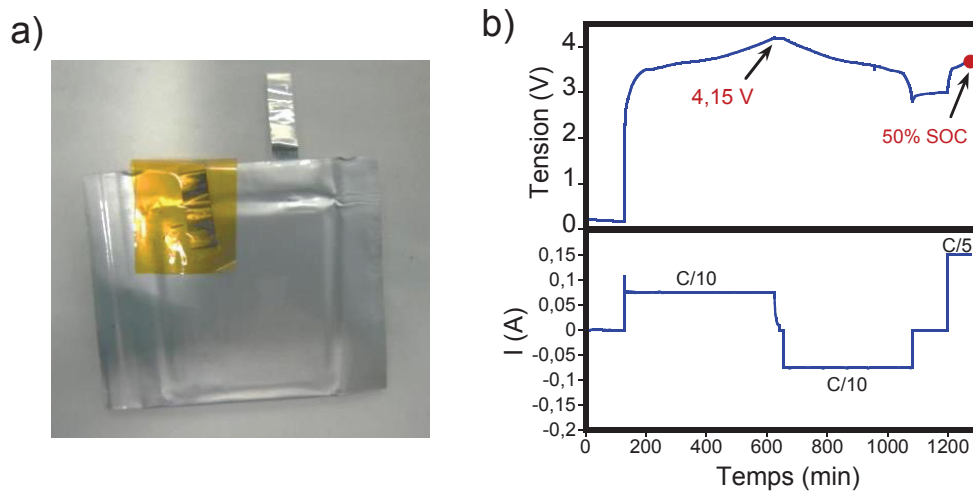


Figure 1 : a) Prototype 53437 et b) cycle de formation réalisé à 45°C.

Ces prototypes NMC/graphite d'une capacité d'environ 600 mAh ont été assemblés au CEA à partir d'électrodes double face de mêmes compositions que celles étudiées dans les chapitres précédents. Le séparateur de référence est de type tri-couche de polyoléfine (PP/PE/PP) de 25 μ m d'épaisseur. La répartition massique des différents constituants d'une cellule 53437 ($m=13,5 \pm 0,3$ g) est représentée sur la figure 2.

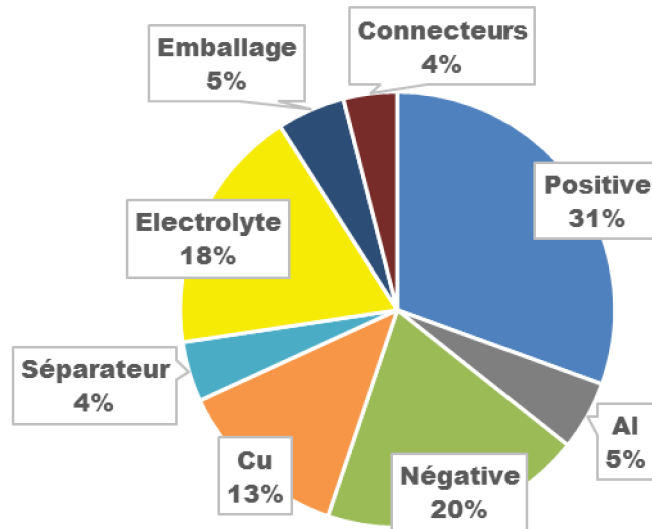


Figure 2 : Pourcentages massiques des différents constituants d'une cellule 53437.

Après formation à 45 °C (1 charge à C/10 jusqu'à 4,15 V suivie d'un maintien en potentiel jusqu'à I_{limite} de C/20 (fig. 1b)), les prototypes ont été mis à un niveau de charge (SOC) de 50% (à C/5) pour le transport, puis mis au SOC désiré à un régime de C/10, la veille de l'essai.

L'état de l'art sur la stabilité thermique des batteries complètes de faibles capacités repose principalement sur l'analyse du comportement de cellules 18650 soumises à une loi de chauffe dans un calorimètre pseudo-adiabatique de type ARC (chapitre 1). Cet appareil est adapté uniquement à ce type de cellule et ne peut donc être utilisé, dans le cadre de notre étude, sur des prototypes 53437. De plus, son principe de fonctionnement est différent de celui des systèmes non adiabatiques utilisés pour les cellules de grandes capacités.¹⁻³ Nous avons donc choisi de mettre au point un dispositif similaire à celui utilisé lors des tests d'homologation des batteries commerciales, mais adapté à la taille et à la faible capacité de nos prototypes.

Ce dispositif (fig. 3) se compose d'un cylindre transparent à l'intérieur duquel est placé le prototype dont le chauffage contrôlé s'effectue à l'aide d'un cordon chauffant relié à un régulateur (JUMO DICON). Lors de l'essai, il est possible de suivre la tension, la température de surface grâce aux thermocouples placés sur l'enveloppe du prototype et d'obtenir un

enregistrement vidéo permettant d'évaluer l'opacité des fumées. Les tests peuvent être effectués sous air ou sous atmosphère contrôlée grâce à une entrée de gaz située à l'extrémité inférieure du cylindre. À l'extrémité supérieure, sept sorties ont été prévues et permettent d'adapter différents systèmes métrologiques et de prélèvement pour mesurer la pression au sein du cylindre ou prélever les gaz de manière discontinue, en utilisant une ampoule chauffée, ou continue grâce à une ligne chauffée (180 °C) reliée à un spectromètre infrarouge (Thermo Scientific Nicolet Antaris IGS Analyzer avec une cellule gaz de 2 m).

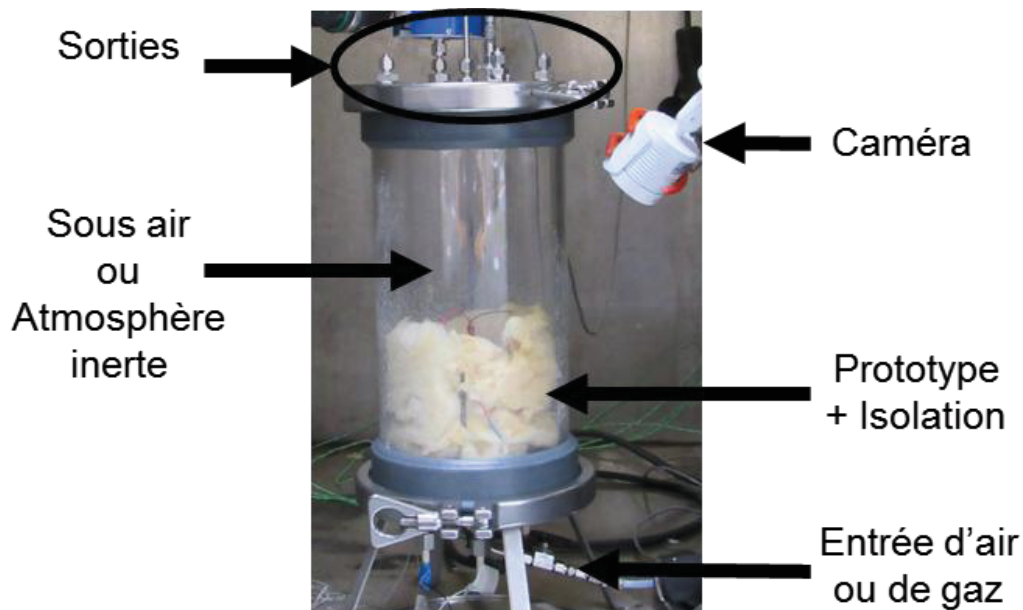


Figure 3 : Dispositif pour les tests de stabilité thermique.

Un étalonnage du spectromètre infrarouge a été effectué au préalable pour les principaux gaz susceptibles d'être détectés lors de l'emballage thermique d'une batterie, c'est-à-dire les carbonates (EC, PC, DEC, EMC et DMC), les hydrocarbures (CH_4 , C_2H_4 ...), les aldéhydes (CH_2O , CH_3CHO ...), les oxydes de carbone (CO , CO_2), le HF et le POF_3 . A partir des spectres infrarouges (fig. 4), des bandes caractéristiques et sans interférences avec celles d'autres composés, ou en les minimisant dans la mesure du possible, sont sélectionnées afin d'identifier et de quantifier les différents gaz émis lors des tests.

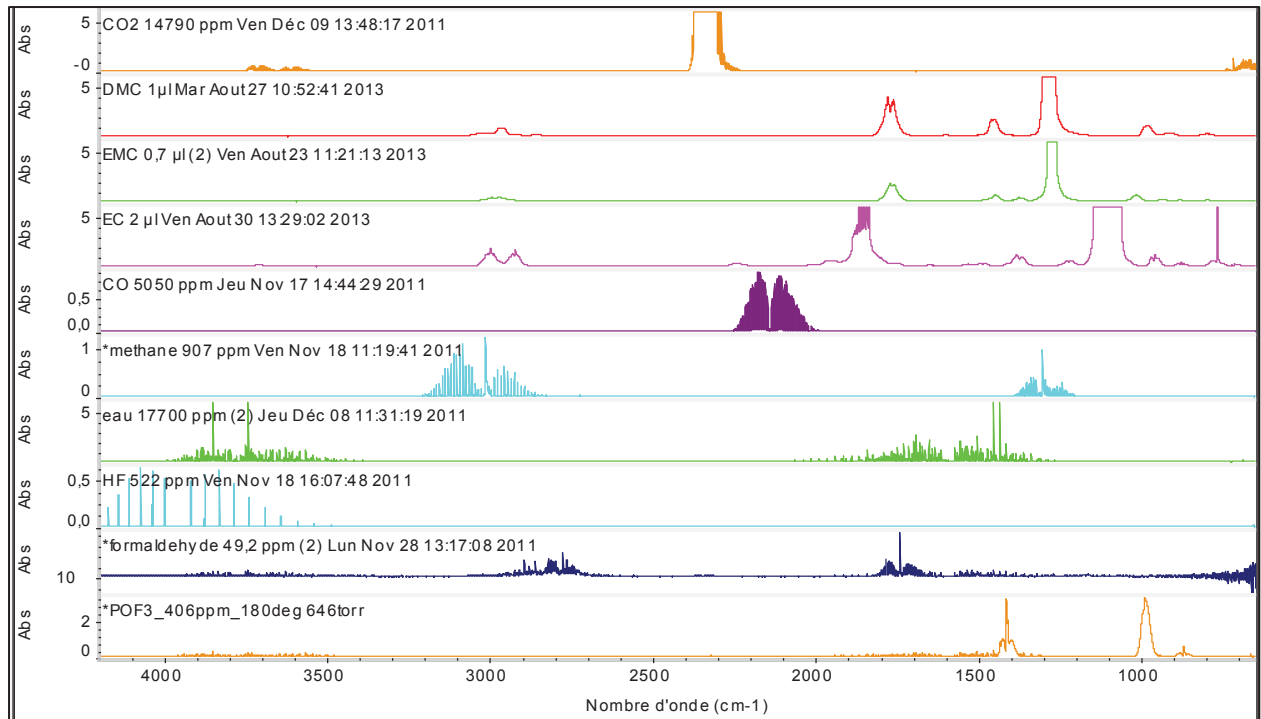


Figure 4: Exemple de spectres infrarouges étalons.

Un support servant à maintenir les cellules 53437 (fig. 5), a été fabriqué par l'INERIS. Celui-ci a été conçu de manière à laisser au prototype une certaine liberté dimensionnelle pour permettre un éventuel gonflement tout en assurant une chauffe homogène. Il se compose de deux plaques d'aluminium séparées par des calles au milieu desquelles est placée la cellule. Le tout est fixé à l'aide de vis et le cordon chauffant est enroulé autour des plaques d'aluminium. Les thermocouples servant à la régulation du cordon chauffant sont placés entre la plaque d'aluminium et le cordon. L'ouverture de la cellule ayant toujours été observée au niveau des connecteurs lors des tests préliminaires, le support est placé verticalement afin de favoriser l'échappement des gaz en direction de la zone de prélèvement (l'extrémité supérieure du cylindre).

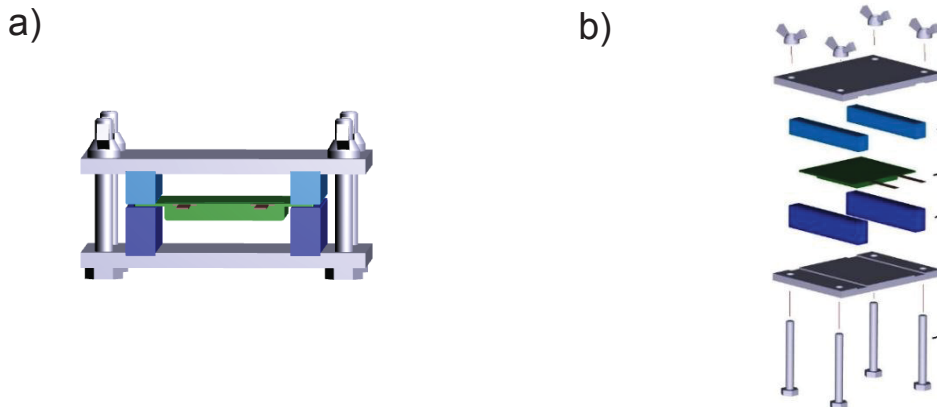


Figure 5 : Support pour cellules 53437 a) vue de face et b) vue éclatée.

Dans cette étude, les tests de stabilité thermique ont été réalisés sous air et les gaz émis ont été analysés en continu par spectroscopie infrarouge (4 spectres par seconde avec une résolution de $0,5 \text{ cm}^{-1}$). Pour chaque paramètre étudié (type de protocole de chauffe, SOC, électrolyte, séparateur, pression), deux tests ont été effectués (à minima) afin de valider la reproductibilité des résultats.

B. Influence du protocole de chauffe

Le premier protocole retenu pour les tests est basé sur la norme de sécurité des batteries Li-ion UL 2054.⁴ Celui-ci consiste à valider qu'aucun feu ou explosion de la batterie ne se produit suite à une montée en température à une rampe de 5 °C/min suivie d'un palier à 150 °C pendant 10 min. A l'analyse des observations et des premières mesures, le protocole de chauffe a dû être modifié pour répondre aux objectifs de la thèse.

1. Isotherme à 150 °C (norme UL 2054)

La stabilité thermique des cellules 53437 comprenant l'électrolyte de référence (1 M LiPF_6 EC:DMC:EMC 1:1:1 v/v/v) chargés à 100% de SOC a tout d'abord été testée lors d'une montée en température à 5 °C/min jusqu'à 150 °C suivie d'un isotherme pendant 1h, soit une durée d'isotherme excédant l'exigence de la norme de 50 min afin de consolider les observations et mesures (fig. 6).

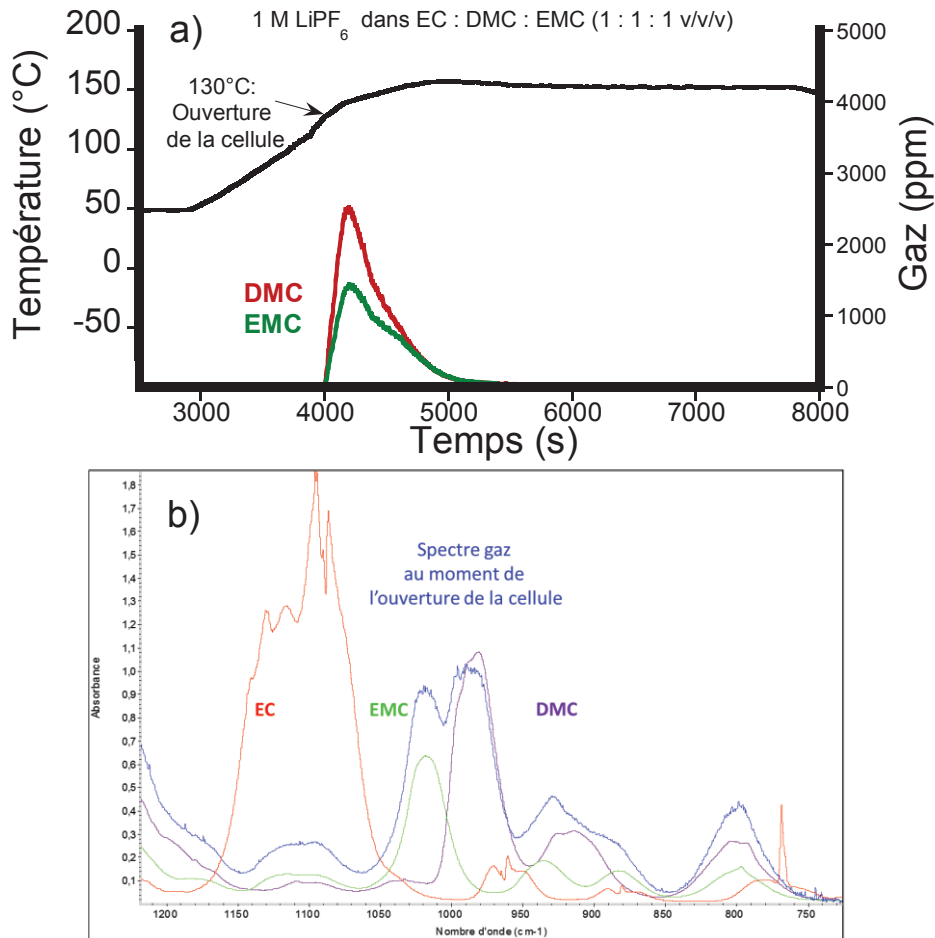
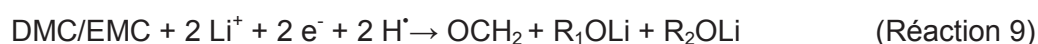
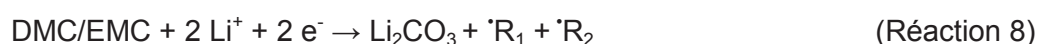
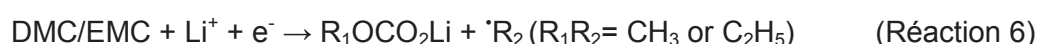
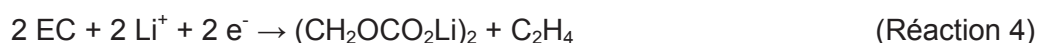
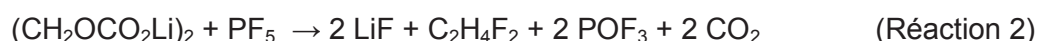


Figure 6 : Isotherme à 150 °C pendant 1h a) profil thermique et profils de concentration des carbonates linéaires et b) spectre infrarouge gaz ($730-1220\text{ cm}^{-1}$) au moment de l'ouverture de la cellule comparé aux spectres étalons des carbonates de l'électrolyte.

Lors du chauffage, le gonflement de la cellule est observé, provoquant l'ouverture sous l'effet de la pression. Comme le montre la figure 6, celle-ci est mise en évidence par la détection des carbonates de l'électrolyte les plus volatiles (DMC et EMC) à 130 °C, lors de la montée en température. En effet, la vaporisation du DMC ($T_{\text{eb}} = 91\text{ °C}$) et de l'EMC ($T_{\text{eb}} = 110\text{ °C}$)⁵ entraîne le gonflement du prototype et son ouverture à l'endroit le plus fragile, à savoir, au niveau de la soudure entre l'enveloppe souple et les connecteurs. Nous pouvons noter l'absence du carbonate cyclique EC ($T_{\text{eb}} = 248\text{ °C}$), son évaporation n'étant pas influencée par la présence des carbonates linéaires. Cette tendance est en accord avec les observations faites par Eshetu et al.⁶ lors de l'analyse du comportement au feu de différents mélanges de carbonates.

Aucun emballement thermique n'est observé lors du maintien de la température à 150 °C pendant 1 heure, cependant la tension de la cellule chute (fig. 7). Ceci peut être dû à une délithiation du graphite. En effet, suite à l'élévation de la température et à la vaporisation des carbonates linéaires, des réactions exothermiques à l'interface graphite lithié/électrolyte débutent (décomposition de la SEI⁷ (réactions 1 à 3) et réduction des solvants⁸⁻¹² (réactions 4 à 9)) conduisant à la délithiation du graphite.



Malheureusement, les faibles concentrations des gaz (CO_2 , C_2H_4 , CH_4 et OCH_2) issus des différentes réactions n'ont pas permis leur identification formelle par infrarouge, afin d'étayer cette hypothèse.

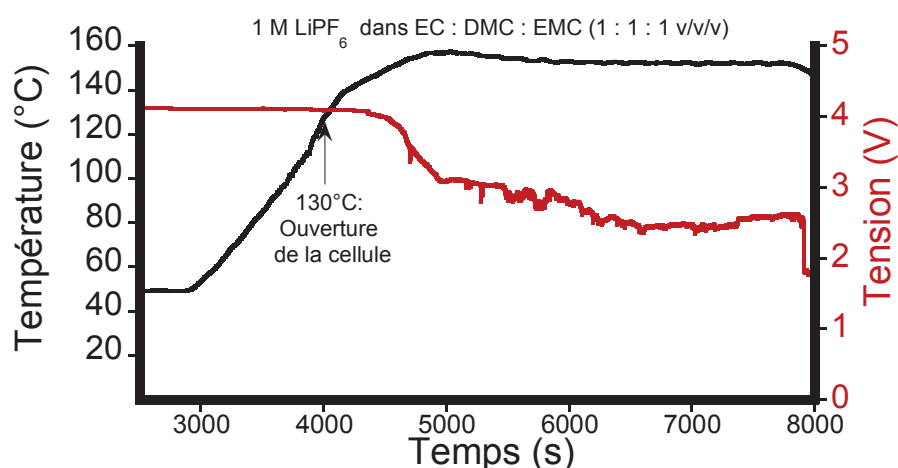


Figure 7 : Profil thermique et évolution de la tension pendant l'isotherme à 150 °C pendant 1h.

L'observation visuelle de la cellule après essai montre une large ouverture au niveau des connecteurs laissant apparaître l'enroulement des électrodes (fig. 8a). Après retrait de l'enveloppe souple (fig. 8b), nous voyons clairement que la vaporisation des carbonates linéaires présents dans les pores du séparateur et des électrodes a provoqué un espacement entre les électrodes. La mesure des caractéristiques dimensionnelles du prototype après essai révèle un gonflement de l'ordre de 200% par rapport au volume d'origine et une perte de masse d'environ 1,38 g (soit 10% de la masse totale) due à la vaporisation des carbonates linéaires (1,34 g).

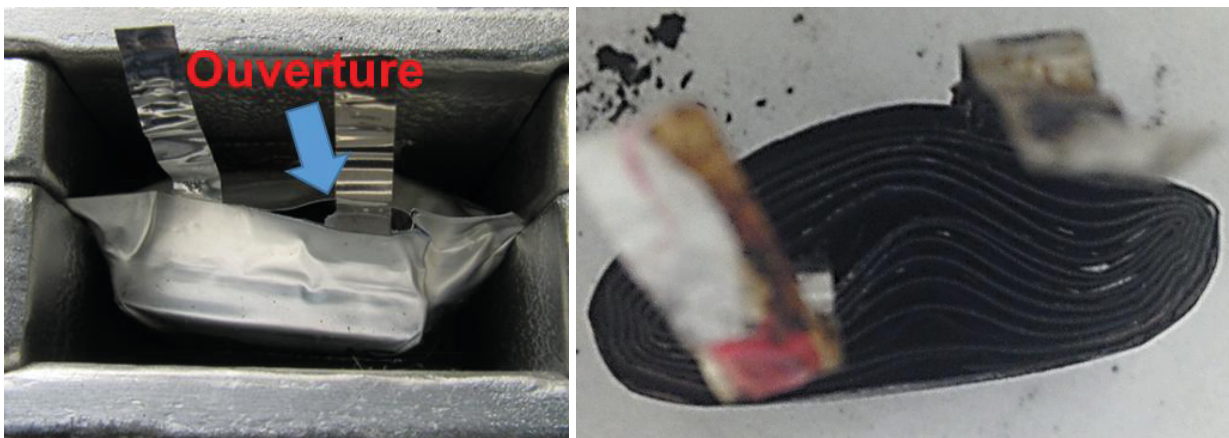


Figure 8 : Prototype après essai a) avec et b) sans l'enveloppe souple.

L'absence de phénomène thermique significatif lors de l'isotherme à 150 °C montre que la chaleur de réaction associée à la décomposition de la SEI, détectée à 100 °C par DSC (chapitre 2), se dissipe efficacement pour ne pas générer l'emballement thermique de la cellule. Bien que ces résultats soient encourageants en termes de sécurité des batteries en montrant a priori que tous les scénarios incidentels de type « échauffement de source externe » d'une cellule ne conduisent pas systématiquement à l'emballement thermique de la cellule, ce protocole de test a été modifié, le but de cette étude étant de comprendre ces phénomènes; pour cela, la montée en température de 5 °C/min a été poursuivie jusqu'à 300 °C et ceci sans effectuer de palier intermédiaire.

2. Rampe continue de 5 °C/min jusqu'à 300 °C

Les réponses de la cellule (chargée à la capacité nominale) en termes d'évolution de la température à la surface du prototype et de profils de concentration de gaz détectés par infrarouge sont indiquées et détaillées dans les figures 9 a et b.

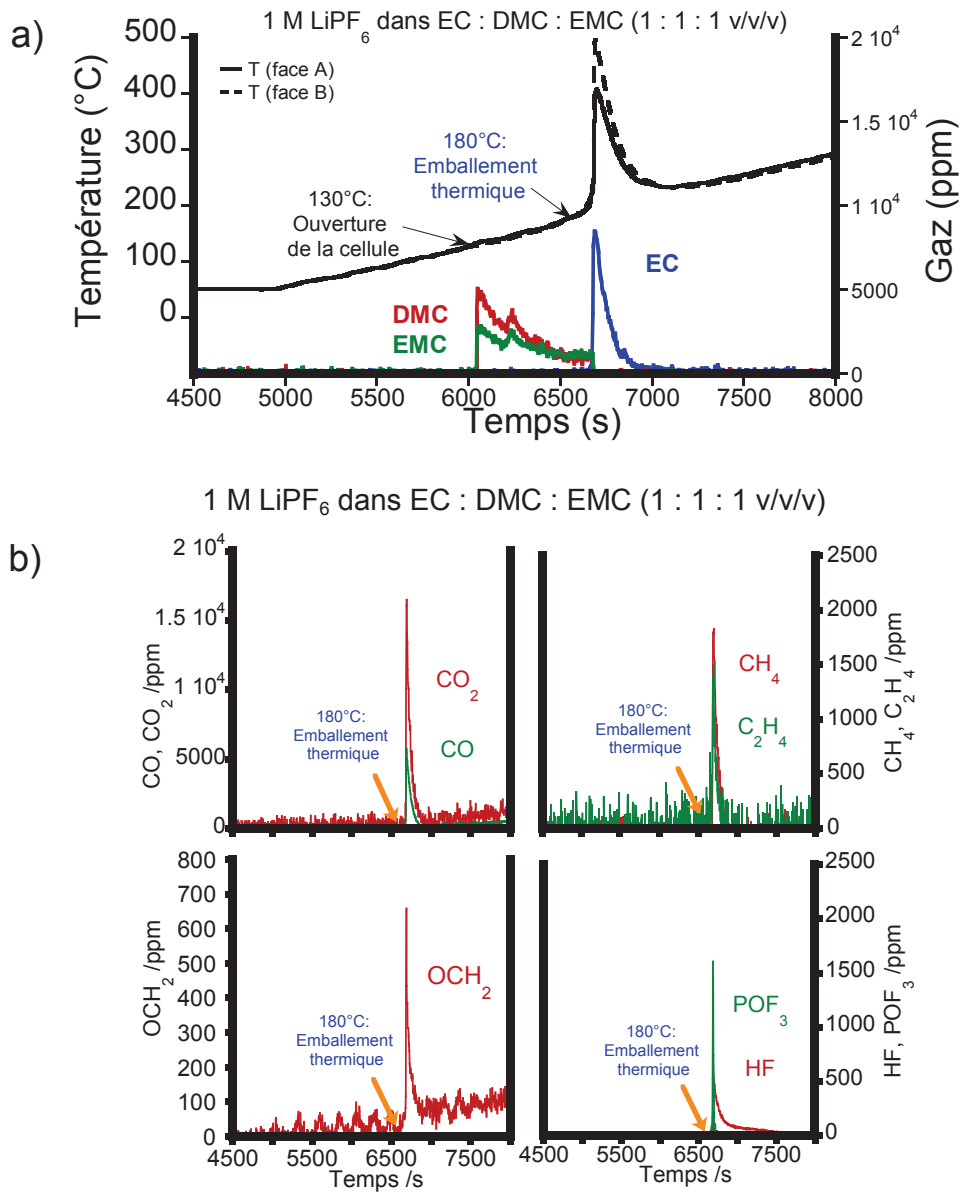


Figure 9: Test de stabilité thermique de référence à 100% de SOC a) profil thermique et profils de concentration des carbonates et b) profils de concentration de CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, OCH₂, HF et POF₃.

L'ouverture de la cellule, liée uniquement à la pression exercée par la vaporisation des carbonates linéaires, a lieu à la même température que lors du test précédent (130 °C). Cependant celle-ci est suivie d'un intense pic, correspondant à une exothermie, débutant à 180 °C, accompagné d'un dégagement gazeux relativement intense (fig. 9). L'élévation contrôlée de la température du prototype au-delà de 150 °C (température de l'isotherme) entrave la dissipation de l'énergie associée aux réactions exothermiques ayant lieu à l'interface électrode négative/électrolyte (décomposition de la SEI (CO₂) et correspondant à la réduction des solvants (C₂H₄, CH₄ et OCH₂)), ce qui provoque ou participe tout au moins au déclenchement de l'emballement. Les modifications de l'environnement thermique découlant de ce nouveau protocole et en particulier l'augmentation locale de la température est suffisante pour « déstabiliser » la structure du NMC (chapitre 2), matière active de l'électrode positive. La présence d'oxygène, libéré lors des changements structuraux de la phase lamellaire^{13,14}, provoque la combustion (complète ou incomplète) des solvants de l'électrolyte, générant des oxydes de carbone et de l'eau. A ces gaz s'ajoutent HF et POF₃ issus de la réaction de PF₅ avec l'eau.¹⁵ La température au sein de la batterie venant à évoluer au-delà de la température d'évaporation de EC (T_{eb}= 248 °C)⁵, ce carbonate est également détecté durant l'emballement thermique. Il est à noter que la réaction entre le liant et le graphite lithié, mise en évidence à l'échelle de l'électrode (chapitre 2), contribue certainement également au dégagement de chaleur.

Les températures relevées sur chaque face du prototype, notamment influencées par des phénomènes parasites tels que le gonflement inhomogène du prototype et le décollement possible des thermocouples, diffèrent d'environ 100 °C (T_{max} (face A)= 408 °C et T_{max} (face B)= 495 °C). Il nous a donc paru difficile d'exploiter ces données pour estimer l'énergie dégagée lors de l'emballement thermique. D'autre part, pour une meilleure clarté, une seule mesure de température est présentée sur les graphiques des tests suivants.

La mesure des caractéristiques dimensionnelles du prototype après essai (fig. 10a) révèle un gonflement du prototype du même ordre que celui observé après l'isotherme à 150 °C (200%) et une perte de masse d'environ 3,5 g. Cette dernière représente ~23% du poids total de la cellule soit la proportion massique de l'électrolyte et du séparateur (fig. 2).

Afin de confirmer la contribution de la positive dans le phénomène d'emballement thermique, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée. Lors de la préparation de l'échantillon, l'électrode positive s'est effritée (fig. 10b) et de petits filaments d'aluminium ont été observés. Ces derniers démontrent qu'une température d'au minimum 660 °C ($T_{\text{fus}}(\text{Al})$) a pu être atteinte au sein de la cellule lors du phénomène d'emballement thermique, bien que la température maximale mesurée à la surface n'ait été que de 500 °C.

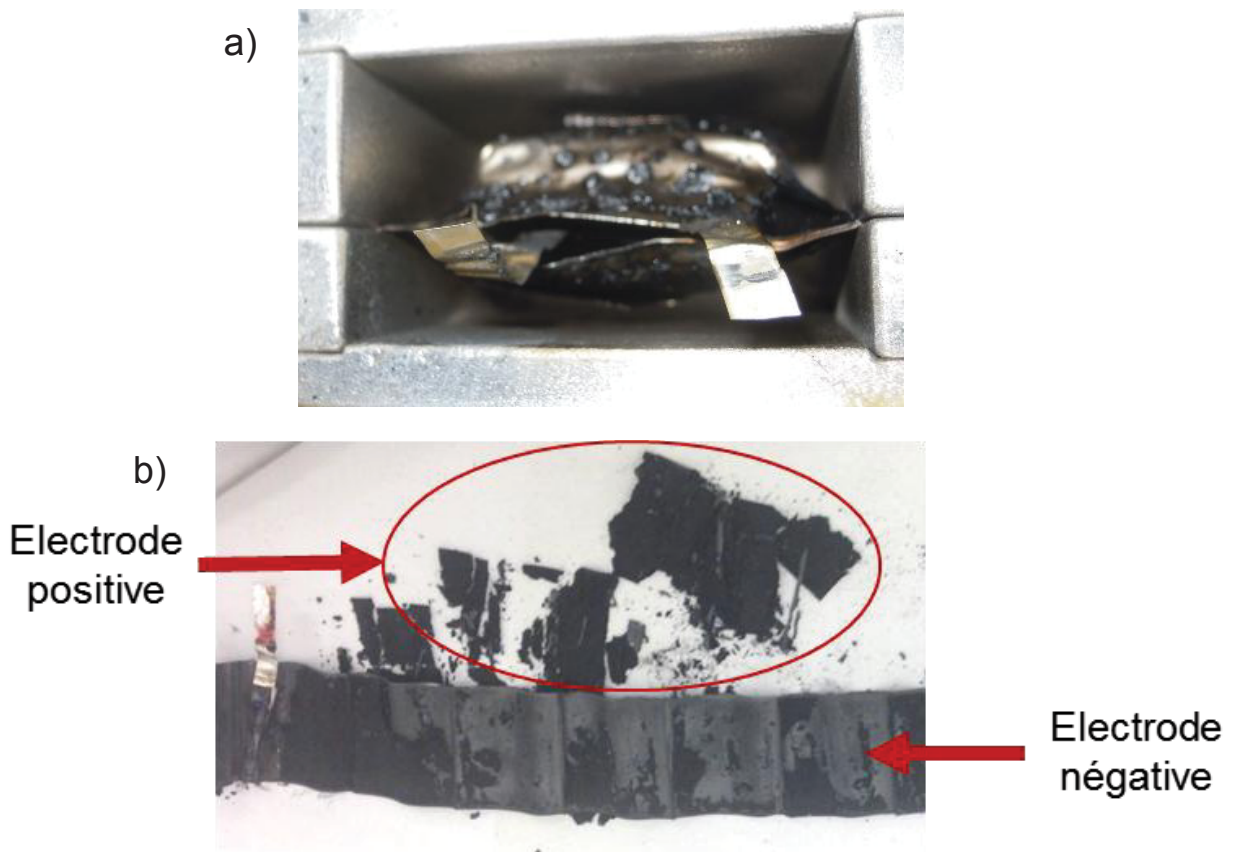


Figure 10 : Prototype après essai a) avant et b) après ouverture.

Le dégagement d'oxygène dû à la modification de la structure du composé NMC est confirmé par l'analyse post-mortem DRX de l'électrode positive. En effet, sur la figure 11 sont observés les pics correspondants aux oxydes MO (M=Mn et/ou Co) de type « rock salt » (groupe d'espace $Fm3m$) ainsi qu'au nickel métallique, en accord avec l'étude de Nam et al.¹⁶.

On peut également noter la présence de carbonate de cobalt et de manganèse (CoCO_3 et MnCO_3) ainsi que de Li_2CO_3 , formé durant la combustion des carbonates de l'électrolyte^{13,17,18}.

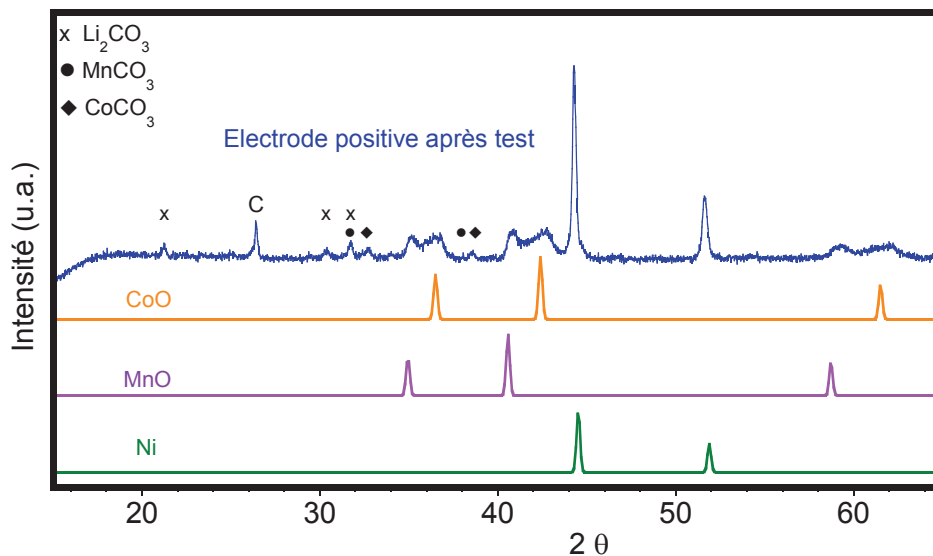


Figure 11: Diffractogrammes de rayons X de l'électrode positive NMC après le test de stabilité thermique comparé aux diffractogrammes de référence CoO , MnO et Ni .

II. Influence de différents paramètres sur l'emballement thermique

A. Influence de l'état de charge

Afin d'étudier l'influence de l'état de charge sur l'emballement thermique, des prototypes à 25% et 0% de SOC ont été chauffés jusqu'à 300 °C à 5 °C/min et leur comportement thermique a été comparé au test précédent (référence) réalisé à 100% de SOC (fig. 12).

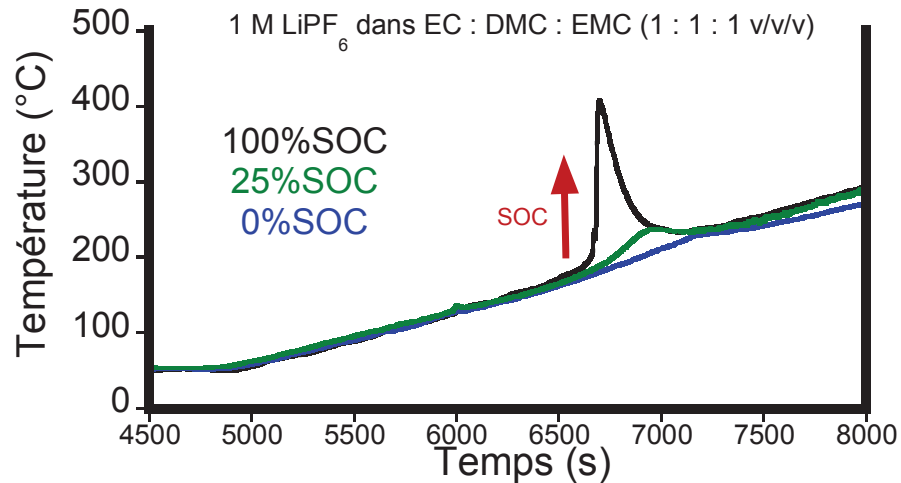


Figure 12: Tests de stabilité thermique avec l'électrolyte de référence à 0, 25 et 100% de SOC.

En accord avec la littérature¹⁹⁻²², l'ampleur du phénomène d'emballement thermique observé lors de nos essais s'atténue avec la diminution du niveau de charge. Dans notre cas, nous pouvons observer pour 25% de SOC un déplacement de la température à laquelle se déclenche l'emballement de l'ordre de 20 °C.

L'analyse par DSC d'un graphite lithié à différents SOC en présence d'électrolyte (fig. 13) montre qu'à 25% de SOC les phénomènes exothermiques ayant lieu dans la première plage de de température (100 – 200 °C) ne sont pas affectés par le niveau de charge mais qu'en revanche, l'énergie dégagée après 200 °C diminue fortement par un manque de lithiation du graphite pour réagir, entre autre, avec le liant. L'atténuation du phénomène d'emballement thermique s'explique donc par cette diminution du dégagement d'énergie à l'interface graphite lithié/électrolyte au-delà de 200 °C, à laquelle s'ajoute une meilleure stabilité du NMC à un taux de délithiation plus faible¹⁴, libérant, à plus haute température, une plus faible quantité d'oxygène.

A l'état déchargé (0% de SOC), aucun emballement thermique n'est observé. Ceci est analysé comme étant l'effet conjugué d'une délithiation du graphite et de la stabilité du NMC à l'état lithié. Bien qu'une faible exothermie, liée à la décomposition de la SEI, est observée lors du chauffage du graphite lithié en présence d'électrolyte (courbe bleue de la figure 13), à

l'échelle du prototype, la chaleur associée est facilement dissipée et aucun emballement thermique n'est observé.

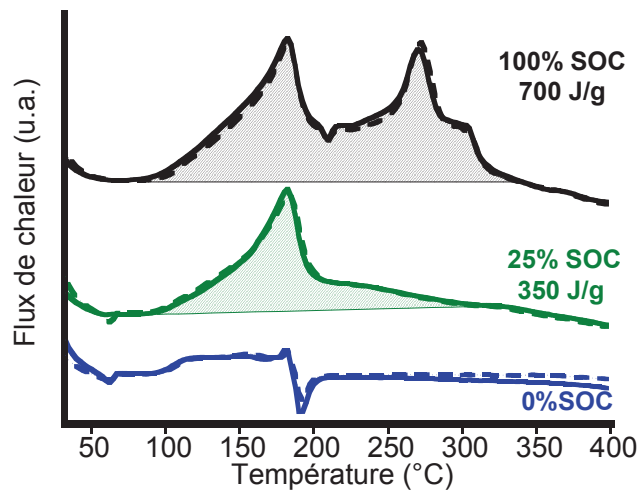


Figure 13 : Profils DSC d'un graphite lithié/électrolyte à différents SOC.

Pour une détection et une différenciation optimale des phénomènes clés associés à l'emballement thermique en fonction des autres paramètres étudiés, les tests suivants ont été effectués sur des prototypes chargés à 100% de SOC (état de charge de référence dans la suite de l'étude).

B. Influence de l'électrolyte

A la suite des résultats obtenus lors des analyses thermiques du graphite lithié par DSC (chapitres 3 et 4), quatre compositions d'électrolyte, présentant un intérêt dans une optique d'amélioration de la sécurité des batteries au Li-ion de type NMC, ont été sélectionnées. Elles se composent d'un mélange classique de carbonates organiques EC:DMC:EMC (1:1:1 v/v/v) complété par les quatre variantes suivantes :

- 1 M LiPF_6 + 2 %m de VC
- 1 M LiPF_6 + 2 %m de VC + 2 %m de SA
- 1 M LiPF_6 + 0.5 %m de DCKPA
- 0,66 M LiPF_6 + 0,33 M LiFSI + 2 %m de VC

1. Les additifs

a) *Le carbonate de vinylène*

Lors des analyses DSC du comportement thermique de l'interface graphite lithié/électrolyte, le VC s'est avéré être l'additif le plus efficace avec une élévation de la température T_{SEI} (déclenchement de la décomposition) de + 50 °C et une diminution de 33% de l'énergie totale dégagée.

Les profils thermiques obtenus avec l'électrolyte en présence de 2 %m de VC et celui de référence sont représentés sur la figure 14a. Une élévation de la température de déclenchement de l'emballement thermique de +20 °C seulement est observée par rapport au test de référence. Les profils de concentration des gaz montrent que l'ouverture de la batterie se fait à la même température de 130 °C (dégagement de DMC et d'EMC). Pour les autres gaz (EC, CO, CO₂,...) ceux-ci sont identiques à l'électrolyte de référence mais leur détection intervient 20 °C plus tard (fig 14b), indiquant les mêmes processus réactionnels. L'effet observé à l'échelle de l'électrode (étude DSC) se retrouve donc pour la cellule complète.

Cependant, le déplacement de la température de l'emballement thermique (+20 °C) est plus faible comparé à celui de la température de départ des réactions exothermiques à l'interface graphite lithié/électrolyte, déterminée par DSC (+50 °C). Cette différence s'explique par l'instabilité de l'électrode positive (NMC) délithiée à partir de 200 °C (chapitre 2) qui entraîne la combustion des solvants, ces deux réactions exothermiques contribuant au phénomène d'emballement thermique.

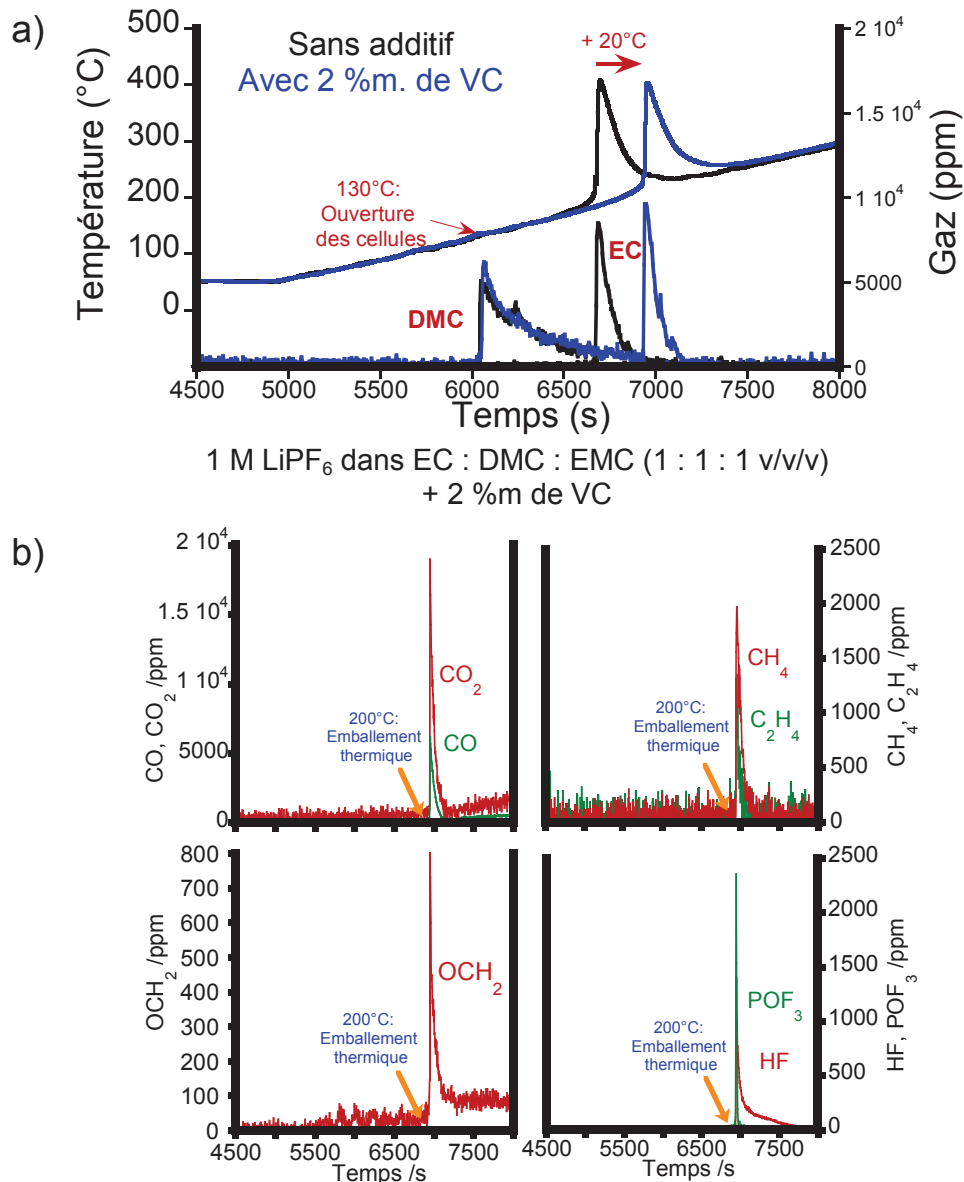


Figure 14 : Tests de stabilité thermique a) profil thermique sans (courbe noire) et avec VC (courbe bleue) et profils de concentrations des carbonates et b) profils de concentrations de CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, OCH₂, HF et POF₃ en présence de VC.

Malgré un problème de saturation du signal infrarouge dû aux concentrations élevées des carbonates et de CO₂ ainsi qu'une gamme d'étalonnage inadaptée de certains gaz (trop basse) pour cette série de test, l'analyse quantitative relative a été effectuée sur cet électrolyte. Celle-ci a consisté à comparer les tests avec 2 %m de VC à ceux de référence (figure 15). Compte tenu des déviations standards, nous pouvons observer que les quantités des différents gaz sont proches pour les deux cas. Cependant, certaines tendances peuvent être notées pour

l'électrolyte avec VC (avec les réserves d'usage à ce stade dans la mesure où nous n'avons pas pu consolider les bilans matière), telles qu'une émission relative moindre d'EC et des produits gazeux issus de la réduction des carbonates, ainsi qu'une quantité plus importante d'oxydes de carbone. Nous pouvons aussi faire le constat que le VC ne semble pas impacter les processus de dégradation du sel LiPF_6 .

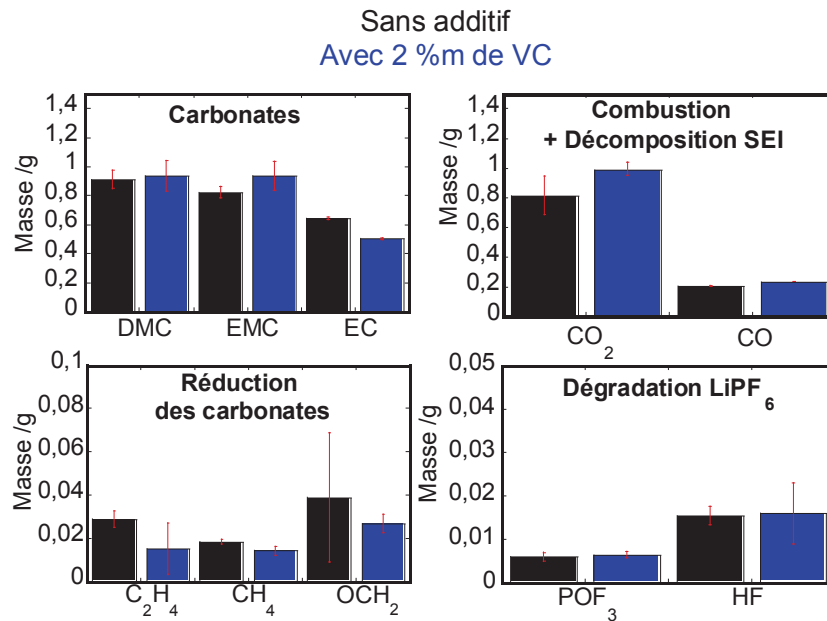


Figure 15 : Analyse qualitative des gaz émis lors des tests sans et avec 2 %m de VC.

De plus, au vu des écarts de température entre les différents thermocouples, l'effet bénéfique sur l'énergie totale dégagée, observé à l'échelle de l'électrode négative, n'a pu être évalué.

L'observation visuelle de la cellule après essai se révèle identique au test de référence (fig. 16).



Figure 16 : Prototype après essai.

L'amélioration du comportement thermique d'une batterie NMC/graphite par l'ajout d'un additif agissant sur la formation de la SEI (fig. 14) démontre le rôle prépondérant de l'interface électrode négative/électrolyte dans les prémices du phénomène d'emballement thermique.

b) *La combinaison du carbonate de vinylène (VC) et de l'anhydride succinique (SA)*

A l'échelle de l'électrode, seul le SA en combinaison avec le VC a montré une amélioration supplémentaire du comportement thermique de l'interface graphite lithié/électrolyte par rapport au VC seul par une diminution plus importante de l'énergie totale dégagée (chapitre 3). Cependant, les profils thermiques et de concentration des gaz en présence de VC et de VC + SA se révèlent identiques, c'est-à-dire une ouverture du prototype à 130 °C et une température de départ de l'emballement thermique à 200 °C (fig. 17).

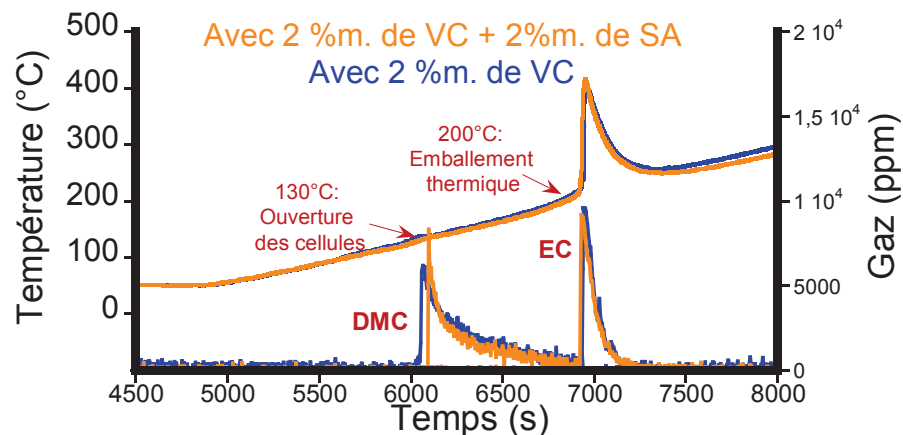


Figure 17: Profils thermiques et profils de concentration des carbonates lors des tests de stabilité thermique sans (courbe noire) et avec VC + SA (courbe orange).

Malheureusement, comme mentionné précédemment, l'effet bénéfique sur l'énergie dégagée n'a pu être quantifié.

c) *Le dicyanokétène propylène acétal (DCKPA)*

Le DCKPA, précédemment étudié dans l'électrolyte 1 M LiPF₆ EC:DMC (1:1 m/m), a été testé dans l'électrolyte de référence à un taux de 0.5 %m (fig. 18).

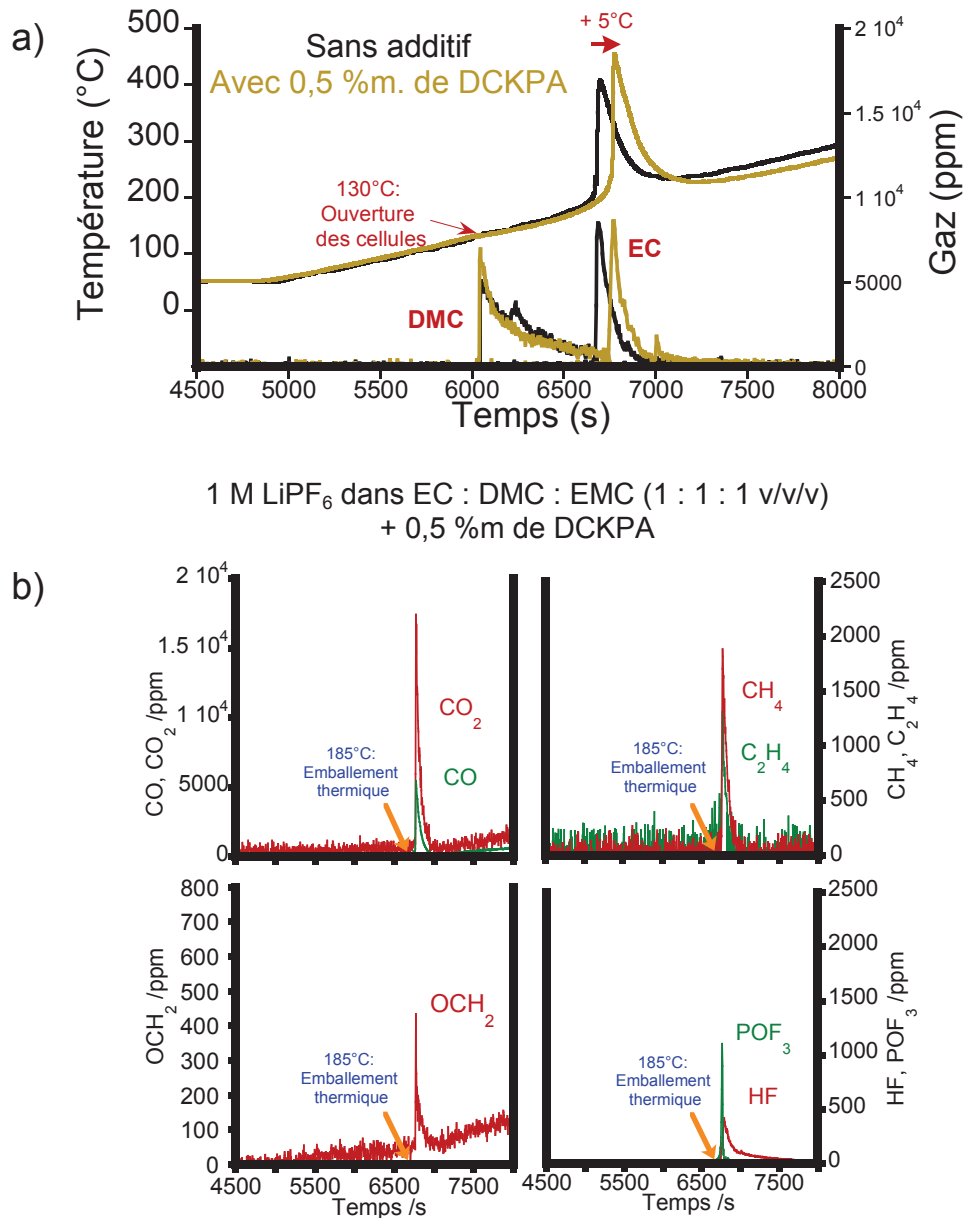


Figure 18: Tests de stabilité thermique a) profil thermique sans (courbe noire) et avec DCKPA (courbe marron) et profils de concentrations des carbonates et b) profils de concentrations de CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, OCH₂, HF et POF₃ en présence de DCKPA.

Son effet bénéfique, observé sur le comportement thermique du graphite lithié après vieillissement fonctionnel (100 cycles à 45 °C ou 400 cycles à 20 °C), est retrouvé à l'échelle du prototype après la deuxième lithiation (formation puis remise à 100% de SOC) par un déplacement de la température critique de déclenchement de l'emballement thermique de +5 °C (fig. 18a).

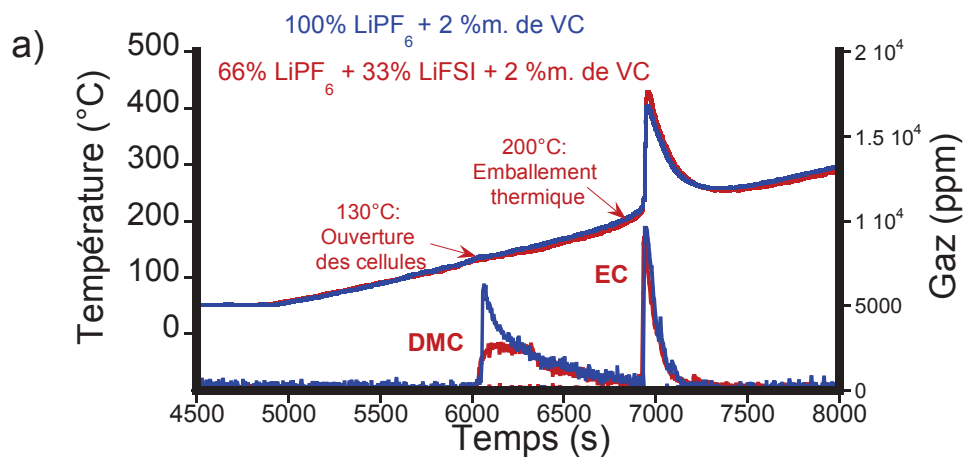
En plus des gaz présents lors du test de référence (fig. 18b), l'ajout de DCKPA, présentant des groupements CN, peut entraîner la formation de HCN. Présent à un taux de 0,5 %m (108 mg) dans cet électrolyte, la transformation totale du DCKPA aboutirait à une quantité de HCN de 4,42 mg. Bien que le HCN soit détecté lors de ce test, sa faible teneur (< 1 mg) rend sa quantification difficile.

2. Le sel de lithium

a) La substitution partielle du sel LiPF_6 par LiFSI

La substitution partielle de LiPF_6 par LiFSI à un taux de 33% entraîne une légère amélioration du comportement thermique du graphite lithié/électrolyte en présence de 2 %m de VC, c'est pourquoi cet électrolyte a été testé à l'échelle du prototype NMC/graphite.

Tout comme dans le cas de la combinaison du VC et du SA, l'effet du VC seul, à savoir le déplacement de +20 °C en termes d'élévation de la température critique d'emballage thermique, est conservé (fig. 19a) mais aucun effet supplémentaire n'est observé.



0,66 M LiPF_6 + 0,33 M LiFSI dans EC:DMC:EMC (1:1:1 v/v/v)
+ 2 %m de VC

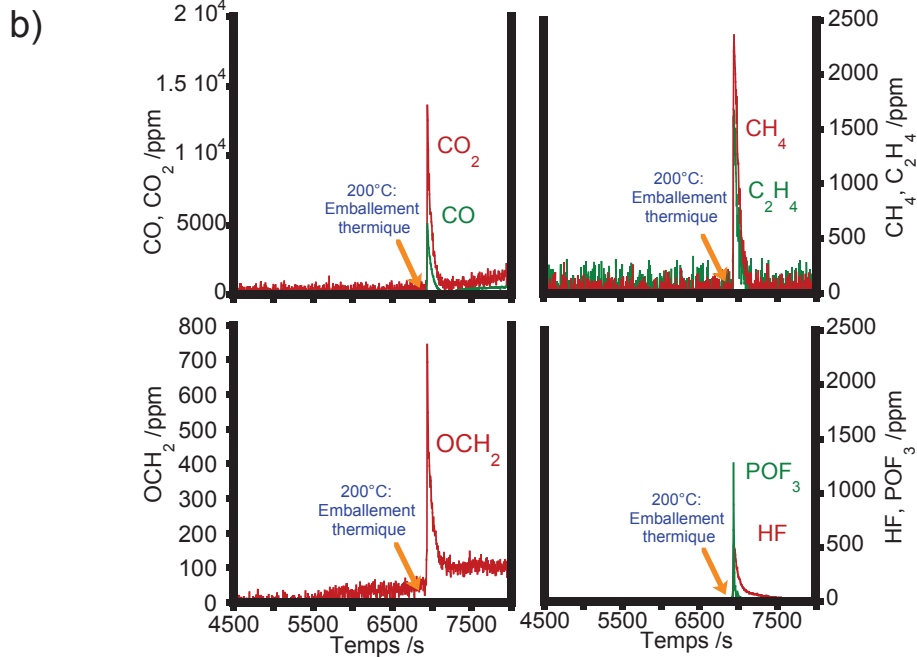


Figure 19: a) Profils thermiques et profils de concentrations des carbonates lors des tests de stabilité thermique en présence de VC sans (courbe noire) et avec 1/3 de LiFSI (courbe rouge) et b) profils de concentrations de CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , OCH_2 , HF et POF_3 en présence de 1/3 de LiFSI .

En plus des gaz provenant des solvants et du sel LiPF_6 (fig. 19b), dans le cas particulier de cet électrolyte contenant un mélange de sel LiPF_6 et LiFSI , d'autres gaz irritants (SO_2 , NO) et asphyxiants (HCN) peuvent être formés lors de la combustion du LiFSI .²³

Cependant, la détection du SO_2 est rendue difficile par la superposition de bandes infrarouges caractéristiques d'EC présent au moment de l'emballement thermique, comme l'illustre la figure 20.

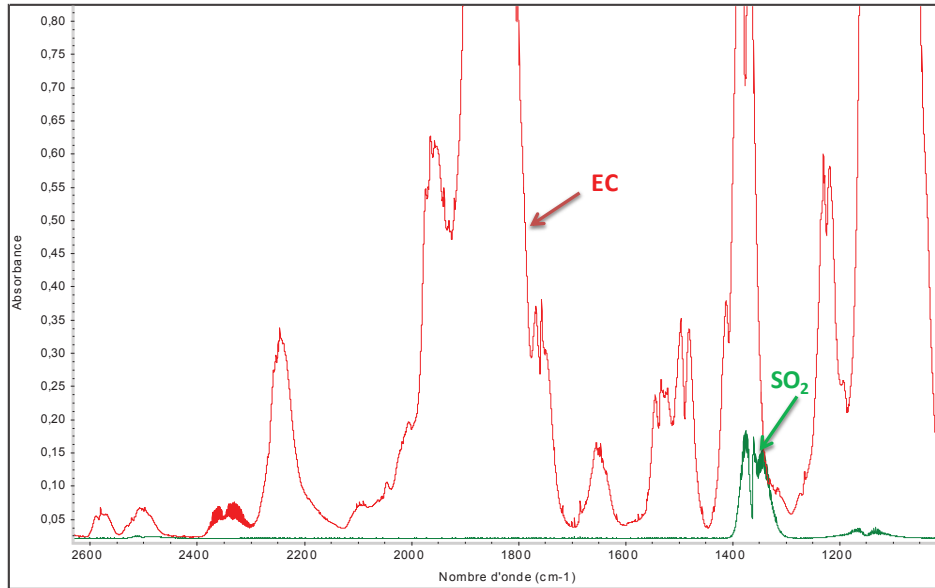


Figure 20 : Spectres étalons de EC et SO₂.

La présence de SO₂ peut tout de même être détectée dans une zone restreinte (1333-1336 cm⁻¹) où l'EC n'interfère quasiment pas. En effet, les faibles bandes de SO₂ dans cette zone, absentes dans le cas de l'électrolyte à base de LiPF₆ seul, sont observées sur le spectre infrarouge au moment de l'emballage thermique en présence de 33% de LiFSI (fig. 21). Nous avons donc tenté de quantifier le SO₂.

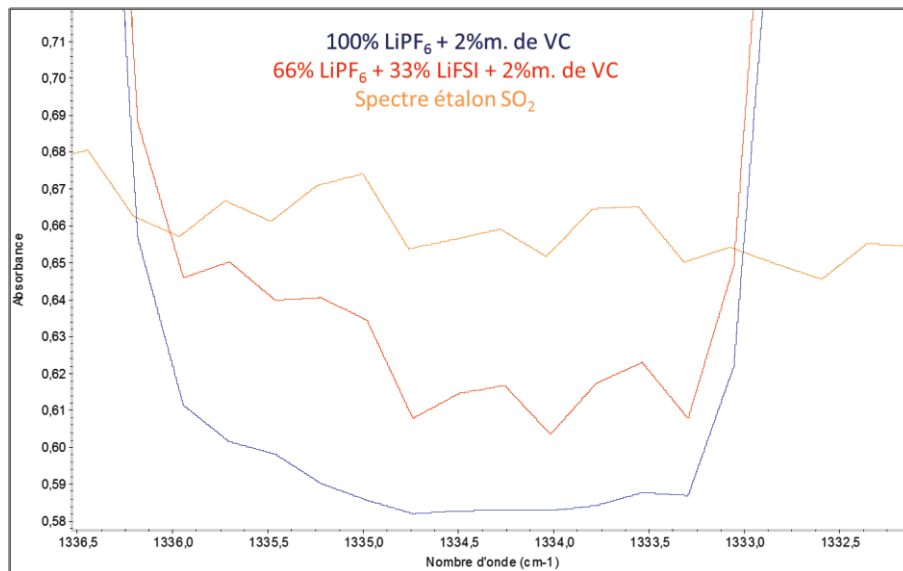


Figure 21 : Zoom des spectres FTIR au moment de l'emballage thermique lors des tests avec et sans LiFSI dans la zone de détection du SO₂, comparé au spectre étalon du SO₂.

La quantité détectée (fig. 22) reste très faible (de l'ordre de quelques mg) au vu de la masse de LiFSI présent dans l'électrolyte (128 mg), dont la transformation totale (combustion et décomposition) amènerait à 87 mg de SO₂. Comme lors du chauffage par DSC du graphite lithié/électrolyte (chapitre 4), la réduction du LiFSI en sel LiSO₂N(Li)SO₂Li et LiF est favorisée, au détriment de sa combustion/décomposition à plus haute température, expliquant ainsi cette faible proportion de SO₂. La présence de HCN en très faible quantité (< 1 mg) confirme cette tendance.

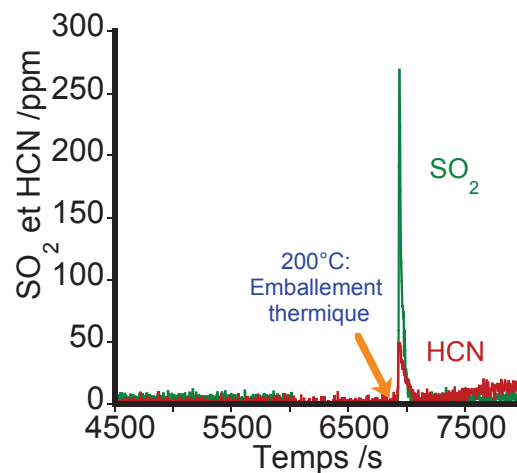


Figure 22: Profils de concentration de SO₂ et HCN lors du test de stabilité thermique en présence de 33% de LiFSI et 2 %m de VC.

De manière plus générale, la concordance des résultats issus de l'analyse DSC et des tests de stabilité thermique souligne l'intérêt de l'étude à l'échelle de l'électrode, qui se montre plus rapide et moins coûteuse. En effet, le déplacement de la température de déclenchement des phénomènes exothermiques, déterminé par DSC en présence de VC et de DCKPA, est retrouvé lors des tests de stabilité thermique sur les cellules 53437. En revanche, les conditions expérimentales et la contribution de la positive ne permettent pas de conclure sur les diminutions d'énergie, observées à l'échelle de l'électrode (VC+SA, 1/3 de LiFSI + VC).

C. Influence du séparateur

L'influence du séparateur, autre composant de la batterie connu pour avoir un impact sur la sécurité²⁴⁻²⁶, a été étudiée à travers deux autres types de séparateur. Le premier est à base de polyoléfine (PP/PE/PP) avec un revêtement céramique de 4,5 µm de chaque côté, d'une épaisseur totale de 25 µm ; l'autre est un séparateur en polyimide de 20 µm présentant une grande stabilité thermique. Les deux ont des porosités équivalentes (~ 40%).

1. La présence d'un revêtement céramique

Sur la figure 28 sont représentés la température de surface et l'évolution de la tension lors des tests de stabilité thermique en présence d'un électrolyte contenant 2 %m de VC avec un séparateur PP/PE/PP avec et sans revêtement céramique. Quel que soit le séparateur, une première chute brutale de tension est observée à 180 °C suite à la fusion successive des polyoléfines, puis une seconde au moment de l'emballement thermique à 200 °C.

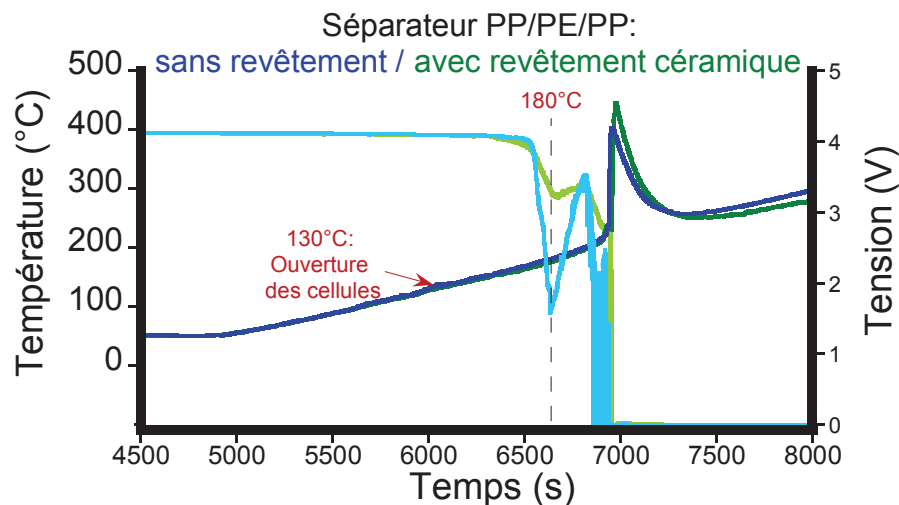


Figure 28: Tests de stabilité thermique en présence de VC avec un séparateur sans et avec un revêtement céramique.

Les tests de stabilité thermique n'ont pas permis de révéler une amélioration du comportement des cellules 53437 par la présence d'un revêtement céramique sur chaque face du séparateur PP/PE/PP.

2. Le séparateur en polyimide

La haute stabilité thermique (pas de fusion) du séparateur en polyimide est reflétée par l'absence de la première chute de tension à 180 °C, observée dans le cas des séparateurs en polyoléfines. Cependant, l'emballement thermique des cellules comportant ce séparateur a également lieu à 200 °C (fig. 29).

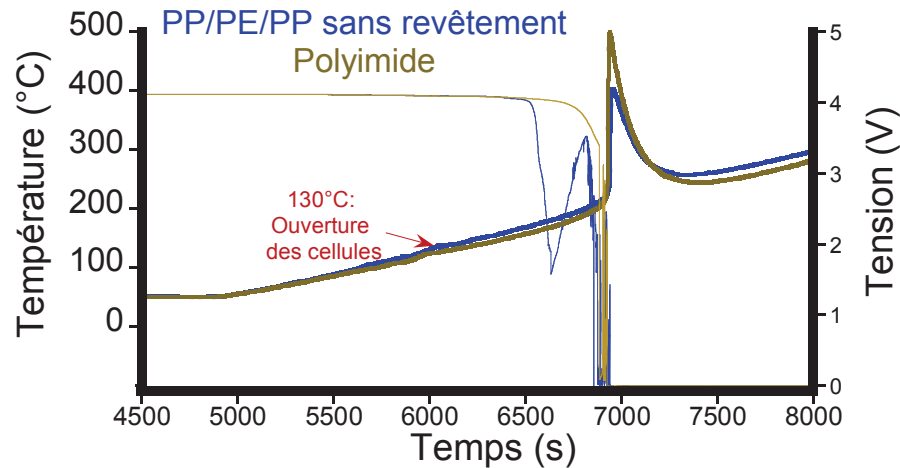


Figure 29 : Tests de stabilité thermique en présence de VC avec un séparateur en polyoléfine ou polyimide.

Lors du phénomène exothermique, la pression à l'intérieur du spectromètre infrarouge a chuté brutalement, traduisant une obstruction partielle du passage des gaz. De plus, de nombreuses particules noires recouvrant la laine de verre située autour de la cellule ont pu être observées (fig. 30).

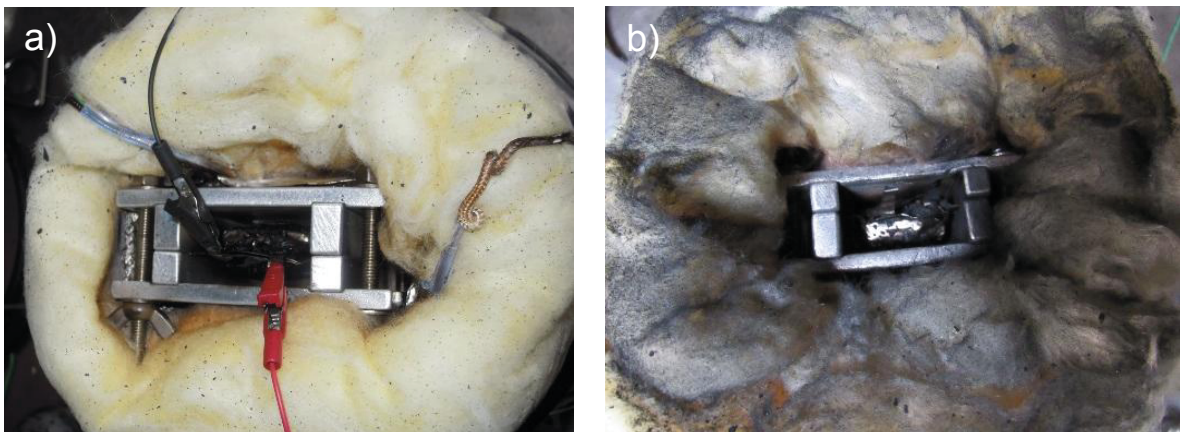


Figure 30: Photographies après essai dans le cas d'un séparateur a) polyoléfine et b) polyimide.

Afin d'identifier l'origine de ces dernières, des analyses par MEB et EDX ont été conduites (fig. 31). Il s'agit de morceaux d'électrode positive qui, lors de l'emballement, accentué par la décomposition thermique du séparateur en polyimide au-delà de 500°C²⁷, se sont arrachés et ont été expulsés du prototype sous l'effet du souffle de gaz.

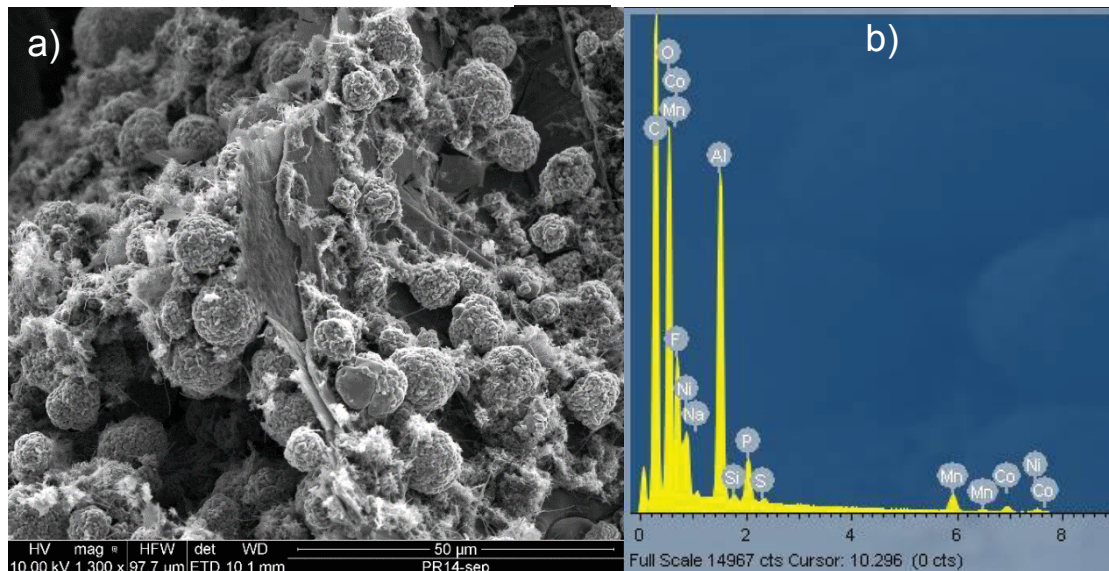


Figure 31 : Image MEB et spectre EDX associé d'une particule éjectée lors du test de stabilité thermique avec le séparateur en polyimide.

Bien que les séparateurs présentant une haute stabilité thermique²⁵⁻²⁷, tels que le polyimide, soient développés pour améliorer la sécurité des batteries Li-ion, dans le cas d'une augmentation de la température supérieure à celle de la décomposition du séparateur, celui-ci peut contribuer au phénomène d'emballement thermique en termes d'apport d'énergie.

Lors de ces tests de stabilité thermique, aucune contrainte mécanique n'était exercée sur la cellule, or dans les véhicules électriques les cellules sont regroupées au sein de modules et l'espace libre entre-elles est restreint et ne permet donc pas un tel gonflement.

D. Influence de la pression

Afin d'appréhender l'effet de la pression existant au sein d'un module, des tests de stabilité thermique ont été réalisés sur les prototypes avec le séparateur PP/PE/PP et

l'électrolyte de référence 1 M LiPF_6 dans EC:DMC:EMC (1:1:1 v/v/v), en remplaçant le support par des plaques d'aluminium, placées de part et d'autre et en contact direct avec les faces du prototype. L'enroulement du cordon chauffant maintient une certaine pression et permet de conserver une chauffe homogène à la surface de la cellule (fig. 23).

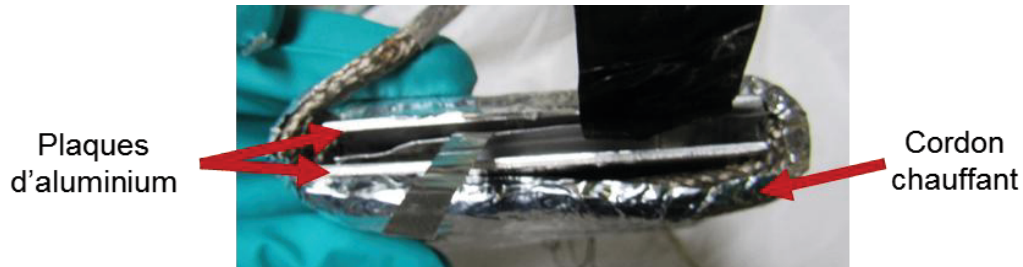


Figure 23: Mise en place du prototype pour les tests de stabilité thermique avec pression

1. Analyse de l'ampleur du phénomène

Les enregistrements vidéo des tests de stabilité thermique sans et avec pression révèlent une forte atténuation du phénomène d'emballement thermique lorsqu'une contre-pression est exercée sur la cellule. En effet, la quantité de gaz s'échappant du prototype est nettement plus faible lors du test avec pression comme l'illustre la figure 24. Les photos correspondent au moment de l'emballement thermique des deux prototypes.



Figure 24 : Capture d'écran de la vidéo au moment de l'emballement thermique lors des tests sans support (avec contre-pression) et avec support (sans contre-pression).

2. Sur le profil thermique

La présence d'un pic de température beaucoup moins intense sur le profil thermique, lors du test avec pression, confirme l'atténuation du phénomène (fig. 25). De plus, ce pic est détecté à une température de 245 °C, soit un déplacement de +65 °C par rapport au test sans pression. L'ouverture de la cellule se déclenche quant à elle à une température critique plus basse de 15 °C, soit vers 115 °C. Ceci s'explique par la pression exercée de part et d'autre du prototype qui empêche le gonflement de celui-ci. Lors de la vaporisation des carbonates linéaires, une pression plus importante au sein du prototype se produit, provoquant une ouverture à plus basse température (115 °C).

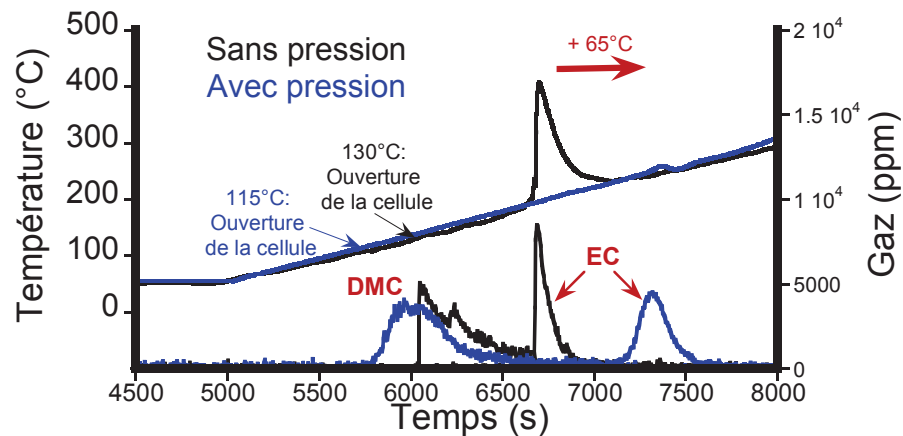


Figure 25 : Profils thermiques et profils de concentrations des carbonates lors des tests de stabilité thermique sans (courbe noire) et avec pression (courbe bleue).

D'autre part, le confinement des électrodes limite l'accessibilité de l'électrolyte à la surface des électrodes et les carbonates linéaires s'échappent sans provoquer d'emballement thermique. Lorsque la température du prototype atteint 240 °C, l'EC se vaporise et simultanément une faible exothermie est observée.

La mesure des caractéristiques dimensionnelles du prototype après essai (tableau 1) démontre l'absence de gonflement (<10%) et une perte de masse de 2,1 g, équivalente à la masse de solvants présents dans l'électrolyte.





	Sans pression	Avec pression
Mise en place du prototype		
Prototype après essai		
T _{ouverture}	130 °C	115 °C
T _{emballement thermique}	180 °C	245 °C
Gonflement	~ 200 %	< 10 %
Masse perdue	3,5 g	2,1 g

Tableau 1 : Principaux points de comparaison des tests effectués avec et sans pression

Pour mieux comprendre les différences observées lors des tests avec et sans pression, des expériences ont été effectuées sur des électrodes négatives lithiées imprégnées d'électrolyte et recouvertes d'un séparateur afin de visualiser les différents comportements en température. Une pression est exercée sur la moitié droite par une plaque de verre tandis que l'autre moitié est laissée libre (fig. 26). Ces tests ont été réalisés à l'aide d'un four Büchi sous atmosphère d'argon.

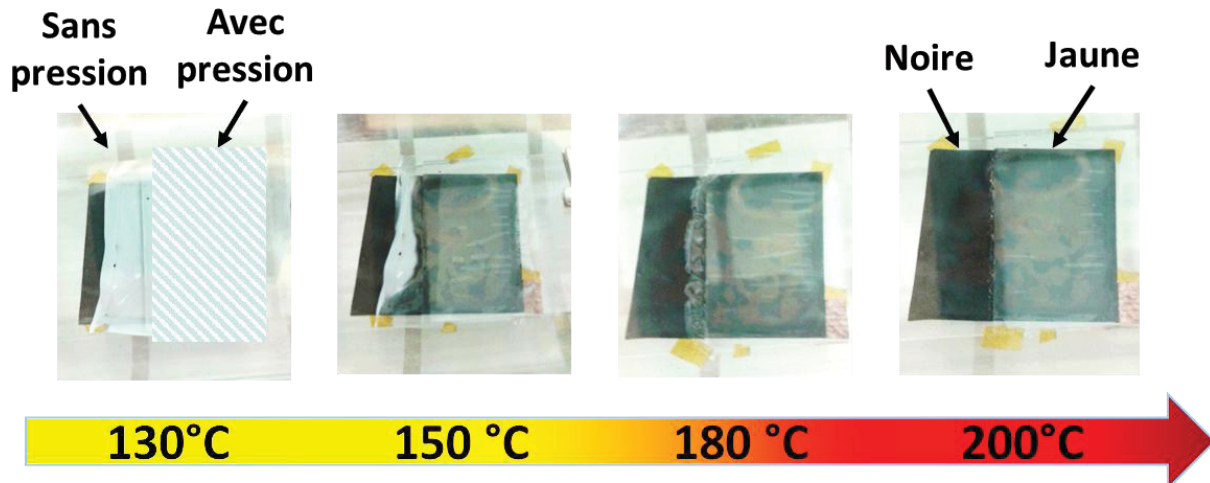


Figure 26: Influence de la pression lors du chauffage du graphité lithié/électrolyte + séparateur.

Dans le cas où aucune pression n'est exercée (partie gauche), la rétraction du séparateur suivie de sa fusion rend la surface du graphite accessible à l'électrolyte et la

délithiation débute avant 150 °C comme le montre la disparition de la couleur jaune caractéristique de la phase LiC_6 . Concernant l'autre partie de l'échantillon, la pression empêche la rétraction du séparateur, puis celui-ci fond à la surface du graphite, bloquant les pores de l'électrode et diminuant l'accessibilité. Cette barrière physique retarde la délithiation de l'électrode, cette dernière étant encore à l'état lithié maximal à 200 °C (couleur jaune de LiC_6).

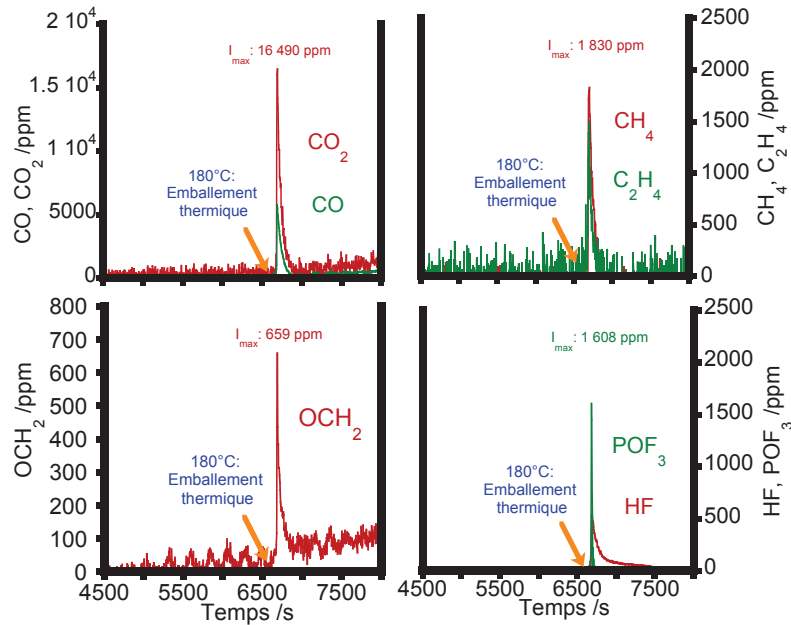
Le déplacement en température et l'atténuation du phénomène d'emballement thermique observé lors du test avec pression peuvent donc être expliqués par la diminution de l'accessibilité de l'électrolyte à la surface des électrodes due au confinement et au recouvrement par le séparateur fondu.

3. Sur les gaz

En accord avec l'observation visuelle et le profil thermique, l'analyse infrarouge révèle une plus faible quantité de gaz émise lors du test avec pression (fig. 27).

1 M LiPF₆ dans EC : DMC : EMC (1 : 1 : 1 v/v/v)

a) Sans pression



b) Avec pression

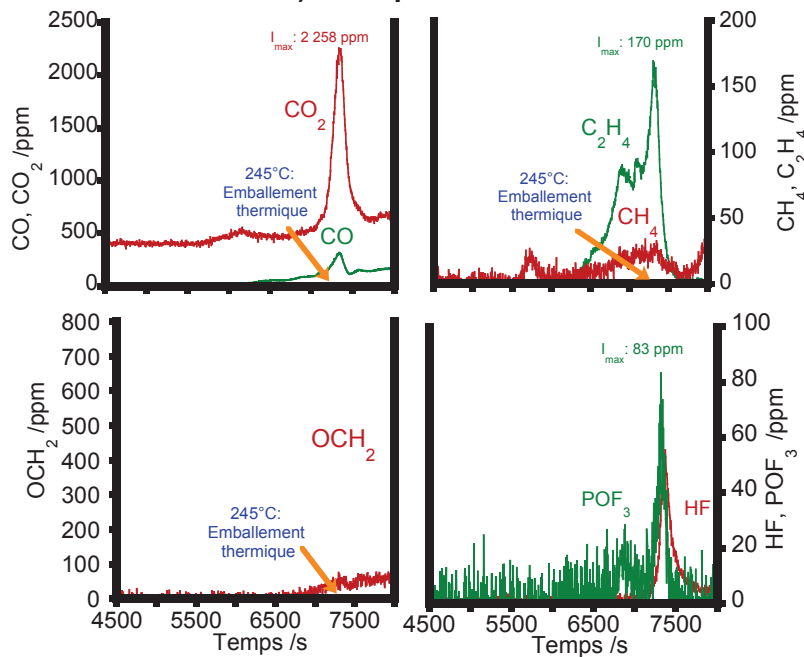


Figure 27: Profil de détection des gaz émis lors des tests de stabilité thermique a) sans et b) avec pression.

Tout d'abord, le méthane et le formaldéhyde ne sont pas détectés, absents ou présents en trop faibles quantités. L'éthylène, provenant de la réduction de l'EC^{8,9}, est quant à lui détecté à partir de 165 °C et sa concentration augmente graduellement jusqu'au moment de la faible

exothermie, température à laquelle les autres gaz (CO, CO₂, HF et POF₃) sont également détectés.

L'absence de détection des gaz issus de la réduction des carbonates linéaires (OCH₂ et CH₄) ainsi que l'allure du profil de concentration du C₂H₄ confirment l'accès difficile de l'électrolyte à la surface du graphite. Il faut atteindre 245 °C pour que l'EC soit gazeux et réagisse avec l'oxygène libéré à la cathode pour former du CO₂, du CO et de l'eau, favorisant la formation d'HF et de POF₃ à partir de PF₅.

Cette étude a permis de mettre en exergue le rôle clé de la pression sur le phénomène d'emballage thermique par une forte atténuation et un déplacement à plus haute température de celui-ci, qui s'explique principalement par la modification du comportement thermique du séparateur dans ces conditions.

III. Conclusion

Dans les chapitres 3 et 4, il a pu être montré que des additifs « renforceurs de la SEI » pouvaient avoir un effet bénéfique sur le comportement thermique de l'interface électrode négative/électrolyte. Il restait à démontrer que cet effet était conservé en configuration complète, et donc amenait bien en pratique une amélioration d'un point de vue de la sécurité des batteries. Pour cela, un dispositif permettant de tester la stabilité thermique de cellules de petites tailles, inspiré de celui utilisé lors des tests d'homologation des batteries commerciales, a été mis au point. Cet appareil a l'avantage de pouvoir s'adapter aux différentes configurations de batteries (forme, taille...) et permet ainsi une meilleure transposabilité des résultats. Il nous a permis de suivre la température de surface de la cellule ainsi que sa tension, et couplé à un spectromètre infrarouge, la cinétique d'émission des gaz issus des différentes réactions lors du chauffage.

Quatre électrolytes à base d'un mélange EC:DMC:EMC (1:1:1 v/v/v) et de LiPF_6 comprenant un additif (VC ou DCKPA), une combinaison d'additif (VC+SA) ou un additif et un autre sel de lithium (VC + LiFSI) en substitution partielle au sel conventionnel de lithium LiPF_6 ont été testés dans des cellules NMC 111/graphite de type 53437. L'étude préalable en DSC de l'interface graphite lithié/électrolyte a montré que ces électrolytes déplaçaient la température de début de réaction et diminuaient l'énergie totale des phénomènes thermiques. Les tests de stabilité thermique sur cellules complètes ont confirmé l'effet de ces électrolytes sur la température d'emballement. Le déplacement de la température critique vers de plus hautes températures se révèle cependant moins accentué que dans l'étude DSC mais s'explique par l'origine des phénomènes associés. En effet, dans l'étude DSC, la température observée correspond au seul déclenchement de la décomposition de la SEI (T_{SEI}) alors que lors de ces tests sur prototypes, la température scrutée est associée à la température critique de déclenchement de l'emballement thermique. Celle-ci correspond au moment où l'énergie dégagée n'arrive plus à être dissipée efficacement par rapport à l'énergie produite lors d'une défaillance de la cellule ; elle dépend donc de la température de départ des réactions exothermiques (T_{SEI}) et du dégagement de chaleur associé mais également de la cinétique globale de ces phénomènes ainsi que des propriétés des constituants conditionnant les transferts thermiques.

Une optimisation des conditions expérimentales à l'échelle des essais sur prototype reste à effectuer pour permettre la comparaison des énergies dégagées lors des différents tests. En effet, en l'état actuel, des limitations techniques (gonflement inhomogène, décollement des thermocouples...) empêchent l'exploitation complète des résultats et notamment la quantification de l'énergie dégagée lors de l'emballement thermique.

D'autre part, l'intérêt de nouveaux séparateurs (polyoléfines avec revêtement céramique ou polyimide), actuellement développés par certains fabricants pour répondre à des problèmes

de sécurité en conditions abusives (court-circuit, surcharge...), n'a pu être véritablement démontré lors des tests de stabilité thermiques sur cellules 53437.

Enfin, ces tests ont pu mettre en évidence deux faits marquants forts. Tout d'abord, la contribution importante de l'électrode positive dans le processus d'emballement thermique, en accord avec les résultats réalisés à l'échelle du laboratoire par C80. Il serait intéressant d'étudier l'influence de celle-ci et particulièrement l'impact du taux de nickel de la phase lamellaire. Ensuite, cette étude a mis en exergue le rôle fondamental de la contre-pression exercée sur la cellule, pouvant l'être selon les modalités pratiques de montage dans un assemblage de cellules pour constituer un module de batterie. En effet, cette contre-pression peut quasiment inhiber l'emballement selon nos essais réalisés à l'échelle du prototype. Ce type d'étude pourrait être intéressant, par exemple, pour optimiser le design de pack de batterie pour le véhicule électrique au regard de la sécurité du stockage d'énergie.

IV. Bibliographie

1. Doughty D. H. *et al.* Lithium battery thermal models. *J. Power Sources* **110**, 357–363 (2002).
2. Doughty D. H. *et al.* FreedomCAR Electrical Energy Storage System Abuse Test Manual for Electric and Hybrid Electric Vehicle Applications. (2006) (Consulté le 22/06/2016) <http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/2005/053123.pdf>.
3. CEI 62660-2: Éléments d'accumulateurs lithium-ion pour la propulsion des véhicules routiers électriques – Partie 2: Essais de fiabilité et de traitement abusif. (2010).
4. UL Standard for Safety for Household and Commercial Batteries, UL 2054, Second Edition. (2004).
5. Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **104**, 4303–4418 (2004).
6. Eshetu, G. G. *et al.* In-depth safety-focused analysis of solvents used in electrolytes for large scale lithium ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 9145 (2013).
7. Eshetu, G. G. *et al.* LiFSI vs. LiPF₆ electrolytes in contact with lithiated graphite: Comparing thermal stabilities and identification of specific SEI-reinforcing additives. *Electrochimica Acta* **102**, 133–141 (2013).
8. D. Aurbach *et al.* Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems. *J. Power Sources* **68**, 91–98 (1997).
9. H. Yoshida *et al.* Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging. *J. Power Sources* **68**, 311–315 (1997).
10. Kumai, K. *et al.* Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell. *J. Power Sources* **81**, 715–719 (1999).
11. Shin, J.-S. *et al.* Effect of Li₂CO₃ additive on gas generation in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **109**, 47–52 (2002).
12. Gachot, G. *et al.* Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries. *J. Power Sources* **178**, 409–421 (2008).
13. Belharouak, I. *et al.* Safety characteristics of Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂ and Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂. *Electrochem. Commun.* **8**, 329–335 (2006).
14. Li, J. *et al.* The studies on structural and thermal properties of delithiated Li_xNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (0<x≤1) as a cathode material in lithium ion batteries. *Solid State Ion.* **177**, 1509–1516 (2006).
15. Ravdel, B. *et al.* Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes. *J. Power Sources* **119–121**, 805–810 (2003).

16. Nam, K.-W. *et al.* Structural changes and thermal stability of charged $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries studied by time-resolved XRD. *J. Power Sources* **189**, 515–518 (2009).
17. Röder, P. *et al.* A detailed thermal study of a $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based lithium ion cell by accelerating rate and differential scanning calorimetry. *J. Power Sources* **248**, 978–987 (2014).
18. Kong, D. P. *et al.* Study on High Temperature Stability of $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Cells from the Safety Perspective. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A1697–A1704 (2016).
19. Golubkov, A. W. *et al.* Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge. *RSC Adv* **5**, 57171–57186 (2015).
20. Liu, X. *et al.* Comprehensive calorimetry of the thermally-induced failure of a lithium ion battery. *J. Power Sources* **280**, 516–525 (2015).
21. Maleki, H. *et al.* Role of the cathode and anode in heat generation of Li-ion cells as a function of state of charge. *J. Power Sources* **137**, 117–127 (2004).
22. Mendoza-Hernandez, O. S. *et al.* Cathode material comparison of thermal runaway behavior of Li-ion cells at different state of charges including over charge. *J. Power Sources* **280**, 499–504 (2015).
23. Eshetu, G. G. *et al.* Fire behavior of carbonates-based electrolytes used in Li-ion rechargeable batteries with a focus on the role of the LiPF_6 and LiFSI salts. *J. Power Sources* **269**, 804–811 (2014).
24. Choi, J.-A. *et al.* Enhancement of thermal stability and cycling performance in lithium-ion cells through the use of ceramic-coated separators. *J. Power Sources* **195**, 6192–6196 (2010).
25. Roth, E. P. *et al.* Effects of separator breakdown on abuse response of 18650 Li-ion cells. *J. Power Sources* **174**, 579–583 (2007).
26. Orendorff, C. J. *et al.* Polyester Separators for Lithium-Ion Cells: Improving Thermal Stability and Abuse Tolerance. *Adv. Energy Mater.* **3**, 314–320 (2013).
27. Shayapat, J. *et al.* Electrospun polyimide-composite separator for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **170**, 110–121 (2015).

Conclusion générale

Dans le cas des batteries Li-ion, l'initiation de l'emballage thermique se produit à l'interface de l'électrode de graphite. Elle met en jeu, dans un tout premier temps, la décomposition de la SEI assistée par l'action du PF_5 , puis la réduction des solvants. Tous les composants de l'électrolyte jouent donc un rôle clé pour la sécurité de ces batteries Li-ion. L'objectif de cette thèse a été de comprendre l'influence des additifs et du sel de lithium.

D'après la littérature, le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte est influencé par de nombreux facteurs et notamment la présence d'additifs « renforceurs de la SEI ». Cependant, les résultats, dépendant fortement des conditions expérimentales (cyclage, échantillonnage, etc.), varient d'une étude à l'autre, et ne permettent pas de conclure aisément sur l'impact des différents composants de la batterie. C'est pourquoi, nous nous sommes attachés à mettre au point, tout d'abord, un protocole fiable pour l'analyse des composants par DSC. Celui-ci nous a permis d'étudier la contribution des différents composants de l'électrode de graphite. La caractérisation de la SEI, par spectroscopie infrarouge et microscopie électronique, ainsi que l'étude par DSC d'une poudre (Graphite / Carbone SP 90/10 %m) et d'un film (Graphite / Carbone SP / CMC / SBR 94/2/2/2 %m), en présence de l'électrolyte de référence (1 M LiPF_6 dans EC:DMC:EMC (1:1:1 v/v/v)) sans additif, a été effectuée. Les résultats ont montré que la présence de CMC limite la réduction électrochimique des solvants et conduit à une SEI plus fine ; cette modification se traduit par la diminution du phénomène exothermique associé à la décomposition de la SEI. D'autre part, contrairement à la CMC, le SBR contribue aux phénomènes thermiques par une réaction exothermique à 290 °C, avec le lithium intercalé. Une étude plus approfondie est nécessaire pour déterminer le mécanisme exact associé.

Cinq additifs commerciaux « renforceurs de SEI » (VEC, VC, FEC, 1,3-PS, SA) ont ensuite été testés. Ceux-ci sont connus dans la littérature, pour modifier la nature de la SEI et

améliorer les performances électrochimiques de la batterie (cyclabilité, durée de vie...). Nous avons voulu connaître l'impact de cette modification de la SEI sur l'emballage thermique et, dans un premier temps, sur le comportement thermique de l'électrode négative en présence d'électrolyte. Pour cela une caractérisation de la SEI par différentes techniques (microscopie, spectroscopie IR, spectrométrie de masse, RMN) a, tout d'abord, été entreprise. Les composants de la SEI ainsi que les mécanismes de réduction de ces différents additifs ont pu être déterminés, et dans le cas du 1,3-PS et du SA clairement identifiés pour la première fois. La réduction de ces additifs a conduit à la formation d'un sel de lithium monoanionique (SA, 1,3-PS), d'un sel de lithium dianionique (VEC) et d'un polymère (FEC et VC). Ce dernier s'est avéré être le plus efficace grâce aux meilleures propriétés de passivation de la SEI, qui ont pu être mises en évidence par GC/MS liquide, conférant à des cellules NMC/graphite la meilleure cyclabilité à 45 °C. L'analyse par DSC de l'interface graphite lithié/électrolyte après le premier et le sixième cycle à 45 °C a ensuite été effectuée. Hormis le 1,3-PS, chaque additif a un effet bénéfique en diminuant l'énergie dégagée et en déplaçant, pour certains (VC et FEC), la température de départ (T_{SEI}) de réaction. Là encore, la nature polymérique de la SEI apporte un réel gain sur le comportement thermique de l'électrode de graphite.

De plus, nous avons étudié l'effet synergique du VC avec SA ou 1,3-PS. Ce dernier n'amène aucun gain supplémentaire mais peut être ajouté dans les électrolytes afin de diminuer la quantité de gaz produit lors de l'étape de formation de la batterie. Par contre, un effet synergique est observé lors de l'association du VC et du SA. Celui-ci ne perdure pas après cyclage à 45 °C et l'utilisation du SA se montre même délétère en terme de cyclabilité. Une étude plus approfondie pour comprendre ce phénomène sera nécessaire, mais il semble que la formation de sels monoanioniques dans la SEI et particulièrement leur solubilité dans l'électrolyte soient au cœur du problème.

A la suite de ces travaux, une nouvelle famille d'additif a été envisagée. Celle-ci regroupe des composés analogues aux carbonates de l'électrolyte pour lesquels le groupement carbonyle (C=O) a été substitué par un groupement C=C(CN)₂. Les mécanismes de réduction de deux composés de cette nouvelle famille d'additif « renforceurs de la SEI », les dicyanoketene propylène/éthylène acetal, DCKPA et DCKEA, ont été mis en évidence. De manière similaire à leurs analogues carbonates (PC et EC), ils mènent à la formation de sels de lithium dianioniques RCHCH₂(CO₂C(CN)₂Li)₂ (avec R=H ou CH₃) et (CN)₂C=CO₂Li₂. L'ajout de 0,5 %m de DCKPA s'est avéré être bénéfique d'un point de vue de la sécurité, par un déplacement de la température de départ des phénomènes exothermiques à l'interface graphite lithié/électrolyte et des performances électrochimiques de cellules NMC/graphite. L'amélioration de la rétention de capacité observée lors des soixante premiers cycles à 45 °C est comparable à celle obtenue en présence de VC mais nécessite d'être confirmée par des cyclages à plus long terme. Les composés dinitriles de formule CN(CH₂)_nCN étant connus pour leur stabilité vis-à-vis de l'oxydation, il serait également intéressant de tester l'influence de cet additif en présence de cathode à haut potentiels, LMNO par exemple.

Toujours dans le but d'améliorer le comportement thermique de l'électrode négative, nous nous sommes intéressés à substituer le sel LiPF₆, afin d'éviter la formation de PF₅. D'après la littérature, LiFSI est le sel le plus prometteur pour le remplacement de LiPF₆. Cependant, bien que de meilleures performances électrochimiques aient été démontrées dans le cas de cellules LFP/graphite, l'utilisation du LiFSI reste limitée en raison de son inefficacité à protéger le collecteur de courant d'aluminium de la corrosion au-dessus de 4 V vs. Li⁺/Li⁰. Nous avons donc envisagé la substitution partielle du LiPF₆ par LiFSI pour l'utilisation dans les cellules NMC/graphite. Pour cela, une étude préliminaire de la corrosion du collecteur d'aluminium, par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie, a été effectuée. Celle-ci a permis de démontrer qu'il était possible de substituer LiPF₆ par LiFSI jusqu'à un taux maximum de 33% pour une utilisation jusqu'à 4,2 V vs. Li⁺/Li⁰. De plus, cette substitution partielle permet

d'améliorer le comportement thermique de l'interface graphite lithié/électrolyte en présence de VC. Il reste à savoir si la présence de 33% de LiFSI est suffisante pour observer un effet positif sur les performances électrochimiques des batteries NMC/graphite et des expériences supplémentaires sont nécessaires.

L'utilisation du VC (2%), du DCKPA (0,5%), du VC+SA (2/2%) ainsi que la substitution de 33% de LiPF_6 par LiFSI en présence de VC (2%) ont montré un effet bénéfique sur la stabilité thermique de l'interface graphite lithié/électrolyte. Il est donc apparu intéressant de connaître leur impact réel sur le phénomène d'emballlement thermique de la batterie. Dans ce but, des tests de stabilité ont été réalisés sur des prototypes NMC/graphite de faible capacité (~600 mAh) contenant ces compositions d'électrolyte. Pour cela, un nouveau dispositif, permettant de suivre l'évolution de la température de la batterie et les gaz émis lors d'une augmentation contrôlée de la température environnante, a été mis en place. Ces tests ont permis de confirmer les effets observés sur la température de départ des phénomènes exothermiques à l'échelle de l'électrode négative, et ont montré toute la pertinence d'une étude par DSC à l'échelle du matériau. Ce nouveau dispositif est parfaitement adapté pour l'étude de l'emballlement thermique de prototypes de faible capacité, et parfaire le dispositif pour la quantification de l'énergie dégagée pourrait être envisagé.

Lors de ces tests, en accord avec les résultats réalisés à l'échelle du laboratoire par C80, la contribution importante de l'électrode positive à base de NMC dans le phénomène d'emballlement thermique a été mise en exergue. En vue des futures générations de batterie Li-ion, il sera donc primordial de prendre en compte l'impact des modifications de matières actives de l'électrode positive et notamment celui du taux de nickel. Pour finir, le rôle fondamental de la contre-pression exercée sur la cellule a été mis en évidence, celle-ci pouvant quasiment inhiber l'emballlement selon nos essais réalisés à l'échelle du prototype. Au-delà de la chimie de la batterie, ce résultat souligne l'importance de l'optimisation du design des modules et des packs batteries sur les performances et la sécurité pour le véhicule électrique.

Annexe 1 :

Données infrarouges du DCKEA et DCKPA calculées par DFT et expérimentales

(C-PCM M06-2X/6-311++G(d,p))

Assignation	Longueur d'onde [cm ⁻¹]			
	DCKEA		DCKPA	
	th	exp	th	exp
$\bar{\nu}_{C=C}$	753(m)		753(m)	
$\nu_{O-C(HCH_3)}$			868(s)	819
$\nu_{i.p. (C=C)-O}$	886(m)	857	887(s)	856
ρ_{CHx}			943(w)	
$\rho_{CH_3} + \bar{\nu}_{CH_2}$			965(w)	
$\rho_{i.p. CH_2}$	892(w)			
$\nu_{i.p. H_2C-O}$	968(s)	911		
$\nu_{o.o.p. H_2C-O}$	1021(w)			
ν_{H_2C-O}			1010(s)	945
$\nu_{H_2C-O} + \nu_{HC-CH_3}$			1089(s)	1034
ν_{C-C}	1023(w)			
$\nu_{HC-CH_2} + \rho_{CHx}$			1162(m)	1109
$\nu_{HC-CH_3} + \rho_{CHx}$			1175(w)	
$\rho_{o.o.p. CH_2}$	1156(w)			
$\nu_{i.p. (C=C)-O} + \nu_{i.p. H_2C-O} + \nu_{i.p. (N=C)-C}$	1197(vs)	1148	1198(vs)	1151
τ_{CH_2}			1252(s)	1217
$\tau_{i.p. CH_2}$	1237(m)	1207		
$\tau_{o.o.p. CH_2}$	1263(s)			
$\omega_{i.p. CH_2} + \nu_{o.o.p. (C=C)-O} + \nu_{o.o.p. (N=C)-C}$	1264(s)	1224	1265(s)	1226
$\omega_{i.p. CH_2} + \bar{\nu}_{C=C}$	1315(s)	1278	1313(m)	1273
ω_{CHx}			1374(m)	1337
$\bar{\nu}_{i.p. CH_3;CH}$			1405(m)	1361
$\bar{\nu}_{o.o.p. CH_3;CH}$			1431(s)	1387
$\omega_{i.p. CH_2} + \nu_{o.o.p. (C=C)-O}$	1483(s)	1443		
ρ_{CH_3}			1483(w)	
$\omega_{i.p. CH_2} + \nu_{o.o.p. (C=C)-O} + \rho_{CH_3}$			1484(s)	1439
$\bar{\nu}_{CHx}$			1495(w)	
$\bar{\nu}_{CH_2}$			1522(s)	1476
$\bar{\nu}_{i.p. CH_2}$	1521(m)	1476		
$\bar{\nu}_{o.o.p. CH_2}$	1527(s)	1490		
$\nu_{C=C} + \nu_{i.p. (C=C)-O} + \nu_{i.p. (N=C)-C}$	1644(vs)	1587	1641(vs)	1588
$\nu_{o.o.p. C\equiv N}$	2376(vs)	2221	2374(vs)	2221
$\nu_{i.p. C\equiv N}$	2392(vs)	2230	2391(vs)	2232
$\nu_{i.p. C-H (CH_3)}$			3080(w)	
$\nu_{i.p. C-H (CH;CH_2)}$			3116(w)	
$\nu_{o.o.p. C-H (CH;CH_2)}$			3128(w)	
$\nu_{i.p. C-H (CH_2)}$	3135(w)			
$\nu_{o.o.p. C-H (CH_2)}$	3139(w)			
$\nu_{o.o.p. C-H (CH_3)}$			3162(w)	
			3171(w)	

Annexe 2 :Données infrarouges de $(\text{CN})_2\text{C}=\text{CO}_2\text{Li}_2$ calculées par DFT et expérimentales*(C-PCM M06-2X/6-311++G(d,p))*

Assignation ($\text{CN})_2\text{C}=\text{CO}_2\text{Li}_2$	Longueur d'onde [cm^{-1}]	
	Théorique	Experimentale
$\bar{\delta}_{\text{C}=\text{C}}$	762(s)	793
$\nu_{\text{i.p. (C=)C-O}}$ + $\nu_{\text{i.p. (N=)C-C}}$	832(s)	879
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ + $\nu_{\text{i.p. (N=)C-C}}$	1173(w)	1182
$\nu_{\text{o.o.p. (N=)C-C}}$	1261(w)	
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ + $\nu_{\text{i.p. (C=)C-O}}$	1341(vs)	1385
$\nu_{\text{o.o.p. C-O}}$	1515(vs)	1512
$\nu_{\text{o.o.p. C}\equiv\text{N}}$	2175(vs)	2170
$\nu_{\text{i.p. C}\equiv\text{N}}$	2225(vs)	2210

L'influence de l'électrolyte dans le phénomène d'emballlement thermique des batteries Li-ion a été étudiée à travers le rôle des additifs et du sel de lithium. L'analyse du comportement thermique de l'interface graphite lithié/électrolyte a été effectuée grâce à l'utilisation combinée de la DSC et de techniques analytiques (IR, GC/MS...).

Parmi les différents additifs commerciaux « Renforceurs de la SEI » testés (VC, FEC, VEC, 1,3-PS, SA), ceux menant à la formation d'un polymère (VC, FEC) se sont avérés être les plus efficaces tant d'un point de vue de la stabilité thermique du graphite lithié que des performances électrochimiques à 45 °C. Une nouvelle famille d'additifs, les dicyanokétènes, a également été étudiée et s'est montrée bénéfique sur la sécurité et la cyclabilité. Le sel LiFSI, introduit dans un électrolyte à base de LiPF₆ à hauteur de 33% permet, d'une part, une utilisation jusqu'à 4,2 V et d'autre part, une amélioration du comportement thermique du graphite lithié en présence de VC.

Des tests de stabilité thermique de prototypes NMC/graphite de faible capacité (~600 mAh) ont permis de confirmer les effets observés à l'échelle de l'électrode négative. De plus, la forte contribution de l'électrode positive dans le phénomène d'emballlement thermique a été mise en évidence ainsi que le rôle clé exercé par la contre pression.

The electrolyte influence on the Li-ion batteries thermal runaway was studied through the role of additives and lithium salt. The thermal behavior analysis of lithiated graphite/electrolyte interface was performed using DSC along with other analytical techniques (IR, GC/MS...).

Among tested commercial "SEI forming improver" additives (VC, FEC, VEC, 1,3-PS, SA), those leading to the formation of polymers (VC, FEC) were found to be the most efficient on both lithiated graphite thermal stability and electrochemical performances at 45 °C. A new additives family, named dicyanoketene, was also investigated and showed beneficial effect on the safety and cyclability. The 0.33 M LiFSI and 0.66 M LiPF₆ salt ratio can be used until 4.2 V without facing aluminum corrosion and it was found to improve the thermal behavior of lithiated graphite/electrolyte in presence of VC.

Thermal stability tests on low capacity (~600 mAh) NMC/graphite prototypes allowed to confirm the effects observed at the negative electrode scale. Moreover, the strong contribution of the positive electrode in the thermal runaway phenomenon was highlighted as well as the key role of back pressure.