



HAL
open science

Étude des processus interfaciaux en technologie lithium-ion par analyses operando

Antonin Gajan

► **To cite this version:**

Antonin Gajan. Étude des processus interfaciaux en technologie lithium-ion par analyses operando. Chimie analytique. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS067 . tel-03715390

HAL Id: tel-03715390

<https://theses.hal.science/tel-03715390>

Submitted on 6 Jul 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.

Sorbonne Université

Ecole doctorale 388 - Chimie Physique et Chimie Analytique

Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), UMR CNRS 8235

Etude des processus interfaciaux en technologie lithium-ion par analyses operando

Antonin Gajan

Thèse de doctorat de chimie physique

Dirigée par Ivan T Lucas et co-encadrée par Julien Demeaux

Pour une soutenance publique prévue le **9 février 2022**

Devant un jury composé de :

M^{me} Villevieille Claire

Directrice de recherche – Grenoble INP / Université Grenoble Alpes – Laboratoire Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI)

Rapporteuse

M. Dedryvère Rémi

Professeur – Université de Pau et des pays de l'Adour – Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM)

Rapporteur

M^{me} Casas Cabanas Montserrat

PhD – Chef de groupe de recherche – Advanced Electrode Materials (CIC Energigune) – Álava Espagne

Examinatrice

M^{me} Baddour-Hadjean Rita

Directrice de recherche – Université de Paris est Créteil – Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE)

Examinatrice

M^{me} Laberty-Robert Christel

Professeure – Sorbonne Université – Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP)

Examinatrice

M. Humbert Bernard

Professeur – Université de Nantes – Institut des Matériaux de Nantes (IMN)

Examinateur

M. Demeaux Julien

PhD – Ingénieur de recherche – Département de la Recherche / Saft Bordeaux

Co-encadrant

M. Lucas Ivan T

Maître de conférences HDR – Sorbonne Université – Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE)

Directeur de thèse



Except where otherwise noted, this work is licensed under <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

« Nous n'héritons pas de la terre de nos parents, nous l'empruntons à nos enfants. »

Antoine de Saint-Exupéry

Remerciements

Pour commencer, je souhaite tout d'abord remercier les personnes ayant rendu cette thèse possible, à savoir notamment Patrick Bernard et Cécile Tessier à Saft (respectivement directeur du département recherche et cheffe du département recherche lithium-ion) et Hubert Perrot, directeur du laboratoire LISE.

Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude à Ivan Lucas, maître de conférences au LISE, d'avoir dirigé ma thèse avec tant de disponibilité, d'écoute et d'intéressement. Ces trois années au LISE ont été pour moi synonymes de passion et d'épanouissement professionnel grâce à son suivi constant, dans les meilleurs moments comme dans les plus compliqués. Je me souviendrai longtemps des discussions scientifiques que nous avons pu avoir, m'aidant permis de continuellement progresser sur les différents aspects des métiers de la recherche. L'attention qu'il a portée à chaque étape de ma thèse, et donc de ma formation, aura été assez exceptionnelle et je lui en suis ainsi profondément reconnaissant.

Merci aussi infiniment à Julien Demeaux, ingénieur de recherche à Saft, pour avoir co-encadré cette thèse. Sa disponibilité et sa grande expertise du domaine des interfaces des batteries lithium-ion m'auront guidé pendant ces trois années. Sa volonté de se tenir au courant de chaque avancée du projet et les nombreuses discussions scientifiques en découlant ont largement contribué au résultat final de ce travail. Son accueil chaleureux au sein de l'entreprise Saft lors de mes venues à Bordeaux m'auront aussi permis de découvrir une autre facette du domaine de la recherche. Cette thèse lui doit donc beaucoup, donc merci pour tout cela.

Il est également important pour moi de remercier d'une part Claire Villevieille et Rémy Dedryvère d'avoir accepté de rapporter mes travaux, et d'autre part Montserrat Cassas Cabanas, Rita Baddour-Hadjean, Christel Laberty-Robert et Bernard Humbert, d'avoir accepté d'examiner mes travaux. L'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux ont permis d'aboutir sur des échanges riches et nourris lors de la soutenance de thèse.

Je suis également très reconnaissant envers tous les collaborateurs ayant permis l'obtention des résultats présentés dans cette thèse : Du côté du LISE, je souhaiterais tout d'abord remercier Laure Fillaud et Constance Lecourt pour m'avoir initié à la synthèse organique des produits de dégradation des électrolytes de batterie lithium-ion et à la synthèse inorganique des nanoparticules d'or. Merci aussi à Axel Desnoyers De Marbaix pour la conception des cellules spectro-électrochimiques, à Françoise Pillier et Stéphanie Delbrel pour leur expertise en microscopie électronique à balayage ainsi qu'à Timothée Lang et Kethsovann Var d'avoir travaillé, en tant que stagiaire de M2 sous ma supervision,

sur l'utilisation de la méthode SHINERS sur anodes de carbone et sur la mise en place d'une méthode de titrage électrochimique de la dissolution du manganèse lors du cyclage d'un accumulateur lithium-ion. Du côté de Saft, un grand merci à Estelle Carrapa et Marlène Oswald, techniciennes de recherche, pour leur chaleureux accueil à Saft et pour les nombreux conseils techniques concernant les expériences réalisées au sein de l'entreprise. Merci également à Olivier Guider pour les mesures de spectroscopie de fluorescence X et de diffraction des rayons X, à Benoit Mortemard de Boisse pour son expertise concernant la synthèse du LNMO et à Bernard Simon pour les discussions scientifiques ayant grandement contribué aux avancées des études. Cette thèse a également été pour moi l'occasion de collaborer avec des intervenants extérieurs à Saft et au LISE. Je souhaiterais ainsi les remercier pour le temps accordé à ce projet. C'est le cas de France Lam, à l'IBPS, et de Jean François Lemineur, à l'ITODYS, pour les mesures de spectroscopie de fluorescence *operando* ; de Stéphanie Belin et Delphine Vantelon, au synchrotron Soleil, pour les mesures de spectroscopie d'absorption X ; de Renaud Bouchet et Philippe Dumaz, au LEPMI, pour la préparation des films minces de LNMO et les nombreuses discussions scientifiques en découlant ; de Frederick Tielens, Flavio Siro Brigiano et Gaetan Olbrechts, au VUB, pour les calculs numériques des spectres Raman des produits de dégradation des électrolytes de batteries lithium-ion ; de Ludovic Bellot-Gurlet, au MONARIS, pour les mesures FT-Raman NIR ; et de Patricia Abellan, à l'IMN, pour les mesures de microscopie électronique à transmission. La bienveillance de toutes ces personnes à mon égard et l'intéressement qu'ils ont pu avoir concernant ce projet ont permis de réaliser de belles avancées scientifiques et m'ont permis de faire de belles rencontres. Ces collaborations extérieures m'ont d'ailleurs permis de découvrir d'autres manières de travailler, notamment en me rendant la plupart du temps sur place pour réaliser les expériences.

Si ces trois années de thèse m'ont permis de vivre des moments inoubliables, c'est aussi grâce aux personnes, devenues ami(e)s, m'ayant accompagné au quotidien au laboratoire. Un grand merci à Guillaume, de m'avoir accueilli au sein du LISE et de m'avoir épaulé dans mes débuts. Merci à Aja, Alice, et Gabriel, mes fidèles compères de travail avec qui nous avons vécu toutes les étapes de nos thèses en restant soudés pour s'entraider. Merci à Jad et Constance, d'avoir partagé mon bureau et subi à la fois mon hyperactivité et mes plaintes récurrentes. Merci à Camille, Julien, Sophia, Sophie, Laure, Emmanuel, Thomas, Ines, Zak et tous les autres stagiaires ou doctorants avec qui j'ai eu la chance de partager un repas, un café ou un apéro. Ces moments partagés auront rendu cette thèse si agréable à vivre.

Finalement je souhaite profondément remercier ma famille et mes proches. D'abord mes parents, mon frère et ma sœur, ayant fait ce que je suis devenu aujourd'hui. Une mention spéciale pour ma mère et son accompagnement sans faille dans chaque étape importante de ma vie, et pour mon père, le scientifique de la famille, pour m'avoir donné le goût de la science : je reprends le flambeau de

la recherche, tu auras bien mérité ta retraite heureuse ! Impossible de conclure ces remerciements sans penser à mes ami(e)s et à ma chérie, qui m'entourent au quotidien et font de ma vie un bonheur total. Merci particulièrement, du fond du cœur, à Odeline, de partager ta vie avec la mienne et de me rendre si heureux chaque jour. A vous tous, vous avez même réussi à me faire apprécier 3 années à Paris grâce à votre présence au (quasi)quotidien, c'est pour dire... Quand tout va bien d'un point de vue personnel, c'est toujours facile d'avancer professionnellement, alors cette thèse je vous la dois aussi beaucoup !

Table des matières

Introduction générale.....	5
Chapitre 1: Etat de l'art	9
1.1. Enjeux du stockage de l'énergie	9
1.1.1 Les accumulateurs lithium-ion.....	12
1.1.2 La spinelle haute-tension $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO).....	14
1.2. Les processus interfaciaux en système lithium-ion	16
1.2.1 Méthodes de caractérisation des interfaces.....	17
1.2.2 Réduction de l'électrolyte à l'électrode négative	22
1.2.3 Oxydation de l'électrolyte à l'électrode positive	27
1.2.4 Dissolution des matériaux actifs et communication chimique croisée des électrodes.....	28
1.2.5 Autres mécanismes de dégradation des systèmes LIBs	32
1.3. La spectroscopie Raman comme outil diagnostique des systèmes lithium-ion	33
1.3.1 La spectroscopie Raman	34
1.3.2 Application de la spectroscopie micro-Raman aux systèmes LIB.....	42
1.3.3 La spectroscopie Raman exaltée pour l'étude des processus interfaciaux.....	44
1.3.4 Méthodes innovantes pour l'étude des processus interfaciaux des systèmes LIB	53
Conclusion.....	57
Chapitre 2 : Optimisation de la méthode SHINERS pour l'étude des processus interfaciaux en batteries lithium-ion.....	59
2.1. Mise en place expérimentale de la spectroscopie Raman operando en système lithium-ion.....	60
2.1.1 Développement de la cellule spectro-électrochimique	60
2.1.2 Choix de la longueur d'onde de la sonde Raman.....	64
2.1.3 Détail du montage expérimental complet	65
2.1.4 Tests de validation du montage.....	67
2.2. Adaptation de la méthode SHINERS à la caractérisation des processus interfaciaux en systèmes lithium-ion.....	74

2.2.1 Synthèse de nanoparticules d'or isotropes.....	75
2.2.2 Synthèse et caractérisation de SHINs anisotropes.....	78
2.2.3 Vérification de l'inertie chimique et électrochimique des SHINs.....	86
2.2.4 Tests d'exaltation du signal Raman sur systèmes modèles	87
2.2.5 Influence de la polarisation des électrodes sur l'exaltation du signal Raman.....	91
2.2.6 Evaluation de l'influence de la sonde SHINERS en conditions LIB.....	93
Conclusion.....	95
Chapitre 3 : Etude de l'interphase d'électrolyte solide (SEI) par spectroscopie Raman exaltée SHINERS.....	97
3.1. Signatures Raman d'analogues synthétiques de la SEI - Construction d'une banque spectrale de données	99
3.1.1 Recensement des espèces composant les SEIs.....	99
3.1.2 Synthèse des analogues synthétiques de la SEI	100
3.1.3 Spectres Raman expérimentaux des analogues synthétiques de la SEI	102
3.2. Etude de la dynamique de formation de la SEI sur électrode d'étain.....	106
3.2.1 Détail de la séquence expérimentale utilisée pour les mesures SHINERS in situ.....	107
3.2.2 Dynamique de composition de la SEI sur étain au contact de l'électrolyte EC-DEC LiPF ₆ . 108	
3.2.3 Interprétation des signatures Raman	111
3.2.4 Influence de la nature de l'électrode sur la composition de la SEI	114
3.2.5 Influence de la nature des solvants de l'électrolyte sur la composition de la SEI	116
3.2.6 Bilan des mesures SHINERS réalisées sur électrodes métalliques d'étain et d'or.....	120
3.3. Etude des mécanismes de réduction de l'électrolyte sur carbone	121
3.3.1 Dynamique de composition de la SEI sur carbone dans EC-DEC LiPF ₆	122
3.3.2 Influence de la formulation de l'électrolyte sur la composition de la SEI sur carbone	125
3.4. Conclusion.....	130

Chapitre 4 : Origine et impact de l'instabilité interfaciale sur le matériau d'électrode positive $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) – Mise en évidence par des techniques operando croisées.....	133
4.1. Suivi operando des changements de composition du matériau LNMO en cyclage.....	135
4.1.1 Préparation d'électrodes composites	135
4.1.2 Elaboration d'électrodes de LNMO pur (films minces)	139
4.2. Caractérisation des phénomènes interfaciaux à l'électrode positive par SHINERS in situ.....	147
4.2.1 CEI : "mythe ou réalité " ? Mise en évidence de l'instabilité interfaciale sur carbone	147
4.2.2 Dynamique interfaciale sur LNMO (films minces).....	148
4.2.3 Identification des espèces formées à haut potentiel à l'interface LNMO / électrolyte	155
4.3. Oxydation dissolutive et contamination chimique croisée.....	157
4.3.1 La fluorescence comme traceur de la dissolution ?	158
4.3.2 Piégeage et titrage des produits d'oxydation solubles en conditions operando	165
4.3.3 Bilan des études sur la dynamique de dissolution et de migration des métaux de transition du LNMO.....	181
4.3.4 Dynamique globale - Etude préliminaire par mesures d'absorption X	184
Conclusion.....	187
Conclusion générale et perspectives	189
Annexes.....	195
Liste des acronymes	214
Références	216

Introduction générale

Dans le contexte d'une consommation énergétique mondiale en constante augmentation et de l'urgente nécessité de réduire notre dépendance aux énergies fossiles fortement polluantes, le développement des méthodes de stockage électrochimiques de l'énergie se présente comme l'un des principaux enjeux du XXI^{ème} siècle. En effet, alors que le prix Nobel de chimie a été attribué en 2019 à John Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino pour leurs travaux sur le développement des batteries lithium-ion (LIB), le marché des accumulateurs au lithium connaît actuellement une croissance exponentielle ¹ et cette technologie pénètre en masse dans des marchés industriels de plus en plus variés. C'est le cas des applications stationnaires pour le stockage de l'énergie produite par les énergies renouvelables intermittentes mais aussi des applications mobiles liées par exemple aux transports (véhicules électriques et avions de ligne hybrides notamment) pour lesquelles l'énergie embarquée (Wh/L, Wh/kg) est critique.

Pour répondre à ces nouveaux besoins, de nouvelles familles de matériaux d'électrodes positives et négatives ainsi que de nouvelles formulations d'électrolyte sont proposées ². Pour accroître l'énergie spécifique des accumulateurs, deux principales stratégies peuvent être suivies : l'augmentation de la différence de potentiel entre les deux électrodes du système (c'est-à-dire la force électromotrice du système) ou l'augmentation du nombre de sites d'insertion du lithium au sein des matériaux hôtes (c'est-à-dire la charge électrique pouvant être délivrée par gramme ou litre de matière active). Parallèlement, dans le respect des enjeux écologiques et par souci de sécurité, de nouvelles formulations d'électrolytes moins inflammables et de compositions d'électrodes alternatives sans cobalt sont à l'étude. Enfin, dans l'optique d'accroître la durée de vie des accumulateurs et de diminuer la réactivité des matériaux haute-énergie pour stabiliser les interfaces, de nouveaux éléments sont proposés, comme l'ajout d'additifs à l'électrolyte, le dopage des matériaux d'électrodes ou l'utilisation de revêtements protecteurs.

Ainsi, de nouveaux matériaux d'électrode négative, alternatifs au graphite, formant par exemple des phases alliées riches en lithium (silicium, étain) font l'objet de travaux de recherche importants. Du côté positif, des oxydes de métaux de transition à structure spinelle (comme LiMn_2O_4 LMO ou $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, LNMO) ou à structure lamellaires « Li-rich » (Li-rich $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, NMC) sont envisagés en remplacement des matériaux à oxydes lamellaires « classiques » (LiCoO_2 , LCO) ou à structure olivine (LiFePO_4 , LFP). Le recours à un état particulière (micro / nanométrique) de la matière active permet de s'affranchir de limitations liées à la faible conductivité (oxydes de métaux de transition...) ou / et à la respiration de ces matériaux (variation de volume des phases alliées). Il nécessite cependant la formulation d'électrodes composites (intégrant un agent conducteur électronique carboné réactif et un

liant polymère) dont les caractéristiques (épaisseur, porosité, nature et quantité de carbone) garantissant une percolation électronique / ionique des électrodes et une tenue mécanique optimales en cyclage.

Les performances de ces accumulateurs sont alors étroitement liées à la maîtrise de la stabilité des interfaces au sein des électrodes composites (collecteur de courant / agent conducteur / matériau actif) mais aussi de l'électrode avec l'électrolyte³. En effet, le fonctionnement de ces matériaux hôtes prometteurs en dehors de la fenêtre de stabilité des électrolytes LIBs (mélange de carbonates organiques et de sel fluorés de lithium) donnent lieu à des phénomènes interfaciaux impliquant d'une part la réduction de l'électrolyte à l'électrode négative et l'oxydation de l'électrolyte à l'électrode positive (réactions secondaires), et d'autre part la possible dissolution des matériaux actifs en cyclage. Ces processus conduisent à une accumulation de produits de réaction à la surface des électrodes (« interphases » d'électrolyte : SEI à la négative et CEI à la positive) ou bien au voisinage de l'électrode (composés solubles complexes, moléculaires et gazeux). Les propriétés des couches formées, c'est-à-dire leur composition, leur structure, leur stabilité (chimique, mécanique), leur caractère résistif au transport électronique (passivation) et ionique et la quantité de charge consommée de façon irréversible lors de leur formation (contribuant à la capacité irréversible) dépendent à la fois de la composition / structure des matériaux actifs mais aussi de la formulation des électrolytes utilisés.

La connaissance de la nature et de la dynamique des processus interfaciaux est la condition préalable à l'optimisation de la formulation des électrodes et des électrolytes en vue de performances en cyclage accrues. Cependant, les techniques d'analyse disposant de la sensibilité, de la résolution temporel et spatiale adaptée et pouvant être implémentées dans les conditions de fonctionnement des matériaux (in situ et operando) sans modification de leur composition (dommage sous faisceau) sont peu nombreuses et restent à développer.

Le travail présenté dans ce manuscrit, issu d'une collaboration entre le laboratoire LISE et la société Saft, porte sur la compréhension des mécanismes interfaciaux à l'origine de la chute de performance de systèmes LIB au cours du cyclage. Ce projet s'est principalement appuyé sur l'étude du matériau d'électrode $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO).

Ce composé LNMO est en effet considéré comme l'un des matériaux d'électrodes positives les plus prometteurs pour remplacer les matériaux à base de cobalt commercialisés à ce jour⁴. Grâce à sa capacité spécifique théorique importante (147 mAh/g) et sa tension de fonctionnement élevée (4,7 V vs Li^+/Li), il atteint une densité énergétique théorique accessible de 650 Wh/kg, soit respectivement 1,6 et 1,3 fois plus que le LiMn_2O_4 et le LiFePO_4 ⁴. En revanche, le LNMO subit une rapide perte de capacité en cyclage, ce qui limite son développement à grande échelle. Les causes invoquées expliquant les pertes

de performances de ce matériau en cyclage sont d'une part l'oxydation catalytique des solvants LIB à sa surface entraînant la formation d'une CEI non passivante ⁵ et d'autre part la dissolution de ses métaux de transitions (Mn, Ni) ⁶ qui est associé à la diffusion / migration des métaux de transitions dissouts depuis l'électrode positive vers la négative. Cette contamination / communication croisée des systèmes à base de LNMO, est à l'origine de l'électrodépôt ou de l'intégration de métaux au sein de la SEI à l'électrode négative. Ce phénomène est autrement appelé « chemical cross-talk » ⁷ et impacte finalement les performances électrochimiques de l'électrode négative et donc du système complet.

L'objectif de ce travail est donc multiple : accéder à la nature et à la dynamique des processus interfaciaux, établir leur corrélation avec les changements structuraux du matériau actif lors du cyclage puis mettre en évidence et quantifier, dans la mesure du possible, la contamination chimique croisée d'un système en fonctionnement. Dans cette optique, des méthodes d'analyse spectroscopiques et électrochimiques originales ont été développées et mises en œuvre en conditions in situ / operando ¹. Le manuscrit est organisé en 4 chapitres indépendants détaillés ci-dessous.

Le **chapitre 1** aura pour objectif de positionner l'étude dans le contexte du développement de systèmes LIBs plus performants. Il détaillera les progrès réalisés jusqu'ici autour de la connaissance des processus interfaciaux à l'origine de la perte de capacité des accumulateurs au lithium puis présentera un état de l'art des différentes méthodes d'analyses développées en conditions operando ayant permis de caractériser les mécanismes mis en jeu aux interfaces électrodes / électrolyte. Ce chapitre exposera en détails le principe des techniques spectroscopiques Raman et de fluorescence au cœur de ce travail, et notamment de la spectroscopie Raman exaltée de surface utilisant des nanoparticules comme amplificateurs plasmoniques (**SHINERS**).

Le **chapitre 2** rendra compte de la démarche expérimentale suivie et des développements techniques réalisés au cours de ces travaux afin d'adapter et d'optimiser la méthode SHINERS en vue de la caractérisation in situ / operando des interfaces électrode / électrolyte en système LIB. L'élaboration de nanoparticules à structure cœur@coquille Au@SiO₂ (SHINs) et leur utilisation dans le cadre de la technique SHINERS seront exposées. Enfin, l'efficacité des SHINs pour extraire des signatures chimiques de composés moléculaires au contact d'électrolyte organiques LIB et l'optimisation des conditions d'analyse in situ / operando seront établies sur des systèmes modèles pertinents.

¹ L'usage des termes in situ (latin) et operando (italien, initialement introduit pour la catalyse) étant souvent galvaudé, nous préférons en donner une définition qui sera utilisée dans ce travail. « Conditions in situ » fera référence à un système analysé sous polarisation potentiostatique (rampe de potentiel linéaire ou cyclique, marche de potentiel chronoampérométrique ou non au contact d'un électrolyte LIB), alors que « conditions operando » fera référence à un système analysé en cyclage galvanostatique (chronopotentiométrie à courant constant).

Le **chapitre 3** s'intéressera à l'application de la méthode SHINERS à la caractérisation des processus interfaciaux sur systèmes LIB en fonctionnement en s'attendant tout d'abord à l'étude de matériaux d'électrode négative, pour lesquels la connaissance des mécanismes de dégradation des électrolytes est bien plus avancée que sur matériaux d'électrode positive. Ainsi la capacité à extraire des signatures chimiques interfaciales a d'abord été étudiée sur des électrodes métalliques modèles (or puis étain, ne présentant pas de signature Raman) puis sur une électrode composite constituée de carbone (présentant une signature chimique associée à une forte section efficace de diffusion Raman). L'influence de la nature du matériau d'électrode et de la composition des électrolytes sur la dynamique de composition interfaciale sera discutée (nature des produits de réaction, stabilité).

Enfin, le **chapitre 4** sera dédié à l'étude des mécanismes interfaciaux sur une électrode positive LNMO. La capacité de la spectroscopie SHINERS à suivre une dynamique de composition interfaciale sur une électrode positive sera tout d'abord évaluée. Ensuite, dans le but de mieux appréhender les mécanismes de dissolution des métaux de transitions du LNMO et leur couplage éventuel à l'oxydation de l'électrolyte, une stratégie d'analyse double sera présentée : le suivi dynamique de la formation et de la diffusion / migration de produits de réactions fluorescents et / ou électroactifs (produits d'oxydation de l'électrolyte et complexes de métaux de transitions) par *i)* des mesures de fluorescences, et *ii)* l'introduction d'une méthode originale de titration électrochimique en conditions operando. Afin d'identifier le rôle de chacun des constituants de l'électrode, des analyses sur des matériaux composites mais également sur des matériaux purs (carbone, LNMO) ont été menées en parallèle. L'influence de la structure cristallographique de LNMO et de la composition de l'électrolyte sera également discutée. Des résultats préliminaires et complémentaires basés sur des mesures de spectroscopie d'absorption X, permettant l'observation operando du système dans son ensemble, appuieront les conclusions présentées.

En conclusion, nous résumerons les résultats les plus marquants obtenus dans le cadre de ce travail et présenterons les perspectives envisagées.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1.1. Enjeux du stockage de l'énergie

La prédominance actuelle des combustibles fossiles (84% du mix énergétique mondial, soit 27% pour le charbon, 33,1 % pour le pétrole et 24,2 % pour le gaz d'après le rapport statistique 2020 des énergies mondiales réalisé par le groupe BP ⁸, **Figure 1-1d**) pour fournir de l'énergie à une population en constante augmentation (de 4 milliards en 1975 à 9 milliards prévus en 2050 ⁹, **Figure 1-1a**) nous conduit inéluctablement et rapidement vers une limitation des ressources disponibles sur Terre. Cette diminution drastique de la disponibilité des combustibles fossiles est associée à un changement climatique s'accroissant chaque année, ayant pour conséquence une élévation de température estimée de 1,1 à 6,4°C au cours du 21^{ème} siècle d'après le dernier rapport du GIEC de 2021¹⁰ (**Figure 1-1b**). En effet, la production d'énergie impliquant les combustibles fossiles est extrêmement polluante étant donné qu'entre 800 et 1050 grammes de CO₂ sont rejetés dans l'atmosphère par kWh produit (sur l'ensemble du cycle de vie) pour le charbon, contre 430 pour le gaz, 6 pour le nucléaire, entre 3 et 22 pour l'éolien et entre 60 et 150 pour le photovoltaïque d'après les estimations réalisées par l'ADEME et EDF ¹¹ (**Figure 1-1c**). Dans ce contexte, le développement des méthodes de production d'énergie bas carbone devient indispensable.

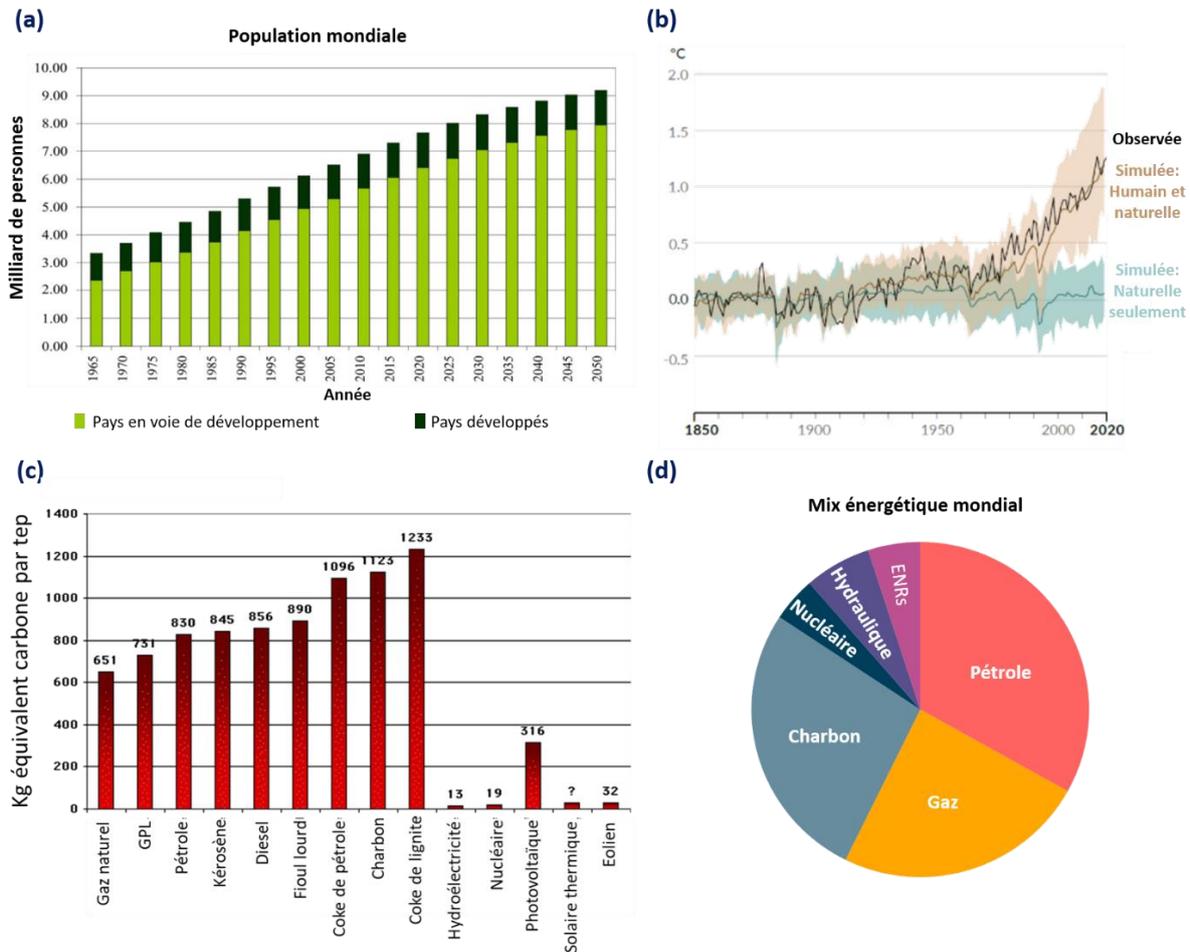


Figure 1-1 - Mise en évidence de l'importance des enjeux environnementaux : (a) Croissance démographique continue. Figure reproduite d'après les travaux de Tripathi et al. ⁹ ; (b) Estimations de l'augmentation de la température moyenne de la planète. Figure reproduite d'après le rapport du GIEC 2021 ¹⁰ ; (c) Rejet de gaz à effet de serre des principaux systèmes de production de l'énergie. Figure reproduite des travaux de JM Jancovici ¹² ; (d) Mix énergétique mondial largement dominé par l'utilisation des énergies fossiles. Figure reproduite d'après le rapport de BP ⁸.

Bien que l'utilisation des sources d'énergies dites « renouvelables » (ENRs) soit une des voies de substitution des combustibles fossiles pour produire de l'énergie dans un futur proche (en nette augmentation ces 10 dernières années, avec une multiplication par 6 de la quantité d'énergie produite en utilisant le photovoltaïque entre 2010 et 2020 ⁸ par exemple, **Figure 1-2**), elles restent pour la plupart non pilotables puisque ce sont des sources d'énergies intermittentes qui sont soumises aux conditions météorologiques aléatoires. Elles ne permettent donc pas une production continue en énergie pour répondre aux pics de consommation énergétique des populations. Pour remédier à ce problème, une stratégie consiste à développer des méthodes de stockage d'énergie stationnaires performantes permettant d'adapter la quantité d'énergie disponible en fonction des fluctuations de consommation des utilisateurs. De plus, face à l'émergence de systèmes embarqués de plus en plus complexes et performants (et donc plus gourmands en énergie) dans notre quotidien, les systèmes de stockage de l'énergie nécessitent d'être améliorés pour répondre à la demande des consommateurs. Enfin, le développement de systèmes de stockage plus sûrs, légers et performants sera la clé de l'immense défi

visant à permettre l'essor des voitures électriques (EVs) prévu dans les prochaines années (la demande mondiale d'EVs devrait être multipliée par 10 en 2030 d'après le rapport Iris France de l'alliance européenne des batteries ¹³).

Ces trois enjeux forts du stockage de l'énergie se sont alors traduits par une multiplication, par 80 entre 2000 et 2018, de la quantité de batteries lithium-ion produites. Celle-ci devrait d'ailleurs être de nouveau multipliée par 17 jusqu'en 2030, d'après l'agence internationale de l'énergie ¹⁴.

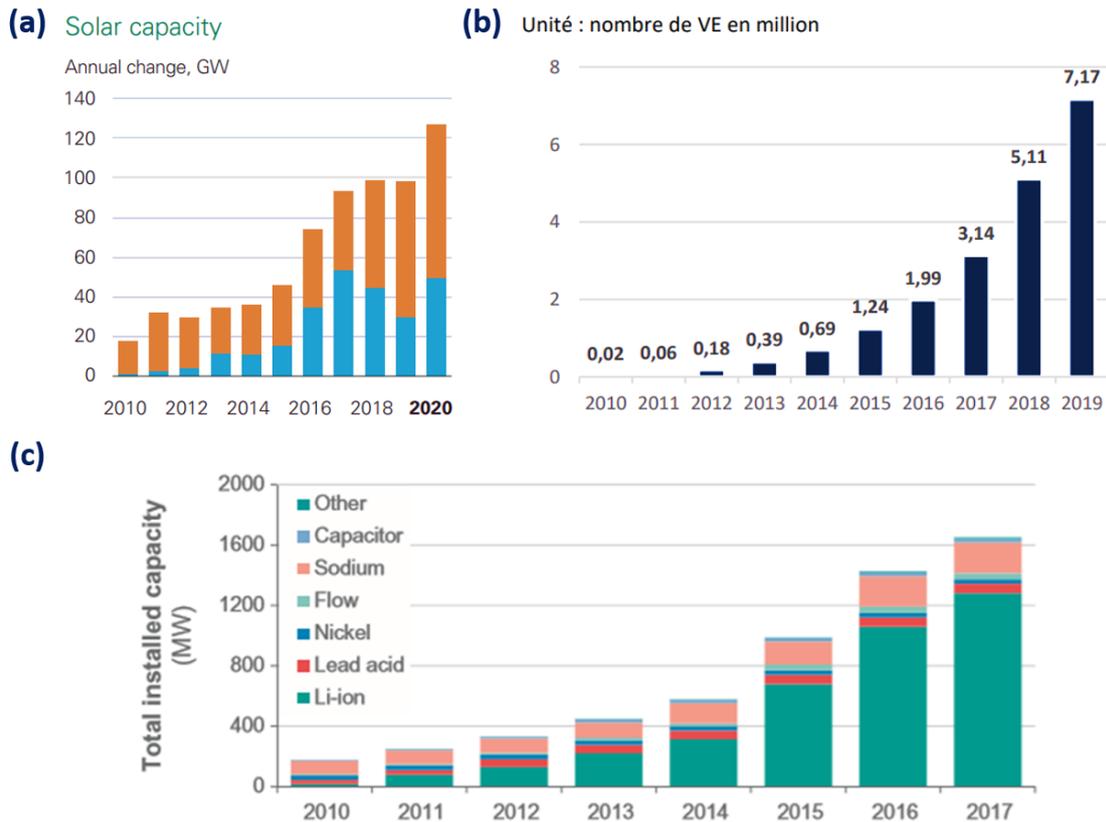


Figure 1-2 - Mise en évidence de l'importance d'investir dans le développement des systèmes de stockage de l'énergie : (a) Développement de l'utilisation des énergies renouvelables intermittentes nécessitant d'être couplées à des systèmes de stockage stationnaire. Figure reproduite du rapport de BP ⁸ ; (b) Développement récent des voitures électriques. Figure reproduite du rapport Iris France de l'alliance européenne des batteries ¹³ ; (c) Production totale des systèmes de stockage de l'énergie en augmentation exponentielle. Figure reproduite des travaux de Lebedeva et al. ¹

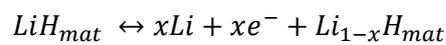
Par conséquent, pour répondre à cette grande problématique qui marquera le XXI^{ème} siècle, un important effort doit être fait par la communauté scientifique pour accélérer le développement des méthodes de stockage énergétique en multipliant / diversifiant les solutions techniques et en améliorant leurs performances. Malgré que les différents types de technologies développées depuis plus de 30 ans (détaillées en **Figure 1-2c**) soient chacune dotée d'avantages certains (puissance disponible importante pour les condensateurs par exemple), la batterie lithium-ion s'est rapidement placée comme l'un des meilleurs compromis en terme de ratio capacité / puissance, prix et durée de vie pour les applications stationnaires ou mobiles. En effet, les faibles masses molaires et volumiques

du lithium (le lithium étant le métal le plus léger sur terre), le potentiel standard du couple Li^+/Li très négatif (électro-réducteur, $-3,04 \text{ V} / \text{ESH}$) et sa disponibilité relativement importante (33^{ème} élément le plus abondant sur Terre) expliquent l'engouement actuel pour cette technologie. La batterie lithium-ion a été commercialisée par Sony pour la première fois en 1991 et son volume de production ne cesse d'augmenter depuis (capacité de stockage mondial passant de 20MWh en 2010 à plus de 1,2GWh en 2017, **Figure 1-2c**). En 2017, 81% du stockage énergétique sous forme électrochimique à l'échelle mondiale était ainsi assumé par la technologie lithium-ion.

1.1.1 Les accumulateurs lithium-ion

La dénomination " batterie lithium-ion " tient son origine de la présence d'ions lithium dans un électrolyte, permettant le passage du lithium d'une électrode vers une autre pendant les cycles successifs de charge et de décharge. La découverte et l'utilisation de matériaux d'intercalation des ions lithium dans les batteries a permis le développement rapide de cette technologie grâce à la réversibilité des réactions d'insertion et de désinsertion du lithium lui conférant une très bonne tenue en cyclage.

La réaction liée à ces réactions dans les matériaux hôtes du lithium est la suivante :



avec H_{mat} désignant le matériau hôte d'insertion utilisé.

Le fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion repose sur deux grandeurs fondamentales :

- la différence de potentiel électrochimique entre les deux matériaux hôtes du lithium placés à l'électrode positive et négative (c'est-à-dire la force électromotrice du système).
- la capacité spécifique des matériaux d'intercalation utilisés aux deux électrodes (c'est-à-dire la charge électrique pouvant être délivrée par masse, ou volume, de matière active).

Ces deux grandeurs fondamentales permettent de mettre en évidence les deux principales stratégies à suivre pour accroître l'énergie spécifique des accumulateurs : augmenter la différence de potentiel entre les deux électrodes du système et / ou augmenter le nombre de sites d'insertion du lithium des matériaux hôtes (par unité volumique ou massique).

Une cellule électrochimique de batterie lithium-ion est constituée des éléments suivants (**Figure 1-3**) :

- une électrode négative (communément appelée anode, principalement en graphite dans les systèmes actuellement commercialisés) au sein de laquelle le lithium est inséré lors de la charge et désinséré lors de la décharge.

- une électrode positive (communément appelée cathode) au sein de laquelle le lithium est inséré lors de la décharge et désinséré lors de la charge.
- un électrolyte permettant le transport de charge, c'est-à-dire des ions lithium, entre les deux électrodes du système. Les électrolytes sont principalement liquides dans les batteries lithium-ion actuelles. Ils sont composés d'un mélange de solvants organiques cycliques (carbonate d'éthylène EC par exemple) et / ou linéaires (carbonate de diméthyle DMC, carbonate de diéthyle DEC ou carbonate de méthyle et éthyle EMC par exemple), de sels de lithium (LiPF_6 étant le plus communément utilisé car il permet la passivation du collecteur de courant en aluminium côté électrode positive par la formation de AlF_3) et éventuellement d'additifs (carbonate de vinylène VC ou le carbonate de fluoroéthylène FEC par exemple, permettant notamment de modifier les dynamiques de compositions des couches (semi)-passivantes formées à la surface des électrodes en cyclage).
- un séparateur (principalement un polymère) jouant le rôle de membrane isolante électrique poreuse perméable aux ions. Son rôle est d'éviter le court-circuit entre les deux électrodes.

Dans le cas d'un système composé d'une électrode négative à base de graphite et d'une électrode positive à base de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) par exemple, les électrodes, poreuses, sont dites « composites » (constituées d'un mélange de matériau actif, d'un conducteur électronique et d'un liant polymère). Ce mélange est enduit sur un collecteur de courant en aluminium permettant le passage des électrons entre le système externe de la batterie et le matériau actif (Figure 1-3b).

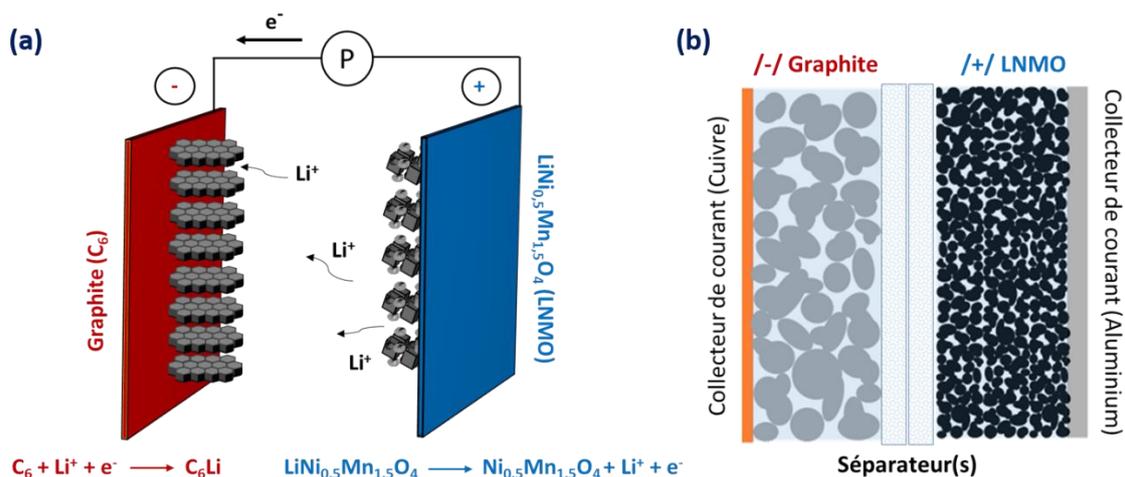


Figure 1-3 - Représentation schématique d'un accumulateur lithium-ion : (a) Détail du fonctionnement de la batterie (charge) ; (b) Détail de la composition de la cellule électrochimique. Les électrodes composites sont constituées de matériaux actifs (siège des réactions d'oxydo-réduction du lithium), de liant polymère (assurant la stabilité mécanique des électrodes) et de noir de carbone (assurant la percolation électronique au sein des électrodes) enduits sur des collecteurs de courant, en cuivre et en aluminium, du côté électrode négative et positive respectivement.

En considérant que les matériaux constituant les électrodes positives représentent près de la moitié de la masse et du coût de production d'une batterie lithium-ion ¹⁵, d'importants efforts ont été

réalisés afin d'augmenter leur densité d'énergie et diminuer à la fois le coût de production et leur impact environnemental. Notamment, l'utilisation quasi-systématique du cobalt dans les matériaux commercialement disponibles à ce jour ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$, NMC, LiCoO_2 , LCO et $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$, NCA) est en grande partie responsable des coûts de production importants des batteries et entraîne des tensions géopolitiques et environnementales fortes. C'est pourquoi le développement de nouveaux matériaux de batteries sans cobalt se présente comme un enjeu majeur de la future utilisation massive des batteries lithium-ion, particulièrement dans le domaine automobile. Parmi les matériaux d'électrodes positives sans cobalt, la spinelle haute-tension $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) se présente comme une des meilleures alternatives aux matériaux actuellement commercialisés. En effet, grâce à sa capacité spécifique théorique importante (147 mAh/g) et sa tension de fonctionnement élevée (4,7 V / Li^+/Li), elle permet d'atteindre une densité énergétique théorique accessible de 650 Wh/kg, soit respectivement 1,6 et 1,3 fois plus que les matériaux LiMn_2O_4 et le LiFePO_4 ⁴.

Le système LNMO // graphite représenté en **Figure 1-3a** est ainsi proposé comme une alternative aux systèmes commerciaux actuels. En revanche, bien que fortement prometteur, ce système souffre actuellement d'une rapide perte de capacité en cyclage et les mécanismes responsables de cette chute de performance nécessitent d'être compris pour trouver de nouvelles compositions d'électrodes ou d'électrolytes capables d'enrayer ces processus de dégradation.

1.1.2 La spinelle haute-tension $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO)

Il existe deux polymorphes du LNMO, selon la répartition des atomes au sein de sa structure cristallographique ¹⁶. La structure cristallographique dite « ordonnée » se caractérise par l'agencement des atomes de nickel et de manganèse sur deux sites distincts d'une maille cubique (de groupe d'espace $P4_332$) quand la structure dite « désordonnée » se caractérise par une répartition statistique aléatoire de ces atomes sur les sites octaédriques 16d de la maille du cristal (de groupe d'espace $Fd3m$) ¹⁷. Le détail de la répartition des différents atomes dans ces deux structures est donné en **Figure 1-4**. La structure cristallographique du LNMO dépend des conditions dans lesquelles il a été synthétisé (températures, atmosphère) ^{18 19}. Les températures mises en jeu lors de la synthèse du LNMO désordonné ¹⁷ (supérieures à 700°C) entraînent l'apparition de $\text{Mn}^{(+III)}$ (à la place du $\text{Mn}^{(+IV)}$ initialement présent dans la structure) permettant de compenser la perte de charge globale du matériau liée à la formation de lacunes d'oxygène à haute température ^{20 21 22}.

Le profil de potentiel en cyclage du LNMO ordonné, tracé en **Figure 1-4**, permet d'observer un double plateau de potentiel à environ 4,7 et 4,75 V / Li^+/Li , lors de la délithiation du matériau, correspondant aux oxydations successives $\text{Ni}^{(+II)} \rightarrow \text{Ni}^{(+III)}$ et $\text{Ni}^{(+III)} \rightarrow \text{Ni}^{(+IV)}$. En supplément, la présence

du $Mn^{(III)}$ dans la structure LNMO désordonnée se traduit par un plateau supplémentaire entre 4 V et 4,2 V correspondant à l'oxydation du $Mn^{(III)}$ en $Mn^{(IV)}$ (Figure 1-4b).

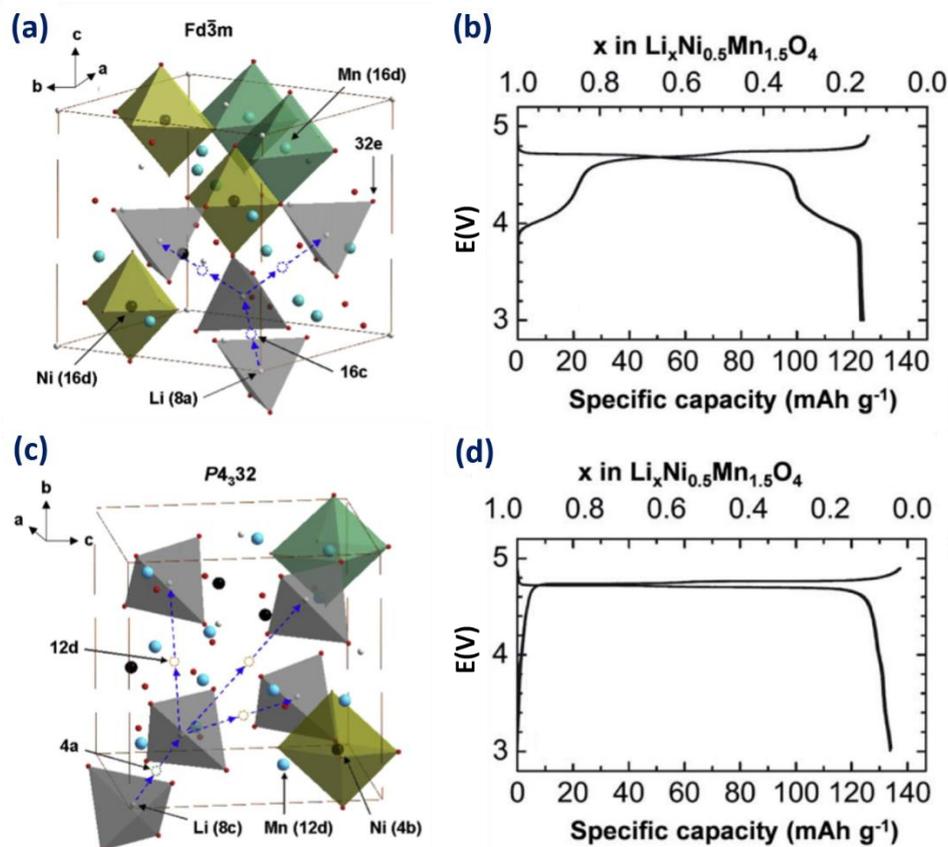


Figure 1-4 - Représentation des structures cristallographiques du LNMO : Structure cristallographique du LNMO (a) désordonné ; (c) ordonné. Adaptation de la figure de Liu et al.¹⁷ ; Profil de potentiel du LNMO (b) désordonné, (d) ordonné versus lithium. Adaptation de la figure de Mukai et al.²³

➤ Cellule LNMO // Graphite :

Pour ce qui est du système complet LNMO // graphite, le profil de potentiel présenté sur la Figure 1-5a permet d'identifier les potentiels électrochimiques atteints par les deux électrodes du système lors d'une charge (tracés versus Li^+/Li). La courbe noire représente le profil de potentiel du système complet. Cette courbe représente la différence de potentiel entre l'électrode positive (dont le profil de potentiel est tracé en bleu) et l'électrode négative (dont le profil de potentiel est tracé en rouge). Ainsi, on observe que les potentiels de fonctionnement de chaque électrode du système sont au-delà de la plage de stabilité électrochimique des électrolytes communément utilisés en batteries lithium-ion. L'électrolyte est donc réduit à l'électrode négative et oxydé à l'électrode positive lors de la charge de l'accumulateur. Ces mécanismes d'oxydo-réductions (aussi appelés « side-reactions » pour réactions secondaires) qui se déroulent en parallèle des mécanismes d'insertion et de désinsertion du lithium, consomment des charges de manière irréversible lors de chaque cycle et entraînent donc une chute drastique de la capacité des systèmes.

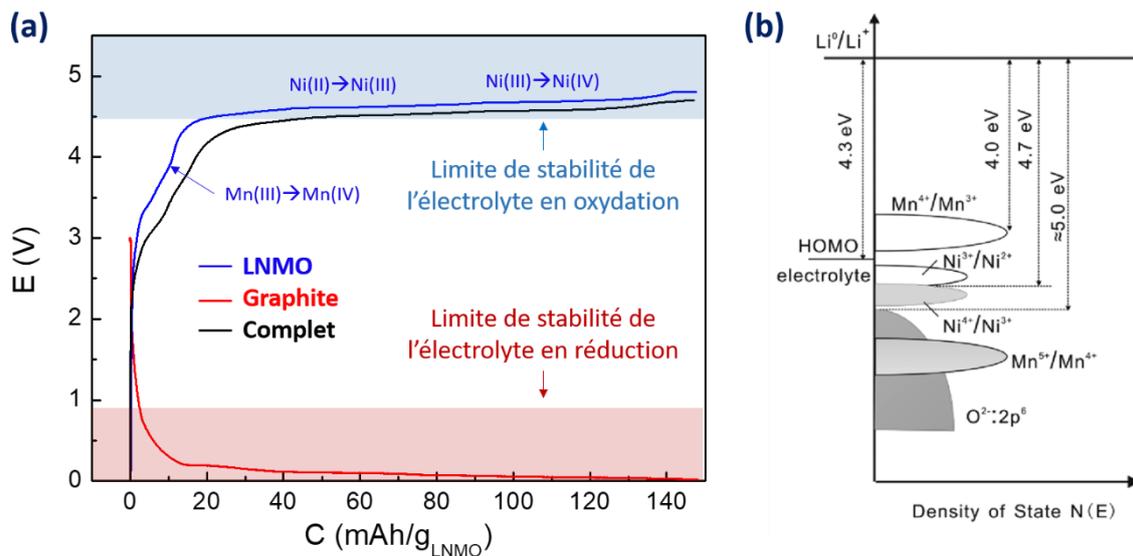


Figure 1-5 - Mise en évidence du fonctionnement des électrodes LNMO et Graphite en dehors de la fenêtre de stabilité des électrolytes de batteries lithium-ion : (a) Représentation des profils de potentiel d'un système LNMO // graphite. Les potentiels de chaque électrode cyclée face au lithium et du système complet sont donnés afin de mettre en évidence l'oxydation de l'électrolyte à l'électrode positive de LNMO et sa réduction à l'électrode négative de graphite en cours de charge ; (b) Diagramme d'énergie montrant les positions relatives des couples d'oxydo-réduction du LNMO en comparaison de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) de l'électrolyte LIB. Adaptation de la figure de ²⁴.

1.2. Les processus interfaciaux en système lithium-ion

Ces mécanismes d'oxydation et de réduction de l'électrolyte donnent lieu à une accumulation de produits de réactions à la surface des électrodes et à la formation de couches (semi)-passives se développant entre les électrodes et l'électrolyte pendant la charge des accumulateurs. Ces interphases sont appelées SEI (pour « Solid Electrolyte Interphase ») à l'électrode négative et CEI (pour « Cathode Electrolyte Interphase ») à l'électrode positive. Elles permettent d'expliquer le fonctionnement des batteries lithium-ion en dehors de la fenêtre de stabilité des électrolytes LIBs en empêchant la réduction et l'oxydation continue de l'électrolyte à la surface des électrodes (tout en permettant la diffusion des ions lithium depuis l'électrolyte vers le matériau actif de l'électrode). Ces interphases sont ainsi décrites par la communauté scientifique comme « le composant le plus important mais le moins bien compris des batteries lithium-ion ». ²⁵

Outre ces mécanismes d'oxydo-réduction de l'électrolyte à la surface des électrodes, les oxydes lamellaires de métaux de transitions tels que le LNMO sont connus pour se dissoudre progressivement au cours du cyclage. Les métaux de transition dissous (Mn et Ni dans le cas du LNMO) à l'électrode positive migrent ensuite vers l'électrode négative où un électrodépôt des ions métalliques est observé. Ce phénomène de communication / contamination chimique croisée, autrement appelé «chemical cross-talk », est également responsable de la perte de capacité des systèmes étant donné la

perte de matériau actif de l'électrode positive et la modification des propriétés de surface de l'électrode négative (la présence de Mn et de Ni à la surface du graphite pouvant modifier les propriétés de la SEI).

Dans ce contexte, il est important de pouvoir caractériser ces processus interfaciaux pour développer des stratégies permettant d'en minimiser les effets. Ainsi, cette section du manuscrit aura pour objectif de faire **l'état de l'art des méthodes d'analyse** utilisées pour caractériser ces phénomènes. Les avantages et les limitations de ces différentes techniques de caractérisation seront détaillés. Seront ensuite décrites les principales avancées réalisées par la communauté scientifique concernant la compréhension des processus :

- de **réduction de l'électrolyte** sur l'électrode négative,
- d'**oxydation de l'électrolyte** sur l'électrode positive,
- de **dissolution des matériaux actifs et de communication chimique croisée des électrodes**.

1.2.1 Méthodes de caractérisation des interfaces

Pour caractériser des interfaces en constante évolution et dont les propriétés sont extrêmement sensibles à leur environnement, d'importants efforts ont été réalisés pour développer des méthodes d'analyse suffisamment sensibles et implémentables en conditions in situ / operando. Les techniques de caractérisation utilisées dans ces conditions pour analyser les interfaces des systèmes lithium-ion peuvent être regroupées en trois catégories : les méthodes donnant accès à une dynamique de composition des interfaces, les techniques permettant d'identifier la morphologie et / ou l'épaisseur des couches passives et les méthodes permettant de caractériser des propriétés électriques / mécaniques des SEIs / CEIs.

Pour obtenir des informations sur les compositions interfaciales des systèmes lithium-ion, la spectroscopie infrarouge ^{26 27 28}, la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) ^{29 30} et la spectrométrie photoélectronique X (XPS) ^{31 32} ont été largement utilisées par la communauté scientifique pour révéler la formation de composés pas ou peu solubles dans l'électrolyte lors du cyclage des batteries lithium-ions. De manière complémentaire, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ^{33 34} et la spectroscopie de masse électrochimique différentielle spectroscopies de masse (DEMS) ^{35 36} sont des méthodes très puissantes pour identifier la formation de composés solubles dans les électrolytes LIB lors du fonctionnement des systèmes. En revanche, bien que l'XPS ^{37 38}, le ToF-SIMS ³⁹ et la RMN ⁴⁰ aient été développés très récemment en conditions in situ, ces techniques restent essentiellement très efficaces pour caractériser les compositions de surface des électrodes en conditions ex situ / post mortem.

Pour imager la morphologie des SEI / CEI en conditions in situ en technologies lithium-ion, les méthodes les plus utilisées sont l'AFM^{41 42} (Microscope à Force Atomique) et le MET⁴³ (Microscopie Electronique à Transmission). L'AFM est une méthode très efficace pour obtenir une topographie très précise, en temps réel, des couches passives formées (avec une résolution spatiale sub-nanométrique). Elle permet donc d'évaluer la possible hétérogénéité de surface des SEIs formées dans différents systèmes (nécessité de travailler avec des électrodes extrêmement planes donc non composites néanmoins). Le MET a été utilisé pour imager les SEIs avec une résolution latérale nanométrique permettant de caractériser les dynamiques d'épaississement des couches passives se développant aux interfaces électrode / électrolyte. Pour quantifier l'accumulation des produits de dégradation des électrolytes et / ou des électrodes, les méthodes gravimétriques telles que la QCM⁴⁴ (Microbalance à Cristal de Quartz), la réflectométrie neutronique (NR)⁴⁵ ou l'ellipsométrie⁴⁶ sont également employées. La NR peut en effet donner accès à la densité des différentes couches de la SEI (comme démontré récemment par Lee et al.⁴⁵ sur une électrode de tungstène) et elle est donc complémentaire de l'ellipsométrie qui permet de suivre le changement d'indice optique de l'interface électrode / électrolyte lié à l'épaississement des couches passives en formation.

En outre, des méthodes d'analyse donnent accès aux propriétés électriques interfaciales. C'est le cas par exemple des méthodes EIS^{29 47} (spectroscopie d'impédance électrochimique) permettant d'évaluer la résistivité électronique et ionique des couches passives en temps réel (augmentation de la résistance interfaciale par changement d'épaisseur, de densité ou de composition de la SEI au fur et à mesure des cycles). Une autre approche électrochimique a également été développée par le groupe de Newman et al.⁴⁸ puis reprise plus récemment par Delacourt et al.⁴⁹ pour caractériser les propriétés des SEI formées sur des électrodes négatives LIBs. Cette méthode consiste à utiliser, suite à la formation préalable d'une SEI sur une électrode, un électrolyte contenant des ferrocènes et de l'hexafluorophosphate de ferrocénium (concept de navette redox) pour évaluer le caractère passif de la SEI (transport des espèces redox à travers la SEI poreuse ainsi que la cinétique de transfert de charge à la surface de l'électrode). Ces méthodes électrochimiques peuvent être également combinées au SECM (microscopie électrochimique à balayage) permettant une caractérisation électrochimique résolue spatialement (détection de gaz notamment⁵⁰). La microscopie à conductance ionique (« Scanning Ion Conductance Microscopy », SICM) est d'ailleurs une déclinaison de cette méthode à sonde locale ayant permis, à Lipson et al.⁵¹, en contrôlant le courant ionique à la pointe d'une nanopipette en fonction de sa distance avec l'électrode, de topographier la formation d'une SEI formée sur étain sans entrer en contact direct avec l'électrode (à l'inverse de l'AFM pouvant interférer avec la dynamique de formation de la SEI).

Enfin, des couplages entre différentes techniques d'analyses permettent d'obtenir des informations complémentaires sur les propriétés des interphases des systèmes LIB. Des mesures d'impédance électrochimiques peuvent par exemple être couplées aux mesures QCM⁵². On parle alors d'impédance électrogravimétrique (ou AC-EG). Cette méthode permet d'obtenir en temps réel une information sur la charge électrique des espèces réagissant à la surface des électrodes⁵². A partir de modèles, il est alors possible de caractériser la cinétique des processus de transferts de charge mis en jeu à l'interface électrode / électrolyte et de séparer la contribution des différentes espèces impliquées dans ces processus⁵³ (insertion d'un cation, d'un anion, solvatés ou non, de molécules non chargées...). Des mesures EQCM-d (microbalance à quartz électrochimique avec mesure de dissipation) permettent également d'accéder à des propriétés viscoélastiques des interphases formées en système LIB^{45 54}. D'autre part, la méthode EELS (spectroscopie de perte d'énergie des électrons) peut être implémentée au sein d'un microscope électronique à transmission pour analyser les interactions inélastiques des électrons avec les échantillons. Cette méthode très prometteuse a par exemple récemment permis d'obtenir une dynamique de composition / morphologie d'une couche passive formée sur or avec une résolution spatiale nanométrique⁵⁵. Finalement, nous pouvons citer le développement de nouveaux modes de fonctionnement de l'AFM qui ont permis d'accéder aux propriétés mécaniques de la SEI et donc d'envisager sa composition (organique : polymères versus inorganique : cristaux notamment). C'est le cas principalement du mode PFT-AFM («Peak-force tapping»© développé par Bruker, équivalent très rapide des mesures de spectroscopie de force), ayant permis à Zhang et al.⁵⁶ de remonter aux variations de module d'Young (et d'adhésion) de la SEI en fonction des zones sondées.

Dans le but de résumer les applications des différentes méthodes d'analyses précédemment citées, la **Figure 1-6** propose de regrouper les principales techniques de caractérisations développées en condition in situ pour étudier les systèmes lithium-ion et d'en schématiser le niveau d'informations chimiques accessible en fonction de leur résolution spatiale.

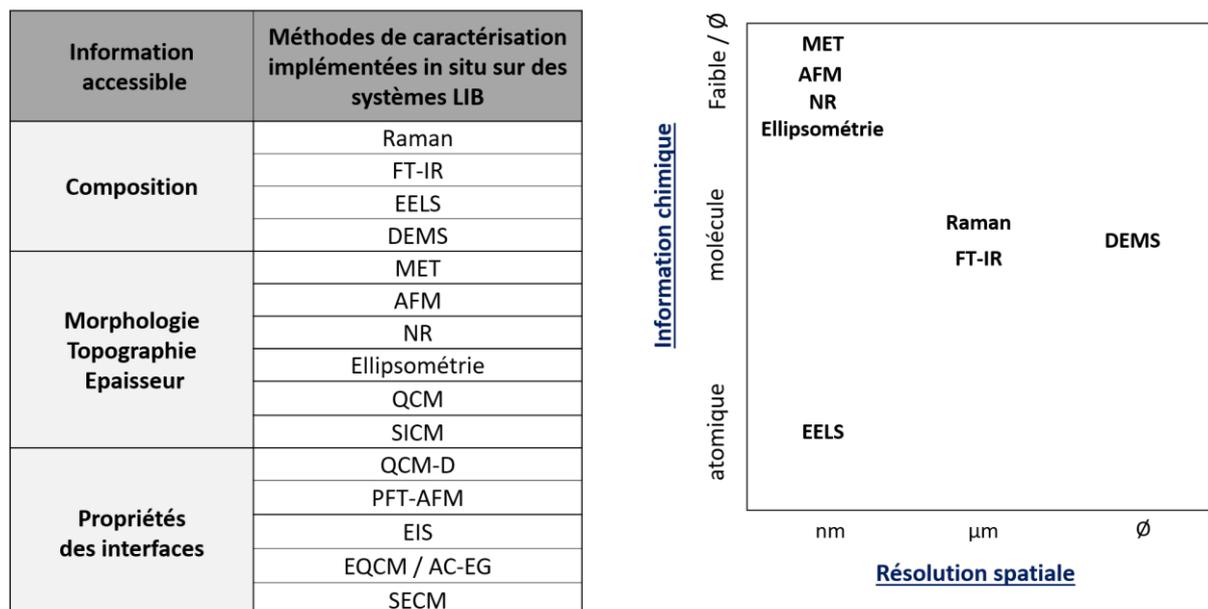


Figure 1-6 – Synthèse des méthodes de caractérisation des processus interfaciaux en systèmes LIB implémentées en conditions in situ. Le tableau de gauche permet de regrouper ces techniques en fonction des informations accessibles. La figure de droite permet de résumer la résolution spatiale et le niveau d'informations chimiques de ces méthodes.

➤ Limitations des méthodes

Malgré les promesses de ces différentes techniques de caractérisation pour compléter la compréhension des processus interfaciaux en technologie lithium-ion, les résultats obtenus à l'aide de différentes méthodes sont parfois en désaccord (discussions détaillées dans la suite de ce manuscrit).

Une première raison pouvant expliquer ces divergences concerne l'interprétation des spectres expérimentaux obtenus (pouvant être sujets à discussions). C'est notamment le cas pour l'interprétation des spectres infrarouges puisqu'il est difficile de distinguer les différents composants de la SEI dont les signatures vibrationnelles se chevauchent (les différents composants ayant des groupes fonctionnels très similaires, principalement des carbonyles, des alcoxydes, etc.). De plus, une possible interférence des méthodes d'analyse avec le milieu n'est pas toujours prise en compte par les auteurs. Cette interférence peut en effet mener à la modification de la composition interfaciale lors des mesures et donc à une interprétation erronée des résultats. C'est typiquement le cas lors des mesures de spectroscopie des rayons X ou de microscopie électronique (en raison de l'utilisation de faisceaux hautement énergétiques, les risques de dommages ou de modification des interfaces dus aux radiations est présent). C'est d'ailleurs ce qu'a démontré l'étude de Abellan et al.⁵⁷ dans laquelle les auteurs ont introduit la notion de dose d'électrons avant interférence de la sonde avec le système en démontrant une dégradation de différents électrolytes LIBs lors d'analyses MET. C'est aussi le cas de l'étude de Verma et al.⁵⁸ expliquant que l'observation du Li₂O serait issue de l'interaction du faisceau de rayons X avec la SEI lors des mesures XPS.

Les observations non cohérentes de plusieurs études sur des systèmes de compositions à priori identiques peuvent également s'expliquer par le changement de conditions expérimentales utilisées lors des différentes mesures. En effet, on peut tout d'abord citer la possible modification des interfaces lors du démontage des cellules et du rinçage des électrodes pour les mesures ex situ. La différence de pureté des électrolytes utilisés (la SEI et la CEI étant très sensibles aux traces d'eau et aux impuretés présentes dans l'électrolyte³⁰) et les possibles contaminations provenant des différents éléments des systèmes (pendant et avant les mesures) peuvent en outre affecter les processus interfaciaux en système LIB et donc aboutir à différentes observations. La géométrie des cellules électrochimiques, qui est généralement dictée par les contraintes des méthodes analytiques, peut finalement modifier les propriétés interfaciales observées lors des mesures. La variation du volume d'électrolyte ou une distribution non optimisée des lignes de courant dans les cellules (positionnement des contre-électrodes et des électrodes de référence) peuvent notamment changer drastiquement les mécanismes de passivation des électrodes en fonctionnement.

Pour mettre en évidence ce dernier point, les schémas de quatre cellules spectro-électrochimiques recensées dans la littérature sont donnés en **Figure 1-7**.

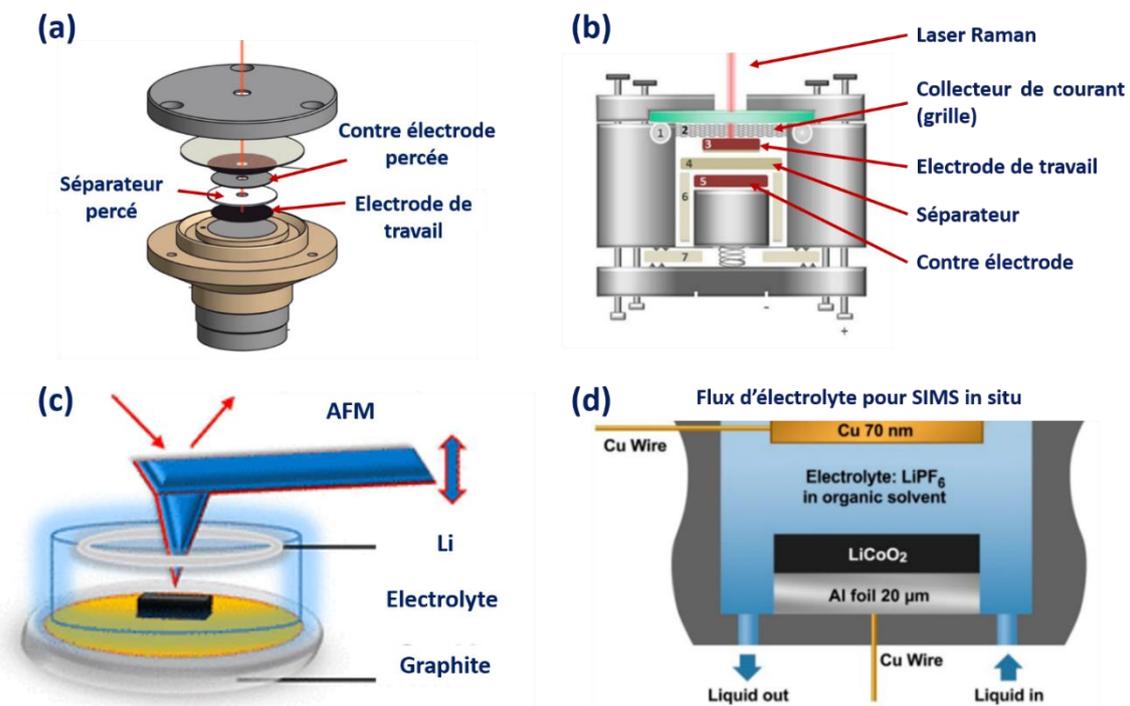


Figure 1-7 - Schématisation de différentes cellules électrochimiques utilisées par la communauté scientifique pour la caractérisation des processus interfaciaux en conditions operando : (a) Cellule spectro-électrochimique utilisée pour réaliser des mesures Raman sur la face supérieure de l'électrode de travail en perçant le séparateur et la contre électrode du système (adapté des travaux de Jehnichen et al.⁵⁹) ; (b) Cellule spectro-électrochimique utilisée pour réaliser des mesures Raman sur la face arrière de l'électrode de travail (adaptée de l'étude de Mozhzhukhina et al.⁶⁰) ; (c) Cellule utilisée par Zhang et al.⁵⁶ pour réaliser des mesures AFM-électrochimique. Ce système nécessite l'utilisation d'un grand volume d'électrolyte et fait apparaître des lignes de courant non adaptées au cyclage des accumulateurs lithium-ion ; (d) Cellule développée par Zhu et al.³⁶ pour réaliser des mesures SIMS operando nécessitant un flux continu de l'électrolyte pour analyser les espèces dissoutes dans l'électrolyte.

Les cellules schématisées en **Figure 1-7a&b** correspondent à des cellules utilisées dans le cadre d'études Raman operando. Celle représentée schématiquement en **Figure 1-7a**, utilisée par Jehnichen et al.⁵⁹ et produite par l'entreprise EL-CELL (modèle ECC-Opto-Std), a l'avantage de permettre l'analyse sur la surface intérieure de l'électrode de travail grâce au perçage de la contre électrode et du séparateur. Le positionnement des électrodes du système face à face sous forme de « sandwich » d'électrodes permet également d'obtenir des performances électrochimiques en cyclage proche de celles observées en format « pile-bouton ». En revanche, le volume d'électrolyte sondé y est important (distance supérieur à 200 μm entre l'électrode de travail et la fenêtre de la cellule). Cela peut être problématique pour sonder des couches interfaciales aussi fines que la SEI (épaisseur de l'ordre de la centaine de nm) car la contribution du signal diffusé provenant de l'électrolyte pourrait dominer celle provenant des espèces formées à l'interface électrode / électrolyte. La cellule développée par Mozzhukhina et al.⁶⁰ (**Figure 1-7b**) permet de limiter ce phénomène en enduisant l'électrode de travail sur une grille et en réalisant les mesures Raman sur la face extérieure de l'électrode étudiée (pas de nécessité de percer la contre électrode et le séparateur dans ce cas). Les réactions interfaciales étant potentiellement différentes sur les deux faces de l'électrode, le défaut de cette cellule est de sonder une surface ne faisant pas face à la contre-électrode du système. La cellule représentée en **Figure 1-7c** est utilisée par Zhang et al.⁵⁶ pour réaliser des mesures AFM operando pour suivre l'évolution de la topographie et des propriétés mécaniques de la SEI formée sur une électrode d'HOPG. Les mesures sont ici réalisées, de par les contraintes de la méthode, dans une cellule « ouverte » utilisant un grand volume d'électrolyte et dont la disposition des électrodes ne permet pas le cyclage du système en condition galvanostatique (chute ohmique trop importante). Ce genre de système ne permet donc pas d'accéder aux cinétiques des phénomènes sondés tels qu'ils apparaissent lors du cyclage des accumulateurs. Enfin, la cellule schématisée en **Figure 1-7d** a été utilisée par Zhu et al. pour réaliser des mesures SIMS operando (« liquid Secondary Ion Mass Spectroscopy ») qui nécessitent d'imposer un flux d'électrolyte constant pour analyser les espèces dissoutes dans l'électrolyte lors du cyclage du système. Ce renouvellement de l'électrolyte peut alors modifier sensiblement les propriétés de l'interface électrode / électrolyte (solubilité de certains composés et variations de concentration en espèces formées à l'interface notamment).

1.2.2 Réduction de l'électrolyte à l'électrode négative

La dynamique de composition de la SEI lors de la réduction de l'électrolyte à l'électrode négative est sans aucun doute l'un des processus les plus discutés dans la communauté scientifique du domaine des batteries lithium-ion. Les propriétés requises pour qu'une SEI passive efficacement une électrode négative sont les suivantes⁶¹ :

- résistivité électronique élevée (pour éviter la réduction continue de l'électrolyte),
- solubilité nulle dans l'électrolyte, stabilité sur une large gamme de températures et tolérance mécaniquement aux gonflements des électrodes en cyclage (pour éviter son renouvellement lors des cycles successifs),
- conductivité importante aux ions Li^+ (afin de minimiser la polarisation induite par le passage du lithium depuis l'électrolyte vers l'électrode).

Pour obtenir de telles couches passives, différentes stratégies ont été développées :

- ajustement de la composition de l'électrolyte (solvants et sels de lithium) ³,
- optimisation de la chimie de surface des électrodes ⁶²,
- ajout d'additifs aux électrolytes ⁶³.

Il est ensuite nécessaire de pouvoir caractériser efficacement ces interphases pour évaluer l'impact de ces stratégies sur la composition et les propriétés des SEIs.

Dans ce contexte, des avancées significatives ont été réalisées au fil des années, permettant de proposer des mécanismes réactionnels de réduction de l'électrolyte à la surface des électrodes négatives des batteries lithium-ion (**Figure 1-8**). Parmi la quantité considérable d'études concernant la caractérisation de la SEI, nous proposons dans ce manuscrit de détailler les principaux travaux ayant permis d'avancer sur la compréhension de ces interphases.

➤ **Mise en évidence d'une couche (semi) passive à la surface de l'électrode négative et premières descriptions de modèles de la SEI**

La formation d'une SEI a été mise en évidence pour la première fois entre les années 1979 et 1983 grâce aux travaux de Peled et al. ^{64 65} (**Figure 1-8a**). Ces études, s'appuyant sur des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, proposèrent le premier modèle d'une SEI composée d'une couche compact au contact de l'électrode sous une couche poreuse imprégnée d'électrolyte.

S'en sont ensuite suivies plusieurs études d'Aurbach et al. révélant des premières compositions de SEIs grâce à l'utilisation de mesures ex situ de spectroscopie infrarouge ^{66 67} et suggérant la présence de carbonates de lithium, de polymères, d'oxydes de lithium ou de fluorures de lithium à la surface du graphite en fin de cyclage. C'est à partir de ces travaux que Peled et al. ont proposé le premier modèle de composition d'une SEI (**Figure 1-8b**) sous forme de mosaïque de composés organiques (Li_2CO_3 , semi-carbonates) et inorganiques (polymères, fluorures de lithium, Li_2O).

Il faut en revanche attendre quelques années pour que différents mécanismes de réduction des éléments de l'électrolyte (solvants, sels de lithium, additifs) soient mis en évidence. Cela a

notamment été possible grâce à la synthèse puis à la caractérisation (XPS et FTIR) d'espèces synthétiques des composés de la SEI tels que LEC : « carbonate d'éthyle et de lithium », LMC : « carbonate de méthyl et de lithium », LEDC : « di-carbonate d'éthylène et de lithium », ou LPDC : « di-carbonate de propylène et de lithium » par Dedryvère et al.⁶⁸, servant de référence pour l'interprétation des futures mesures. Un nouveau modèle de SEI est alors proposé par Edström et al.⁶⁹ (représenté en **Figure 1-8c**) et permet de résumer la répartition de ces différents composés à la surface des électrodes négatives en fonctionnement. Ce modèle décrit la formation d'une première couche dense essentiellement inorganique (LiF, Li₂CO₃, Li₂O) recouverte d'une couche poreuse plus épaisse essentiellement organique (polycarbonates de lithium, polyéthylène glycol).

Plus tardivement, le développement des techniques d'analyse en conditions in situ (notamment FTIR par le groupe de Ross et al.^{70 71 25}) a contribué à la compréhension progressive de l'évolution de ces interphases au cours du cyclage. Ces mesures FTIR, réalisées en conditions in situ sur des électrodes d'étain, d'or, de nickel ou de silicium dans des compositions d'électrolytes variées, ont notamment permis de faire progresser la compréhension de l'influence de la réactivité de surface des matériaux d'électrodes négatives sur les mécanismes de formation d'espèces complexes telles que le DEDOHC (Diethyl 2,5-dioxahexane dicarboxylate) sur étain ou encore le PEO (oxyde de polyéthylène) sur nickel. D'autres groupes de recherche ont même pu aller plus loin en allant jusqu'à démontrer l'influence de l'orientation cristalline des matériaux sur les mécanismes de réduction de l'électrolyte. C'est le cas notamment de Lucas et al.^{72 42} ayant démontré, par des mesures d'ellipsométrie et d'AFM in situ, une réactivité accrue de l'étain sur les orientations (100) par rapports aux orientations (001). Pour résumer le nombre conséquent de résultats obtenus sur la dynamique de formation et d'évolution des SEIs, un modèle a finalement été proposé en 2019 par Lucht et al.⁶³ (**Figure 1-8d**). Ce modèle suggère la présence de carbonates de lithium simples sur graphite en début de cyclage, évoluant ensuite en polycarbonates de lithium plus complexes lors de la structuration et de l'épaississement de la SEI.

➤ Discussions concernant la dynamique de composition de la SEI

En revanche, il est important de noter que de nombreuses divergences concernant les compositions des SEI demeurent dans la communauté scientifique. Un exemple parlant est le cas de la récente étude de Freunberger et al.⁷³, complétée par les résultats de Wang et al.⁷⁴, remettant en question la présence d'une des espèces les plus souvent répertoriées dans la littérature : le di-carbonate de lithium d'éthylène (LEDC)⁶⁸. En effet, en synthétisant et en caractérisant par RMN, FTIR et DRX les molécules de mono-carbonate de lithium d'éthylène (LEMC) et de LEDC, les auteurs suggèrent que l'espèce répertoriée depuis plus de 20 ans dans la SEI, LEDC, serait en réalité le composé LEMC (**Figure 1-8e**). Cette dernière discussion soulève l'ampleur du défi qu'il reste à relever pour caractériser

efficacement les SEIs. Cette dernière étude révèle également un problème récurrent concernant la majorité des études de la SEI : le fait de baser les interprétations des résultats sur des mécanismes réactionnels de réduction de l'électrolyte proposés dans les années 1980 et très rarement remis en question depuis.

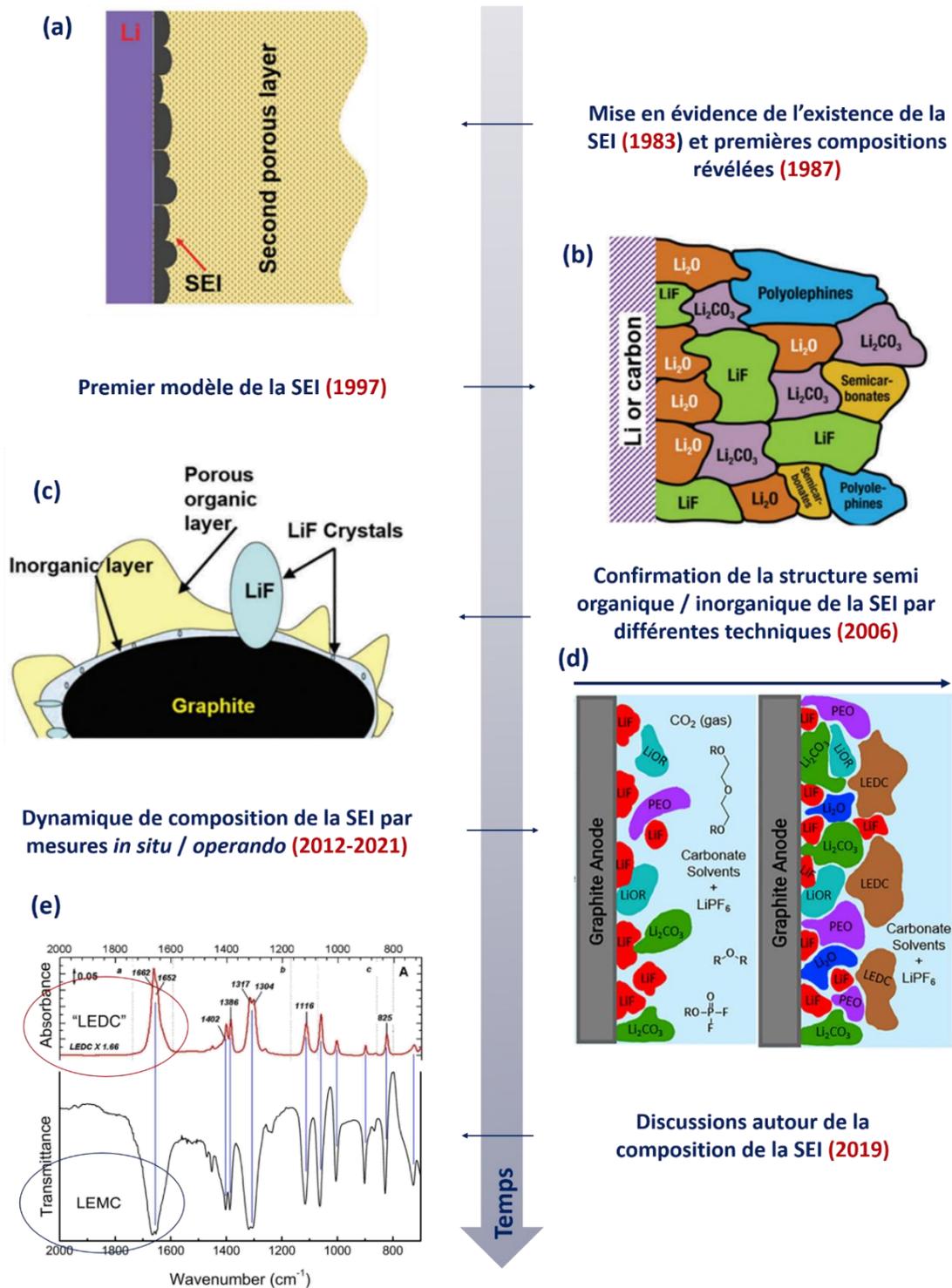


Figure 1-8 - Historique des découvertes majeures ayant permis la compréhension progressive de la dynamique de formation de la SEI en milieu lithium-ion (a) Premier modèle de SEI proposé (figure reproduite d'après les travaux de Peled et al. ⁷⁵) d'après les travaux de Aurbach et al. ⁶⁵. Mise en évidence de ce modèle par spectroscopie d'impédance électrochimique et spectroscopie infrarouge ; (b) Proposition du modèle de SEI (figure adapté des travaux de Peled et al. ⁷⁶) le plus communément utilisé encore aujourd'hui, dans lequel la SEI serait composée d'une mosaïque compacte de composés organiques et inorganiques à la surface des électrodes négatives ; (c) Nouveau modèle de SEI affiné (adapté des travaux de Edström et al. ⁷⁷) et développé suite aux caractérisations de la SEI par l'amélioration des méthode d'analyse à cette époque (XPS notamment) ; (d) Modèle d'évolution de la SEI au cours des cyclage adapté des travaux du groupe de Lucht et al. ⁶³. Modèle proposé grâce au développement des méthodes de caractérisation en condition *in situ* (FTIR notamment) ; (e) Mise en évidence des controverses persistantes concernant la composition de la SEI : discussion autour de la nature des polycarbonates de lithium détectés dans la SEI (d'après les travaux de Freunberger et al. ⁷³).

1.2.3 Oxydation de l'électrolyte à l'électrode positive

Contrairement à l'interface électrode négative / électrolyte ayant été étudiée de manière extensive durant ces 40 dernières années, les mécanismes d'oxydation de l'électrolyte à l'électrode positive sont longtemps restés incompris par la communauté scientifique.

➤ **Identification d'une couche (semi)passive à la surface des électrodes positives et premières descriptions d'un modèle de la CEI**

Pourtant identifiées dès 1998 par spectroscopie infrarouge par le groupe d'Aurbach et al.⁶⁷ (**Figure 1-9a**), il a fallu attendre 2004 pour voir le premier modèle de CEI (**Figure 1-9b**) proposé par le groupe d'Edström et al.⁶⁹. Ces travaux ont ainsi mis en évidence, à l'aide de mesures XPS ex situ, d'une part la décomposition des sels de lithium (LiPF_6) en phosphates de lithium à haut potentiel et d'autre part la formation de fluorure de lithium, de polymères et de polycarbonates à la surface des électrodes positives de LiMn_2O_4 et de $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$.

➤ **Premières identifications de la composition de la CEI**

C'est seulement récemment, en 2020, que les travaux du groupe de Grey et al.⁵ ont permis de proposer (grâce à des mesures RMN) une dynamique de formation et de migration de différentes espèces lors de la charge des systèmes hautes-tensions (**Figure 1-9d**). Cette étude a par exemple montré, pour la première fois, la présence d'acides glycolique et méthanoïque générés à 4,9 V versus lithium à la surface d'une électrode de LiCoO_2 dans un électrolyte LP30 (1,0 M LiPF_6 dans EC:DMC = 50/50 (v/v)).

➤ **Compréhension des difficultés à caractériser ces interfaces électrode positive / électrolyte**

La difficulté à caractériser ces interfaces haute-tension peut s'expliquer en deux points. Tout d'abord **l'instabilité des espèces** suspectées d'être formées lors de l'oxydation de l'électrolyte. Ceci a pu par exemple être révélé lors de mesures AFM operando par Lu et al.⁷⁸ (**Figure 1-9c**) en montrant la formation d'espèces sur LiCoO_2 à haut potentiel, en fin de charge, et la disparition de ces espèces en fin de décharge. La solubilité des espèces formées dans les solvants des électrolytes LIBs rend alors la détection impossible en conditions ex situ (rinçage des électrodes nécessaire après démontage de la cellule). De plus, **l'épaisseur infime de ces couches passives** (inférieures à 10 nm sur NMC d'après les mesures réalisées récemment en cryo-TEM par Zhang et al.⁷⁹) rend la détection des espèces formées délicate pour la plupart des techniques d'analyse employées en conditions in situ.

Malgré cela, l'origine de la dissolution des matériaux et l'impact de l'électrodépôt des métaux de transition à la surface des électrodes négatives restent partiellement incompris.

➤ **Mise en évidence de la dissolution des métaux de transitions des matériaux d'électrodes positives et de leur migration vers l'électrode négative en cyclage**

La dissolution des métaux de transitions des matériaux d'électrodes positives lors du cyclage des accumulateurs a été révélée dès 1998 par Tarascon et al.⁸⁰ par le biais de mesures EDX révélant, sur une électrode de lithium, des dépôts de manganèse provenant de la dissolution d'une électrode positive de LiMn_2O_4 (**Figure 1-10a**). Ce phénomène de communication chimique croisée entre les deux électrodes du système (dissolution des métaux de transition à l'électrode positive puis migration et dépôt sur l'électrode négative) est appelé « chemical cross talk ». L'impact de ce processus a été mis en évidence plus tard par Delacourt et al.⁸¹. Les auteurs ont proposé un modèle d'épaississement de la SEI lorsque du Mn était déposé en surface de l'électrode négative (**Figure 1-10b**, modèle basé sur des mesures électrochimiques montrant l'augmentation du nombre de charges impliquées dans la formation de la SEI en présence de perchlorate de manganèse(II) dissout dans l'électrolyte). Ce modèle s'appuie également sur les travaux d'Ochida et al.⁸² ayant montré, par spectroscopie d'impédance et AFM électrochimique, que la résistance d'interface HOPG / électrolyte était multipliée par un facteur 1000 lorsque du Mn dissout était incorporé dans l'électrolyte. Cette étude montre également que des particules de tailles croissantes se forment au cours des cycles successifs lors de la réduction de l'électrolyte sur le Mn déposé à la surface de l'électrode d'HOPG. Bien que l'épaississement de la SEI ait pu être démontré, aucune étude n'a en revanche été capable d'observer un changement possible de composition de la SEI en présence de métaux de transitions électrodéposés à la surface de l'électrode négative.

➤ **Mécanisme et origines de cette dissolution**

La première hypothèse pour expliquer la dissolution des oxydes de métaux de transition en cyclage a été de considérer que les transitions de phases des matériaux lors de la (dé)insertion de lithium entraînaient une déstabilisation de la structure des matériaux en cyclage⁸³. C'est précisément ce qui a été suggéré pour le matériau LiMn_2O_4 (LMO), dont la dissolution semble être expliquée par la formation d'une phase soluble de Mn_3O_2 lors de la dismutation du $\text{Mn}^{(III)}$ de la structure du LMO⁸⁴. Ce changement de phase pourrait alors être accompagné d'un phénomène de distorsion de type Jahn-Teller du LMO, le déstabilisant et accélérant le phénomène de dissolution du manganèse⁸⁵. Ces mécanismes de dissolution, mettant en jeu les changements structuraux des oxydes de matériaux de transitions pour expliquer la dissolution du LNMO en cyclage, ont d'ailleurs également été révélés par des mesures EDX et TEM⁸⁶.

D'autres groupes de recherche ont tenté d'expliquer, d'une manière différente, les mécanismes de dissolution des matériaux actifs en cyclage. C'est notamment le cas du groupe de Kostecky et al. ⁶ ayant proposé pour la première fois une corrélation entre les processus d'oxydation de l'électrolyte et ceux de dissolution de LNMO. Les auteurs ont en effet montré, par des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X ex situ sur des électrodes de graphites cyclées versus LNMO (**Figure 1-10c**), la formation de complexes de manganèse s'apparentant à des acétates de manganèse (II). Ainsi, ils expliquent que la formation de ces complexes ne peut être initiée que via un mécanisme d'oxydation de l'électrolyte à la surface du LNMO. Cela traduit, par conséquent, le rôle de la composition de l'électrolyte dans la dynamique de dissolution des matériaux d'électrode positive. Cette idée a été ensuite confirmée par le groupe de Tromp et al. ⁸⁷ qui a démontré, par spectroscopie de fluorescence X operando sur un système NMC / graphite, que la quantité de Mn dissous augmentait nettement lorsque le potentiel électrochimique de NMC dépassait les 4,5 V versus lithium (**Figure 1-10d**). Cela permettait donc de confirmer que le mécanisme de dissolution des métaux de transition des électrodes fonctionnant à haut potentiel était initié par les mécanismes d'oxydation de l'électrolyte.

Ces différentes approches permettent de se rendre compte que des questionnements persistent en ce qui concerne, d'une part, l'origine de la dissolution des métaux de transition des électrodes positives et d'autre part, la dynamique de migration et l'impact des composés formés sur les performances des systèmes. Dans le but de minimiser l'impact du phénomène de « cross-talk » sur les performances des systèmes lithium-ion, la compréhension approfondie de ces processus est ainsi nécessaire afin de permettre l'optimisation de la structure cristallographique du LNMO et le changement de composition de l'électrolyte.

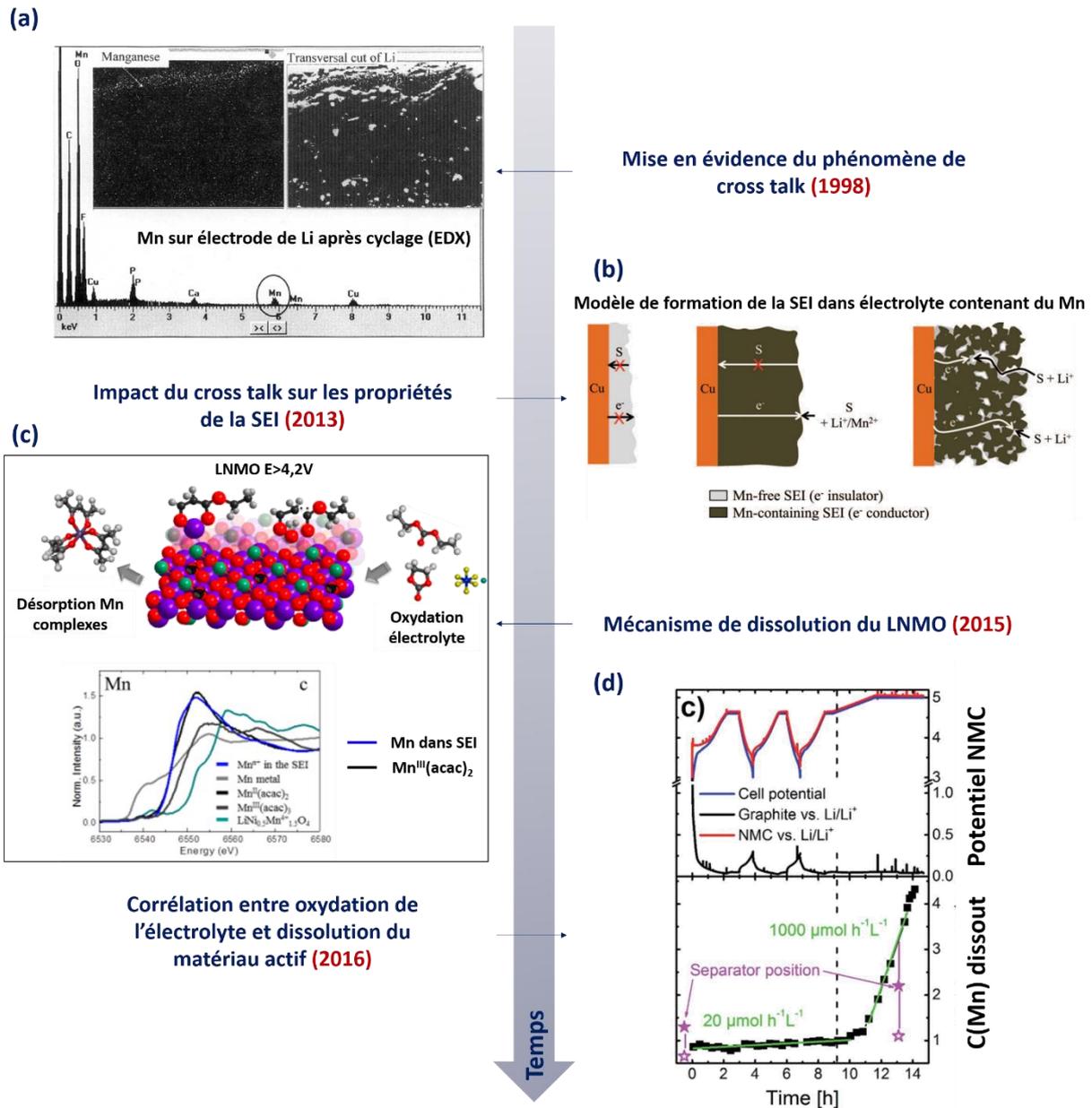


Figure 1-10 - Historique des découvertes majeures ayant permis la compréhension progressive du processus de communication croisé (cross talk) entre les deux électrodes des systèmes lithium-ion : (a) Première mise en évidence de la dissolution et de la migration des métaux de transition des matériaux d'électrode positive vers l'électrode négative (Mesures EDX sur électrode de lithium cyclée en regard d'une électrode positive de LiMn₂O₄). Figure adaptée de l'étude de Tarascon et al. ⁸⁰ ; (b) Mise en évidence de l'impact de la dissolution du matériau d'électrode positive sur l'épaississement de la SEI de l'électrode négative (figure adapté de l'étude de Delacourt et al. ⁸¹ ; (c) Proposition d'un mécanisme de dissolution du LNMO mettant en jeu l'oxydation de l'électrolyte et aboutissant sur la formation de complexes de manganèses sous formes d'acétates (révélés par mesures XANES). Figure adapté des travaux du groupe de Kostecki et al. ⁶ ; (d) Démonstration de la corrélation entre oxydation de l'électrolyte à haut potentiel et dissolution du manganèse d'une électrode de NMC. Mesures réalisées par XRF operando. Figure adaptée des travaux de Wandt et al. ⁸⁷

1.2.5 Autres mécanismes de dégradation des systèmes LIBs

D'autres mécanismes ont également été reportés pour expliquer la perte de capacité des accumulateurs au lithium en cyclage. Parmi ces processus, résumés en **Figure 1-11**, on peut citer :

- La **formation de dendrites de lithium** à la surface des électrodes négatives⁸⁸ (électrodépôt de lithium métallique). Ce dépôt de lithium métallique sur les électrodes négatives, pendant les charges des accumulateurs, consomme une quantité de charge de manière irréversible et provoque la perte progressive de capacité des systèmes. Ce phénomène peut se produire en cas de déséquilibre d'une cellule. Celui-ci est observé si l'une des deux électrodes du système perd de la capacité en cours de cyclage (perte de matériau actif par décohésion de la structure mécanique des électrodes ou changements de phases irréversibles des matériaux actifs en cyclage par exemple). Ainsi, si la capacité accessible à l'électrode positive est plus importante que celle disponible à l'électrode négative, l'oxydation d'un lithium en fin de charge au niveau de l'électrode positive provoquera l'électrodépôt d'un lithium sur l'électrode négative. Une trop grande polarisation (ou surtension) pendant le cyclage des systèmes peut aussi expliquer l'électrodépôt de lithium métallique sur les électrodes négatives puisque le potentiel d'insertion du lithium au sein du graphite (de 220, 120 et 85 mV versus Li^+/Li) est très proche du potentiel de dépôt du lithium métallique. Ces phénomènes de polarisations ont trois contributions principales : la chute ohmique (liée à la résistance de l'électrolyte et de contact entre les composants des cellules), la surtension d'activation (liée à la résistance au transfert de charge à l'interface électrode / électrolyte) et la surtension de concentration (liée à la formation de gradients de concentration en lithium au sein de l'électrolyte lors des cyclages à régimes élevés). La formation de dendrites de lithium peut en outre provoquer, à terme, un court-circuit entre les deux électrodes du système. Ce phénomène est responsable de l'emballement thermique des batteries.
- La **co-intercalation des molécules de solvant** de l'électrolyte (particulièrement le cas avec le carbonate de propylène PC), détruisant la structure en feuillet du graphite (exfoliation). Ce phénomène peut être atténué en fonction de la composition de la SEI, comme décrit par Maruyama et al. à l'aide de mesures de spectroscopie Raman in situ⁸⁹.
- La **perte de matériau actif** résultant d'une perte de contact entre le collecteur de courant et les matériaux d'électrodes (mauvaise adhésion du liant⁹⁰). Cette perte de matériau actif est particulièrement observée pour les matériaux prometteurs d'électrodes négatives que sont le silicium et l'étain. En effet, le mécanisme de lithiation de ces métaux / métalloïdes consiste en leur réaction d'alliage avec le lithium (contrairement aux mécanismes d'intercalation du lithium intervenant lors de la lithiation du graphite par exemple). Ces mécanismes de lithiation donnent

lieu à une expansion volumique très importante (300% pour le silicium⁹¹ et 100% pour l'étain⁹²) qui se traduit par une pulvérisation électrochimique des électrodes lors des cycles répétés.

- La **dissolution des collecteurs de courant** en cuivre et en aluminium peut enfin entraîner des répercussions sur les performances électrochimiques des accumulateurs. C'est notamment le cas de la dissolution de l'aluminium en contact d'un électrolyte composé du sel de lithium LiTFSI. L'utilisation de ce sel de lithium semble en effet empêcher la passivation de l'aluminium (effective en présence de LiPF_6), comme démontré par Krämer et al.⁹³ par ICP et EQCM.

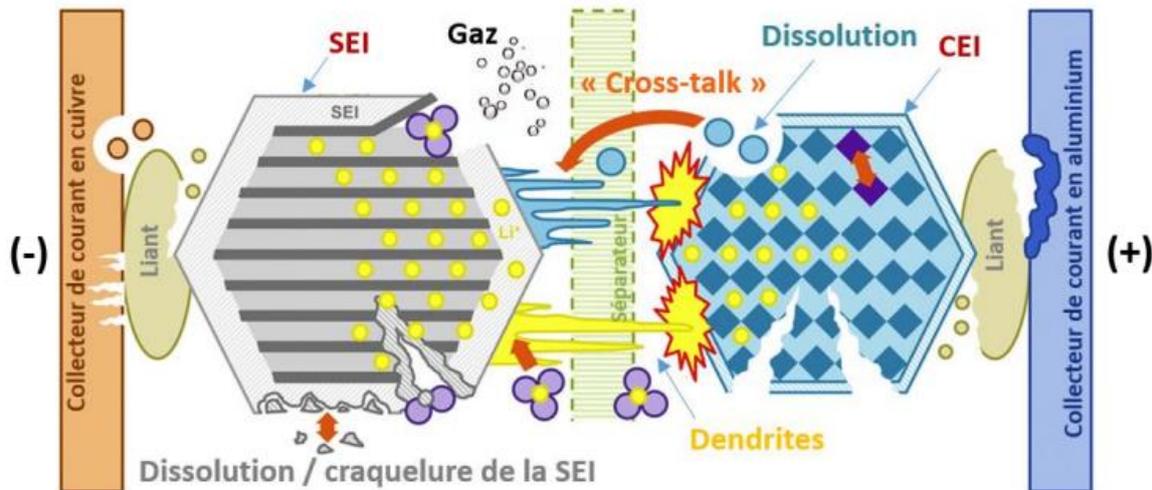


Figure 1-11 - Résumé des différents processus conduisant à la dégradation inéluctable des performances des batteries Li-ion. Figure publiée dans l'article ⁹⁴ rédigé par notre groupe de recherche et adapté des travaux de Birkel et al. ⁹⁵

1.3. La spectroscopie Raman comme outil diagnostique des systèmes lithium-ion

Parmi les différentes méthodes de caractérisation présentées pour étudier les interfaces des batteries lithium-ion, la spectroscopie Raman, idéale pour les mesures in situ résolues spatialement (microscopie Raman) peut, sous certaines conditions, présenter la sensibilité requise pour extraire une composition interfaciale. La partie qui suit aura donc pour but de présenter le principe de fonctionnement de cette technique et d'en montrer d'une part ses avantages pour la caractérisation des systèmes lithium-ion en opération et d'autre part ses limitations actuelles pour caractériser les interfaces LIB (limitations qui nécessitent d'être contournées).

1.3.1 La spectroscopie Raman

1.3.1.1. Principe des différentes spectroscopies optiques

Les méthodes de spectroscopies optiques reposent sur l'existence, dans la structure énergétique des molécules, de niveaux d'énergie discrets. Dans la plupart des expériences mettant en œuvre ces techniques, les différences d'énergies entre les niveaux énergétiques des molécules sont mesurées. Les transitions électroniques se font alors par absorption UV-Vis ($\lambda = 100-1400$ nm), tandis que les transitions vibrationnelles correspondent à une absorption dans l'IR ($\lambda = 10 - 100$ μm). Les transitions photoniques stimulées en spectroscopie optique sont ainsi schématisées dans le diagramme de Jablonski (**Figure 1-12**).

Si l'énergie lumineuse incidente correspond à la différence entre l'état électronique fondamental et un état excité d'une molécule, l'énergie sera absorbée pour exciter un électron vers un état d'énergie supérieur. Selon le principe de distribution de Boltzmann, cette excitation entraîne une instabilité du système qui tendra naturellement à conserver une énergie globale minimale. Pour cela, un repeuplement de l'état fondamental par désexcitation des électrons va être observé. Ce processus s'accompagne d'une émission d'un photon. Dans un cas, le spin moléculaire peut rester inchangé (fluorescence) ou dans l'autre une transition non radiative entre singulet et triplet peut être observée avant de se relaxer à l'état fondamental (phosphorescence). Ces phénomènes sont exploités en spectroscopie UV-vis et en spectroscopie de fluorescence.

Une absorption peut également se produire avec des photons de plus basse fréquence, dans les régions de l'IR (de proche à lointain), car l'énergie de ces photons correspond à la différence d'énergie entre des niveaux d'énergies discrets (modes vibratoires / vibrationnels). Ce phénomène est alors exploité en spectroscopie infrarouge (IR).

Il est enfin possible que l'énergie du photon soit intermédiaire entre le niveau de base et le premier niveau électronique excité (l'excitation ne correspond pas à la transition entre deux niveaux réels de la molécule). Dans ce cas, l'absorption ne peut pas se produire et le photon sera diffusé. La diffusion se produit essentiellement de manière élastique (le photon diffusé conserve son énergie, on parle de diffusion Rayleigh) mais le photon peut également être diffusé de manière inélastique si son énergie finale est différente de celle de l'état initiale. Si cette variation est négative, on parle de diffusion Stokes, si elle est positive, on parle de diffusion anti-Stokes. Cette différence d'énergie correspond à la différence énergétique entre deux niveaux vibrationnels / vibratoires. Alors que le signal provenant de la diffusion élastique ne contient aucune information chimique sur l'échantillon, l'analyse de la diffusion inélastique est à la base de la spectroscopie Raman.

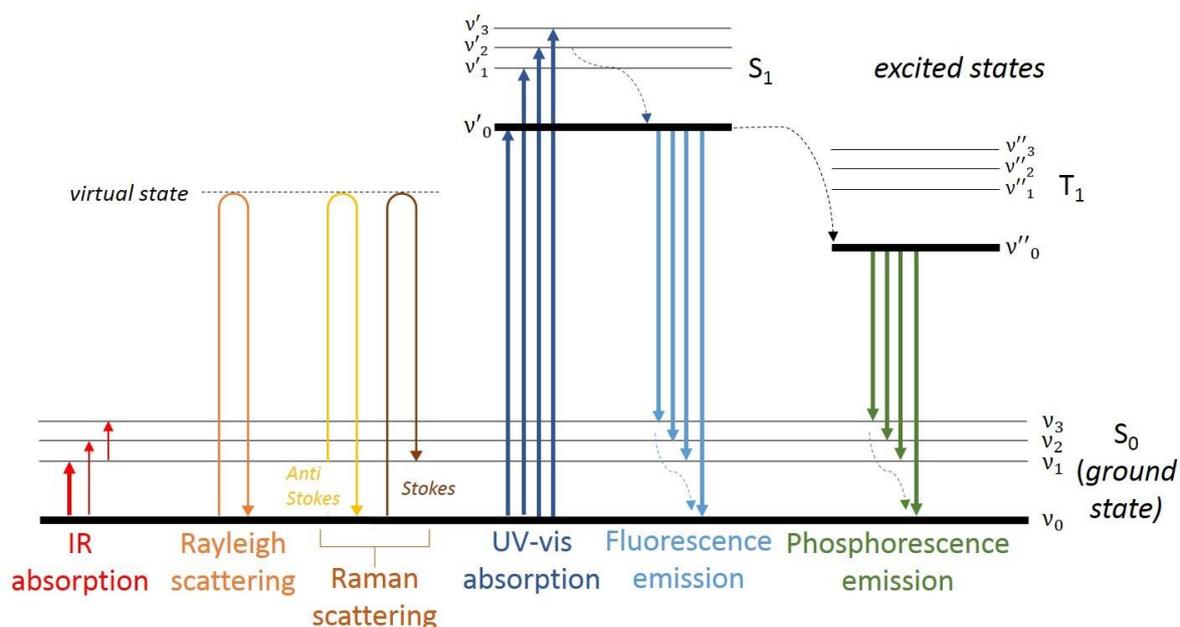


Figure 1-12 - Diagramme de Jablonski montrant les transitions photoniques stimulées dans la gamme de lumière IR à UV. S_i représente l'état singulet, T_i l'état triplet, tandis que v_i représente les états vibrationnels / vibrationnels. Figure adaptée des récents travaux de thèse d'A. Fiocco.

Malgré la nature différente de la diffusion Raman et de l'absorption IR, les deux techniques permettent de sonder les transitions entre les niveaux vibrationnels des molécules. La complémentarité de ces deux méthodes provient du fait que leurs "règles de sélection" sont différentes (conditions sur la symétrie ou sur le spin des états initiaux et finaux). En d'autres termes, les conditions qu'une transition vibrationnelle doit remplir pour être détectée par l'une ou l'autre des deux techniques ne sont pas les mêmes. En effet, l'absorption IR sera observée si la transition génère une variation du moment dipolaire de la molécule sondée, tandis que la diffusion Raman sera observée lors d'un changement de polarisabilité de la molécule (une déformation de son nuage électronique lors de l'interaction avec un champ électrique extérieur, un faisceau laser par exemple, et une séparation des charges provoquant l'apparition d'un moment dipolaire induit). Étant donné que les modes de vibration des molécules ne modifient souvent qu'un seul des deux paramètres, les résultats IR et Raman sont généralement considérés comme complémentaires. Nous pouvons également citer la Spectroscopie par Génération de Fréquences sommes (SFG), qui est également en plein essor, puisqu'elle permet de fournir les informations complémentaires de ces deux spectroscopies. Elle est donc particulièrement intéressante pour les études interfaciales in situ (cette spectroscopie couple ces deux processus de façon cohérente). Si l'implémentation de cette spectroscopie non linéaire reste difficile pour les non-spécialistes, la SFG a déjà montré son potentiel d'analyse en conditions in situ sur systèmes LIB⁹⁶.

➤ **Résolution spatiale accessible**

Les spectroscopies optiques utilisent des sources de lumière sur une large gamme de longueurs d'onde (allant de 100 à 2000 nm, c'est à dire de l'ultraviolet à l'infrarouge), stimulant ainsi les transitions impliquant les niveaux électroniques/vibrationnels/rotationnels des molécules étudiées. En couplant ces spectroscopies à des microscopes optiques, une résolution spatiale est également accessible. La résolution latérale accessible (Δx) est alors limitée par le critère de Rayleigh défini par :

$$\Delta x > (0.61 \lambda) / NA$$

avec λ la longueur d'onde du rayonnement incident et NA l'ouverture numérique de l'objectif. Cela signifie donc que, pour la spectroscopie Raman utilisant des sources monochromatiques dans le visible, la résolution spatiale accessible (constante sur l'ensemble du spectre, à la différence de l'IR) est environ égale à $\lambda/2$, c'est-à-dire comprise entre environ 250 et 500 nm. La résolution en profondeur (Δz) peut être quant à elle déterminée par le critère d'Abbe défini par :

$$\Delta z = 2\lambda / NA^2$$

1.3.1.2. Principe détaillé de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman (décrite pour la première fois en 1928 par Raman and Krishnan⁹⁷), est donc une spectroscopie optique qui permet d'extraire les signatures vibrationnelles de composés sondés à partir de l'analyse de la lumière diffusée lors de l'illumination d'un échantillon par une source d'excitation monochromatique (ultraviolet, visible ou infrarouge). Cette méthode de caractérisation repose ainsi sur le phénomène de diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique (Stokes et Anti-Stokes) de la lumière et seule la lumière diffusée inélastiquement (traduit par un déplacement en fréquence par rapport au faisceau incident sur les spectres Raman) contient l'information Raman (**Figure 1-13a**). Les spectres Raman (**Figure 1-13c**) représentent, en abscisse, le décalage en fréquence qui peut s'exprimer soit en longueur d'onde (en nm) soit en nombre d'onde (en cm^{-1}), et en ordonnée, la probabilité d'occurrence des transitions Stokes et Anti-Stokes (en nombre de coups associés au nombre de photons atteignant le détecteur photosensible). La **Figure 1-13c** représente le spectre Raman de la cystine obtenu avec différentes longueurs d'ondes d'excitation. On observe que l'intensité des bandes Raman associées aux diffusions anti-Stokes (lumière décalée vers le bleu donc nombres d'ondes négatifs) sont moins intenses que celle associées aux diffusions Stokes (décalage vers le rouge donc nombres d'ondes positifs). Cela est dû au fait que les modes vibrationnels de basse énergie sont les plus peuplés à température ambiante d'après la distribution de Boltzmann.

D'un point de vue microscopique, les transitions optiques observables en Raman correspondent à des modes normaux de vibration (+ rotation) des liaisons moléculaires (d'élongation (ν), de déformation : δ , de balancement : ρ , d'agitation : π , ω et de torsion : τ) lors de l'interaction avec les photons.

Pour réaliser ces mesures, un spectromètre Raman (**Figure 1-13b**) peut être couplé à la microscopie optique. Il est équipé d'une (ou plusieurs) source(s) de lumière monochromatique (laser). L'échantillon à analyser est placé sur une platine piézoélectrique permettant la réalisation de cartographies de surface (en x,y). De plus, en plaçant un trou confocal à l'entrée du spectromètre, seuls les photons issus du plan focal sont analysés. La confocalité du système permet donc à la fois d'augmenter sa résolution latérale et de contrôler le plan d'analyse (en z). Un filtre coupe-bande permet ensuite de bloquer la diffusion Rayleigh pour ne conserver que la diffusion inélastique de la lumière. Enfin, l'utilisation d'un réseau de diffraction permet de séparer le faisceau en photons d'énergies différentes qui sont ensuite collectés par un détecteur photosensible (caméra CCD). La résolution spectrale dépend de la longueur d'onde d'excitation utilisée, du nombre de traits du réseau de diffraction, de la distance focale du spectromètre, et de la taille du détecteur CCD.

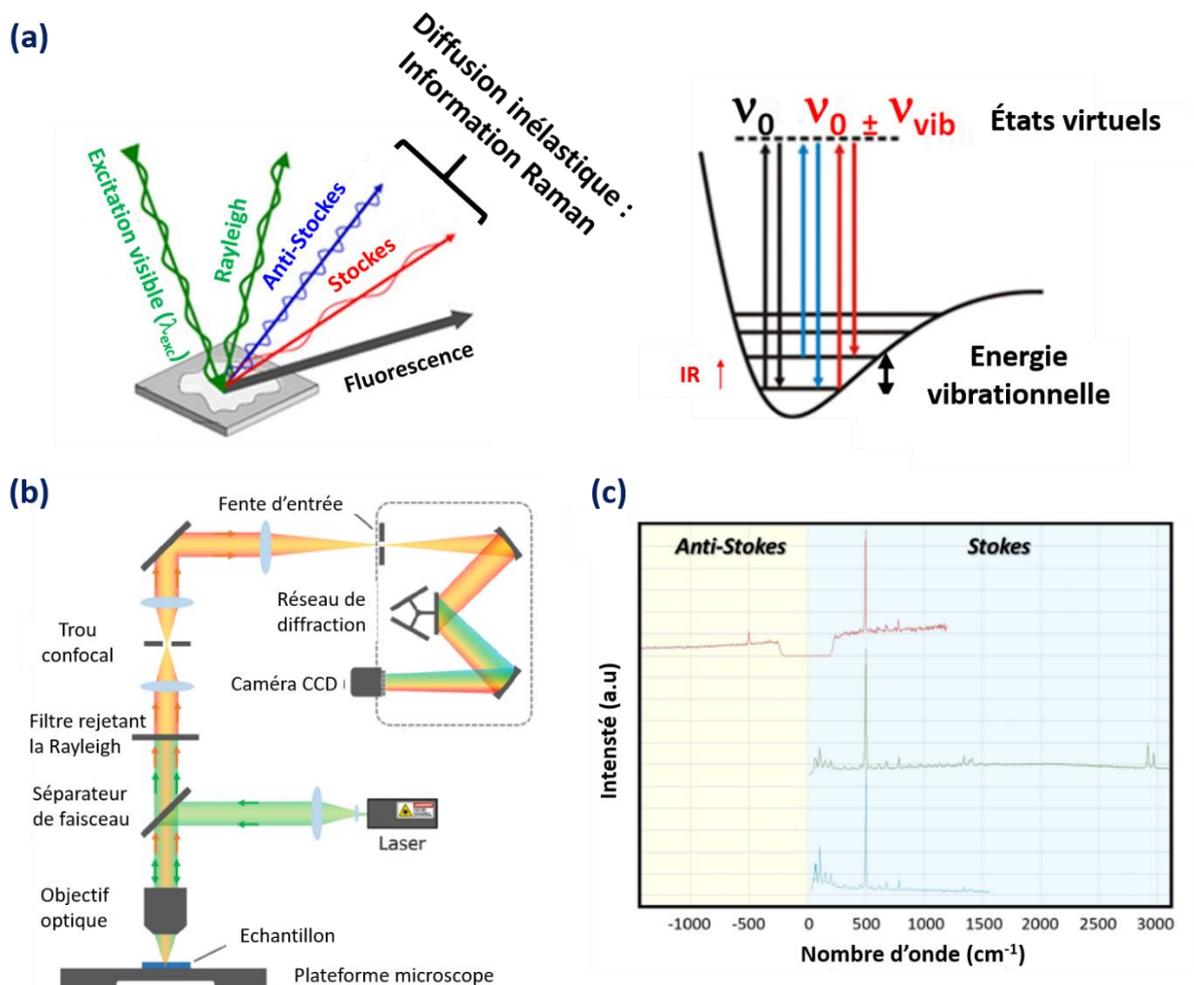


Figure 1-13 - Principe de fonctionnement de la spectroscopie Raman : (a) Schématisation de l'origine des transitions optiques à la base de la diffusion élastique de Rayleigh et des diffusions inélastiques Stokes et anti-Stokes. Schéma reproduit depuis ⁹⁸; (b) Représentation schématique d'un microscope confocal Raman dispersif équipé de sources de lumière monochromatiques (lasers), d'un filtre rejetant la diffusion dominante de Rayleigh, d'un trou confocal permettant de collecter uniquement les photons issus du plan focal de l'échantillon et d'un réseau de diffraction permettant de distribuer les photons Raman de différentes énergies sur un détecteur (caméra CCD). Figure adaptée selon ⁹⁹; (c) Spectres Raman de la cystine en utilisant différentes sondes Raman : 633 nm (spectre rouge), 532 nm (spectre vert) et 785 nm (spectre bleu). Le filtre de réjection de la diffusion Rayleigh (filtre coupe-bande) utilisé pour l'acquisition du spectre à 633 nm explique la discontinuité du spectre autour de 0 cm^{-1} . Ce spectre permet d'observer les bandes Raman principales Stokes et anti-Stokes de la cystine à $\pm 500 \text{ cm}^{-1}$. Figure adaptée selon ⁹⁹.

1.3.1.3. Avantages de la spectroscopie Raman pour l'étude des systèmes LIBs

De par ses règles de sélection strictes, les signatures vibrationnelles obtenues (peu de vibrations caractéristiques) permettent l'identification et le suivi des changements de structure / de composition des matériaux d'électrodes comme les oxydes de métaux de transitions au travers de l'électrolyte et en cours de polarisation ¹⁰⁰. Ainsi, contrairement à l'IR, les signatures sont plus simples à interpréter (moins de bandes caractéristiques car les règles de sélection sont plus drastiques, surtout à bas nombres d'onde). Son implémentabilité est également facilitée en milieu liquide puisqu'il n'y a pas d'absorption

du signal par le milieu traversé (spectroscopie de diffusion et non d'absorption, contrairement à l'IR par exemple).

De plus, contrairement aux méthodes de détection par interférométrie (comme la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier), la spectroscopie μ Raman, utilisant des sources monochromatiques dans le visible, fait appel à une analyse dispersive du faisceau lumineux, ce qui permet d'atteindre des temps d'acquisition de l'ordre de la seconde. Notons par ailleurs que la spectroscopie Raman à transformée de Fourier existe également avec des sources d'excitation de 1064 nm, permettant de collecter des spectres Raman sans fluorescence. Cette solution puissante nécessite cependant un temps d'acquisition important (détection interférométrique du signal) pour compenser la très faible efficacité de diffusion à une longueur d'onde aussi élevée.

Enfin, l'association avec la microscopie confocale permet d'obtenir une résolution latérale (en XY) de l'ordre du μm^2 . Par conséquent, du fait de l'hétérogénéité de composition des électrodes composites utilisées dans les batteries lithium-ion, la résolution spatiale accessible permet de sonder simultanément les changements de compositions chimiques de chaque composant de manière individuelle (illustration en **Figure 1-14a**), et la composition chimique des électrodes, des interfaces et de l'électrolyte (contrôle du plan d'analyse possible, volume sondé de l'ordre du μm^3 , notion illustrée en **Figure 1-14b**).

1.3.1.4. Limitations de la spectroscopie Raman pour l'étude des systèmes LIBs

➤ Section efficace de diffusion Raman

Un paramètre important de la spectroscopie Raman est la section efficace de diffusion des matériaux ou des molécules étudiées (exprimée en cm^2). Ce paramètre permet de quantifier l'efficacité du processus de diffusion pour une énergie incidente spécifique et un mode normal de vibration donné. La section efficace de diffusion Raman représente donc le nombre de photon diffusé de manière inélastique par rapport au nombre de photon incident.

En d'autres termes, lorsqu'une molécule diffuse une source lumineuse externe, l'intensité totale du rayonnement est proportionnelle au carré du moment dipolaire induit :

$$I = \frac{16\pi^4}{3c^3} \nu^4 \cdot \mu_{i,0}^2$$

où c est la vitesse de la lumière et $\mu_{i,0}$ est l'amplitude du moment dipolaire induit. En raison de sa dépendance à la puissance quatrième de la fréquence ν , l'intensité diffusée est beaucoup plus forte pour les radiations de courte longueur d'onde, c'est-à-dire de haute fréquence. Les intensités des raies

diffusées dépendent également des propriétés intrinsèques du système étudié, plus particulièrement de la section transversale σ , qui est définie comme le rapport entre la puissance totale diffusée (en W) et l'irradiance du rayonnement entrant (en W/m²) et a donc les dimensions d'une aire. Pour une seule transition de Stokes i , le nombre N_s de quanta de lumière diffusée inélastiquement par atome, par longueur de matériau dz par élément d'angle solide $d\Omega$, peut être défini comme :

$$dN_s = N_a N_0 \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \Omega} \right)_i d\Omega dz$$

où N_a est le nombre de molécules par unité de volume dans l'état d'énergie inférieur, N_0 est le nombre de quanta de lumière incidente et le rapport $\left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \Omega} \right)_i$ est la section efficace différentielle, décrite par une formule complexe. Par rapport aux autres spectroscopies optiques (fluorescence par exemple), l'effet Raman semble avoir la section efficace la plus faible.

Ces expressions permettent donc d'expliquer l'importance du choix de l'excitatrice en fonction des systèmes étudiés. De plus, les intensités des différentes bandes Raman sont difficilement estimables puisque cela nécessite d'utiliser des approches de mécanique quantique complexes capables d'évaluer les changements de polarisabilité des molécules pour certains modes de vibrations.

➤ **Choix de la longueur d'onde d'excitation et compétition avec le processus de fluorescence**

Etant donné que la section efficace de fluorescences peut être jusqu'à 11 ordres de grandeur plus importante que celle de diffusion Raman pour l'exemple de la molécule de benzène, et vu que des sources lasers dans le visible sont principalement utilisées en Raman, la contribution du processus de fluorescence peut, dans certains cas, dominer la contribution du signal Raman. Ainsi, le choix de la longueur d'onde d'excitation est toujours critique puisque ces processus de diffusion sont dépendants de l'énergie incidente, et donc de la longueur d'onde de la sonde Raman. Le fait de travailler à des longueurs d'ondes plus importantes (laser infrarouge ou proche infrarouge) permet en effet d'empêcher l'absorption de photons par des transitions énergétiques et donc de bloquer le processus de fluorescence. En contrepartie, l'intensité de la lumière diffusée étant proportionnelle à $\frac{1}{\lambda^4}$, l'utilisation de sondes proches infrarouge donne lieu à une faible intensité du signal Raman. L'exemple de mesures Raman réalisées sur du polystyrène permet de mettre en évidence cette problématique, avec un fond de fluorescence très intense qui apparaît pour une sonde Raman à 532 nm alors que ce fond est quasiment nul pour une excitatrice à 785 nm (**Figure 1-14c&d**). L'objectif est donc de toujours se placer dans les conditions permettant de maximiser le rapport signal Raman / intensité du fond de fluorescence.

➤ **Faible sensibilité et méthode non quantitative**

Le signal Raman est intrinsèquement très faible en raison du processus conduisant au photon de diffusion inélastique (environ 1 photon Raman pour 10 millions de photons incidents). La spectroscopie Raman est donc peu sensible, ce qui peut nécessiter l'utilisation de méthodes d'amplifications du signal Raman pour l'étude de composés à faible section efficace de diffusion Raman. De plus, étant donné que l'activité Raman des modes normaux de vibration dépend des variations de polarisabilité des molécules sondées, l'intensité des bandes Raman ne traduit pas la quantité d'espèces sondées, ce qui rend cette méthode intrinsèquement non quantitative (l'intensité plus importante d'une bande Raman associée à une première espèce par rapport à la bande Raman associée à une seconde ne traduit pas nécessairement la présence majoritaire de la première espèce).

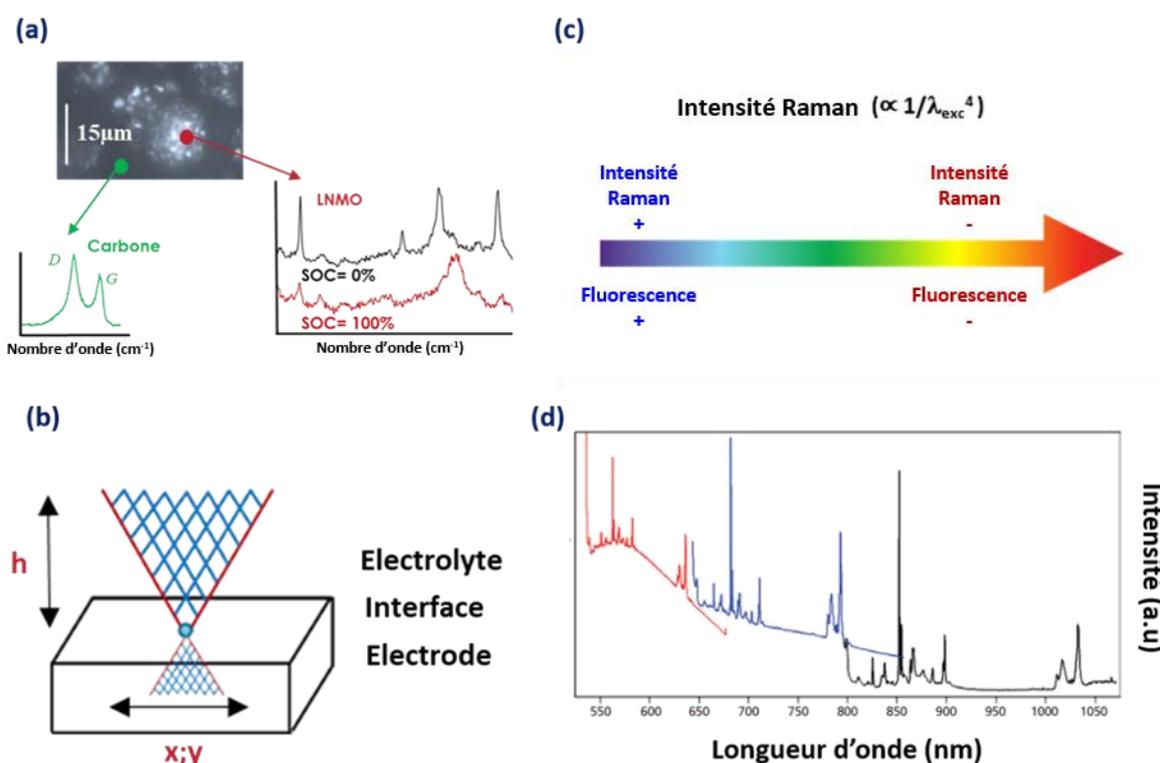


Figure 1-14 - Paramètres clés de la spectroscopie Raman pour l'étude des batteries lithium-ion : (a) Analyse sélective dans le plan de l'échantillon par contrôle optique préalable en microscopie Raman de la zone d'analyse ciblée. La résolution latérale ($\sim 1 \mu\text{m}$) permet l'étude Raman des différents éléments (matériau actif, carbone) en surface d'une électrode composite de système LIB ; (b) Analyse sélective dans le plan perpendiculaire à l'échantillon par analyse en microscopie Raman confocale (résolution en $z \sim 1 \mu\text{m}$) permettant, en conditions in situ, l'analyse du cœur de l'électrode, de l'interface électrode/électrolyte ou bien de l'électrolyte ; (c) Dépendance des intensités Raman et de fluorescence avec la longueur d'onde λ_{exc} de l'excitatrice. Le recours à des sondes Raman dans le domaine du visible donne souvent lieu à une excitation de fluorescence des échantillons sondés, le choix de la longueur d'onde d'excitation est dicté par le ratio signal Raman / signal de fluorescence et dépend du système étudié ; (d) Profil des spectres Raman en fonction de λ_{exc} (ici du polystyrène) : $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ (rouge), 633 nm (bleu) et 785 nm (noir). Le fond (cloche) de fluorescence est plus marqué sur les spectres enregistrés à faible longueur d'onde d'excitation. Figure adaptée de ¹⁰¹.

1.3.2 Application de la spectroscopie micro-Raman aux systèmes LIB

1.3.2.1. Etude des changements structuraux des matériaux LIB en cyclage

La spectroscopie Raman permet d'obtenir diverses informations sur les changements de phases, sur la distorsion du réseau cristallin des matériaux d'électrodes ainsi que sur le changement de degré d'oxydation de leurs métaux de transitions. L'implémentation de la méthode en conditions in situ / operando a ainsi permis le suivi des mécanismes d'insertion et de désinsertion du lithium dans de nombreux matériaux actifs. Ce fut tout d'abord le cas du matériau LiCoO_2 par l'équipe de recherche d'Uchida et al. ¹⁰² en 1997. S'en est suivie une série d'études en Raman in situ sur une variété de matériaux d'électrodes positives (LiCoO_2 ¹⁰³, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ¹⁰⁴, LiMn_2O_4 ¹⁰⁵, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ⁵⁹, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ¹⁰⁶ ou LiFePO_4 ¹⁰⁷) et d'électrodes négatives (graphite^{108 109}). Ces études ont notamment permis, au travers de cartographies de compositions des électrodes, de révéler des inhomogénéités de réactivité à leur surface. Nanda et al. ¹¹⁰ ont par exemple observé des hétérogénéités de degré de lithiation d'électrodes composites du matériau NCA ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$) au cours du cyclage, expliquées par la faible tortuosité ou la mauvaise conductivité électronique des électrodes formulées. En réalisant ces cartographies au cours d'un cyclage d'une électrode de LCO (LiCoO_2), Nishi et al. ¹¹¹ ont montré que ces hétérogénéités étaient de plus en plus présentes au fur et à mesure des cycles. Les auteurs expliquent ce phénomène par une augmentation de la résistance électronique entre les particules de matériau actif (augmentation liée aux contraintes mécaniques en cyclage, notamment lors de la « respiration » des matériaux) et à la formation progressive d'une couche passive à leur surface. Par ailleurs, l'étude de Sole et al. ¹¹² sur des électrodes négatives de graphite a révélé un désordre progressif de la structure (amorphisation) suite à la répétition de la déformation des couches de graphènes lors de l'intercalation répétée des ions lithium dans sa structure.

1.3.2.2. Etude du matériau LNMO par spectroscopie Raman operando

Seules deux études par spectroscopie Raman operando ont en revanche été réalisées sur le matériau LNMO. Une première dans le cadre des travaux de thèse de Boulet-Roblin en 2016 ¹¹³ et une seconde par Jehnichen et al. en 2019 ⁵⁹. Les spectres Raman operando obtenus dans ces études sont présentés en **Figure 1-15**. D'après ces travaux et ceux du groupe de recherche de Baddour-Hadjean ¹¹⁴, les bandes Raman à 499 et 640 cm^{-1} , présentes lorsque le LNMO est lithié, ont été attribuées respectivement aux vibrations d'élongation $\nu(\text{Li-O}_2)$ et de déformation $\delta(\text{O}_2\text{-Li-O}_1)$ des liaisons Li-O entre le lithium et les deux oxygènes de la maille du LNMO. Est ensuite observé une sensible diminution de l'intensité de ces bandes lors de la délithiation du matériau, laissant apparaître une nouvelle bande

à 540 cm^{-1} , associée au mode de vibration symétrique $\nu(\text{O-Ni}^{\text{IV}}\text{-O})$. Boulet-Roblin et al. ont ensuite démontré, en comparant leurs résultats Raman à ceux obtenus dans les mêmes conditions en DRX, que l'évolution des bandes Raman peuvent être corrélées aux variations de paramètres du réseau cristallin et aux transitions de phase du LNMO pendant le cyclage.

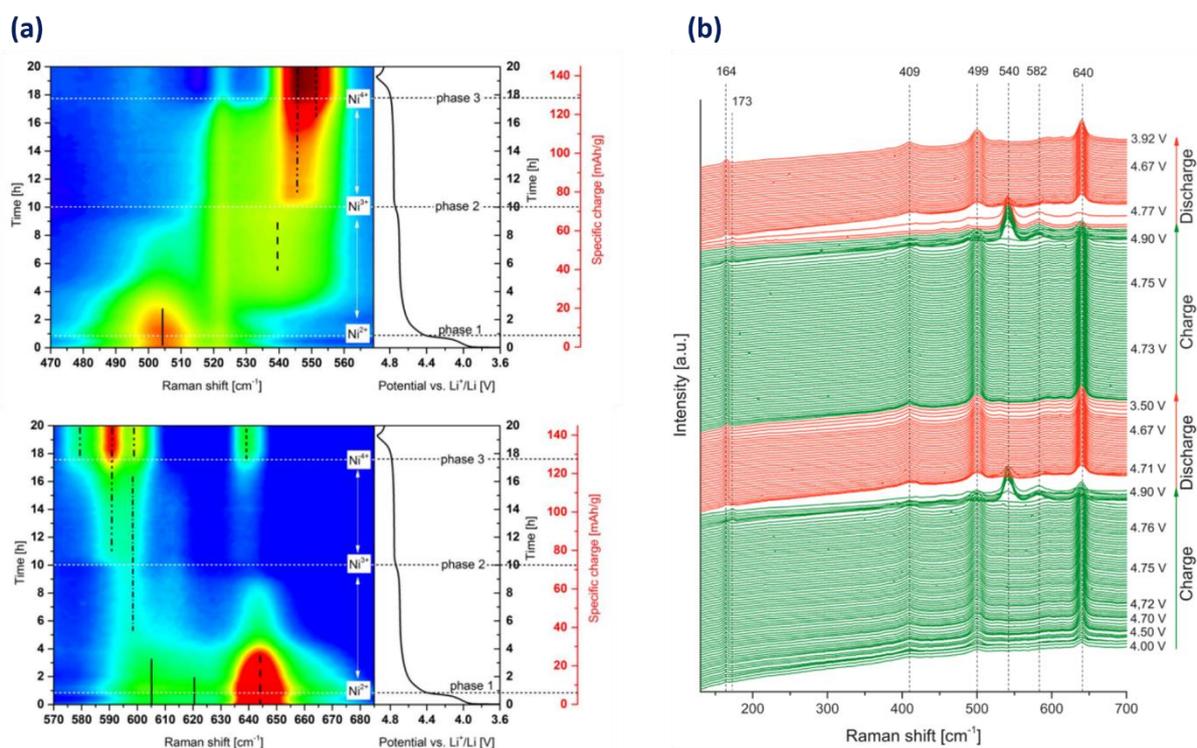


Figure 1-15 - Suivi des changements de composition du LNMO en cours de cyclage par spectroscopie Raman operando : (a) cartographie 2D spectro-temporelle représentant l'évolution de l'intensité des bandes Raman en fonction du potentiel d'une électrode de LNMO en cyclage à C/10. Figure adaptée du manuscrit de thèse de Boulet-Roblin¹¹³ ; **(b)** cascade de spectres Raman tracés en fonction du potentiel d'une électrode de LNMO sur deux cycles successifs. Figure adaptée des travaux de Jehnichen et al.⁵⁹

Ces deux études permettent donc de confirmer que la spectroscopie Raman est suffisamment sensible pour suivre les changements de composition du LNMO en conditions operando. Néanmoins, il n'est pas possible d'établir, par μ Raman, une corrélation entre la dynamique de ces changements de composition et les processus mis en jeu à l'interface LNMO / électrolyte. En effet, les composés à faibles sections efficaces de diffusion Raman, tels que ceux constituant les films développés à la surface des matériaux (SEI, CEI...), ne peuvent être étudiés en μ Raman, à moins que des techniques d'amplification du signal ne soient employées.

1.3.3 La spectroscopie Raman exaltée pour l'étude des processus interfaciaux

1.3.3.1. Principe d'exaltation du signal Raman

Si les phénomènes à l'origine de l'amplification du signal Raman sont encore discutés au sein de la communauté, il est admis que les différentes contributions mises en jeu dans ce processus peuvent être regroupées sous deux catégories : effets électromagnétiques et effets chimiques.

➤ **Principe de l'effet électromagnétique :**

L'effet électromagnétique repose sur l'exploitation des propriétés optiques de surfaces métalliques nanostructurées afin d'amplifier, de plusieurs ordres de grandeur, l'intensité de la réponse Raman des molécules au voisinage de la surface métallique.

Une première contribution est liée à la géométrie de la surface analysée, et peut être rapprochée de l'effet d'antenne ou "lightening rod effect" mis à profit en spectroscopie à champ proche. Celle-ci fait appel à la présence de points singuliers (pointes, protubérances) à la surface d'un métal. L'onde électromagnétique incidente (faisceau laser dans le cas du Raman) provoque un déplacement des charges positives et négatives à la surface du métal et provoque l'apparition d'un moment dipolaire induit. Sur les points singuliers, les charges se localisent sur les zones de fortes courbures et un champ électromagnétique très intense est alors formé dans ces régions, à l'origine de l'amplification.

Une seconde contribution fait intervenir l'excitation de plasmons de surface sur le substrat métallique (principalement Au, Ag ou Cu). Ce phénomène, révélé pour la première fois par Moskovits en 1978 ¹¹⁵, repose sur le principe d'oscillations collectives des électrons de conduction d'un métal à l'interface avec un diélectrique (comme par exemple à l'interface or/air) sous l'effet d'une onde électromagnétique. Il y a ainsi absorption de la lumière, on parle d'absorption plasmon. Cette excitation des électrons en phase avec le champ incident conduit à la formation d'une onde électromagnétique appelée plasmon de surface (schématisée en **Figure 1-16a**). Les plasmons de surface sont dits propagatifs (SPP pour « Surface Plasmon Polariton ») lorsqu'ils se déplacent le long de l'interface entre les surfaces métalliques et le diélectrique, et localisés (LSP pour « Localized Surface plasmon ») dans les cas où les électrons oscillent sur un espace confiné de taille nanométrique (rugosité de surface, nanoobjet). Cet effet de confinement donne lieu à la formation d'un champ électromagnétique très intense. Lorsque l'amplitude d'oscillation des électrons est maximale, on parle de résonance de plasmons de surface localisés (**LSPR**). Les propriétés d'exaltation du signal par des substrats métalliques rugosifiés ou bien par des nano-objets métalliques individuels (de taille et forme bien contrôlées), en

solution (colloïdes) ou bien à la surface d'un substrat, sont mises à profit dans le cadre de la spectroscopie Raman exaltée de surface (**SERS**).

Cet effet d'exaltation du signal Raman est double (processus schématisé en **Figure 1-16b**): une première exaltation du champ électromagnétique local se produit autour des nanoparticules lors de l'illumination par le champ incident et permet d'exciter de façon plus efficace (exacerber ou « enhance » en anglais) les modes Raman des molécules situées au proche voisinage (onde évanescente dont l'intensité décroît de façon exponentielle avec la distance à la particule, c'est le champ proche optique). Le signal Raman diffusé suite à l'excitation des molécules est ensuite de nouveau amplifié par le champ électromagnétique local. Les nanoparticules plasmoniques jouent alors à la fois le rôle « d'antennes optiques » réceptrices mais aussi émettrices, en transformant le signal dit « champ proche » en un signal qui peut parvenir au photo-détecteur (détection en « champ lointain »). Ce signal champ proche sera donc superposé au signal μ Raman (non amplifié de l'échantillon), on parle de rapport de signaux champ proche et champ lointain. Ce phénomène peut expliquer la difficulté à l'extraire, notamment en condition in situ, le signal d'une interface (forte contribution champ lointain du matériau d'électrode et de l'électrolyte).

Il est également intéressant de noter que l'effet SERS entraîne une contribution réduite voire une suppression des processus de fluorescence des composés à proximité des nanoobjets. Ce phénomène peut être expliqué :

- par les temps de relaxation vibrationnels plus courts que ceux liés aux relaxations électroniques. La fluorescence a en effet un temps caractéristique long (ns), en comparaison de ceux impliquant des processus de transfert d'énergie (de l'ordre de la ps voire de la fs). Comparativement, le nombre de cycles Raman que peut effectuer une molécule pendant un temps donné, est donc plus grand que le nombre de cycles de fluorescence.
- par le couplage dipolaire fort entre les molécules sondées et la particule. Les molécules sont suffisamment proches (dans le champ proche plasmon de la particule) pour diffuser inélastiquement avec le maximum d'efficacité le plasmon de la particule. Autrement dit, l'absorption du photon laser et l'émission du photon de diffusion Raman sont effectuées par la particule qui a une polarisabilité, donc une section efficace d'absorption, beaucoup plus grande que la molécule isolée (la section efficace SERS devient du même ordre de grandeur que la section de fluorescence), et donc une émission plus efficace.

L'efficacité d'émission élevée des particules métalliques devant celle des molécules ouvre donc une nouvelle voie de relaxation beaucoup plus efficace et la fluorescence est supprimée. Ceci est

particulièrement intéressant lors de l'étude SERS de systèmes fortement fluorescents comme les systèmes LIB (électrolytes ou produits de réactions fluorescents).

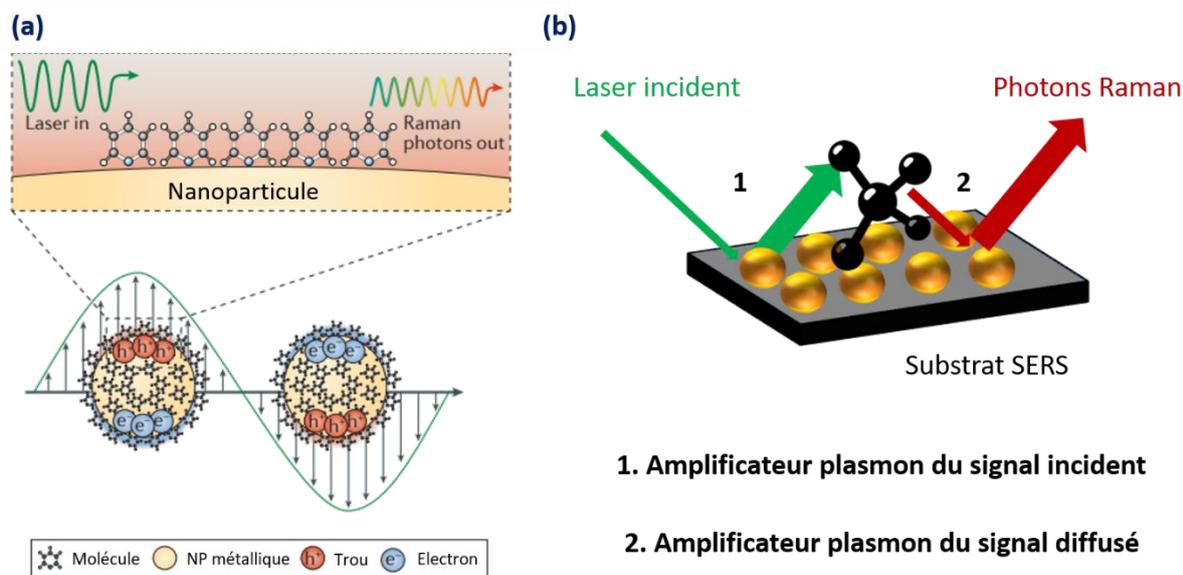


Figure 1-16 - Principe d'exaltation du signal Raman : (a) Schématisation de la formation d'une onde électromagnétique locale (plasmon de surface localisé) due à l'oscillation collective des électrons de conduction de surface de nanoparticules métalliques sous l'effet de l'illumination par un laser. Figure adaptée de ¹¹⁶ ; (b) Processus d'exaltation double du signal Raman.

➤ Variation de la fréquence de résonance des plasmons de surface

La fréquence de résonance de ces plasmons peut dépendre de la taille, de la forme et de la composition des nanostructures plasmoniques mais également de la nature du milieu environnant ¹¹⁷. En effet, les LSPR sont très sensibles à l'environnement et peuvent être observées à des longueurs d'ondes décalées de plusieurs dizaines de nanomètres par simple modification de la constante diélectrique du milieu d'étude ¹¹⁸. De plus, la taille et la forme des nanoobjets ont également un effet sur les LSPR. D'une part, l'augmentation de la taille des nanostructures entraîne une absorption plasmon et une diffusion à des longueurs d'ondes plus importantes. D'autre part, alors qu'une LSPR est obtenue à une longueur d'onde d'environ 600 nm avec des nanoparticules d'or d'un diamètre de 100 nm isolées dans l'eau, un net décalage d'absorption vers le rouge est observé en utilisant des nanoparticules de formes anisotropes aux rapports d'aspect largeur / longueur faibles telles que particules oblongues, des nano-bâtonnets ou des nano-bipyramides. ¹¹⁹ Enfin, le couplage entre les nanostructures individuelles est également important car il peut donner lieu à des décalages importants de la LSPR, avec des décalages observés vers le rouge pouvant atteindre jusqu'à 200 nm dans le cas de deux nanoparticules d'or sphériques espacées de quelques nanomètres (on parle alors de jonctions plasmoniques). ¹²⁰ En ces points particuliers, le facteur d'exaltation de la diffusion Raman peut être augmenté de 14 ordres de grandeur ¹²⁰. En raison de leur activité exceptionnelle, ces points de couplage plasmoniques sont

appelés « points chauds ». Van Duyne et al. ¹²⁰ ont d'ailleurs montré que l'exaltation Raman par des nanostructures individuelles distribuées de façon aléatoires était dominée par l'occurrence et le nombre de ces points chauds (élevé dans le cas d'agrégats). Ces points chauds impactent fortement la longueur d'onde d'exaltation maximale observée qui n'est donc pas directement corrélable à la LSPR des nano-antennes individuelles. La présence de pointes géométriques sur ces jonctions plasmoniques pourraient également permettre d'accroître le facteur d'exaltation de 5 à 6 ordres de grandeur. ¹²¹

➤ Principe de l'effet chimique

L'effet chimique tient son origine de la présence d'interactions spécifiques entre la molécule adsorbée et le substrat (adsorption, formation de complexes). Bien que cela soit largement discuté, cet effet pourrait être lié au transfert de charge résultant de l'interaction entre la molécule étudiée et le substrat métallique (transfert de charge entre le niveau d'énergie de la LUMO de la molécule et le niveau de Fermi du métal ou le niveau HOMO de la molécule et les niveaux libres du métal, qui doivent être les plus proches possible). L'effet chimique nécessite donc un couplage important entre les molécules et le substrat comme une absorption directe de la molécule sur la surface par exemple.

Au-delà des modifications induites par le changement de géométrie de la molécule associé à une simple physisorption, l'existence d'un transfert de charge est susceptible de modifier les règles de sélection, ou toutefois l'activité Raman des différents modes de vibrations de la molécule. Dans certaines conditions, cette interaction pourrait rendre l'excitation Raman résonnante et ainsi expliquer l'intensité exacerbée du signal Raman.

L'effet chimique, difficile à caractériser, semble néanmoins contribuer de façon moins importante que l'effet électromagnétique à l'exaltation du signal Raman.

1.3.3.2. Les différentes méthodes d'exaltation du signal Raman

Depuis la découverte du processus d'exaltation du signal Raman (autrement appelé « Surface Enhanced Raman Spectroscopy », SERS), de nombreux efforts ont été engagés par la communauté scientifique pour améliorer la sensibilité des objets / structures plasmoniques et pour en étendre leurs champs d'applications ¹²². En effet, la principale limitation de la méthode SERS réside dans le fait que les études doivent être réalisées en utilisant des nanostructures métalliques présentant des propriétés plasmoniques. La présence de ces métaux dans différentes études, notamment en conditions in situ, peut modifier les conditions de fonctionnement des systèmes et impacter les conclusions des études. Pour surmonter cette restriction, la méthode SERS a plus récemment évolué vers la spectroscopie Raman exaltée de nanoparticules à structure cœur-coquille isolante (« Shell Isolated Nanoparticles

Enhanced Raman Spectroscopy », SHINERS). Cette méthode, introduite en 2010 par le groupe de Tian et al.¹²³, utilise des nanostructures plasmoniques (nanoparticules d'or ou d'argent), également appelées SHINs, isolées du milieu environnant par des couches ultrafines de silice. La méthode SHINERS est une alternative puissante aux substrats SERS (couteux en fabrication : dépôt physique, lithographie...) permettant de travailler sur une gamme élargie de systèmes puisque les nano-objets plasmoniques en solution (colloïdes) peuvent être déposés directement à la surface des matériaux avant les analyses (« drop-casting », « spin-coating »...). Sur cette base, de nombreuses applications peuvent être envisagées (biologie¹²⁴, médecine¹²⁵, catalyse^{126 127} etc.).

Si la protection par la coque diélectrique de silice confère aux SHINs une inertie (électro)chimique vis-à-vis du système étudié, très intéressante pour les analyses en conditions in situ / operando, l'implémentation de la méthode SHINERS peut être délicate. Par exemple, le fort fond de fluorescence des électrolytes LIB observé avec les sondes Raman de longueurs d'onde inférieures à 633 nm peut contraindre les expérimentateurs à travailler avec des excitatrices rouges voire proche-infrarouge¹²⁸. L'élaboration de résonateurs de taille importante et / ou de forme complexe est alors nécessaire pour atteindre des facteurs d'exaltation suffisamment grands à ces longueurs d'ondes (ce qui nécessite un savoir-faire en synthèse inorganique important). De plus, étant donné que la formation de points chauds (jonctions plasmoniques) est au cœur du processus d'exaltation du signal Raman, la répartition des SHINs à la surface des échantillons est critique. Celle-ci est difficile à contrôler sur les surfaces rugueuses que sont les électrodes LIB composites (carbone, polymère fluoré). La stabilité chimique des SHINs dans le milieu est par ailleurs menacée à pH extrêmes (dissolution des couches de diélectrique) et par la génération d'HF en concentration importante dans les électrolytes LIB à base de sel LiPF₆. Enfin, à l'image du vieillissement des électrolytes LIB observé sous faisceau^{129 57}, la possible interférence de la sonde de mesure avec le système LIB en opération doit être évaluée afin de pouvoir s'assurer de la pertinence des études SHINERS in situ. Des effets photo-thermiques locaux liés à l'exaltation très importante de l'intensité du signal lumineux au niveau des résonateurs SHINs peuvent en effet se manifester et modifier localement la composition des systèmes (formation spontanée de SEI sous faisceau dans les électrolytes LIB).

La spectroscopie Raman exaltée de pointe (« Tip Enhanced Raman Spectroscopy », TERS), consistant à utiliser une pointe effilée en or ou en argent (sonde AFM, STM, SFFM) jouant le rôle d'amplificateur plasmonique du signal Raman, est une autre alternative à la méthode SERS. Cette méthode introduite en 2000 par Anderson et al.¹³⁰ et Hayazawa et al.¹³¹, couplant les microscopies à balayage de sonde et la microscopie Raman exaltée, permet la cartographie de composition d'échantillons (et de topographie) avec une résolution latérale inférieure à 10 nm quelle que soit la longueur d'onde de la sonde Raman (résolution sub-nanométrique sous ultra-vide). En revanche, la mise

en œuvre de cette méthode en conditions in situ / operando est rendu laborieuse par le difficile couplage optique entre la sonde Raman et la sonde STM / AFM en milieu liquide (et par la fragilité des sondes plasmoniques). Resté à l'état de concept pendant quasiment 10 ans, les mesures TERS ont connu un développement important suite à leur démonstration en milieu liquide par le groupe de R. Zenobi (Suisse) en 2009¹³² puis en conditions électrochimiques par le groupe de B. Ren (Chine)¹³³. Si notre groupe a pu produire pour la première fois en 2019¹³⁴ une cartographie TERS de composition d'un composé non résonnant Raman au travers d'une couche de solvant organique, les mesures sur des systèmes tels que les LIBs, utilisant des solvants organiques très volatils et sensibles à l'environnement, constituent un défi technologique important. Une première étude TERS post-mortem sur électrode de silicium, publiée récemment, a toutefois démontré la possibilité de cartographier la composition de la SEI¹³⁵. En revanche, à l'image des mesures de microscopie à balayage de sonde, le volume d'électrolyte important nécessaire à l'implémentation in situ / operando du TERS pourrait être limitant pour l'étude dynamique des processus interfaciaux.

1.3.3.3. Application du SHINERS aux systèmes lithium-ion

L'introduction de la méthode SHINERS étant récente, l'étude des processus interfaciaux (composition de SEI) sur des systèmes lithium-ion a été initialement menée sur des matériaux d'électrodes négatives modèles présentant une activité SERS (électrodes d'argent et d'or rugueuses). Une première étude post-mortem sur une électrode d'argent réalisée en 2002 par Li et al.¹³⁶, a ainsi mis en évidence la présence de carbonates de lithium en surface de l'électrode (polarisation de l'électrode à 0,0 V vs Li⁺/Li au contact d'un électrolyte LIB). Une étude menée par Mozzhukhina et al.⁶⁰ en conditions in situ a ensuite révélé des variations de composition à l'interface entre une électrode d'or rugueuse polarisée et un électrolyte LIB. Ces deux études, qui ont démontré la possibilité d'extraire la signature chimique d'une SEI par Raman exalté, présentent toutefois un intérêt limité de par l'applicabilité restreinte des matériaux d'or et d'argent à la technologie LIB. Une approche alternative pertinente développée par Ha et al.¹³⁷ en 2020 utilise alors un collecteur de courant en cuivre rugosifié, actif en SERS, sur lequel a été déposé un film mince de silicium. Ces mesures, réalisées avec une sonde Raman 633 nm, ont permis aux auteurs de conclure à la formation de carboxylates d'alkyle et de propionate de lithium à la surface du silicium.

Si le potentiel analytique de la méthode SHINERS a été mis à profit dans de nombreux domaines, notamment en catalyse^{126 127}, pour extraire la composition des interfaces électrode / électrolyte en conditions in situ / operando, très peu d'études ont été menées sur des matériaux de batteries en fonctionnement. Outre les travaux du groupe de recherche de J. Hardwick révélant les mécanismes de

réduction de l'oxygène de systèmes lithium-air en 2017¹³⁸ (formation de Li_2O , Li_2O_2 , LiO_2 et Li_2CO_3 à l'interface électrode-carbone pendant la réduction de l'oxygène dans un électrolyte non aqueux), seules quatre études relatives à la composition de couches passives formées en milieu LIB ont été publiées jusqu'ici. Les premières études « SEI » ont été rapportées dès 2014 par Hwang et al.¹³⁹, puis par Hardwick et al.¹⁴⁰ en 2018, enfin suivies par deux études « CEI » en 2019 et 2020 par Chen et al.¹⁴¹ et Li et al.¹²⁸. (voir résumé en **Figure 1-17**)

➤ Etude dynamique de la composition de la SEI

La première étude reportée par Hwang, a été réalisée sur une électrode composite de silicium (contre-électrode de lithium, électrolyte 1 M LiPF_6 dans EC/DEC 50/50 (v/v)) décorée de SHINs sphériques d'un diamètre moyen de 40 nm en utilisant une sonde Raman à 532 nm. Les auteurs ont notamment observé, en conditions in situ, l'apparition d'un pic à 1091 cm^{-1} sur les spectres Raman lors de la polarisation de l'électrode de silicium à 0,05 V versus Li^+/Li (**Figure 1-17a**). Ce pic a été attribué aux vibrations de carbonates de lithium (Li_2CO_3). L'absence de signature du carbone (10% en masse, bandes attendues à 1350 et 1580 cm^{-1}) et de fond de fluorescence sur les spectres présentés bien qu'enregistrés avec une excitatrice à 532 nm (auto-fluorescence importante des électrolytes LIB attendue à cette longueur d'onde)¹⁴², et la signature du carbonate de lithium dominant le signal Raman dès 0,9 V vs Li^+/Li lors de la première charge du silicium, nous semblent cependant étonnants. Si le carbonate de lithium a été reporté par spectroscopie IR par Nie et al.¹⁴³ sur silicium après 20 cycles réalisés à un régime de C/5, sa détection à l'issue d'un seul cycle pourrait traduire une contamination du système lors de la mesure (oxygène, eau). De plus, aucune information n'est donnée sur l'implémentation du SHINERS, pourtant délicate, sur une électrode composite poreuse (difficulté de détection des amplificateurs plasmoniques « enfouis » dans la porosité de l'électrode, comme exposée aux **Chapitres 2, 3 et 4**).

La deuxième étude réalisée sur une électrode à base de $\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}$ recouverte de carbone puis décorée de SHINs de 50 nm de diamètre (une sonde Raman à 633) a révélé, en conditions in situ, la formation d'oxyde de polyéthylène (PEO) et d'alkyles de lithium de types ROCO_2Li , RCOOLi , ROLi et $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ lors de la réduction de l'électrolyte entre 2,7 et 0,0 V vs Li^+/Li (voir **Figure 1-17b**). Les conditions expérimentales des mesures présentées dans cet article semblent ici plus propices à la détection d'un changement de composition de l'interface électrode / électrolyte (excitatrice à 633 nm et image des dépôts des SHINs à la surface des électrodes notamment) que dans l'article précédemment cité.

➤ **Etude de la dynamique de formation de la CEI**

Plus récemment, la formation d'une CEI sur des électrodes positives de $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC composite) polarisées entre 3 et 4,5 versus lithium a été étudiée en Raman exalté par Chen et al.¹⁴¹ (nano-cubes d'or non protégés de silice déposés sur NMC, sonde Raman à 633 nm,). Les auteurs ont pu mettre en évidence une fluctuation / dynamique d'intensité de signal Raman à l'interface. Cette variation d'intensité a alors été interprétée par la formation puis la dissolution d'espèces à la surface de l'électrode au cours du cyclage (**Figure 1-17c**). La nature exacte des composés formés (chaines polymères contenant des groupes ester et éther) n'a en revanche pas été révélée. Les auteurs ont étoffé leur conclusion en démontrant qu'aucune variation de composition interfaciale ne pouvait être observée en micro-Raman « classique » sur les électrodes non décorée de SHINs. En revanche l'utilisation de nanoparticules d'or nues dans cette étude est critiquable car elle peut laisser penser que les mécanismes sondés sont ceux se déroulant à la surface des objets en or (en contact électrique avec l'électrode) plutôt que ceux réellement mis en jeu à la surface du matériau NMC.

Enfin, Li et al.¹²⁸ ont utilisé des SHINs d'un diamètre de 55 nm et une sonde Raman proche-infrarouge (785 nm) pour étudier les mécanismes d'oxydation de l'électrolyte sur une électrode composite NMC polarisée à 4,8 V vs Li^+/Li (**Figure 1-17d**). De légères fluctuations d'intensité des bandes Raman autour de 500 cm^{-1} ont ici été interprétées comme l'apparition progressive de LiF. Néanmoins, la faible section efficace de diffusion Raman de LiF ainsi que sa signature Raman peu caractéristique interrogent sur la pertinence de cette attribution.

➤ **Pertinence de la méthode SHINERS appliquée aux systèmes LIB**

Au final, un nombre limité de travaux a été publié sur l'étude des interfaces lithium-ion en utilisant la méthode SHINERS depuis son introduction en 2010, et sa première application LIB en 2014. De plus, un problème récurrent identifié dans ces études concerne l'attribution des bandes Raman des composés de la SEI sur la base de signatures extraites d'études par FTIR ou issues de calculs DFT. Le manque de données Raman relatives aux composés présumés des SEI / CEI représente un verrou scientifique majeur qui devra être levé. Enfin, compte tenu des réserves que nous pouvons émettre à la fois sur les conditions expérimentales utilisées peu représentatives des systèmes en opération mais aussi sur la pertinence des conclusions associées aux études jusqu'alors publiées, il nous semble primordial de redéfinir / revoir / repenser la méthodologie associée à la mise en œuvre des mesures SHINERS operando sur systèmes LIBs.

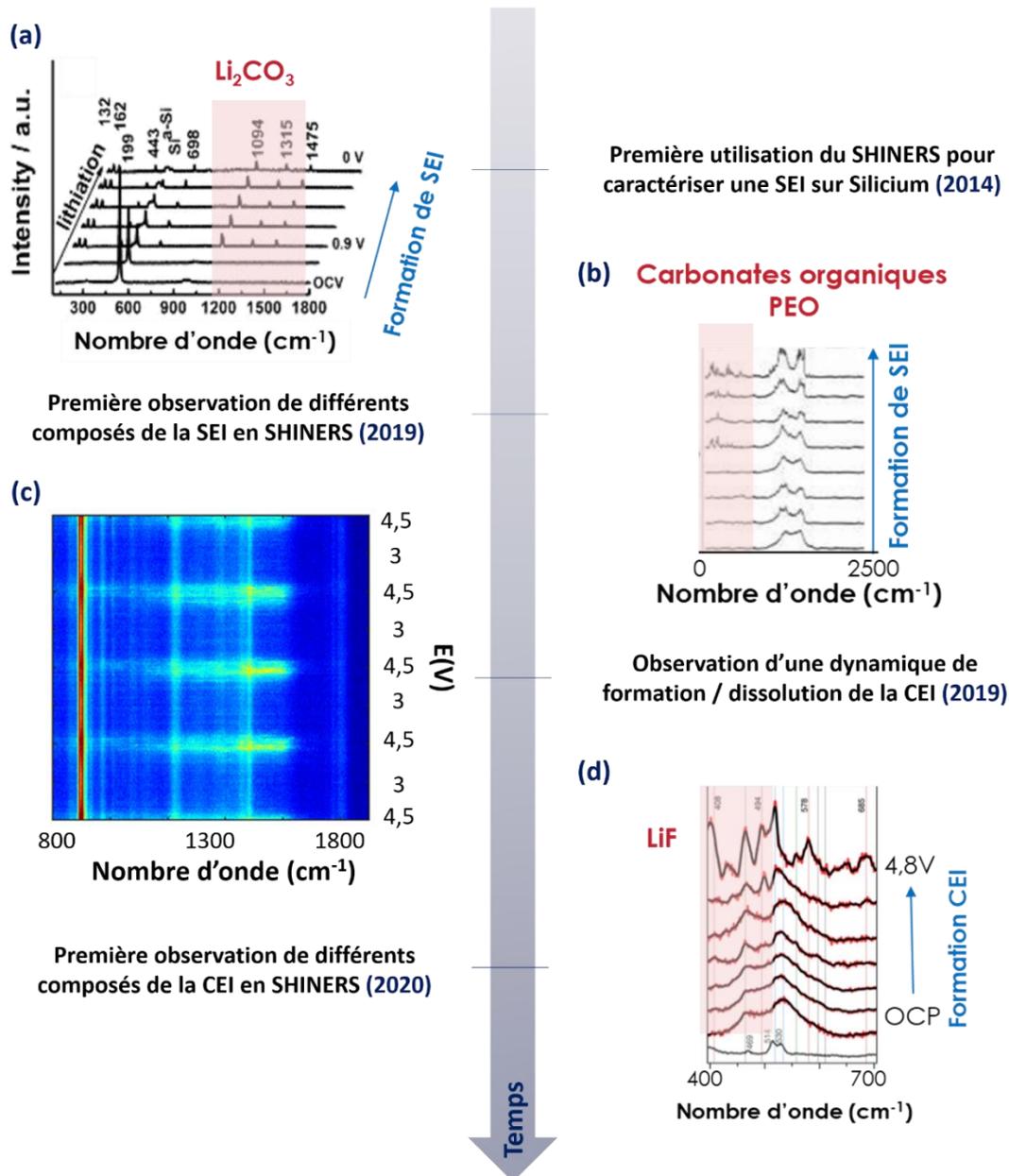


Figure 1-17 - Historique des différentes études ayant utilisées la méthode SHINERS en conditions operando pour l'étude des interfaces des systèmes lithium-ion : (a) Première étude SHINERS réalisée sur électrode composite de silicium : observation de carbonates de lithium à sa surface lors de la réduction de l'électrolyte. Figure adaptée de l'étude de Hy et al. ¹³⁹ ; (b) Observation, par SHINERS operando, de la formation d'une plus grande variété de composés à la surface d'une électrode à base de $\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}$. Figure adaptée des travaux du groupe de Hardwick et al. ¹⁴⁰ ; (c) Première observation de la dynamique de formation puis de migration et/ou de dissolution de la CEI en SHINERS sur une électrode NMC. Figure adaptée des travaux de Chen et al. ¹⁴¹ ; (d) Détection, en SHINERS operando, de la formation de fluorure de lithium à la surface du NMC en cyclage. Figure adaptée des travaux du groupe de Tian et al. ¹²⁸

Etant donné la complexité des processus interfaciaux des systèmes LIB décrite précédemment, la méthode SHINERS devra également être confrontée à d'autres méthodes de caractérisation pour obtenir une image globale des processus de dégradation des systèmes. C'est pourquoi cette prochaine section aura pour objectif de faire une étude bibliographique de plusieurs autres méthodes de caractérisation innovantes développées par différentes équipes de recherche dans le but de

caractériser les processus interfaciaux se déroulant notamment à l'interface d'électrode positive / électrolyte. Les principes de ces méthodes seront utilisés dans la suite de ce manuscrit pour présenter des études réalisés dans le cadre de ces travaux de thèse.

1.3.4 Méthodes innovantes pour l'étude des processus interfaciaux des systèmes LIB

➤ La fluorescence comme marqueur des processus interfaciaux

Bien que les spectroscopistes Raman voient la plupart du temps le processus de fluorescence comme un problème, le groupe de recherche de Kostecky et al.¹⁴⁴ a eu l'idée d'exploiter ce phénomène pour en tirer des informations sur les processus interfaciaux mis en jeu dans les systèmes lithium-ion. En effet, cette équipe a commencé par montrer que lorsqu'une batterie cyclée était démontée puis passée sous une lampe UV, une importante fluorescence apparaissait sur l'ensemble de ces composants. Ce phénomène semblait par conséquent indiquer que des espèces fluorescentes étaient produites lors du cyclage des accumulateurs et que ces espèces migraient / diffusaient ensuite à travers l'électrolyte. En réalisant des mesures μ Raman in situ sur une électrode de LNMO (grains du matériau pur pressés sur un collecteur de courant en aluminium pour s'affranchir de la réactivité des liants et conducteurs électroniques), les auteurs ont confirmé l'augmentation du fond de fluorescence des spectres Raman après cyclage (**Figure 1-18a**). Les auteurs ont par la suite suivi l'évolution du fond de fluorescence en temps réel sur une large gamme spectrale (de 488 à 645 nm) au cours de 3 voltammétries cycliques successives menées à 0,05 mV/s entre 3,5 et 5 V vs Li^+/Li (environ 16 heures pour une CV), et ont montré un motif de fluctuation de l'intensité de fluorescence se répétant au cours de chaque CV (**Figure 1-18b**). Ce motif est constitué d'une nette augmentation de la fluorescence lors de la charge (à partir de 4,7 V) puis d'une diminution en décharge (en dessous de 4,7 V). Les auteurs avaient alors attribué cette fluctuation de signal de fond des spectres Raman à la génération, à potentiels supérieurs à 4,7 V, d'espèces fluorescentes à l'interface LNMO / électrolyte lors de l'oxydation de l'électrolyte et / ou de la dissolution du matériau actif. Ces résultats suggèrent que les espèces fluorescentes cessent d'être produites aux potentiels inférieurs à 4,7 V et diffusent / migrent alors au sein du système. Cette étude avait en outre pu montrer qu'aucune évolution de la fluorescence n'était visible en polarisant une électrode en aluminium pure à haut potentiel, démontrant ainsi que le phénomène observé était propre à la réactivité du matériau actif LNMO. L'influence de la morphologie des particules, plaques, octaèdres sur le profil temporel de fluorescence en cyclage a ensuite été démontré par le même groupe (**Figure 1-18c**, résultats non publiés dans un journal scientifique à comité de lecture). Sur les octaèdres et les plaques, les variations de fluorescence sont calquées sur le profil de courant d'oxydation du nickel, le pic de fluorescence étant d'intensité plus importante sur les plaques.

Ceci suggère une influence des faces cristallines exposées à l'électrolyte sur les phénomènes d'oxydation / dissolution, comme il avait déjà été montré sur LMO ¹⁴⁵.

La nature de ces espèces fluorescentes et les conditions de leur formation restent en revanche à déterminer. Elles pourraient notamment provenir de la dissolution du LNMO et de la formation de complexes de Mn et de Ni possiblement fortement fluorescents, comme suggéré par Jarry et al. ⁶ Cette dernière hypothèse est d'ailleurs appuyée par l'étude de Qiao et al. ¹⁴⁶ ayant montré que la fluorescence d'une solution aqueuse d'un colorant à base de calcium (CG-5N) augmente proportionnellement à la concentration en ions Mn^{2+} introduite (mesures de microscopie de fluorescence réalisées avec une source de lumière incidente à 488 nm et une plage de détection entre 525 et 555 nm).

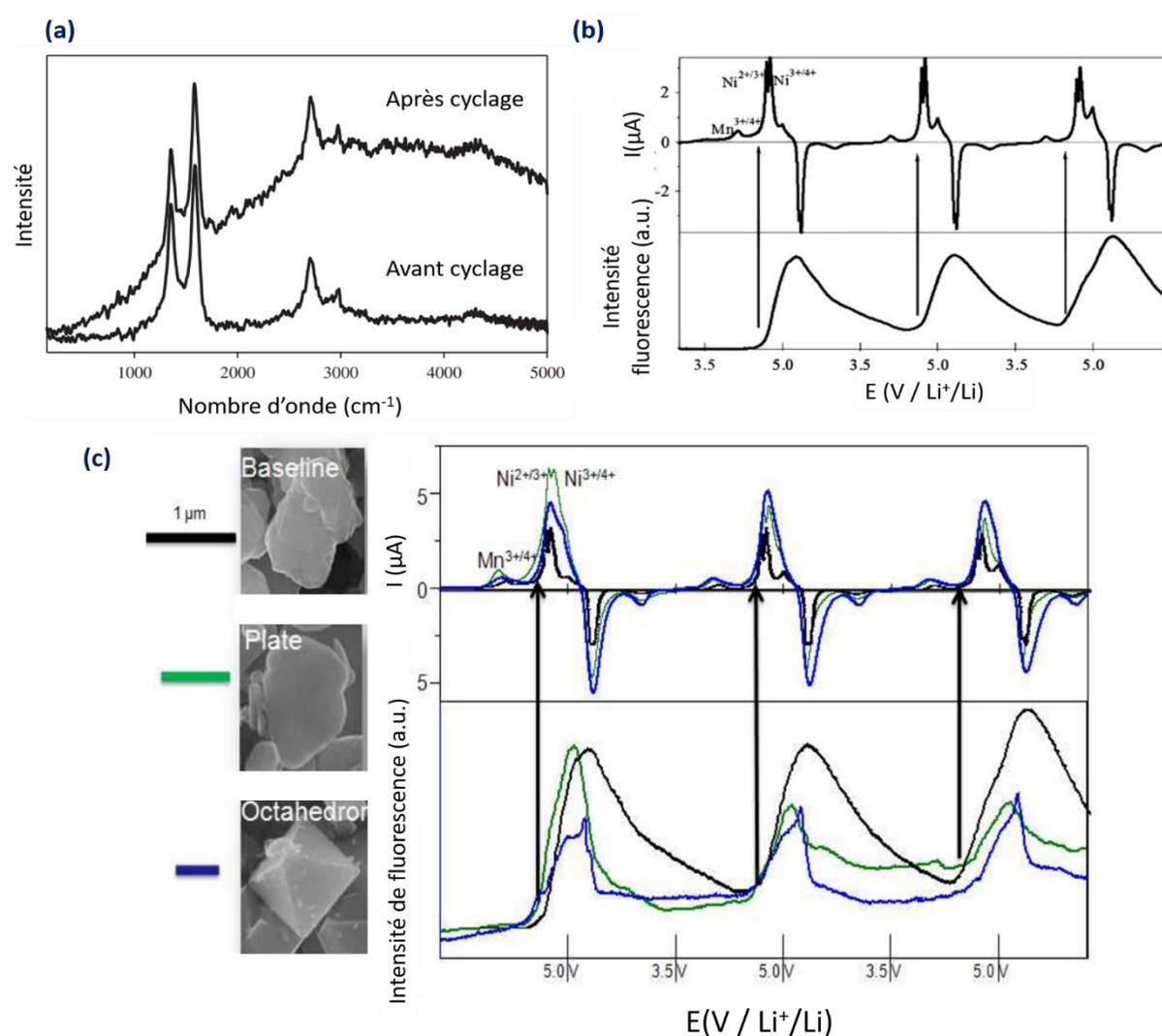


Figure 1-18 - Interprétation de la fluorescence pour suivre les mécanismes interfaciaux en système LIB : (a) Evolution du spectre Raman du LNMO obtenu en condition in situ avant et après le cyclage du système. Mise en évidence de l'augmentation du fond de fluorescence des spectres obtenus après cyclage traduisant la formation d'espèces fluorescentes. Figure adaptée de ¹⁴⁴; (b) Evolution de l'intensité de fluorescence à la surface du LNMO en cyclage (intégration des fonds de fluorescence des spectres Raman in situ). Figure adaptée de ¹⁴⁴; (c) Influence de la morphologie des particules de LNMO sur le profil de fluorescence. Figure adaptée de ¹⁴⁷.

➤ Titrage électrochimique de produits solubles formés à haut potentiel

Parmi les méthodes *in situ* développées pour mettre en évidence et tenter de quantifier le phénomène de communication chimique croisée, l'approche développée par l'équipe de Terada et al.¹⁴⁸ nous a également semblé très intéressante. En effet, cette équipe a proposé une méthode électrochimique de titrage du Mn dissous dans l'électrolyte lors du cyclage d'une électrode de LiMn_2O_4 (LMO) reposant sur l'utilisation d'une électrode à disque et anneau tournants RRDE et d'un bipotentiostat (deux électrodes de travail). Sur le montage expérimental présenté en **Figure 1-19a**, le disque est recouvert du matériau LMO et est soumis à une voltammétrie cyclique à 0,1 V/s entre 3 et 4,5 V vs Li^+/Li et l'anneau en platine est polarisé à 1 V vs Li^+/Li (chronoampérométrie). Lors du « cyclage » du LMO, le mouvement de rotation de l'électrode permet l'instauration d'un régime de diffusion convective des espèces à l'interface électrode / électrolyte et la détection, à l'anneau de platine polarisé à un potentiel inférieur au potentiel de réduction du $\text{Mn}^{(III)}$ en $\text{Mn}_{(s)}$ (estimé à 1,87 V vs Li^+/Li par les auteurs), des espèces formées à la surface du LMO. Sur la base de l'analyse des courants de réduction enregistrés au platine, les auteurs reportent ainsi une quantification en temps réel du Mn dissous à l'électrode de LMO (résultats présentés en **Figure 1-19b**).

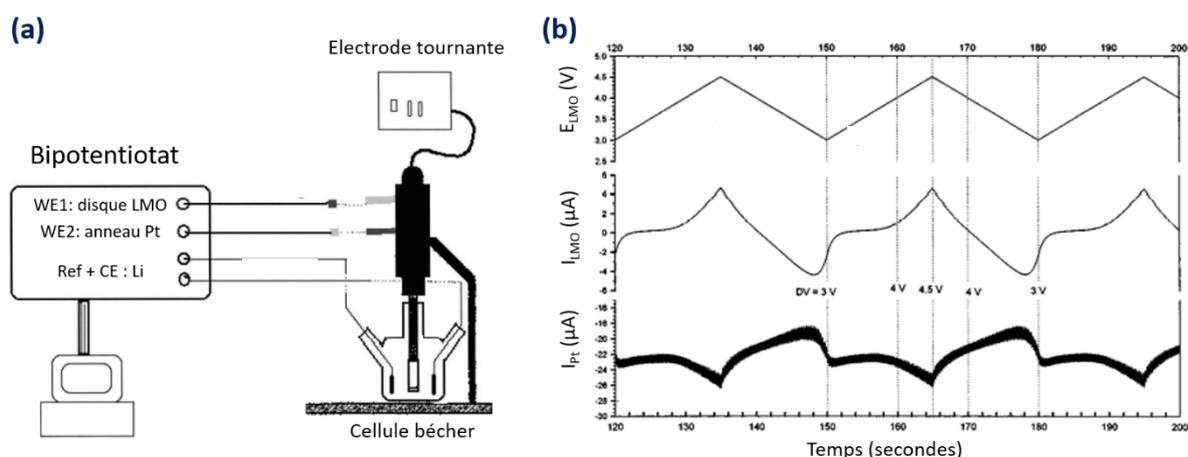


Figure 1-19 - Principe de la méthode de titrage électrochimique imaginée par Terada et al. : (a) montage expérimental à électrodes à disque et anneau RRDE tournants utilisant un bipotentiostat pour polariser d'une part le disque recouvert de LMO et d'autre part l'anneau de platine. Ce montage à 4 électrodes est réalisé en cellule bécher ; (b) courants collectés sur les deux électrodes du système lors du balayage en potentiel (CV) du disque de LMO à 0,1 V/s entre 3 et 4,5 V vs Li^+/Li et de la polarisation à 1 V de l'électrode de platine (chronoampérométrie). Image adaptée des travaux de Terada et al.¹⁴⁸

Bien que cette approche nous semble très intéressante, les conditions expérimentales de cette étude nous semblent très éloignées des conditions de cyclage d'un accumulateur (géométrie de cellule nécessitant notamment un grand volume d'électrolyte et ne permettant pas un cyclage galvanostatique convenable du système). De plus, aucune analyse complémentaire n'a été réalisée pour i) confirmer la présence de Mn^0 sur le platine (analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie MEB-EDX) et ii) confronter les masses de Mn calculées par intégration des courants de réduction à celles

déterminée par des méthodes quantitatives (spectrométrie de fluorescence des rayons X XRF, spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif ICP-MS par exemple). Nous proposerons par conséquent, en **chapitre 4**, une déclinaison de cette approche en tentant de palier les quelques limitations soulevées ici.

Conclusion

L'objectif de ce premier chapitre a été de présenter l'ensemble des éléments contextuels et pratiques nécessaires pour aborder ce travail. Si le matériau d'électrode LNMO présente les caractéristiques permettant de répondre à la demande croissante en système de stockage électrochimique de l'énergie plus performants et moins polluants, la chute de performance liée à l'instabilité du matériau (dissolution) et de l'interface (couche CEI non passivante) limite son développement à grande échelle. L'objectif principal de ce travail de thèse a ainsi été d'approfondir la compréhension des différents processus interfaciaux à l'origine de la perte de performance des systèmes haute-tension, au travers du développement de techniques d'analyse *operando* originales.

Caractérisation avancée des LIBs - Bien que les techniques d'analyse spectroscopiques *ex situ* (XPS, ToF-SIMS, RMN, FTIR...) aient permis des avancées considérables sur la caractérisation des interfaces et couches interfaciales (SEI particulièrement), elles ne permettent pas de rendre compte des dynamiques de composition avérées de ces interfaces. De plus la modification des interfaces lors du démontage des cellules électrochimiques (rinçage, exposition à l'air ou à l'ultra-vide) explique la forte disparité des résultats de caractérisation présentés depuis presque 40 ans, d'autant plus que les propriétés des interfaces sont fortement dépendantes de la nature / structure des matériaux d'électrode et de la composition / pureté des électrolytes. Ainsi, les méthodes implémentables en conditions *in situ* (polarisation potentiostatique) ou *operando* (cyclage galvanostatique) ont été privilégiées depuis une dizaine d'année afin de pallier ces limitations (FTIR, Raman, AFM, QCM, DEMS, MET-EELS, etc). Cependant, pour caractériser les processus interfaciaux mis en jeu en systèmes LIB, à la fois la conception des cellules éloignée de celles rencontrées dans les systèmes LIB commerciaux (volumes d'électrolyte, matériaux de cellule utilisés, disposition des électrodes...) et la possible interférence des sondes de mesure (e^- , rayons X, sondes AFM) avec les couches (semi)-passives extrêmement fines et très sensibles posent problème.

Emergence de la méthode SHINERS - Dans ce contexte, la spectroscopie Raman, spectroscopie vibrationnelle de diffusion complémentaire de la spectroscopie infrarouge, adaptée aux mesures en milieu liquide (pas d'absorption) est intéressante. Cette méthode, déjà largement utilisée pour la caractérisation des matériaux d'électrodes positives (oxydes de métaux de transition), permet, lorsque couplée à la microscopie optique (μ Raman), l'accès à une information chimique de surface à l'échelle sub-micrométrique et en temps réel (~ 1 s). Le verrou technique à la caractérisation des interphases extrêmement fines telles que les SEIs et CEIs lié à la faible sensibilité de la technique (processus de diffusion Raman très peu efficace), a été récemment levé grâce au recours au SHINERS, pendant du SERS utilisant des nanoparticules d'or recouvertes de silice comme nanoamplificateurs. Cette technique

de caractérisation, très puissante et déjà largement utilisée pour l'étude d'interfaces au niveau de matériaux à propriétés catalytiques mais encore peu appliquée aux systèmes LIBs en fonctionnement, sera au cœur du projet de recherche présenté dans cette thèse.

Etude des processus interfaciaux à l'électrode négative - La caractérisation de l'interface électrode négative / électrolyte a débutée dans les années 1980 et a permis l'émergence de modèles successifs décrivant la structure et composition de la SEI. Si le nombre considérable d'études de la SEI a permis d'identifier quelques compositions récurrentes, au moins sur les électrodes de graphite au contact d'électrolytes classiques comme EC/DEC LiPF₆, de nombreux doutes demeurent notamment autour des mécanismes de formation de la SEI et de son instabilité. De plus, certaines données considérées comme acquises au sein de la communauté LIBs ont pu être remises en question (confusion LEDC / LEMC). L'optimisation de la méthode SHINERS en technologie LIB présentée dans le Chapitre 2 de ce manuscrit, permettra alors l'étude de l'interface électrode négative (étain, carbone) / électrolyte décrite au Chapitre 3.

Etude des processus interfaciaux à l'électrode positive - Si la compréhension de la dynamique de composition et de la stabilité de la SEI reste encore incomplète, la nature et l'existence même de la CEI reste à démontrer. L'origine de la dissolution des matériaux d'électrode positive et de son impact sur les performances des systèmes complets sont également sujets à de nombreuses discussions. Pour les matériaux haute-tension comme LNMO, il n'est pas clair si la dissolution du matériau actif est liée aux changements structuraux pendant le cyclage (dismutation du Mn^{III} résiduel) ou bien à l'oxydation exacerbée de l'électrolyte à sa surface. Si la diffusion vers l'électrode négative de produits de dissolution du LNMO a pu être mise en évidence, la nature et la dynamique de formation / transport de ces espèces ainsi que l'influence de la structure du matériau et de la composition de l'électrolyte restent des questions en suspens. Les mécanismes d'oxydation de l'électrolyte et les processus de dissolution du LNMO seront discutés dans un dernier chapitre via des mesures operando complémentaires SHINERS, de spectroscopies de fluorescence, d'absorption des rayons X et de piégeage / titrage électrochimique du Mn dissous dans l'électrolyte.

Chapitre 2 Optimisation de la méthode SHINERS pour l'étude des processus interfaciaux en batteries lithium-ion

Si le processus de diffusion Raman est trop inefficace pour caractériser, par microscopie μ Raman, de très fines couches interfaciales telles que les SEIs et CEIs, quelques études pionnières ont démontré que l'utilisation d'amplificateurs plasmoniques inertes (électro)chimiquement déposés directement sur les électrodes permettait de contourner ce problème en exaltant localement le signal Raman, c'est la méthode SHINERS (« *Shell Isolated Nanoparticle Enhanced-Raman Spectroscopy* »). Cette technique originale de caractérisation des processus interfaciaux des systèmes LIBs sera au cœur des travaux présentés dans ce manuscrit.

Etant donné qu'un nombre limité de travaux ont été publiés sur l'étude des interfaces LIB par la méthode SHINERS, et compte tenu des réserves que nous pouvons pu émettre à la fois autour des conditions expérimentales, sur l'interprétation des signatures Raman, et sur la pertinence des conclusions associées aux études jusqu'alors publiées, il nous a semblé primordial de revisiter la méthodologie associée à la mise en œuvre des études SHINERS *operando*.

Ce chapitre rend compte des différentes étapes d'optimisation et de validation de cette technique d'analyse ayant permis d'aboutir à la caractérisation dynamique de couches passives formées sur des matériaux de batteries en opération. Ces optimisations portent sur i) la conception de cellules spectro-électrochimiques performantes, ii) le choix de l'excitatrice Raman adaptée aux conditions *in situ* LIB, iii) l'élaboration et la caractérisation de nanoamplificateurs plasmoniques efficaces et inertes (électro)chimiquement (même lors de polarisation extrême) et iv) la minimisation de l'influence des sondes SHINERS sur le système étudié.

2.1. Mise en place expérimentale de la spectroscopie Raman operando en système lithium-ion

La plupart des études publiées en configuration in situ / operando sont réalisées dans des cellules à 2 ou 3 électrodes dont le design est souvent dicté par les contraintes des techniques d'analyses. Un large volume d'électrolyte, une contamination par l'air ou une distribution non optimisée des lignes de courant dans de telles cellules (positionnement des contre-électrodes et des électrodes de référence) peuvent alors affecter les conclusions des études. Ceci est particulièrement vrai pour des systèmes tels que les batteries lithium-ion, dans lesquels les densités de courant élevées peuvent être associées à une forte chute ohmique et dans lesquels l'instabilité des interfaces peut dépendre de la quantité d'électrolyte (redissolution d'espèces) ou de l'énergie dissipée par la sonde d'analyse (interférence de la sonde de mesure). Une première étape consistant à optimiser le montage expérimental pour réaliser des mesures Raman qui puissent être corrélées aux mesures électrochimiques a ainsi été nécessaire

2.1.1 Développement d'une cellule spectro-électrochimique performante

Afin d'assurer une bonne corrélation entre les performances électrochimiques des systèmes et les analyses Raman réalisées en parallèle, la première étape de l'étude a donc été de développer une cellule spectro-électrochimique adaptée à la spectroscopie Raman, permettant la meilleure représentativité possible vis-à-vis des batteries réelles. Pour développer cette cellule d'analyse, différentes mesures couplant électrochimie et analyses Raman sur des systèmes modèles ont dans un premier temps été réalisées, permettant, pas à pas, de tendre vers un système optimal. Pour cela, plusieurs cellules ont été développées en fonction des besoins des différentes mesures à réaliser. Les quatre principales cellules spectro-électrochimiques sont représentées en **Figure 2-1** :

- la cellule schématisée en **Figure 2-1a** (« beaker cell » ou cellule type « bécher ») est utilisée pour des montages à 3 électrodes mais ne permet ni d'imposer une pression sur les électrodes ni de contrôler les lignes de courant du système. L'électrode de travail fait ici face à une fenêtre en verre et le contrôle de son potentiel est possible grâce aux deux électrodes (référence et contre-électrode) placées de part et d'autre de la cellule. Environ 1 mL d'électrolyte est ici nécessaire pour immerger le système et la distance entre les électrodes est d'environ 5 mm (conditions très éloignées des conditions rencontrées en accumulateur lithium-ion). Un piston permet enfin de régler la distance entre l'électrode de travail et la fenêtre en verre.

- la seconde cellule (**Figure 2-1b**, « cellule piston ») est adaptée aux études ne nécessitant que 2 électrodes et exigeant d'imposer à la fois une forte pression sur les électrodes (minimisation des résistances interfaciales) et de contrôler la géométrie des lignes de courants (type accumulateur lithium-ion, sandwich d'électrodes positives et négatives positionnées face à face et isolées électriquement par un séparateur). L'électrode analysée est ici l'électrode inférieure du sandwich. Le séparateur et l'électrode supérieure sont percés afin de focaliser le faisceau laser sur l'électrode de travail. Le système est plaqué entre une fenêtre en verre et un piston métallique pour appliquer une pression sur les électrodes.
- afin d'assurer une meilleure répétabilité des mesures (quantité d'électrolyte contrôlée, pression uniforme et constante sur le sandwich d'électrodes notamment), un format « pile-bouton » adapté à la spectroscopie Raman a ensuite été développé (**Figure 2-1c**) en perçant le couvercle supérieur de la pile-bouton et en le recouvrant d'une fine lame de verre. La configuration des électrodes reste la même que dans la cellule détaillée en **Figure 2-1b**. Le détail du montage de cette cellule est présenté dans la suite du manuscrit.
- enfin, pour permettre une analyse globale du sandwich d'électrode ou une analyse ciblée de processus se déroulant soit à l'électrode positive, négative ou au niveau du séparateur, une cellule permettant de réaliser les mesures sur la tranche du sandwich d'électrodes a été développée (**Figure 2-1d**). Les électrodes sont ici orientées verticalement et maintenues entre deux pistons, assurant ainsi une pression suffisante sur le système.

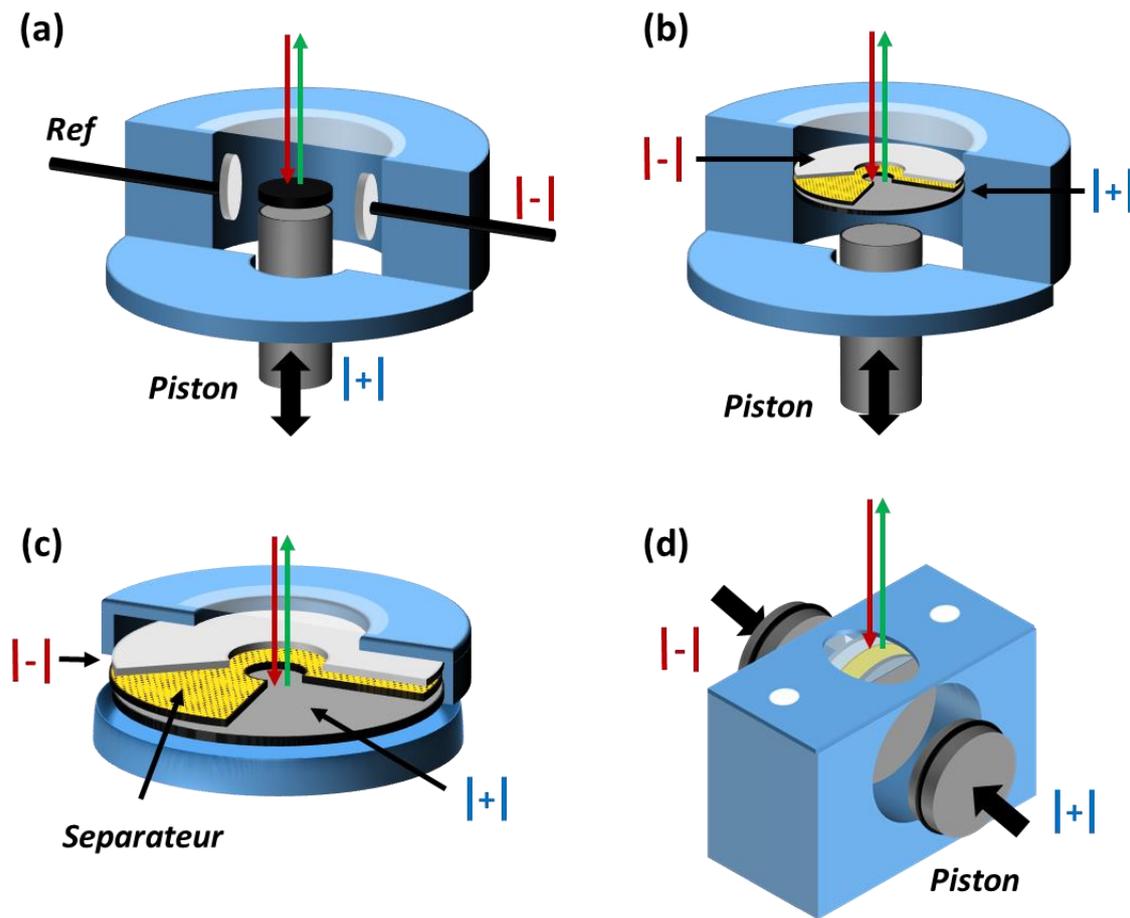


Figure 2-1 - Représentation schématique des cellules spectro-électrochimiques utilisées au cours de l'étude. Les appellations : (a) cellule béccher (b) cellule piston (c) cellule pile-bouton et (d) cellule tranche, seront utilisées dans la suite du manuscrit.

L'influence du type de cellule sur les processus interfaciaux d'un système (ici cellule béccher et pile-bouton) est illustrée par la modification du comportement électrochimique d'une électrode d'étain présenté en **Figure 2-2** (voltampérométrie cyclique entre 2,8 et 0,5 V / Li, 2 cycles successifs à 1 mV/s). Les quantités d'électrolyte utilisées (1,2 M LiPF_6 dans EC/EMC=30/70 (v/v)) sont respectivement de 1 mL et 60 μL selon le design de la cellule. Les deux systèmes montrent des potentiels de lithiation ($E < 0,6$ V) et de délithiation ($0,7 < E < 1$ V) similaires. En revanche, le pic de courant de réduction irréversible entre 1,0 V et 1,5 V (associé à la réduction de l'électrolyte et donc à la formation de la SEI sur l'étain) montre une forte différence d'intensité entre les deux configurations dès la première voltammétrie cyclique ($\sim 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la cellule béccher contre environ $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la pile-bouton). De plus, contrairement à la passivation tardive de l'étain dans la cellule béccher (forte intensité du pic de réduction de l'électrolyte sur le deuxième cycle), une passivation complète de la surface de l'étain semble être obtenue après le premier cycle dans la pile-bouton. Cette différence de réactivité de l'étain observée dans ces deux systèmes peut essentiellement s'expliquer par la variation des volumes

d'électrolyte dans les cellules d'analyses, pouvant influencer la stabilité/solubilité des espèces formées à l'interface.

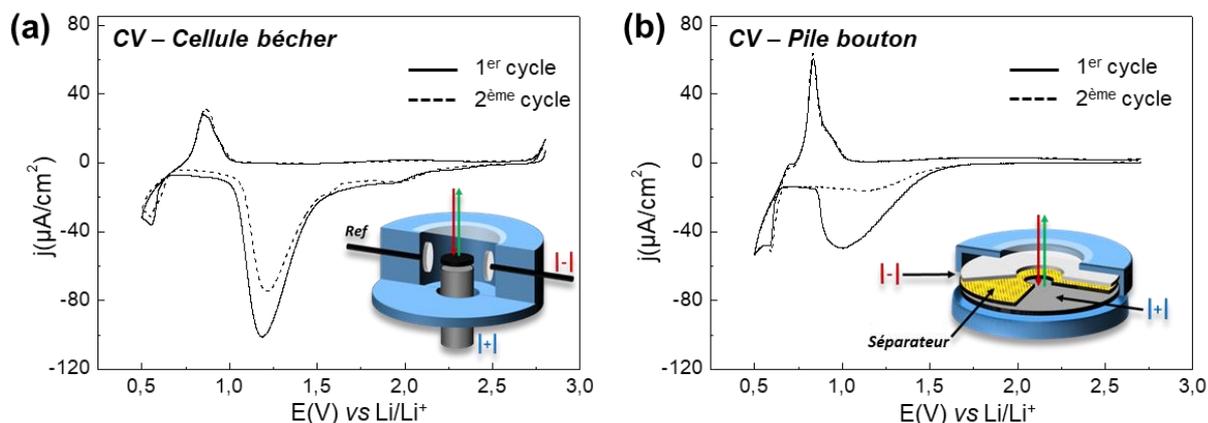


Figure 2-2 - Influence du type de cellule spectro-électrochimique sur les propriétés de passivation d'une électrode d'étain : Variation de la réponse électrochimique (2 voltammétries cycliques successives à 1 mV/s) d'une électrode d'étain au contact d'un électrolyte 1,2 M LiPF_6 dans EC/EMC=30/70 (v/v) (contre-électrode de lithium) selon le type de cellule spectro-électrochimique : (a) cellule bécher, (b) cellule pile-bouton.

Concernant les mesures Raman réalisées sur des systèmes lithium-ion en opération, le choix de la cellule pile-bouton a été fait au vu des performances électrochimiques obtenues lors du cyclage (mode galvanostatique) des systèmes utilisés dans le cadre de cette étude (matériaux purs et électrodes composites). La Figure 2-3 décrit par exemple le profil de potentiel de deuxième cycle (régime C/10) d'un système composé d'une électrode positive de LNMO composite et d'une électrode négative composite de graphite dans un électrolyte 1,2 M LiPF_6 dans EC/EMC=30/70 (v/v). On y observe une hystérésis de potentiels plus importante entre la charge et la décharge de l'accumulateur (tension de charge plus élevée et de décharge plus faible) lorsque celui-ci est monté dans la cellule piston par rapport à la cellule pile-bouton et également une moins bonne réversibilité (charge extraite moindre). Cela traduit la polarisation importante du système, ayant trois origines : la chute ohmique, les surtensions de transfert de charge et de concentration, et l'occurrence marquée de réactions secondaires (capacité irréversible cumulée). Il est donc important d'utiliser une cellule permettant de minimiser ces hystérésis dans le but de se rapprocher au maximum des performances d'un accumulateur commercial.

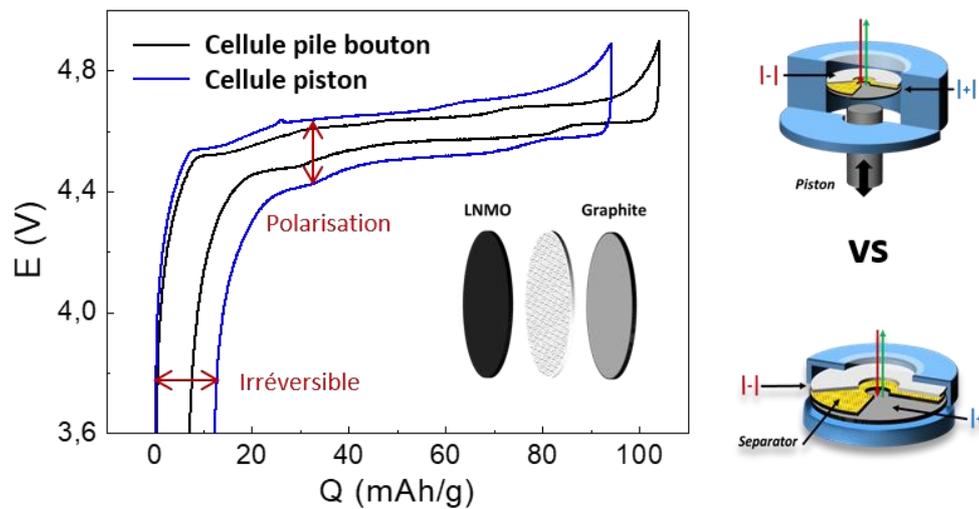


Figure 2-3 - Influence du type de cellule spectro-électrochimique sur les performances électrochimiques d'un système LIB : profil de potentiel de deuxième cycle (réalisé à C/10, soit à +/- 187 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre 3,5 et 4,9 V) d'un système composé d'une électrode positive composite de LNMO et d'une électrode négative composite de graphite, dans un électrolyte 1,2 M LiPF_6 dans EC/EMC=30/70 (v/v), en cellule pile-bouton ou cellule piston.

2.1.2 Choix de la longueur d'onde de la sonde Raman

Les électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion, à base de carbonates linéaires ou cycliques et de sels de lithium, présentent un fond de fluorescence important sur les spectres Raman, ce qui peut masquer la contribution du signal diffusé contenant l'information Raman. Ceci est observable sur les spectres Raman présentés en **Figure 2-4a**, sur lesquels les bandes Raman de l'électrolyte sont recouvertes par un intense fond de fluorescence lors de l'utilisation d'une longueur d'onde d'excitation de 473 nm. En revanche, force est de constater une augmentation progressive du ratio [intensité du signal Raman / fond de fluorescence] pour des longueurs d'onde d'excitation plus importantes. Ainsi, comme observé sur la **Figure 2-4b**, l'utilisation d'un laser proche infrarouge (785 nm) permet d'extraire clairement le signal Raman de l'électrolyte EC-DEC LiPF_6 en s'affranchissant complètement du phénomène de fluorescence de l'électrolyte.

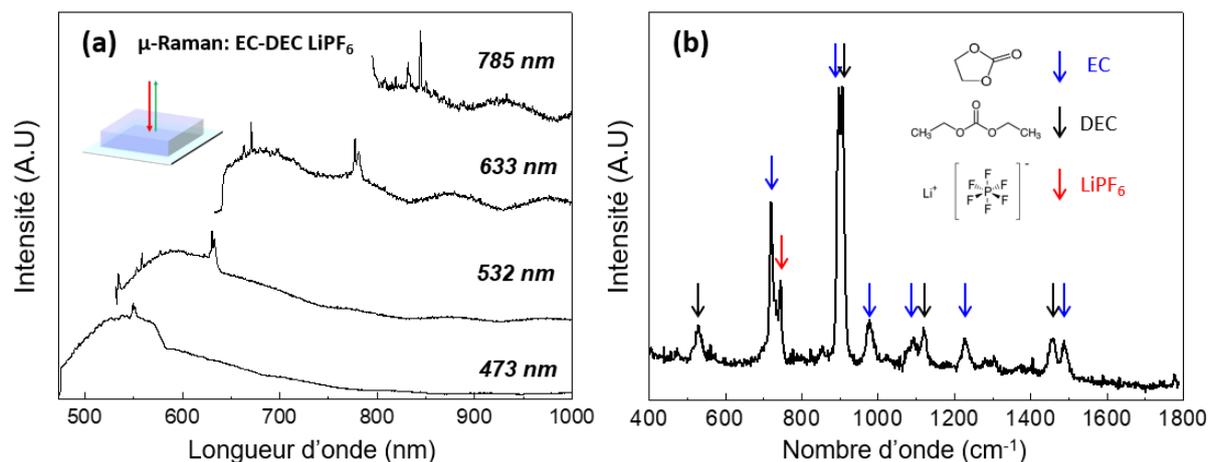


Figure 2-4 - Spectre Raman de l'électrolyte 1,0 M LiPF₆ dans EC/DEC=50/50 (v/v) : (a) mise en évidence de l'influence de la longueur d'onde de la sonde Raman sur le rapport [signal Raman / fond de fluorescence] de l'électrolyte. Acquisition des spectres Raman sur une goutte d'électrolyte déposée sur une plaque de verre à 4 excitatrices Raman différentes ; (b) spectre Raman de l'électrolyte 1,0 M LiPF₆ dans EC/DEC=50/50 (v/v) obtenu avec une longueur d'onde d'excitation proche-IR (785 nm) permettant de minimiser le fort fond de fluorescence de l'électrolyte.

2.1.3 Détail du montage expérimental complet

La modification de la pile-bouton pour l'adapter aux mesures Raman se situe sur son boîtier supérieur, percé d'un trou de 3 mm de diamètre en son centre et couvert d'une lamelle de verre couvre-objet (VWR, verre blanc pur de classe hydrolytique 1, diamètre 10 mm) collée sur la face intérieure à l'aide d'une résine époxy stable dans l'électrolyte (« Torr Seal - Low Vapor Pressure Epoxy »). Dans le but d'optimiser l'efficacité d'excitation/collection du signal Raman au travers de cette fenêtre, un objectif à immersion (« water dipping objective » : Olympus LUMPLFLN60XW, grossissement x60, distance focale 2 mm, ouverture numérique N.A. de 1) est utilisé. Le dépôt d'une goutte d'eau entre la fenêtre d'analyse et l'objectif permet de réduire le nombre d'interfaces optiques en assurant une quasi-continuité de l'indice de réfraction entre l'intérieur de la cellule (électrolyte liquide) et la pupille de l'objectif. Cela minimise ainsi la distorsion du chemin optique. Ce montage permet donc de rétablir la confocalité du système et de minimiser l'entrée de lumière directe dans le spectromètre Raman (par réflexions multiples). La cellule d'analyse est connectée sur un support de pile-bouton immobilisé sur la platine de déplacement du microscope Raman (voir photo **Figure 2-5c**) et le support de pile-bouton est enfin raccordé à un potentiostat Gamry Instrument (Reference 600+) pour réaliser les mesures électrochimiques.

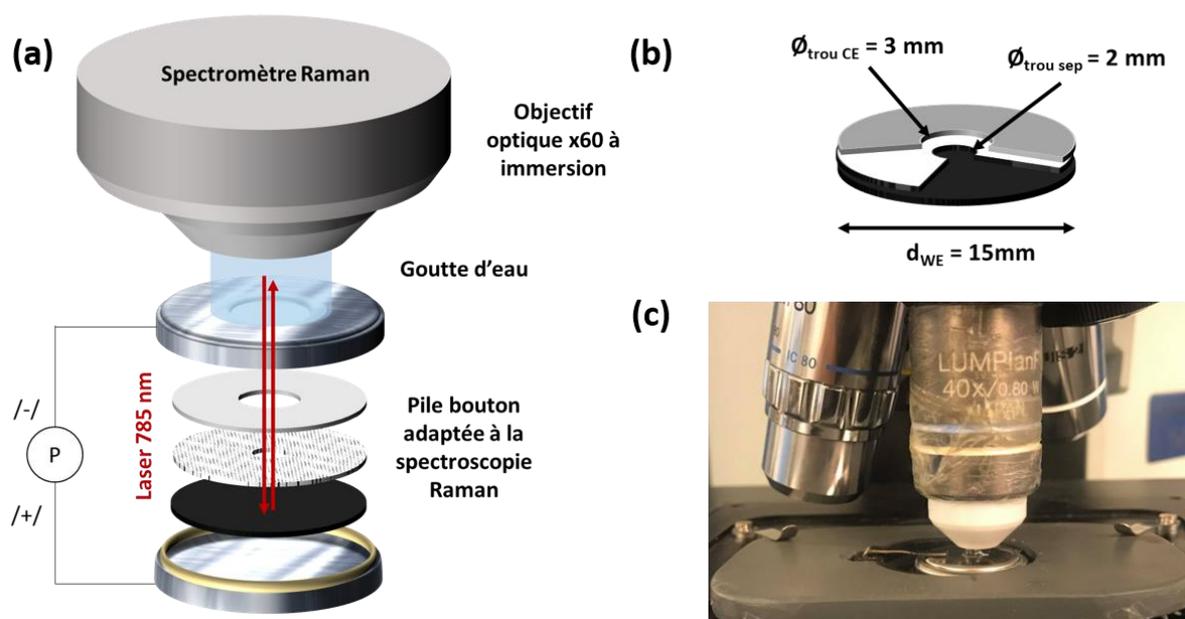


Figure 2-5 - Détails du montage expérimental permettant les mesures Raman in situ/operando : (a) représentation schématique du montage expérimental final. Utilisation d'une cellule spectro-électrochimique pile-bouton, d'un objectif à immersion grossissement x60 et d'une longueur d'onde d'excitation proche-IR (785nm) ; (b) représentation schématique et détail des dimensions du sandwich d'électrodes placé dans la cellule lors de l'analyse. Le disque noir représente l'électrode de travail, le blanc le séparateur percé et le gris la contre-électrode percée ; (c) photographie du montage lors d'une mesure.

Un spectromètre microRaman (Horiba, LabRam Evolution HR800) équipé de 5 lignes laser (473, 532, 594, 633, 785 nm dont les puissances données dans ce manuscrit sont données en fonction des puissances théoriques des lasers données par les constructeurs) et d'une caméra CCD (Horiba, Sincerity) présentant une sensibilité importante en proche-IR (efficacité quantique supérieure à 80 % à 785 nm), est utilisé pour l'ensemble des mesures Raman présentées dans ce manuscrit. Le choix des dimensions du sandwich d'électrodes (**Figure 2-5b**) a été dicté :

- par la volonté de minimiser la taille du trou dans l'électrode supérieure (3 mm de diamètre finalement) tout en s'assurant que le « cône de lumière » de l'objectif à forte ouverture numérique (angle de collection important) ne soit pas tronqué,
- par la nécessité de faciliter l'alignement des éléments percés en évitant les court-circuits entre les deux électrodes (lors de l'assemblage délicat en boîte à gant).

Les composants de piles boutons CR2032 (MTI Corporation) sont utilisés et la cale et le ressort sont placés sous le sandwich d'électrodes. La coupelle inférieure, la cale et le ressort sont composés d'acier inoxydable pour les mesures réalisés à des potentiels de l'électrode de travail inférieurs à 4 V. Ces composants sont couverts d'aluminium pour les mesures réalisées à plus haut potentiels. Ce montage sera finalement celui utilisé pour l'ensemble des mesures réalisées par spectroscopie Raman in situ / operando sur des systèmes lithium-ion présentées dans ce manuscrit.

2.1.4 Tests de validation du montage

2.1.4.1. Simulations numériques de l'influence de la géométrie de cellule sur les performances électrochimiques

Des simulations numériques (**Figure 2-6**) ont d'abord été réalisées sur le logiciel COMSOL Multiphysics pour déterminer l'impact de la géométrie de la cellule sur les performances électrochimiques d'un système standard LIB en cyclage galvanostatique. Dans le cadre de cette étude, les simulations ont été réalisées sur un système composé d'une électrode positive de LMO (spinel LiMn_2O_4) et d'une électrode négative de graphite (constantes de diffusion ionique/électronique et de transfert de charge bien répertoriées dans la littérature pour ces matériaux). Les dimensions choisies pour représenter ce modèle sont détaillées sur la **Figure 2-6a**. La **Figure 2-6b** présente des cartographies avec un contraste de couleur lié au degré de lithiation de LMO à la surface de l'électrode. La comparaison entre trois systèmes, composés de contre-électrodes de graphite percées sur différents diamètres et cyclés à différents régimes, permet de rendre compte de l'influence directe de la géométrie de la cellule sur l'hétérogénéité du degré de lithiation du matériau actif à la surface de l'électrode positive. En effet, à des régimes de (dé)charge trop élevés ($C/2$ soit $1,05 \text{ mA/cm}^2$), une variation du degré de lithiation de 40 % peut être constatée en fin de décharge entre le centre et les bords de l'électrode de LMO lorsque le diamètre du trou à la contre-électrode est de 4 mm. Une variation inférieure à 10 % est observée en réduisant le diamètre du trou à 1 mm. En revanche, il est important de noter que ces hétérogénéités sont essentiellement visibles à des régimes de cyclage importants (favorisant la lithiation des grains de matériau actif situés au plus proche de la contre-électrode) puisqu'une hétérogénéité inférieure à 10 % est observable à un régime $C/10$ ($210 \mu\text{A/cm}^2$) même en présence du trou de 4 mm de diamètre. Les conséquences de l'augmentation du diamètre du trou dans la contre-électrode de graphite se traduisent également sur les profils de potentiel de l'électrode de LMO (**Figure 2-6c**), sur lesquels apparaissent, à régime de cyclage important ($C/2$), une polarisation en cyclage variant de 0,15 V pour un diamètre de trou de 1 mm contre 0,35 V pour un trou de 4 mm de diamètre.

Ces simulations numériques permettent ainsi de suggérer que, au vu du trou de 3 mm de diamètre percé dans l'électrode négative (graphite ou lithium) de notre cellule spectro-électrochimique (**Figure 2-5**), une polarisation et une hétérogénéité de composition de l'électrode positive peut être attendue lors du cyclage de systèmes LIB à des régimes trop importants. Ce point sera par conséquent étudié expérimentalement dans la suite de ce travail.

Notez que les détails des paramètres utilisés pour réaliser la simulation numérique sont présentés en Annexe 1.

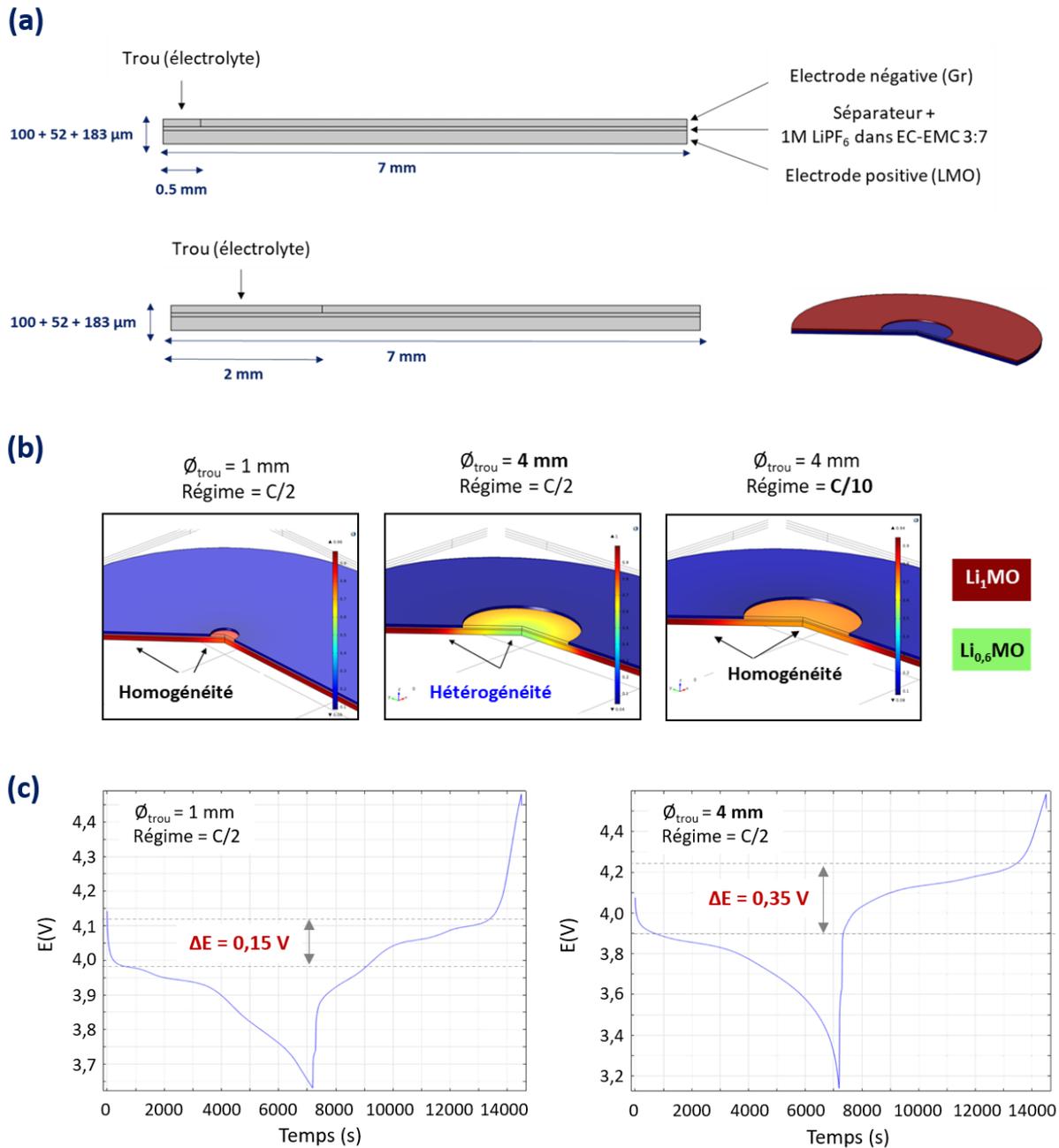


Figure 2-6 - Simulations numériques (Comsol Mutiphysics) permettant la mise en évidence de l'influence de la géométrie de la cellule sur les hétérogénéités du degré de lithiation à la surface de l'électrode positive : (a) détail de la géométrie et de la composition du système ; (b) cartographies du degré de lithiation au sein d'une électrode de LMO en fin de charge en fonction de la géométrie de la cellule (taille du trou à la contre-électrode de graphite) et du régime de charge ; (c) profil de potentiel de l'électrode de LMO en fonction de la taille du trou à la contre-électrode de graphite à régime constant C/2.

2.1.4.2. Validation des performances électrochimiques en cyclage galvanostatique sur LNMO

Etant donné les résultats obtenus lors des simulations numériques présentées précédemment, nous avons cherché à comparer les performances électrochimiques d'un système LIB en cyclage galvanostatique dans un pile-bouton « standard » ou dans la cellule spectro-électrochimique développée dans le cadre de ces travaux.

Le système étudié est ici composé d'une électrode positive composite poreuse préparée au laboratoire (matériau actif $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, noir de carbone et liant PVDF, le détail de la composition exacte et des proportions est confidentiel), d'une contre-électrode de lithium, d'un séparateur en polypropylène (Celgard 2325) et d'un électrolyte 1,2 M LiPF_6 dans EC/EMC=30/70 (v/v). La répartition des composants de l'électrode est observable sur la cartographie X élémentaire présentée sur la **Figure 2-7**. Les zones riches en nickel et manganèse correspondant aux grains de matériau actif LNMO, les zones riches en carbone et fluor aux agglomérats noir de carbone / liant polymère.

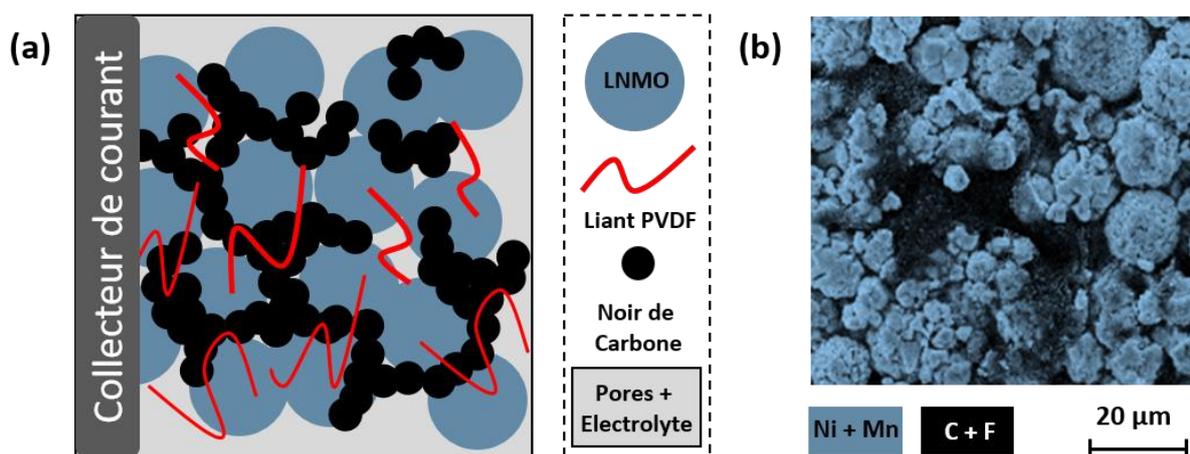


Figure 2-7 - Composition d'une électrode composite de LNMO : (a) représentation schématique d'une électrode composite poreuse de batterie lithium-ion ; (b) cartographie X élémentaire de composition d'une électrode composite de LNMO : mise en évidence de la présence d'agglomérats de [noir de carbone / liant] (Fluorure de poly(vinylidène) - PVDF), en noir, entre les grains de matériau actif, en bleu.

Une fois ce système monté dans une cellule pile-bouton standard d'une part et dans une cellule spectro-électrochimique d'autre part, des cyclages galvanostatiques entre 3,5 et 4,9 V à des régimes C/10, C/5, C/2 et 1C ont été successivement appliqués au système dans le but de comparer les polarisations en cyclage obtenues en fonction de la géométrie de la cellule (résultats présentés en **Figure 2-8**).

Comme attendu d'après les simulations numériques, aucune différence (de capacité ou de polarisation) n'est observée pour de très faibles densités de courant (à C/10 les densités de courants sont de $113 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour un grammage de l'électrode de LNMO de $7,7 \text{ mg}/\text{cm}^2$). La capacité alors restituée de $142 \text{ mAh}/\text{g}$ est conforme à la capacité théorique du LNMO ($147 \text{ mAh}/\text{g}$). La totalité de la

capacité théorique n'est pas atteinte ici car aucune étape de « floating » n'a été imposée au système (chronoampérométrie à 4,9 V en fin de cyclage jusqu'à ce que le courant atteigne une valeur équivalente à un régime C/100). Ainsi, en travaillant avec des électrodes composites de 7,7 mg/cm² à un régime C/10, il est probable qu'un état de charge réel de 100% ne soit pas réellement atteint en fin de charge. Un double plateau à 4,7 et 4,75 V vs Li⁺/Li est cependant bien observé à C/10 lors de la délithiation du LNMO, correspondant aux oxydations successives Ni^(+II) → Ni^(+III) puis Ni^(+III) → Ni^(+IV). La présence du Mn^(+III) dans la structure LNMO désordonnée se traduit par un plateau supplémentaire entre 4 V et 4,2 V correspondant à l'oxydation du Mn^(+III) en Mn^(+IV). Ces résultats sont donc conformes aux profils de potentiels révélés dans le **chapitre 1**. En augmentant progressivement les régimes de cyclage, on observe ensuite une augmentation progressive de la polarisation (0,1 V à C/5, 0,17 V à C/2 et 0,27 V à 1C) qui entraîne une perte rapide de capacité à partir du régime 1C. En effet, le potentiel atteint par l'électrode de LNMO à ces régimes de charge tend rapidement vers 4,9 V, ce qui représente la limite de potentiel imposée par le programme de cyclage. Notez qu'un régime de cyclage à 2C n'as pas pu être imposé au système étant donné que les densités de courant utilisées de 2,3 mAh/cm² sont trop importantes pour considérer la contre-électrode de lithium métallique comme une pseudo-électrode de référence (la cinétique de réaction de dissolution / électrodépôt du lithium devient alors limitante).

De manière surprenante, une très faible différence de performance est observée entre le système monté en pile-bouton et celui cyclé en cellule spectro-électrochimique. En effet, il semblerait que le profil de potentiel soit équivalent dans les deux cellules sur chaque mesure pendant la quasi-totalité du cyclage, et ce à n'importe quel régime de cyclage. Le potentiel du système monté en cellule spectro-électrochimique semble seulement augmenter brusquement vers 4,9 V de manière plus précoce que celui du système monté en pile-bouton. Ce comportement explique pourquoi une capacité légèrement plus importante est restituée lors du cyclage en pile-bouton.

Cette observation suggère donc que le potentiel des électrodes composites de LNMO représente un potentiel moyen de l'ensemble des grains de LNMO qui les compose. Ainsi, bien qu'une chute ohmique plus importante soit attendue pour les grains de LNMO au centre de l'électrode (ne faisant pas face à la contre-électrode de lithium percée donc), la contribution de ces grains sur le potentiel moyen de l'électrode n'apparaît qu'en fin de charge, lorsque l'ensemble des grains faisant face au lithium a été délithié. Cette hypothèse devra être étayée par des mesures de spectroscopie μ Raman operando réalisées sur ce même système en fonctionnement.

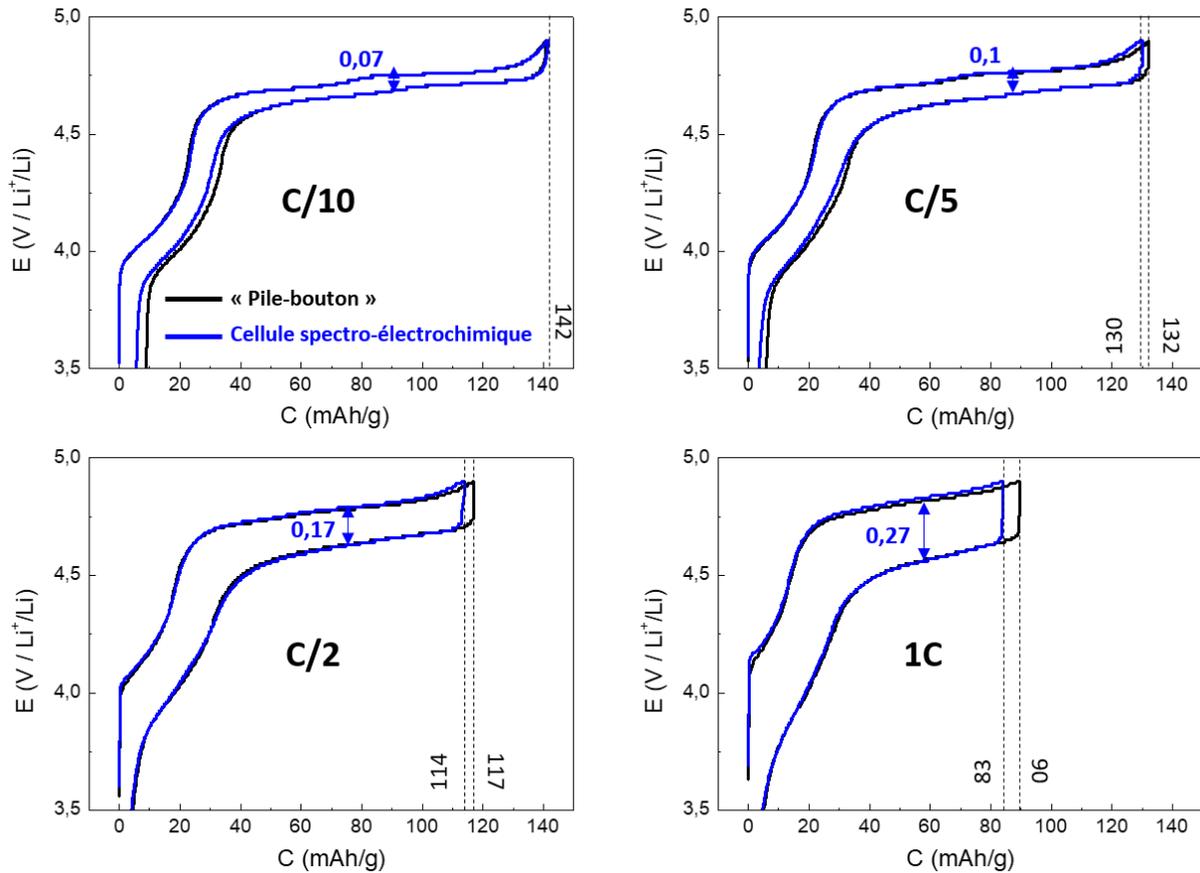


Figure 2-8 – Comparaison des performances électrochimiques d'un système LIB cyclé dans une cellule pile bouton standard ou dans la cellule spectro-électrochimique développée dans le cadre de ces travaux. Le système est ici composé d'une électrode positive composite LNMO, d'un séparateur en polypropylène (Celgard 2325), d'un électrolyte 1,2 M LiPF_6 dans EC/EMC=30/70 (v/v) et d'une contre-électrode de lithium. Les profils de potentiels obtenus en pile bouton sont tracés en noir, ceux obtenus dans la cellule spectro-électrochimique sont tracés en bleu. Des cyclages galvanostatiques entre 3,5 et 4,9 V à des régimes C/10, C/5, C/2 et 1C ont successivement été appliqués au système. Les valeurs de polarisation et de capacité en fin de charge sont données pour guider l'œil du lecteur.

2.1.4.3. Mesures de spectroscopie μRaman operando pour évaluer la corrélation entre les performances électrochimiques et les changements de composition du matériau LNMO

Afin de s'assurer de la bonne corrélation entre les mesures Raman réalisées en utilisant le montage expérimental mis en place dans le cadre de ces travaux et les performances électrochimiques des matériaux étudiés, des mesures ont été réalisées directement sur un accumulateur lithium-ion en fonctionnement (cellule spectro-électrochimique, électrode positive composite LNMO, séparateur en polypropylène (Celgard 2325), électrolyte 1,2 M LiPF_6 dans EC/EMC=30/70 (v/v) et contre-électrode de lithium).

Un cyclage à un régime C/10 entre 3,5 et 4,9 V est appliqué au système avec une étape de « floating » (chronoampérométrie de 1 h à 4,9 V pour finaliser la délithiation de l'électrode positive) entre la charge et la décharge. Des mesures Raman sont réalisées toutes les 5 minutes pendant 20

heures sur un agrégat de LNMO pour observer ses changements de composition au cours du cyclage. La **Figure 2-9a** montre ainsi les spectres Raman du LNMO en début (matériau lithié, spectre noir) et en fin de charge (matériau délithié, spectre bleu) obtenus en conditions operando dans le cadre de cette étude. Les bandes Raman à 509 et 642 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation $\nu(\text{Li-O}_2)$ et de déformation $\delta(\text{O}_2\text{-Li-O}_1)$ des liaisons Li-O entre le lithium et les deux oxygènes de la maille du LNMO lorsque le matériau est lithié. L'intensité de ces bandes diminue sensiblement une fois le matériau délithié laissant place à un nouvelle bande à 540 cm^{-1} attribuée au mode de vibration symétrique $\nu(\text{O-Ni}^{IV}\text{-O})$ ^{59 114}. Les changements structuraux du LNMO (proportionnels à son degré de lithiation) en opération sont d'ailleurs observables directement sur la **Figure 2-9b** sur laquelle est tracée l'évolution de l'intensité de la bande à 540 cm^{-1} en fonction du potentiel de l'électrode au cours du cyclage. On constate ici un profil de potentiel du LNMO similaire à celui décrit dans le **chapitre 1** et des changements structuraux progressifs au cours de la charge et de la décharge (conformément aux récents résultats publiés par les équipes de de Bathia et al.¹¹⁴, en conditions ex situ, et de Boulet-Roblin et al.¹¹³ et Jehnichen et al.⁵⁹, en conditions operando).

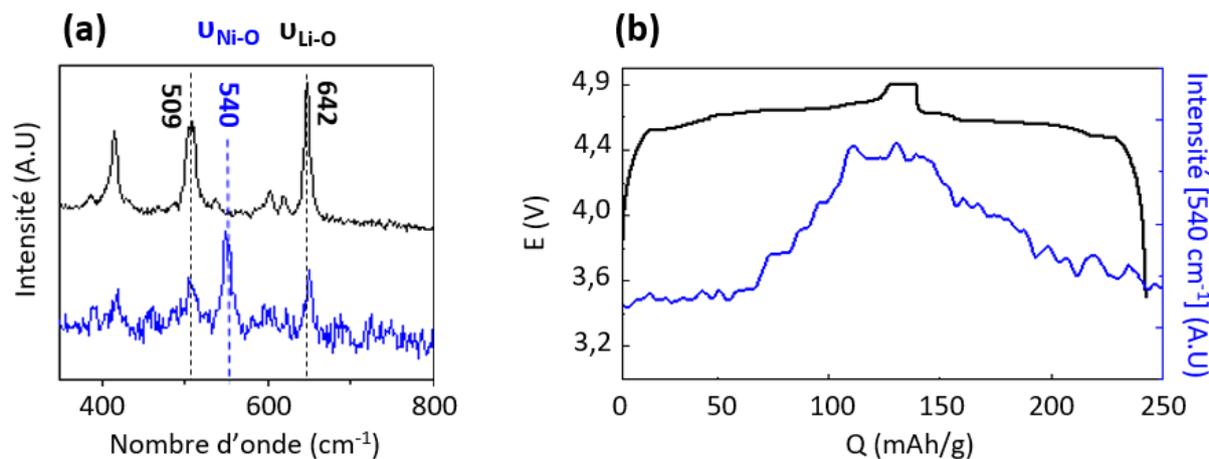


Figure 2-9 - Suivi des changements de composition du LNMO par spectroscopie Raman operando : (a) spectres Raman in situ de LNMO en début (noir) et fin de charge (bleu) respectivement à 3,5 et 4,9V ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$, $t_{\text{acq}}=6 \text{ secondes}$, 6 accumulations, $P_{\text{laser}} = 4.5 \text{ mW}$) ; (b) évolution de l'intensité de la bande Raman observable à 540 cm^{-1} ($\nu(\text{O-Ni}^{IV}\text{-O})$) en fonction du profil de potentiel du LNMO au cours du cyclage (C/10, LNMO composite / lithium).

En revanche, des inhomogénéités de degré de lithiation du LNMO à la surface de l'électrode au cours du cyclage ont aussi été constatées. Les spectres Raman obtenus à un état de charge (SOC) de l'électrode de 65 % sur deux grains voisins de LNMO lors une décharge menée à régime D/10 (**Figure 2-10**) décrivent par exemple une différence de vitesse de lithiation du LNMO sur deux grains voisins de l'électrode composite. A la fois le fait de travailler avec une électrode composite de LNMO et la géométrie spécifique de la cellule peuvent expliquer ces observations.

La non-homogénéité de l'électrode composite de LNMO mise en évidence par les analyses EDX (voir la distribution de surface du noir de carbone et les différentes tailles de grains de LNMO en **Figure 2-7b**) peut en effet favoriser la lithiation de certains grains de matériau actif étant donné :

- la variation de percolation électronique depuis le collecteur de courant vers les grains de LNMO selon leur position à la surface de l'électrode et la tortuosité de l'électrode,
- la variation de la tortuosité locale au sein de l'électrode, favorisant la diffusion du lithium depuis l'électrolyte vers certains grains de LNMO,
- la différence des tailles de grains de LNMO (et possiblement de leurs structures et faces cristallographiques exposées) pouvant moduler la cinétique d'insertion et de désinsertion du lithium (transfert de charge et diffusion solide du lithium).

D'autre part, la géométrie de la cellule peut aussi expliquer ces hétérogénéités de lithiation. En effet, dans la cellule spectro-électrochimique utilisée, le trou percé dans la contre-électrode de lithium peut engendrer une déformation des lignes de courant et augmenter la contribution de la chute ohmique étant donné l'augmentation significative de la distance entre les grains du LNMO situés au centre de l'électrode de travail et le lithium lui faisant face (distance LNMO/lithium d'environ 1,5 mm pour les grains situés au centre de l'électrode contre moins de 50 μm pour les autres grains). Par conséquent, aux régimes de charge / décharge élevés, la chute ohmique devient limitante pour les grains de LNMO placés au centre de l'électrode et les grains de LNMO placés au plus proche du lithium seront donc lithiés en premier lieu. Noter que ce comportement, qui avait été décrit lors des simulations numériques présentées en **Figure 2-6**, n'avait pas été observé sur les performances électrochimiques en cyclage regroupées en **Figure 2-8**. Rappelons finalement que l'analyse Raman sonde un volume inférieur au μm^3 sur une électrode de plusieurs dizaines de μm d'épaisseur, l'analyse est donc restreinte aux grains de matériaux actifs présents sur la partie supérieure de l'électrode. Selon la longueur des chemins de percolation électronique débouchant sur ces grains, les effets de résistance de contact peuvent se manifester de façon plus ou moins marquée, ce qui peut expliquer les hétérogénéités de composition observées en μRaman .

Il semble, sur la base de ces premières mesures operando, qu'il soit difficile d'extraire en cours de cyclage une dynamique de composition de surface représentative des processus de (dé)lithiation intrinsèques au matériau LNMO. Pour contourner ces problèmes, il serait en revanche possible de travailler soit sur des électrodes de plus faibles grammages (et ainsi de minimiser les densités de courant utilisées et donc la chute ohmique associée), soit sur des matériaux actifs purs (sous forme poudre pressée sur le collecteur de courant comme présenté en **Chapitre 1** ou bien sous forme de plaques ou films minces).

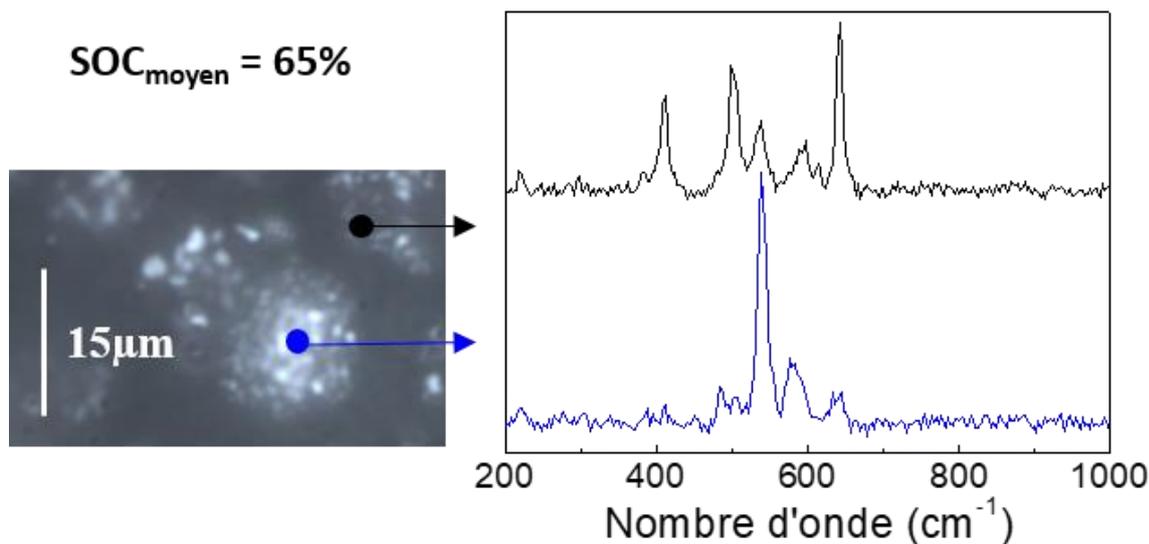


Figure 2-10 - Mise en évidence de l'hétérogénéité de lithiation entre différents grains de LNMO à la surface d'une électrode composite en cours de cyclage : micrographie optique (à gauche) de la surface de l'électrode composite de LNMO réalisée au travers de la cellule spectroélectrochimique (grossissement x60, conditions expérimentales détaillées en Figure 2-5a) ; spectres Raman (à droite) obtenus en conditions operando au niveau des zones marquées d'un cercle noir et d'un cercle bleu sur l'image optique (distance < 15 μm), à 35 % du temps théorique de première décharge d'un accumulateur LNMO // lithium ($\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$, $t_{acq} = 6 \text{ secondes}$, 6 accumulations, $P_{laser} = 4.5 \text{ mW}$).

2.2. Adaptation de la méthode SHINERS à la caractérisation des processus interfaciaux en systèmes lithium-ion

Si les changements structuraux du LNMO peuvent être suivis au cours du cyclage par spectroscopie μ Raman in situ / operando (Figure 2-9), le processus de diffusion à l'origine des signatures Raman reste trop inefficace pour extraire la composition de couches passives telles que les SEI/CEI (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur pour la SEI, composés à faible section efficace de diffusion) sans avoir recours aux méthodes d'exaltation du signal Raman. De plus, le recours à des longueurs d'onde d'excitations proche-UVs (473 nm, 532 nm), donnant lieu à une plus forte intensité de diffusion ($\propto 1/\lambda_{exc}^4$), n'est pas possible étant donné l'excitation importante de fluorescence de l'électrolyte. Enfin, la mise en œuvre de la méthode SHINERS nécessite de focaliser la sonde Raman sur un agglomérat de SHINs en surface de l'électrode. La distribution des particules Au@SiO₂ (SHINs) à la surface des électrodes étant difficilement contrôlable, une identification optique préalable au travers du microscope du spectromètre est nécessaire. Cette identification peut-être aisée sur des électrodes non poreuses mais semble difficilement réalisable sur des électrodes composites de LNMO par exemple. Cela peut s'expliquer par le peu de contraste optique entre les objets et le mélange composite, particulièrement en conditions in situ, et également par l'inhomogénéité importante de surface (rugosité, porosité) comme illustré en Figure 2-11.

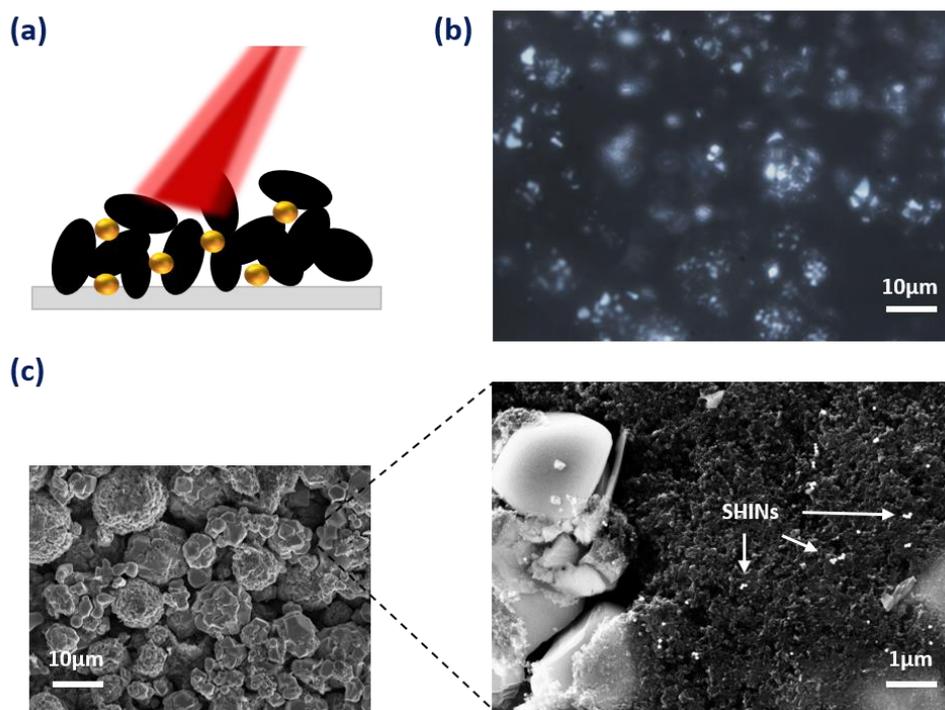


Figure 2-11 - Mise en évidence de la difficulté d'utiliser la méthode SHINERS sur des électrodes composites de batteries lithium-ion : **a)** représentation schématique des SHINs cachées dans les pores des électrodes composites ; **b)** image par microscopie optique de la surface de l'électrode composite de LNMO décorée de SHINs en conditions operando (grossissement x60) montrant l'impossibilité de repérer les agglomérats de nanoparticules à la surface de l'électrode ; **c)** micrographies MEB d'une électrode de LNMO composite décorée de SHINs mettant en évidence le rapport taille des SHINs / taille de pores de l'électrode.

L'approche présentée dans la suite de ce chapitre consiste donc à revisiter la méthode SHINERS, en employant notamment une sonde proche-infrarouge 785 nm (les longueurs d'onde d'excitation comprises entre 532 et 633 nm sont les plus exploitées par la communauté scientifique^{123 149 150 127}), afin d'atteindre la sensibilité suffisante (minimisation de la fluorescence) permettant de suivre les processus mis en jeu aux interfaces électrode / électrolyte des batteries lithium-ion en fonctionnement.

La fréquence de résonance de nanostructures plasmoniques dépendant directement de leur taille et de leur forme (voir **Chapitre 1** et les travaux de Liu et al.¹⁵¹), le recours à des nanoparticules métalliques comme amplificateur du signal Raman permet d'obtenir, grâce à une synthèse d'objet contrôlée, une résonance plasmon et donc une intensité de diffusion Raman optimale à une longueur d'onde d'excitation ciblée. Des nanoparticules d'or isotropes (sphériques) et anisotropes (bipyramidales) de tailles variées ont par conséquent été testées dans le cadre de cette étude afin d'accorder la résonance plasmon aux excitatrices Raman rouges (633 nm) et proche-IR (785 nm).

2.2.1 Synthèse de nanoparticules d'or isotropes

La synthèse de nanoparticules d'or sphériques de tailles variées développée dans ce travail, dite « multi-étapes », fait intervenir une croissance successive des nanoparticules permettant un meilleur

contrôle de la taille des objets synthétisés (**Figure 2-12**), par contraste à des synthèses de type « one pot » produisant des objets avec une grande disparité en taille. La première étape de type Turkevich¹⁵² permet de synthétiser des nanoparticules sphériques d'environ 30 nm de diamètre (appelées germes ou « seeds ») à partir de la réduction des ions complexes tétrachloroaurates III (H^+ , $AuCl_4^-$) en solution aqueuse par les ions citrates. La formation de nanoparticules sphériques de taille plus importante est obtenue par croissance de couches d'or additionnelles sur les nano-objets en solution lors de synthèses successives. Les germes sont introduits dans un milieu réactionnel contenant une quantité d'acide tétrachloroaurique calculée à partir du nombre et de la taille de germes en solution, de citrate de sodium et d'acide ascorbique. L'association de citrate de sodium et d'acide ascorbique permet la réduction préférentielle des sels d'or sur la surface des germes (devant la formation de nouveaux germes en solution) et permet donc la croissance progressive des objets (augmentation du diamètre des nanoparticules de 30 nm à chaque étape de synthèse). La description complète du protocole de synthèse est exposée en **Annexe 2**.

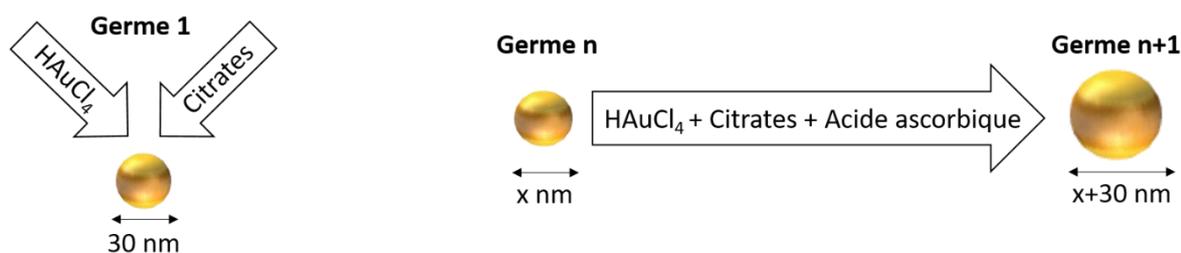


Figure 2-12 - Schématisation des étapes de synthèse des nanoparticules d'or sphériques : Germination par réduction de sels d'or par le citrate de sodium (Méthode Turkevich) puis étapes de croissances successives. La réduction préférentielle des sels d'or sur la surface des germes (devant la formation de nouveaux germes en solution) assure une croissance contrôlée des objets (30 nm à chaque étape de synthèse).

Les micrographies MEB présentées en **Figure 2-13** montrent les tailles croissantes contrôlées de nanoparticules d'or synthétisées (30, 60, 90 et 120 nm) mais révèlent également la formation de particules facettées de 90 nm puis de forme framboise « raspberry-shape » de 120 nm mettant en évidence la difficulté à synthétiser de grosses nanoparticules de formes strictement sphériques.

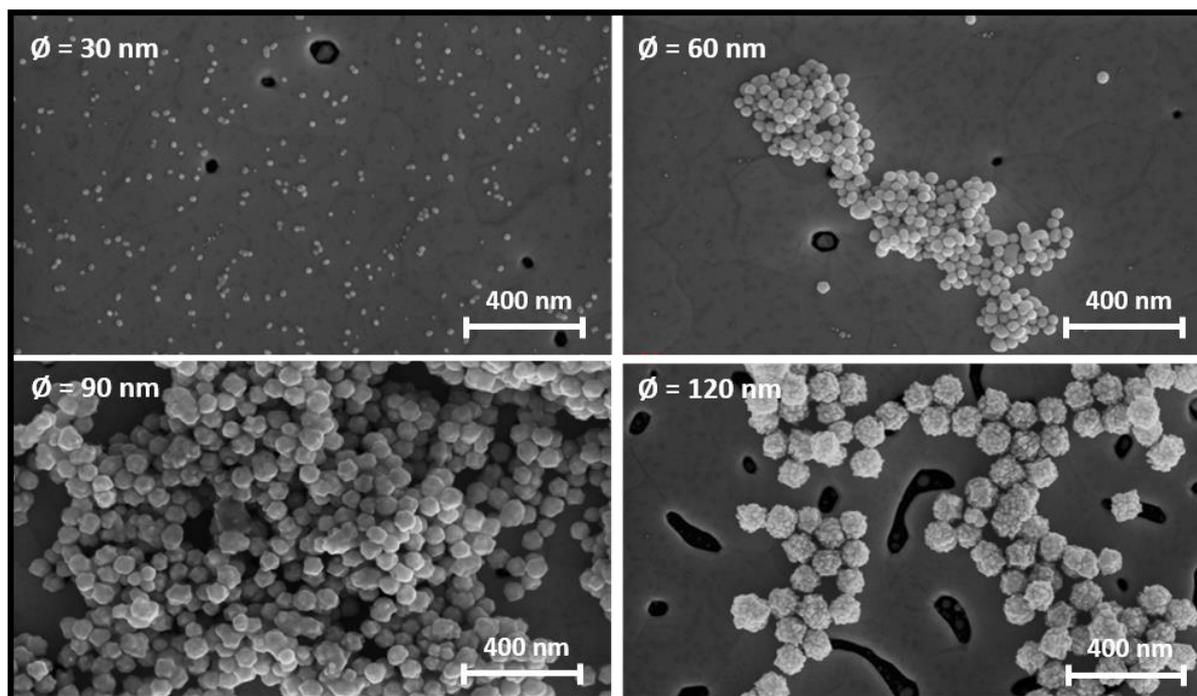


Figure 2-13 - Micrographies MEB de nanoparticules d'or « sphériques » de tailles variées déposées sur un substrat d'or : échantillons obtenus par dépôt d'une goutte de solution colloïdale de nanoparticules d'or dispersées dans l'eau sur un substrat d'or plan (or sur mica) et séchage à 80°C. Des particules facettées et des formes framboise sont obtenues pour des tailles supérieures à 90 nm.

Un décalage d'absorption vers les hautes longueurs d'onde (« red-shift ») des suspensions colloïdales est observé par spectroscopie d'absorption UV-Visible lors de l'augmentation de la taille moyenne des nanoparticules sphériques (Figure 2-14a). La largeur à mi-hauteur importante de la bande d'absorbance maximale des nanoparticules d'or de 120 nm de diamètre moyen traduit une grande disparité en tailles et en formes des nanoparticules. En considérant que le maximum d'absorption des solutions colloïdales de NPs d'or permette une évaluation grossière de la fréquence de résonance plasmonique des objets une fois déposés sur une surface¹⁵³, les nanoparticules sphériques synthétisées ne sont pas optimisées pour l'étude in situ des matériaux LIB. Ces dernières présentent en effet un maximum d'absorption inférieur à 660 nm, soit une valeur nettement inférieure à la longueur d'onde d'excitation de 785 nm utilisée dans notre étude pour minimiser la fluorescence des électrolytes LIB. De façon à produire des amplificateurs plasmoniques résonants à plus grandes longueurs d'ondes, la stratégie suivie par la suite a donc consisté à synthétiser des nanoparticules d'or anisotropes.

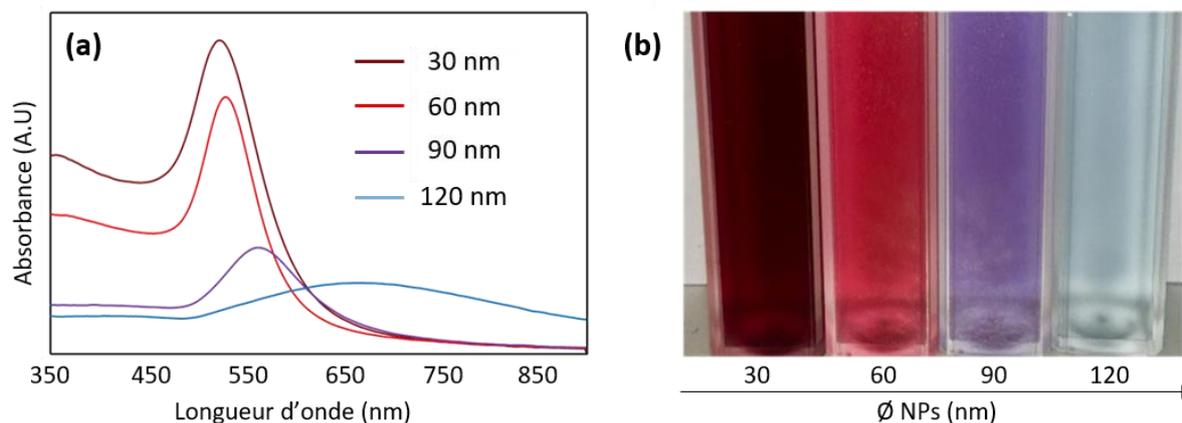


Figure 2-14 - Propriétés optique des suspensions colloïdales de nanoparticules d'or : (a) spectre d'absorption UV-Visible des solutions colloïdales de nanoparticules d'or "sphériques" de diamètres moyens variant de 30 à 120 nm mettant en évidence un décalage de l'absorption plasmon vers le rouge. Les suspensions de particules de tailles croissantes montrent une concentration en objets plus faible (intensité d'absorbance) et une polydispersité plus importante (largeur à mi-hauteur du maximum d'absorbance). (b) Photographie des solutions colloïdales synthétisées dans le cadre de cette étude.

2.2.2 Synthèse et caractérisation de SHINs anisotropes

Parmi les différentes formes de nanoparticules d'or recensées dans la littérature (étoiles, bâtonnets, triangles, bipyramides, etc.), il a été décidé dans ce travail de focaliser les efforts de synthèse sur la production de nanoparticules de formes bipyramidales permettant de moduler la fréquence d'absorption plasmon par la variation du rapport d'aspect longueur / largeur des objets. Les facteurs d'exaltation du signal Raman peuvent atteindre 2.10^9 pour les bipyramides contre 8.10^5 sur des nanoparticules sphériques d'après les calculs numériques réalisés par l'équipe de Liu et al.¹⁵¹

2.2.2.1. Synthèse de nano bipyramides d'or

La synthèse de nanoparticules d'or de formes anisotropes de types bipyramidales est réalisée en trois étapes principales (**Figure 2-15**). Une première étape de formation de germes (réduction rapide de sels d'or en présence de surfactant, produisant des nanoparticules sphériques de 4 à 7 nm) est suivie d'une étape de vieillissement (traitement thermique ou attente de plusieurs semaines à température ambiante selon les protocoles publiés dans la littérature^{154 153 155}) permettant de facetter les germes. Une croissance anisotrope est finalement possible par la réduction (lente) et privilégiée de sels d'or sur certaines facettes des germes. La nature et le rôle de chacun des réactifs utilisés au cours des étapes de synthèse successives sont détaillés ci-après.

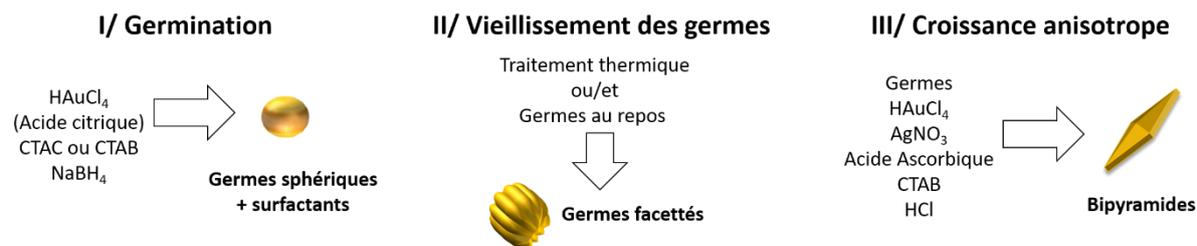


Figure 2-15 - Schématisation des étapes de synthèse des nanoparticules d'or de formes bipyramidales. Germination par réduction de sels d'or (HAuCl_4) par le tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) en présence du surfactant bromure (ou chlorure) de cétyltriméthylammonium (CTAB ou CTAC), vieillissement des germes par traitement thermique ou période de repos pour facetter les germes puis croissance anisotrope des germes par réduction préférentielle des sels d'or par l'acide ascorbique sur la surface de certaines facettes des germes (dû à la présence de CTAB et de sels d'argents AgNO_3).

Parmi les différents protocoles testés dans le cadre de cette étude, trois protocoles ont été présentés en détail en **Annexe 3**. Ces trois protocoles diffèrent principalement par la méthode de facettage des germes :

- le protocole de Guyot-Sionnest et al.¹⁵⁴ nécessite une période de plusieurs semaines de vieillissement des germes avant croissance (solution placée à l'abri de la lumière à température ambiante pendant minimum 15 jours),
- le protocole de Sánchez-Iglesias et al.¹⁵³ faisant appel à un traitement thermique des germes de 90 minutes à 80°C ,
- le protocole d'Abdul-Moqueet et al.¹⁵⁵ laissant reposer les germes dans le noir à température ambiante pendant 7 jours après avoir réalisé un court traitement thermique à 40°C .

Avant cela, durant l'étape de germination un sel d'or (HAuCl_4) est toujours réduit rapidement par un agent réducteur fort (NaBH_4) en présence d'un surfactant (chlorure de cétyltriméthylammonium, CTAC, pour la synthèse de Sánchez-Iglesias et al. et bromure de cétyltriméthylammonium, CTAB, pour les deux autres protocoles). Une solution d'acide citrique est ajoutée pour faciliter le facettage des germes dans le protocole de Sanchez et al. (l'acide citrique se liant spontanément à l'or et favorisant la formation de facettes à la surface des nanoparticules).

Durant l'étape de croissance (identique à chaque protocole), les germes facettés sont placés au contact d'une nouvelle quantité de sels d'or (HAuCl_4) afin qu'ils soient réduits lentement par un agent réducteur faible (acide ascorbique) de façon privilégiée à la surface de certaines facettes des germes. Cette réaction est réalisée en présence d'un surfactant (bromure de cétyltriméthylammonium, CTAB), de sels d'argent (AgNO_3) et d'acide chlorhydrique.

L'utilisation du nitrate d'argent permet ici de contrôler le ratio longueur/largeur des nanoparticules. Bien que son rôle exact soit largement discuté dans la littérature^{156 157}, il semblerait que le dépôt d'argent privilégié sur les facettes {100} et {110} contraigne le dépôt d'or sur les facettes

{111}, permettant ainsi d'augmenter le rendement de production de bipyramides dans la solution finale. L'utilisation d'acide chlorhydrique permet de réguler le pH de la solution (pH 4 optimal dans le but de ralentir la réduction des ions AuCl_4^- en diminuant le pouvoir réducteur de l'acide ascorbique¹⁵⁸).

L'étape de croissance se termine en plaçant la solution à 30°C pendant 2 h sous agitation. La couleur de la solution évolue au cours de ces deux heures, indiquant une augmentation progressive de la taille des colloïdes. La couleur finale de la solution peut varier du rouge intense au bleu foncé (**Figure 2-16a**) en fonction de la quantité des réactifs ajoutés (et donc de la taille des nanobipyramides). Alors que l'augmentation de la quantité de germes introduite lors de la phase de croissance donne lieu à une diminution du volume des nanoparticules obtenues, l'augmentation de la quantité d' AgNO_3 introduite conduit à des facteurs d'aspect des bipyramides produites plus importants en fin de croissance.

La solution finale est finalement purifiée lors d'une étape de centrifugation (à 10 000 tours par minute pendant 20 minutes puis le surnageant est remplacé par un volume identique d'eau distillé) afin d'éliminer les éventuels précurseurs et réactifs en excès.

De façon à comprendre l'impact de la forme des nanoparticules anisotropes sur ses propriétés optiques, le spectre UV-Visibles d'une solution colloïdale de bipyramides de longueur et largeur moyenne 140 x 40 nm est présenté sur la **Figure 2-16b**. Deux larges maxima d'absorption principaux sont présents, l'un autour de 950 et l'autre autour 580 nm, associés à deux populations de nano-objets, aux nano bipyramides d'or et aux objets sphériques/oblongs respectivement (voir les micrographies sur l'encart de la **Figure 2-16b**). L'observation de cette seconde population est inhérente à la méthode de synthèse.

Un traitement des solutions colloïdales supplémentaire par centrifugation (protocole détaillé en **Annexe 3**) permet de diminuer la proportion de cette dernière population (comme en atteste la diminution de l'intensité du pic d'absorption à 580 nm, **Figure 2-16b**).

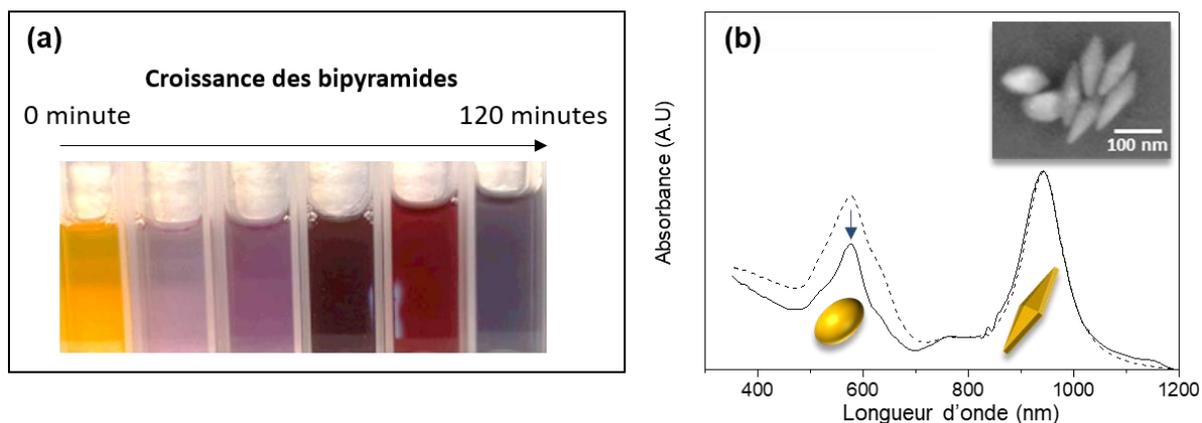


Figure 2-16 - Propriétés optiques des solutions colloïdales de nano Bipyramides d'or : (a) photographie de l'évolution de la couleur de la solution colloïdale de NPs au cours de la croissance progressive des germes en bipyramides (protocole de Sánchez-Iglesias et al.) ; (b) spectre d'absorption UV-Visible d'une solution colloïdale de nanoparticules d'or de formes essentiellement bipyramidales (encart : image MEB des nanoparticules déposées sur un substrat d'or). La courbe en pointillé correspond au spectre UV-Visible de la solution colloïdale avant l'étape supplémentaire de centrifugation.

De manière à trouver la combinaison optimale taille des bipyramides / excitatrice permettant de maximiser l'exaltation du signal Raman en systèmes LIB, des nanoparticules anisotropes de tailles variées ont été synthétisées au cours de cette étude. La **Figure 2-17** montre des bipyramides de longueur comprise entre 70 et 140 nm et de facteurs d'aspect variant de 2,5 (100 x 40 nm) à 3,5 (140 x 40 nm). Une modification des quantités de germes introduits lors de l'étape de croissance a permis d'ajuster leurs tailles (12,5 nmol d'or pour les germes ayant permis la synthèse des bipyramides longues de 140 nm contre 22,5 nmol pour celles de 70 nm).

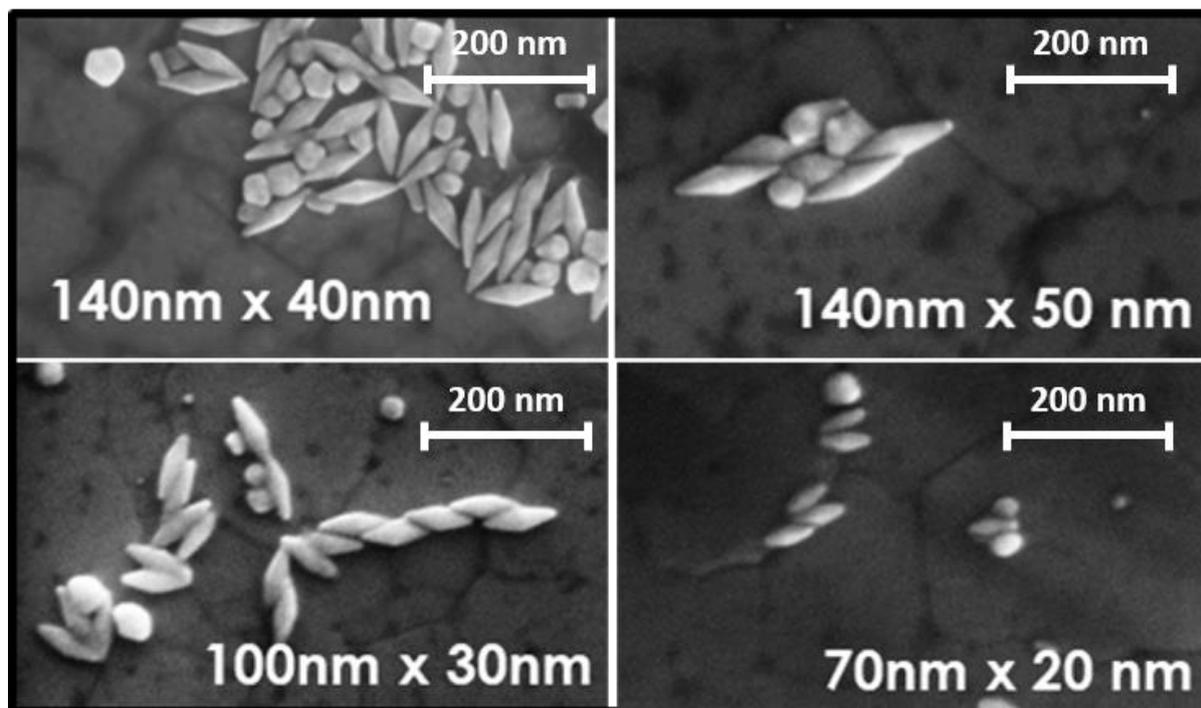


Figure 2-17 - Micrographies MEB de nano bipyramides d'or de tailles variées produites en suivant différents protocoles de synthèse détaillés ci-dessus : (a) et (d) de Abdul-Moqueet et al ; (c) de Guyot-Sionnest et al. ; (b) de Sánchez-Iglesias et al. Différentes quantité de germes ont été introduites lors de l'étape de croissance pour obtenir les différentes bipyramides : (a) $[HAuCl_4]_{germes\ croissance} = 12,5\text{ nmol}$, (b) $[HAuCl_4]_{germes\ croissance} = 15,6\text{ nmol}$, (c) $[HAuCl_4]_{germes\ croissance} = 18,75\text{ nmol}$ (b) $[HAuCl_4]_{germes\ croissance} = 22,5\text{ nmol}$. Les échantillons ont été préparés par dépôt d'une goutte de solution colloïdale de nanoparticules dans l'eau sur un substrat d'or plan (sur mica) suivi d'un séchage.

2.2.2.2. Enrobage de silice des nanoparticules d'or

Pour rendre les nanoparticules inertes (électro)-chimiquement lors des mesures SHINERS in situ, les nanoparticules d'or sont ensuite enrobées d'une fine couche de silice (nanoparticules de type cœur-coquille $Au@SiO_2$, autrement appelées SHINs – Shell Isolated Nanoparticles).

Le protocole mis en place (schématisé en Figure 2-18 et détaillé en Annexe 4) vise à contrôler l'épaisseur de la couche de SiO_2 formée ($< 10\text{ nm}$) afin de limiter la perte d'exaltation du signal Raman des nanoparticules. Ce protocole diffère de ceux communément reportés dans la littérature (Xu et al.¹⁵⁹) pour la production de particules cœur/coquille ($Au@SiO_2$). En effet, ces protocoles précédemment publiés sont inspirés du protocole de synthèse de nanoparticules de silice développé par Stöber et al.¹⁶⁰ (procédé sol-gel) et conduisent à la formation de couches épaisses de silice pouvant dépasser 50 nm à la surface des nanoparticules d'or. Le protocole suivi ici consiste à utiliser une espèce se complexant sur les atomes d'or de la surface des nanoparticules (APTES - (3-Aminopropyl)triéthoxysilane) en remplacement du surfactant (CTAB, utilisé lors de l'étape de synthèse des bipyramides). Une solution de silice dite « activée », réalisée par ajustement du pH à 10 d'une solution aqueuse de silicate de sodium $Na_2Si_3O_7$ ($pK_a(SiO_3^{2-}/SiO_2) = 9.5$), est ensuite ajoutée pour permettre une croissance lente (8

jours sous agitation à l'abri de la lumière à température ambiante) et homogène de la silice à la surface des bipyramides. Une dernière étape de centrifugation pendant 40 minutes à 4000 tours par minute est finalement réalisée en remplaçant le surnageant par de l'eau distillée afin de s'assurer de la pureté des solutions colloïdales.

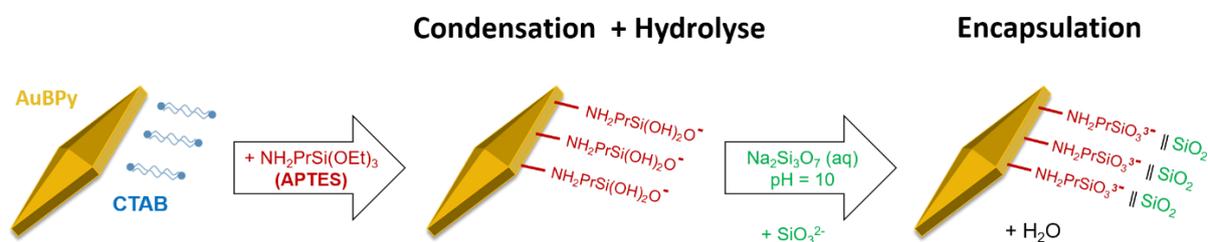


Figure 2-18 - Schématisation des étapes réactionnelles mises en jeu lors de l'enrobage de silice de nanoparticules d'or bipyramidales : **condensation** de l'APTES sur l'or, **hydrolyse** des alcoxy silane en fonctions silanol, **encapsulation** (condensation de SiO_2 par liaison siloxane).

2.2.2.3. Caractérisation des SHINS : STEM-EELS comme sonde de structure, composition et des modes plasmoniques

Dans le but de caractériser les SHINS bipyramidales synthétisées, des mesures STEM-EELS (spectroscopie de perte d'énergie des électrons, EELS, dans un microscope électronique à transmission à balayage, STEM) ont été réalisées par Patricia Abellan via une collaboration avec l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN). Les mesures présentées dans la suite de cette section sont issues de cette collaboration.

Le principe de ces mesures STEM-EELS repose sur le fait que les SHINS peuvent être excités par un champ électromagnétique externe, i.e. un faisceau de lumière mais aussi d'électrons. Dans le (S)TEM, les électrons du faisceau peuvent en effet perdre de l'énergie lorsqu'ils traversent un matériau, e.g. les nanoparticules Au@SiO_2 , en raison de l'interaction résonante entre les électrons incidents et les plasmons ¹⁶¹ (de surface, mais aussi de cœur ¹⁶²).

Une analyse locale détaillée des propriétés structurales mais aussi optiques de SHIN individuels peut donc être réalisée. Les modes plasmoniques de nanoparticules individuelles peuvent être cartographiés avec une résolution spatiale extrêmement élevée, propre à l'utilisation d'un faisceau d'électron ¹⁶³. Les spectres EEL peuvent être enregistrés à partir d'emplacements sélectionnés autour d'une nanoparticule, ou peuvent être acquis en série en balayant la sonde sur une zone d'intérêt pixel par pixel. Cette dernière méthode produit une image hyperspectrale résolue en énergie, l'intensité du signal peut être intégrée sur des plages de perte d'énergie sélectionnées pour produire une carte résolue spatialement des différents modes plasmons. ¹⁶² Cette capacité du STEM-EELS à résoudre

spatialement les résonances LSP est particulièrement utile pour produire des preuves expérimentales de la dépendance de la taille et de la forme de la réponse LSP des particules individuelles¹⁶⁴, mais aussi pour révéler l'existence de modes multipolaires contribuant à l'absorption plasmon¹⁶⁵. Avec les instruments capables d'effectuer une acquisition EELS sur une gamme spectrale double (« Dual range EELS » : gammes d'énergie et temps d'exposition indépendants), les plasmons résolus dans l'espace (associés aux pertes dites « faibles » : « low loss spectrum ») peuvent être complétés d'une information chimique (par perte d'électron de la couche électronique interne de l'élément considéré : « Core loss » EELS) et structurelle à une résolution atomique (via l'imagerie STEM). Ceci sera mis à profit pour caractériser la couche de silice (nature, épaisseur, homogénéité) à la surface des particules.

Des grilles TEM décorées de SHINs Au@SiO₂ ont donc été préparées. L'imagerie STEM et les mesures EELS ont été réalisées sur un microscope Themis Z Thermo Fischer Scientific (Nant' Themis) équipé d'une sonde monochromatique corrigée des aberrations sphériques (« Cs-corrected »), fonctionnant à 80 keV et couplé à un spectromètre ERS Gatan GIF Quantum 966. Les détails du protocole de préparation des échantillons et de la configuration du microscope sont donnés en **Annexe 10**.

La **Figure 2-19a** montre une image STEM ADF d'un SHIN individuel, ainsi que la distribution spatiale du silicium (cartographie Si L_{3,2}). Les spectres EEL confirment la présence de silicium à la surface de la nanoparticule, mais révèlent également des dépôts résiduels sur le substrat (S)TEM (zones les plus claires de la carte Si L_{3,2} autour de la nanoparticule). Afin d'estimer l'épaisseur de silice autour du cœur d'or, des images STEM ADF à plus fort grossissement ont été réalisées (**Figure 2-19b**). La silice semble couvrir toute la surface des nanoparticules et l'épaisseur de la couche est de 1nm au niveau de la plupart des zones sondées, même si des zones de 4nm d'épaisseur ont également été observées, ce de façon récurrente sur différentes particules.

Les résultats des mesures EELS pour un SHIN de dimensions 149 nm x 41 nm et de rapport d'aspect $\sigma = 0,28$ (défini ici comme le rapport largeur/longueur) sont représentés en **Figure 2-19c&d**. Les spectres EEL moyens obtenus en additionnant les spectres EEL individuels collectés dans les zones surlignées marquées 1, 2 et 3 sur la **Figure 2-19a** sont regroupés en **Figure 2-19c** (spectres EEL moyennés sur 4x4 pixels ; dimensions latérales de la zone totale de 5,9 nm). Trois résonances plasmoniques principales sont visibles à 1,45 eV, 1,85 eV et 2,45 eV. Sur la base des simulations EELS réalisées par Arenal et al.¹⁶⁶, ayant permis d'assigner différents modes plasmons, les trois principales résonances plasmon observées pour les SHINs correspondent au mode dipolaire longitudinal (le long de l'axe long des bipyramides) *D1* (à 1,45 eV sur la **Figure 2-19c**), au mode dipolaire transversal (le long de l'axe court) *D2* (à 2,45 eV sur la **Figure 2-19c**) et à un mode quadripolaire *Q* (à 1,85 eV sur la **Figure 2-19c**). Ainsi, les cartes plasmoniques résolues spatialement pour les intervalles d'énergie autour des trois principaux

modes plasmoniques identifiés ont été tracées et sont présentées en **Figure 2-19d** (résolution énergétique de 135 meV évaluée sur le pic de perte nul, voir **Annexe 10**). Les gammes de longueurs d'onde correspondantes pour chaque mode LSP sont affichées sous chaque image. Ces cartographies de particules SHINs Au@SiO₂ anisotropes sont une première à notre connaissance.

Le fait d'obtenir une longueur d'onde résonnante à environ 850 nm pour le mode plasmon dipolaire longitudinal sur nos SHINs de formes bipyramides permet de justifier leur utilisation dans le cadre d'études SHINERS réalisées à l'aide d'une sonde excitatrice proche infrarouge. Il est cependant important de noter que l'exaltation Raman par des nanostructures individuelles distribuées de façon aléatoires est dominée par l'occurrence et le nombre de « points chauds » (jonctions / couplages plasmoniques, élevé dans le cas d'agrégats). Ces points chauds impactant fortement la longueur d'onde d'exaltation maximale, celle-ci n'est pas directement corrélable à la LSPR des nano-antennes individuelles.

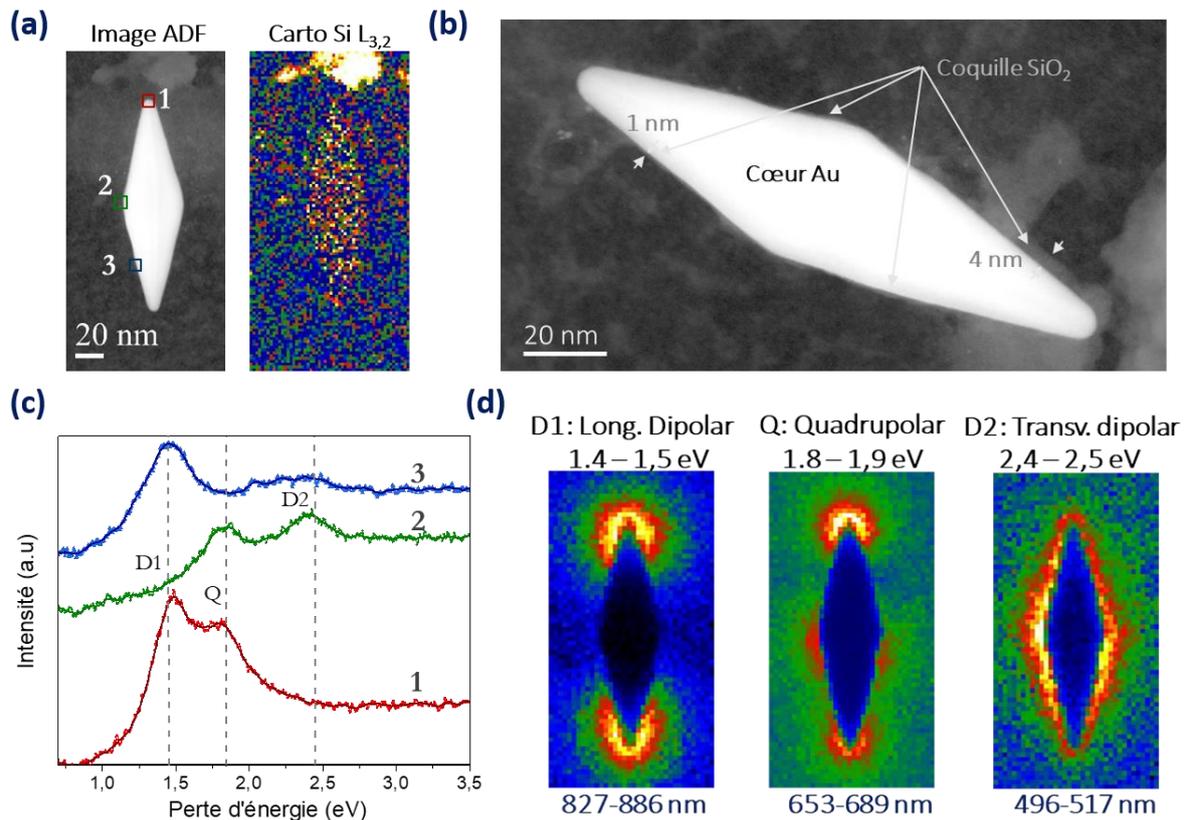


Figure 2-19 – Utilisation du STEM-EELS comme sonde de structure, composition et des modes plasmoniques des SHINs synthétisés : (a) image STEM ADF d'un SHIN de taille 148nm x 42 nm et de rapport d'aspect $\sigma = 0,28$ et signal EELS intégré du front Si L_{3,2} acquis simultanément. La dispersion utilisée était de 0,025 eV/canal, avec un temps d'exposition de 0,1 s ; (b) image STEM ADF d'un SHIN différent montrant une couverture homogène de silice à la surface ; (c) Spectres provenant des zones de (a) indiquées comme 1-3. Un filtre Savitzky-Golay avec une fenêtre de lissage de 35 points et un modèle polynomial de troisième ordre a été utilisé pour lisser les données ; les lignes plus épaisses montrent les spectres résultants superposés aux données non traitées en couleurs plus claires. Les images spectrales EELS brutes étaient composées de 36 x 69 pixels. Les zones intégrées associées aux spectres moyennés étaient de dimensions de 5,9 nm x 5,9 nm, et constituées de 4 x 4 pixels. La valeur de dispersion est de 5 meV/pixel et le temps d'exposition par spectre est de 10 ms ; (d) cartographies du signal EELS dans les régions de perte d'énergie au-dessus de l'image et correspondant aux trois principales résonances plasmoniques identifiées. Les plages de longueurs d'onde correspondantes sont également indiquées.

2.2.3 Inertie chimique et électrochimique des SHINs

En vue de s'assurer de l'enrobage de silice effectif des nanoparticules d'or, deux protocoles de test ont ensuite été reproduits de la littérature^{167 168} et ont été systématiquement appliqués à la suite d'une synthèse de SHINs :

- une première méthode consiste à réaliser deux tests électrochimiques (voltammétrie cyclique, CV) dans un électrolyte aqueux H_2SO_4 concentré à 0,1 mol/L sur le montage schématisé en **Figure 2-20**. L'électrode de travail en carbone vitreux est dans une première expérience couverte de nanoparticules d'or nues et dans une deuxième expérience de nanoparticules d'or couvertes de silice (dépôt de gouttes de solution colloïdale des nanoparticules sur l'électrode puis séchage). Une électrode de référence au sulfate mercurique (ESS) dans K_2SO_4 et une contre-électrode en fil de platine sont utilisées. L'électrode de travail est polarisée entre 1,4 V et 0 V à 100 mV/s. Alors que pour les deux systèmes, un courant d'oxydation est observé lors de l'augmentation du potentiel jusqu'à 1,2 V/ESS, un courant de réduction est uniquement observé lors du balayage retour en potentiel (à partir de 0,45 V/ESS) lorsque les nanoparticules nues sont déposées sur le carbone. Ce comportement s'explique par la formation d'oxydes d'or en surface des nanoparticules d'or nues (pour une polarisation supérieure à 1,2 V/ESS, en parallèle de l'oxydation de l'électrolyte sur carbone), qui sont ensuite réduits à plus bas potentiels. L'absence de pic de réduction lorsque les SHINs sont déposés sur carbone permet de conclure à l'absence de contact direct entre l'or et le carbone et entre l'or et l'électrolyte. La sensibilité de la méthode (mesures de densités de courant de réduction de $2 \mu A/cm^2$ lorsque les nanoparticules d'or nues sont déposées) ne permet pas en revanche de conclure sur la possible inhomogénéité de la couche de silice (défaut de couverture).
- la seconde méthode permet alors de vérifier l'absence de défauts de petites tailles (trous d'épingle ou « pin-hole ») dans la couche de silice. Une solution de pyridine (10 mM dans l'eau) est déposée sur un substrat de verre décoré, d'une part, de nanoparticules d'or nues et, d'autre part, de celles couvertes de silice. Après 3 minutes durant lesquels la pyridine est en contact avec les échantillons (absorption sur les surfaces d'or possiblement exposées), un rinçage à l'éthanol permet de retirer la pyridine non absorbée des échantillons. Des mesures Raman sont ensuite réalisées sur les deux échantillons. Alors que la présence de la bande à 1010 cm^{-1} (**Figure 2-20b**) témoigne de l'absorption de la pyridine sur l'or, son absence permet de conclure que la couche de silice recouvre les NPs d'or de façon effective.

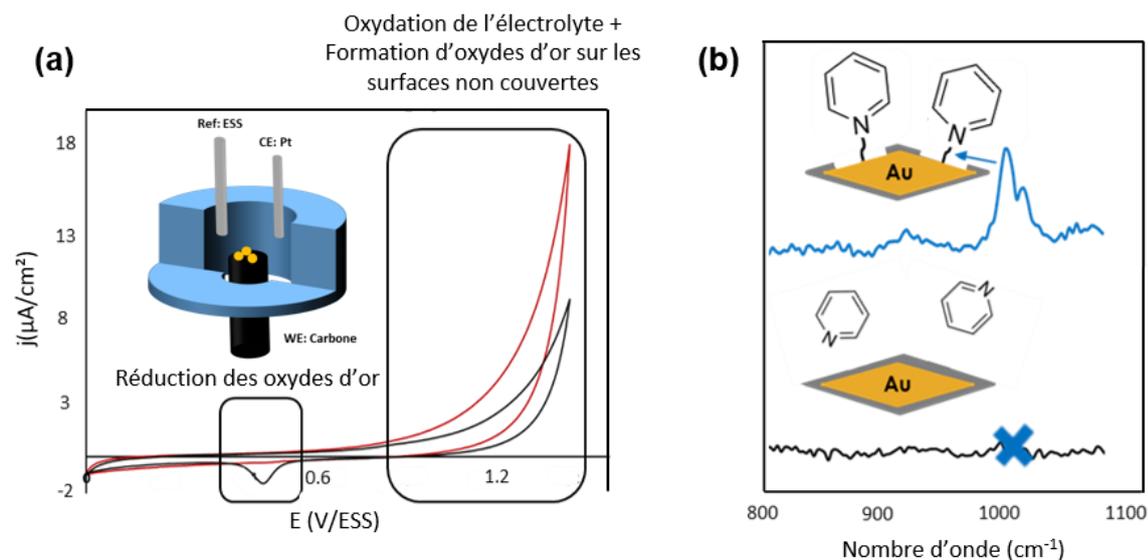


Figure 2-20 – Evaluation de l'inertie chimique / électrochimique des SHINs synthétisées : (a) réponse électrochimique des AuNPs nues (en noir) et recouvertes de silice (en rouge) - Voltampérométrie cyclique réalisée sur une électrode de travail en carbone vitreux décorée de AuNPs / AuNPs@SiO₂. Une électrode de référence au sulfate mercureux ESS et une contre-électrode en fil de platine ont été utilisées dans un électrolyte aqueux H₂SO₄ concentré à 0.1 mol/L. La vitesse de balayage est de 0,1 V/s ; (b) spectres Raman obtenus sur des échantillons de mica décorés de nanoparticules d'or nues (bleu) et encapsulée de silice (AuNPs@SiO₂ - noir) ayant été mis en contact avec une solution de pyridine pendant 3 minutes puis rincés.

2.2.4 Exaltation du signal Raman sur systèmes modèles

De manière à maximiser l'exaltation du signal Raman en milieu LIB, la stratégie suivie dans cette étude a consisté à évaluer l'intensité du signal Raman collecté sur des monocouches moléculaires (contrôle de la quantité de molécules sondées en Raman nécessaire pour estimer l'intensité d'exaltation du signal Raman induites par les SHINs). L'intensité du signal Raman peut alors être évaluée dans différents milieux (air ou électrolytes LIB) et à plusieurs longueurs d'ondes en ayant recours à des SHINs. Pour cela, des mesures Raman ont été réalisées sur des substrats d'or couverts d'une monocouche auto-assemblée d'un dérivé thiolé d'azobenzène (Prochimia Surfaces – HSC110-Azobenzène) décorés de SHINs (protocole de préparation détaillé en **Annexe 5**). Notez que le calcul de facteur d'exaltation du signal Raman, fortement dépendant du nombre et des tailles des objets sous faisceau, n'a pas été déterminé dans cette étude (distribution spatiale des objets aléatoire suite au dépôt de NPs sur l'électrode par simple dépôt d'une goutte de la solution colloïdale de nanoparticules).

➤ Analyses AFM-Raman co-localisées

Dans le but de corréliser la présence de particules à la possibilité d'extraire une signature Raman et pour révéler les zones de forte exaltation du signal liée à la présence de points chauds (couplages optique au niveau d'agglomérats de NPs), des mesures AFM-Raman co-localisées ont été mises en

œuvre. Au travers de ces mesures, la cartographie de composition μ Raman peut être associée à la topographie de l'échantillon.

Une plateforme instrumentale associant un spectroscope Raman (*LabRam800 Evolution*, Horiba), un microscope optique (*OmegaScopeTM 1000*, AIST-NT) et un microscope à balayage de sonde (*SmartSPM*, AIST-NT) a été utilisée pour cette étude. Ce microscope optique équipé d'un objectif longue distance (Mitutoyo MY100X-806 - 100X Plan Apochromat, NA 0,70, WD : 6 mm) monté sur un système de déplacement piezo, a été spécifiquement conçu pour coupler optiquement la spectroscopie Raman avec un microscope doté de différentes têtes de mesure (STM, AFM, S_fM). Une tête de mesures AFM dotée d'un laser infrarouge (mesure de déflexion du levier AFM) n'interférant pas avec les mesures Raman ainsi qu'une pointe AFM en silicium (Mikromash, NSC14/AIBS, 160 kHz, 5 N/m, RC : 8nm) ont été utilisées. Les mesures AFM en mode semi-contact (« tapping ») et μ Raman sont réalisées de façon séquentielle afin que la sonde en silicium n'interfère pas avec les mesures Raman (sonde AFM retirée du champ optique). Les cartographies AFM et μ Raman sont enregistrées par déplacement de l'échantillon monté sur un système de déplacement piezo (X, Y 100*100 μ m², Z : 10 μ m).

Les cartographies AFM-Raman (20x20 μ m²) obtenues avec une sonde Raman à 633 nm sur une surface d'or fonctionnalisée avec le dérivé d'azobenzène et décorée avec des SHINs sphériques (90 nm) sont présentées en **Figure 2-21**. Il est tout d'abord important de remarquer que cette méthode permet d'accéder à la topographie de l'échantillon avec une résolution spatiale nanométrique (déterminée par le rayon de courbure de la sonde AFM) permettant de distinguer des particules très proches les unes des autres (**Figure 2-21a&d**). En microscopie Raman, si des particules individuelles pourront être détectées/imaginées, la résolution latérale limitée par le processus de diffraction de la lumière ($\sim \lambda_{exc}/2$ soit ~ 300 nm) ne permettra pas en revanche de distinguer des objets distants de moins de 300 nm (à moins qu'une méthode de traitement numérique des données collectées ne soit utilisée ¹⁶⁹).

Les cartographies obtenues permettent d'apprécier la parfaite corrélation entre les zones présentant des NPs à la surface de l'échantillon et les zones où le signal Raman de l'azobenzène est obtenu (spectres Raman collectés sur les zones 2 et 3 tracés sur la **Figure 2-21c**). Aucune signature Raman du dérivé azobenzène (composé non résonant) n'est observée en microRaman sur des zones dépourvues de NPs (spectre Raman obtenu sur la zone 1 de la **Figure 2-21c**). Les mesures AFM révèlent la présence de particules de tailles variées ~ 90 nm mais aussi 50-60 nm. Sous illumination à 633 nm, les particules de 90 nm donnent lieu à de plus hauts facteurs d'exaltation du signal que les particules de 50-60 nm, en adéquation avec un déplacement de l'absorption plasmon vers le rouge pour les plus gros objets. De plus comme indiqué au-dessus les deux particules au niveau de la zone 3, la distinction des SHINs de diamètres 95 et 56 nm n'est pas possible en microscopie μ Raman mais leur proximité donne

lieu à un signal plus intense que les particules isolées. De façon générale, les intensités maximales Raman sont obtenues au niveau des agglomérats de SHINs (**Figure 2-21b**). L'ensemble des mesures SHINERS présentées dans ce manuscrit ont ainsi été obtenues en focalisant la sonde Raman sur ces agglomérats de SHINs identifiables par microscopie optique.

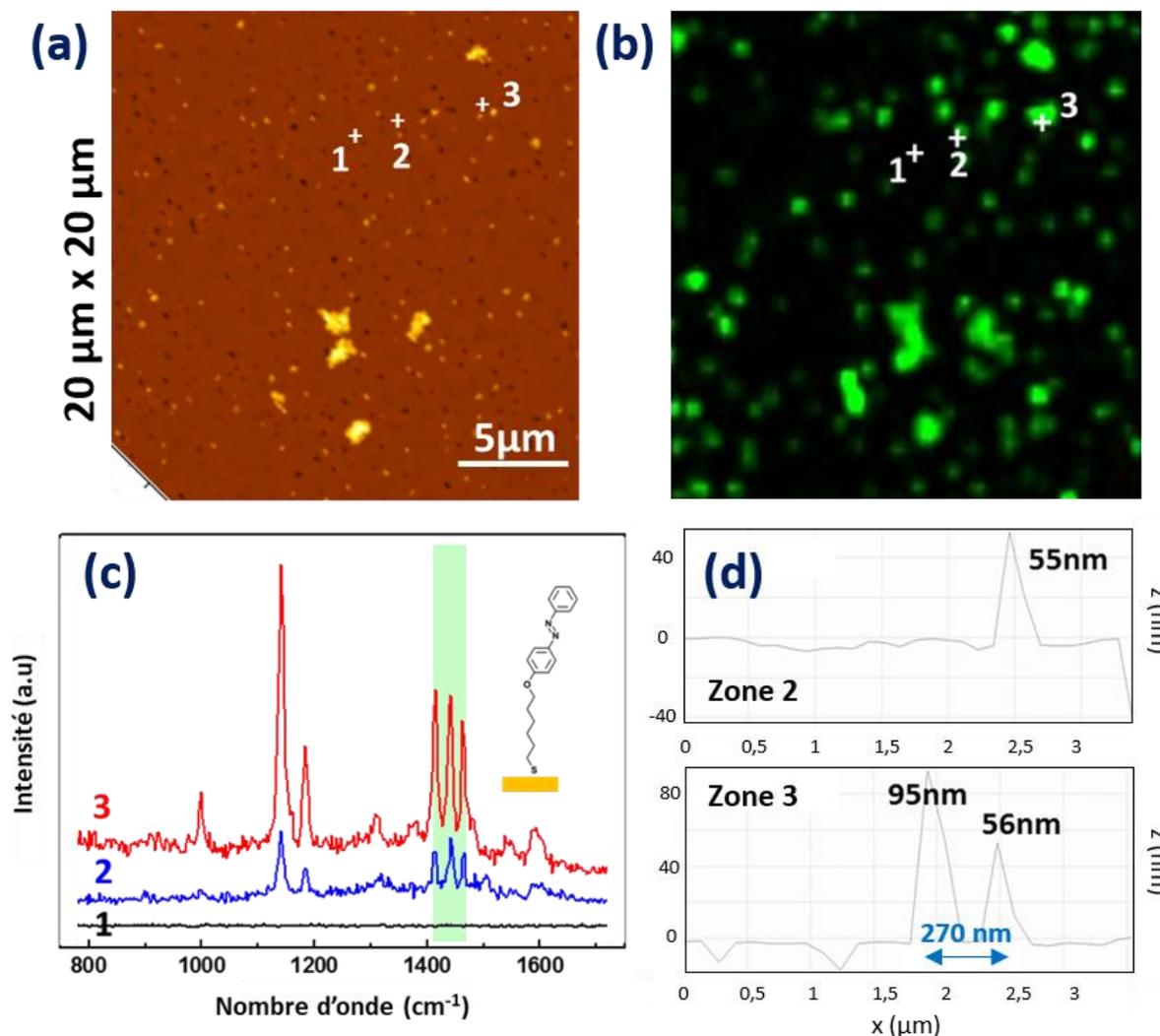


Figure 2-21 - Mise en évidence de l'exaltation du signal Raman en SHINERS : (a) cartographie AFM-Raman ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$, $256 * 256 \text{ pixel}^2$, mode semi-contact, balayage à 1 Hz) d'une surface d'or fonctionnalisée avec le dérivé azobenzène et décorée avec des SHINs sphériques (90nm) ; (b) cartographie Raman (de l'intensité du triplet centré sur 1450 cm^{-1} visible en (c)), révélant le fort signal Raman du dérivé azobenzène associé à la présence de particules ; (c) spectres Raman associés aux marqueurs 1, 2 et 3 sur la cartographie AFM-Raman (les spectres sont décalés pour plus de clarté). Paramètres d'acquisition : 0,1 s par pixel, $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$, $16 \mu\text{W}$, objectif 100x, N.A. = 0,7. (d) Profils AFM des particules marquées 2 et 3 (2 particules non résolues).

➤ **Efficacité d'exaltation du signal Raman des SHINs bipyramides en milieu LIB**

La capacité d'exaltation du signal Raman par les SHINs bipyramidales a été évaluée dans un second temps sur l'échantillon d'azobenzène utilisé précédemment mais dans des conditions variées (illumination à différentes longueurs d'onde, ex situ, au contact d'électrolyte).

En condition *ex situ*, et sous illumination à 785 nm, une signature claire du dérivé d'azobenzène est extraite, uniquement lorsque la sonde Raman est focalisée sur les SHINs (voir **Figure 2-22a**). Sur la base de la forte exaltation du signal Raman observé à 785 nm et des profils d'absorption plasmon mesurés par EELS (section 2.2.3), nous avons cherché à savoir si les objets synthétisés pouvaient présenter des propriétés d'exaltation du signal Raman à plus haute longueur d'onde, en testant leur capacité à extraire, cette fois, la signature sous illumination infrarouge. Ceci est intéressant pour l'analyse de systèmes présentant un signal de fluorescence important, même sous illumination proche-infrarouge¹⁷⁰, et affichant une sensibilité sous faisceau (des sources laser puissantes sont utilisées pour compenser l'intensité faible de diffusion en proche-infrarouge, particulièrement sur les spectromètres Raman dispersifs). Un spectromètre Raman à transformée de Fourier (FT-Raman) couplé à un microscope optique a ici été utilisé (Spectromètre Raman Bruker RFS 100/S, Laser Nd:YAG Coherent Compass 1064-500N, Optique spécifique infrarouge : Olympus LCPLN x50 IR) dans le cadre d'une collaboration avec Ludovic Berllot-Gurlet (Monaris, SU). Pour la première fois à notre connaissance, nous avons pu démontrer la possibilité d'extraire des signatures SHINERS de composés non résonants à faible section efficace de diffusion tels que des monocouches auto-assemblées en utilisant une excitatrice à 1064 nm à puissance laser minimale de 30 mW (**Figure 2-22**). La faible intensité de diffusion Raman à longueur d'onde si élevée (signal bruité même après 40 accumulations de 5 secondes) et les temps d'acquisition bien plus importants (liés à la détection interférométrique du signal Raman) sont en revanche limitants dans le cadre de l'étude de batteries lithium-ion en opération.

Afin de vérifier la possibilité d'extraire la signature de fines couches moléculaire au travers d'un électrolyte standard de batterie, une goutte d'électrolyte LIB à base de carbonates organiques a ensuite été placée entre le substrat d'or fonctionnalisé et une lamelle de verre couvre-objet. L'utilisation de plusieurs sondes Raman (532, 633 et 785 nm) a permis de confirmer la nécessité de travailler avec une sonde Raman à 785 nm en conditions *in situ* pour maximiser le rapport entre le signal Raman du dérivé azobenzène et le fond de fluorescence de l'électrolyte à base de carbonates. En effet, les spectres Raman présentés sur la **Figure 2-22b** montrent les bandes Raman du dérivé d'azobenzène les plus distinctes (bandes bleues), sans fond de fluorescence et émergeant des bandes de l'électrolyte (bandes rouges), en utilisant l'excitatrice à 785 nm. A l'inverse, le spectre Raman obtenu à 532 nm ne montre aucune signature Raman du dérivé d'azobenzène et ne laisse émerger que certaines bandes de l'électrolyte du fond de fluorescence. Notons que les faibles temps d'acquisition et les faibles puissances utilisées (puissance 0,9 mW ; temps d'acquisition 1 s ; 10 accumulations pour les mesures réalisées à 785 nm) ouvrent la voie de la caractérisation dynamique de la SEI dans des systèmes lithium-ion en opération.

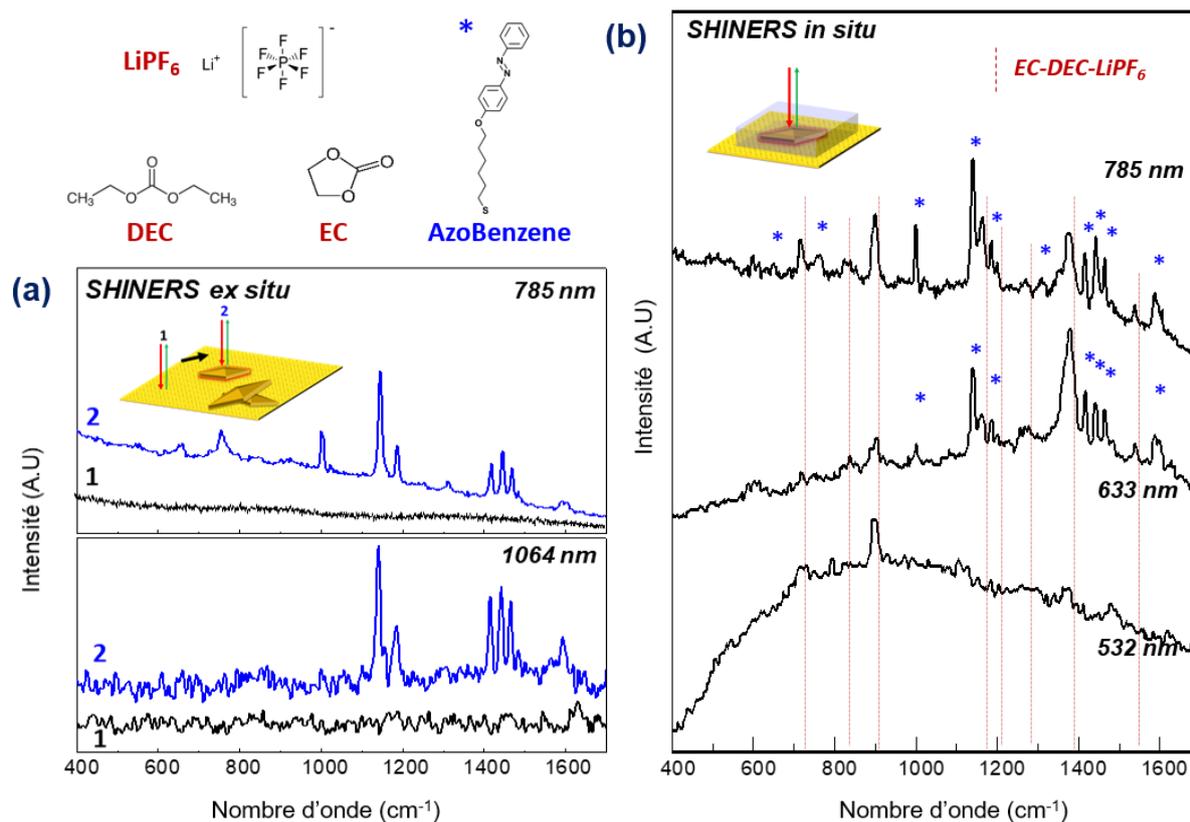


Figure 2-22 - Démonstration de l'exaltation du signal Raman induite par la présence des SHINs de formes bipyramidales : (a) extraction de la signature Raman d'une monocouche moléculaire non résonante (dérivé d'azobenzène) auto-assemblée sur un substrat d'or en utilisant des excitatrices proche-infrarouge et infrarouge. Pour les mesures ex situ : $P_{\text{laser}} = 0,09$ mW et 10 secondes d'acquisition par spectre pour $\lambda_{\text{exc}} = 785$ nm ; $P_{\text{laser}} = 30$ mW et 200 secondes d'acquisition par spectre pour $\lambda_{\text{exc}} = 1064$ nm. Raman dispersif pour les mesures à 785 nm et FT-Raman pour celles à 1064 nm ; (b) démonstration de la possibilité d'extraire des signatures Raman de telles molécules en conditions in situ LIB - Extraction des signatures du dérivé d'azobenzène (étoiles bleues) au sein d'une épaisse couche d'électrolyte LIB (lignes pointillées rouges). Mise en évidence de la nécessité de travailler avec une longueur d'onde d'excitation à 785 nm pour maximiser le rapport signal Raman / fond de fluorescence en présence de SHINs bipyramidales.

2.2.5 Influence de la polarisation des électrodes sur l'exaltation du signal Raman

Dans l'objectif d'évaluer l'influence de la polarisation électrique du substrat sondé sur l'intensité du signal Raman, c'est-à-dire l'influence de modulation de la densité locale électronique du substrat et des propriétés diélectriques du milieu (électrolyte) sur les propriétés plasmoniques des SHINs, un substrat d'or couvert d'une monocouche moléculaire auto-assemblée (dérivé d'azobenzène non électroactif sur une large plage de potentiel électrochimique) décoré de SHINs sphériques de 90 nm a été utilisé comme électrode de travail dans le montage expérimental détaillé en **Figure 2-23**.

Cette électrode est placée dans la cellule à trois électrodes (contre-électrode : fil d'or, pseudo-référence : fil d'argent) remplie d'une solution d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium dans l'acétonitrile (solvant organique présentant une grande fenêtre de stabilité électrochimique). L'électrode de travail est alors polarisée sur l'ensemble de la plage de stabilité de l'acétonitrile entre [-

2 V ; +2 V] / Ag⁺/Ag et les spectres Raman du dérivé de l'azobenzène sont collectés lors du balayage en potentiel. Les spectres Raman présentés en **Figure 2-23** mettent en évidence l'absence de variation détectable de l'intensité du signal Raman avec la polarisation de l'électrode, confirmant donc la pertinence de la méthode SHINERS appliquée au diagnostic des accumulateurs lithium-ion opérant sur une large fenêtre de potentiels électrochimiques.

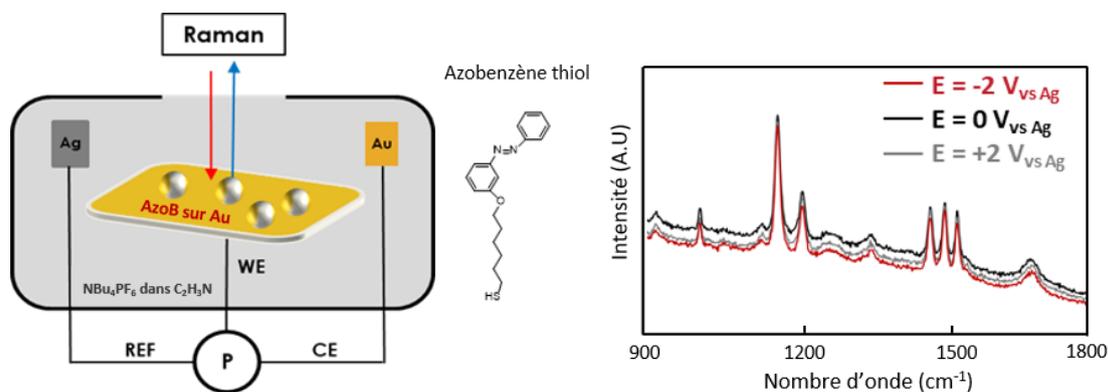


Figure 2-23 - Influence de la variation de polarisation électrochimique d'un substrat sur l'exaltation du signal Raman : mesures réalisées dans une cellule type « béccher » remplie d'électrolyte organique (acétonitrile TBAPF₆ 0,5 M) et comprenant une contre-électrode (un fil d'or), une pseudo-électrode de référence (fil d'argent) et d'une électrode de travail d'or plane fonctionnalisée par un dérivé thiolé d'azobenzène et décorée de SHINs sphériques de 90 nm. Paramètres Raman $\lambda_{exc} = 785$ nm, P= 90 μ W, t = 5 secondes, 5 accumulations.

Il est aussi important de noter la stabilité des spectres Raman obtenus aux différentes polarisations, en électrolyte organique, confirmée par l'absence de nouvelles bandes Raman liées aux possibles réactions électro/photo/thermo induites) à des puissances laser aussi faibles que 90 μ W sur ce genre de systèmes. Il est en revanche crucial de s'assurer de cette stabilité sur des systèmes lithium-ion.

Enfin, un autre point important concerne la stabilité de la couverture de silice sur les nanoparticules d'or. Ce point est d'autant plus critique dans les applications comme les batteries Li-ion pouvant impliquer une polarisation extrême (rupture des couches diélectriques à haute tension ou réduction électrochimique des oxydes) ou une libération d'HF lors du cyclage des batteries susceptible de dissoudre la couche de silice¹⁷¹. Néanmoins, nous pensons que la résistance de contact entre les particules et l'électrode est suffisamment élevée pour que la réduction électrochimique des oxydes n'ait pas lieu. De plus il n'y a pas de "force motrice" (le cœur en or n'est pas polarisé) pouvant entraîner la rupture des couches diélectriques à haute tension (claquage). Enfin, les mesures SHINERS présentées dans ces travaux ne durent jamais plus de 5 heures, ne laissant ainsi pas le temps à une génération d'HF susceptible de dissoudre nos couches de silice.

2.2.6 Influence de la sonde SHINERS en conditions LIB.

Un problème central des mesures in situ / operando concerne l'influence de sonde d'analyse sur le système étudié. En effet, l'énergie dissipée par les faisceaux d'électrons, de rayons X ou de photons est connue pour causer des modifications de composition des échantillons, et pour les systèmes LIB, des électrolytes et des couches passives formées. En microscopie électronique (STEM), par exemple, la dose d'électrons seuil à partir de laquelle une modification de composition des électrolytes est observée peut être déterminée⁵⁷. Un problème similaire peut se poser en spectroscopie Raman, lors de l'étude in situ d'un système lithium-ion. Les caractéristiques chimiques (de l'électrolyte et des interfaces) peuvent être possiblement modifiées sous faisceau lumineux via des effets photochimique et/ou thermique. Ceci est d'autant plus vrai en SHINERS, étant donné la forte exaltation locale du signal lumineux (incident et diffusé) susceptible de promouvoir les phénomènes de dégradation à l'interface et donc interférer avec le système étudié.

Par conséquent, l'influence de l'irradiation laser sur la dégradation de l'électrolyte à proximité immédiate des SHINs a été évaluée pour différentes puissances d'illumination et temps d'exposition (dose de photons). Les résultats présentés sur la **Figure 2-24** ont été obtenus en réalisant des mesures SHINERS sur une feuille d'étain décorée de SHINs dans une goutte d'électrolyte EC-DEC-LiPF₆ (mesures sous argon). Lors de l'irradiation de l'échantillon à 785 nm, pour des temps d'expositions jusqu'à 80 secondes à des puissances laser aussi faible que 0,9 mW / μm^2 , les signatures Raman obtenues correspondent au spectre attendu de l'électrolyte EC-DEC LiPF₆. En revanche, de nouvelles bandes de fortes intensités apparaissent dès l'augmentation de la puissance laser à 2,25 mW / μm^2 . Pour contourner ce problème, la stratégie suivie a été d'utiliser un mode de balayage du faisceau laser lors des mesures in situ (mode « DuoScan » développé par HORIBA). Ainsi, en balayant continuellement le faisceau laser à l'aide de deux miroirs piézoélectriques imprimant un motif sur la surface de l'électrode (ici circulaire de diamètre 50 μm), la dose de photons par unité de surface peut être considérablement réduite tout en maintenant un niveau élevé d'intensité Raman (le balayage du faisceau est ajusté pour couvrir un agglomérat de SHINs), comme le démontre la signature de l'électrolyte « intacte » obtenue même après 200 s d'exposition à 4,5 mW / μm^2 .

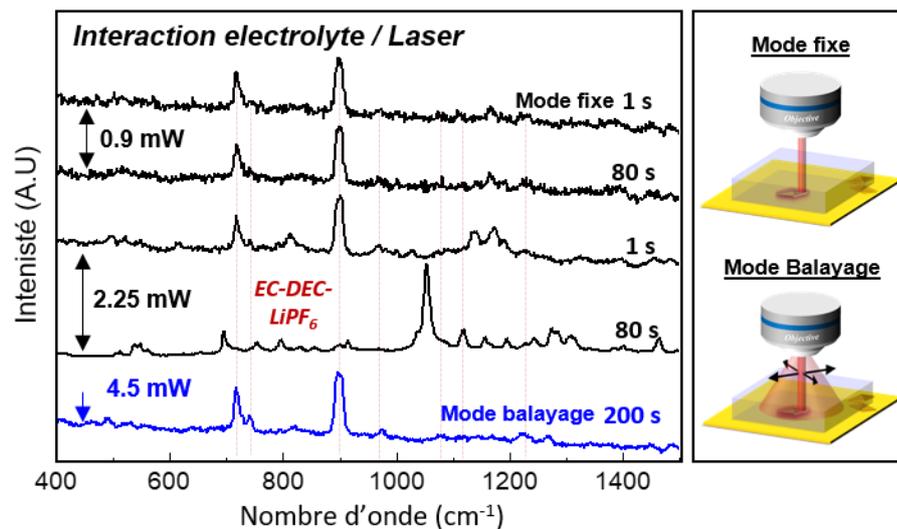


Figure 2-24 - Mise en évidence de l'interaction de la sonde SHINERS avec les systèmes LIB : Spectres Raman de l'électrolyte EC/DEC (50/50, v/v) 1,0 M LiPF₆ (lignes pointillées rouges) sur une surface en or décorée de SHINs ($\lambda_{exc} = 785$ nm) pour différentes puissances laser et temps d'exposition. Alors que de forts changements de la composition de l'électrolyte (traduits par l'apparition de nouvelles bandes) sont observés lors d'une exposition courte de 2,25 mW avec un faisceau laser fixe, aucun dommage n'est observé en utilisant un faisceau laser en mode balayage (motif circulaire de 50 μ m de diamètre) pour un temps d'exposition long et une puissance laser aussi élevée que 4,5 mW.

Ce mode de balayage a été utilisé sur l'ensemble des mesures réalisées en conditions in situ / operando présentées dans ce manuscrit pour réduire l'interaction de la sonde SHINERS avec les systèmes étudiés. Les puissances laser et les temps d'accumulations sont aussi systématiquement minimisés. Si le contrôle des réactions induites sous faisceau a été maîtrisé à l'électrode négative, nous verrons par la suite qu'un doute subsiste du côté positif, au niveau des matériaux dits « haute-tension », pour lesquels la nature des couches passives formées reste incertaine au sein de la communauté.

Conclusion

La difficulté de caractérisation de couches extrêmement fines telles que la SEI (faible section efficace de diffusion Raman) peut être contournée par l'utilisation de nano amplificateurs plasmoniques déposés sur les électrodes avant cyclage. Si la méthode SHINERS (Shell-Isolated Nanoparticles-Enhanced Raman Spectroscopy) présente la sensibilité requise, sa mise en œuvre en conditions operando sur des matériaux fonctionnels en contact avec des électrolytes organiques volatils et sensibles à l'air (H_2O , O_2 , N_2) restait un défi de taille à relever pour les raisons suivantes :

- la difficulté / inefficacité d'excitation et de collection du signal Raman en cellules étanche pour les mesures in situ sur matériaux LIB (volume d'électrolyte traversé / interfaces multiples),
- le grand volume d'électrolyte utilisé dans les cellules spectro-électrochimiques conçues pour les mesures in situ / operando et la disposition des électrodes non idéale (influence sur les phénomènes de passivation et sur les performances électrochimiques),
- le fort signal de fluorescence des électrolytes à bases de carbonates organiques et de sels de lithium fluorés dominant la réponse spectrale aux longueurs d'onde d'excitation donnant lieu à l'intensité de diffusion Raman la plus forte (en excitatrices bleues ou vertes notamment),
- la possible interférence des SHINs avec le système étudié,
- la difficulté de synthèse (et de purification) de particules à structure cœur-coquille de taille et de morphologie contrôlées, de dispersion sur les surfaces à analyser et d'identification/localisation en condition in situ / operando.

Ainsi, ce premier chapitre expérimental rend compte des principales étapes d'optimisations du SHINERS en vue de leur application à l'étude des processus interfaciaux en milieu lithium-ion, à commencer par **la conception d'une cellule spectro-électrochimique dédiée** (pile-bouton adaptée à la spectroscopie Raman in situ et operando utilisant de faibles volumes d'électrolyte) affichant des performances électrochimiques similaires à celles observées sur pile-bouton classiques. Ceci permet d'anticiper une dynamique interfaciale identique représentative de systèmes réels. Etant donné que l'inhomogénéité des électrodes composites (résistance de contact des grains de matière active) compromet l'extraction d'une dynamique de changements de composition de surface du matériau d'électrode lors du cyclage, le recours à des électrodes de grammages faibles (films minces) cyclées à des régimes de charge relativement faibles est envisagé.

La mise au point d'amplificateurs plasmoniques (SHIN anisotropes : nano bipyramides d'or couvertes de silice) **efficaces dans le proche infrarouge** (mode plasmonique dipolaire, effet de pointe) a ensuite permis l'extraction signatures Raman intenses de composés à faible section efficace de diffusion

Raman (monocouche moléculaire) au travers d'un électrolyte de batterie en minimisant la fluorescence de l'électrolyte. L'analyse ciblée au niveau d'agrégats de particules anisotropes, donnant lieu aux plus grands facteurs d'exaltation du signal Raman à 785nm peut s'expliquer par le nombre élevé de jonctions plasmoniques créés. Les SHINs synthétisés montrent une inertie (électro)chimique avec le milieu LIB, conditions première de leur utilisation, et une efficacité même à polarisation très négative. Enfin, nous avons mis en évidence dans ce travail la nécessité de **contrôler la dose de photons** (introduction d'un mode de balayage du faisceau laser) afin de limiter l'interférence de la sonde de mesure avec le milieu analysé.

Ces avancées importantes obtenues sur des systèmes dits « modèles » ouvrent la voie de la caractérisation dynamique de composition de l'interface électrode/électrolyte dans des systèmes lithium-ions en opération, objet des chapitres 3 et 4.

Chapitre 3 : Etude de l'interphase d'électrolyte solide (SEI) par spectroscopie Raman exaltée SHINERS

Au cours des 40 dernières années, de nombreux travaux se sont concentrés sur l'étude des processus interfaciaux se déroulant à l'interface entre les électrodes négatives et les électrolytes des batteries lithium-ions. En effet, lorsque les électrodes fonctionnent en dehors de la fenêtre de stabilité des électrolytes, les propriétés de la couche semi-passive formée influencent grandement l'efficacité coulombique (consommation irréversible de charge : capacité irréversible) et la durée de vie des systèmes en opération (cyclabilité). La composition de l'électrolyte et la nature des électrodes négatives déterminant les caractéristiques de la SEI (composition, structure, stabilité, caractère résistif au transport électronique et ionique, etc.), une grande attention a été portée par la communauté scientifique pour caractériser des SEIs étant à la fois extrêmement fines (quelques centaines de nm) et instables (partiellement solubles dans l'électrolyte et pouvant évoluer en fonction de la température et de l'environnement notamment). Malgré les nombreuses études menées par la communauté scientifique pour tenter de caractériser au mieux la SEI (notion développée dans le **Chapitre 1**), les débats concernant sa composition demeurent et l'augmentation de la sensibilité des méthodes d'analyses en conditions d'opération des batteries a fait émerger de nouvelles hypothèses concernant les mécanismes de sa formation. Dans ce contexte, le développement de nouveaux matériaux d'électrodes négatives (électrodes à base d'étain, de silicium, de titanate etc.) souffrant jusqu'ici d'une sévère perte de capacité au cours du cyclage (réactivité accrue avec l'électrolyte, perte de matière active liée à l'expansion volumique des matériaux notamment) nécessite une compréhension approfondie des processus mis en jeu à l'interface électrode négative / électrolyte. La caractérisation de ces interphases permettra ainsi la formulation de nouvelles compositions d'électrolytes introduisant des nouveaux sels de lithium, des solvants alternatifs, des additifs, des liquides ioniques ou gels polymères permettant de limiter les phénomènes de dégradation irréversibles des systèmes en cyclage.

Dans ce contexte, l'optimisation de la méthode SHINERS a ouvert la voie à la caractérisation dynamique de l'interface électrode / électrolyte des batteries au lithium. Suite à l'amplification du signal de couches moléculaires modèles (non résonantes) en électrolytes LIBs, il sera important de tester la possibilité d'extraire des signatures de composés à faible section efficace de diffusion Raman (intrinsèque à leur nature et dû à leur faible quantité) comme ceux constituant la SEI. Le choix d'étudier dans un premier temps la réactivité des matériaux d'électrodes négatives, a été motivé par le fait que les SEIs sont bien plus largement décrites dans la littérature que les CEIs, dont la nature même (solide, semi-solide) est incertaine.

Bien qu'une preuve de concept de l'utilisation du SHINERS pour caractériser les SEIs ait été établie dans la littérature au travers de quelques études sur des électrodes de silicium¹³⁹ et sur $Zn_{0,9}Fe_{0,1}O$ ¹⁴⁰, celles-ci sont au final peu informatives puisque très peu d'espèces de la SEI ont été révélées et qu'aucune dynamique de formation et de dissolution de certains composés n'ait été démontrée. De plus, les questionnements autour des conditions expérimentales utilisées (excitatrices vertes ou bleues au travers d'un grand volume d'électrolyte) et de l'attribution des signatures Raman des composés de la SEI demeurent.

Ces problématiques nous permettent ainsi de nous démarquer, notamment grâce à l'utilisation d'une excitatrice proche infrarouge minimisant la fluorescence de l'électrolyte et de l'utilisation d'une cellule spectro-électrochimique permettant de maximiser la collection du signal Raman tout en se rapprochant au maximum des conditions de cyclage des accumulateurs commerciaux. De plus, ce chapitre rendra compte de différents concepts innovants concernant l'étude de la SEI en SHINERS in situ :

- la création d'une banque de données spectrales des composés synthétiques de la SEI pour éviter les erreurs d'attribution des signatures Raman obtenues sur les SEIs sondées,
- l'étude SHINERS in situ de la dynamique de formation / dissolution de SEIs formées sur électrodes d'étain (électrodes modèles ne présentant pas de signal Raman). Les SEIs formées dans différentes compositions d'électrolyte seront étudiées afin de discuter des mécanismes de réduction de différents solvants,
- l'étude SHINERS in situ de la formation de SEIs sur des électrodes de carbone, dont la forte section efficace de diffusion Raman se présente comme un problème technique de taille (compétition entre le signal Raman du matériau et celui des espèces formées à l'interface). L'influence d'ajout d'additifs dans l'électrolyte sur la composition de la SEI formée sur carbone sera étudiée.

3.1. Signatures Raman d'analogues synthétiques de la SEI - Construction d'une banque spectrale de données

L'application de la spectroscopie Raman à la caractérisation des interfaces LIBs étant très récente ¹³⁹, peu de données bibliographiques permettent d'étayer l'interprétation des données SHINERS. En effet, contrairement à la signature Raman de composés souvent révélés dans la SEI comme le Li_2CO_3 (bande Raman caractéristique à 1088 cm^{-1}), l'interprétation des spectres Raman de la SEI a pu être, dans quelques cas, effectuée à partir de comparaisons avec des spectres infrarouges de composés synthétiques de la SEI ^{135 140} ou avec des spectres Raman calculés par DFT ¹³⁵. Ce problème récurrent d'assignation spectrale a ainsi été contourné dans cette étude en établissant une banque de signatures Raman d'une série de composés organiques reportés dans la littérature comme étant des produits de dégradation des électrolytes des batteries lithium-ion (LIBs).

3.1.1 Recensement des espèces composant les SEIs

Les efforts considérables engagés par la communauté scientifique pour tenter de comprendre les processus interfaciaux au sein des accumulateurs au lithium ont permis de recenser la formation de différents composés issus des mécanismes de réduction des électrolytes à la surface des électrodes négatives pour LIBs (notion développée dans le **Chapitre 1**). En dépit des incohérences/divergences relevées dans la littérature, plusieurs composés reviennent de façon récurrente dans de nombreuses études. L'inventaire des compositions variées de SEIs développées sur différentes électrodes au contact de différentes compositions d'électrolyte et révélées par des méthodes d'analyses diverses, étant laborieux³, seuls les composés les plus souvent observés dans les SEIs formées dans les électrolytes EC/EMC LiPF_6 , EC/DEC LiPF_6 et PC LiPF_6 sur étain et sur carbone ont été considérés et regroupés en **Figure 3-1**.

Les sigles suivants seront utilisés dans la suite du manuscrit :

- Pour les électrolytes : EC : « carbonate d'éthyle », EMC : « carbonate d'éthyle et de méthyle », DEC : « carbonate de di-éthyle » et PC : « carbonate de propylène ».
- Pour les produits des SEIs : LEC : « carbonate d'éthyle et de lithium », LMC : « carbonate de méthyl et de lithium », LEDC : « di-carbonate d'éthylène et de lithium », LEMC : « mono-carbonate d'éthylène et de lithium », LPDC : « di-carbonate de propylène et de lithium », DEDOHC : « Diethyl 2,5-dioxahexane dicarboxylate » et PEO : « oxyde de polyéthylène ».

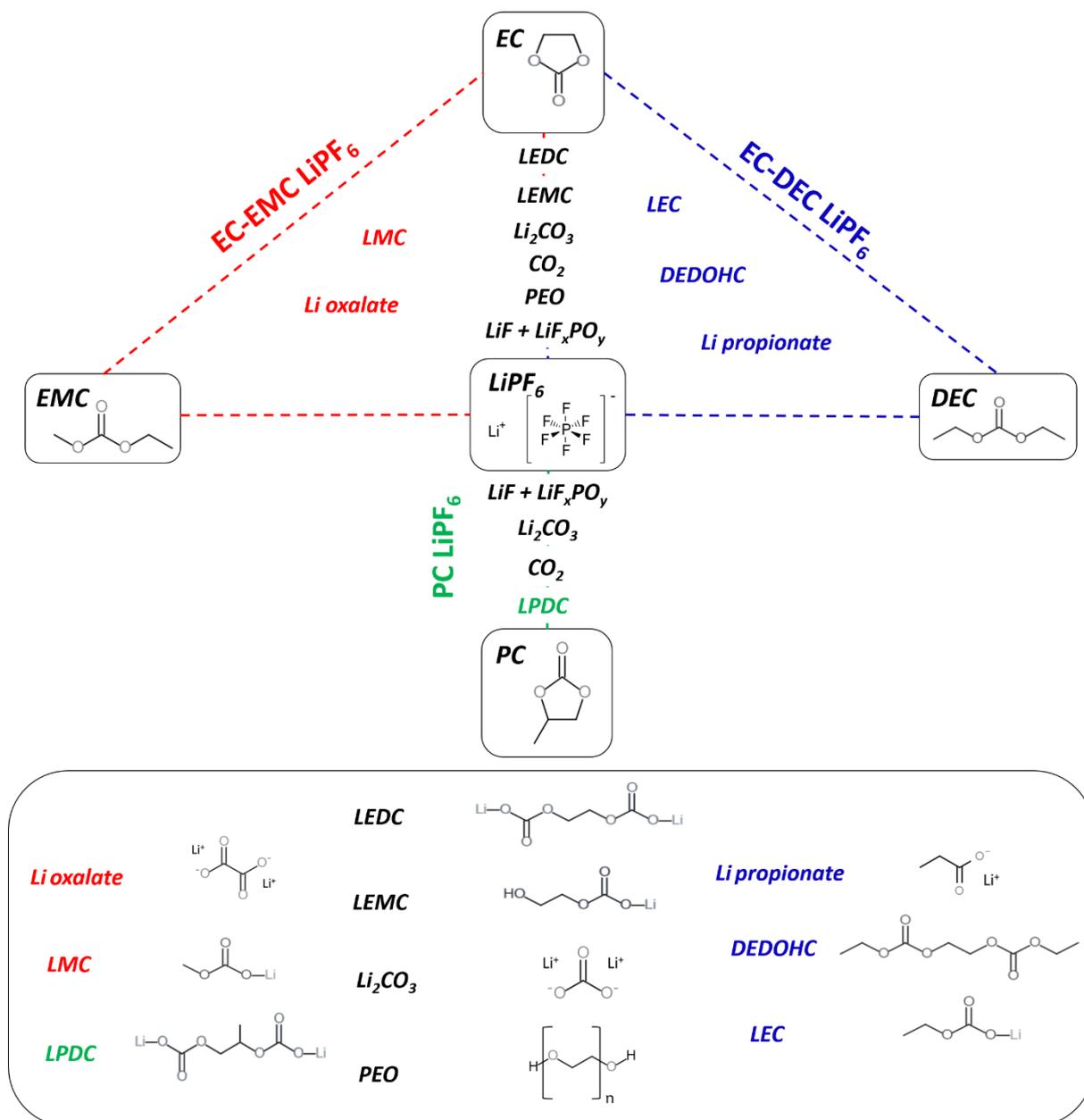


Figure 3-1 - Résumé des composés organiques et inorganiques susceptibles de se former lors de la réduction de différents électrolytes à base de carbonates organiques et de sels de lithium LiPF₆.

3.1.2 Synthèse des analogues synthétiques de la SEI

Dans l'optique de la construction d'une banque spectrale Raman des analogues synthétiques de la SEI, les composés identifiés dans la littérature ont été soit achetés (DEDOHC, Li₂CO₃, LiF, PEO, propionate de sodium), soit synthétisés (LEC, LMC, LEMC, LEDC, LPDC) au prix de nombreux efforts et précautions en adaptant différents protocoles reportés dans la littérature. La réalisation de ces synthèses au laboratoire LISE s'est avérée délicate du fait :

- de la non disponibilité d'équipements spécifiques pour la synthèse organique sous atmosphère contrôlée (nécessité de manipuler sous lignes d'argon et de contrôler la pureté et la teneur en eau des solvants notamment).
- de la difficulté de caractérisation des espèces synthétisées sous atmosphère contrôlée (pas de cellules étanches adaptées aux mesures ATR-FTIR et DRX).
- de la nécessité de faire appel à des prestations extérieures pour les mesures RMN, imposant des temps d'attente pour réaliser les mesures parfois supérieures à la durée de stabilité des espèces synthétisées dans les solvants deutérés.

Malgré cela, les protocoles suivis inspirés des travaux de Dedrivère et al.⁶⁸, Wang et al.⁷⁴ et Xu et al.¹⁷² et résumés en **Figure 3-2** ont permis d'aboutir à la synthèse des espèces voulues. L'ensemble des manipulations ont ainsi été réalisées sous atmosphères contrôlées (ligne Schlenk) et une attention particulière a été portée sur la pureté des solvants et produits utilisés lors des synthèses (distillation du DMSO pour réduire la teneur en eau donnée inférieure à 0,1% par le fournisseur Sigma Aldrich). Le détail des protocoles et la caractérisation des produits sont donnés en **Annexe 6**. Il est en revanche important de noter que nous avons rencontré une grande difficulté à synthétiser le composé LEDC et que des doutes subsistent sur la nature du composé synthétisé en dépit des efforts engagés (signature Raman très similaire à celle de Li_2CO_3 , incohérente avec le spectre calculé par DFT). La très grande instabilité de LEDC reportée par Wang et al.⁷⁴ pourrait expliquer les difficultés rencontrées.

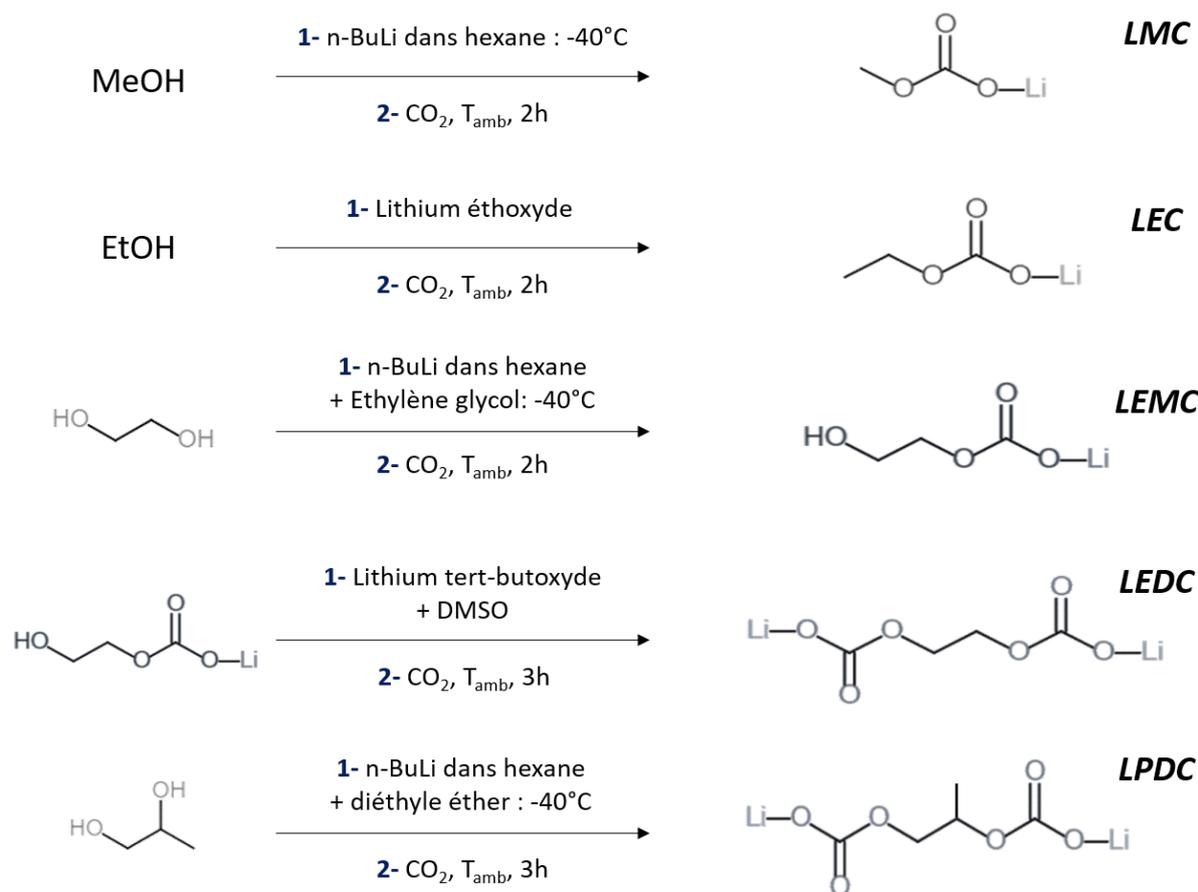


Figure 3-2 - Grandes lignes de synthèse des analogues synthétiques de la SEI. Inspiré des travaux de Dedrivère et al.⁶⁸, Wang et al.⁷⁴ et Xu et al.¹⁷²

3.1.3 Spectres Raman expérimentaux des analogues synthétiques de la SEI

Les spectres Raman des analogues synthétiques de la SEI ont été obtenus avec une excitatrice à 785 nm similaire à celle utilisée lors des mesures SHINERS sur les systèmes LIBs en opération. Afin de considérer l'influence de l'environnement chimique des composés sur leur signature spectrale (solvation, conformation privilégiée), ces derniers ont été caractérisés sous leur forme pure (solide ou liquide) mais aussi après imprégnation des électrolytes considérés. Il est important de mentionner qu'il a été observé dans ce travail, l'apparition de fonds de fluorescence très intenses lors de l'acquisition des spectres Raman des composés LEMC, LEC et LMC à des longueurs d'ondes d'excitation inférieures à 633 nm, qui masquaient les bandes Raman caractéristiques de ces composés. Ces observations viennent confirmer la stratégie suivie dans cette étude consistant à utiliser un laser proche infrarouge pour réaliser les mesures SHINERS en conditions in situ. La stratégie adoptée par le groupe de recherche de Tian et al.¹²⁸ pour caractériser les interfaces du côté des électrodes positives (laser de longueur d'onde 532 nm) ne nous paraît ainsi peu adaptée à la lumière de ce constat, et remet en question la

pertinence des résultats présentés, d'autant que, comme le nous verrons plus tard, ces interfaces semblent extrêmement sensibles à l'énergie du faisceau.

Les **Figure 3-3**, **Figure 3-4** et **Figure 3-5** regroupent les spectres Raman expérimentaux des différentes espèces suspectées d'être formées lors de la réduction des trois électrolytes étudiés dans cette étude. Le chevauchement de nombreuses bandes Raman des différents analogues synthétiques de la SEI avec les bandes de l'électrolyte (surlignées en gris sur les figures) apparaît clairement ici. Cela met en évidence, de manière anticipée, la difficulté d'attributions des bandes Raman obtenus en SHINERS à une composition précise de la SEI.

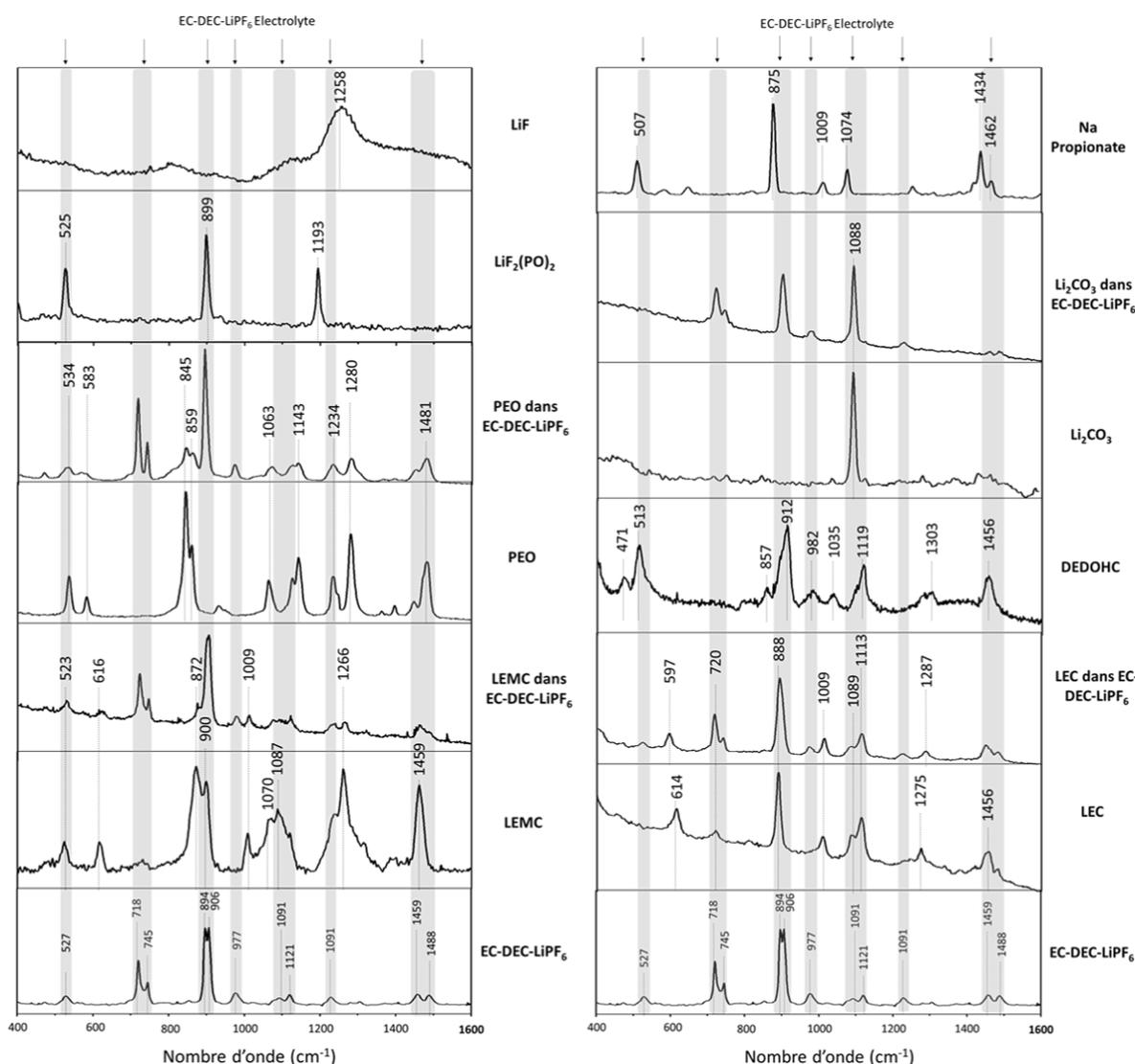


Figure 3-3 - Spectres Raman expérimentaux de composés synthétiques de la SEIs – Ont été considérés ici les composés susceptibles d'être formés dans EC-DEC LiPF₆. Tous les spectres ont été obtenus avec une excitatrice à 785 nm et les espèces sont placées dans une cellule étanche remplie d'argon pour réaliser les mesures Raman. Les poudres de LEMC, PEO, Li₂CO₃ et LEC ont été analysées seules ou au contact d'électrolyte EC/DEC=50/50 (v/v), 1,0 M LiPF₆.

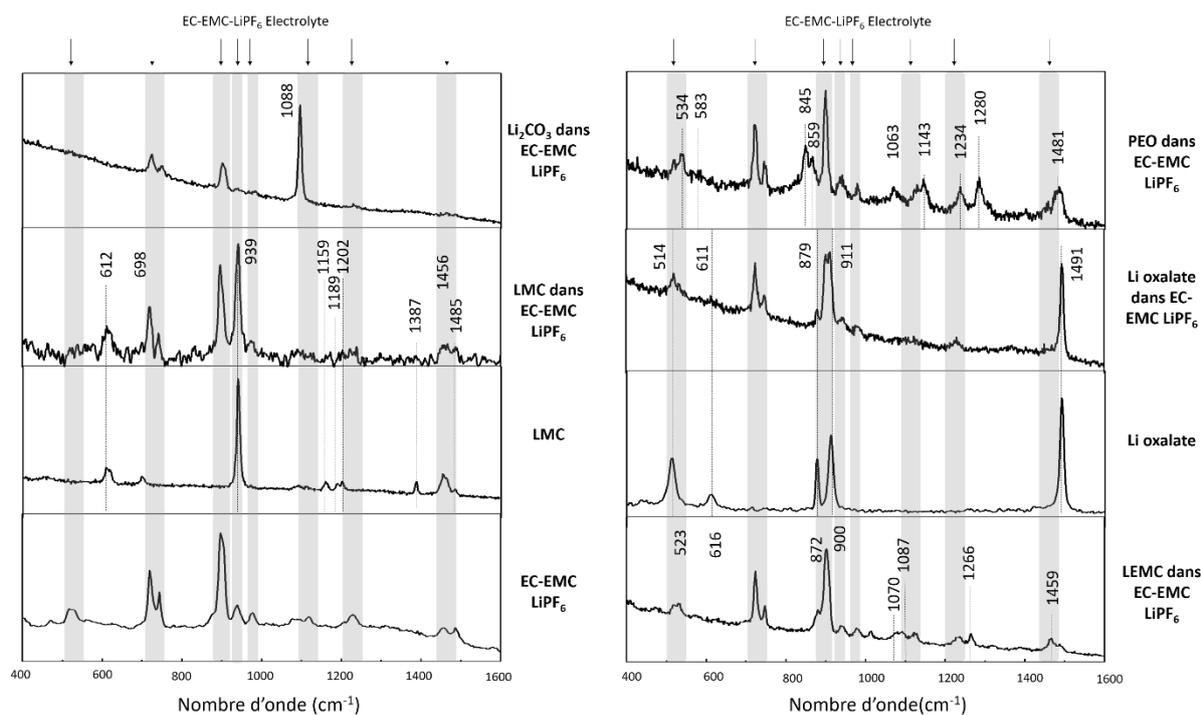


Figure 3-4 - Spectres Raman expérimentaux de composés synthétiques de la SEIs – Ont été considérés ici les composés susceptibles d'être formés dans EC-EMC LiPF₆. Tous les spectres ont été obtenus avec une excitatrice à 785 nm et les espèces sont placées dans une cellule étanche montée sous atmosphère d'argon pour réaliser les mesures Raman. Les poudres de LEMC, PEO, Li₂CO₃, Lithium oxalate (C₂Li₂O₄) et LMC ont été analysées seules ou en contact avec l'électrolyte EC/EMC=30/70 (v/v), 1,2 M LiPF₆.

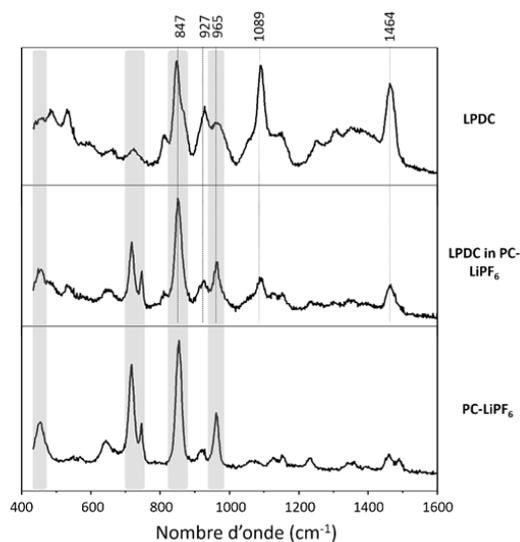


Figure 3-5 - Spectres Raman expérimentaux de composés synthétiques de la SEIs – Ont été considérés ici les composés susceptibles d'être formés dans PC LiPF₆. Tous les spectres ont été obtenus avec une excitatrice à 785 nm et les espèces sont placées dans une cellule étanche remplie d'argon pour réaliser les mesures Raman. La poudre de LPDC a été analysée seule ou en contact avec l'électrolyte PC, 1,0 M LiPF₆.

Pour attribuer les modes normaux de vibration des composés identifiés (et leurs intensités respectives), les spectres Raman de ces espèces ont été calculés par DFT en suivant un modèle dit « phase gaz » ne prenant pas en compte l'environnement chimique des composés considérés (pas de paramètres de maille cristalline ni d'interaction molécules / surface, pas d'orientations moléculaires privilégiées ou de champ électromagnétique rentrés dans le modèle). Le choix de ce modèle se justifie par la nature extrêmement inhomogène des SEIs (en composition et en structure) difficilement modélisable pour réaliser ce genre de calculs. Pour s'assurer de la pertinence de ce modèle, des spectres simulés ont été comparés aux spectres expérimentaux de quelques analogues organiques synthétiques de la SEI (poudre de LEC, LEMC, LMC, LPDC, **Figure 3-6**).

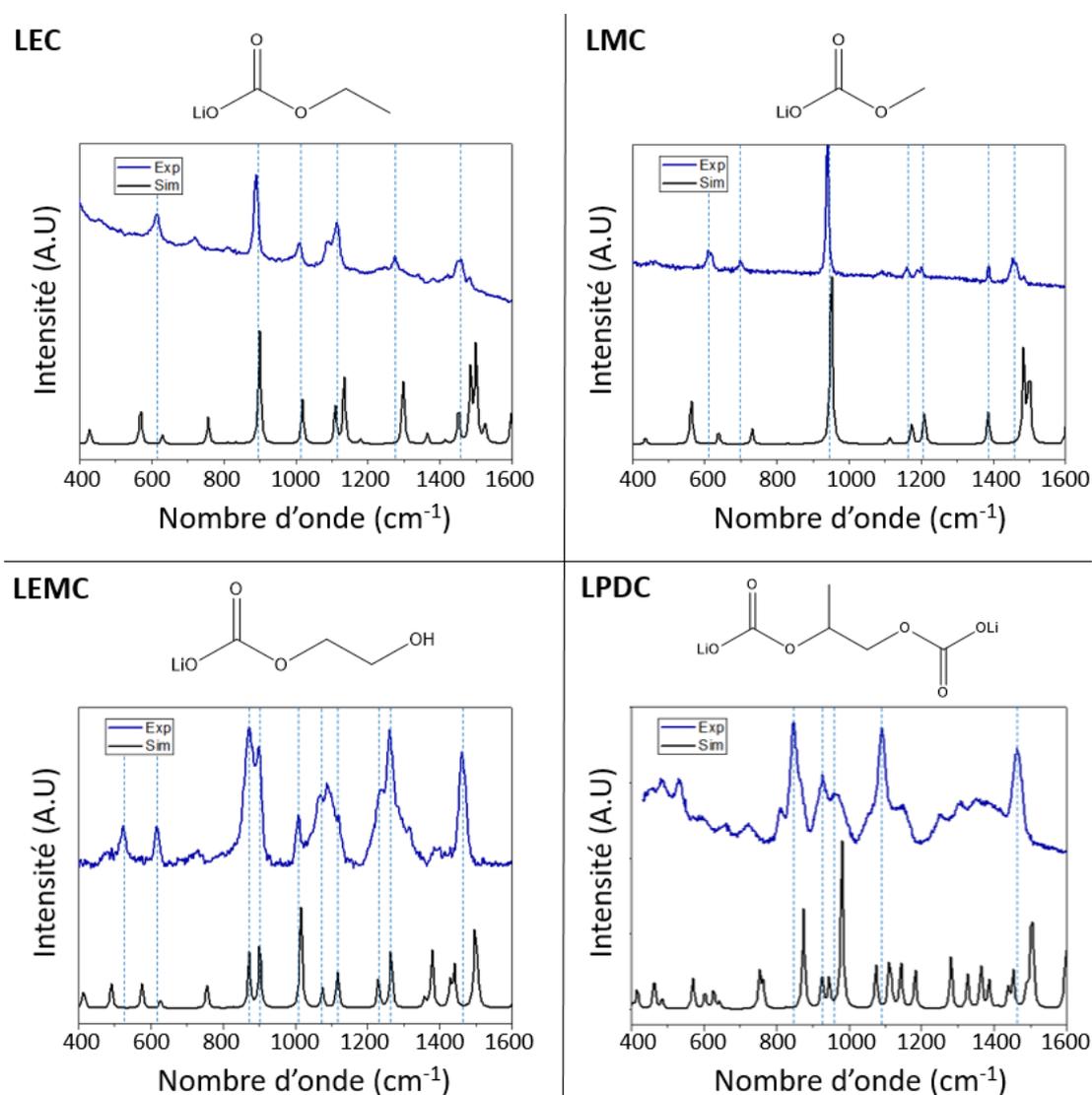


Figure 3-6 - Comparaison des spectres Raman simulés (en noir, obtenu par DFT) avec les spectres expérimentaux (en bleu, obtenus sur les poudres des espèces). Les Bandes des spectres expérimentaux sont marqués à l'aide de traits en pointillés bleus pour aider la comparaison entre les spectres.

Une bonne corrélation est constatée ici entre les spectres Raman expérimentaux et ceux simulés. En effet, en dépit du décalage en énergie de quelques bandes (940 cm^{-1} contre 951 cm^{-1} pour la bande principale du LMC par exemple), la plupart des bandes calculées peuvent être identifiées sur les spectres expérimentaux.

De plus, les simulations numériques de ces spectres Raman permettent d'attribuer les principaux modes normaux de vibrations des composés de la SEI. Les principales attributions sont présentées dans le **Tableau 3-1**. Pour rappel, le symbole ν correspond au mode de vibration de valence lié à l'élongation des liaisons de la molécule. Les symboles τ et s correspondent aux modes de vibrations de déformation associés respectivement à la torsion et au cisaillement des molécules.

Tableau 3-1 : Assignation des modes normaux de vibration des composés synthétiques de la SEI calculés par DFT.

	LEC	LMC	LEMC	LPDC
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
ν symétrique (C-C-O)	899	/	901	875
ν symétrique (C-O-C)	1018	950	1016	980
ν asymétrique (C-O-C)	1109	1113	1115	1116
τ (CH₂)	1297	/	1265	1281
τ (CH₃)	1484	1484	/	1501
s (H-C-H)	1499	1484	1496	1506
ν asymétrique (O-C-O)	1597	1602	1610	1600

De plus, on observe ici que l'environnement chimique peut induire un décalage non négligeable de la fréquence associée à un même mode normal de vibration puisque une variation de 32 cm^{-1} est par exemple calculée pour le mode vibrationnel associé à $\tau(\text{CH}_2)$ entre les composés LEC et LEMC. Cette influence de l'environnement chimique met en évidence la prudence qu'il est nécessaire d'avoir lors de l'attribution des bandes Raman aux composés des SEI / CEI puisque les spectres Raman de référence de l'étude ont été collectés sur des composés synthétiques isolés dont la signature peut être modifiée lors de leur présence dans une SEI fortement inhomogène.

3.2. Etude de la dynamique de formation de la SEI sur électrode d'étain

L'étude de la réactivité des électrodes d'étain est pertinente et d'intérêt pour la communauté scientifique car ce matériau est proposé comme une alternative au graphite en raison de sa capacité théorique plus élevée ($> 900\text{ mAh.g}^{-1}$ contre 372 mAh.g^{-1}). La forte réactivité de l'étain vis-à-vis des carbonates organiques LIB⁴¹ (dont la formulation a été optimisée pour les matériaux carbonés) et l'instabilité interfaciale des électrodes liée aux fortes variations de volume de l'étain pendant les cycles

de lithiation/délithiation, entraînent cependant une perte de capacité importante au cours du cyclage. Une compréhension approfondie de la dynamique de formation et de la composition des SEIs formées sur électrodes d'étain est donc nécessaire pour en appréhender les mécanismes de passivation et trouver des remédiations.

De plus, le choix de travailler sur ce matériau pour une première étude SHINERS in situ sur des systèmes LIB au laboratoire a été motivé par différentes raisons exposées ci-après :

- la possibilité de travailler sur une électrode plane non poreuse facilitant la visualisation des SHINs à sa surface,
- le fait de travailler sur une électrode ne présentant pas de signature spécifique Raman pouvant masquer le signal de la SEI,
- la réduction des électrolytes de batteries lithium-ions à leur surface à un potentiel supérieur à leur potentiel de lithiation, permettant ainsi de décorrélérer les courants de réduction de l'électrolyte à ceux de réduction des ions lithium lors de la lithiation de l'électrode,
- la forte réactivité de ce matériau avec les électrolytes de batteries lithium-ion, formant ainsi des SEIs épaisses (quelques centaines de nanomètres ^{41 42}) plus facilement détectables,
- la connaissance de la réactivité de ce matériau en technologie lithium-ion par l'équipe du LISE étant donné les précédents travaux menés par Lucas et al. ^{41 42 173} pour caractériser les SEI sur étain par mesures AFM et éllipsométriques en conditions in situ.

3.2.1 Détail de la séquence expérimentale utilisée pour les mesures SHINERS in situ

Les mesures SHINERS in situ ont été réalisées sur feuilles d'étain décorées au préalable de SHINs bipyramidales, montées en cellule spectro-électrochimique de type pile-bouton (**Figure 3-7a**) puis polarisées au contact d'électrolytes LIBs. Afin de pouvoir saisir les premiers stades de développement de la SEI, de s'assurer de la stabilité des signatures Raman enregistrées à l'interface et donc de garantir la reproductibilité des mesures, une polarisation potentiostatique (marche chronoampérométrique) de la cellule, permettant la mise à l'équilibre du système électrode/électrolyte pendant son étude, a été préférée à une polarisation galvanostatique.

Les mesures Raman sont réalisées à 785 nm en mode balayage de faisceau dit « duo scan » (temps d'acquisition : 3 secondes, 8 accumulations et puissance laser : 0,9 mW) à l'issue de chaque chronoampérométrie sur un agglomérat de particules pouvant être identifié par microscopie optique (60x) comme montré en **Figure 3-7b**. La surface balayée par le faisceau correspond à un disque de 50 nm de diamètre.

Un balayage du potentiel de l'électrode depuis le potentiel de circuit ouvert (OCP à 2,8 V / Li⁺/Li) jusqu'à 0,1 V / Li⁺/Li, est réalisé par paliers de potentiel de 100 mV durant 300 secondes. L'évolution de composition de la SEI est ensuite contrôlée suite à un retour au potentiel initial de 2,8 V. Un second balayage est enfin réalisé dans les mêmes conditions. La séquence électrochimique est résumée en **Figure 3-7**.

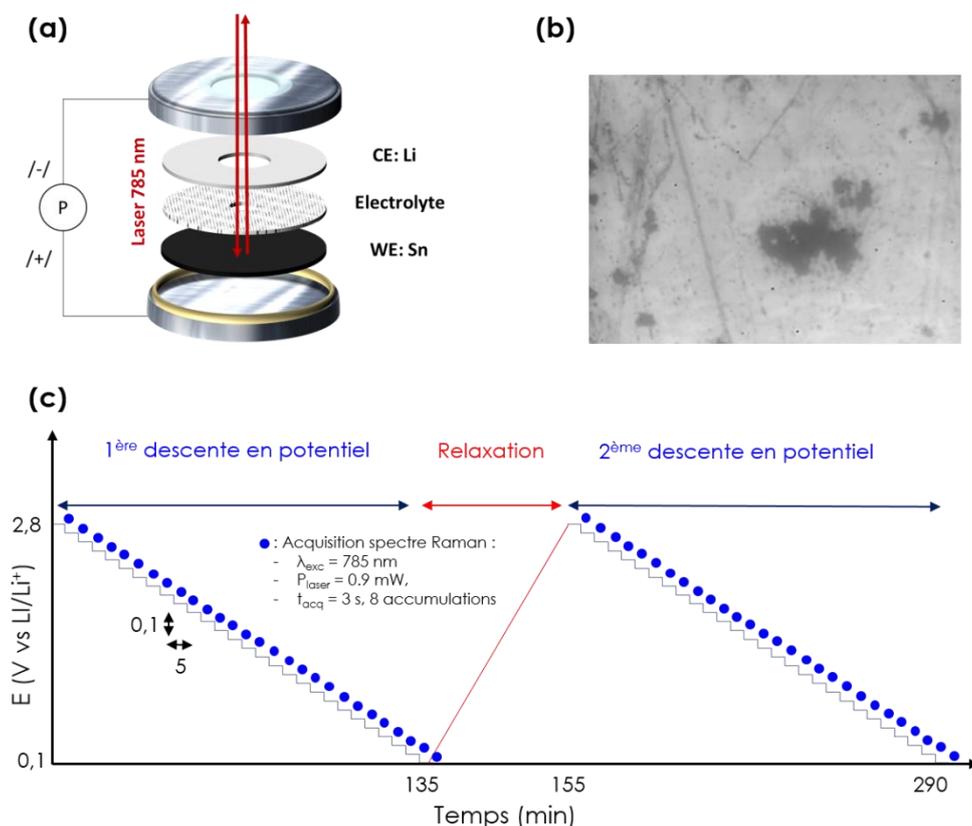


Figure 3-7 - Résumé de la séquence expérimentale SHINERS in situ sur électrode d'étain au contact d'électrolyte LIB : (a) Représentation schématique de la cellule spectro-électrochimique de type pile-bouton (contre électrode en lithium, et séparateurs percés), permettant les mesures Raman en mode balayage de faisceau « duo-scan » à la surface de l'électrode d'étain inférieure. (b) Agglomérat de SHINERS identifié à la surface d'une électrode d'étain par microscopie optique sur lequel est focalisée la sonde Raman à 785nm (grossissement x60). (c) Séquence de polarisation utilisée pendant les mesures in situ.

3.2.2 Dynamique de composition de la SEI sur étain au contact de l'électrolyte EC-DEC LiPF₆

Une première étude dynamique a été réalisée en utilisant un électrolyte EC-DEC LiPF₆ (50/50 v/v, 1 mol.L⁻¹). Cet électrolyte a été choisi afin de pouvoir confronter les résultats obtenus en SHINERS à ceux obtenus en spectroscopie infrarouge in situ par le groupe de recherche de Ross et al. sur électrode d'étain¹⁷⁴. Les résultats obtenus sont résumés sur la **Figure 3-8** (adapté de la publication de notre groupe¹⁷⁵).

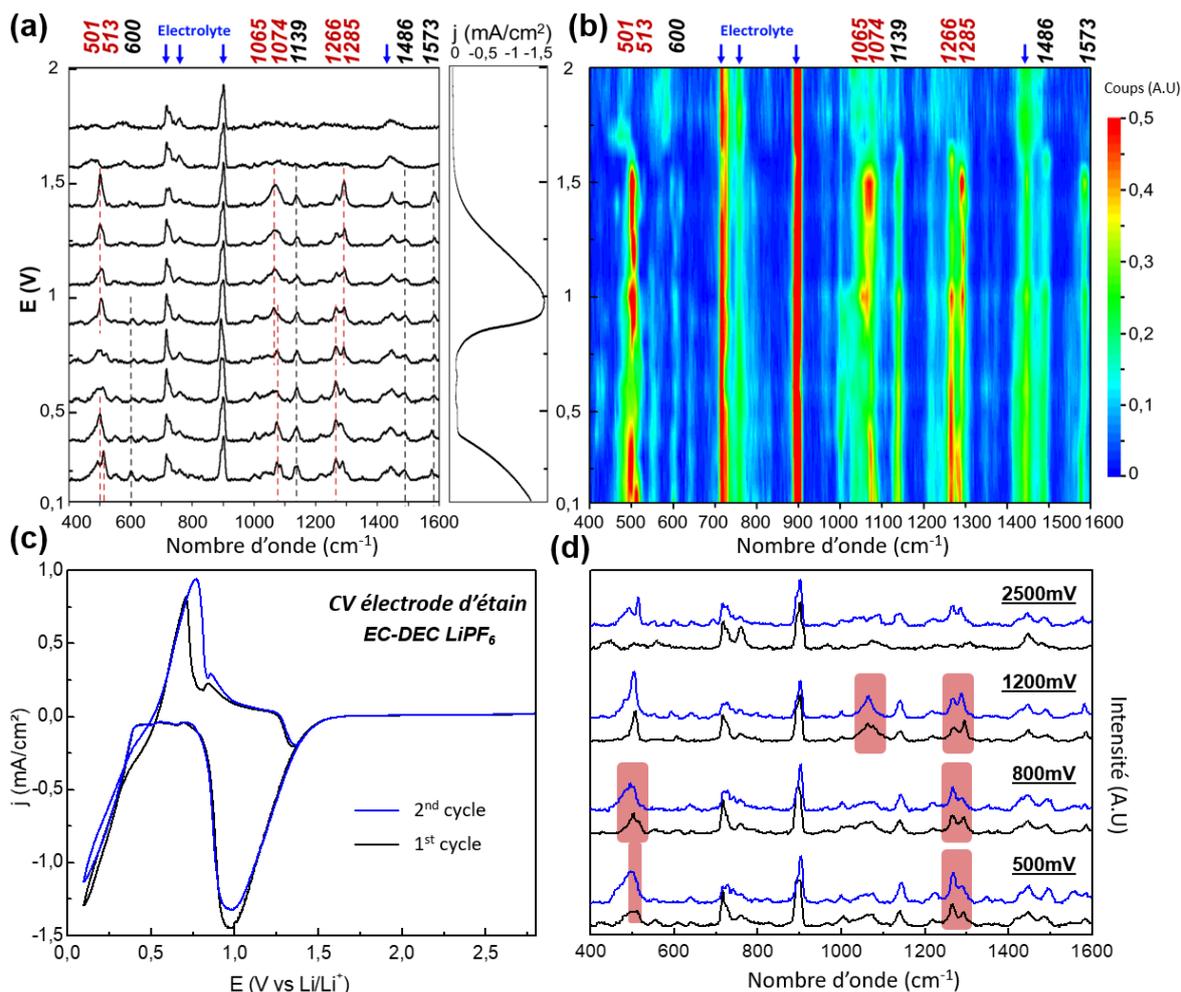


Figure 3-8 - Dynamique de composition (SHINERS) de la SEI sur étain dans EC-DEC LiPF₆ : (a) Spectres SHINERS obtenus en conditions in situ à différents potentiels sur une électrode d'étain polarisée dans un électrolyte EC/DEC=50/50 (v/v), 1,0 M LiPF₆. Seule la plage de potentiel 2V-0,1V est décrite ici étant donné qu'aucune variation d'intensité des bandes Raman n'apparaît à des potentiels supérieurs à 2V versus Li⁺/Li. Les spectres expérimentaux ont été normalisés puis une ligne de base leur a été soustraite. Les lignes en pointillés correspondent aux nouvelles bandes Raman apparaissant pendant la polarisation. Une voltammétrie (rampe unique de potentiel) obtenue sur ce même système entre 2,0 V et 0,1 V (par rapport au lithium) à 1 mV/s est juxtaposée aux données Raman pour faciliter la lecture en potentiel. (b) Cartographie 2D spectro-temporelle représentant l'intensité des bandes Raman en fonction du potentiel appliqué et permettant d'apprécier la dynamique de composition de l'interface électrode d'étain/électrolyte. Les spectres Raman ont été collectés à 785 nm (puissance laser 0,9 mW, $\tau_{acq} = 3$ s, 8 accumulations) tous 100 mV (après 5 min de chronoampérométrie) à partir de l'OCP (2,8 V) jusqu'à 0,1 V / Li⁺/Li (c) Réponse électrochimique (voltammétrie cyclique, 1mV/s) de l'étain face au lithium dans EC-DEC LiPF₆ mettant en évidence la passivation retardée de l'électrode (importants courants de réduction irréversibles autour de 1V pendant les deux cycles) dans cet électrolyte. (d) Comparaison des spectres Raman enregistrés pendant le deuxième (bleu) et le premier (noir) balayage du potentiel direct, les bandes d'intérêt sont révélées en rouge.

La réponse électrochimique de l'étain, tracée en **Figure 3-8b**, montre un pic de réduction de l'électrolyte d'intensité important centré sur 1 V en plus du pic de lithiation de l'étain à des potentiels inférieurs à 0,4 V. Il est important de noter qu'aucun pic de réduction de l'électrolyte précoce à 2,4 V n'est observé dans cette configuration de cellule, contrairement à ce qui avait été reporté par Lucas et al.¹⁷³ lors de mesures AFM réalisées dans une cellule faisant intervenir un grand volume d'électrolyte.

Les spectres Raman montrent que, en parallèle des bandes Raman d'intensité stable associées à l'électrolyte (marquées par des flèches bleues en **Figure 3-8a&b**), des variations de composition sont observées lors du premier balayage en potentiel décroissant et résumées ci-dessous:

- A partir de 1,6 V, de nouvelles bandes émergent à 501, 1065/1074, 1139, 1266/1285, 1486 et 1573 cm^{-1} . Ces nouvelles bandes, mises en évidence par des lignes pointillées noires et rouges, se distinguent clairement des bandes de l'électrolyte par leur position en énergie et leur intensité.
- Alors que l'intensité de certaines de ces bandes reste constante sur la totalité de la gamme de potentiel explorée (lignes pointillées noires), les intensités des bandes Raman notées en lignes pointillées rouges montrent des variations qui semblent être liées à celles du courant de réduction observé sur l'étain entre 1 et 0,4 V. Sur cette plage de potentiel, est ainsi notée une diminution d'intensité des pics à 501, à 1065/1074 et à 1285 cm^{-1} concomitante de l'intensification du pic à 1266 cm^{-1} .
- Au cours de la lithiation de l'étain ($E < 0,4$ V), une nouvelle bande à 513 cm^{-1} apparaît et les pics à 501, 1074 et 1285 cm^{-1} gagnent en intensité.

Un comportement similaire est observé lors du second balayage en potentiel décroissant (**Figure 3-8d**) avec :

- les bandes à 501 et 513 cm^{-1} qui augmentent de manière concomitante avec le pic de courant irréversible (**Figure 3-8c**) et disparaissent momentanément dans la plage de potentiel de 1 à 0,4 V.
- l'intensité des bandes à 1065/1074 et 1285 cm^{-1} qui augmente jusqu'à 1V puis s'estompe lorsque la bande à 1266 cm^{-1} augmente.

Il est aussi important de remarquer la bonne répétabilité de ces mesures, comme illustré sur la **Figure 3-9a** montrant les spectres Raman obtenus à 0,1 V sur 4 expériences distinctes réalisées dans les exactes mêmes conditions expérimentales. On y observe une similarité des bandes Raman présentes sur ces 4 spectres, une fois la SEI formée sur étain. Cette analyse vient ainsi confirmer la non interférence de la sonde d'analyse avec le système (conformément aux mesures présentées dans le **Chapitre 2** montrant l'importance du contrôle de la dose de photon). Elle démontre également qu'une composition moyenne de la SEI sur étain peut être extraite de façon reproductible en dépit de la structure en « mosaïque » de la SEI (taille de la sonde recouvrant plusieurs domaines cristallins de l'étain de réactivités différentes ⁴²).

Les variations d'intensité des bandes associées aux espèces de la SEI peuvent être expliquées par une exaltation du signal Raman variable d'une expérience à une autre selon la taille et la forme des

agglomérats des SHINs sous faisceau notamment, ou bien par l'hétérogénéité de distribution de composition au sein des couches passives formées à la surface de l'étain. Ces inhomogénéités sont visibles sur la micrographie MEB présentée en **Figure 3-9b** et s'expliquent par la variation de réactivité de l'électrolyte sur les différentes orientations cristallographiques de l'étain, comme démontré par Qiao et al.⁷² ou Lucas et al.⁴¹

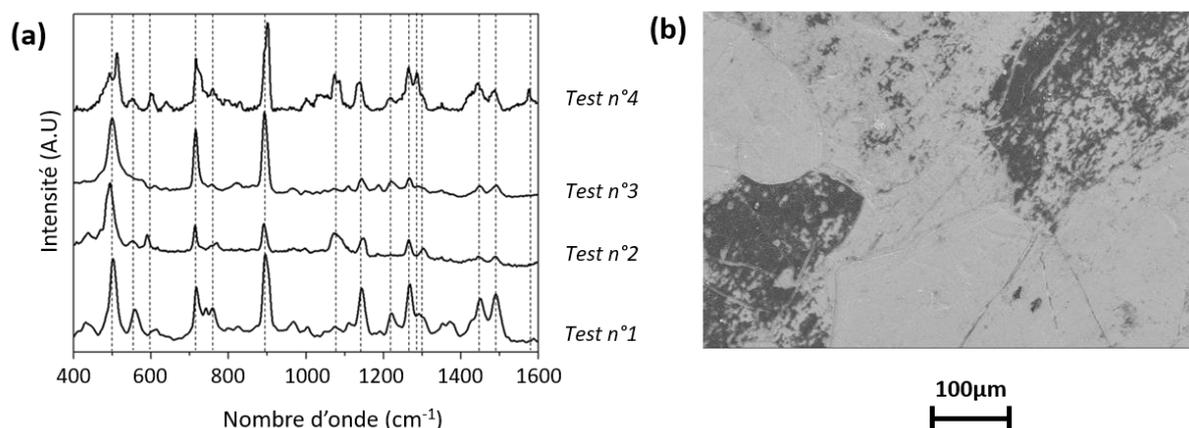


Figure 3-9 - Tests de répétabilité des mesures SHINERS sur électrode d'étain cyclée dans EC-DEC LiPF₆: (a) Spectres Raman (SHINERS) obtenus sur 4 expériences distinctes utilisant les mêmes conditions expérimentales (Sn versus Li dans un électrolyte EC/DEC=50/50 (v/v), 1,0 M LiPF₆, après polarisation à 100 mV. Les lignes pointillées permettent de guider l'œil du lecteur pour vérifier les similitudes entre les bandes des différents spectres Raman. (b) Micrographies MEB d'une électrode d'étain cyclée dans les mêmes conditions puis démontée / rincée au DEC après l'expérience mettant en évidence l'hétérogénéité de la SEI à la surface de l'électrode.

3.2.3 Interprétation des signatures Raman

Les comparaisons des signatures Raman extraites en SHINERS (**Figure 3-10a**) avec les spectres Raman d'analogues synthétiques de la SEI ont permis les attributions suivantes :

- la double bande 501-513 cm⁻¹, qui est de forte intensité sur l'étain in situ et presque absente ex situ après rinçage de l'électrode par le DEC, pourrait être attribuée au DEDOHC, car ce composé qui est liquide à température ambiante est également soluble/miscible dans l'électrolyte et le DEC.
- les bandes à 1074 et 1266 cm⁻¹ pourraient être attribuées à LEMC.

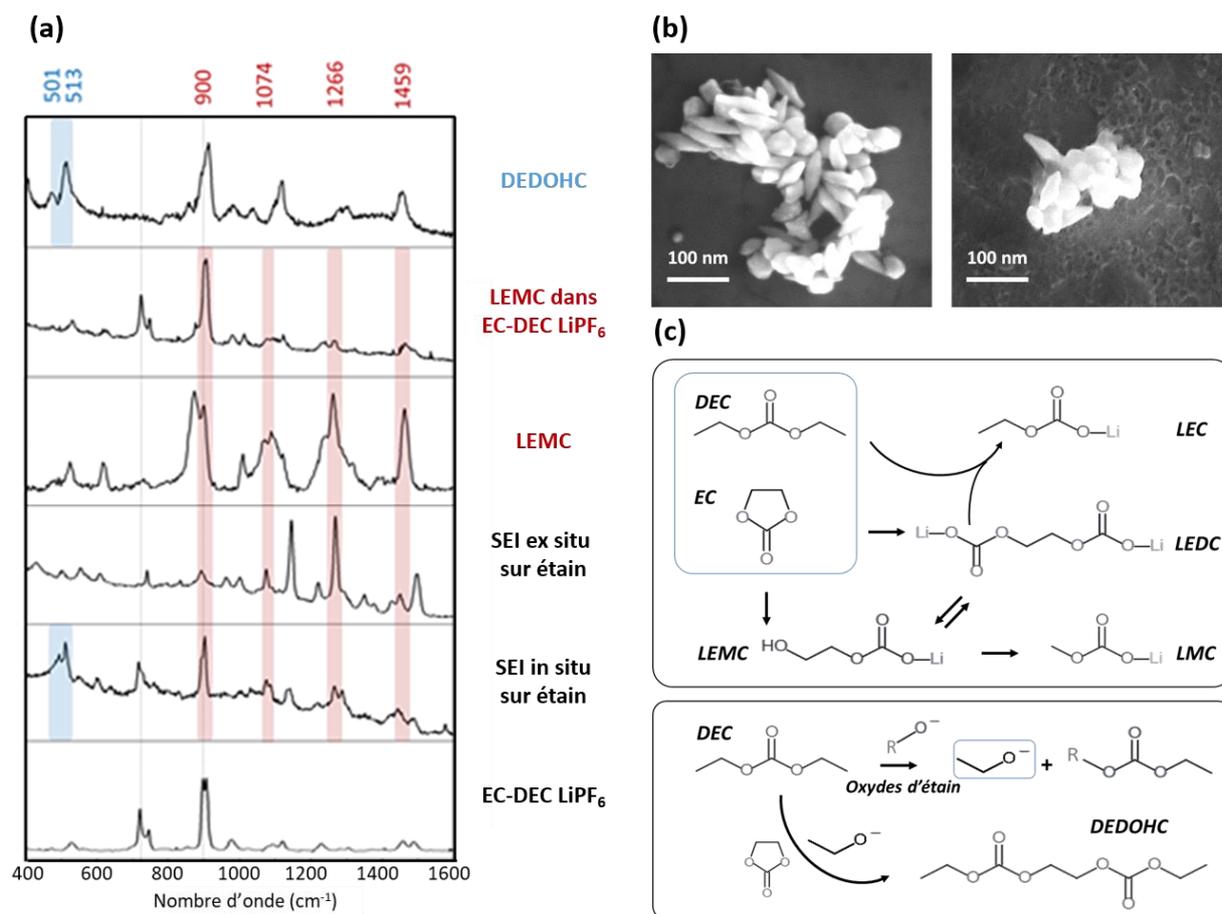


Figure 3-10 - Description de la composition de la SEI sur étain dans EC-DEC LiPF₆. (a) Comparaison des spectres Raman de référence de LEMC et DEDOHC avec les spectres Raman obtenus sur électrode d'étain en conditions in situ à 100 mV et ex situ après une polarisation de 100 mV et un démontage / rinçage au DEC de l'électrode (électrodes conservées sous argon durant la mesure). (b) Micrographies MEB d'électrodes d'étain vierges (à gauche) et cyclées (à droite) décorées de SHINs, montrant la croissance d'un film de surface rugueux (SEI) sous/autour des nanoparticules. (c) Résumé des mécanismes possibles de dégradation de l'électrolyte expliquant la composition de la SEI sur électrodes d'étain en contact avec EC-DEC LiPF₆.

De plus, il convient de noter que malgré l'épaisseur de la SEI pouvant atteindre quelques dizaines de nanomètres sur étain⁴¹ et pouvant donc recouvrir partiellement les nanoparticules (SHINs de 70 à 140 nm de long et d'environ 40 nm de large), l'obtention des spectres Raman présentés ci-dessus en conditions in situ sans perte d'exaltation du signal Raman au cours de l'expérience peut s'expliquer par le fait que la SEI semble préférentiellement s'accumuler à l'interface entre l'électrode et les nanoparticules (sans compromettre l'exaltation du signal Raman). En effet, il apparaît que les SHINs semblent « flotter » sur le film de surface développé sur les électrodes d'étain cyclées et rincées (**Figure 3-10b**). Notons d'ailleurs qu'aucun film ne semble s'être développé sur les nanoparticules, confirmant que les SHINs synthétisés restent inertes (électro)chimiquement durant les mesures.

3.2.3.1. Formation de LEMC ou de LEDC ?

L'attribution des bandes Raman à 1074 et 1266 cm^{-1} au composé LEMC vient enrichir un récent débat de la communauté scientifique sur la présence de LEDC ou de LEMC au sein de la SEI. En effet, le composé LEDC a été proposé dès 1996 par le groupe d'Aurbach comme un produit possible de la réduction du carbonate d'éthylène (EC) sur des électrodes de métaux nobles (Ni, Au) via un mécanisme de réduction à un seul électron^{66 176}. Le composé LEDC a depuis été identifié *in situ* à l'aide de mesures ATR-FTIR sur des électrodes de nickel¹⁷⁷, d'or⁷⁰ et de silicium²⁶ par le groupe de recherche de Phill Ross (par comparaison avec des spectres IR d'une poudre de LEDC synthétisé chimiquement) ou via des mesures RMN, FTIR et XPS réalisées par le groupe de Brett Lucht sur électrode de graphite^{178 179}.

Cependant, une étude récente de Wang et al.⁷⁴, rediscutée par Freunberger et al.⁷³, a mis en évidence que la voie de synthèse suivie par de nombreux auteurs pour produire la poudre de LEDC via l'intermédiaire de di-lithium alcoxyde ($\text{LiO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OLi}$), conduisait, en fait, à la formation d'un mono-carbonate de lithium (LEMC). Cela s'expliquerait par le fait que l'intermédiaire de la réaction de synthèse ne serait pas, comme on le pensait jusqu'ici, le di-lithium alcoxyde mais son homologue monolithié. Les auteurs appuient leurs propos sur le caractère isolant du composé LEDC (préparé selon une nouvelle voie de synthèse), qui contraste avec la conductivité élevée de Li^+ au sein de couches de LEMC. Dans l'étude SHINERS présentée ici sur une électrode d'étain, il semble clair que LEMC est détecté (1074 et 1266 cm^{-1}) à un potentiel inférieur à 1V, de façon concomitante avec la disparition de la bande Raman à 1285 cm^{-1} . Cette dynamique pourrait ainsi révéler le mécanisme de formation de LEMC via l'évolution d'un composé de la SEI formé à plus haut potentiel. Ce composé pourrait être du LEDC dont l'instabilité pourrait conduire à la formation de LEMC (comme détaillé par Wang et al.⁷⁴). Malheureusement, étant donné les difficultés rencontrées pour synthétiser le composé LEDC et les doutes sur la signature Raman enregistrée (probablement celle de Li_2CO_3), les résultats présentés ici ne nous permettent pas, à ce stade, de discuter davantage la validité de cette hypothèse.

Il est aussi important de noter que la présence de LEC dans la SEI formée sur l'étain dans EC-DEC LiPF_6 n'a pas été mise en évidence dans cette étude (bandes Raman du composé de référence à 1114, 1276 et 1450 cm^{-1}). Étant donné que le composé LEC a été détecté et identifié sur une électrode de graphite par Nie et al.¹⁷⁸ à la fois par FTIR et par RMN dans un électrolyte à base de EC, ces résultats laissent penser que l'occurrence de LEC dans la SEI est fortement dépendante de la nature de l'électrode négative utilisée.

3.2.3.2. Formation de DEDOHC

La double bande à 501-513 cm^{-1} , qui n'apparaît qu'in situ sur l'électrode d'étain et qui disparaît lors des mesures ex situ après un rinçage complet de l'électrode d'étain avec du DEC, suggère qu'elle puisse être attribuée au composé DEDOHC. En effet, la dynamique d'apparition et de disparition de la bande 501 cm^{-1} soutient cette attribution car le composé DEDOHC semble présent à l'interface électrode / électrolyte au cours de la réduction de l'électrolyte entre 1,6 et 1 V mais semble disparaître dès lors que le courant de réduction diminue. La concentration du composé à l'interface métal/solution au sein de la SEI puis sa diffusion vers le cœur de la solution pourrait expliquer ce comportement particulier observé. La formation de DEDOHC a été signalée dans une série d'articles rédigés par les groupes de Ross, Somorjai et Komvopoulos^{70 174 26}, utilisant la spectroscopie IR ex situ et in situ sur différents matériaux d'électrode dans un électrolyte EC-DEC LiPF_6 (y compris sur une l'étain). Leurs études suggèrent que la formation de ce composé sur l'étain puisse résulter d'un processus catalytique impliquant les oxydes d'étain présents initialement à la surface des électrodes et entraînant la formation de radicaux alkyles ou alkoxydes réagissant eux même avec les solvants EC et DEC (mécanismes détaillés **Figure 3-10c**). Ces mêmes oxydes ont été désignés comme étant à l'origine des variations de réactivité, et de courants irréversibles associés, observées sur électrodes d'étain polycristallines et monocristallines⁴². La formation favorisée sur l'électrode d'étain du composé DEDOHC soluble dans l'électrolyte pourrait expliquer la passivation retardée de l'électrode et les courants irréversibles importants enregistrés en cyclage.

3.2.4 Influence de la nature de l'électrode sur la composition de la SEI

Pour vérifier le mécanisme de formation de DEDOHC faisant intervenir des oxydes présents à la surface de l'étain, des mesures SHINERS complémentaires ont été réalisées sur une électrode d'or (métal noble ne présentant pas d'oxydes en surface) dans le même électrolyte EC-DEC LiPF_6 . En conservant les conditions expérimentales décrites au-dessus et en utilisant comme électrode de travail une électrode d'or (dépôt d'or par pulvérisation cathodique sur une feuille de cuivre) décorée de SHINs, les résultats résumés en **Figure 3-11** ont été obtenus.

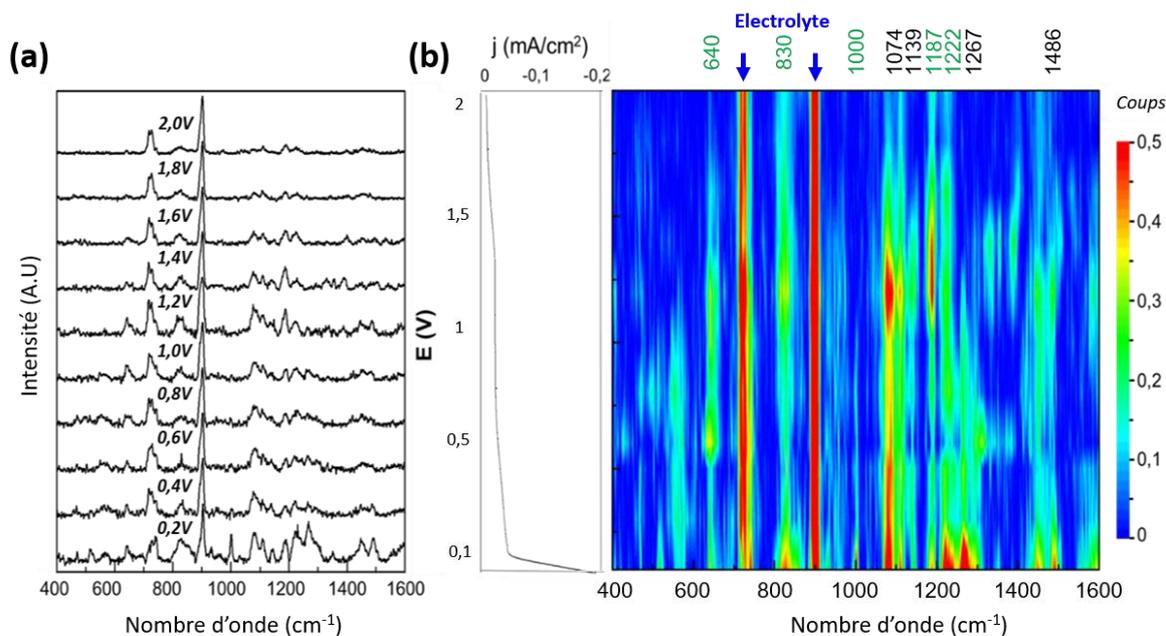


Figure 3-11 - Dynamique de composition (SHINERS) de la SEI sur électrode d'or dans EC-DEC LiPF₆ : (a) Spectres SHINERS obtenus en conditions in situ à différents potentiels sur une électrode d'or polarisée dans un électrolyte EC/DEC=50/50 (v/v), 1,0 M LiPF₆. Seule la plage de potentiel 2 - 0,1 V est décrite ici étant donné qu'aucune variation d'intensité des bandes Raman n'apparaît à des potentiels supérieurs à 2 V vs Li⁺/Li. Les spectres expérimentaux ont été normalisés puis une ligne de base leur a été soustraite. Une voltammétrie (rampe unique de potentiel) obtenue sur ce même système entre 2,0 V et 0,1 V (par rapport au lithium) à 1 mV/s est juxtaposée aux données Raman pour faciliter la lecture en potentiel. (b) Cartographie 2D spectro-temporelle représentant l'intensité des bandes Raman en fonction du potentiel appliqué et permettant d'apprécier la dynamique de composition de l'interface électrode d'or/électrolyte. Les bandes Raman notées en vert correspondent à celles présentes sur or et non sur étain dans des conditions identiques de cyclage. Les spectres Raman ont été collectés à 785 nm (puissance laser 0,9 mW, $t_{acq} = 3$ s, 8 accumulations) tous 100 mV (après 5 min de chronoampérométrie) à partir de l'OCP (2,8 V) jusqu'à 0,1 V / Li⁺/Li.

Les valeurs de courant de réduction entre 1,5 et 0,5 V, bien plus faibles que ceux obtenus sur une électrode d'étain ($-1500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sur l'étain contre seulement $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sur l'or), témoignent d'une importante différence de réactivité de l'étain et de l'or au contact de l'électrolyte EC-DEC LiPF₆. Cette différence notable est soutenue par l'absence de bande Raman à 501 et 513 cm⁻¹, confirmant l'absence de DEDOHC formé sur l'or. De plus, de nouvelles espèces, non présentes sur l'étain, semblent se former ici à des potentiels compris entre 2 et 1 V (bandes à 640, 1187 et 1222 cm⁻¹) et inférieurs à 0,2 V (1000 cm⁻¹ durant la lithiation). Les spectres Raman de référence des espèces de la SEI ne nous ont pas permis d'attribuer ces nouvelles bandes Raman. A l'inverse, la formation de LEMC sur l'or est observée à des potentiels similaires à ceux observés sur étain ($E < 1,5$ V avec l'apparition du pic à 1074 et 1266 cm⁻¹) mais avec une augmentation nette d'intensité lors de la lithiation de l'or ($E < 0,1$ V).

3.2.5 Influence de la nature des solvants de l'électrolyte sur la composition de la SEI

3.2.5.1. Etude des mécanismes de réduction de l'électrolyte PC-LiPF₆

La substitution des solvants EC/DEC par un solvant unique liquide à température ambiante PC induit une modification drastique des propriétés de passivation des électrodes d'étain en cyclage se traduisant par une diminution des courants irréversibles. Les voltammogrammes présentés sur la **Figure 3-12a&b**, représentant la réponse électrochimique de l'étain au contact des électrolytes EC-DEC LiPF₆ et PC LiPF₆ entre 2,5 V à 0,5 V / Li⁺/Li, mettent en évidence des densités de courant de réduction 20 fois supérieures dans l'électrolyte constituée d'EC-DEC par rapport à celui composée de PC (noter que le pic d'oxydation de faible intensité correspond à la délithiation de l'électrode suite à l'exploration du potentiel à 0,5 V qui correspond aux prémices de la lithiation). De plus, alors que l'intensité du pic de réduction lors du deuxième cycle réalisé dans EC-DEC LiPF₆ reste très élevée, un courant de réduction limité est observé lors du second cycle réalisé dans PC LiPF₆. Cela souligne par conséquent la passivation effective de l'étain. De plus, les micrographies MEB présentées en **Figure 3-12c&d** montrent une importante porosité dans la SEI à partir d'une polarisation à 1 V / Li⁺/Li dans EC-DEC (**Figure 3-12c**), contrastant avec l'homogénéité apparente de la SEI formée dans PC (**Figure 3-12d**).

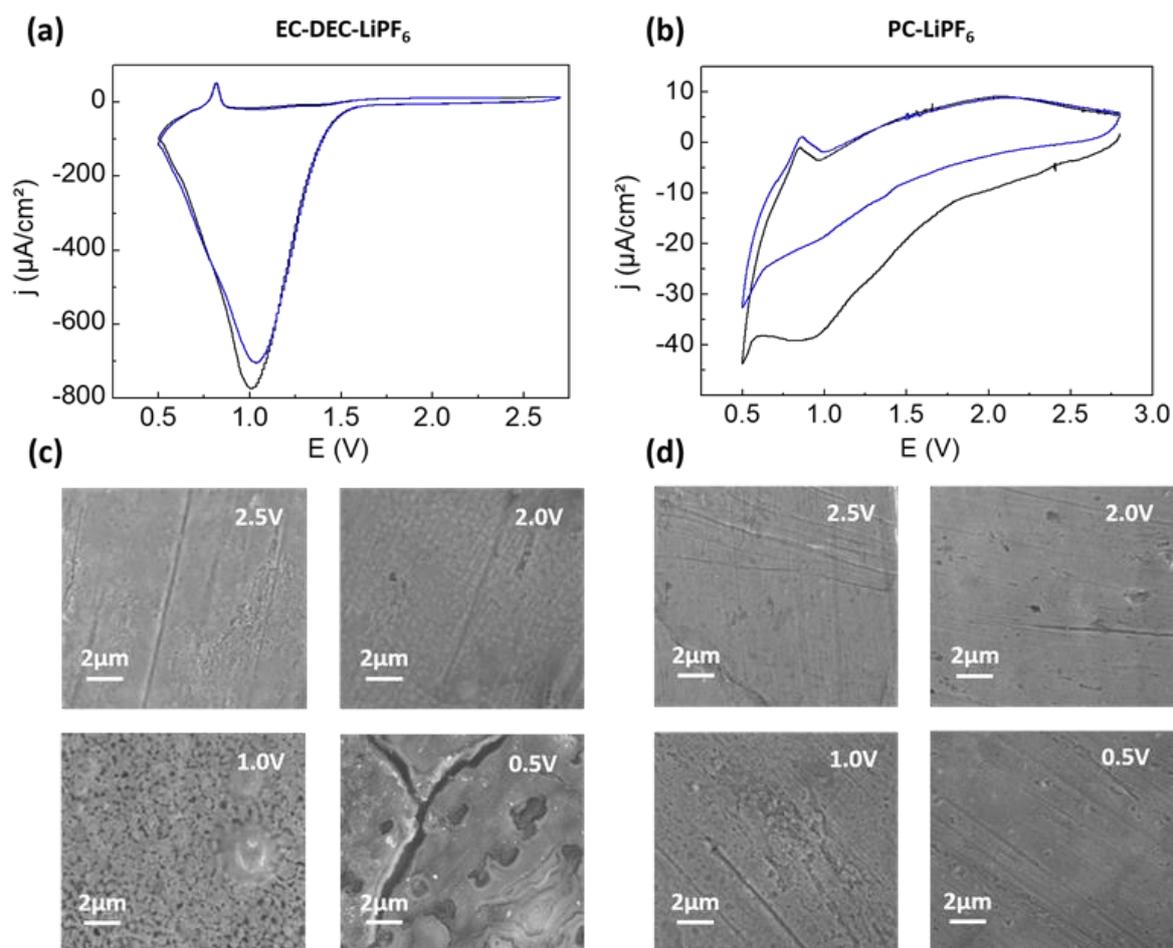


Figure 3-12 - Comparaison de la réactivité de l'étain dans les électrolytes EC-DEC LiPF₆ vs PC LiPF₆ : (a) et (b) : Réponse électrochimique (2 voltammétries cycliques, 1 mV/s) de l'étain face au lithium dans (a) EC-DEC LiPF₆ et (b) PC LiPF₆. Les courbes noires et bleues représentent respectivement la première et deuxième voltammétrie cyclique. (c) et (d) : Micrographies MEB d'électrodes d'étain désassemblées après 20 minutes de polarisation à différents potentiels 2,5 V ; 2 V ; 1 V et 0,5 V / Li⁺/Li dans (c) EC-DEC LiPF₆, (d) PC-LiPF₆.

Afin de comprendre les mécanismes à l'origine de cette modification de réactivité de l'étain dans ces deux électrolytes, des mesures SHINERS in situ ont été réalisées dans l'électrolyte PC LiPF₆ dans des conditions expérimentales similaires à celles décrites précédemment (résultats présentés en **Figure 3-13**).

L'absence des bandes Raman à 501 et 513 cm^{-1} , attribuées précédemment à la formation du composé DEDOHC, semble en accord avec le mécanisme réactionnel décrit en **Figure 3-10**, impliquant la réaction combinée sur étain de EC et de DEC. Ainsi, la production de DEDOHC soluble dans l'électrolyte pourrait expliquer la passivation non effective de l'étain au contact d'électrolyte EC-DEC LiPF₆ se traduisant par la formation d'une SEI inhomogène (poreuse).

Une autre différence de réactivité des électrolytes sur étain concerne la formation de la SEI dans PC-LiPF₆ à potentiels plus bas puisque les spectres Raman présentés en **Figure 3-13c** révèlent l'apparition de nouvelles bandes à un potentiel de 1 V contre 1,5 V pour la SEI formée dans l'électrolyte EC-DEC LiPF₆. De plus, à ce potentiel de 1 V, trois bandes de l'électrolyte à 713, 855 et 955 cm⁻¹ disparaissent alors que de nouvelles bandes à 470, 557, 927, 1089 et 1287 cm⁻¹ émergent peu à peu avec une augmentation constante en intensité sur toute la gamme de potentiel restante. L'atténuation puis la disparition des bandes de l'électrolyte pourrait témoigner de la formation d'une SEI épaisse compacte peu imprégnée d'électrolyte. Contrairement aux résultats obtenus avec l'électrolyte EC-DEC LiPF₆, aucune formation/disparition de bandes Raman attribuées à des espèces de la SEI n'apparaît ici au cours du cyclage, suggérant une croissance continue et homogène de la SEI. Cette formation progressive, à potentiel plus bas, d'une SEI compacte pourrait expliquer la passivation de l'étain dès son premier cycle dans l'électrolyte PC LiPF₆ (**Figure 3-12b**).

Les bandes Raman principales émergentes en dessous de 1 V ont pu être attribuées au composé LPDC par comparaison de spectre Raman de la SEI à 0,1 V avec celui de la poudre de LPDC seule et mélangée avec l'électrolyte (**Figure 3-13a**). La formation de ce composé lors de la réduction de PC est conforme au schéma réactionnel détaillé en **Figure 3-13c** qui avait été reporté dans différentes études^{68 180}. La formation du composé LPDC pourrait alors expliquer la stabilité et l'homogénéité de la SEI formée sur l'étain dans l'électrolyte PC LiPF₆.

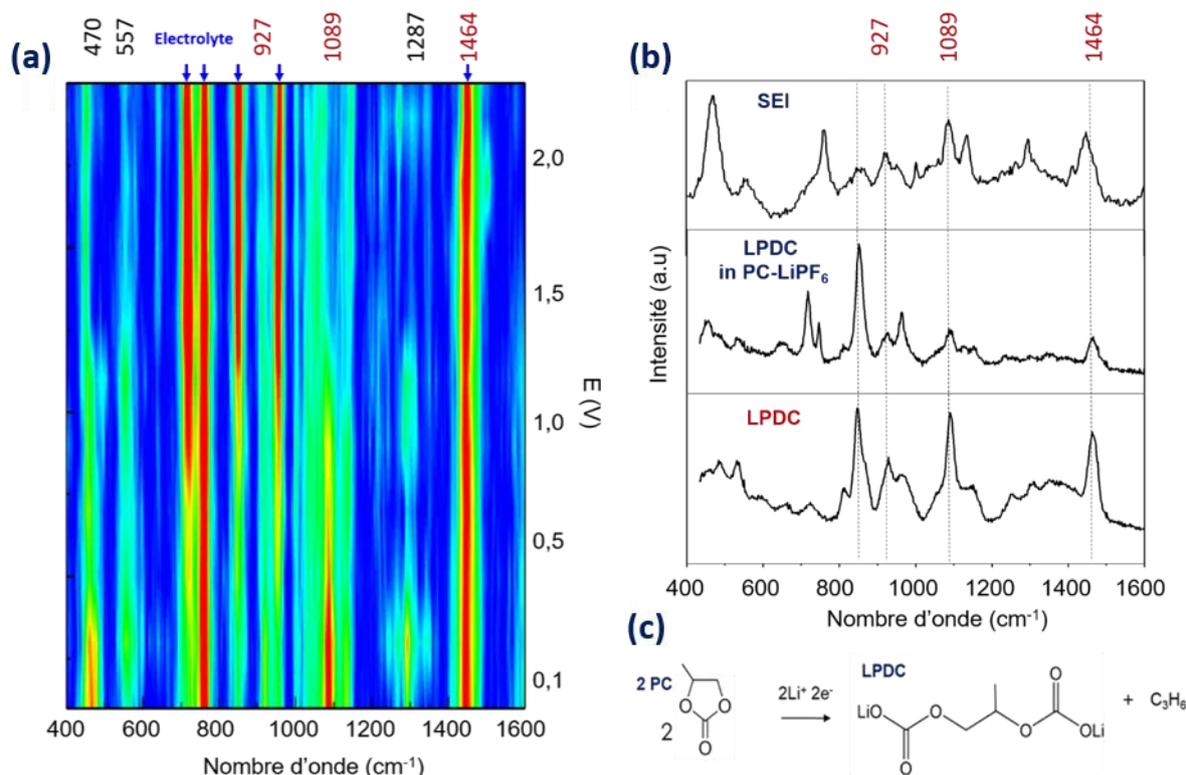


Figure 3-13 - Dynamique de composition (SHINERS) de la SEI sur étain dans PC LiPF₆ : (a) Cartographie 2D spectro-temporelle représentant l'intensité des bandes Raman SHINERS en fonction du potentiel appliqué et permettant d'apprécier la dynamique de composition de l'interface électrode d'étain/électrolyte PC, 1,0 M LiPF₆. Les spectres expérimentaux ont été normalisés puis une ligne de base leur a été soustraite. Les spectres Raman ont été collectés à 785 nm (puissance laser 0,9 mW, $t_{acq} = 3$ s, 8 accumulations) tous 100 mV (après 5 min de chronoampérométrie) à partir de l'OCP (2,8 V) jusqu'à 0,1 V / Li⁺/Li. (b) Comparaison des spectres Raman de LPDC seul et en contact de PC LiPF₆ avec le spectre SHINERS de la SEI obtenu sur électrode d'étain en conditions in situ après 5 minutes à 100 mV / Li⁺/Li. (c) Mécanisme de réduction de PC décrit par Dedryvère et al.⁶⁸

3.2.5.2. Etude des mécanismes de réduction de l'électrolyte EC-EMC LiPF₆

Si les tests SHINERS réalisés sur des électrodes d'étain dans un électrolyte à base de PC ont été concluants, les résultats présentés en **Figure 3-14** mettent en évidence la perte systématique du signal Raman à un potentiel inférieur à 1 V / Li⁺/Li. En effet, après l'apparition de trois nouvelles bandes Raman à 455, 1086 et 1136 cm⁻¹ entre 1,5 V et 1 V / Li⁺/Li, l'intensité du signal Raman diminue drastiquement à plus bas potentiel. Le signal Raman n'est d'ailleurs pas récupéré lors du balayage retour à un potentiel plus élevé, soulignant la stabilité de la SEI formée dans cet électrolyte. La micrographie MEB présentée en **Figure 3-14c** a été réalisée sur l'électrode d'étain cyclée après démontage de la cellule et rinçage de l'électrode. Contrairement aux images présentées précédemment sur la SEI formée dans un électrolyte EC-DEC LiPF₆, montrant les SHIN « flottant » sur la SEI, les SHIN apparaissent ici comme noyés dans une épaisse couche de SEI, ce qui pourrait expliquer la perte de signal Raman de la SEI dans l'électrolyte EC-EMC LiPF₆.

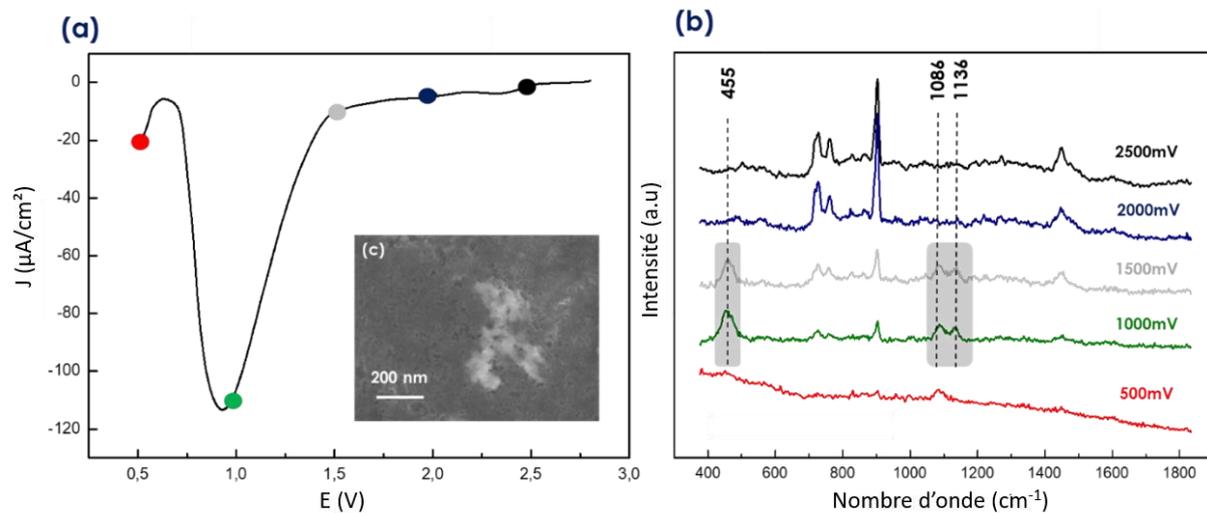


Figure 3-14 - Mise en évidence de la perte de signal Raman de la SEI lors du cyclage de l'étain dans l'électrolyte EC/EMC=30/70 (v/v), 1,2 M LiPF₆. (a) Voltampérométrie linéaire sur étain versus lithium depuis l'OCP (2.8 V) jusqu'à 0,5 V vs Li⁺/Li à 1 mV/s. (b) Spectres SHINERS collectés à 785 nm (puissance laser 0,9 mW, $t_{\text{acq}} = 3$ secondes, 8 accumulations) tous les 500 mV. (c) Micrographie MEB de l'électrode d'étain décorée de SHINs après l'expérience (démontage de la cellule dans une boîte à gants et électrode rincée avec EMC).

3.2.6 Bilan des mesures SHINERS réalisées sur électrodes métalliques d'étain et d'or

Cette étude SHINERS in situ, sur électrodes métalliques d'étain et d'or au contact d'électrolytes de compositions variées, nous a permis non seulement d'identifier différentes dynamiques de formation de SEIs, associées à l'apparition et la disparition d'espèces à l'interface électrode négative / électrolyte mais également différentes dynamiques de composition de ces SEIs :

- la formation de LEMC sur étain et sur or dans EC-DEC LiPF₆ et de LPDC dans PC LiPF₆ sur étain, a été mise en évidence
- une différence majeure de réactivité entre l'étain et l'or (métal noble versus non-noble) au contact de l'électrolyte EC-DEC LiPF₆ a été également démontrée et a pu être expliquée par la formation de DEDOHC à partir de EC et DEC catalysée par les oxydes présents sur les électrodes d'étain. La dynamique de formation puis de dissolution de cette espèce en cyclage a pu être observée pour la première fois à notre connaissance.

La répétabilité des mesures et l'absence apparente d'influence de la sonde SHINERS dans les conditions de l'étude (grâce au mode de balayage du laser notamment) ont aussi permis de valider la fiabilité de la méthode pour pouvoir l'utiliser sur différents systèmes.

En revanche, ces travaux ont été réalisés sur des électrodes métalliques modèles non rugueuses et ne présentant pas de signature Raman spécifique. Ces conditions expérimentales sont donc éloignées des études sur électrodes composites poreuses utilisées dans la majorité des systèmes lithium-ion

commerciaux. C'est le cas par exemple des électrodes négatives de graphite, dont la porosité peut être supérieure à 30% et qui intègrent du carbone présentant une forte section efficace de diffusion Raman risquant de compromettre l'étude interfaciale. De plus, ces études ayant été réalisées sur des électrodes d'étain ou d'or, un couplage plasmonique additionnel, en plus du couplage particule/particule, peut avoir lieu entre les nanoparticules d'or et les surfaces métalliques et ainsi contribuer à l'accroissement de l'exaltation du signal Raman. On parle alors de jonction plasmonique ou de « gap mode ». Ce couplage ne sera a priori pas présent lors des mesures SHINERS réalisées sur des électrodes composites non métalliques. La suite de l'étude consistera donc à sonder les mécanismes de passivation des électrodes à base de carbone pour vérifier la sensibilité de la méthode sur des systèmes se rapprochant des conditions d'opération des accumulateurs au lithium commerciaux.

3.3. Etude des mécanismes de réduction de l'électrolyte sur carbone

Ainsi, cette étude visera dans un premier temps à évaluer la possibilité d'utiliser le SHINERS in situ sur des électrodes composites composées de 50% de carbone amorphe à faible surface spécifique (C-ENERGY Super C65, surface spécifique de 65 m²/g) et de 50% de liant PVDF (Solef 5130). Ces électrodes ont été enduites sur un collecteur de courant en aluminium afin de pouvoir comparer les mécanismes d'oxydation et de réduction des électrolytes sur une même électrode. Il serait en effet impossible d'utiliser un collecteur de courant en cuivre pour étudier les mécanismes d'oxydation des électrolytes puisque le cuivre se dissout à des potentiels supérieurs à 3,4 V (versus lithium). Notez également que la lithiation et la formation de la SEI ont lieu sur l'aluminium à potentiel très bas¹⁸¹. L'analyse en réduction des phénomènes interfaciaux par le dépôt de SHINs à la surface d'électrodes composites de carbone épaisses ne devrait donc pas être impactée par la présence du collecteur de courant en aluminium. Le choix de ce système composite a aussi été motivé par la possibilité de diminuer drastiquement la porosité de ces électrodes composites par calandrage. Ce dernier point permet de s'affranchir des problématiques de visualisation des SHINs à la surface des électrodes poreuses lors des mesures Raman.

Dans le cadre de cette étude, les électrolytes EC/DEC=50/50 (v/v), 1,0 M LiPF₆, EC/EMC=30/70 (v/v), 1,2 M LiPF₆ et EC/EMC=30/70 (v/v), 1,2 M LiPF₆ + 1% LiF₂PO₂ ont été choisis pour en étudier leurs mécanismes de réduction sur les électrodes de carbone. L'électrolyte EC-DEC LiPF₆ sera dans un premier temps utilisé puisque les SEIs formées dans cet électrolyte sur étain et sur or ont été étudiées dans la **section 3.1**. Les résultats obtenus sur carbone permettront ainsi d'améliorer la compréhension des mécanismes de réduction propres à cet électrolyte. Les mécanismes d'oxydo-réductions des électrolytes EC-EMC LiPF₆ avec et sans ajout de l'additif LiF₂PO₂ (Lithium di-fluoro phosphate, LiDFP)

seront ensuite étudiés. Ce choix a été motivé par l'utilisation récurrentes de cette composition d'électrolyte dans les systèmes hautes-tensions LNMO // Graphite. La substitution de DEC par EMC se justifie en effet par le fait que, contrairement à la décomposition rapide de l'électrolyte EC-DEC LiPF₆ à des potentiels supérieurs à 4,7V vs Li⁺/Li lors du cyclage du LNMO (observation faites par Wang et al.¹⁸² par GC-MS), une faible décomposition de l'électrolyte EC-EMC LiPF₆ à des potentiels inférieurs à 5V sur LNMO est observée¹⁸³. Le choix de l'additif LiF₂PO₂ se base quant à lui sur de récentes études ayant montrées une diminution de la perte de capacité de systèmes à base de NMC ou de LNMO en cyclage lors de l'ajout de l'additif LiF₂PO₂^{184 185 186} aux électrolytes EC-EMC LiPF₆. Les mécanismes réactionnels permettant l'amélioration des performances des accumulateurs n'ont cependant pas encore été clairement identifiés par la communauté scientifique et l'impact de cet additif sur les processus d'oxydo-réduction mis en jeu aux électrodes des accumulateurs au lithium n'a pas été mis en évidence. Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus grâce au travail, dans le cadre d'un stage de fin d'étude, de Timothée Lang.

3.3.1 Dynamique de composition de la SEI sur carbone dans EC-DEC LiPF₆

Les résultats résumés en **Figure 3-15** ont été obtenus en SHINERS in situ sur les électrodes composites de carbone au contact de EC-DEC LiPF₆. Deux voltammétries cycliques successives à 1 mV/s entre 3V et 0,05 V ont été appliquées au système et les mesures SHINERS ont été réalisées toutes les 200 secondes.

Tout d'abord, contrairement à la réponse électrochimique obtenue sur une électrode en étain, celle obtenue sur carbone (**Figure 3-15b**) ne montre pas de courant intense de réduction autour de 1,5 V. En effet, lors des deux balayages en potentiel depuis 3 V vers 0,05 V, un faible courant de réduction apparait à partir de 1,8 V (jusqu'à -10 μA/cm²), s'intensifiant légèrement à partir de 1 V (de -10 μA/cm² vers -30 μA/cm²) et grandement à partir de 0,16 V (jusqu'à -60 μA/cm²). Enfin, lors des deux balayages retours en potentiel, des courants d'oxydation apparaissent entre 0,4 et 0,7 V (jusqu'à 60 μA/cm²). Les courants importants de réduction ($E < 0,16$ V) et d'oxydation ($0,4 < E < 0,7$ V) peuvent être ici attribués aux premiers stades de lithiation / délithiation de l'aluminium utilisé comme collecteur de courant.

L'évolution de l'intensité des bandes Raman au cours du cyclage (représenté sur la cartographie 2D spectro-temporelle en **Figure 3-15a**) décrit aussi une réactivité de surface très différente du carbone par rapport à l'étain et l'or (dont les résultats étaient présentées précédemment en **Figure 3-8** et **Figure 3-11**). On peut remarquer ici principalement :

- la disparition des bandes Raman de l'électrolyte à des potentiels inférieurs à 1,5 V, en parallèle de l'apparition d'une bande Raman à 1088 cm⁻¹,

- l'apparition de nouvelles bandes Raman à 644, entre 1267 et 1316 et à 1452 cm^{-1} à ce même potentiel de 1,5 V, mais dont l'intensité fluctue jusqu'à 0,05 V.

L'atténuation d'intensité des bandes Raman de l'électrolyte à des potentiels inférieurs à 1,5 V n'avait jusqu'alors jamais été constatée lors des mesures réalisées dans EC-DEC LiPF_6 sur des électrodes d'or ou d'étain. Il semblerait donc que la SEI formée sur carbone tende à rapidement masquer le signal Raman de l'électrolyte. Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation :

- la SEI développée sur carbone peut recouvrir partiellement les SHINs (appauvrissement en électrolyte de l'interface l'électrode de carbone / SEI au cours de la croissance de l'interphase).
- la formation d'espèces fluorescentes lors de la réduction de l'électrolyte, ce qui pourrait générer un fond de fluorescence important sur les spectres Raman et pourrait ainsi masquer les bandes Raman de l'électrolyte (voir spectres Raman présentés **Figure 3-15d**).

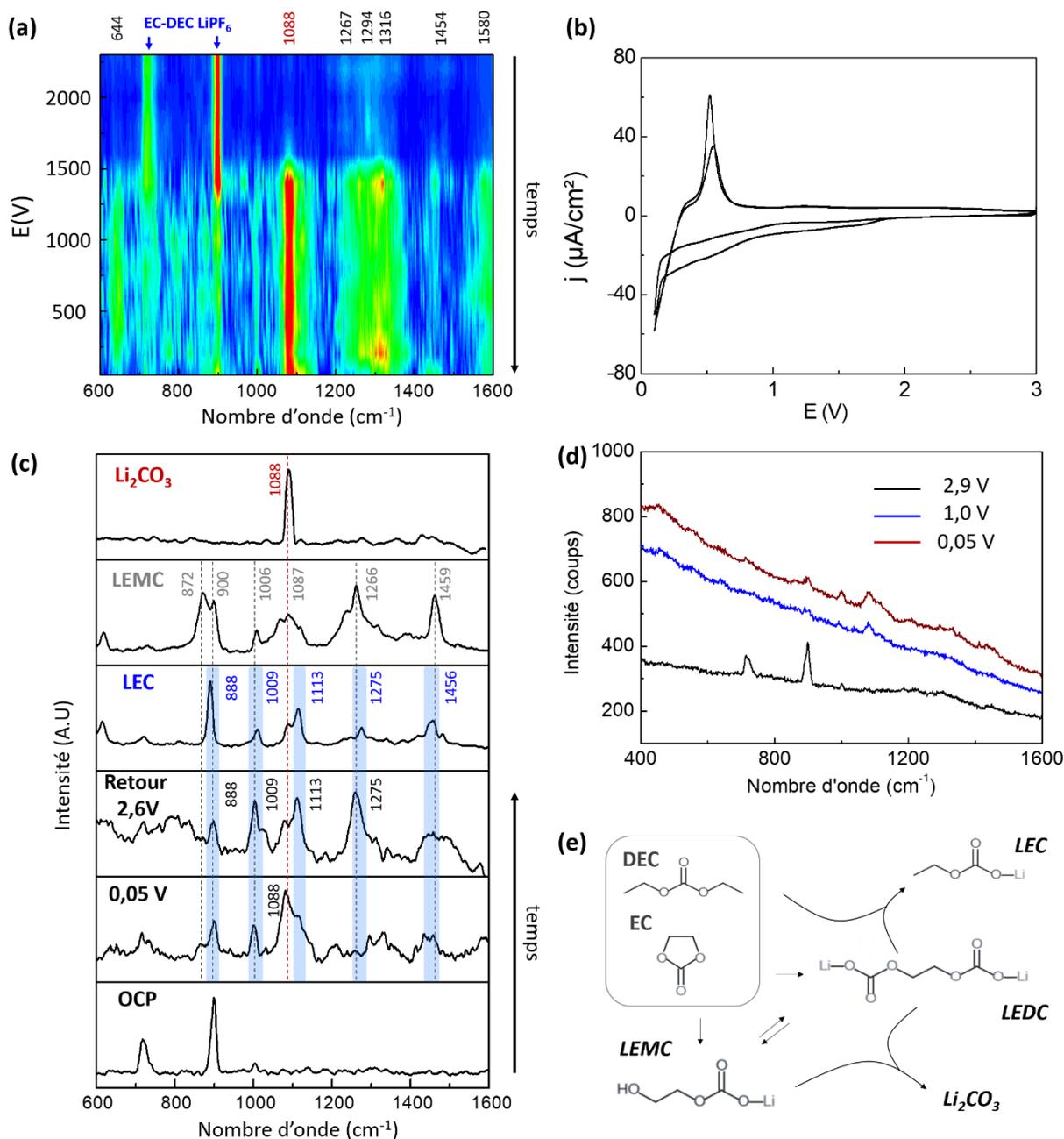


Figure 3-15 - Dynamique de composition (SHINERS) de la SEI sur carbone dans EC-DEC LiPF₆ : (a) Cartographie 2D spectro-temporelle représentant l'intensité des bandes Raman en fonction du potentiel appliqué et permettant d'apprécier la dynamique de composition de l'interface électrode de carbone/électrolyte : Evolution des spectres SHINERS obtenus en conditions in situ à différents potentiels sur une électrode composite de carbone polarisée dans un électrolyte EC/DEC=50/50 (v/v), 1,0 M LiPF₆. Les spectres expérimentaux ont été normalisés puis une ligne de base leur a été soustraite. Les spectres Raman ont été collectés à 785 nm (puissance laser 0,9 mW, $t_{acq} = 3$ s, 8 accumulations) tous 100 mV (après 5 min de chronoampérométrie) à partir de l'OCP (2,8 V) jusqu'à 0,1 V / Li⁺/Li (b) Réponse électrochimique (2 voltammétries cycliques successives, 0,5 mV/s) d'une électrode de carbone face au lithium dans EC-DEC LiPF₆ en cellule pile-bouton. (c) Mise en évidence de la présence dominante de Li₂CO₃ à 0,05 V et de l'apparition de LEC lors du retour à 2,6 V : Comparaison des spectres Raman enregistrés en début d'expérience (potentiel de circuit ouvert, OCP), à 0,05 V et au retour à 2,6 V avec les spectres de référence de LEC, LEMC et Li₂CO₃. Une ligne de base a été soustraite des spectres Raman. Les spectres ont été lissés via la méthode de Savitzky-Golay sur 10 points selon un polynôme d'ordre 2. (d) Mise en évidence de l'évolution de la ligne de base des spectres Raman lors de la formation de la SEI sur carbone dans EC-DEC LiPF₆. Spectres Raman bruts obtenus in situ sur carbone à 2,9, 1 et 0,05 V. (e) Résumé des chemins réactionnels de dégradation de l'électrolyte expliquant la composition de la SEI sur électrodes composites de carbone en contact avec EC-DEC LiPF₆.

De plus, l'apparition d'une bande Raman très intense à 1088 cm^{-1} sur carbone, non observée sur l'or ou sur l'étain, suggère la formation de carbonates de lithium dès les premières étapes de réduction de l'électrolyte à la surface du carbone (comparaison des spectres Raman sur la **Figure 3-15c**). Les fluctuations d'intensité des bandes Raman à 644 , 1267 , 1294 , 1316 , 1454 et 1580 cm^{-1} pourraient correspondre à l'évolution (électro-)chimique de carbonates d'alkyle de lithium (RCO_3Li) tels que LMC, LEC, LEDC ou LEMC en Li_2CO_3 , précédemment décrite par Wang et al.⁷⁴ et Heiskanen et al.⁶³. Ces bandes Raman pourraient notamment être attribuées au composé LEMC (bande Raman à 1459 cm^{-1} et large bande Raman entre 1191 et 1330 avec un maximum à 1266 cm^{-1} , **Figure 3-15c**). Alors que ce composé apparaissait « stabilisé » sur les électrodes d'étain et d'or d'après le set de résultats présenté en **section 3.2.1**, il semble évoluer sur l'électrode de carbone.

Enfin, il est important de s'intéresser à l'évolution des spectres Raman entre le moment où l'électrode de carbone est polarisée à $0,05\text{ V}$ et le moment où elle est de nouveau polarisée à $2,6\text{ V}$. En effet, les spectres Raman présentés en **Figure 3-15c** mettent en évidence l'apparition de nouvelles bandes Raman à 1113 et 1275 cm^{-1} et l'intensification de la bande Raman à 1009 cm^{-1} suite au balayage retour en potentiel. L'apparition de ces nouvelles bandes témoigne de l'évolution de la SEI en fonction du potentiel de l'électrode de carbone et semble montrer la formation progressive de LEC à la surface des électrodes de carbone cyclées dans un électrolyte EC-DEC LiPF_6 . L'attribution de ces bandes au composé LEC est possible via la comparaison du spectre de la SEI à $2,6\text{ V}$ et du spectre Raman de LEC synthétique (bandes Raman à 888 , 1009 , 1113 , 1275 et 1456 cm^{-1} , **Figure 3-15c**). Ces résultats sont cohérents avec les mécanismes réactionnels décrits par Dedryvère et al.⁶⁸ proposant la formation de LEC suite à la réduction des molécules d'EC. Nie et al.¹⁷⁸ avaient d'ailleurs aussi montré la présence de LEC sur Graphite à partir de mesures RMN et FTIR après un cyclage entre 2 et $0,05\text{ V}$ versus lithium dans un électrolyte EC/EMC LiPF_6 .

3.3.2 Influence de la formulation de l'électrolyte sur la composition de la SEI sur carbone

Des mesures SHINERS ont ensuite été réalisées sur des électrodes de carbone au contact des électrolytes EC-EMC LiPF_6 et EC-EMC $\text{LiPF}_6 + \text{LiF}_2\text{PO}_2$ (résultats obtenus présentés en **Figure 3-16**). Ces mesures ont pour but de comprendre l'impact de la substitution du DEC par EMC ainsi que le rôle de l'additif LiF_2PO_2 sur les mécanismes de réduction des électrolytes sur carbone.

Tout d'abord, nous pouvons ici constater une réponse électrochimique très similaire des électrodes de carbone cyclées dans EC-DEC LiPF_6 , EC-EMC LiPF_6 et EC-EMC- $\text{LiPF}_6 + \text{LiF}_2\text{PO}_2$ (**Figure 3-16c**). Uniquement les intensités du courant de réduction à des potentiels inférieurs à $0,16\text{ V}$ et d'oxydation à des potentiels supérieurs à $0,4\text{ V}$ (lors du balayage retour en potentiel) semblent légèrement inférieures

en présence de l'additif $\text{Li}_2\text{F}_2\text{PO}_2$. En revanche, ces courants sont associés à la lithiation de l'aluminium utilisé comme collecteur de courant des électrodes composites.

A l'inverse, les cartographies spectro-temporelles 2D (**Figure 3-16a&b**) mettent en évidence de nombreuses différences concernant l'évolution des interfaces carbone / électrolyte en fonction de la composition des électrolytes utilisés. Comme observé avec l'électrolyte EC-DEC LiPF_6 , l'apparition d'une bande à 1088 cm^{-1} est observée lors des mesures réalisées dans EC-EMC LiPF_6 et EC-EMC $\text{LiPF}_6 + \text{LiF}_2\text{PO}_2$. Cela démontre la présence des carbonates de lithium à la surface du carbone dans les trois formulations d'électrolyte.

En revanche, contrairement à la disparition progressive des bandes Raman de l'électrolyte observée dans EC-DEC LiPF_6 et EC-EMC LiPF_6 , leur intensité demeure constante durant la totalité du cyclage en présence de l'additif LiF_2PO_2 .

➤ Influence de l'additif LiF_2PO_2 sur l'épaisseur de la SEI ?

Comme suggéré par les mesures de spectroscopie d'impédance réalisées par Liu et al.¹⁸⁷ et les mesures AFM réalisées par Yang et al.¹⁸⁶, la formation d'une SEI plus fine en présence de LiF_2PO_2 est une première hypothèse qui pourrait expliquer ce comportement. Cette hypothèse peut aussi s'appuyer sur les observations de Ma et al.¹⁸⁸, montrant des volumes de gaz générés drastiquement diminués en cyclage en présence de LiF_2PO_2 , ce qui expliquerait une réactivité moins importante de l'électrolyte sur carbone lors de l'ajout de l'additif.

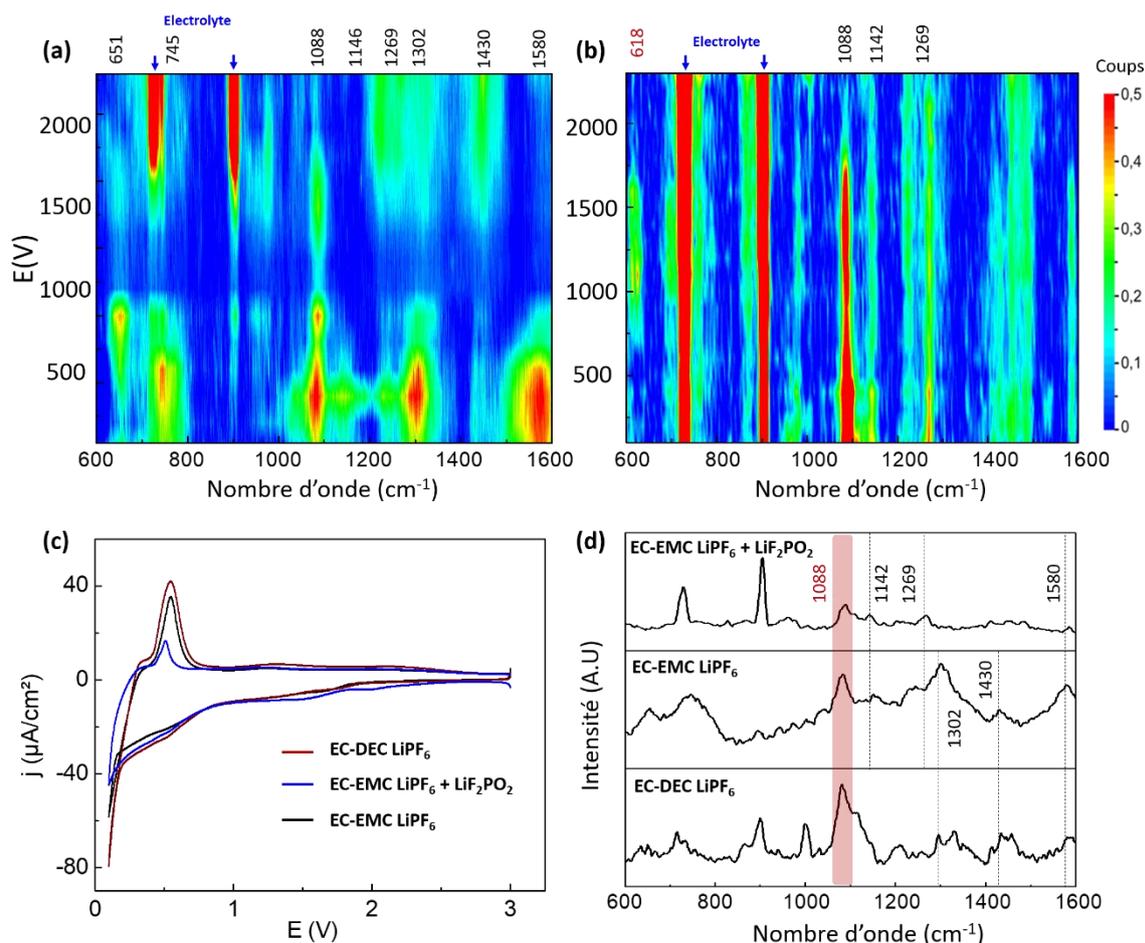


Figure 3-16 - Influence de la nature de l'électrolyte dans la dynamique de composition (SHINERS) de la SEI sur carbone : (a) & (b) Cartographie 2D spectro-temporelle représentant l'intensité des bandes Raman en fonction du potentiel appliqué et permettant d'apprécier la dynamique de composition de l'interface électrode de carbone/électrolyte. Les spectres SHINERS ont été obtenus in situ à différents potentiels sur deux électrodes de carbone (collecteur de courant aluminium) polarisées dans (a) EC/EMC=30/70 (v/v), 1,2 M LiPF₆ et (b) EC/EMC=30/70 (v/v), 1,2 M LiPF₆ + 1% LiF₂PO₂. Seule la plage de potentiel 2V-0,1V est décrite ici étant donné qu'aucune variation d'intensité des bandes Raman n'apparaît à des potentiels supérieurs à 2V vs Li⁺/Li. Les spectres expérimentaux ont été normalisés puis une ligne de base leur a été soustraite. Les spectres Raman ont été collectés à 785 nm (puissance laser 0,9 mW, $t_{acq} = 3$ s, 8 accumulations) tous 100 mV (après 5 min de chronoampérométrie) à partir de l'OCP (2,8 V) jusqu'à 0,1 V / Li⁺/Li. (c) Réponse électrochimique (2 voltammétries cycliques successives, 0,5 mV/s) d'électrodes composites de carbone face au lithium dans EC/DEC=50/50 (v/v), 1,0 M LiPF₆ EC/EMC=30/70 (v/v), 1,2 M LiPF₆ et EC/EMC=30/70 (v/v), 1,2 M LiPF₆ + 1% LiF₂PO₂. Le cyclage se déroule en cellule pile-bouton. (d) Comparaison des spectres Raman enregistrés à 100 mV / Li⁺/Li dans les différentes compositions d'électrolytes décrites ci-dessus.

➤ Moins d'espèces fluorescentes générées en présence de LiF₂PO₂ ?

Il est important de rappeler que la section efficace du processus de fluorescence est estimée être à 15 ordres de grandeur plus importants que celle du processus de diffusion Raman spontanée. En contrepartie, la méthode d'exaltation du signal Raman peut conduire à obtenir une section efficace SHINERS du même ordre de grandeur que la section efficace de fluorescence¹²¹. En revanche, le volume sondé en spectroscopie Raman est de l'ordre du μm³ (contrastant avec la dimension des SHINs d'une centaine de nanomètre). Cela signifie donc que le signal collecté lors des mesures SHINERS représente

la somme des signaux Raman provenant du matériau d'électrode, de l'interface (dont le signal est exalté par la présence des SHINs) et du « bulk » d'électrolyte (contribution μ Raman dans ce cas puisque le signal Raman est uniquement exalté au proche voisinage des SHINs, donc à l'interface). La contribution du signal de fluorescence d'espèces dissoutes dans l'électrolyte pourrait alors concurrencer la contribution du signal SHINERS diffusé.

C'est pourquoi, comme suggéré lors de l'interprétation des résultats obtenus sur carbone dans EC-DEC LiPF₆, une autre hypothèse peut être formulée pour expliquer la variation du signal Raman de l'électrolyte. Celle-ci s'appuie sur la possible génération d'espèces fluorescentes lors de la formation de la SEI. Les spectres Raman présentés en **Figure 3-17a** renforcent cette hypothèse en montrant une augmentation d'intensité de leur ligne de base lors de la réduction de EC-EMC LiPF₆ (apparition d'un fond de fluorescence), quand ceux obtenus en présence de LiF₂PO₂ montrent une ligne de base constante lors de la réduction de l'électrolyte. De plus, en observant l'évolution de l'intensité de la ligne de base des spectres μ Raman, obtenus **en l'absence de SHINs**, à la surface du carbone lors de la réduction des deux électrolytes (μ Raman uniquement dans ce cas, **Figure 3-17b**), on observe une nette augmentation de la fluorescence en l'absence de LiF₂PO₂. Cette augmentation n'est en revanche pas observée en présence de LiF₂PO₂.

Par conséquent, en considérant que la contribution du signal Raman de EC-EMC LiPF₆ soit constante au cours des mesures SHINERS in situ, l'augmentation de la fluorescence due à la formation d'espèces fluorescentes lors de la réduction de l'électrolyte pourrait dominer le signal global collecté. L'utilisation de LiF₂PO₂ inhiberait alors la formation de ces composés fluorescents.

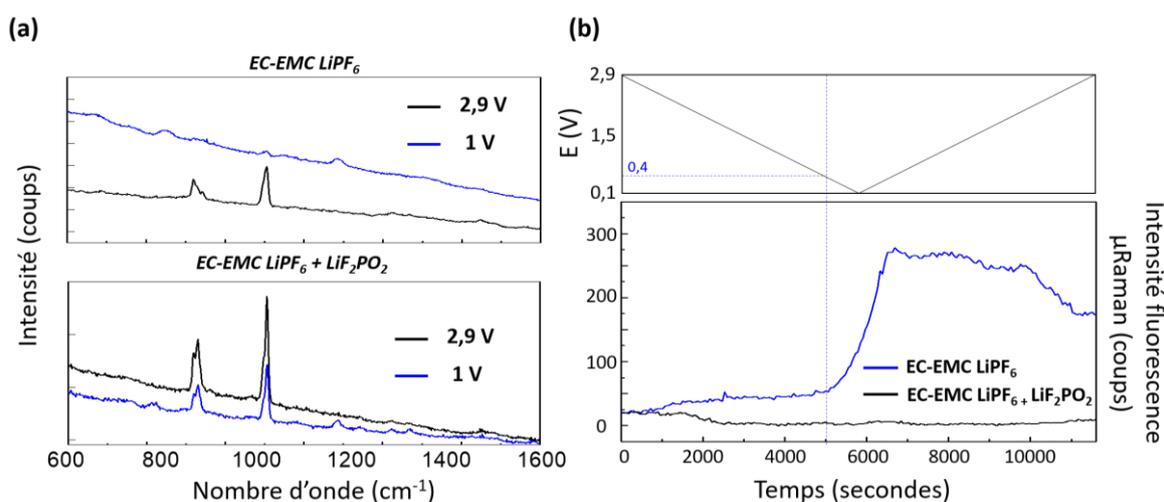


Figure 3-17 - Evolution de la fluorescence lors de la réduction de l'électrolyte sur carbone (a) Mise en évidence de l'absence de fond de fluorescence sur les spectres SHINERS lors de la formation de la SEI sur carbone dans EC-EMC LiPF₆ + LiF₂PO₂, en comparaison avec ceux obtenus dans EC-EMC LiPF₆. Spectres Raman bruts obtenus en SHINERS à 2,9 et 1,0 V (785 nm, puissance laser 0,9 mW, $t_{acq} = 3$ s, 8 accumulations) **(b)** Mise en évidence de l'augmentation d'intensité du fond de fluorescence des spectres obtenus en μ Raman lors de la formation de la SEI sur une électrode de carbone dans EC-EMC LiF₂PO₂, en comparaison avec ceux obtenus en présence de LiF₂PO₂ (785 nm, puissance laser 9 mW, $t_{acq} = 6$ s, 6 accumulations).

La présence de LiF_2PO_2 semble d'ailleurs jouer un rôle crucial sur la composition de la SEI. En effet, les bandes Raman à 652 , 1302 et 1430 cm^{-1} , qui apparaissent dans EC-EMC LiPF_6 et que l'on retrouvait aussi sur les spectres Raman de la SEI formée dans EC-DEC LiPF_6 (**Figure 3-16d**), ne sont pas présentes en utilisant LiF_2PO_2 . L'additif semble donc limiter la formation de certaines espèces non identifiées à ce jour. A l'inverse, l'ensemble des bandes Raman observées en présence de LiF_2PO_2 sont aussi présentes en son absence. L'apparition de la bande Raman à 1267 cm^{-1} (attribuée à la formation du composé LEMC) sur les spectres Raman obtenus sur carbone dans les trois compositions d'électrolyte sondées tend par exemple à prouver la présence de ce composé dans l'ensemble des SEIs formées en présence du solvant EC au contact du carbone (et de l'étain et de l'or). Il faut enfin noter l'absence de nouvelles bandes Raman lors du retour à un potentiel de $2,6\text{ V}$ dans EC-EMC LiPF_6 et EC-EMC $\text{LiPF}_6 + \text{LiF}_2\text{PO}_2$. Cela permet de conclure sur la stabilité des SEIs formées dans ces électrolytes par rapport à l'évolution des SEIs observées dans EC-DEC LiPF_6 (pas de formation tardive de LEC observée ici).

3.4. Conclusion

Suite à l'optimisation de la méthode SHINERS en systèmes lithium-ion dans le chapitre 2, l'objectif de troisième chapitre a été de démontrer son applicabilité à la détection et la caractérisation in situ des couches passives SEI formées lors de la réduction des électrolytes LIB sur des systèmes en opération. Pour cela, le problème majeur d'assignation spectrale des signatures Raman, rencontré dans les quelques études SHINERS déjà publiées en systèmes LIB, a été tout d'abord abordé puis contourné dans cette étude grâce à l'établissement, à la suite d'efforts importants, d'une banque spectrale Raman d'une série de composés (in)organiques signalés de façon récurrente dans la littérature comme des produits de dégradation des électrolytes LIB.

Les mesures SHINERS ont été ensuite réalisées sur divers matériaux d'électrodes négatives en conditions in situ et ont permis d'extraire avec succès des signatures chimiques interfaciales, de façon répétable et interprétable. Le mode de polarisation potentiostatique (in situ) a été préféré au mode de cyclage galvanostatique (operando) afin de saisir les premiers stades de formation de la SEI (à potentiels bien plus élevés que ceux associés à la lithiation), puis de suivre la croissance de la couche et l'évolution de composition. Cela permet ainsi d'avoir accès à la dynamique complète de formation et composition de la SEI sur une large gamme de potentiel explorée. Au total, les mécanismes de réduction de quatre compositions d'électrolytes ont pu être sondés (EC-DEC LiPF₆, PC LiPF₆, EC-EMC-LiPF₆ et EC-EMC LiPF₆ + LiF₂PO₂) sur trois matériaux d'électrodes différents (or, étain et carbone).

Ces mesures ont ainsi permis de mettre en évidence :

- **la formation puis la dissolution de DEDOHC** sur les électrodes d'étain cyclées dans un électrolyte composé de EC-DEC LiPF₆, responsable de la passivation ineffective et donc retardée de l'électrode en cyclage et en partie à l'origine de la capacité irréversible importante observée sur l'électrode d'étain. **La formation du composé LPDC** sur étain au contact de l'électrolyte PC LiPF₆ semble à l'inverse permettre une passivation rapide et effective de l'électrode,
- **la formation de LEMC** sur chaque matériau d'électrode sondé en présence du solvant EC. La stabilité de ce composé semble en revanche dépendre de la nature de l'électrode puisqu'il semble évoluer sur le carbone contrairement à ce qui est observé sur l'étain ou sur l'or,
- **la présence, en accord avec la littérature, de carbonates de lithium Li₂CO₃** sur électrodes de carbone mais son absence sur étain ou sur or,
- l'évolution de la SEI formée sur carbone dans EC-DEC LiPF₆, contrastant avec la stabilité de celle formée dans EC-EMC LiPF₆, et menant à la **formation de LEC** lors du balayage retour en potentiel,
- La modification de la réactivité de l'électrolyte EC-EMC LiPF₆ en présence de l'additif LiF₂PO₂ sur carbone.

De plus, cette étude a montré la **disparition progressive des bandes Raman de l'électrolyte au profit de celles attribuées à la SEI** sur l'étain cyclé dans un électrolyte PC LiPF₆ et sur carbone cyclé dans les électrolytes EC-DEC LiPF₆ et EC-EMC-LiPF₆. Ces observations, qui diffèrent des résultats obtenus sur or et sur étain dans EC-DEC LiPF₆ ou sur carbone dans EC-EMC LiPF₆ + LiF₂PO₂, témoignent d'un processus interfacial qui semble montrer la formation d'espèces fluorescentes lors de la réduction de l'électrolyte.

Ces résultats obtenus sur des électrodes négatives de batteries lithium-ion en opération ouvrent la voie à l'étude des processus interfaciaux mis en jeu aux interfaces électrodes positives / électrolyte. En utilisant les mêmes compositions d'électrolyte et les mêmes électrodes de travail en carbone, les mesures réalisées en SHINERS in situ à haut potentiel permettront de comparer la réactivité des électrolytes à des potentiels d'oxydation et de réduction.

Chapitre 4 : Origine et impact de l'instabilité interfaciale sur le matériau d'électrode positive $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) – Mise en évidence par des techniques operando croisées.

Alors que les processus mis en jeu aux interfaces électrode négative / électrolyte ont été étudiés de manière extensive durant ces 40 dernières années, les processus interfaciaux du côté positif ont fait l'objet de moins études, au regard du nombre de publications associées. Des phénomènes de dégradation nettement différents que ceux jusqu'alors observés aux électrodes négatives ont toutefois été mis en évidence sur les matériaux à base d'oxydes de métaux de transition et à structures spinelles (comme LiMn_2O_4 , LMO), lamellaires (LiCoO_2 , LCO) ou olivines (LiFePO_4 , LFP), parmi lesquels **i)** la dissolution des métaux de transition des matériaux hôtes (particulièrement importante dans le cas du LMO) et **ii)** l'oxydation catalytique des électrolytes LIB à la surface des matériaux à haute tension de fonctionnement.

En ce qui concerne la spinelle $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LNMO, des études ont révélé une dissolution importante du matériau actif (principalement Mn mais aussi Ni), ce dernier est pourtant une version améliorée de LMO au sein duquel on a substitué une fraction du Mn par du Ni afin de minimiser la présence du Mn^{III} instable à l'origine de la dissolution (réactions de dismutation en Mn^{IV} et Mn^{II} soluble). De plus, cette dissolution semble être corrélée à sa structure cristallographique et aux réactions interfaciales du matériau avec l'électrolyte. Enfin, la tension de fonctionnement élevée du matériau LNMO, de 4,7 V vs Li^+/Li en moyenne, est responsable d'une oxydation catalytique de l'électrolyte entraînant l'accumulation de produits de réaction à sa surface et la possible formation d'une interphase (semi)-passive CEI dont la nature et l'existence-même restent incertaines.

La mise en évidence de la nature (solide, semi-solide), de la composition et de la dynamique de formation de cette interphase, constitue un défi important qui pourrait permettre de progresser sur la compréhension des mécanismes de dégradation des performances du LNMO. La possible corrélation entre les processus d'oxydation de l'électrolyte et de dissolution du LNMO soulevée par plusieurs groupes de recherche (voir le **Chapitre 1**) reste également à démontrer et à approfondir afin de pouvoir proposer des stratégies (nouvelles formulations d'électrolytes, traitement de surface des matériaux etc.) visant à minimiser la perte de capacité associée, et ainsi améliorer la durée de vie des accumulateurs.

Afin de progresser sur la compréhension de ces processus de dégradation, différentes méthodes de caractérisation ont été développées en conditions operando et implémentées dans ce travail (μRaman , SHINERS, fluorescence, titrage électrochimique, XAS). En outre, dans le but d'identifier

/ déconvoluer le rôle de chacun des composants de l'électrode, des électrodes constitués du matériau pur LNMO seront étudiées en complément des électrodes composites. Enfin, pour tenter d'établir une corrélation entre la dissolution du matériau et l'oxydation de l'électrolyte, des électrodes composites de LNMO de structures cristallographiques différentes seront préparées et cyclées au contact de compositions d'électrolyte variées.

Une première partie sera donc dédiée à la préparation de films minces de LNMO pur puis d'électrodes composites de LNMO de différentes structures cristallographiques qui seront utilisées pour caractériser les mécanismes de dissolution des métaux de transition du LNMO en cyclage.

La seconde partie de ce chapitre aura pour but de suivre les changements de composition de l'interface LNMO / électrolyte en cyclage, à l'aide de la méthode SHINERS utilisée en conditions operando et implémentée sur des films minces modèles (LNMO pur, homogénéité de la surface, électrodes non poreuses).

Une dernière partie sera enfin consacrée à la caractérisation du processus de communication / contamination chimique croisée sur des systèmes LNMO / lithium et LNMO / graphite via le développement et l'application de trois méthodes d'analyse en conditions in situ / operando : la spectroscopie d'absorption des rayons X, l'étude de la fluorescence en spectroscopie μ Raman et une méthode électrochimique innovante de titrage de la dissolution du LNMO en temps réels.

4.1. Suivi operando des changements de composition du matériau LNMO en cyclage

4.1.1 Préparation d'électrodes composites

4.1.1.1. Synthèse de la poudre de LNMO

La stratégie suivie dans cette étude a été de synthétiser les deux polymorphes de LNMO afin d'évaluer l'impact de la structure cristallographique sur sa réactivité interfaciale. Pour cela, les protocoles détaillés par Aktekin et al. ²⁰ ont été adaptés. Trois poudres de précurseurs sont d'abord mélangées dans de l'acétone (à hauteur des poudres) :

- 20 grammes d'hydroxyde de lithium ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)
- 22,08 grammes d'hydroxyde de nickel (II) ($\text{Ni}(\text{OH})_2$)
- 56,4 grammes d'oxyde de manganèse (III) (Mn_2O_3)

L'homogénéisation du mélange est réalisée pendant 3 heures dans un broyeur planétaire à jarres inox et billes en agate. La « pâte » résultante est ensuite placée à température ambiante pendant 12 heures pour permettre l'évaporation de l'acétone. La totalité de la poudre subit alors un premier traitement thermique de 12 heures à 800 °C avec une montée en température progressive de 5 °C/minute puis une redescente en température non contrôlée (inertie du four). L'obtention d'un matériau LNMO désordonné suite à cette étape peut être expliquée par la formation de lacunes d'oxygène dans la structure à partir de 700 °C ^{21 22}. La moitié de la poudre subit ensuite un second traitement thermique de 12 heures à 600 °C avec une montée progressive de 10 °C/minute et une descente contrôlée de -0,4 °C/minute. Ce second traitement thermique est réalisé sous flux constant d'oxygène afin d'obtenir un matériau LNMO ordonné. Ces différentes étapes de synthèse sont résumées en **Figure 4-1**.

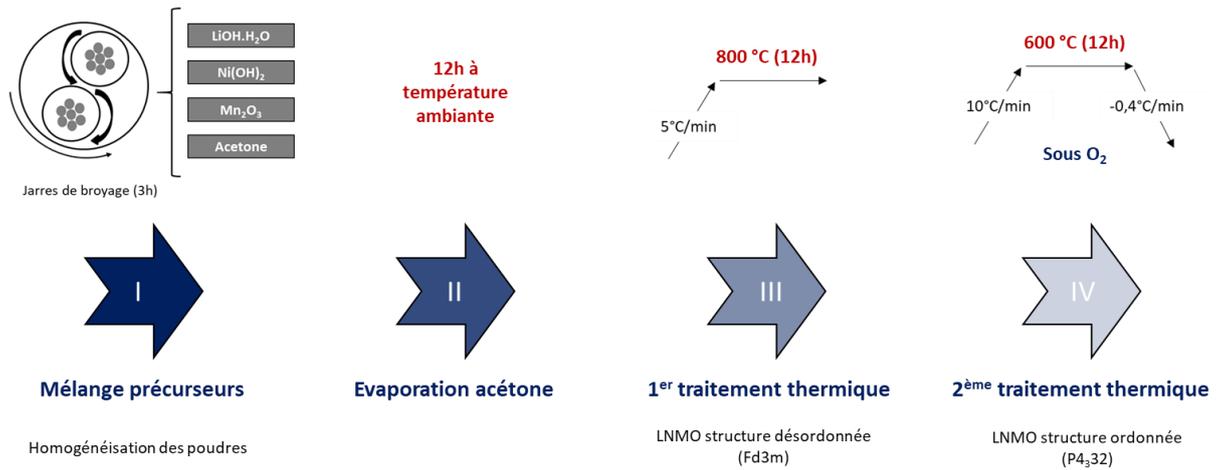


Figure 4-1 - Représentation schématique des étapes de synthèse des LNMO « ordonné » et « désordonné » (d'après le protocole détaillé par Aktekin et al. ²⁰)

4.1.1.2. Préparation des électrodes composites de LNMO

Les électrodes composites à base de LNMO désordonné et ordonné ont été préparées selon 4 étapes successives principales (résumées en Figure 4-2) :

- préparation d'une encre liquide / visqueuse composée des poudres du matériau actif et de noir de carbone, du liant (gel de PVDF) et d'une quantité contrôlée du solvant N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) pour contrôler la viscosité du mélange. Le détail de la nature du noir de carbone, du liant et les proportions utilisées sont confidentielles (savoir-faire Saft). L'homogénéisation du mélange est réalisée en utilisant une défloculeuse opérant à 1000 tr/min pendant 2 heures.
- enduction de l'encre sur un collecteur de courant en aluminium à l'aide d'une table dédiée (lame d'encrier de type « Doctor Blade ») en ajustant la hauteur de la réglette d'enduction en fonction de l'épaisseur visée. L'épaisseur détermine le grammage de l'électrode, c'est-à-dire la quantité de matériau par unité de surface en mg/cm^2 .
- séchage des électrodes (évaporation du solvant NMP) pendant 15 minutes à 100 °C dans une étuve ventilée.
- calandrage permettant de contrôler l'épaisseur finale de l'électrode (et donc sa porosité) en faisant passer les électrodes entre deux rouleaux imposant une pression homogène sur la surface de l'électrode.

Les électrodes sont alors stockées en boîte à gant jusqu'à utilisation.

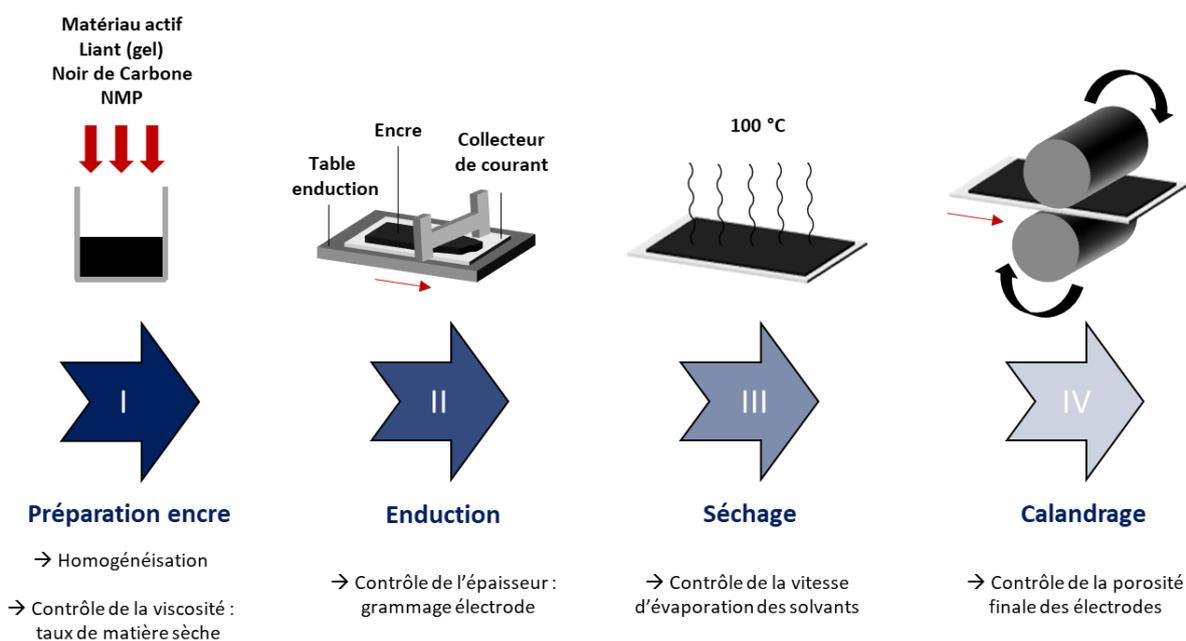


Figure 4-2 - Représentation schématique des 4 étapes principales de préparation des électrodes positives composites.

4.1.1.3. Caractérisation des matériaux / électrodes de LNMO

A la différence de la difficulté à distinguer les deux polymorphes du LNMO par mesures de diffraction des rayons X (structure cubique identique des 2 polymorphes)¹⁸⁹, la spectroscopie Raman permet de caractériser aisément la structure du LNMO synthétisé (travaux de Wang et al. ¹⁹⁰), en distinguant de par leur signature spectrale les polymorphes obtenus. Les spectres Raman obtenus sur les deux LNMO synthétisés et présentés sur la **Figure 4-3a&b** montrent une différence entre les spectres des deux composés au niveau des bandes à 408 et 600 cm^{-1} , ces dernières étant nettement mieux définies pour le LNMO ordonné que pour le LNMO désordonné. Cette observation est en accord avec celles de Wang et al. ¹⁹⁰. Cette différence peut s'expliquer par un plus faible nombre de modes normaux vibrationnels, ce qui est lié à la plus faible symétrie du LNMO ordonné par rapport au désordonné.

Cette différence se traduit également sur leur réponse électrochimique. Les profils de potentiels de premier cycle d'électrodes composites composées des deux polymorphes de LNMO, présentés **Figure 4-3c&d**, ont été obtenus en pile-bouton avec une électrode négative de lithium dans un électrolyte EC/EMC=30/70 (v/v), $1,2\text{ M LiPF}_6$. Alors qu'un double plateau à $4,7$ et $4,75\text{ V}$ vs Li^+/Li correspondant aux oxydations successives $\text{Ni}^{(+II)} \rightarrow \text{Ni}^{(+III)}$ puis $\text{Ni}^{(+III)} \rightarrow \text{Ni}^{(+IV)}$ est observé dans les deux cas lors de la délithiation du LNMO, la présence du $\text{Mn}^{(+III)}$ dans la structure LNMO désordonnée se traduit par un plateau supplémentaire entre 4 V et $4,2\text{ V}$ correspondant à l'oxydation du $\text{Mn}^{(+III)}$ en $\text{Mn}^{(+IV)}$. Dans les deux cas, une charge similaire de 145 mAh/g est obtenue lors de la première charge et d'environ 135 mAh/g lors de la première décharge. Etant donné que le cyclage se déroule ici avec une

électrode négative de lithium (pas / peu de perte de capacité irréversible lié à la formation d'une SEI sur lithium), la capacité théorique du LNMO, de 147 mAh/g, est attendue lors de la première décharge et une « extra-capacité » devrait apparaître lors de la première charge en considérant les réactions d'oxydation de l'électrolyte à 4,7 V. Ces valeurs ne sont pas atteintes dans ce cas de figure car aucune étape de « floating » n'a été imposée au système (chronoampérométrie à 4,9 V en fin de cyclage jusqu'à ce que le courant atteigne une valeur équivalente à un régime C/100). En effet, en travaillant avec des électrodes composites d'environ 7 mg/cm² à un régime C/10, il est ici vraisemblable que l'état de charge à 100% ne soit pas réellement atteint en fin de charge dans ces conditions.

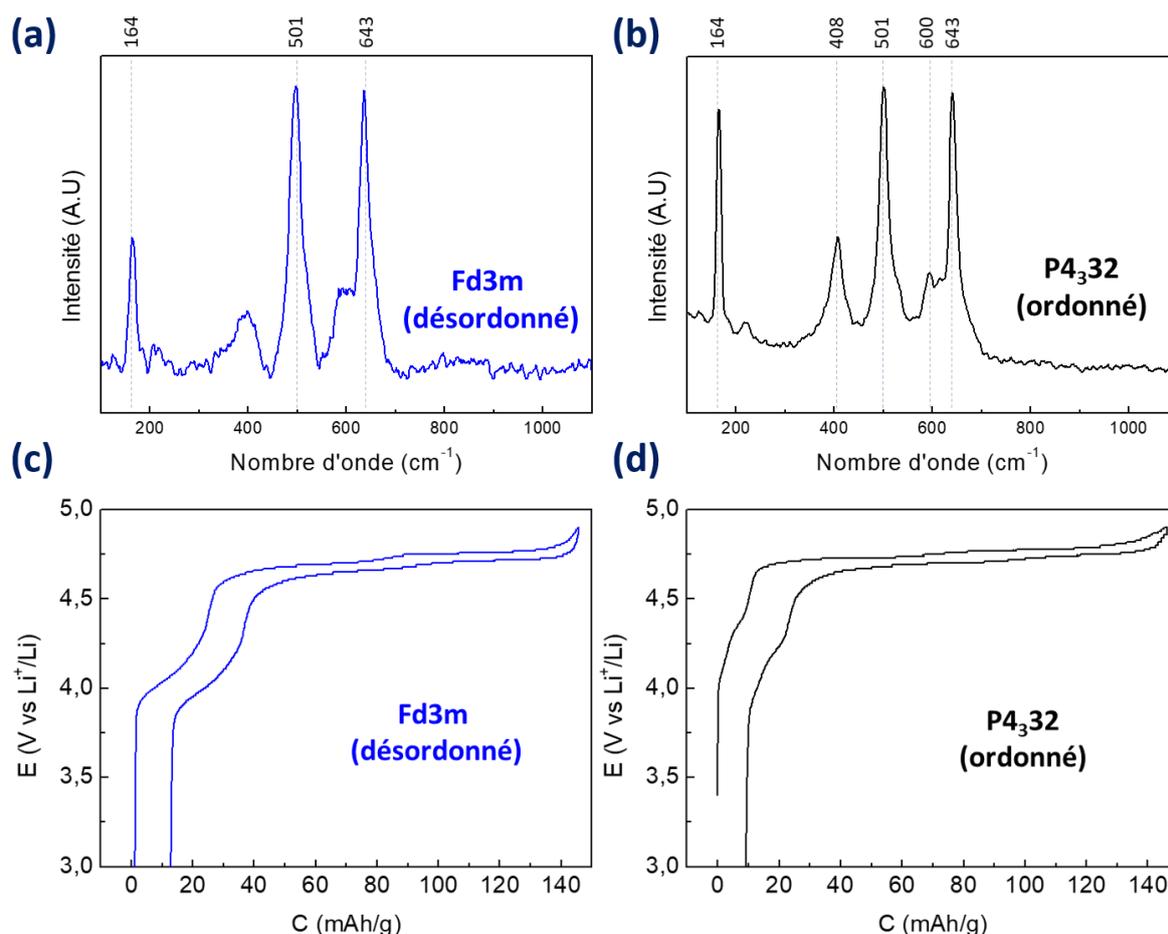


Figure 4-3 - Caractérisation des deux polymorphes du LNMO synthétisés durant ces travaux - Spectres Raman obtenus sur la poudre du matériau : (a) à structure Fd3m (dite désordonnée), (b) à structure P4₃32 (dite ordonnée). Les bandes Raman à 600 et 408 cm⁻¹ plus marquées sur le LNMO ordonné permettent de facilement différencier les deux polymorphes. Profil de potentiel d'électrodes composites de LNMO : (c) désordonné et (d) ordonné cyclées versus lithium dans EC/EMC=30/70 (v/v), 1,2 M LiPF₆ à un régime C/10 estimé sur la base des masses des électrodes avant montage.

Ces électrodes seront celles utilisées dans la suite des travaux présentés dans ce chapitre (à partir de la section 3.1).

4.1.2 Elaboration d'électrodes de LNMO pur (films minces)

La seule étude SHINERS publiée sur électrode positive (groupe de recherche de Tian et al.¹²⁸) a été réalisée sur une électrode composite poreuse à base de NMC. Néanmoins, aucun détail sur le protocole de dépôt des SHINs, sur leur répartition à la surface de l'électrode ou sur leur possible détection / identification par microscopie optique n'est donné dans cette étude. Notre expérience des mesures SHINERS sur des électrodes composites poreuses, nous permet d'émettre de sérieux doutes sur la qualité de ces travaux (ou au moins sur leur exposé) et sur leur reproductibilité. En effet, lors de nos tentatives répétées de dépôt des SHINs par « drop-casting » puis séchage, les particules ne pouvaient être identifiées à la surface de l'électrode car systématiquement noyées dans les pores des électrodes.

Dans le but de contourner cette difficulté et de pouvoir déconvoluer les réponses interfaciales du matériau actif de celles d'agents conducteurs, il a donc été décidé de travailler sur des films minces de LNMO pur non poreux, dont la préparation est détaillée ci-dessous.

4.1.2.1. Préparations de films minces de LNMO

Des films minces de LNMO ont été préparés dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de recherche de Renaud Bouchet au laboratoire LEPMI à Grenoble, selon le protocole détaillé dans les travaux de Dumaz et al.¹⁹¹ La méthode de dépôt électrostatique par pulvérisation (autrement appelé ESD pour « Electrostatic Spray Deposition ») a été utilisée pour formuler ces électrodes. Le protocole se découpe en trois étapes résumées en **Figure 4-4** :

- les précurseurs LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans un rapport 50:50 éthanol/Buthyl carbitol.
- la solution est prélevée avec une seringue puis placée sur un pousse-seringue réglé à une vitesse de 1 mL/h. Une cale en acier inoxydable (316L, diamètre 16 mm et 5 mm d'épaisseur), jouant le rôle de substrat, est ensuite placée à 30 mm de l'aiguille de la seringue et une tension de 8 kV est appliquée entre cette aiguille et le substrat. La température de la cale est maintenue à 180 °C. Un spray se forme lors de la pulvérisation des gouttes sortant de la seringue sous l'effet du champ électrostatique. Un déplacement continu du substrat sur une surface de 20 mm x 20 mm pendant 80 minutes permet de déposer, de manière homogène, une couche d'environ 2 μm d'épaisseur de matériau sur la surface de la cale en acier inoxydable.
- l'électrode est ensuite placée dans une étuve à 600°C pendant 1 heure pour contrôler la structure cristallographique du LNMO.

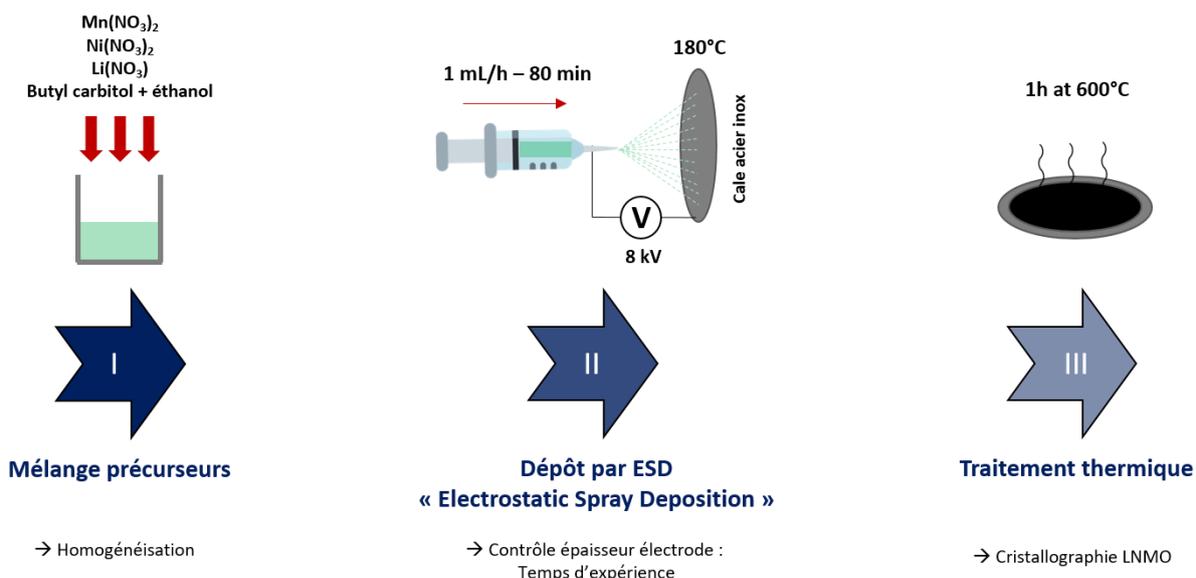


Figure 4-4 - Représentation schématique des 3 étapes de préparation des films minces de LNMO.

4.1.2.2. Caractérisation des films minces de LNMO

La caractérisation des électrodes synthétisées a été assurée par l'équipe de Renaud Bouchet dans le cadre de la thèse de Philippe Dumaz¹⁹². Les caractérisations présentées dans cette section sont donc issues de leurs travaux et peuvent être retrouvées plus en détail dans le manuscrit de thèse suivant : [192].

La morphologie des films minces de LNMO a d'abord été examinée par microscopie électronique à balayage. L'étude à faibles grossissements révèle que la surface est craquelée et composée de plaques d'une à plusieurs dizaine(s) de microns (**Figure 4-5a**). Ces craquelures apparaissent suite au traitement thermique à 600°C et pourraient provenir à la fois de l'expansion / contraction thermique du substrat et / ou de l'évaporation des solvants piégés dans la couche déposée au cours du recuit à 600°C. A plus fort grossissement (**Figure 4-5b**), les plaques présentent en revanche une très faible rugosité / porosité. Enfin, la micrographie MEB présentée en **Figure 4-5c** montre une épaisseur des films minces de l'ordre de 1,9 μm (contre une centaine de micromètre pour les électrodes composites précédemment préparées).

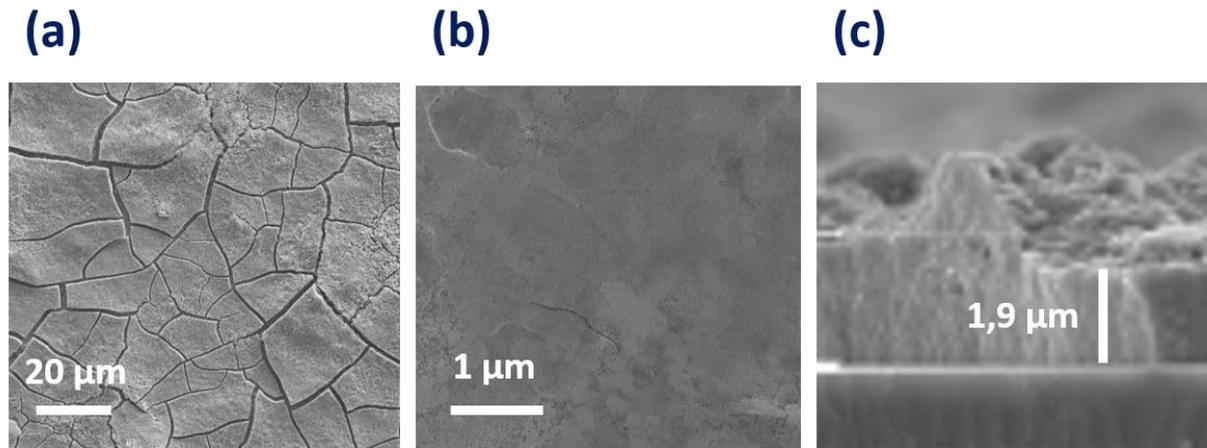


Figure 4-5 - Micrographies MEB d'une électrode film mince de LNMO : ces films sont d'aspect craquelé et sont composés de plaques très denses d'une épaisseur inférieure à 2 μm. Figure adaptée des travaux de Dumaz et al. ¹⁹² (collaboration pour l'élaboration de ces films minces de LNMO).

Les résultats des analyses DRX obtenus sur les films minces de LNMO (géométrie Bragg-Brentano) sont ensuite donnés en **Figure 4-6b**. Alors que les pics relatifs au substrat d'inox, représentés par des flèches sur la figure, sont visibles (la pénétration des rayons X peut atteindre 10 μm), une phase distincte du LNMO apparaît également. Celle-ci semble correspondre à une phase d'oxyde de fer / chrome (représentée par les astérisques). La présence de cette phase en quantité conséquente témoigne d'une diffusion élevée des éléments présents dans l'inox 316L lors des recuits à 600°C.

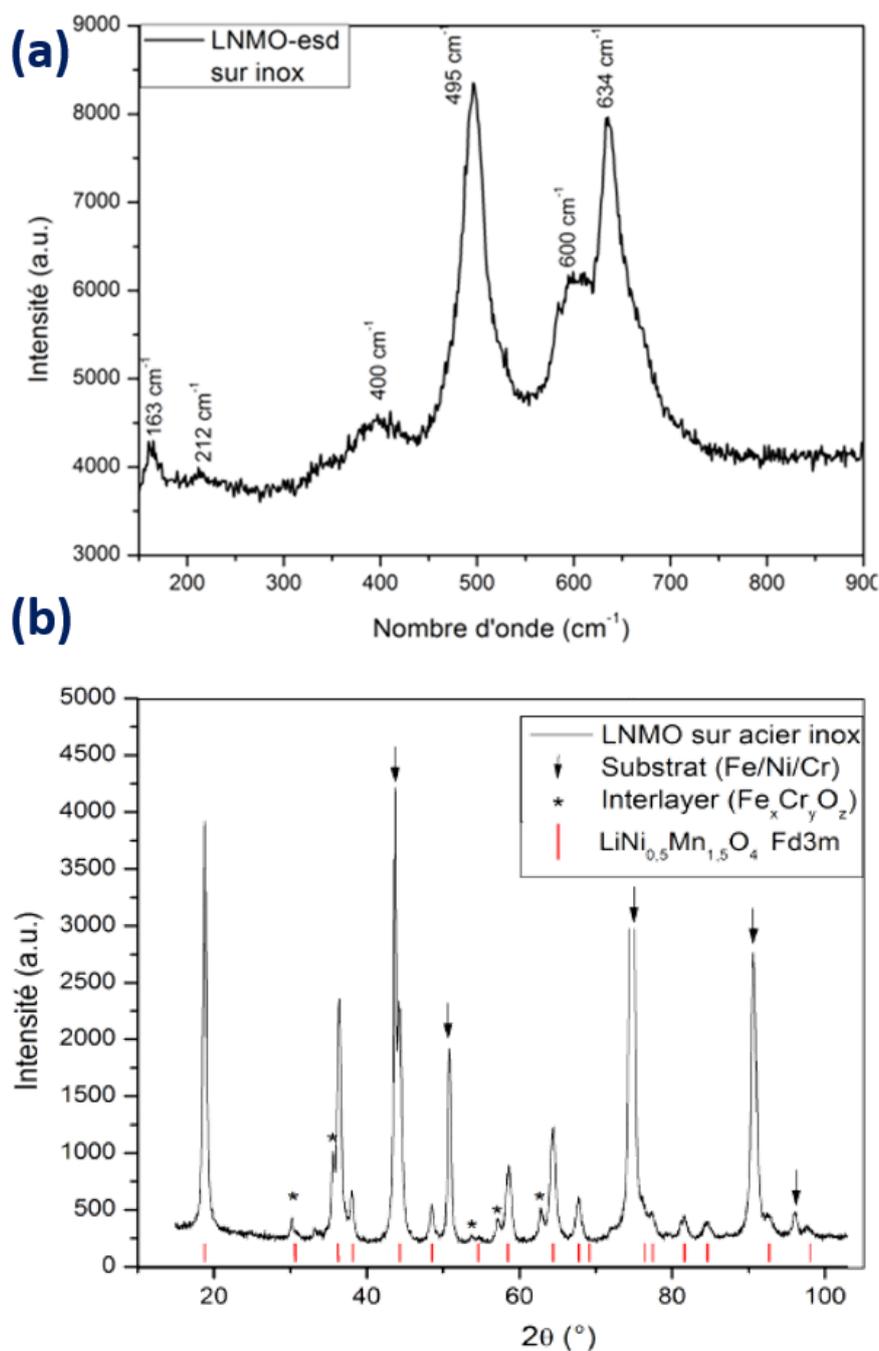


Figure 4-6 - Caractérisation structurale du LNMO (désordonné) déposé en film mince : (a) spectre Raman et (b) diffractogramme en géométrie Bragg-Brentano du LNMO déposé sous forme de film mince par ESD sur substrat inox 316L. Figure adaptée des travaux de Dumaz et al. ¹⁹² (collaboration avec le LEPMI pour l'élaboration de ces films minces de LNMO).

Ces électrodes films minces de LNMO seront utilisées dans la suite des travaux présentés dans la suite de ce chapitre (jusqu'à la section 4.3.1).

4.1.2.3. Etude des dynamiques de changements de composition du LNMO par spectroscopie μRaman operando

L'étude par spectroscopie μRaman operando (cellule spectro-électrochimique de type pile-bouton) présentée dans le **Chapitre 2** et réalisée sur une électrode composite d'un LNMO commercial avaient montré une hétérogénéité importante de composition de surface de l'électrode, avec des grains de matériau actif à différents degrés de lithiation pendant le cyclage. Rappelons tout d'abord que l'analyse Raman sonde un volume d'environ $1 \mu\text{m}^3$ sur une électrode de plusieurs dizaines de μm d'épaisseur, l'analyse est donc restreinte aux grains de matériau actif présents à l'extrême surface de l'électrode. Selon la longueur des chemins de percolation électronique (et ionique) débouchant sur ces grains et selon la position de ces derniers (au centre de l'électrode ou au plus près de la contre-électrode de lithium percée), les effets de résistance ohmique (de contact et d'électrolyte) peuvent se manifester de façon plus ou moins marquée, expliquant les hétérogénéités de composition observées. L'optimisation des conditions de cyclage (régime de charge et géométrie de la cellule), qui visait à réduire les effets de chute ohmique pouvant en partie expliquer ces hétérogénéités, n'avait pas été concluante. Il n'avait donc pas été possible d'extraire une dynamique de composition en cours de cyclage représentative des processus de (dé)lithiation intrinsèques au matériau LNMO.

Pour contourner ce problème, les films minces de LNMO pur ont été utilisés pour que d'une part la composition des électrodes soit extrêmement homogène (aucun noir de carbone ou de liant n'est utilisé) et pour que d'autre part la faible épaisseur des électrodes permette de favoriser l'homogénéité des réactions au sein des électrodes. En effet, le volume sondé en Raman de $1 \mu\text{m}^3$ permet, sur ces films minces de LNMO (films opaques d'une épaisseur d'environ $2 \mu\text{m}$), d'accéder aux dynamiques de changements structuraux des grains de LNMO au proche voisinage du collecteur de courant. Enfin, cela permet de travailler avec de très faibles densités de courant lors des cyclages (capacité théorique d'environ $50 \mu\text{Ah}$ contre environ 2mAh pour les électrodes composites préparées dans cette étude) ce qui limite grandement l'apparition de surtensions en cyclage.

Dans ces conditions, les résultats résumés dans la **Figure 4-7** ont été obtenus. Le cyclage a été réalisé à un régime estimé de $C/10$. Il est ici difficile d'estimer la masse exacte de matière active disponible sur ces électrodes de film mince étant donné leur méthode de préparation. En effet, outre la faible masse du LNMO déposé au regard de la masse de la cale utilisée comme collecteur de courant, la formation d'une couche non cyclable entre le collecteur de courant et le LNMO, lors du traitement thermique de l'électrode, a été observée. Celle-ci est issue de la diffusion d'éléments de la cale en acier inoxydable vers le LNMO lors du traitement thermique à 600°C (visible sur les résultats DRX présentés en **Figure 4-6b**, la description détaillée de ce phénomène et une analyse de composition de cette couche

sont données dans les travaux de Dumaz et al. ¹⁹¹). Ainsi, la capacité de l'électrode a été estimée en considérant que la capacité théorique du LNMO de 147 mAh/g était obtenue lors de la première décharge (cyclage vis à vis du lithium donc pas / peu de perte de capacité due à la formation de la SEI). Cela nous donne ainsi une capacité de 195 mAh/g sur la première charge (**Figure 4-7**). Cette « extra-capacité » peut s'expliquer par les mécanismes d'oxydation de l'électrolyte et par la possible présence de traces d'eau / d'impuretés pendant la première charge. En effet, le ratio quantité d'électrolyte / masse de matériaux actif est ici multiplié par environ 50 par rapport aux conditions de cyclage d'une électrode composite de 7 mg/cm² de LNMO en pile-bouton. Cela peut donc expliquer que la proportion des réactions secondaires responsables de la capacité additionnelle obtenue en première charge soit grandement augmentée sur ce système (environ 10 mAh/g de différence entre la capacité en charge et celle en décharge avait été observée sur les électrodes composite, **Figure 4-3**, contre 48 mAh/g sur les films minces de LNMO pur).

En outre, l'évolution de la composition de ces films minces a été suivie en spectroscopie μ Raman operando (cyclage galvanostatique réalisé à un régime C/5 au contact d'un électrolyte 1,2 M LiPF_6 dans EC/EMC=50/50 (v/v) et avec une feuille de lithium percée comme électrode négative). Un spectre Raman est collecté toutes les 15 minutes ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$, $P_{\text{laser}} = 9 \text{ mW}$, $t_{\text{acq}} = 6 \text{ s}$, 6 accumulations) pour extraire les variations de composition du LNMO en cyclage. Aucune exaltation de signal n'est ici nécessaire.

Etant donné que le volume sondé en μ Raman est de l'ordre du μm^3 et que son association avec la microscopie confocale donne la possibilité de contrôler le plan d'analyse, l'évolution des compositions de LNMO et celles de l'électrolyte à l'interface peuvent être suivies en parallèle. Les spectres Raman présentés en **Figure 4-7b** sont ainsi séparés en deux plages de nombres d'ondes afin de suivre les bandes Raman associées au LNMO (450 à 700 cm^{-1}) et les variations éventuelles d'intensité des bandes Raman associées à l'électrolyte (680 et 1200 cm^{-1}) en cours de cyclage.

➤ **Changements de composition du LNMO en cyclage :**

Comme présenté dans le **Chapitre 1**, les bandes Raman à 503 et 641 cm^{-1} , présentes lorsque le LNMO est lithié (début de la charge), ont été attribuées respectivement aux vibrations d'élongation $\nu(\text{Li-O}_2)$ et de déformation $\delta(\text{O}_2\text{-Li-O}_1)$ des liaisons Li-O entre le lithium et les deux oxygènes de la maille de LNMO ^{114 113}. Une sensible diminution de l'intensité de la bande à 641 cm^{-1} et un décalage progressif de la bande à 503 cm^{-1} vers 540 cm^{-1} sont observés lors de la délithiation du matériau pendant la charge (**Figure 4-7a**). Conformément aux observations de Bhatia et al. ¹¹⁴, cette augmentation du nombre d'onde de la bande à 503 vers 540 cm^{-1} reflète une diminution de la longueur de la liaison Ni-O avec

l'extraction progressive de Li. Il semblerait donc que les bandes Raman à 503 et 540 cm^{-1} soient respectivement attribuées aux modes d'élongations symétriques $\nu(\text{O-Ni}^{\text{II}}-\text{O})$ et $\nu(\text{O-Ni}^{\text{IV}}-\text{O})$.

La bande Raman présente à 540 cm^{-1} reste ensuite intense en début de décharge puis une nouvelle transition est observée pour obtenir de nouveau le spectre Raman initial du LNMO lithié qui reste stable sur la fin de la décharge. Ceci démontre la bonne réversibilité du processus d'extraction-insertion du lithium.

Néanmoins, une dissymétrie de cinétique des changements de degré d'oxydation du Ni au sein du LNMO (et donc de son degré de lithiation réel) apparaît entre la charge et la décharge de l'accumulateur. Renommons « 1 » la composition du LNMO lithié (Ni^{II} , deux bandes Raman à 503 et 641 cm^{-1}), « 2 » la composition du LNMO semi-délithié (Ni^{III} , une large bande entre 490 et 552 cm^{-1} dont le maximum se décale progressivement entre 503 et 540 cm^{-1}), et « 3 » celle du LNMO délithié (Ni^{IV} , une bande Raman unique à 540 cm^{-1}). La *composition 1* est ici observée entre 0 et 35 % de l'état de charge (autrement appelé SOC pour « State Of Charge ») lors de la charge et entre 55% et 0% en décharge, soit un décalage non négligeable de 20 %. C'est aussi le cas pour la *composition 2*, obtenue entre 35 et 65 % du SOC en charge et entre 92 et 55 % en décharge, et pour la *composition 3*, observée entre 65 et 100 % du SOC en charge et seulement entre 100% et 92 % en décharge. Cette dissymétrie permet de mettre en évidence des mécanismes d'insertion du lithium dans le LNMO en charge différents de ceux correspondant à la désinsertion du lithium en décharge. Aucun résultat publié ne nous a permis de définir l'origine de ces processus propres au matériau LNMO. De futures études devront ainsi être réalisées pour répondre à ce questionnement.

➤ **Suivi des changements de composition de l'électrolyte ?**

S'il est possible de suivre les dynamiques de (dés)insertion du lithium en cours de charge par microscopie Raman confocale, la sensibilité et la résolution axiale (en Z) de cette technique ne permet pas de suivre les changements subtiles éventuels de composition de l'électrolyte à l'interface (désolvatation de Li^+ ou électro-oxydation de l'électrolyte), le volume d'électrolyte sondé de l'ordre du μm^3 étant trop important. Aucune variation d'intensité des bandes Raman de l'électrolyte n'a en effet été observée en μRaman . Aucune nouvelle bande n'est apparue non plus, ce qui confirme que des méthodes d'exaltation du signal Raman sont nécessaires pour suivre ces processus interfaciaux. Notez également que le fond de fluorescence des spectres Raman, caractéristique de la génération d'espèces fluorescentes en oxydation (voir **chapitre 1**), n'évolue pas significativement sur des films minces de LNMO.

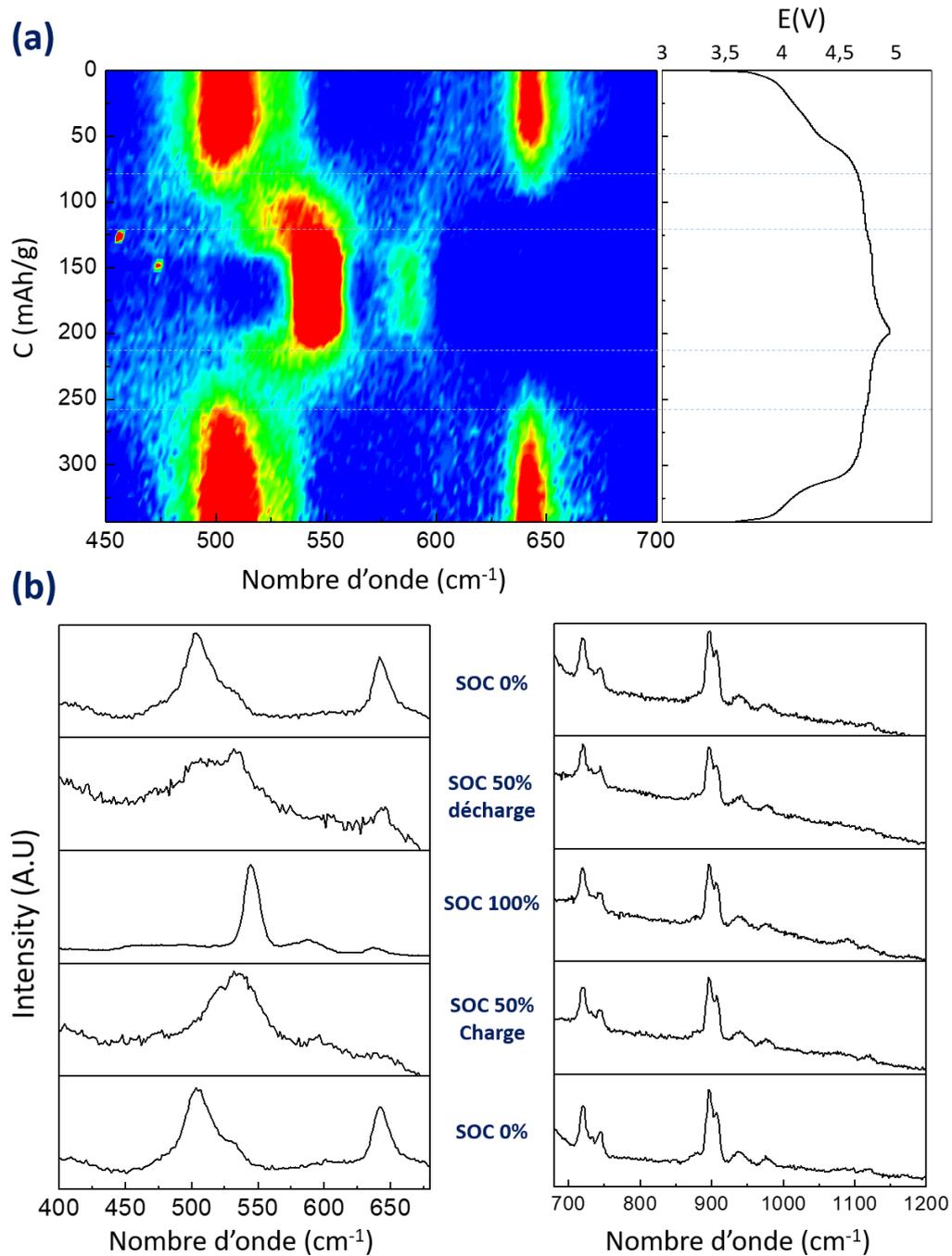


Figure 4-7 - Suivi des changements de composition du LNMO en cours de cyclage révélé par spectroscopie μ Raman operando sur films minces de LNMO : (a) cartographie de couleur 2D représentant l'intensité des bandes Raman en fonction du profil de potentiel du film mince de LNMO en cyclage et permettant d'en apprécier la dynamique de ses changements de composition. Les spectres Raman bruts obtenus toutes les 15 minutes ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$, $P_{\text{laser}} = 9 \text{ mW}$, $t_{\text{acq}} = 6 \text{ s}$, 6 accumulations) sont compilées ici. Le cyclage de l'accumulateur est réalisé à un régime d'environ $C/5 - D/5$ ($\pm 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans ce cas) ; (b) spectres Raman bruts obtenus à différents états de charge (SOC pour « State Of Charge ») lors de la charge et de la décharge de l'accumulateur. Les nombres d'onde compris entre 400 et 680 cm^{-1} permettent d'apprécier les changements de composition du LNMO quand ceux compris entre 680 et 1200 cm^{-1} permettent d'observer la stabilité des signatures Raman de l'électrolyte lors de la première charge et décharge du système.

4.2. Caractérisation des phénomènes interfaciaux à l'électrode positive par SHINERS in situ

Comme décrit au **Chapitre 1** (état de l'art), les mécanismes d'oxydation de l'électrolyte et la nature des couches (semi)-passives CEI développées à la surface des électrodes positives haute-tension restent incertains. Pour tenter d'élucider la dynamique de composition de cette interphase, les mesures SHINERS ont été implémentées en conditions in situ et operando sur LNMO et sur carbone.

4.2.1 CEI : « mythe ou réalité ? » Mise en évidence de l'instabilité interfaciale sur carbone

Dans un premier temps, des électrodes de carbone enduites sur un collecteur d'aluminium (préparation décrite au **Chapitre 3**) ont été étudiées dans le but de comparer la stabilité de l'interface carbone / électrolyte à bas potentiel, c'est-à-dire lors de la réduction de l'électrolyte (SEI), et à haut potentiel, lors de l'oxydation de l'électrolyte (CEI). Cette électrode de carbone décorée de SHINs, initialement à l'OCP (2,8 V, système carbone / lithium, électrolyte EC-EMC LiPF_6), a été soumise lors d'une première expérience à une polarisation entre 2,8 V et 4,5 V vs Li^+/Li (voltammétrie cyclique CV à 1 mV/s). Les résultats des tests sont comparés à ceux réalisés sur ce même système lors d'une CV entre 2,8 V et 0,1 V vs Li^+/Li à 1 mV/s (formation de SEI), et dont la description complète est donnée au **Chapitre 3**.

Les résultats présentés en **Figure 4-8** montrent tout d'abord que les signatures SHINERS obtenues au potentiel de circuit ouvert (environ 2,6 V) sont similaires sur les deux mesures, et correspondent à celles de l'électrolyte. Une variation nette de la composition de l'interface carbone / électrolyte est ensuite observée après polarisation. Les signatures Raman obtenues lorsque l'électrolyte est oxydé à 4,5 V ou bien réduit à 0,1 V sont en effet très différentes, confirmant que les mécanismes d'oxydation et de réduction de l'électrolyte et les produits de réaction attendus sont bien distincts. De plus, lors du retour à un potentiel proche de l'OCP, à 2,8 V, aucune modification de la signature Raman de la SEI formée à 0,1 V n'apparaît, attestant de sa stabilité. Par contraste, un changement drastique de la composition interfaciale développée à 4,5 V est observé lors du retour à 2,8 V. Ces observations tendent à soutenir l'hypothèse selon laquelle, de par la nature même des produits de réactions, et ce de façon décorrélée de la nature du matériau d'électrode, les phénomènes de réduction de l'électrolyte à l'électrode négative donnent lieu à des couches interfaciales plus stables que celles produites par oxydation à la positive.

Cette (in)stabilité des interfaces (interphases) détermine directement l'effectivité de la passivation des électrodes négatives et positives. Sur ces dernières, des espèces semi-solide et / ou

partiellement solubles produites en oxydation lors de la charge sont susceptibles de disparaître de l'interface (par diffusion, migration) soit lors de la décharge soit tout simplement à des potentiels inférieurs aux potentiels d'oxydation de l'électrolyte.

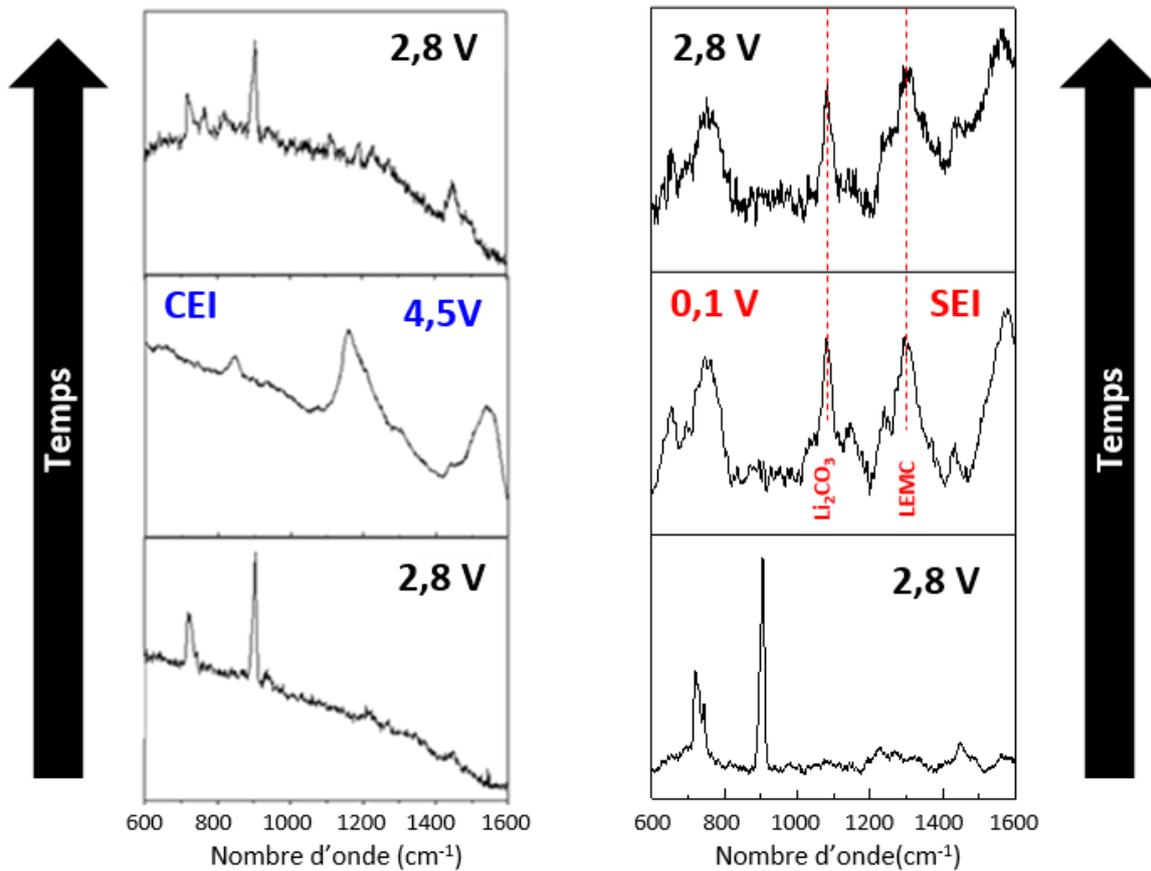


Figure 4-8 - Stabilités comparées de la CEI et de la SEI sur carbone révélées par SHINERS : comparaison des spectres SHINERS obtenus sur deux électrodes de carbone enduites sur aluminium et de compositions identiques, l'une à gauche polarisée entre 2,6 et 4,5 V (oxydation de l'électrolyte, formation de la CEI) et l'autre à droite entre 2,8 et 0,1 V (réduction de l'électrolyte, formation de la SEI). Les spectres SHINERS sont obtenus au cours de voltammétries cycliques à 1 mV/s, en conditions in situ sur une électrode de carbone décorée de SHINs et polarisée dans un électrolyte EC/EMC=30/70 (v/v), 1,2 M LiPF_6 (contre-électrode de lithium). $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$, $t_{\text{accq}}=6 \text{ secondes}$, 6 accumulations, $P_{\text{laser}} = 0,9 \text{ mW}$.

4.2.2 Dynamique interfaciale sur LNMO (films minces)

En vue de l'étude SHINERS interfaciale, les films minces de LNMO décorés de SHINs ont ensuite été montés face à une contre-électrode en lithium percée dans la cellule spectro-électrochimique de type pile-bouton, décrite auparavant, et mis au contact de l'électrolyte EC-EMC LiPF_6 . Plusieurs verrous techniques possibles compromettant le suivi in situ des processus interfaciaux mis en jeu aux interfaces LNMO / électrolyte ont été identifiés et seront évalués dans la suite :

- la rugosité non négligeable des films minces de LNMO, qui pourrait compliquer l'identification par microscopie optique des agglomérats de SHINs présents à sa surface,

- la section efficace de diffusion Raman (oxyde de métaux de transition) importante du matériau LNMO sous-jacent et la résolution axiale (verticale, en Z) limitée du microscope confocal (environ $1\ \mu\text{m}$) qui pourraient compromettre l'extraction de la signature SHINERS de l'interface électrode / électrolyte, même si les mesures réalisées avec succès sur carbone sont encourageantes,
- l'interférence possible de la sonde Raman avec les phénomènes observés à l'électrode positive, dans les conditions déjà optimisées pour les mesures sur les électrodes négatives (sonde Raman proche-infrarouge, balayage du laser).

➤ Positionnement de la sonde Raman

Comme anticipé, la rugosité des films de LNMO mise en évidence sur le cliché de microscopie optique présenté en **Figure 4-9a** rend difficile l'identification optique des agglomérats de SHINs. Cependant, une différence nette de signatures Raman est obtenue en déplaçant la sonde Raman à la surface de l'échantillon, notamment sur des zones suspectées de présenter des agglomérats (Raman exalté). La signature chimique extraite est en effet dominée par celle de l'électrolyte (nombres d'ondes supérieurs à $700\ \text{cm}^{-1}$) lorsque le laser est focalisé sur un agglomérat de SHINs et par la signature Raman de LNMO (nombres d'ondes inférieurs à $700\ \text{cm}^{-1}$) lorsque la sonde Raman est focalisée sur une zone a priori libre, comme illustré en **Figure 4-9b**. Ainsi, si l'identification optique des agglomérats de SHINs à la surface de l'électrode de LNMO peut être délicate, particulièrement en conditions in situ, le rapport d'intensité des bandes Raman associées au LNMO et à l'électrolyte renseigne sur le facteur d'exaltation locale et permet d'ajuster la position de la sonde Raman.

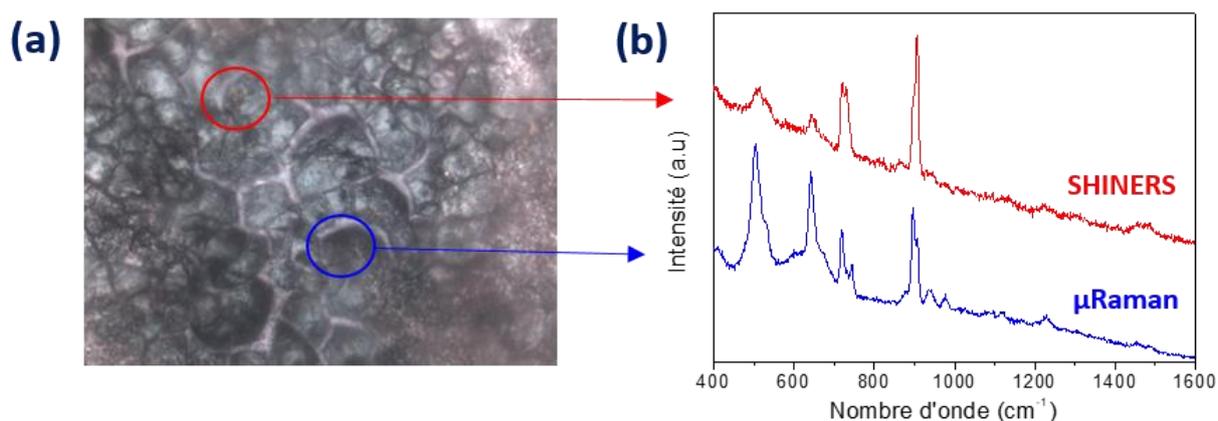


Figure 4-9 - Identification de points chauds SHINERS à la surface des films minces de LNMO : (a) micrographie optique de la surface de l'électrode film mince de LNMO décorée de SHINs en conditions in situ (grossissement x60) ; (b) spectres Raman obtenus en conditions in situ au niveau des zones marquées des cercles bleus et rouges sur l'image optique. $\lambda_{\text{exc}} = 785\text{nm}$, $t_{\text{acq}}=6$ secondes, 6 accumulations, $P_{\text{laser}} = 0,9\ \text{mW}$.

➤ **Interférence de la sonde Raman avec la CEI ?**

Bien que l'interface LNMO / électrolyte a été décrite comme évoluant constamment à haut potentiel (travaux de Meng et al. ¹⁹³ par FTIR operando sur LNMO), il nous a semblé assez claire, dès les premières mesures SHINERS réalisées in situ sur une électrode positive, que certaines des signatures Raman observées pouvaient être liées à une interférence de la sonde Raman avec l'interface LNMO / électrolyte lors du cyclage. Ceci a pu être démontré lors d'une expérience dont les résultats sont présentés en **Figure 4-10**. En réalisant un spectre SHINERS toutes les 60 secondes sur l'interface LNMO / électrolyte lorsque le potentiel du LNMO est maintenu à 3 V, aucune variation d'intensité des bandes Raman n'apparaît sur les spectres. En revanche, en réalisant le même test en maintenant cette fois le potentiel du LNMO à 4,6 V, de nouvelles bandes Raman apparaissent clairement, l'intensité desquelles augmente avec le temps d'exposition à la sonde laser. Ce phénomène n'est en revanche plus observé lors du retour aux potentiels inférieurs à 4 V. Notez, que le mode de balayage continu du laser décrit dans le **Chapitre 2**, qui permet la réduction de la puissance du laser par unité de surface et qui s'est avéré très utile pour caractériser la SEI côté électrode négative, semble ici d'un « secours » limité.

Cette observation, qui suggère soit une transformation de l'électrolyte sous faisceau assistée par le potentiel, soit la transformation sous faisceau des espèces formées lors de l'oxydation de l'électrolyte à la surface du LNMO, devra être prise en compte lors de l'interprétation des mesures SHINERS in situ réalisées sur ce système.

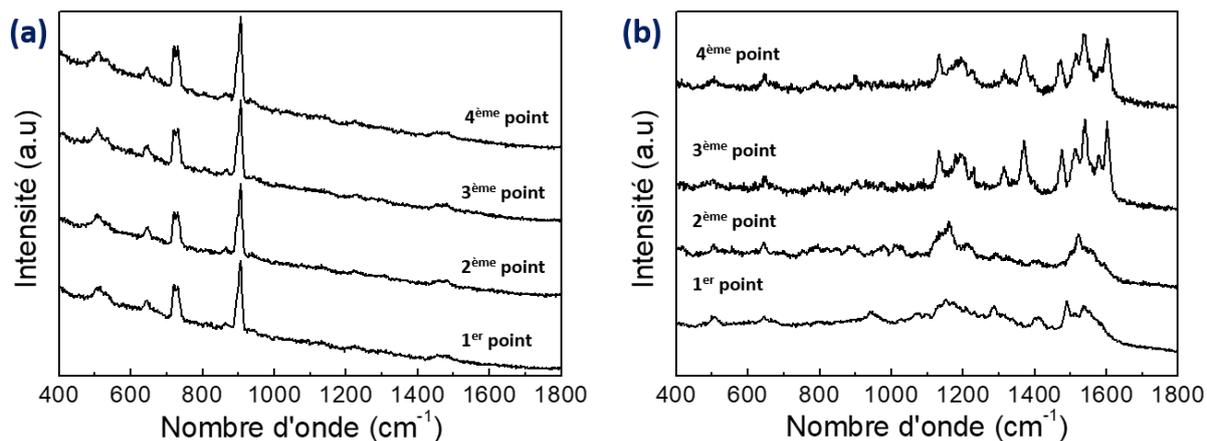


Figure 4-10: - Mise en évidence d'une possible interférence de la sonde Raman avec les espèces formées à haut potentiel sur LNMO - Spectres Raman enregistrés toutes les 60 secondes lors de la polarisation d'un film mince de LNMO à (a) 3 V et (b) 4,6 V dans les conditions suivantes : $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$, $t_{\text{acq}} = 6 \text{ secondes}$, 6 accumulations, $P_{\text{laser}} = 0,9 \text{ mW}$.

➤ **Choix du mode de polarisation de la cellule**

Le mode de polarisation potentiostatique (voltammétrie cyclique, in situ) a ici été préféré au mode de cyclage galvanostatique (operando) pour les deux raisons suivantes :

- la volonté de saisir les premiers stades d'oxydation de l'électrolyte étant donné que le potentiel du LNMO passe brutalement d'environ 3 V à 4,7 V vs Li^+/Li en cyclage galvanostatique. Le but étant d'évaluer la thermodynamique des mécanismes d'oxydation de l'électrolyte et d'avoir accès à la dynamique complète de formation et de composition de la CEI sur la gamme de potentiel couverte par le LNMO en fonctionnement.
- le souci d'optimiser, sur cette première étude SHINERS de la dynamique de formation de la CEI sur LNMO, la détection des espèces formées à haut potentiel en maximisant leur production instantanée aux courants d'oxydation élevés de l'électrolyte (les courants mis en jeu en cyclage galvanostatique des films de très faible épaisseur sont infimes, de l'ordre de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour un régime C/5).

La possibilité de réaliser des mesures SHINERS in situ sur LNMO à potentiel contrôlé tout en conservant une bonne représentativité des mécanismes de changements de composition du LNMO par rapport aux conditions de cyclage galvanostatiques a par conséquent dû être vérifiée.

La réponse électrochimique du film mince de LNMO (CV réalisées à 1 mV/s sur la plage de potentiel 3 - 5 V / Li^+/Li - Cycles de 4000 secondes) montre un double pic d'oxydation réversible correspondant à la double oxydation du $\text{Ni}^{(III)}$ en $\text{Ni}^{(IV)}$ (voir **Figure 4-11b**). Les signatures spectrales Raman obtenues aux potentiels de part et d'autre de ce double pic d'oxydation sont identiques à celles observés sur LNMO en mode galvanostatique (d'après les résultats présentés en section 4.1.2.3, la *composition 1* correspondant au LNMO lithié avant le pic et la *composition 3* correspondant au LNMO délithié après le pic). En dépit du régime de charge très important équivalent à 10 C pour les courants obtenus à 4,75 V lors de la délithiation du matériau, l'observation du double pic d'oxydation à partir de 4,7 V vs Li^+/Li , conformément au double plateau de potentiel observé en mode galvanostatique à C/10 (voir **Figure 4-7**), confirme que l'étude SHINERS in situ, en CV, réalisée sur des films minces de LNMO est pertinente.

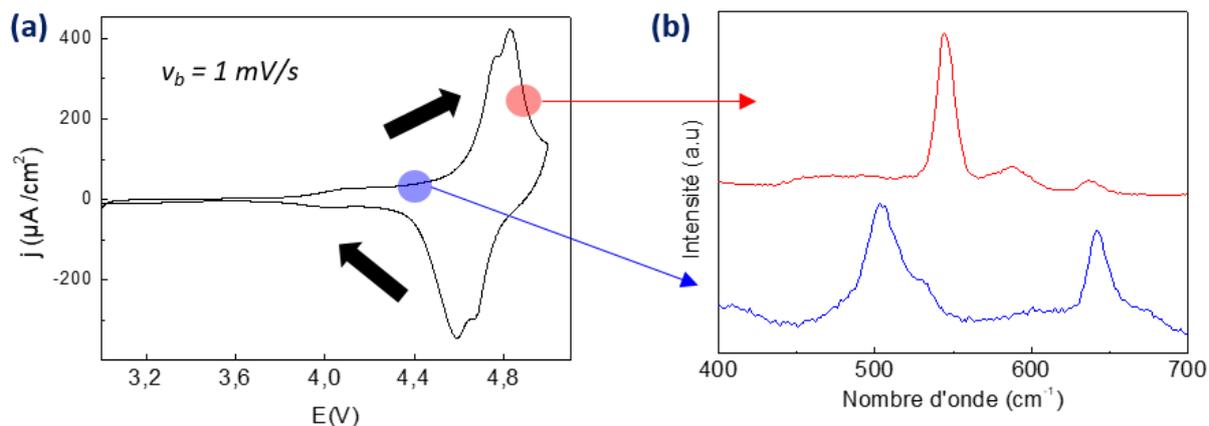


Figure 4-11 – Suivi μ Raman in situ de la composition de films minces de LNMO en cellule spectro-électrochimique de type pile-bouton : (a) réponse électrochimique (voltammétrie cyclique entre 3 et 5 V à 1 mV/s) de l'électrode de LNMO au contact d'un électrolyte 1,2M LiPF_6 dans EC/EMC=30/70 (v/v) (contre électrode percée de lithium) ; (b) spectres Raman obtenus en conditions in situ au cours de la polarisation du film mince de LNMO. $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$, $t_{\text{acq}}=6 \text{ secondes}$, 6 accumulations, $P_{\text{laser}} = 0,9 \text{ mW}$.

➤ Mesures SHINERS in situ sur films minces de LNMO

Les mesures SHINERS ont finalement été réalisées toutes les 200 secondes sur le système LNMO (film mince) au contact de l'électrolyte EC-EMC LiPF_6 , en utilisant une contre électrode de lithium et en appliquant une voltammétrie cyclique réalisée à 1 mV/s (variation du potentiel du LNMO de 200 mV entre chaque mesure Raman). Les résultats obtenus sont présentés en **Figure 4-12**. Le spectre Raman enregistré à l'OCP (3 V) montre les deux principales bandes Raman du LNMO ainsi que les principales bandes Raman de l'électrolyte, de façon similaire au spectre SHINERS présentés plus haut en **Figure 4-9b**. Aucune fluctuation d'intensité n'est observée lors de l'augmentation du potentiel jusqu'à 4,5 V. D'importantes variations sont en revanche visibles à des potentiels supérieurs. On observe notamment l'émergence de deux larges bandes, une première entre 1128 et 1264 cm^{-1} , et une deuxième entre 1463 et 1626 cm^{-1} dominant la contribution du signal Raman du LNMO et de l'électrolyte. Enfin, une diminution d'intensité progressive de ces deux larges bandes est observée lors du balayage retour à des potentiels inférieurs à 4 V. On obtient alors de nouveau, à plus faibles intensités néanmoins, les bandes Raman du LNMO et de l'électrolyte.

Il est important de noter ici que les résultats présentés (avec l'émergence puis la contribution dominante de deux larges bandes autour de 1200 cm^{-1} et autour de 1550 cm^{-1} lors de l'oxydation de l'électrolyte) ont été répétés sur 3 systèmes identiques (dont les résultats sont donnés en **Annexe 8**), en dépit de la possible interférence de la sonde SHINERS avec la composition interfaciale mentionnée avant.

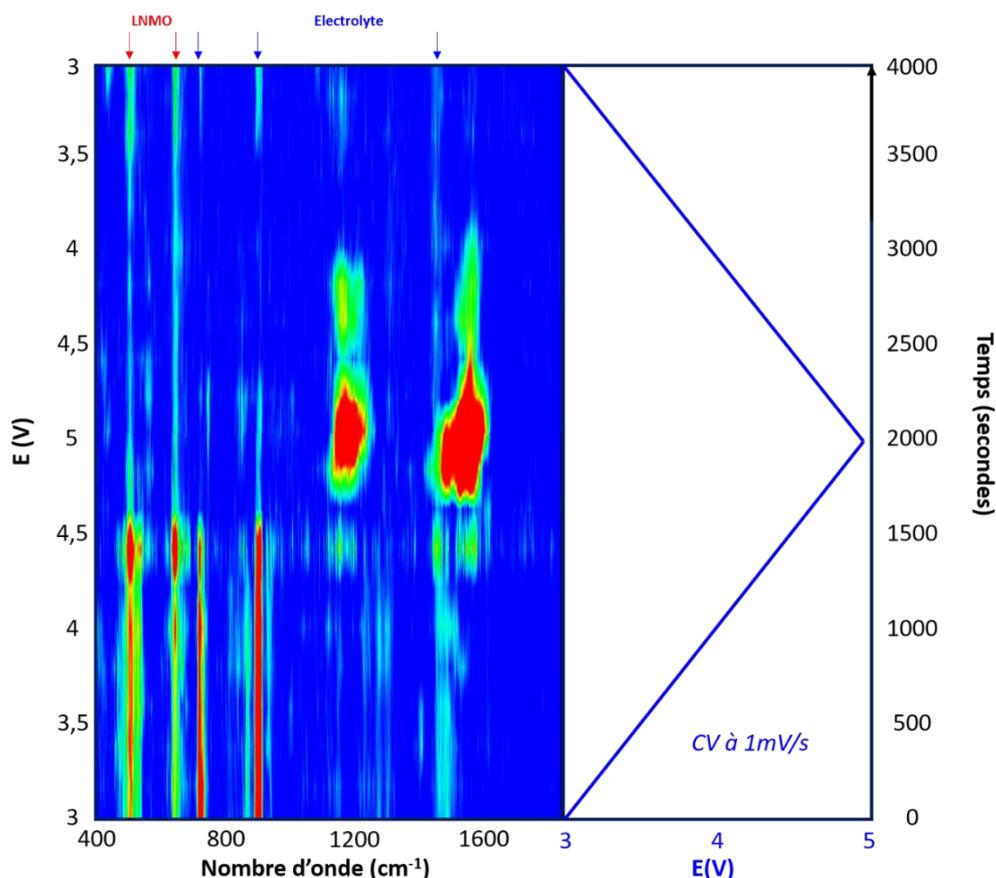


Figure 4-12 - Dynamique de composition (SHINERS) de l'interface film mince de LNMO / électrolyte dans EC/EMC=30/70 (v/v) 1,2 M LiPF_6 . Cartographie 2D spectro-temporelle représentant l'intensité des bandes Raman en fonction du potentiel appliqué au LNMO (voltammétrie cyclique entre 3 et 5 V à 1 mV/s, contre électrode de lithium) et permettant d'apprécier la dynamique de composition de l'interface LNMO / électrolyte. Les bandes Raman marquées par des flèches rouges correspondent aux bandes Raman caractéristiques du LNMO et celle marquée d'une flèche bleue aux bandes Raman de l'électrolyte. $\lambda_{\text{exc}} = 785$ nm, $t_{\text{acq}}=6$ secondes, 6 accumulations, $P_{\text{laser}} = 0,9$ mW. La ligne de base des spectres Raman a été systématiquement soustraite des spectres bruts.

➤ **Discussions autour de la dynamique de la formation / dissolution des produits d'oxydation de l'électrolyte**

Ces résultats mettent en évidence la possibilité de suivre les changements de composition de l'interface LNMO / électrolyte à des potentiels électrochimiques supérieurs à 4,5 V. L'apparition des deux larges bandes Raman aux potentiels élevés peut être attribuée à la formation d'espèces résultant de l'oxydation de l'électrolyte et / ou de la dissolution du matériau d'électrode LNMO. En revanche, la disparition de ces mêmes bandes lors du balayage retour à plus bas potentiel suggère que les espèces formées à haut potentiel à la surface de l'électrode positive ne sont pas « stables ». Ces espèces, si solubles dans l'électrolyte, peuvent par diffusion / migration s'éloigner et disparaître de l'interface électrode / électrolyte lors de la décharge. La formation d'une CEI très instable et évoluant fortement pendant le cyclage des accumulateurs est en accord avec les observations faites par Rinkel et al. ⁵ par RMN ou par Lu et al. ⁷⁸ par AFM, montrant la décomposition de l'électrolyte à des potentiels supérieurs

à 4,5 V sur des électrodes positives de LiCoO_2 et l'évolution systématique de l'interface en fonction du potentiel appliqué à l'électrode.

Cette dynamique de formation puis de dissolution de la CEI sur LNMO est en revanche contraire aux observations réalisées par Chen et al.¹⁴¹ lors de mesures SERS operando sur NMC utilisant des particules d'or nues. En effet, ces auteurs ont montré une dynamique de formation d'une CEI en fin de décharge (à 3V vs Li^+/Li) et une dissolution de celle-ci à des potentiels supérieurs (4,5 V vs Li^+/Li). Ils expliquent ce comportement par le fait que les chaînes polymères formées à la surface du NMC lors du cyclage seraient plus stables à bas potentiel. En revanche, le fait qu'aucune variation de composition à l'interface électrode / électrolyte n'ait été détectée dans leur étude lors de l'oxydation de l'électrolyte est surprenant, quand la grande majorité des études sur électrodes positives s'accordent à montrer la décomposition de l'électrolyte à haut potentiel^{69 194}. De plus, les conditions expérimentales utilisées dans cette étude, dont l'utilisation de nanoparticules d'or nues (non protégées de silice) pouvant réagir fortement avec l'électrolyte, rendent les résultats exposés difficilement interprétables et discutables. D'autre part, cette dynamique de formation puis de dissolution de la CEI sur LNMO nous amène à, de nouveau, questionner l'étude SHINERS sur NMC publiée par Tian et al. en 2020.¹⁹⁵ En effet, outre les conditions expérimentales peu détaillées dans cet article, les auteurs prétendent révéler en SHINERS la formation à haut potentiel de composés (LiF par exemple alors que cette espèce n'a pas de signature caractéristique en Raman) mais ne mentionnent à aucun moment une possible dissolution ou migration des espèces formées à haut potentiel lors de la relaxation de l'interface à plus bas potentiel.

➤ Stabilité d'espèces formées à haut potentiel

En plus de la dissolution apparente de la CEI formée sur LNMO et de la diffusion suspectée des produits lors de la décharge, la diminution d'intensité du signal Raman de LNMO et de l'électrolyte, concomitante avec la formation de la CEI, pourrait témoigner de la présence d'une couche passive stable à la surface du matériau LNMO. Le changement d'environnement diélectrique, suite à l'oxydation de l'électrolyte, pourrait expliquer la diminution d'exaltation du signal Raman associé à l'électrolyte et à LNMO suite à la voltammétrie cyclique imposée au système. Cette hypothèse est d'ailleurs étayée par la présence de bandes Raman à 437, 1079, 1307, 1445, 1560 et 1610 cm^{-1} en fin d'expérience (fin de décharge) comme illustré en **Figure 4-13**. Ces bandes Raman persistantes peuvent en effet traduire la formation d'espèces stables en surface du LNMO, correspondant à la présence d'un film semi-passif sur l'électrode.

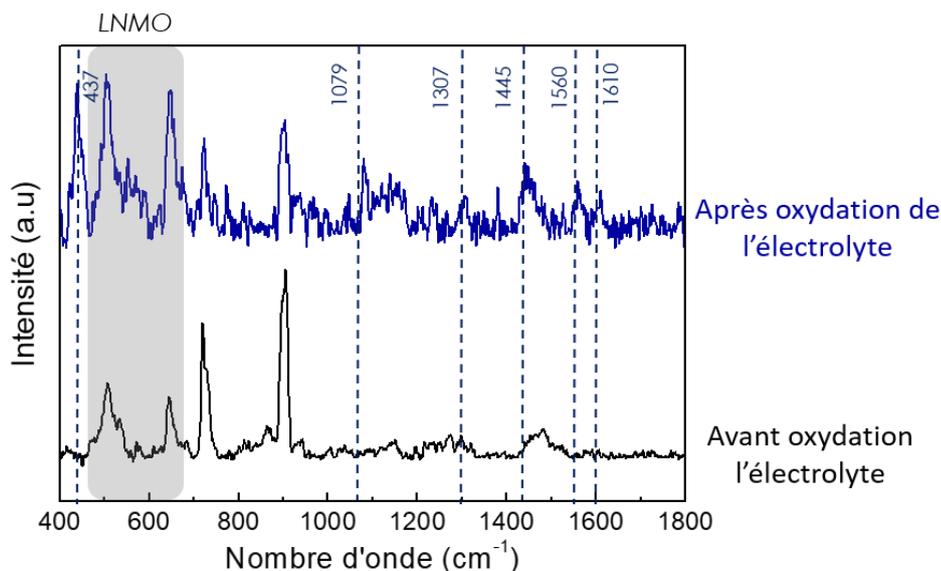


Figure 4-13 - Mise en évidence du changement de composition de la surface de LNMO suite à l'oxydation de l'électrolyte : spectres SHINERS obtenus en condition operando en début et fin de voltammétrie cyclique entre 3 et 5 V à 1 mV/s sur film mince de LNMO décoré de SHINs (contre électrode de lithium). $\lambda_{\text{exc}} = 785\text{nm}$, $t_{\text{acq}} = 6$ secondes, 6 accumulations, $P_{\text{laser}} = 0,9$ mW. La ligne de base des spectres Raman a été soustraite des spectres bruts et les spectres ont ensuite été normalisés pour faciliter leur lecture.

4.2.3 Identification des espèces formées à haut potentiel à l'interface LNMO / électrolyte

Etant donné qu'aucune étude Raman n'a pour le moment permis de caractériser clairement la composition d'une interface électrode positive / électrolyte, l'identification des signatures Raman obtenues lors de l'oxydation de l'électrolyte et lors du retour au potentiel initial (Figure 4-13) a nécessité d'importants efforts. Une recherche préliminaire a donc été menée pour recenser les espèces susceptibles d'être formées lors de l'oxydation de l'électrolyte et pour extraire les spectres Raman leur étant associées (par des mesures sur composés commerciaux ou bien par des simulations numériques). Ainsi, les spectres Raman de trois molécules issues de la dégradation de EC (*EC1* pour glyoxal, *EC2* pour glycolaldéhyde et *EC3* pour $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}$) ont dans un premier temps été simulés. Ces molécules, révélées par Moshkovich et al. ¹⁹⁶ par des mesures FTIR in situ couplées à des mesures d'EQCM, de RMN et de spectroscopie de masse, sont représentées en Figure 4-14a. Les spectres de ces espèces ont été calculés par DFT de façon similaire à ceux présentés dans le Chapitre 3, en suivant un modèle dit « phase gaz » ne prenant pas en compte l'environnement chimique des composés considérés. Les spectres calculés sont présentés en Figure 4-14b&c en comparaison des spectres SHINERS obtenus respectivement à 5V et au retour à 3 V du LNMO. Parmi ces trois molécules, uniquement les bandes Raman d'*EC1* (glyoxal) peuvent potentiellement être identifiées sur les spectres SHINERS obtenus sur LNMO en cyclage. Les bandes Raman de la CEI à 644 , 1235 et 1601 cm^{-1} pourraient donc être raisonnablement attribuées au glyoxal.

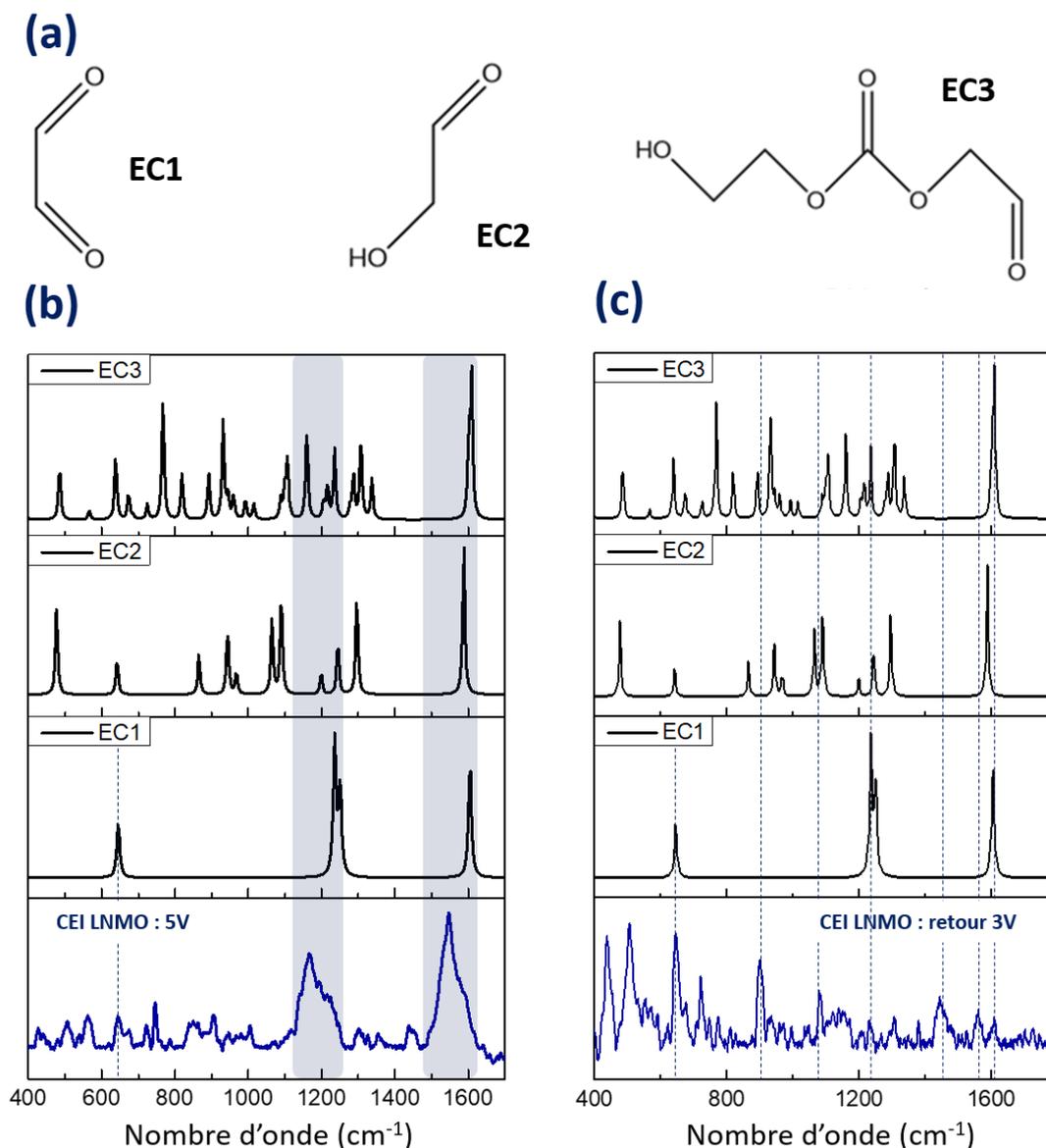


Figure 4-14 – Analyse des réponses SHINERS sur électrode positive : (a) produits EC1, EC2, EC3 de dégradation possible du carbonate d'éthylène en oxydation. Comparaison des spectres simulés des molécules EC1, EC2, EC3 (calculés par DFT) avec les spectres Raman obtenus sur une électrode de LNMO film mince décorée de SHINs et polarisée à : (b) 5 V et (c) à 3 V (CV cyclique entre 3 et 5 à 1 mV/s).

Des recherches bibliographiques complémentaires autour des travaux des équipes de Grey et al.⁵ et de Edström et al.⁶⁹, recensant quelques espèces inorganiques potentiellement formées en oxydation, nous ont également motivés à enregistrer les spectres Raman expérimentaux de l'oxalate de lithium, du formiate de lithium, de l'acide formique, du polyéthylène glycol et du lithium fluorophosphate. Ces spectres ont ainsi été comparés aux spectres expérimentaux de la CEI mais, au vu des spectres obtenus sur les poudres de ces espèces (Annexe 7), aucune des bandes SHINERS enregistrées pendant / après l'oxydation de l'électrolyte n'a pu être attribuée à l'un de ces composés.

De plus, les gaz formés (et dissous) lors de l'oxydation de l'électrolyte et susceptibles d'être observables en Raman ont été considérés. C'est le cas par exemple du CO_2 , observé notamment par Rinkel et al. par RMN⁵. Le spectre Raman de CO_2 ^{197 198} présente deux bandes caractéristiques à 1277 et 1385 cm^{-1} , qui ne peuvent être identifiées lors de nos mesures SHINERS.

Enfin, des composés résultant de la dissolution du LNMO et formés à l'interface électrode / électrolyte pourraient expliquer les signatures SHINERS observées. Cela pourrait être le cas des oxalates ou des acétates de manganèse révélés par Jarry et al.⁶ par mesures d'absorption X (XAS) ex situ⁶. Ito et al.¹⁹⁹ ont néanmoins montré que les principales bandes caractéristiques Raman des acétates se situaient à 927 et 1456 cm^{-1} et à 1305 et 1488 cm^{-1} pour les oxalates. Bien que la bande Raman des oxalates à 1488 cm^{-1} puisse être confondue avec la large bande Raman qui apparaît entre 1463 et 1626 cm^{-1} lors du cyclage du LNMO, l'absence des autres bandes caractéristiques de ces espèces sur les spectres SHINERS compromettent cette attribution.

En conclusion, la méthode SHINERS a permis de montrer un réel changement de composition de l'interface LNMO / électrolyte lors du cyclage du système à haut potentiel. Néanmoins, les données actuelles ne nous permettent pas de conclure sur des mécanismes clairs d'oxydation de l'électrolyte ou de dissolution du LNMO. En effet, bien que la dynamique de changement de composition de l'interface (apparition des deux larges bandes Raman à des potentiels supérieurs à 4,5 V et disparition de celles-ci à des potentiels inférieurs à environ 4 V) soit reproductible d'une mesure à une autre, il est difficile de conclure sur une composition stable de l'interface comme ce fut le cas lors des études SHINERS relatives à la formation de la SEI. Ainsi, les composés souvent mentionnés dans la littérature comme possibles produits d'oxydation de l'électrolyte n'ont pu être identifiés à l'aide de la méthode SHINERS in situ. Cela peut traduire un manque de sensibilité de la technique, une possible dégradation de ces espèces par la sonde d'analyse ou des conclusions erronées des quelques études jusqu'ici publiées (comme cela semble avoir été le cas sur l'étude de la SEI, en témoignent les discussions autour de la présence de LEMC à la place de LEDC notamment⁷³).

4.3. Oxydation dissolutive et contamination chimique croisée

Comme exposé dans le **Chapitre 1**, l'origine et la dynamique de dissolution du LNMO en cyclage reste sujet à discussions au sein de la communauté scientifique. Quand certains groupes affirment que la dissolution des métaux de transitions serait due aux changements structuraux du matériau lors de la (dé)lithiation^{200 85}, d'autres études émettent l'hypothèse qu'il existerait une corrélation entre les mécanismes d'oxydation de l'électrolyte et la dissolution du LNMO^{87 6}. Pour apporter des réponses à ces questionnements, nous proposons dans cette partie de caractériser le phénomène de dissolution

du LNMO ainsi que les processus liés au transport des espèces dissoutes vers l'électrode négative. Nous tenterons ensuite d'évaluer le rôle de la structure cristallographique du LNMO (structure ordonnée ou désordonnée) et de la tenue en oxydation de l'électrolyte utilisé, sur la vitesse de dissolution des métaux de transition de ce matériau.

4.3.1 La fluorescence comme traceur de la dissolution ?

Dans le but de caractériser le phénomène de dissolution et de migration / diffusion des métaux de transition du LNMO en cyclage, la dynamique de composition du LNMO désordonné (au sein d'une électrode composite) au contact de l'électrolyte 1,0 M LiPF_6 EC/EMC 30/70 (v/v) a d'abord été suivie en condition operando par microscopie Raman confocale à 785 nm. Une variation significative du signal de fond (ligne de base) des spectres Raman enregistrés sur la plage spectrale limitée d'environ 0 à 1600 cm^{-1} est en effet observée au cours de la charge effectuée à C/15, comme illustré en **Figure 4-15a**. L'intégration de ce signal de fluorescence sur la même plage spectrale montre une augmentation importante (facteur 10) et systématique de l'intensité au début de la charge d'un système LNMO / lithium (dans les premiers 10% de la charge). Cette augmentation est concomitante au palier d'oxydation du $\text{Mn}^{(III)}$ résiduel en $\text{Mn}^{(IV)}$, comme illustré sur la courbe de charge en **Figure 4-15b**. L'intensité diminue ensuite à nouveau vers son niveau de départ à partir d'environ 50% de la charge du système.

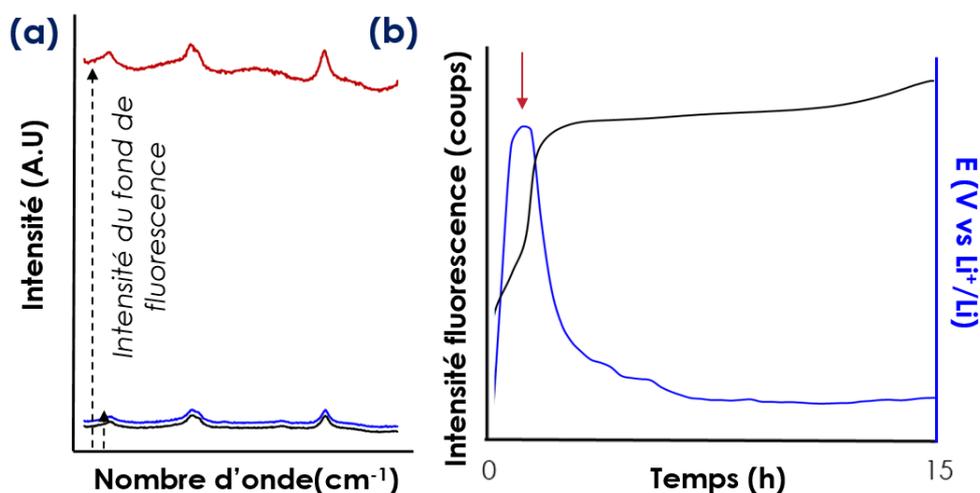


Figure 4-15 - Mise en évidence de l'évolution d'intensité de la ligne de base des spectres μ Raman obtenus en conditions operando sur LNMO en cyclage (LNMO composite / Li) : (a) spectres Raman obtenus à SOC 0% (noir), 10% (rouge) et 50% (bleu) sur LNMO (cyclé versus lithium dans 1,0 M LiPF_6 EC/EMC=30/70 (v/v). $\lambda_{\text{exc}} = 785\text{nm}$, $t_{\text{acq}}=6$ secondes, 6 accumulations, $P_{\text{laser}} = 4.5$ mW; (b) évolution de l'intensité de la ligne de base des spectres Raman (obtenus toutes les deux minutes) en fonction du potentiel de l'électrode composite de LNMO désordonné pendant une charge à C/15.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par Norberg et al. ¹⁴⁴ (présentés dans le **Chapitre 1**) au cours d'une voltammétrie cyclique imposée sur de la poudre de LNMO désordonné pur pressé sur un collecteur de courant en aluminium. En effet, les auteurs avaient observé un motif d'évolution systématique de la fluorescence lors de 3 voltammétries cycliques successives menées à 0,05 mV/s entre 3,5 et 5 V vs Li^+/Li (environ 16 heures pour une CV). Ce motif montrait alors une importante augmentation de la fluorescence lors de la charge, à partir de 4,7 V, puis une diminution de cette fluorescence en décharge en redescendant sous les 4,7 V. Les auteurs avaient alors interprété cette fluctuation de signal des fonds des spectres Raman par la génération d'espèces fluorescentes à l'interface LNMO / électrolyte lors de l'oxydation de l'électrolyte ou de la dissolution des métaux de transition du matériau actif. Les auteurs révélaient ainsi que certains complexes organométalliques (tels que des complexes des métaux de transitions, Mn ou Ni) pouvaient par exemple présenter des propriétés de fluorescence.

En revanche, les observations de cette étude sont sensiblement différentes de ce que nous obtenons dans le cadre de nos travaux puisque l'augmentation de la fluorescence est dans notre cas visible en début de charge, à un potentiel compris entre 4,2 et 4,7 V vs Li^+/Li , puis une diminution de la fluorescence est observée sur le reste de la charge. La formation d'espèces fluorescentes à des potentiels inférieurs à 4,7 V semble indiquer qu'elle n'est pas directement corrélée à l'oxydation de l'électrolyte étant donné qu'elle devrait être plus intense à des potentiels supérieurs à 4,7 V. Au vu de ces résultats, la piste d'espèces fluorescentes issues de la dissolution des métaux de transition du matériau LNMO semble ainsi être privilégiée. La différence de dynamique observée dans le cadre de nos travaux par rapport à ceux obtenus par Norberg et al. ¹⁴⁴ peut s'expliquer par i) la différence de réactivité des matériaux LNMO utilisés, ii) la moins bonne confocalité de leur système (interfaces multiples liées à utilisation d'un objectif 80X à air) et donc le volume plus important d'électrolyte sondé pouvant expliquer le décalage entre la production des espèces à l'interface et leur détection suite à leur migration / diffusion au sein de l'électrolyte. La sensibilité moindre de leur protocole liée au peu de matière sondée (poudre de LNMO pressée sur le collecteur de courant) et à la vitesse de balayage très lente utilisée (peu d'espèces produites instantanément) pourrait également être invoquée pour expliquer ce décalage. Enfin, il est intéressant de noter que les auteurs de cette étude ont remarqué une variation de l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la morphologie des grains de LNMO. Cela pourrait ainsi également expliquer la différence de dynamique observée dans nos études.

➤ **Mesures de fluorescence dédiées (imagerie et « spectroscopie »)**

Dans le but d'étayer ces mesures obtenues en analysant les fonds de fluorescence des spectres μRaman obtenus à 785 nm sur LNMO en cyclage, une étude complémentaire de microscopie confocale

de fluorescence a également été menée sur LNMO. Celle-ci a été réalisée avec pour objectif de révéler d'éventuelles inhomogénéité de signal de fluorescence à la surface de l'électrode (imagerie) et d'éventuelles variations des signatures spectrales liées à la production, en cyclage, d'espèces fluorescentes de natures variées (imagerie de différentes plages spectrales).

Cette étude a été réalisée sur le même système que celui utilisé pour réaliser les précédentes mesures μ Raman (cellule spectro-électrochimique de type pile-bouton, électrode positive composite de LNMO désordonné, deux séparateurs Celgard 2025 imprégnés d'électrolyte 1,0 M LiPF_6 dans EC/EMC=30/70 (v/v), électrode négative de lithium). Un microscope confocal Zeiss inversé LSM 710 AxioObserver équipé d'un objectif EC Plan-Neofluar 20x/0,5 M27 à sec couplé à un balayage d'une diode laser à 405 nm a été utilisé pour l'imagerie de fluorescence d'une surface de l'électrode de LNMO (image 425 x 425 μm , 512 points de mesure par ligne et par colonne). Une cartographie d'intensité de fluorescence sur la plage de longueurs d'onde [420 – 720] nm (32 canaux de 9 nm) a été réalisée toutes les 2 minutes pendant la première charge du système à un régime C/5. Les résultats obtenus sont présentés en **Figure 4-16** et **Figure 4-17**.

L'évolution de l'intensité du signal moyen collecté sur la surface d'analyse (sur la plage complète de longueur d'onde) en fonction du potentiel du LNMO a été évaluée dans un premier temps (voir **Figure 4-16**). Un motif d'évolution de la fluorescence similaire à celui extrait des mesures μ Raman est observé. Une nette augmentation de l'intensité du signal collecté est d'abord obtenue dans les premiers 10 % de la charge, suivie d'une diminution progressive du signal jusqu'à environ 60 % et enfin d'une fluorescence constante jusqu'à la fin de la charge (intensité d'ailleurs supérieure à celle collectée à l'état initial). Les micrographies de fluorescence, placées en encart de la figure, ont été obtenues en début de charge, à 10% de la charge (lorsque l'intensité du signal de fluorescence est maximale) et en fin de charge. Elles permettent d'apprécier l'évolution de la fluorescence à la surface de l'électrode composite de LNMO en cyclage. Il est intéressant de remarquer, sur ces micrographies de fluorescence, que les intensités de fluorescences les plus élevées semblent concentrées autour de clusters de tailles moyennes d'environ 20 μm , répartis sur l'ensemble de la surface de l'électrode. La fluorescence d'intensité moindre en fin de charge reste localisée sur ces mêmes clusters. La taille de ces clusters est donc équivalente à la taille des grains de LNMO sur l'électrode composite formulée (micrographie de l'électrode donnée en **Chapitre 2**). Cela soutient donc l'idée selon laquelle les espèces fluorescentes seraient majoritairement formées à l'interface LNMO / électrolyte.

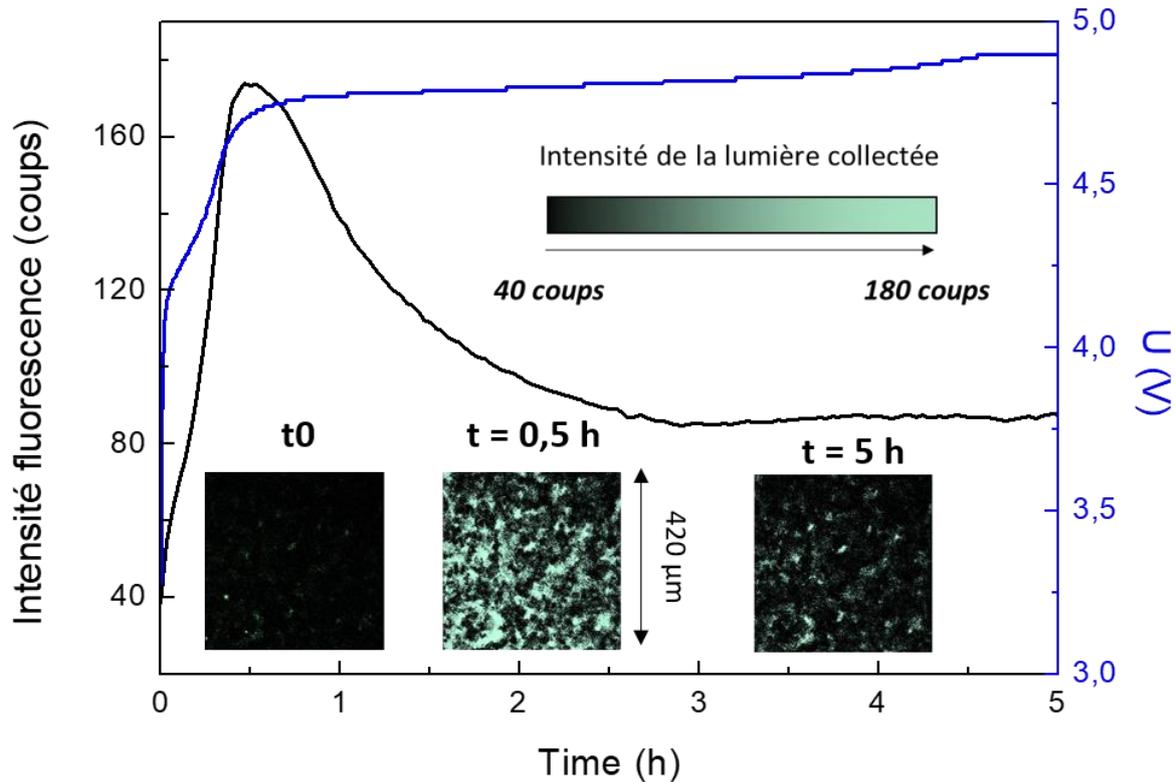


Figure 4-16 - Variations d'intensité (temporelle et spatiale) de la fluorescence lors du cyclage du LNMO (LNMO désordonné composite / lithium) - Les mesures sont réalisées en microscopie confocale de fluorescence à l'aide d'une diode laser à 405 nm balayant une surface de $425 \times 425 \mu\text{m}$ (512 points par ligne et par colonne). Une cartographie d'intensité de fluorescence (acquisition spectrale sur 32 canaux de 420 nm à 722 nm tous les 9 nm) est enregistrée toutes les 2 minutes pendant la première charge de l'électrode (C/5 versus lithium dans 1,0 M LiPF_6 EC/EMC=30/70 (v/v), potentiel du système tracé en bleu sur le spectre). L'évolution d'intensité des signaux collectés est tracée en noir. Les micrographies de fluorescence, placées en encart, ont été obtenues en début de charge, à 10% de la charge, et en fin de charge.

D'autre part, la **Figure 4-17** permet de mettre en évidence que les signaux de fluorescence collectés sur différentes plages de longueurs d'ondes suivent le même motif d'évolution temporelle lors de la charge du LNMO, suggérant ainsi qu'une seule et même population d'espèces fluorescentes est générée. En revanche, l'intensité des signaux collectés aux différentes longueurs d'ondes varient nettement. On obtient en effet un maximum de 100 coups pour l'intervalle [420-474] nm, 200 coups pour [474-528] nm, 140 coups pour [528-582] nm, et enfin 40 coups pour [582-636] nm. Ces variations d'intensité en fonction des plages de longueurs d'ondes sondées se traduisent d'ailleurs par une nette variation de contraste sur les micrographies de fluorescence placées en encart des spectres (collectés à 10 % de la charge, lorsque l'intensité de la fluorescence est maximale). Ces résultats montrent donc que les composés formés lors du cyclage du LNMO fluorescent majoritairement, pour une excitation à 405 nm, vers des longueurs d'ondes situées autour de 500 nm.

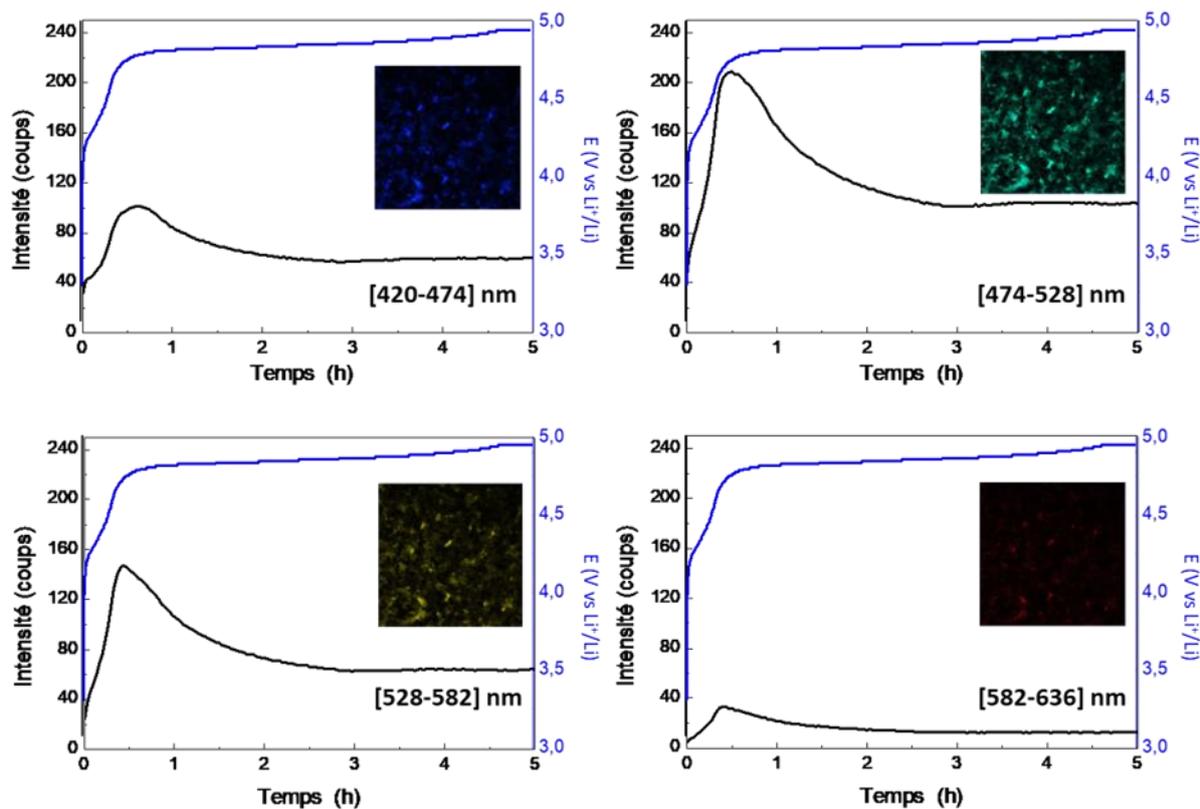


Figure 4-17 – Evolution temporelle du signal de fluorescence collecté sur différentes plages spectrales : les mesures sont réalisées en microscopie confocale de fluorescence à l'aide d'une diode laser à 405 nm balayant une surface de $425 \times 425 \mu\text{m}$ (512 points par ligne et par colonne). Une cartographie de fluorescence (acquisition spectrale sur 32 canaux de 420 nm à 722 nm tous les 9 nm) est enregistrée toutes les 2 minutes pendant la première charge de l'électrode (C/5 versus lithium dans 1,0 M LiPF_6 EC/EMC=30/70 (v/v), potentiel du système tracé en bleu sur chaque spectre). L'évolution d'intensité des signaux collectés (moyennée sur la surface d'analyse) est tracée en noir sur chaque spectre (correspondant à 4 plages de longueurs d'onde d'acquisition). Les micrographies de fluorescence, placées en encart des courbes d'intensité du signal collectés sur chaque intervalle de longueur d'onde, ont été obtenues lorsque la fluorescence du système est maximale (environ 10 % de la charge).

Au vu des résultats obtenus en microscopie confocale de fluorescence, il semble que les espèces formées lors du cyclage du LNMO fluorescent davantage à des longueurs d'ondes comprises entre 474 et 528 nm. Par conséquent, des mesures complémentaires μRaman ont été réalisées avec une excitatrice Raman de 473 nm offrant une plus grande sensibilité que la sonde 785 nm, de par le fond de fluorescence plus important mais aussi par la plage spectrale plus importante accessible sans devoir modifier la position du réseau ($\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ contre $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$).

➤ Fluorescence comparée au niveau des électrodes positives et négatives

Un set de données additionnelles a donc été enregistré en spectroscopie confocale μRaman à 473 nm lors d'un cyclage complet d'un système LNMO / Li, à la fois du côté de l'électrode positive mais également négative (les résultats présentés jusqu'ici n'ayant concerné qu'une simple charge, et l'électrode positive). Pour cela, des mesures μRaman operando ont été réalisées sur le même montage que celui utilisé lors des mesures de microscopie confocal de fluorescence (cellule spectro-électrochimique de type pile-bouton, électrode positive composite de LNMO désordonné, deux

séparateurs Celgard 2025 imprégnés d'électrolyte 1,0 M LiPF_6 dans EC/EMC=30/70 (v/v), et électrode négative de lithium).

Une première étude a été réalisée en focalisant la sonde laser sur l'électrode positive de LNMO, après avoir percé l'électrode de lithium et les deux séparateurs. Des spectres Raman ont été enregistrés toutes les 5 minutes durant un cyclage de charge / décharge de l'accumulateur. L'évolution d'intensité des fonds de fluorescence des spectres Raman (intégrés sur la plage 480 – 580 nm) en fonction du potentiel du LNMO est tracée en **Figure 4-18a**. Comme observé sur les mesures précédentes, la fluorescence augmente fortement en début de charge du LNMO puis diminue progressivement jusqu'à la fin de la charge. De façon surprenante, la fluorescence augmente de nouveau pendant plus de la moitié de la décharge. Notons que la courbe de potentiel du LNMO en décharge n'est pas conforme à celles normalement obtenues, du fait d'un problème non identifié lors de la mesure. Cette expérience n'a malheureusement pas pu, faute de temps, être renouvelé. Le saut potentiel observé lors de la décharge ne se traduit cependant pas par une variation brutale d'intensité du spectre de fluorescence donc nous pensons raisonnablement que cela n'affecte pas les conclusions présentées.

Afin d'évaluer le front de diffusion des espèces fluorescentes, une seconde étude a ensuite été réalisée, cette fois sur la face supérieure des séparateurs non-percés, côté électrode négative percée (lithium, **Figure 4-18b**). L'évolution d'intensité du fond de fluorescence des spectres Raman enregistrés à l'interface électrode négative / électrolyte montre un comportement inverse à celui observé précédemment. En effet, une diminution de la fluorescence est d'abord observée lors de la première heure de charge suivie d'une augmentation progressive sur le reste de la charge. Lors de la décharge, l'intensité semble rester constante dans un premier temps puis diminue sur la fin.

L'augmentation brusque de fluorescence à la surface de l'électrode positive lors de la montée en potentiel sur la première partie de la charge puis la diminution sur le reste de la charge, suggère la formation rapide d'espèces fluorescentes puis leur disparition progressive par diffusion / migration. Ces espèces semblent ainsi progressivement diffuser / migrer en direction de l'électrode négative, comme le montre l'augmentation progressive de la fluorescence à la surface du lithium à cette étape du cyclage (deux séparateur épais de 25 μm chacun à parcourir). La diminution d'intensité de fluorescence initiale (perte de 70 coups lors de première heure), n'est pas claire, elle pourrait être liée à la transformation d'impuretés fluorescentes présentes initialement dans l'électrolyte, par réduction à l'électrode négative (ou bien par oxydation à l'électrode positive).

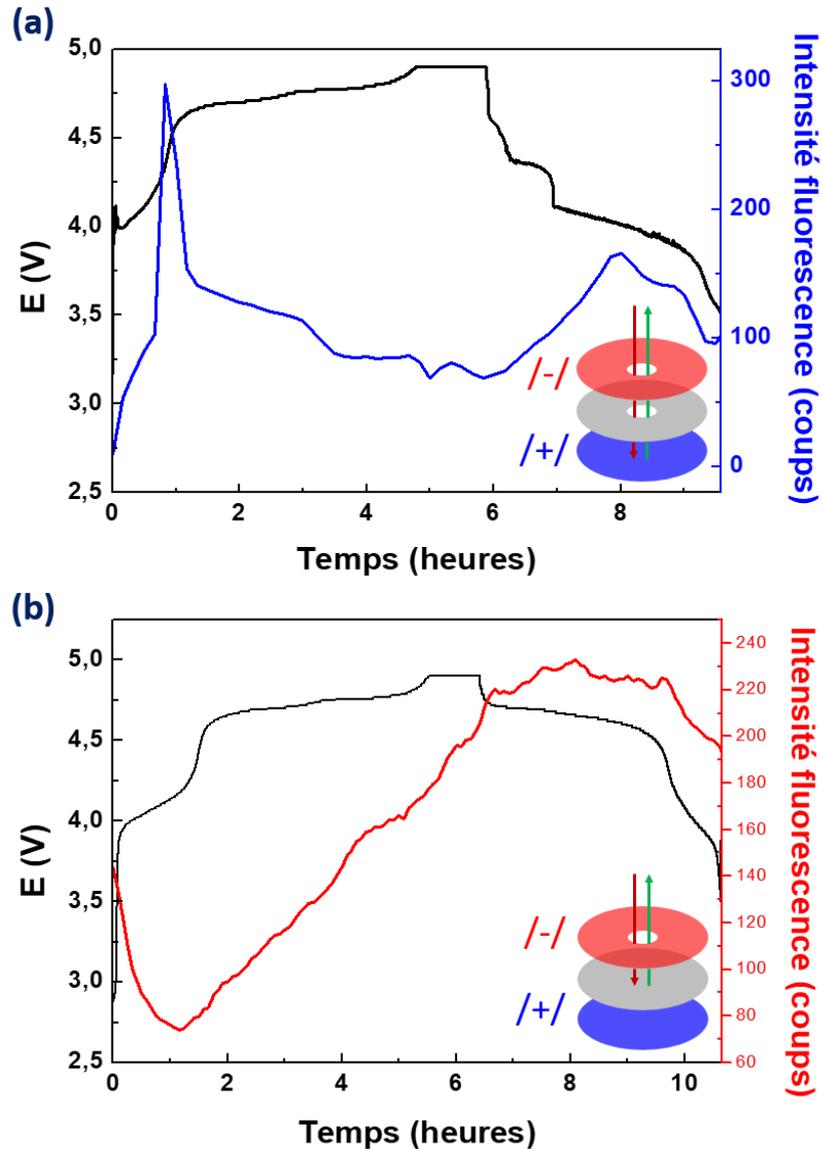


Figure 4-18 - Evolution d'intensité de la fluorescence générée lors du cyclage du LNMO (LNMO désordonné composite / lithium) : (a) à la surface du LNMO, (b) à la surface du séparateur au contact de l'électrode négative de lithium. L'intensité de fluorescence est calculée par intégration de la ligne de base des spectres Raman collectés toutes les deux minutes pendant le cyclage de l'électrode (C/5 versus lithium dans 1,0 M LiPF_6 EC/EMC=30/70 (v/v)). $\lambda_{\text{exc}} = 473 \text{ nm}$, $t_{\text{acq}}=3 \text{ secondes}$, 6 accumulations, $P_{\text{laser}} = 1,25 \text{ mW}$.

Pour conclure cette partie, le fait d'utiliser la fluorescence comme traceur de la dissolution du LNMO semble apporter des informations dynamiques intéressantes pour caractériser le processus de communication / contamination des électrodes des systèmes. Néanmoins, de sérieux doutes subsistent quant à l'origine de cette fluorescence (complexe de métaux de transition du LNMO ou produits d'oxydation de l'électrolyte ?). Ainsi, en complément de ces mesures spectroscopiques, une méthode électrochimique innovante a été développée.

4.3.2 Piégeage et titrage des produits d'oxydation solubles en conditions operando

De façon similaire à l'étude électrochimique sur électrode à disque / anneau tournante de Terada et al. ¹⁴⁸ présentée en **Chapitre 1**, ayant montré la possible détection par réduction sur l'anneau de produits d'oxydation formés sur un disque de LMO, une méthode de détection / titrage / piégeage électrochimique de ces espèces a été pensée. A la différence de cette étude travaillant dans des conditions éloignées des systèmes LIB réels (cellule bécher, électrodes éloignées de plusieurs mm, grand-volume d'électrolyte), il a été envisagé d'introduire l'électrode d'analyse directement au sein d'un assemblage LIB en fonctionnement. Le concept proposé de titrage d'espèces en fonctionnement est un concept original qui est à distinguer des méthodes de titrages galvanostatiques ou potentiostatiques intermittentes (GITT et PITT) utilisant deux électrodes (mesure de relaxation de potentiel ou de potentiel suite à une perturbation en courant ou potentiel). De plus, la configuration proposée n'est pas classique en électrochimie étant donné qu'elle nécessite un contrôle de la polarisation de deux électrodes de travail positionnées à très grande proximité l'une de l'autre.

4.3.2.1. Description du montage expérimental et du principe de la méthode

La méthode développée dans le cadre de cette étude repose sur le principe suivant : une troisième électrode (grille métallique) polarisée à un potentiel permettant la réduction du manganèse est placée entre les électrodes de LNMO et de lithium en fonctionnement (cyclage galvanostatique). Le développement de cette méthode a été possible grâce au travail, dans le cadre d'un stage de fin d'étude, de Kethsovann Var.

Afin de s'affranchir de problèmes de sensibilité liés à l'utilisation d'une électrode de mesure de petite taille et de problèmes de reproductibilité associés à son positionnement aléatoire, il a été décidé de travailler avec une grille métallique en alternative à un simple fil ou bien à des microélectrodes (disque, sphère) classiquement développées au laboratoire LISE. Cette grille métallique est séparée électriquement de l'électrode composite de LNMO et du lithium par 2x2 séparateurs en polypropylène pour minimiser les risques de court-circuit notamment lors du pressage des électrodes. De par la surface importante de la grille (maillage circulaire fin de même dimension que les électrodes), il est possible d'anticiper une détection et un piégeage optimal du manganèse dissous sous forme électrodéposée à l'électrode et donc une quantification dynamique de la dissolution du LNMO lors du cyclage. Le principe de fonctionnement de la méthode est détaillé en **Figure 4-19a**.

La configuration expérimentale développée in fine et schématisée en **Figure 4-19b** utilise :

- 2 voies de mesure d'un potentiostat multivoies (module Orygaflex, Orignalys) partageant la même contre-électrode (et électrode de référence) par court-circuit des connectiques associées et permettant un fonctionnement de type bipotentiostat,
- une cellule de type *Swagelok*® à 3 électrodes permettant un montage / démontage aisé du système en vue de mesures post-mortem sur les électrodes (sur la grille notamment),
- une électrode positive composite de LNMO (première électrode de travail, diamètre 13 mm, grammage visé de 7 mg/cm^2), une électrode négative de lithium (diamètre 13 mm, contre-électrode) et une grille circulaire de platine de diamètre 13 mm (deuxième électrode de travail) placée entre les électrodes de LNMO et de lithium et isolée électriquement par 2*2 séparateurs imprégnés d'électrolyte EC/EMC=30/70 (v/v) 1,2 M LiPF_6 . L'électrode de LNMO est polarisée galvanostatiquement (régime de charge /décharge C/10) et la grille de Pt potentiostatiquement ($1\text{V vs Li}^+/\text{Li}$).

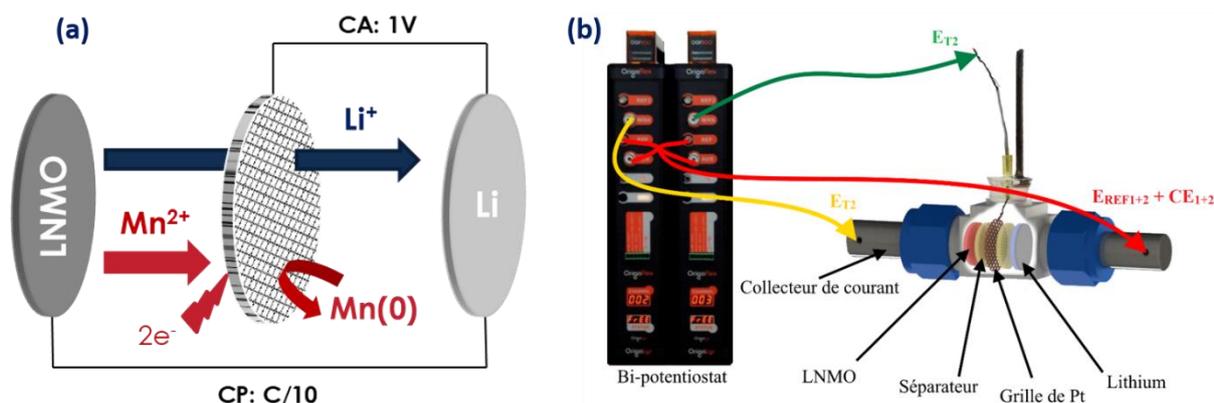


Figure 4-19 - Description de la méthode expérimentale de titrage électrochimique développée dans le cadre de cette étude pour quantifier la dynamique de dissolution des métaux de transition du LNMO : (a) schéma représentant le principe de fonctionnement de la méthode consistant à placer une grille polarisée à 1 V versus lithium entre les deux électrode d'un système LNMO / lithium lors du cyclage (charge ici) de l'accumulateur pour piéger le Mn dissous dans l'électrolyte ; (b) représentation schématisée du montage expérimental mis en place pour réaliser ces mesures : utilisation d'un bipotentiostat (deux modules de potentiostat Orignalys OGF dont les contre-électrodes et les électrodes de référence sont court circuitées) pour assurer le cyclage du LNMO en parallèle de la chronoampérométrie sur la grille de platine. La cellule électrochimique utilisée est une cellule *Swagelok* à 3 entrées permettant le contact électrique de la grille de platine placée entre les électrodes de LNMO et de lithium.

Quelques éléments importants liés au fonctionnement de cette méthode de titrage électrochimique doivent être notés et seront discutés par la suite :

- une polarisation potentiostatique de la grille a été préférée à une polarisation galvanostatique à courant négatif afin de contrôler son potentiel et ainsi éviter la réduction de l'électrolyte à sa surface. Notez en effet que le platine ne montre une réduction de l'électrolyte EC-EMC LiPF_6 qu'à partir de $0,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ d'après Liao et al. ²⁰¹ et n'est pas sujet à la formation / réduction d'oxydes. De plus, le platine, contrairement à l'aluminium par

exemple, ne montre pas de passivation spontanée au contact de l'électrolyte pouvant empêcher l'électrodépôt du Mn.

- ii. le contrôle du potentiel de la grille dans un système électrochimique sans électrode de référence n'est pas précis car tributaire des variations de potentiel de la contre-électrode. Ceci est d'autant plus critique en systèmes Li-ion pour lesquels des variations importantes du potentiel des électrodes sont observées pendant la charge et lors de la formation de phases lithiées de compositions différentes (paliers de cyclage du graphite par exemple, variation de potentiel entre 3 V et 0,1 V),
- iii. l'utilisation d'une contre-électrode de lithium permet de minimiser ces variations de potentiel en charge comme en décharge car la réaction d'électrodépôt et d'électrodissolution du lithium métallique est rapide. Les phénomènes de polarisation en charge et décharge (surtension de transfert de charge, surtension de concentration et chute ohmique) qui se traduisent par une chute et un saut de potentiel du lithium pendant la charge et la décharge respectivement peuvent être minimisés dans des électrolytes concentrés et en travaillant à faibles densités de courant,
- iv. la polarisation potentiostatique à 1 V vs Li^+/Li de la grille, bien inférieure au potentiel de réduction standard $E^\circ \text{Mn}^{2+}/\text{Mn} = 1,87 \text{ V} / \text{ESH}$ défini en milieu aqueux ($\text{pH} = 0$, force ionique $I = 0 \text{ mol.L}^{-1}$) permet, en dépit des variations de potentiel du lithium, de garantir des conditions de réduction du manganèse pendant la charge mais aussi la décharge en minimisant la réduction de l'électrolyte. Elle permet également de minimiser la réoxydation des produits solubles de réduction de l'électrolyte formés à l'électrode de lithium (potentiel peu oxydant). Notons également qu'étant donné le potentiel de réduction standard $E^\circ \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = 2,78 \text{ V} / \text{ESH}$, le nickel possiblement dissous lors du cyclage du LNMO serait également piégé sur le platine (bien que reportée dans la littérature comme minoritaire en regard de la dissolution du Mn).
- v. le positionnement d'un conducteur métallique (électrode) polarisé ou non sur les lignes de champ entre l'électrode de mesure et la contre-électrode peut être à l'origine de perturbations du système (électrochimie bipolaire sur le conducteur métallique, distorsion des lignes de champ) bien connues en électrochimie.

4.3.2.2. Validation de la méthode de titrage en condition operando

Une série de tests préliminaires ont été réalisés sur quelques systèmes modèles permettant de s'assurer de la pertinence de la méthodologie proposée.

➤ **Electrode positive de manganèse pur**

L'électrode positive a tout d'abord été remplacée par une plaque de manganèse pure, préalablement polie pour ôter la couche d'oxyde protectrice de surface et permettre une dissolution effective en manganèse +II soluble et une détection possible sur l'électrode de platine. La dissolution du manganèse métal a potentiel intermédiaire, ne donnant pas lieu à l'oxydation de l'électrolyte permet de relier la masse de Mn dissous (bilan d'électrolyse) aux courants de réduction obtenus sur la grille et ainsi d'évaluer l'efficacité de la méthode (taux de manganèse dissous piégé). Une CV à 1 mV/s est alors imposée entre un potentiel initial de 2 V, un potentiel intermédiaire de 3 V et un potentiel final de 2,4 V quand la grille de Pt reste polarisée à 1 V.

Les résultats présentés en **Figure 4-20** montrent une nette oxydation / dissolution du manganèse à des potentiels supérieurs à 2,3 V, avec des courants atteignant un maximum de 68 μA pour un potentiel de 3 V. En parallèle, des courants de réduction apparaissent sur la grille de platine et témoignent de l'électrodéposition du Mn à sa surface, étant donné que la réduction de l'électrolyte n'est pas attendue au potentiel de 1V. Notons qu'un retard d'environ 330 secondes est observé en comparant les maximums d'oxydation sur Mn et de réduction sur Pt. En revanche, il semble délicat de déterminer un coefficient de transport des complexes de Mn formés ici étant donné la convolution des contributions de diffusion et de migration sur le courant mesuré.

En intégrant les courants d'oxydation obtenus à des potentiels supérieurs à 2,3 V, une charge (capacité) de 9,6 mA.s est obtenue (voir **Figure 4-20** pour visualiser les courants pris en compte dans le calcul). Notez que le choix du seuil à 2,3V est arbitraire (et donc discutable), nous avons en effet considéré que les courants positifs obtenus à des potentiels inférieurs étaient purement capacitifs. D'autre part, la capacité restituée sur l'électrode de platine est égale à 7,2 mA.s, ce qui nous donne une efficacité de la méthode, dans ces conditions d'études, de l'ordre de 75 %. Néanmoins, il est important de noter que la vitesse moyenne de dissolution obtenue dans ce cas est de 22 $\mu\text{g/h}$ (valeur calculée en utilisant la loi de Faraday en considérant l'oxydation $\text{Mn}_{(s)} \rightarrow \text{Mn}^{(II)}$), ce qui est nettement plus important que les 0,7 $\mu\text{g/h}$ révélés en début de cyclage par ICP-OES operando (spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif) par Nikman et al. ²⁰² en début de cyclage d'une électrode composite de LMO. On peut par conséquent espérer que l'efficacité de la méthode sera augmentée lors des mesures sur LNMO puisque les vitesses de dissolution du manganèse seront alors nettement moins importantes.

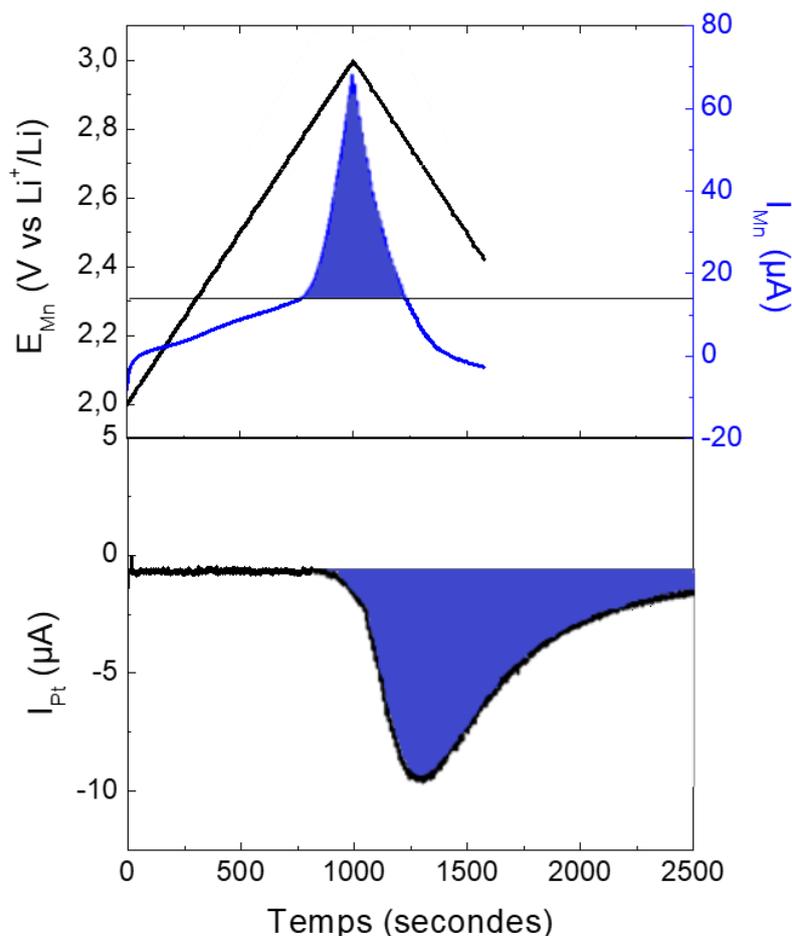


Figure 4-20 - Evaluation de l'efficacité de la méthode électrochimique de titrage - Montage composé d'une plaque de Mn pur, à la première électrode de travail, d'une grille de platine à la seconde et d'une feuille de lithium à la contre électrode / référence. Test réalisé dans un électrolyte EC/EMC=30/70 (v/v) 1,2 M LiPF_6 en cellule *Swagelok*® à 3 électrodes. Une voltammétrie cyclique est appliquée entre 2 V, 3 V puis 2,5 V à l'électrode de Mn (courbe de potentiel tracée en noir sur le panneau supérieur) et une chronoampérométrie à 1 V est appliquée à l'électrode de Pt. Le courant obtenu sur l'électrode de Mn est tracé en bleu sur le panneau supérieur et le courant obtenu sur l'électrode de Pt est tracé en noir sur le panneau inférieur. Les remplissages bleus tracés sur les courbes de courant représentent les capacités prises en compte pour évaluer l'efficacité de la méthode à piéger le Mn dissous à l'électrode de Pt.

Il est également important de noter qu'aucun courant de réduction n'est observé sur la grille de Pt polarisée à 1 V vs Li^+/Li avant le début des expériences (en attestent les courants obtenus présentés en **Figure 4-21a**), ce qui valide le fait que les courants de réduction observés sur la grille pendant les mesures seront purement associés à la réduction d'espèces formées pendant le cyclage des systèmes.

➤ Electrode positive de carbone

Pour savoir si les produits d'oxydation formés à l'électrode positive en absence de métaux de transition (Ni^{II} ou Mn^{II}) pouvaient être également réduits à la grille de platine, et en quelle proportion, une électrode de carbone (liant et noir de carbone, détail du protocole de préparation de ces électrodes donné en **Chapitre 3**) a ensuite été placée en tant que première électrode de travail sur notre montage

(en substitution de l'électrode composite de LNMO). Cette électrode a été polarisée de façon à mimer le profil de potentiel observé sur LNMO (montée progressive en 2 heures du potentiel, depuis 3 V vers 4,7 V, puis un plateau de potentiel de 8 heures à 4,7 V).

Les résultats présentés en **Figure 4-21b** montrent des courants d'oxydation de l'électrolyte sur carbone de l'ordre de 8 μA lorsque son potentiel atteint 4,7 V et des courants de réduction associés de 0,4 μA . En intégrant les courbes de courant, on obtient alors une charge de 18,7 μAh en oxydation à l'électrode de carbone contre 1,5 μAh en réduction sur la grille de Pt, ce qui semble montrer qu'environ 8 % des charges consommées pour oxyder l'électrolyte sont ensuite récupérées sur la grille de Pt. Ce comportement devra ainsi être pris en compte lors de l'interprétation des données obtenues au cours des mesures sur LNMO.

➤ **Performances électrochimiques des *Swagelok* à 3 électrodes**

La réponse électrochimique du LNMO monté en *Swagelok*® en configuration 3 électrodes a aussi été évaluée avec une polarisation de la grille à 1 V vs Li^+/Li et comparée à celle obtenue en pile-bouton, afin d'assurer d'une part que la pression sur le sandwich d'électrode est suffisante pour assurer un cyclage convenable du matériau et d'autre part que la polarisation de la grille n'impacte pas les performances électrochimiques du système LNMO / Li. Nous pouvons ainsi remarquer sur la **Figure 4-21c** que le profil de potentiel du LNMO lors des cyclages est parfaitement conforme au profil de potentiel du même LNMO cyclé en pile-bouton, et ce malgré la présence d'une grille de platine polarisée à 1V placée au milieu du système. Cela signifie que la présence de cette grille ne modifie pas de manière drastique les lignes de courant et les gradients de potentiels formés lors du cyclage du LNMO.

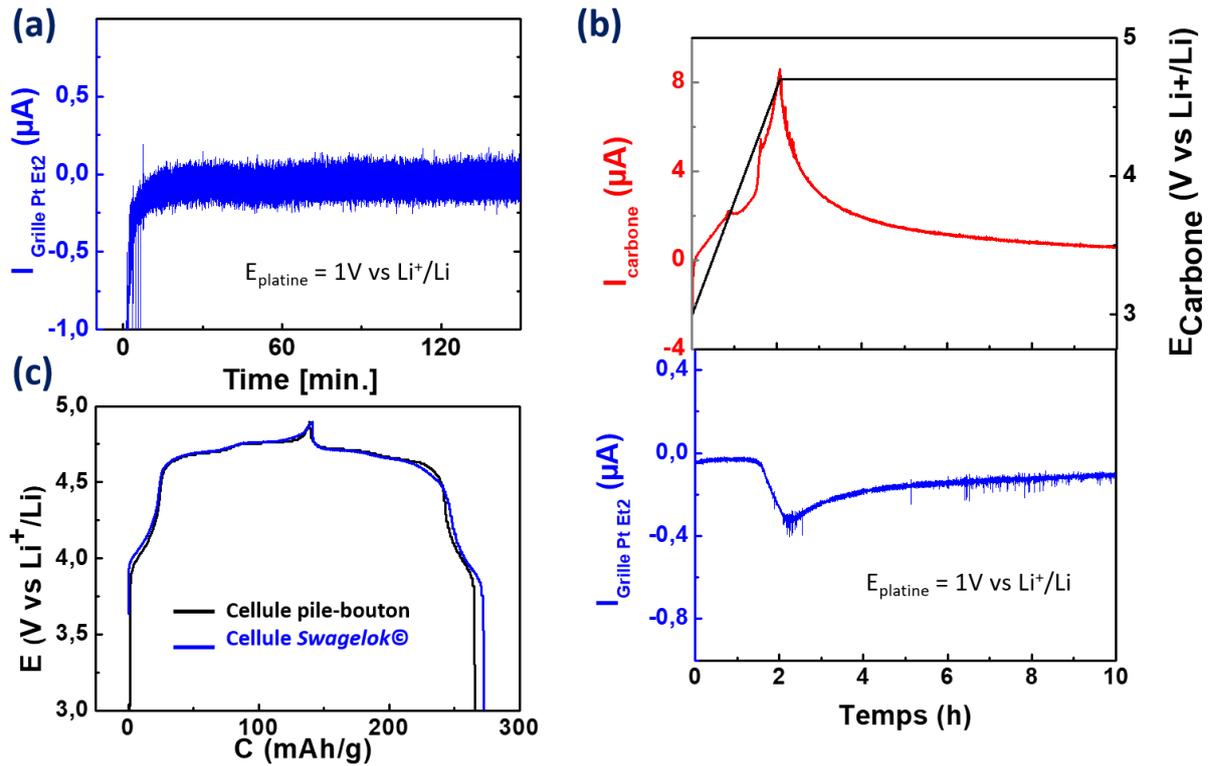


Figure 4-21 - Tests de validation de la méthode de titrage électrochimique : (a) absence de courant de réduction obtenu sur la grille de Pt polarisée à 1V vs Li^+/Li dans EC/EMC=30/70 (v/v) 1,2 M LiPF_6 avant de lancer les expériences ; (b) mise en évidence de la réduction, sur la grille de Pt polarisée à 1V vs Li^+/Li , d'espèces formées lors de l'oxydation de l'électrolyte EC/EMC=30/70 (v/v) 1,2 M LiPF_6 sur une électrode de carbone polarisée de façon similaire au LNMO en cyclage à un régime C/10 ; (c) comparaison du profil de potentiel d'une électrode composite de LNMO désordonné versus lithium dans EC/EMC=30/70 (v/v) 1,2 M LiPF_6 à un régime C/10 en cellule pile-bouton à deux électrodes ou en cellule Swagelok® à 3 trois électrodes avec une grille de Pt polarisée à 1V vs Li^+/Li .

4.3.2.3. Titrage operando du système LNMO / Li

Des mesures ont été ensuite réalisées sur le système LNMO / lithium au contact de l'électrolyte EC/EMC=30/70 (v/v) 1,2 M LiPF_6 et sont présentées en **Figure 4-22**. On y observe en bleu le profil de potentiel du LNMO pendant 5 cycles successifs réalisés à un régime de C/10, et en noir les courants de réduction obtenus en parallèle sur la grille de platine polarisée à 1V vs Li^+/Li .

Le profil de courant de réduction observé sur le platine peut être décomposé en 4 sections principales lors de chaque cycle de charge / décharge du système LNMO/Li : un premier pic de courant de réduction en début de charge (entre -3 et -4 μA), un courant de réduction constant en milieu de charge (entre -2 et -3 μA), une augmentation brutale du courant de réduction en fin de charge (entre -3 et -5 μA) et des valeurs de courant qui tendent progressivement vers 0 au cours de la décharge. Il est enfin important de noter que les intensités de courants de réduction observées diminuent légèrement au fur et à mesure des 5 cycles.

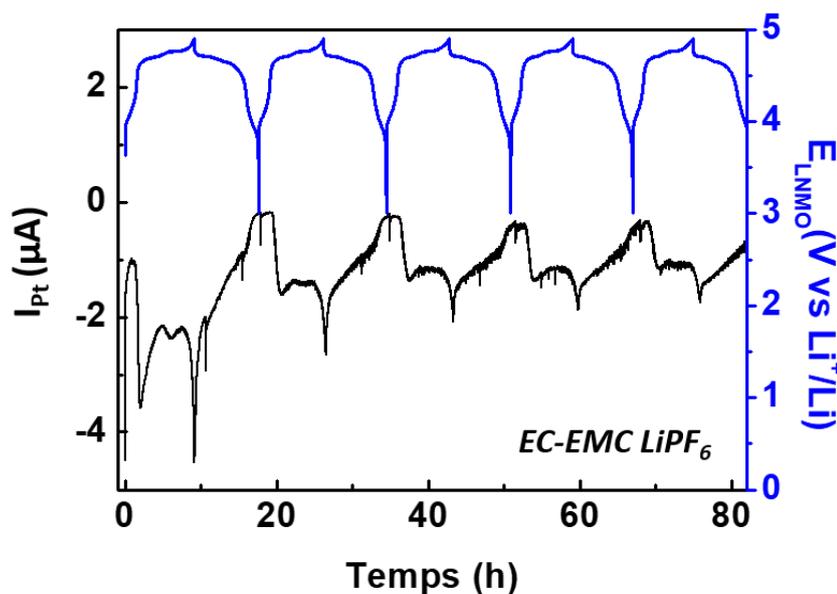


Figure 4-22 - Titrage électrochimique d'un système LNMO / lithium en fonctionnement dans 1,2 M LiPF_6 dans EC/EMC=30/70 (v/v). Le profil de potentiel du LNMO désordonné (en bleu) et le courant de réduction mesuré sur la grille de platine intercalée et polarisée à 1 V / Li (chronoampérométrie) sont tracés en fonction du temps. Les 5 cycles successifs de charge et décharge sont réalisés à un régime théorique de C/10 estimé sur la base de la masse des électrodes LNMO avant montage.

➤ Analyse microscopique des produits électrodéposés

Les grilles de platines démontées suite au cyclage des systèmes ont ensuite été analysées au MEB pour visualiser la morphologie des dépôts de Mn sur le platine. Les micrographies MEB présentées en **Figure 4-23** montrent la surface de deux grilles de platine après avoir été placées entre les électrodes de LNMO et de lithium pendant 5 cycles réalisés à C/10 :

- la micrographie présentée en **Figure 4-23a** correspond à une grille n'ayant pas été polarisée pendant le cyclage (potentiel de circuit ouvert). L'absence de dépôt de Mn à sa surface (confirmé par l'analyse EDX présentée en **Figure 4-23c**) démontre que les complexes de Mn formés lors du cyclage du système ne se déposent pas spontanément à la surface du platine mais qu'un potentiel réductif est nécessaire pour observer leur électrodéposition.
- la micrographie présentée en **Figure 4-23b** correspond à une grille ayant été polarisée à 1 V pendant le cyclage. Des dépôts hétérogènes sont cette fois visibles à la surface de la grille. Une analyse EDX sur la zone des dépôts (présentée en **Figure 4-23d**) y montre une concentration importante de Mn (ainsi que d'oxygène et de fluor), ce qui vient appuyer l'hypothèse de la formation de complexes de Mn lors de la dissolution du LNMO (et non d'ions Mn^{2+} en solution). Il est d'ailleurs important de relever que le Ni n'a pas été détecté à la surface de ces grilles de platine. Cela confirme que la dissolution du Mn est majoritaire, au moins en début de cyclage du LNMO. Des analyses complémentaires réalisées après un nombre plus important de cycle pourrait permettre d'estimer la dynamique de dissolution du nickel sur des cyclages longs.

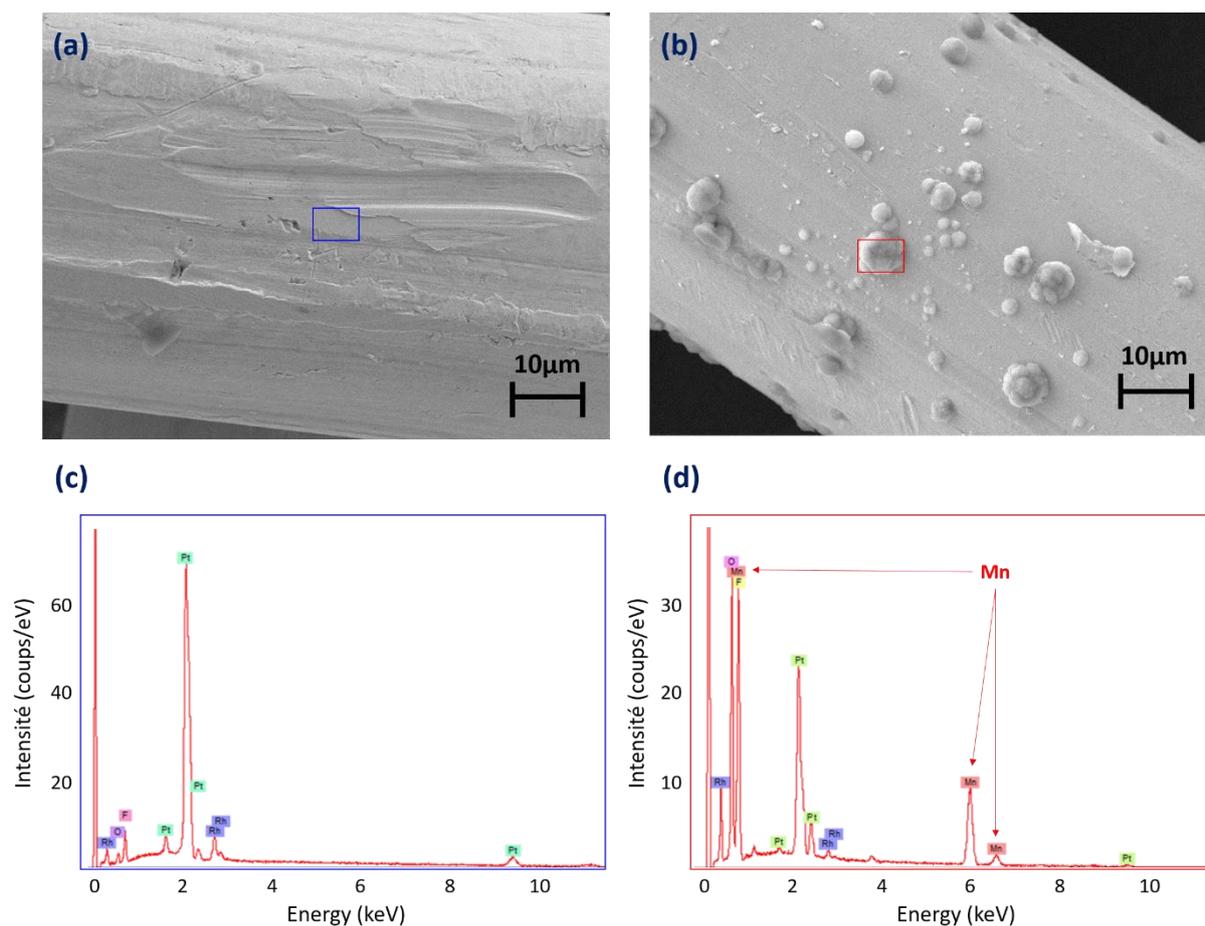


Figure 4-23 - Mise en évidence de l'électrodéposition de manganèse à la surface de la grilles de platine polarisée à 1 V vs Li^+/Li en parallèle du cyclage du LNMO. Les micrographies MEB et les analyses EDX associées représentent des résultats obtenus sur une grille de platine placée entre les électrodes du système LNMO / lithium en cyclage puis démontée et rincée avant l'analyse. La grille de platine a été soit maintenue à un potentiel de circuit ouvert lors du cyclage : (a) et (c), soit polarisée à 1 V vs Li^+/Li lors du cyclage : (b) et (d).

➤ Méthode de calcul des masses de manganèse dissous

Pour quantifier la dissolution de manganèse sur les électrodes composites de LNMO, une série de calculs détaillés ci-après a été réalisée à l'issue de chaque expérience. Notez que dans ces calculs, le nickel possiblement dissous (et non détecté sur la grille par EDX) n'est pas considéré et le degré d'oxydation du manganèse dissous est considéré de +II sur la base des études du groupe de Kosteccki et al. ⁶ (et des mesures XAS présentées ultérieurement). Notez également que les courants associés à la réduction sur la grille des produits d'oxydation de l'électrolyte ne sont pas pris en compte en première approximation étant donné que la part de réduction de ces espèces en regard de l'électrodépôt du manganèse est difficilement estimable. Les masses de manganèse seront donc légèrement surestimées. Des mesures XRF complémentaires réalisées sur la surface totale de la grille après démontage des cellules (post-mortem, résultats présentés dans la suite de l'étude) permettront en revanche d'estimer la masse de Mn électrodéposé sur le platine lors du cyclage. Les masses de Mn calculées pourront par conséquent être confrontées à ces mesures dans le but de déterminer si la

surestimation effectuée lors de nos calculs nous donne des valeurs très éloignées de la masse de Mn réellement électrodéposée.

Pour remonter aux masses de Mn électrodéposé sur la grille, l'intégral du courant de réduction observé sur la grille pendant les 5 cycles de charge / décharge est d'abord calculé :

$$C_{LNMO \text{ dissous exp}} = \int I(t). dt$$

La loi de Faraday est ensuite utilisée pour estimer la masse de manganèse électro-déposé sur la grille de platine pendant le cyclage en faisant l'approximation que l'ensemble des courants de réduction observés sur la grille correspondent à la réduction de Mn^{+II} .

$$m_{LNMO \text{ dissous exp}} = \frac{C_{LNMO \text{ dissous exp}} \times M_{Mn}}{F \times z}$$

Avec M_{Mn} la masse molaire du manganèse, F la constante de Faraday (96500 C/mol) et z la valence du composé.

Afin de comparer les masses de manganèse dissous lors du cyclage de différentes électrodes composites de LNMO d'épaisseurs variables, il est préférable de présenter les résultats sous forme de pourcentage de manganèse dissous par rapport à la masse initiale de LNMO. Celle-ci se calcule selon la formule suivante :

$$m_{LNMO \text{ init}} = (m_{\text{électrode}} - g_{Alu} \times S_{\text{électrode}}) \times \%_{LNMO} = (m_{\text{électrode}} - 5,77 \times 1,33) \times 0,92$$

Avec g_{Alu} le grammage du collecteur de courant en aluminium, soit 5,77 mg/cm² dans notre cas ; $S_{\text{électrode}}$ la surface de l'électrode composite de LNMO, soit 1,33 car le diamètre des électrodes découpées est de 13 mm dans ce montage ; et $\%_{LNMO}$ le pourcentage massique de matériau actif LNMO dans l'électrode utilisée, soit 92% dans ce cas puisque 8% de l'électrode est composée de noir de carbone et de liant.

Le pourcentage de manganèse dissous par rapport à la masse initiale de LNMO se traduit alors par la formule :

$$\%_{LNMO \text{ dissous}} = \frac{m_{LNMO \text{ dissous exp}}}{m_{LNMO \text{ init}}} \times 100$$

Enfin, pour estimer l'impact de la dissolution du LNMO sur la perte de capacité du système, la capacité correspondant à la dissolution du manganèse a été estimée selon la formule suivante :

$$C_{irrev \text{ dissolution LNMO}} = m_{LNMO \text{ dissout exp}} \times Q_{LNMO \text{ théo}} = m_{LNMO \text{ dissout exp}} \times 147$$

Cette perte de capacité irréversible peut alors être comparée à la perte de capacité réelle du système lors du cyclage, qui peut être estimée en mesurant la différence de capacité entre le cycle x+y et le cycle x.

$$C_{irrev\ exp} = C_{charge\ (x)} - C_{charge\ (x+y)}$$

L'impact de la dissolution du LNMO sur la perte de capacité du système est ainsi estimée en calculant le pourcentage suivant :

$$\%C_{apa\ irrev\ dû\ à\ Mn\ dissout} = \frac{C_{irrev\ dissolution\ LNMO}}{C_{irrev\ exp}} \times 100$$

4.3.2.4. Influence de la nature de l'électrolyte

Des mesures sur des systèmes LNMO / lithium ont ensuite été réalisées dans deux électrolytes standards différents, EC/EMC=30/70 (v/v) 1,2 M LiPF₆ et EC/DEC=50/50 (v/v) 1,0 M LiPF₆ afin d'évaluer l'impact de la nature de l'électrolyte sur les courants mesurés à la grille. Il est en effet intéressant de savoir si ces deux électrolytes, présentant une résistance à l'oxydation différente (stabilité supposée plus élevée de EC/EMC)^{182 183}, peuvent influencer la vitesse de dissolution du LNMO de par la nature différente des produits de réactions.

Les tests réalisés sur LNMO désordonné dans les électrolytes 1,2 M LiPF₆ dans EC/EMC=30/70 (v/v) et 1,0 M LiPF₆ dans EC/DEC=50/50 (v/v) sont présentés en **Figure 4-24**.

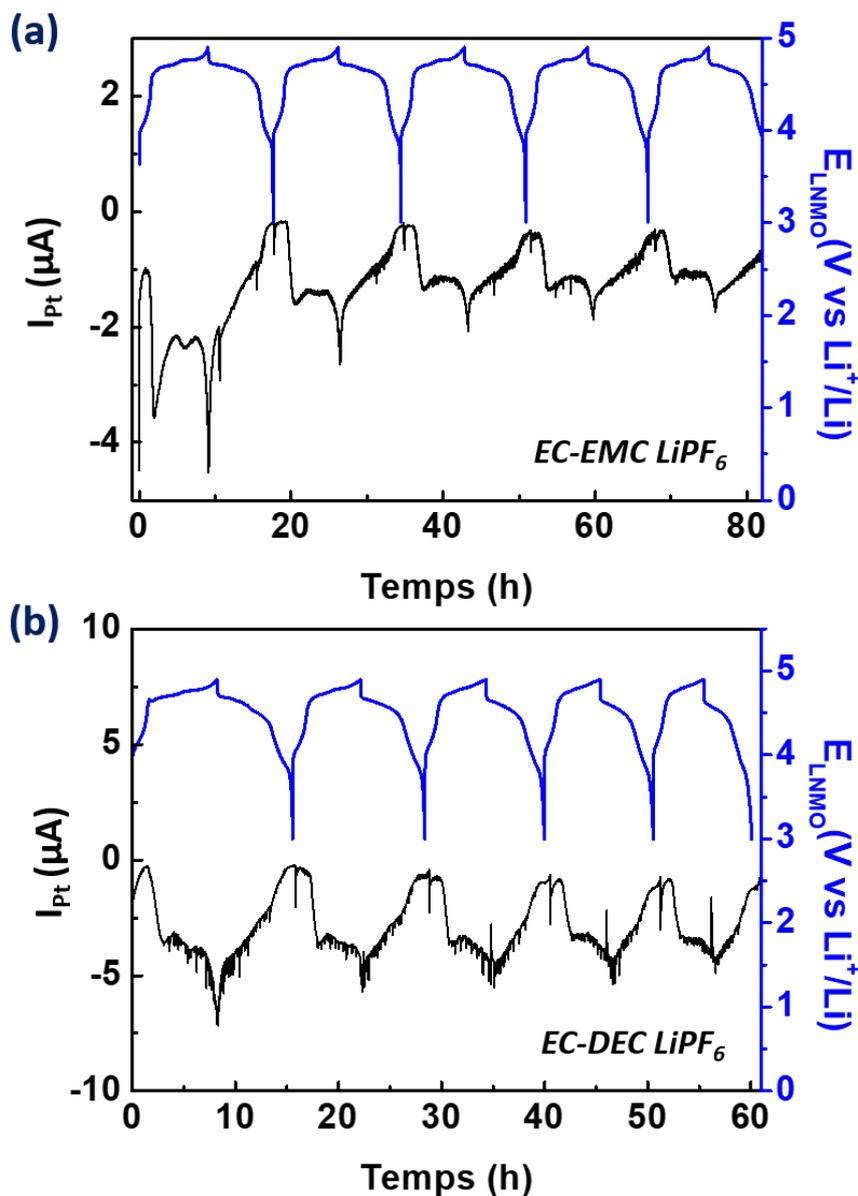


Figure 4-24 - Influence de la nature de l'électrolyte sur le titrage électrochimique d'un système LNMO désordonné / lithium en fonctionnement : (a) 1,2 M LiPF_6 dans EC/EMC=30/70 (v/v) et (b) 1,0 M LiPF_6 dans EC/DEC=30/70 (v/v). Le profil de potentiel du LNMO désordonné (en bleu) et le courant de réduction mesuré sur la grille de platine intercalée et polarisée à 1 V / Li (chronoampérométrie) sont tracés en fonction du temps. Les cycles successifs de charge et décharge sont réalisés à un régime théorique de C/10 estimé sur la base des masses de LNMO avant montage.

➤ Détermination des masses dissoutes sur LNMO désordonné

Une première quantification de la dissolution du manganèse lors du cyclage du LNMO désordonné a été établie à partir des données présentées sur les Figure 4-24a&b et résumées dans le Tableau 4-1 ci-après. Lors du cyclage dans l'électrolyte EC-EMC LiPF_6 , des masses de Mn dissous de l'ordre de 105 μg sur 5 cycles peuvent être extraites, soit 0,5% de la masse de LNMO initiale. En comparaison, 177 μg de Mn semble avoir été électrodéposé sur le platine, soit 0,75 % de la masse initiale

de LNMO lorsque les 5 cycles sont réalisés dans l'électrolyte EC-DEC LiPF_6 . Ces résultats semblent donc montrer qu'environ 1,5 fois plus de LNMO serait dissous dans EC-DEC LiPF_6 que dans EC-EMC LiPF_6 .

Ces masses calculées ont été confrontées à celles obtenues par XRF ex situ, sur les grilles de platine, après démontage des cellules (spectromètre WXRf Zetium Malvern Panalytical à dispersion de longueur d'onde, méthode sous vide « Omnia 10 Métaux » 1-10Pa). Les masses extraites sont résumées dans le **Tableau 4-1**. Ces mesures nous donnent 63 μg de Mn électrodéposé sur le platine, soit 0,31 % de la masse initiale de LNMO, lorsque les 5 cycles sont réalisés dans EC-EMC LiPF_6 , contre 220 μg de Mn dissous dans EC-DEC- LiPF_6 , soit 0,94 % de la masse initiale de LNMO. Ces résultats semblent donc montrer qu'environ 3 fois plus de LNMO serait dissous dans EC-DEC LiPF_6 que dans EC-EMC LiPF_6 dans les mêmes conditions de cyclage. Les valeurs obtenues en comparant les mesures électrochimiques et les masses mesurées par XRF ex situ sont donc cohérentes (0,5 % contre 0,31 % de la masse de LNMO initiale dissoute dans EC-EMC LiPF_6 et 0,75 % contre 0,94 % dans EC-DEC LiPF_6 respectivement) ce qui permet de démontrer la pertinence de la méthode de titrage électrochimique développée dans le cadre de cette étude. En revanche il est important de noter que 1,5 fois plus de Mn dissous est reporté dans EC-DEC par rapport à EC-EMC par la méthode de titrage électrochimique quand un rapport 3 est obtenu au vu des mesures XRF. Cette différence peut s'expliquer par des erreurs expérimentales qu'il sera important de quantifier pour pouvoir réaliser des futures expériences (des tests de reproductibilité de la méthode n'ont pas encore pu être réalisés, par manque de temps).

Enfin, en comparant l'impact de la dissolution du Mn sur la perte de capacité totale du système, il semblerait qu'entre 3,4 % et 7,7 % de la capacité perdue puisse être liée à la perte de matière active par dissolution du LNMO. Ces résultats sont cohérents avec ceux présentés par Dumaz et al. ¹⁹¹ puisque les auteurs ont conclu, par mesures électrochimiques d'auto décharge sur un film mince de LNMO, que la majorité de la capacité perdue sur des systèmes à base de LNMO pouvait être attribuée à l'oxydation de l'électrolyte et qu'environ 4% des charges impliquées dans les mécanismes d'oxydation de l'électrolyte l'étaient aussi dans les processus de dissolution du LNMO.

Tableau 4-1 - Masse de Mn électrodéposé sur la grille de platine lors des mesures de titrage électrochimique et XRF ex situ - Influence de la composition de l'électrolyte. Ces mesures ont été réalisées sur 5 cycles de charge / décharge à environ C/10 sur un système LNMO désordonné / lithium dans EC-EMC LiPF_6 et EC-DEC LiPF_6 . Les mesures XRF ex situ ont été réalisées sur les grilles après démontage des cellules en fin de cyclage.

	Formulation électrolyte	Masse LNMO sur grille de Pt (μg)	%masse LNMO dissous	%capa irrev dû à Mn dissous
Mesures par titrage électrochimique	EC-EMC LiPF_6	105	0,5	6,4
	EC-DEC LiPF_6	177	0,75	6,3
Mesures XRF sur grille de Pt	EC-EMC LiPF_6	63	0,31	3,4
	EC-DEC LiPF_6	220	0,94	7,7

➤ Discussion sur le rôle de l'oxydation de l'électrolyte dans la dynamique de dissolution du LNMO

Au vu des résultats semblant décrire une dissolution du LNMO 1,5 à 3 fois plus importante dans EC-DEC LiPF_6 que dans EC-EMC LiPF_6 , nous avons cherché à comprendre le rôle du processus d'oxydation de l'électrolyte dans les mécanismes de dissolution du LNMO.

Il a été montré dans la littérature une différence de réactivité des électrolytes EC-DEC LiPF_6 et EC-EMC LiPF_6 à haut potentiel. Une formation de gaz importante lors du cyclage du LNMO à des potentiels supérieurs à 4,7V vs Li^+/Li dans EC-DEC LiPF_6 , témoignant de la décomposition rapide de cet électrolyte a d'abord été observée par Wang et al.¹⁸². D'autre part, les résultats obtenus par Weber et al.¹⁸³ montrent une faible décomposition de l'électrolyte EC-EMC LiPF_6 à des potentiels inférieurs à 5V sur LNMO. La comparaison de ces deux études suggère donc une meilleure stabilité en oxydation du solvant EMC par rapport au DEC, comme conclu plus haut. Ces observations sont étayées par des mesures que nous avons réalisées en cellule de type béccher sur une électrode modèle d'or au contact de ces deux électrolytes lors du balayage en potentiel de 3 vers 5 V vs Li^+/Li suivi d'une chronoampérométrie à 5V. Les résultats présentés en **Figure 4-25** mettent en évidence des courants d'oxydation de l'électrolyte EC-DEC LiPF_6 à potentiel peu oxydatifs (dès 4,2V vs Li/Li^+) et environ dix fois plus importants que ceux obtenus en présence du EC-EMC LiPF_6 (courants d'oxydation seulement observés à partir de 4,6 V vs Li/Li^+). Si les mécanismes d'oxydation de l'électrolyte diffèrent probablement sur or et sur LNMO, cette différence notoire observée soutient l'hypothèse selon laquelle l'électrolyte EC-DEC LiPF_6 est nettement moins stable à 4,7 V vs Li^+/Li (potentiel moyen de fonctionnement du LNMO) que son analogue EC-EMC LiPF_6 .

La dissolution favorisée du matériau LNMO au contact de l'électrolyte EC-DEC LiPF_6 , associée à une stabilité moindre de l'électrolyte, semble confirmer la corrélation entre l'oxydation de l'électrolyte

et la dissolution du LNMO déjà soulevée par Dumaz et al. ¹⁹¹ et de Jarry et al. ⁶ (voir **Chapitre 1**). La vitesse de dissolution de LNMO semble en effet directement dépendre de la stabilité électrochimique de l'électrolyte à haut potentiel.

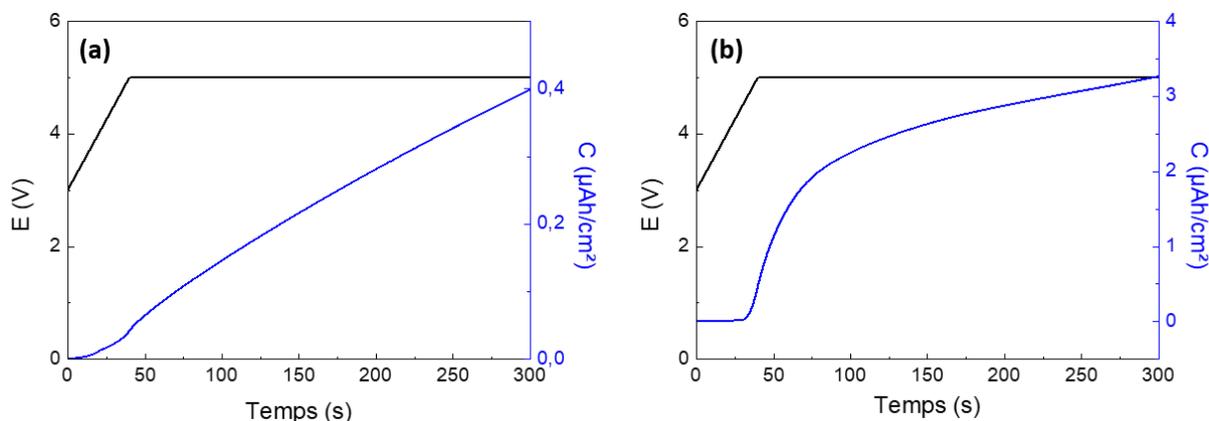


Figure 4-25 - Stabilité d'électrolyte en oxydation sur électrode d'or : a) EC/EMC=30/70 (v/v), 1,2 M LiPF_6 ; b) EC/DEC=50/50 (v/v), 1,0 M LiPF_6 . Cellule bécher à 3 électrodes (cellule) avec une électrode de travail en or et deux feuilles de lithium en contre-électrode et électrode de référence. Le potentiel de l'électrode de travail est ici balayé de 3V à 5V à 50 mV/s puis maintenu à 5V pendant 260 secondes.

4.3.2.5. Influence de la structure cristallographique de LNMO sur sa dissolution

Alors que l'oxydation de l'électrolyte semble promouvoir la dissolution du LNMO en cyclage, l'impact de la structure cristallographique du matériau hôte sur les mécanismes de dissolution est également d'intérêt et discuté ci-après. La réaction de dismutation de Mn^{+II} considérée comme étant à l'origine de la dissolution du LNMO (voir **Chapitre 1**), est principalement attendue lors du palier d'oxydation du Mn^{+III} en Mn^{+IV} en début de charge de l'accumulateur et devrait être quasiment absente dans le cas d'un LNMO ordonné (Zhan et al. ⁸³, Pieczonka et al. ⁸⁶).

Les dynamiques de dissolution d'un LNMO ordonné et d'un LNMO désordonné ont ainsi été comparées et présentées en **Figure 4-26**. En se focalisant sur le premier cycle de charge / décharge, on observe que le profil de courant obtenu sur la grille de platine est similaire dans les deux cas, notamment avec un premier pic de courant de réduction en début de charge (de l'ordre de $-4 \mu\text{A}$). De plus, les masses de Mn électrodéposées (calculées) sur les grilles de Pt lors de ces deux mesures sont similaires:

- 111 μg soit 0,55 % de la masse initiale de LNMO ordonné
- 105 μg soit 0,5 % de la masse initiale de LNMO désordonné

On notera que le plateau / palier d'oxydation de $\text{Mn}^{(+III)}$ n'est quasiment pas visible sur le LNMO ordonné, cependant des résidus de $\text{Mn}^{(+III)}$ semblent tout de même présents dans la structure étant donné que le potentiel du LNMO n'atteint pas 4,7 V dès les premières minutes du cyclage (ces résidus sont inhérents à la méthode de synthèse du matériau, méthode détaillée plus tôt dans ce chapitre).

L'apparition d'un pic de réduction sur la grille en début de charge, similaire pour LNMO désordonné et ordonné, soutient l'idée que la dissolution du LNMO serait promue par l'oxydation de l'électrolyte lors du palier d'oxydation à 4,2 V et non par la réaction de dismutation de Mn^{III} . Notez que le profil de potentiel du LNMO ordonné présente une polarisation plus importante que celle obtenue lors des mesures sur LNMO désordonné, celle-ci pourrait s'expliquer par une pression insuffisante appliquée sur le système lors de la mesure en cellule *Swagelok*. Néanmoins, les capacités restituées et les courants obtenus sur la grille de Pt restent cohérents avec ce qui a été obtenu lors des mesures sur LNMO désordonné. Cette polarisation inattendue n'est donc pas compromettante vis-à-vis l'interprétation de nos résultats. Ainsi, dans les conditions de l'expérience et au vu des résultats obtenus, nous ne pouvons pas conclure quant à l'impact de la structure cristallographique du LNMO sur la vitesse de dissolution de ces métaux de transition.

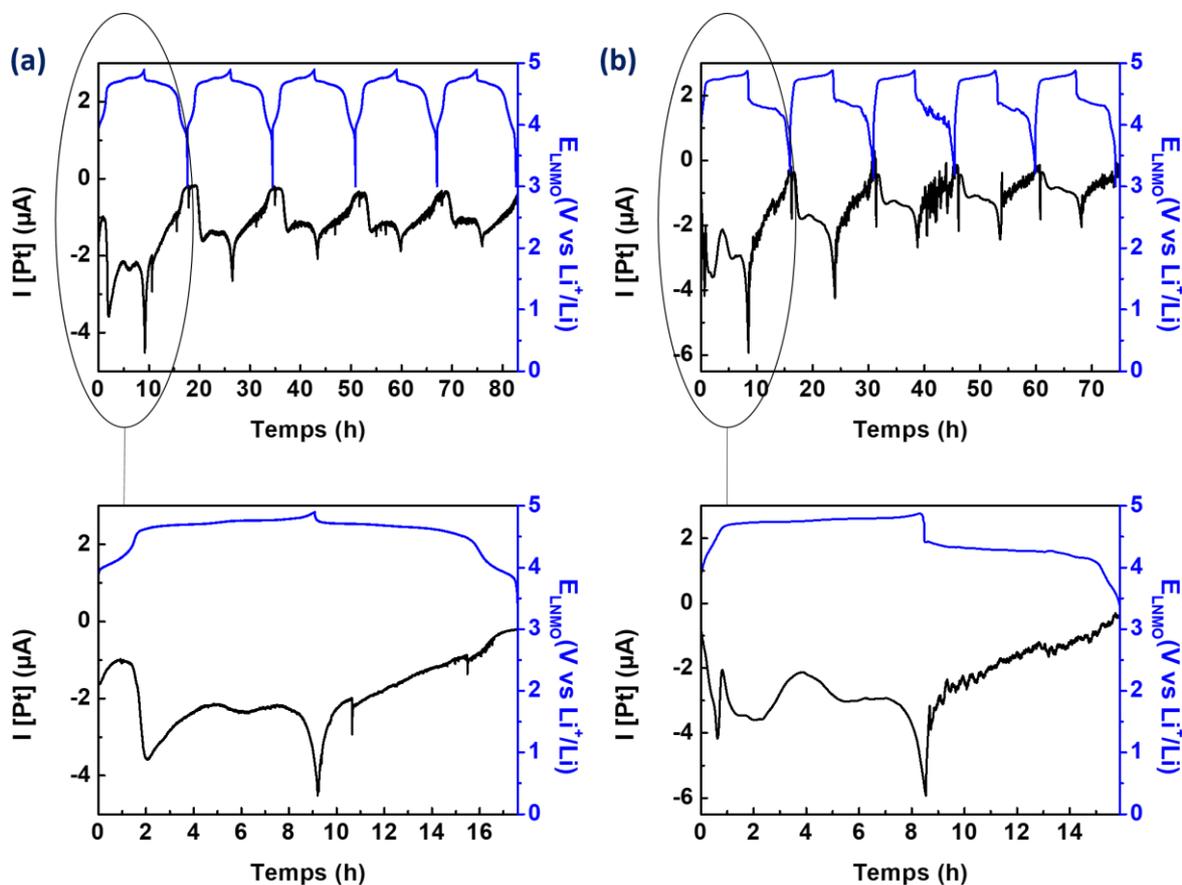


Figure 4-26 – Influence de la structure cristallographique du matériau LNMO sur sa vitesse de dissolution (mesures de titrage électrochimique réalisé sur un système LNMO / lithium) : (a) sur LNMO désordonné et (b) sur LNMO ordonné. Le profil de potentiel du LNMO (en bleu) est tracé en fonction du courant de réduction mesuré sur la grille de platine (en noir) polarisée à 1 V vs Li^+/Li (chronoampérométrie). Les cyclages sont réalisés à un régime théorique de $C/10$ estimé à partir des masses de LNMO. Les mesures sont réalisées dans un électrolyte 1,2 M LiPF_6 dans $\text{EC}/\text{EMC}=30/70$ (v/v). Un zoom sur le premier cycle de la séquence est réalisé pour faciliter la lecture de la figure.

4.3.3 Bilan des études sur la dynamique de dissolution et de migration des métaux de transition du LNMO

Au vu des différentes méthodes d'analyses développées puis utilisées dans le cadre de cette étude pour caractériser la dynamique de dissolution et de migration des métaux de transition du LNMO, cette dernière section propose de synthétiser et discuter les différents résultats obtenus pour tenter d'établir une représentation globale des processus mis en jeu à l'interface LNMO / électrolyte au sein d'un système LNMO / Lithium.

Les profils d'intensité de fluorescence mesurés à l'électrode positive puis à l'électrode négative et les courants de réduction obtenus sur la grille de platine lors des mesures de titrage électrochimique ont été juxtaposés au profil de potentiel de l'électrode composite de LNMO désordonné (électrode cyclée versus lithium dans un électrolyte EC/EMC=30/70 (v/v), 1,2 M LiPF_6 , voir **Figure 4-27**). Cette représentation permet de décomposer le processus de communication chimique croisée en 3 stades successifs décrits ci-après.

- i) **Dissolution du LNMO en début de charge** - En première partie de charge, sont simultanément observés une augmentation de la fluorescence à l'électrode positive de LNMO et un pic de réduction sur la grille de platine lors de la mesure de titrage électrochimique. Ce comportement semble décrire une dissolution précoce du LNMO dès lors que le potentiel de l'électrode positive dépasse le potentiel d'oxydation de l'électrolyte.
- ii) **Migration des complexes de Mn vers l'électrode négative au cours de la charge** - Alors que la fluorescence sur l'électrode positive diminue au cours de la suite de la charge et que le courant de réduction sur la grille de platine reste constant à environ $-2 \mu\text{A}$, la fluorescence à la surface de l'électrode négative augmente progressivement. D'une part, cette augmentation progressive de la fluorescence à la surface de l'électrode négative, corrélée à la diminution de la fluorescence à l'électrode positive, traduit une diminution (instantanée) de la quantité d'espèces fluorescente à l'interface cathode / électrolyte et une augmentation simultanée de la quantité d'espèces fluorescente à l'interface électrode négative / électrolyte. On peut donc suggérer une diffusion / migration des espèces fluorescentes depuis l'électrode positive vers l'électrode négative lors de la charge. D'autre part, le courant constant de réduction, non nul, sur le platine, pourrait être expliqué à la fois par la réduction continue de produits d'oxydation de l'électrolyte mais aussi par cette migration / diffusion progressive des produits de dissolution du LNMO générés en début de charge.

- iii) **Migration retour des complexes de Mn vers l'électrode positive au cours de la décharge -**
- Enfin, durant la décharge, une diminution de la fluorescence est observée à la surface de l'électrode négative, ce qui tend à montrer qu'une partie des espèces ayant migrées vers l'électrode négative pendant la charge ne semble pas électrodéposées à sa surface. Une migration « retour » de ces espèces vers l'électrode positive peut alors être observée avec l'augmentation progressive de la fluorescence sur l'électrode positive durant la décharge. Alors que cette augmentation de fluorescence semble décrire le retour d'espèces fluorescentes (possiblement des complexes de manganèse) à la surface du LNMO, aucun pic de courant de réduction n'est en revanche observé sur la grille de Pt lors de la décharge. Ce phénomène s'explique par le fait que, dans le cas de la mesure de titrage électrochimique, les espèces formées, lors de l'oxydation de l'électrolyte et de la dissolution du LNMO, sont piégées sur la grille de platine lors de la charge et ne peuvent donc pas subir de migration retour vers le LNMO comme cela est le cas dans la configuration d'une cellule conventionnelle.

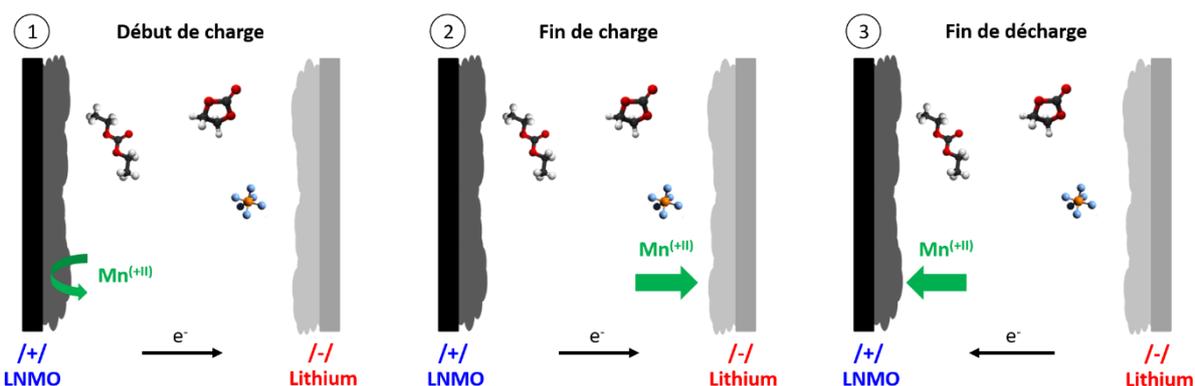
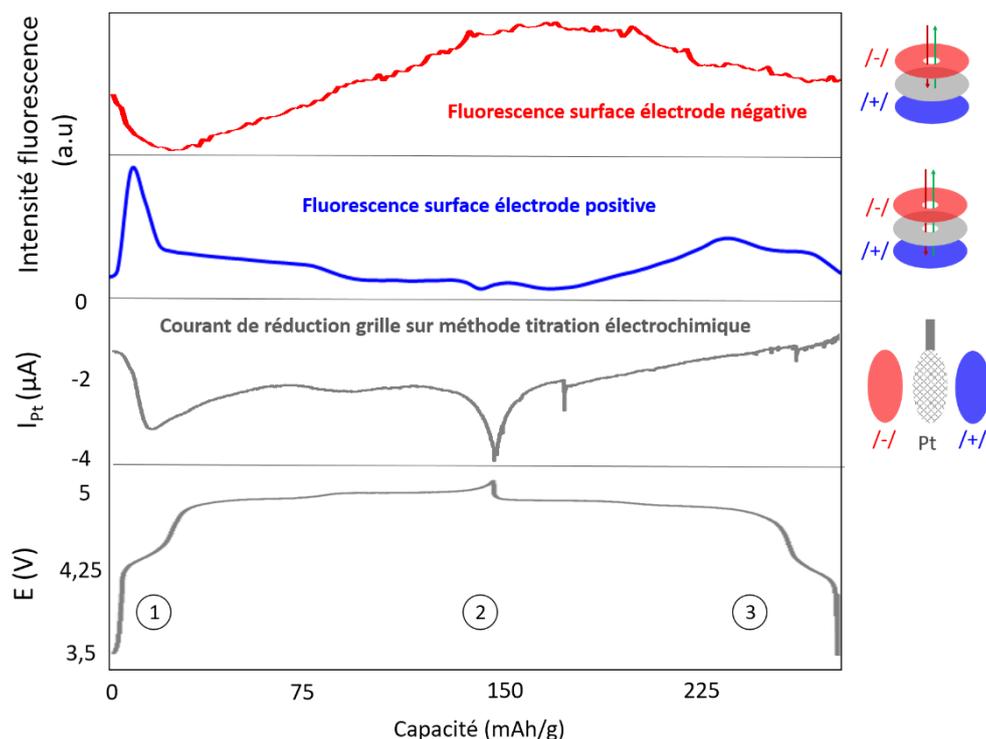


Figure 4-27 - Bilan des mesures de fluorescence et de titrage électrochimique réalisées et mise en évidence des dynamiques de dissolution du LNMO et de migration des composés de manganèse solubles formés. Les courbes, représentant de haut-en-bas l'évolution de l'intensité du fond de fluorescence des spectres Raman aux surfaces des électrodes négatives (rouge) positives (bleu), des courants de réduction obtenus sur la grille de platine lors des mesures de titrage électrochimique et du potentiel de l'électrode de LNMO désordonnée, sont tracées en fonction de la capacité de l'électrode cyclée versus lithium dans un électrolyte EC/EMC=30/70 (v/v), 1,2 M LiPF_6 . Notons que seul la dissolution du Mn n'est représenté ici (pas de Ni) car les mesures EDX et XRF sur la grille de Pt n'ont pas détecté de Ni dissous en début de cyclage.

En conclusion, en faisant l'hypothèse que les variations de fluorescence et que les courants obtenus sur la grilles sont représentatifs de la dissolution du LNMO, nous avons pu décrire, grâce à la complémentarité des méthodes développées, une image complète de la dynamique de dissolution du LNMO, suivie de la migration / diffusion des complexes de manganèse au sein du système. De plus, une quantification de cette dissolution a permis d'appuyer l'hypothèse selon laquelle les mécanismes d'oxydation de l'électrolyte pourraient promouvoir la dissolution du LNMO.

4.3.4 Dynamique globale - Etude préliminaire par mesures d'absorption X

Cette dernière partie, élaborée à partir des résultats de tests préliminaires réalisés en conditions in situ sur la ligne LUCIA du Synchrotron Soleil, vise à caractériser la dynamique de communication chimique croisée de façon globale au sein d'accumulateurs LNMO / graphite en opération. Cela a été mis en œuvre en utilisant la spectroscopie d'absorption X (μXAS) résolue spatialement et temporellement et la spectroscopie de micro-fluorescence X (μXRF). La spectroscopie d'absorption X est une méthode très puissante permettant à la fois de déterminer la nature des complexes de manganèse formés lors de la dissolution du LNMO et de suivre leur transport et accumulation (voire électrodépôt) aux électrodes. En complément, la spectroscopie de fluorescence X permet une quantification dynamique de la dissolution du matériau. Les tests de faisabilité présentés ci-dessous ont été réalisés en vue d'une demande de temps de faisceau plus importante au Synchrotron Soleil.

➤ Développement d'une cellule dédiée

Afin d'analyser les processus se déroulant sur l'ensemble du système LIB, (électrode positive / séparateur / électrode négative), une cellule « ouverte » sur la tranche du sandwich d'électrodes a été développée (**Figure 4-28a**). Les électrodes et séparateurs sont positionnés verticalement sous une ouverture (fenêtre) permettant l'analyse en coupe puis pressés entre deux pistons dont l'ajustement permet d'assurer une pression suffisante minimisant l'occurrence de surtensions. Afin d'étendre le gradient de diffusion / migration des espèces dissoutes entre les deux électrodes du système (LNMO et graphite dans cette étude) sur une distance facilitant sa détection et caractérisation, 8 séparateurs Celgard 2325 de 25 μm d'épaisseur ont été utilisés. Si la capacité extraite obtenue de 144 mAh/g est similaire à celle observée en pile-bouton (**Figure 4-28c**), la capacité irréversible plus élevée peut être expliquée par la quantité d'électrolyte utilisée pour imprégner les nombreux séparateurs présents dans la cellule spectro-électrochimique (réduction et oxydation d'impuretés, et potentiel retard au développement de couches passives effectives).

➤ Résultats préliminaires

Des mesures XAS préliminaires ont été réalisées in situ sur cette cellule suite à 2 cycles complets de charge / décharge (imposés la veille des mesures XAS, à C/10). La cartographie de fluorescence sur la tranche du système (μXRF , **Figure 4-28b**) permet tout d'abord de mettre en évidence la présence de manganèse à la fois dans les séparateurs (en moindre quantité en fin de cyclage) et à la surface de l'électrode de graphite après seulement 2 cycles à C/10 (environ 40 heures de cyclage). Il est cependant important de garder à l'esprit que la répartition du Mn dans le système présenté ici reste sujet à caution car les mesures μXRF sont réalisées in situ 24 heures après la fin du cyclage de la cellule. De plus, la

quantification n'est pas possible dans le cas de cette étude préliminaire (tests réalisés en seulement une journée de travail), étant donné qu'un travail de calibration du spectromètre sur des espèces modèles (acétates de manganèse dissous dans l'électrolyte à différentes concentrations par exemple) serait nécessaire pour estimer les concentrations en manganèse dans les séparateurs et à la surface du graphite. Les spectres Mn K-edge XANES (spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X) mesurés en différents points (spectres présentés en **Figure 4-28d&e**) mettent également en évidence différents états d'oxydation entre le Mn présent dans l'électrode positive (probablement un mélange de Mn^{III} et Mn^{IV}), dans le séparateur (probablement Mn^{III} dissous dans l'électrolyte) et dans l'électrode négative (état d'oxydation à définir). Les hypothèses d'attribution de ces degrés d'oxydation ont été faites à partir des spectres XANES de composés de référence donnés dans la littérature ^{6 87}. L'acquisition de spectres de références des composés Mn^0 , MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{acac})_3$, $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)$ et Mn^{II} acetate devra en revanche être réalisée avant le déroulement des mesures XAS operando si le temps de faisceau demandé nous est finalement alloué. Enfin, de légers changements sont également observés sur les mesures XANES à différentes positions à travers le séparateur, mettant en évidence la présence de différents complexes de Mn^{III} dissous dans l'électrolyte (**Figure 4-28e**).

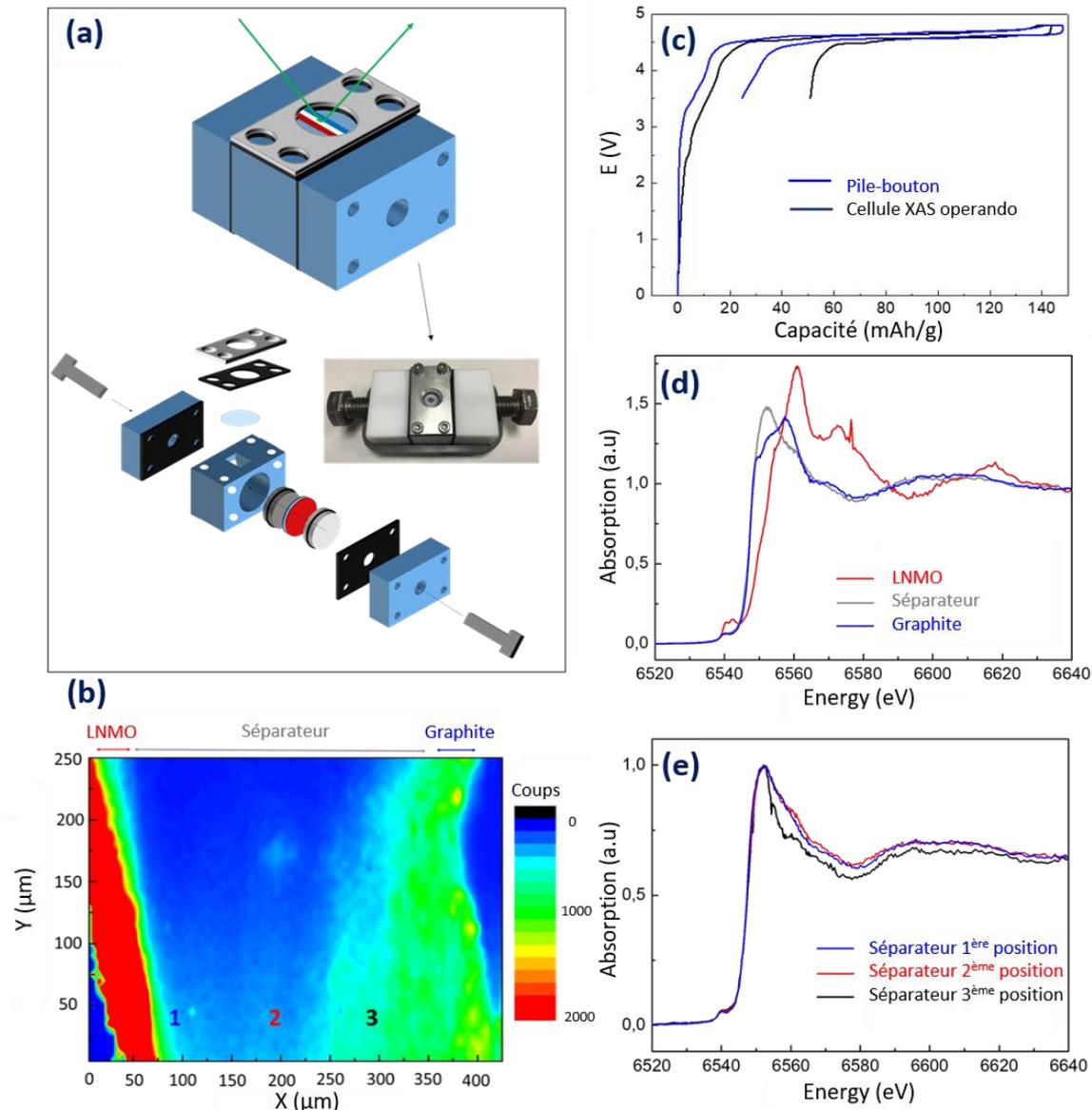


Figure 4-28 - Suivi global des processus de dissolution / transport du manganèse au sein d'un système LNMO / graphite - Etude préliminaire par spectroscopie d'absorption X operando réalisée au synchrotron Soleil : (a) cellule spectro-électrochimique permettant l'analyse sur la tranche de l'assemblage mesures de fluorescence / absorption X operando ; (b) cartographie de fluorescence de la tranche du système permettant d'observer la répartition du Mn dans le système après 2 cycles complets ; (c) comparaison du profil de potentiel du système LNMO / graphite à un régime de C/10 obtenu dans la cellule spectro-électrochimique XAS (noir) et dans une cellule standard pile-bouton (bleu) ; (d) et (e) spectres Mn K-edge mesurés en différents points du système après 2 cycles complets.

➤ Tests complémentaires envisagés

En évaluant la vitesse de dissolution du LNMO dans différentes compositions d'électrolyte sur un LNMO ordonné et un LNMO désordonné, l'objectif sera de déterminer le rôle de la formulation de l'électrolyte et de la structure cristallographique du LNMO dans les mécanismes de dissolution du LNMO. En déterminant la nature des complexes de Mn et leur dynamique de migration / dépôt, nous obtiendrons une image complète de l'impact du dépôt de Mn sur le graphite et de son rôle dans la perte de capacité du système.

Conclusion

Ce chapitre, consacré à l'étude des processus mis en jeu aux interfaces électrode positive / électrolyte des systèmes LIBs, a permis d'étudier d'une part l'oxydation de l'électrolyte à la surface du LNMO en fonctionnement et d'autre part de mettre en évidence une instabilité interfaciale i) retardant voire empêchant la passivation effective de l'électrode, ii) donnant lieu à une dissolution rapide des métaux de transitions qui le compose et iii) conduisant à une contamination chimique croisée de l'électrode négative.

La méthode SHINERS a d'abord pu être mise en place sur des films minces de LNMO pur et a permis de mettre en évidence une dynamique de formation d'une CEI à sa surface (décorrélée de l'influence possible des liants polymères et additifs carbonés), suivie d'une redissolution (au moins partielle) et d'une migration / diffusion des espèces dissoutes. Une variation similaire de composition interfaciale mise en évidence sur électrode de carbone soutient l'hypothèse selon laquelle les phénomènes oxydatifs à l'électrode positive donnent lieu à des couches interfaciales moins stables que celles produites par des processus réductifs à la négative, de par la nature-même des produits de réactions, ce de façon décorrélée de la nature du matériau d'électrode. Malgré les tentatives d'attribution des signatures Raman obtenues sur la base d'espèces recensées dans la littérature, aucune composition claire de la CEI n'a pu être identifiée. Cela peut traduire un manque de sensibilité de la technique SHINERS pour caractériser des composés si solubles / instables que ceux composant la CEI, une possible dégradation de ces espèces par la sonde d'analyse ou une identification erronée des composés recensés dans les quelques études références publiées à ce jour. Les données SHINERS collectées ne nous permettent donc pas de conclure sur des mécanismes d'oxydation de l'électrolyte ou de dissolution du matériau LNMO.

Les propriétés de fluorescence d'espèces formées lors du cyclage de LNMO ont également été mises en évidence et exploitées afin de non seulement compléter l'étude SHINERS interfaciale mais aussi pour sonder les phénomènes de communications chimiques croisée. Des premières mesures de microscopie confocale Raman, réalisées sur une électrode composite de LNMO de structure cristallographique « désordonnée », ont montré une dynamique de formation de composés fluorescents (variations d'intensité de la ligne de base des spectres Raman) en début de charge à la surface de l'électrode de LNMO, suivie d'une migration / diffusion de ces espèces vers l'électrode négative en fin de charge puis d'un retour du côté positif lors de la décharge, confirmant la nature soluble des composés formés et la nature ionique expliquant leur déplacement réversible sous champ. Ces observations, étayées par des mesures de microscopie confocale de fluorescence, montre que l'analyse de la fluorescence dans les systèmes LIB peut être utilisée non seulement pour détecter et

suivre la dissolution du LNMO (comme déjà suggéré dans deux études publiées auparavant) mais aussi pour caractériser le processus de communication / contamination chimique croisée des électrodes des systèmes. Enfin, le pic de fluorescence à des potentiels inférieurs à 4,7 V semble indiquer la formation d'espèces fluorescentes issues majoritairement de la dissolution des métaux de transitions de LNMO plutôt que de l'oxydation de l'électrolyte. Des études complémentaires doivent néanmoins être menées pour identifier les espèces fluorescentes et ainsi lever les doutes qui subsistent concernant les mécanismes de leur formation : dissolution du LNMO ou oxydation de l'électrolyte ou encore dissolution du LNMO promue par oxydation de l'électrolyte.

Ces observations ont ensuite pu être complétées grâce au développement d'une méthode de titrage électrochimique des produits solubles formés à l'interface LNMO / électrolyte. Cette méthode, qui repose sur l'utilisation d'une troisième électrode (grille de Pt polarisée à un potentiel permettant la réduction du manganèse) placée entre les électrodes de LNMO et de lithium en fonctionnement, a démontré son efficacité pour piéger les produits solubles formés à l'électrode positive et migrant / diffusant vers l'électrode négative. A la fois l'analyse des courants de réduction sur la grille de Pt mais aussi l'analyse post-mortem de sa composition nous a permis de mettre en évidence sans doute possible la formation de manganèse dissous et de quantifier, pour la première fois, la dissolution du LNMO en temps réel. La pertinence de la méthode est avérée par des mesures quantitatives complémentaires XRF réalisée sur les grilles de Pt après cyclage puis démontage des cellules. D'autre part, l'influence de la composition de l'électrolyte sur les quantités de manganèse dissoutes mesurée nous a permis d'appuyer l'hypothèse selon laquelle la vitesse de dissolution du LNMO dépendrait de la réactivité interfaciale LNMO / électrolyte à haut potentiel, c'est-à-dire de la tenue en oxydation de l'électrolyte. Ainsi, EC-DEC LiPF_6 à la tenue médiocre en oxydation comparée à EC-EMC LiPF_6 , semble promouvoir la dissolution du LNMO en cyclage. Si la composition de l'électrolyte apparaît critique, l'impact de la structure cristallographique du matériau hôte sur les mécanismes de dissolution n'a pu cependant être mis en évidence. Enfin, l'analyse de l'évolution des courants de réduction obtenus sur la grille de Pt en charge et en décharge nous a permis de confirmer la dynamique de diffusion / migrations d'espèces solubles formées à la surface du LNMO (mise en évidence par les mesures de fluorescence).

Finalement, des mesures XAS / μXRF in situ préliminaires réalisées sur la tranche du sandwich d'électrodes d'un système LNMO / graphite ont permis de démontrer la pertinence de cette approche en montrant, en fin de cyclage, la présence de complexes de Mn (II) dissous ayant migré / diffusé sur l'ensemble du système. Ces mesures préliminaires devront faire l'objet d'une étude complémentaire plus poussée dans le but d'obtenir une image complète du processus de communication / contamination chimique croisée mis en jeu dans les systèmes prometteurs LNMO / graphite

Conclusion générale et perspectives

L'amélioration des performances des batteries lithium-ion est étroitement liée à la connaissance et à la maîtrise des processus mis en jeu aux interfaces électrodes / électrolyte. Le travail présenté dans ce manuscrit a porté sur l'étude des processus interfaciaux à l'origine de la chute de performance, en cours de cyclage, de nouveaux matériaux d'électrodes négatives (étain) et positive (LNMO) de systèmes LIB. Cela a été réalisé au travers du développement de techniques d'analyse spectroscopiques et électrochimiques disposant de la sensibilité, de la résolution temporelle et spatiale adaptée et pouvant être implémentées dans les conditions de fonctionnement des matériaux (in situ et operando) sans modification de leur composition.

Les performances énergétiques intéressantes de ces nouveaux matériaux (capacité ou tension de fonctionnement élevées) sont en effet fortement entachées par l'occurrence suspectée de réactions dites « secondaires », incluant :

- i) les réactions d'oxydation ou de réduction de l'électrolyte aux électrodes, possiblement catalysées par les matériaux (orientations cristalline réactives) ou liées au potentiel élevé de fonctionnement (proche de 0 V / Li⁺/Li pour l'étain, jusqu'à 5 V pour LNMO),
- ii) la perte de matériaux actifs : soit par pulvérisation, suite aux mouvements répétés de respiration de la structure hôte lors de l'insertion / désinsertion du lithium (pour l'étain par exemple), soit par dissolution (pour le matériau LNMO notamment),
- iii) le phénomène de contamination / communication chimique croisée lié au transport, à travers la cellule, de produits de dégradation solubles dans l'électrolyte et à leurs réactions aux électrodes.

Pour étudier ces mécanismes, l'utilisation de la spectroscopie Raman est au cœur de l'étude présentée dans ce manuscrit. Alors qu'elle est largement utilisée pour caractériser les matériaux de batteries en fonctionnement, sa faible efficacité ne permet pas de sonder des variations de composition de couches passives extrêmement fines telles que celles formées aux interfaces électrodes / électrolyte en milieu lithium-ion (SEI et CEI). Ce problème a pu cependant être contourné en utilisant des amplificateurs plasmoniques de signal Raman (nanoparticules Au@SiO₂ de type coeur@coquille) déposés sur les électrodes : c'est la méthode SHINERS.

➤ Optimisation de la méthode SHINERS pour l'étude des systèmes lithium-ion

Une première partie de ces travaux a ainsi consisté à optimiser cette technique dans le but de pouvoir étudier les dynamiques de composition des interfaces des systèmes LIB. Dans le souci de travailler dans des conditions au plus proche des conditions réelles de fonctionnement des systèmes

LIB (géométrie de la cellule, volume d'électrolyte, limitation des contaminations), une cellule spectro-électrochimique de type pile-bouton a été conçue pour assurer, à régimes de charge limités, une réactivité homogène de l'électrode sondée. Pour minimiser les possibles interférences de la sonde d'analyse, un mode de balayage continu de la sonde laser Raman a également été introduit (une première en SHINERS).

Etant donné le peu d'études SHINERS sur la caractérisation in situ des interfaces LIB, d'importants efforts ont ensuite été engagés pour revisiter cette méthode et atteindre la sensibilité nécessaire à l'étude des processus interfaciaux en milieu lithium-ion. Ainsi, étant donné le fort signal de fluorescence des électrolytes à bases de carbonates organiques et de sels de lithium fluorés à faibles longueurs d'ondes d'excitation, le recours à une excitatrice Raman proche-infrarouge (785 nm) pour les mesures in situ a été nécessaire. Nous avons alors été contraints à la conception de nanoamplificateurs plasmoniques anisotropes pouvant « opérer » à 785nm (bipyramides de structure cœur-coquille Au@SiO₂ inertes (électro)chimiquement), c'est à dire permettant l'extraction de signatures chimiques des couches semi-passives extrêmement fines formées en cyclage telles que les SEIs et CEIs. Les très grands facteurs d'exaltation du signal obtenus sous illumination des SHINs à 785 nm s'expliquent par la résonance plasmonique des objets (étudiée via des mesures STEM-EELS), par les effets de pointe sur les extrémités de ces particules et par la présence de nombreux points chauds (jonctions plasmoniques) au sein des agrégats de SHINs déposés en surface des électrodes. L'extraction, avec succès, du signal Raman d'un composé modèle à faible section efficace de diffusion Raman (couche moléculaire non résonante) au travers d'un électrolyte de batterie et sur une large gamme de polarisation a permis d'envisager la possible caractérisation dynamique des interfaces électrode / électrolyte des accumulateurs au lithium en fonctionnement.

➤ Application du SHINERS à l'étude de l'interphase d'électrolyte solide (SEI)

Suite à cette optimisation de la méthode SHINERS, il a été possible de démontrer son applicabilité à la détection et à la caractérisation in situ des couches passives SEI formées lors de la réduction des électrolytes LIB sur des matériaux d'électrodes négatives en fonctionnement : étain, or et carbone. Ces mesures SHINERS in situ ont permis d'extraire des signatures chimiques de composés de la SEI, de façon répétable et interprétable. Ceci constitue une avancée technique importante, particulièrement sur le carbone possédant une forte section efficace de diffusion Raman. En parallèle, d'importants efforts ont été engagés afin de construire une banque spectrale Raman d'une série de composés (in)organiques révélés dans la littérature comme des produits de dégradation des électrolytes des batteries lithium-ion. Ceci dans le but de palier le problème récurrent d'assignation spectrale des signatures Raman rencontré dans les quelques études SHINERS déjà publiées en systèmes LIB.

Les mécanismes de réduction de quatre compositions d'électrolyte ont pu être étudiés au cours de cette étude (EC-DEC LiPF₆, PC LiPF₆, EC-EMC-LiPF₆ et EC-EMC LiPF₆ + LiF₂PO₂). Ces travaux ont notamment permis de comprendre les dynamiques de composition des interfaces électrodes négatives / électrolyte suivantes :

- la formation du composé soluble DEDOHC lors du cyclage de l'étain dans EC-DEC LiPF₆, entraînant une passivation retardée de l'électrode et ainsi une capacité irréversible importante observée. A l'inverse, la formation du composé stable LPDC sur étain dans PC-LiPF₆ semble être responsable de la passivation rapide de l'étain.
- la formation systématique de LEMC en présence du solvant organique EC, dont la stabilité semble dépendre du solvant complémentaire dans l'électrolyte ainsi que des propriétés de surface des électrodes négatives utilisées.
- la formation de carbonates de lithium, souvent mentionnés dans la littérature comme composés des SEIs mais observés ici uniquement sur électrode de carbone,
- la formation d'espèces fluorescentes lors de la réduction de l'électrolyte sur carbone dans EC-DEC LiPF₆ et dans EC-EMC LiPF₆,
- l'influence de l'ajout d'additif LiF₂PO₂ dans EC-EMC LiPF₆ sur la dynamique de composition de l'interface électrode négative / électrolyte, semblant notamment minimiser la formations d'espèces fluorescentes lors de la réduction de l'électrolyte sur carbone.

Ces résultats, obtenus sur des électrodes négatives de batteries lithium-ion en opération, ont également ouvert la voie à l'étude des processus interfaciaux mis en jeu aux interfaces électrodes positives / électrolyte.

➤ Etude de l'instabilité de l'interface électrode positive / électrolyte à haut potentiel

Afin de caractériser les processus interfaciaux se déroulant à l'interface électrode positive / électrolyte, la spinelle LNMO a été utilisée dans cette étude du fait de ses promesses pour substituer les matériaux à base de cobalt, actuellement majoritairement commercialisés. Ces travaux ont ainsi permis d'étudier d'une part l'oxydation de l'électrolyte à la surface du matériau LNMO en fonctionnement et d'autre part de mettre en évidence une instabilité interfaciale retardant voire empêchant la passivation effective de l'électrode. Celle-ci, donnant lieu à une dissolution rapide des métaux de transitions du matériau LNMO, conduit à une contamination chimique croisée de l'électrode négative.

Etant donné la difficile implémentation de la méthode SHINERS sur des électrodes composites poreuses (SHINs noyées dans la porosité), il a été décidé de travailler sur des films minces de LNMO pur préparés par un dépôt en phase vapeur assisté par pulvérisation électrostatique. Cette approche a

permis de caractériser la dynamique d'oxydation de l'électrolyte à la surface du matériau LNMO. Elle a ainsi permis de mettre en évidence une variation importante de la composition interfaciale (apparition, disparition de composés en charge et décharge respectivement), traduisant l'instabilité de la CEI formée sur le matériau LNMO. Une instabilité similaire observée sur électrode positive de carbone soutient l'hypothèse selon laquelle les phénomènes oxydatifs à l'électrode positive donnent lieu à des couches interfaciales moins stables que celles produites par des processus réductifs à l'électrode négative. En revanche, malgré les efforts déployés pour obtenir les spectres de référence de composés (in)organiques révélés dans la littérature comme de potentiels produits d'oxydation de l'électrolyte, l'attribution des bandes Raman observées en SHINERS lors du cyclage du LNMO n'a pas pu être concrétisée.

Les mécanismes de dissolution des métaux de transitions du matériau LNMO en cyclage ont également été étudiés. Pour cela, des électrodes composites de LNMO ont été préparées en contrôlant la structure cristallographique du matériau actif (pouvant jouer un rôle dans les mécanismes de dissolution). Les propriétés de fluorescence d'espèces formées lors du cyclage de LNMO ont alors été mises en évidence et exploitées afin de non seulement compléter l'étude SHINERS interfaciale mais aussi pour sonder les phénomènes de communication chimique croisée. Des mesures de microscopie confocale Raman réalisées sur une électrode composite de LNMO ont ainsi permis de montrer une dynamique de formation de composés fluorescents en début de charge à la surface de l'électrode de LNMO, suivie d'une migration / diffusion de ces espèces vers l'électrode négative en fin de charge puis d'un retour du côté positif lors de la décharge. Cela confirme ainsi la nature soluble des espèces formées et leur nature ionique expliquant leur déplacement réversible sous champ lors des cyclages. Ces résultats, étayés par des mesures de microscopie confocale de fluorescence montrant une fluorescence maximale à des potentiels inférieurs à 4,7 V, suggèrent la formation d'espèces fluorescentes provenant de la dissolution des métaux de transitions de LNMO plutôt que de l'oxydation de l'électrolyte. Des travaux complémentaires devront néanmoins être réalisés pour identifier la nature de ces espèces fluorescentes et pour lever les doutes qui subsistent concernant les mécanismes et l'origine exacte de la dissolution du matériau LNMO.

Pour aller plus loin dans cette analyse, une méthode de titrage électrochimique des produits solubles formés à l'interface LNMO / électrolyte a été développée. Cette méthode, consistant à piéger les métaux de transition dissouts sur une grille polarisée placée entre les deux électrodes du système, a permis, grâce à l'analyse des courants de réduction sur la grille de Pt mais aussi l'analyse post-mortem de sa composition, de mettre en évidence, sans doute possible, la dissolution du matériau LNMO. Ces mesures ont également prouvé l'efficacité de cette méthode pour quantifier, pour la première fois à notre connaissance, la dissolution du matériau LNMO en temps réel. Cette nouvelle approche a

également permis d'appuyer l'hypothèse selon laquelle la vitesse de dissolution du LNMO dépendrait de la réactivité interfaciale LNMO / électrolyte à haut potentiel, c'est-à-dire de la tenue en oxydation de l'électrolyte. Si la composition de l'électrolyte semble jouer un rôle important dans les mécanismes de dissolution du matériau LNMO, l'impact de sa structure cristallographique sur les processus de dissolution n'a pu cependant être mis en évidence.

➤ Ouverture et perspectives

Grâce à l'optimisation et au développement de techniques d'analyse innovantes visant à caractériser les processus interfaciaux en système lithium-ion, de nouvelles pistes d'études ont pu émerger.

Notamment, la prochaine étape d'optimisation de la méthode SHINERS pourrait être de trouver une technique de dépôt des SHINs à la surface d'électrodes poreuses composites dans le but d'évaluer l'impact de la présence du liant polymère et du conducteur électronique en carbone sur les mécanismes d'oxydation et de réduction de l'électrolyte. La levée de ce verrou technique permettrait également d'envisager des mesures SHINERS sur des électrodes composites de graphite associées à différentes contre électrodes. Une première association à une contre-électrode de lithium puis une seconde à une électrode de LNMO pourrait permettre d'évaluer l'impact du « chemical cross-talk » sur la composition de la SEI formée sur graphite.

Les premières mesures réalisées à l'aide de la méthode de titration électrochimique développée dans le cadre de cette thèse ouvrent également de nouvelles perspectives concernant la caractérisation dynamique des processus de dissolution des matériaux cathodiques en systèmes LIB. Une électrode positive de LiFePO_4 (LFP), fonctionnant à un potentiel moyen de 3,4 V / Li^+ / Li , pourrait par exemple être utilisée à la place de l'électrode de LNMO pour piéger le fer dissous durant le cyclage du LFP, tout en s'affranchissant des mécanismes de réduction des produits d'oxydation de l'électrolyte sur la grille métallique polarisée.

En outre, l'utilisation des mesures de fluorescence pourrait également être développée de manière à obtenir des informations sur la composition des espèces fluorescentes formées en cyclage (et lever ainsi partiellement les doutes qui subsistent concernant l'origine exacte de la fluorescence observée lors du cyclage de LNMO). Des mesures de microscopie confocale de fluorescence sur des espèces susceptibles de se former lors de la dissolution du matériau LNMO pourraient ainsi être réalisées.

Enfin, l'utilisation de la spectroscopie de fluorescence et d'absorption des rayons X operando a été proposée pour suivre l'ensemble des dynamiques de dissolution de LNMO ainsi que leur migration

dans le système. Une étude préliminaire, menée en conditions in situ sur un système LNMO / graphite monté dans une cellule développée pour l'occasion (analyse sur la tranche du système pour accéder à l'ensemble des composants de l'accumulateur) a permis de montrer la pertinence de cette approche en détectant la contamination de l'ensemble du système par du manganèse après seulement 2 cyclages. Ces mesures préliminaires nécessitent un approfondissement, notamment via des mesures en conditions operando sur différents polymorphes du LNMO et dans différentes compositions d'électrolytes. L'objectif sera alors d'évaluer l'impact de la structure cristallographique du LNMO et de la stabilité de l'électrolyte à haut potentiel sur les vitesses de dissolution des métaux de transition en cyclage.

Annexes

Annexe 1 : Détail des paramètres de la simulation numérique réalisée sur Comsol Multiphysics (impact de la géométrie de la cellule sur les performances électrochimiques des systèmes LIB en cyclage galvanostatique).

Pour simuler l'influence de la géométrie de la cellule spectro-électrochimique sur les performances d'un accumulateur au lithium, le logiciel Comsol Multiphysics a été utilisé. La physique « batterie lithium-ion » a été choisie pour réaliser cette étude, et une physique d'interface « dépendante du temps avec étude d'initialisation » a été réalisée.

La géométrie de la cellule a été construite à partir d'une dimension d'espace 2D axisymétrique donc les cotes sont représentés en **Figure A1**.

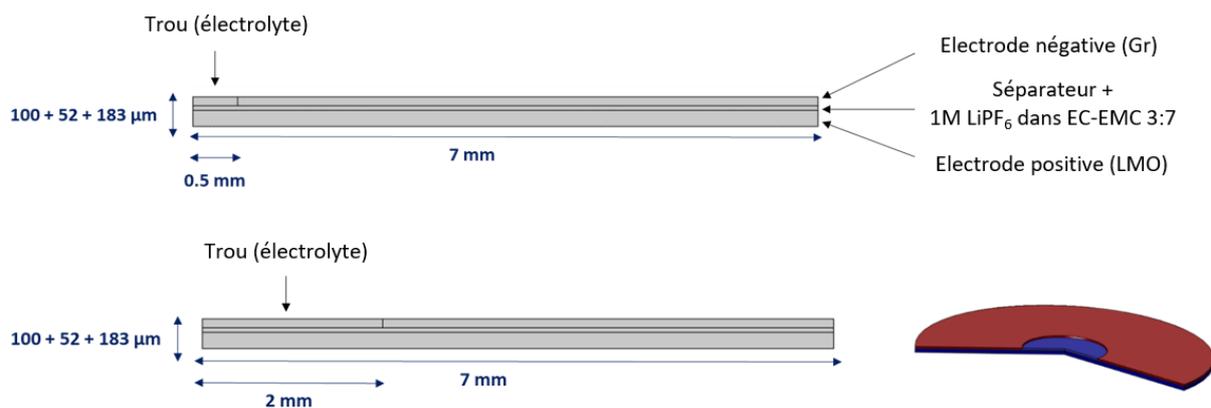


Figure A1 - Géométrie (et composition) du système représenté sur Comsol.

Les matériaux utilisés ont tous été choisis dans la librairie de matériaux disponibles dans le module « Batteries & Fuel-cell » :

- l'électrolyte liquide 1M LiPF_6 dans EC:EMC 3:7
- l'électrode négative en graphite (Li_xC_6 MCMB)
- l'électrode positive spinelle LiMn_2O_4 (LMO)

Les deux électrodes sont définies dans ce modèle comme « électrodes poreuses » et sont constituées de deux phases : le matériau actif d'électrode et l'électrolyte. Les ratios volumiques sont définis selon les expressions epss_pos et epsI_pos à l'électrode positive et epss_neg et epsI_neg à l'électrode négative (voir **Tableau A1**).

La fraction d'électrolyte dans le séparateur a été fixée à 0,4. Un maillage « fin » contrôlé par la physique est appliqué au système pour les calculs.

L'ensemble des paramètres utilisés dans cette étude (sur la base de la littérature ou des valeurs prises par défaut dans la librairie Comsol utilisée) sont alors résumés dans le **Tableau A1** ci-dessous :

Tableau A1 : Détail des paramètres Comsol utilisés dans le cadre de cette étude

Nom de la variable	Expression	Description
rp_neg	12.5e-6 [m]	Particle radius negative electrode
rp_pos	8e-6 [m]	Particle radius positive electrode
epss_pos	1-epsl_pos-0.259	Solid phase volume fraction positive electrode
epsl_pos	0.444	Electrolyte phase volume fraction positive electrode
epss_neg	1-epsl_neg-0.172	Solid phase volume fraction negative electrode
epsl_neg	0.357	Electrolyte phase volume fraction negative electrode
cs0_neg	20700 [mol/m ³]	Initial state-of-charge negative electrode
cs0_pos	4000 [mol/m ³]	Initial state-of-charge positive electrode
i_1C	Q_B*C/Acell [A/m ²]	1C discharge current
Ds_neg	3.9e-14 [m ² /s]	Solid phase Li-diffusivity negative electrode
Ds_pos	1e-13 [m ² /s]	Solid phase Li-diffusivity positive electrode
csmax_neg	26390 [mol/m ³]	Max solid phase concentration negative electrode
Ks_neg	100 [S/m]	Solid phase conductivity negative electrode
k_neg	2e-11 [m/s]	Reaction rate coefficient negative electrode
k_pos	2e-11 [m/s]	Reaction rate coefficient positive electrode
aA_pos	0.5	Reaction rate coefficient positive electrode
aC_pos	0.5	Reaction rate coefficient positive electrode
aA_neg	0.5	Reaction rate coefficient negative electrode
aC_neg	0.5	Reaction rate coefficient negative electrode
Acell	1.5e-4 [m ²]	Cell cross section area
i_disch	i_1C	Discharge current
t_disch_stop	36000 [s]	Discharge duration
t_ocp	100 [s]	Open circuit duration
i_charge	-i_1C	Charge current
t_charge_stop	36000 [s]	Charge duration
L_neg	100e-6 [m]	Length of negative electrode
L_sep	52e-6 [m]	Length of separator
L_pos	183e-6 [m]	Length of positive electrode
C	0.1[1/h]	C-rate factor for the parametric study
T	298 [K]	Temperature
cl_0	1000 [mol/m ³]	Initial electrolyte salt concentration
Q_B	2.1 [A*h]	Battery capacity
Ecell_init	4.00 [V]	Initial cell voltage

L'ensemble de ces valeurs peuvent être ainsi modifiées pour faire varier les paramètres de l'étude (notamment les régimes de charge en faisant varier la valeur de C).

Une étude temporelle est ensuite réalisée selon les paramètres suivants : range (0,50,72000) représentant le temps initial, le pas et le temps final de l'étude.

Annexe 2 : Détail du protocole de synthèse des nanoparticules d'or sphériques de tailles variées

Obtenir des nanoparticules d'or sphériques de tailles variées nécessite de suivre un protocole de synthèse multi-étapes. La première étape permet de synthétiser des nanoparticules sphériques d'environ 30 nm de diamètre en suivant la méthode de Turkevich ¹⁵² basée sur la réduction de l'acide tétrachloroaurique (HAuCl₄) en solution aqueuse en présence de citrate de sodium. S'en suit les étapes de croissances successives. Les particules de petites tailles serviront de germes pour la croissance de plus grosses particules sphériques. Les germes doivent être réintroduits dans un milieu réactionnel contenant de l'acide tétrachloroaurique et du citrate de sodium. Contrairement à la première étape, de nouveaux nuclei ne vont pas être formés mais le sel d'or se réduit préférentiellement à la surface des germes, permettant ainsi d'augmenter leur taille.

Lors de la première étape, 10mL de trisodium citrate concentré à 4 mmol/L sont rapidement ajoutés à 10mL d'une solution de H₂AuCl₄ portée à ébullition et concentrée à 2 mmol/L. L'agitation doit être vigoureuse.

Sont ensuite ajoutées gouttes à gouttes et simultanément (vitesse de 15 mL/h) 10 mL d'un mélange composé d'acide ascorbique et de trisodium citrate et 10 mL d'une solution de H₂AuCl₄ à 20 mL de la solution issue de la précédente étape de synthèse. Une agitation continue et soutenue doit être maintenue. La solution est ensuite placée sous agitation douce et à ébullition (sous reflux) pendant 40 minutes.

Cette étape est répétée à 3 reprises en faisant varier les concentrations des solutions (**Tableau A2**) mais en gardant les mêmes volumes jusqu'à obtenir des nanoparticules de diamètre 120nm.

Tableau A2 : Concentrations des réactifs ajoutés lors de la synthèse des nanoparticules sphériques d'or multi-étapes

	Acide ascorbique	Trisodium citrate	Acide chloraurique	Solution de NPs issue de la précédente synthèse
Première étape de croissance (AuNP2)	3,9 mmol/L	1,17 mmol/L	1,4 mmol/L	Solution de germes AuNP1 dilluée 10 fois
Seconde étape de croissance (AuNP3)	1,3 mmol/L	0,4 mmol/L	0,5 mmol/L	Solution AuNP2 dilluée 4 fois
Troisième étape de croissance (AuNP4)	0,6 mmol/L	0,2 mmol/L	0,24mmol/L	Solution AuNP3 dilluée 2 fois

Une attention particulière doit être portée sur la propreté de la verrerie, la fraîcheur des solutions, l'homogénéité de la température des solutions et l'efficacité de l'agitation.

Annexe 3 : Détail des différents protocoles de synthèse des nanoparticules d'or de forme bipyramides

Pour les nanoparticules de formes bipyramidales, les synthèses se déroulent en deux étapes. La première est une étape de synthèse de germes facettés de faibles diamètres (environ 30 nm). Les synthèses des premiers germes ont été réalisées selon trois protocoles différents:

- le premier, inspiré des travaux de Guyot-Sionnest et al.¹⁵⁴ consiste à ajouter à 20mL d'eau milli-Q: 250 μ L d'une solution de HAuCl_4 (10 mmol/L), 500 μ L d'une solution de Trisodium citrate (10 mmol/L) puis, sous agitation vigoureuse, 30 μ L d'une solution de NaBH_4 fraîchement préparée et portée à 5°C. Cette solution, de couleur rouge, doit ensuite être conservée à l'abri de la lumière durant plusieurs jours pour facetter au maximum les germes avant de passer à l'étape de croissance des bipyramides.
- le second protocole est tiré des travaux de Liz-Marzàn et al.¹⁵³ La synthèse consiste à mélanger 200 μ L d'une solution d'acide citrique (0,5 mol), 10 mL d'une solution de chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAC ; 50 mmol/L), 10mL d'une solution de HAuCl_4 (0,25 mmol/L) et 250 μ L d'une solution de NaBH_4 (25 mmol/L). La solution est ensuite portée à 80°C pendant 90 minutes. La couleur de la solution vire du marron au rouge au cours des 90'.
- le troisième protocole, inspiré des travaux de d'Abdul-Moqueet et al.¹⁵⁵, consiste à chauffer 10 mL d'une solution de CTAB à 0,2 mol/L et d'y ajouter 10 mL d'une solution de HAuCl_4 à 0,25 mmol/L. La solution est alors laissée 10 minutes sous agitation. 600 μ L d'une solution fraîche de NaBH_4 à 0,1 mol/L sont ensuite ajoutés goutte à goutte. La solution passe d'une couleur orange à marron claire pendant ce processus. Après agitation à 60°C pendant 5 minutes la solution est placée dans un bain d'huile à 40°C pendant 7 jours dans le noir.

Pour les trois solutions de germes, le même protocole de croissance est ensuite appliqué : 500 μ L d'une solution de HAuCl_4 (10 mmol/L), 100 μ L d'une solution d' AgNO_3 (10 mmol/L), 200 μ L d'une solution de HCl (1 mol/L) et 80 μ L d'une solution d'acide Ascorbique (100 mmol/L) sont ajoutés sous agitation douce à 10 mL d'une solution de CTAB (0,1 mol/L). Un ajout rapide de 125 μ L de la solution de germes dans cette solution sous agitation vigoureuse entraîne ensuite la croissance des bipyramides.

Annexe 4 : Détail des protocoles de couverture de silice des nanoparticules d'or.

Deux protocoles ont été suivis dans le cadre de cette étude pour couvrir les nanoparticules d'une couche de silice d'épaisseur contrôlée (inférieure à 5 nm). Dans les deux cas, une étape de dialyse permet de nettoyer les solutions des nanoparticules d'or avant de les couvrir de silice.

- Le premier protocole est précédé d'une étape dite « d'activation de la silice » (augmentation de la réactivité de la silice en modifiant le pH de la solution). Pour cela, 163 μ L de silicate de sodium sont introduits dans 8 mL d'eau milli-Q (concentration en silice 0.193 mol/L). Le pH est ensuite ajusté à 10 en introduisant une résine échangeuse d'ions qui est ensuite filtrée. Une solution de silicate de sodium au pH ajusté est alors obtenue. Un volume calculé d'une solution de (3-aminopropyl) triéthoxysilane (APTES ; 1 mmol/L) est ensuite ajouté à 30 mL d'une solution aqueuse de nanoparticules d'or précédemment préparée. Une quantité de la solution de silice « activée » en est déduite et peut être ajoutée. La solution est laissée pendant 5 jours sous agitation, à température ambiante et à l'abri de la lumière. Les volumes des solutions d'APTES et de silice sont calculés en fonction : des concentrations en nanoparticules d'or dans les solutions, des tailles des nanoparticules et de l'épaisseur de silice souhaitée.
- Le second protocole consiste à ajouter sous agitation un volume calculé d'une solution de (3-Mercaptopropyl)triméthoxysilane (MPTES; 3mmol/L) à 30 mL d'une solution de nanoparticules d'or. Après 15' sous agitation, le pH doit être ajusté à 9,5 par ajout de NaOH (0,05 mol/L). Un volume calculé de silicate de sodium est enfin introduit à ce mélange et la solution est laissée sous agitation pendant 48 heures à l'abri de la lumière et à température ambiante.

Annexe 5 : Protocole de préparation des monocouches auto-assemblées de dérivé d'azobenzène sur substrats d'or

1. Une solution d'azobenzène thiol (Prochimia Surfaces – HSC110-Azobenzène) à 0,1 mmol/L est préparée dans l'éthanol.
2. Des substrats d'or sont réalisés par dépôt d'or par pulvérisation cathodique sur une feuille de mica.
3. Le substrat d'or est mis en contact d'une solution d'azobenzène thiol sous agitation pendant au moins 30 minutes
4. Le substrat est nettoyé rigoureusement avec de l'éthanol puis séché à l'argon.

Annexe 6 : Protocoles de synthèse et caractérisation des espèces synthétiques de la SEI

➤ LEC: carbonate d'éthyle de lithium:

Protocole :

L'éthoxyde de lithium (4,8 mmol, 250 mg) est dissous sous atmosphère inerte dans de l'éthanol absolu (50 mL). Après 15 minutes d'agitation vigoureuse sous argon, du CO₂ sec est bullé dans la solution à température ambiante pendant 3 heures. Le solvant est enfin éliminé (sous vide) pour donner une poudre blanche de. (210 mg, 76%)

Caractérisation RMN:

¹H NMR DMSO-d₆ 400 MHz: δ (ppm) 3.70 (m, 2H, -O-CH₂-CH₃), 1.04 (t, J = 7.1 Hz, 3H, -O-CH₂-CH₃)

¹³C NMR DMSO-d₆ 400 MHz: δ (ppm) 156.17 (LiO-C(=O)-O-), 58.70 (-O-CH₂-CH₃), 15.64 (-O-CH₂-CH₃)

⁷Li NMR DMSO-d₆ 400 MHz: δ (ppm) -0.97

➤ LMC: carbonate de méthyl et de lithium:

Protocole :

Du méthanol anhydre (20 mL) est ajouté dans un montage pré-séché et placé sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est refroidi à -40°C et du BuLi (2,5M dans l'hexane, 40 mmol, 16 mL) est ajouté. La réaction est réchauffée à température ambiante et est encore agitée pendant 30 minutes. Du CO₂ gazeux sec est ensuite bullé dans la solution pendant 2 heures à température ambiante. Les solvants sont alors évacués sous vide, laissant une poudre blanche rincée avec de l'éther diéthylique anhydre. La poudre blanche résultante est enfin séchée sous vide pendant une nuit pour donner le LMC. (260 mg, 66%).

Caractérisation RMN:

¹H NMR DMSO-d₆ 400 MHz: δ (ppm) 3.26 (s, 3H, -O-CH₃)

¹³C NMR DMSO-d₆ 400 MHz: δ (ppm) 156.05 (LiO-C(=O)-O-), 51.16 (-O-CH₃)

⁷Li NMR DMSO-d₆ 400 MHz: δ (ppm) -1.10

➤ **LEMC: mono-carbonate d'éthylène et de lithium:**

Protocole :

De l'éthylène glycol (EG) anhydre (0,36 mol, 22,26 g, 20 mL) est ajouté dans un montage pré-séché sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est refroidi à -40°C et du BuLi (2,5M dans l'hexane, 0,11 eq, 40 mmol, 16 mL) est ajouté. Après retour à Ta, le mélange est maintenu sous agitation pendant 30 minutes. L'hexane est évaporé sous vide et une suspension de lithium éthylène glycol (LiEG) dans EG est obtenue. Du CO₂ gazeux sec est ensuite bullé dans la solution pendant deux heures et le mélange devient clair. De la pyridine anhydre (50 mL) est alors ajoutée et le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et sous argon pendant deux jours. Un précipité blanc apparaît, et est recueilli par centrifugation, rincé avec du DMF anhydre et de l'éther diéthylique anhydre, puis séché sous vide pendant une nuit pour donner le mono carbonate d'éthylène et de lithium (LEMC) (2,64 g, 59%).

Caractérisation RMN:

¹H NMR DMSO-d₆ 400 MHz: δ (ppm) 3.69 (t, J = 5.5 Hz, 2H, -O-CH₂-CH₂-OH), 3.43 (t, J = 5.5 Hz, 2H, -O-CH₂-CH₂-OH), 4.97 (s, 1H, -O-CH₂-CH₂-OH)

¹³C NMR DMSO-d₆ 400 MHz: δ (ppm) 156.71 (LiO-C(=O)-O), 65.67 (-O-CH₂-CH₂-O-), 61.09 (-O-CH₂-CH₂-O-)

⁷Li NMR DMSO-d₆ 400 MHz: δ (ppm) -1.24

➤ **LPDC: di-carbonate de propylène et de lithium:**

Protocole :

Le propane-1,2-diol (13,6 mmol, 1,036 g, 1 mL) est ajouté goutte à goutte, sous agitation et sous un courant d'argon sec, à une quantité stœchiométrique de solution de BuLi (2,5 M dans l'hexane, 27,2 mmol, 10,8 mL) diluée dans l'éther diéthylique anhydre (10 mL). Les dialcoxydes résultants sont isolés, séchés sous vide, puis mis en suspension dans de l'acétonitrile sec pour la carbonisation. Sous agitation, du CO₂ gazeux sec est ensuite bullé dans la suspension. Des cristaux blancs apparaissent et sont séchés sous vide pendant une nuit pour donner le 1,2-propylène di carbonate de lithium. (0,580 g, 26 %).

Caractérisation RMN:

¹H NMR DMSO-d₆ 400 MHz: δ (ppm) 3.68 (tq, J = 10.7, 6.5, 5.5 Hz, 1H, -O-CH(CH₃)-CH₂-O-), 3.32 (m, 2H, -O-CH(CH₃)-CH₂-O-), 1.04 (d, J = 6.3 Hz, 3H, -O-CH(CH₃)-CH₂-O-)

¹³C NMR DMSO-d₆ 400 MHz: δ (ppm) 68.73-68.47 (-O-CH(CH₃)-CH₂-O-), 19.51 (-O-CH(CH₃)-CH₂-O-)

⁷Li NMR DMSO-d₆ 400 MHz: δ (ppm) -1.28

Annexe 7 : Banque spectrale des spectres Raman des composés synthétiques de la CEI

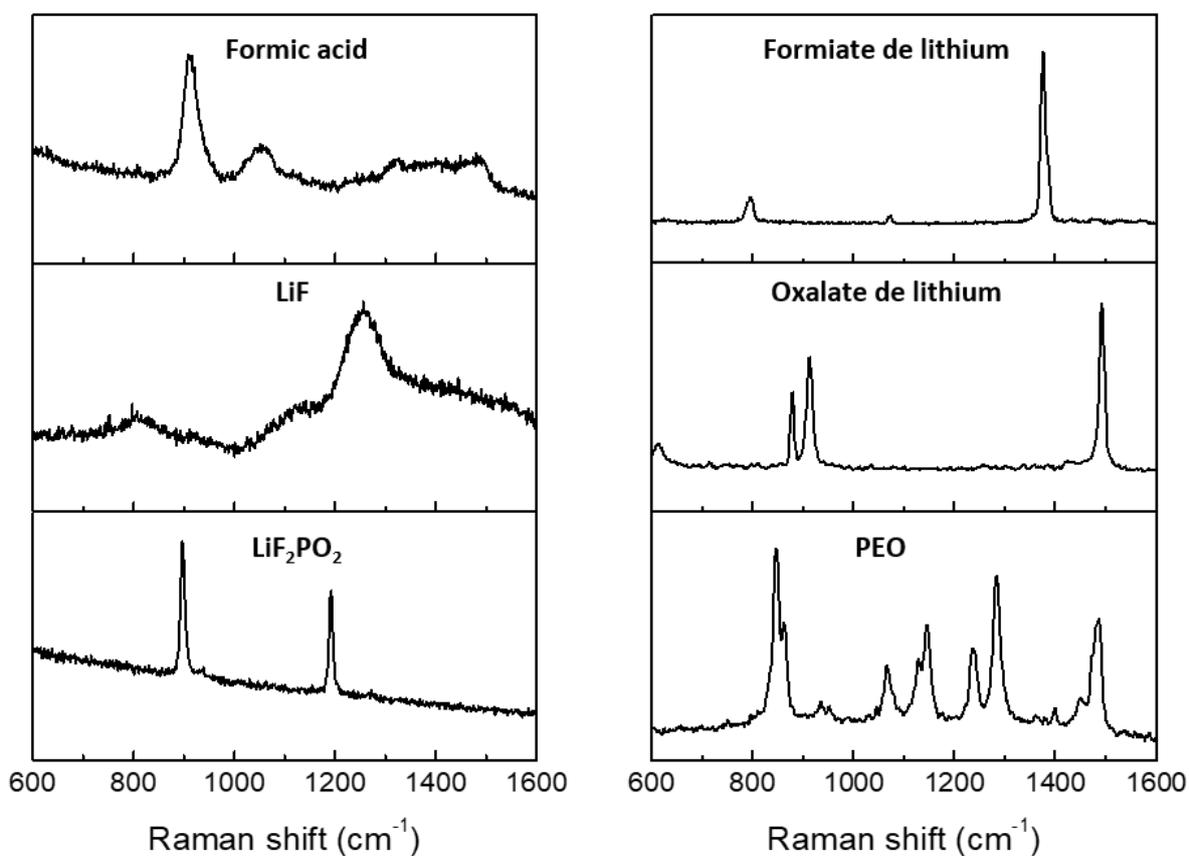


Figure A2 - Spectres Raman expérimentaux de composés synthétiques de la CEI – Tous les spectres ont été obtenus avec une excitatrice à 785 nm et les espèces sont placées dans une cellule étanche remplie d'argon pour réaliser les mesures Raman.

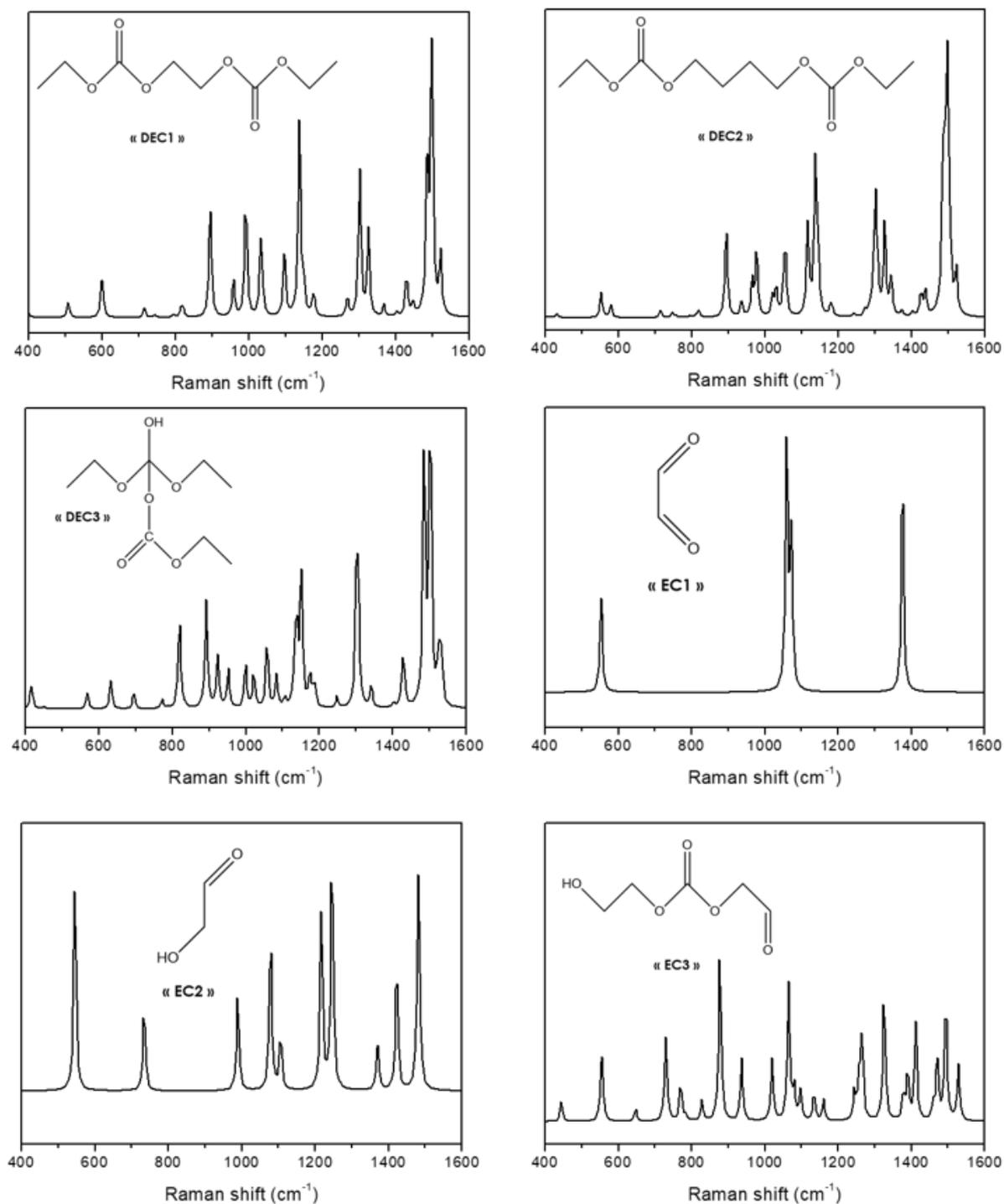


Figure A3 - Spectres Raman obtenus par calculs DFT (modèle phase gaz) d'espèces suspectées d'être formées lors de l'oxydation du carbonate d'éthylène (EC) et du carbonate de di-éthyle (DEC).

Annexe 8 : Tests de répétabilité des mesures SHINERS sur LNMO à haut potentiel

Des mesures SHINERS ont été réalisées toutes les 200 secondes sur un système LNMO (film mince) au contact de l'électrolyte EC-EMC LiPF₆, en utilisant une contre électrode de lithium et lors d'une voltammétrie cyclique réalisée à 1 mV/s (variation du potentiel du LNMO de 200 mV entre chaque mesure Raman). Les résultats obtenus sur deux expériences distinctes sont tracés en **Figure A4** pour apprécier la répétabilité (relative) des mesures. Les différences observées ont été discutés dans le manuscrit de thèse.

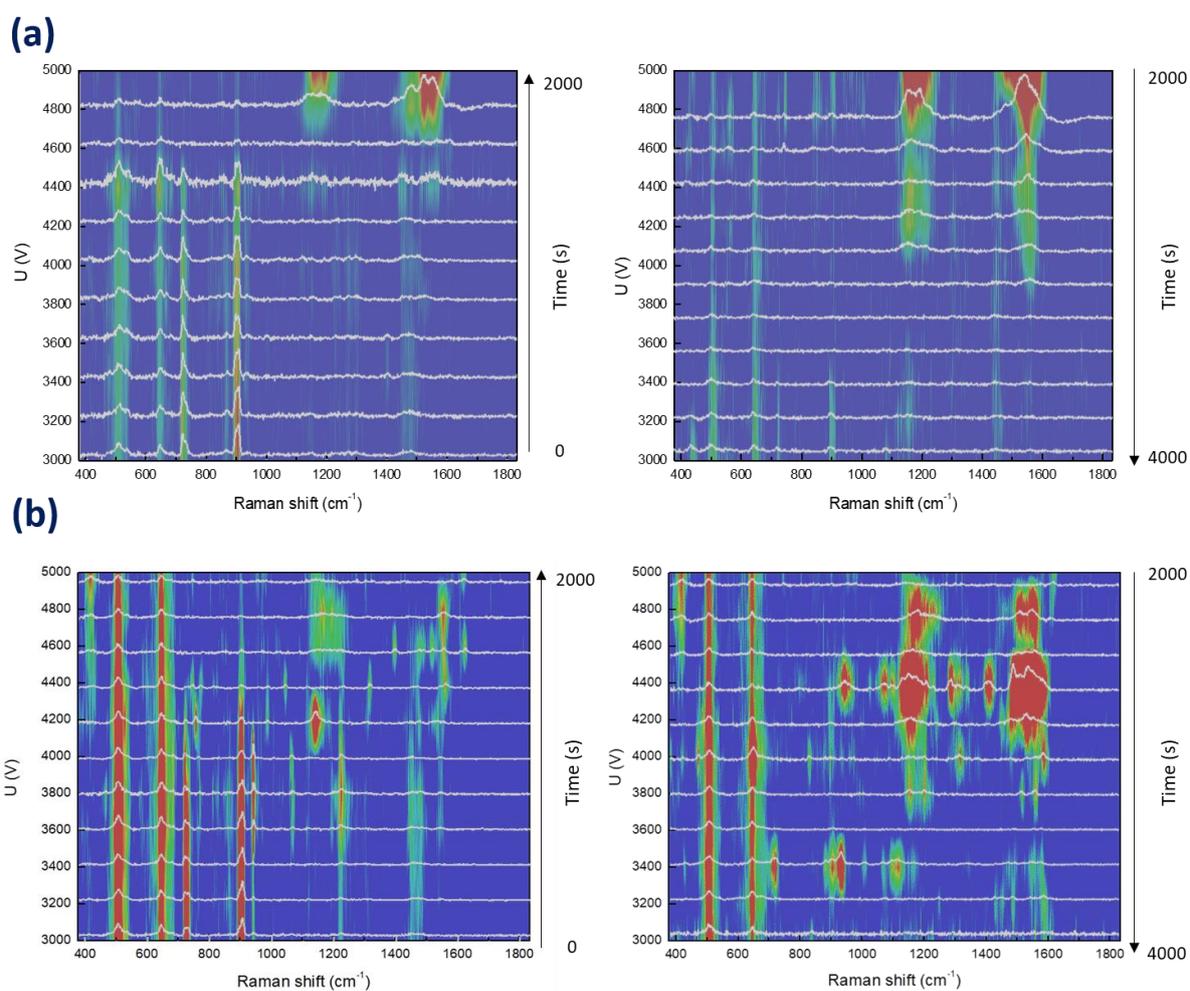


Figure A4 - Dynamique de composition (SHINERS) de l'interface film mince de LNMO / électrolyte dans EC/EMC=30/70 (v/v) 1,2M LiPF₆. Cartographies 2D spectro-temporelle représentant l'intensité des bandes Raman en fonction du potentiel appliqué au LNMO (deux expériences distinctes présentées en (a) et (b), voltammétrie cyclique entre 3 et 5 V à 1 mV/s, contre-électrode de lithium, électrolyte) et permettant d'apprécier la dynamique de composition de l'interface LNMO/électrolyte. $\lambda_{exc} = 785$ nm, $t_{acq} = 6$ secondes, 6 accumulations, $P_{laser} = 0,9$ mW. La ligne de base des spectres Raman a été systématiquement soustraite des spectres bruts.

Les spectres SHINERS obtenus, sur trois expériences distinctes, à 5 V et en fin de mesure au retour au potentiel initial sont également présentés en **Figure A5**.

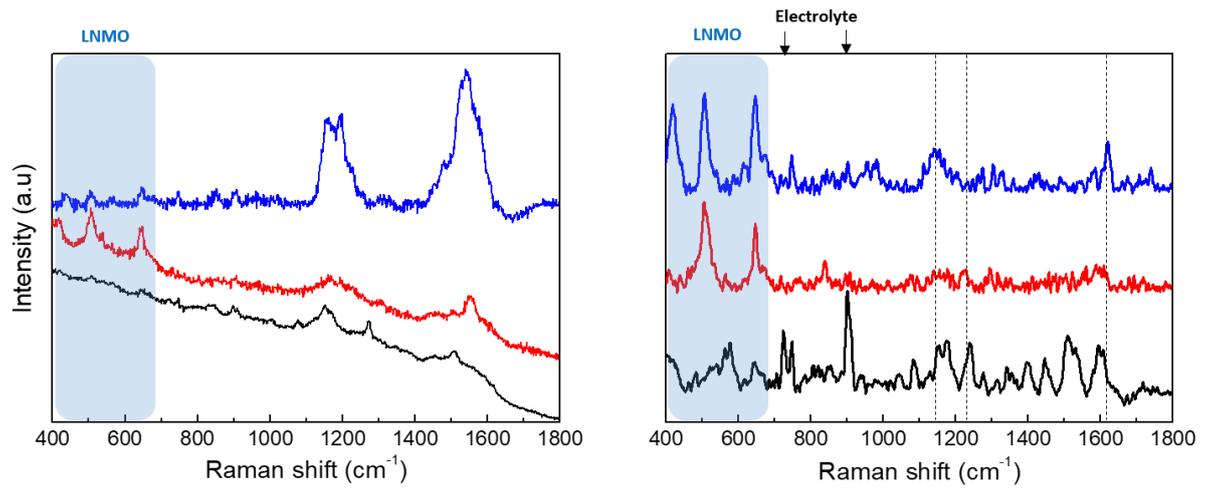


Figure A5 - Tests de répétabilité des mesures SHINERS sur électrodes LNMO (films minces) cyclées dans EC-EMC LiPF₆ : spectres SHINERS obtenus en condition operando en début et fin de voltammétrie cyclique entre 3 et 5 V à 1 mV/s sur film mince de LNMO décoré de SHINs (contre électrode de lithium). $\lambda_{exc} = 785\text{nm}$, $t_{acq} = 6$ secondes, 6 accumulations, $P_{laser} = 0,9$ mW. La ligne de base des spectres Raman a été soustraite des spectres bruts et les spectres ont ensuite été normalisés pour faciliter leur lecture.

Annexe 9 : STEM-EELS comme sonde de structure, composition et des modes plasmoniques (mesures et analyses réalisées par P. Abellan, via une collaboration avec l'Institut des Matériaux de Nantes).

Les SHINs peuvent être excités par un champ électromagnétique externe, i.e. un faisceau de lumière mais aussi d'électrons. Une analyse locale détaillée des propriétés structurelles et optiques de SHIN individuels peut ainsi être réalisée au moyen de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) dans un microscope électronique à transmission (à balayage), (S)TEM. Dans le (S)TEM, les électrons du faisceau peuvent perdre de l'énergie lorsqu'ils traversent un matériau, e.g. les nanoparticules Au@SiO₂, en raison de l'interaction résonante entre les électrons incidents et les plasmons ¹⁶¹ (de surface, mais aussi de cœur ¹⁶²). Ainsi, les modes plasmoniques de nanoparticules plasmoniques individuelles peuvent être cartographiés avec résolution spatiale extrêmement élevée, propre à l'utilisation d'un faisceau d'électron ¹⁶³.

Les spectres EEL peuvent être enregistrés à partir d'emplacements sélectionnés autour d'une nanoparticule, ou peuvent être acquis en série en balayant la sonde sur une zone d'intérêt pixel par pixel. Cette dernière méthode produit ce qui est essentiellement une image hyperspectrale (résolue en énergie), où l'intensité du signal peut être intégrée à des plages de perte d'énergie sélectionnées pour produire une carte à résolution spatiale des différents modes plasmon ¹⁶³.

Cette capacité du STEM-EELS à résoudre spatialement les résonances LSP est particulièrement utile pour fournir des preuves expérimentales de la dépendance de la taille et de la forme de la réponse LSP des particules individuelles ^{164 203 165 204}, et pour révéler l'existence de modes multipolaires contribuant à l'absorption plasmon. Dans les instruments capables d'effectuer une acquisition EELS sur une gamme spectrale double (« Dual range EELS » : gammes d'énergie et temps d'exposition indépendants), les plasmons résolus dans l'espace (pertes faibles : « low loss spectrum ») peuvent être associés à une information chimique (par perte d'électron de la couche interne : « Core loss » EELS) et structurelle à une résolution atomique (via l'imagerie STEM). Ceci sera mis à profit pour caractériser la couche de silice (nature, épaisseur, homogénéité) à la surface des particules.

➤ Protocole expérimental

Deux solutions aqueuses colloïdales de SHINs Au@SiO₂ de taille moyenne et de rapports d'aspect différents (lot 1 et 2) ont été passées aux bains à ultrasons pendant dix minutes, puis 5 µL de chaque solution ont été déposés sur un support en carbone pour les expériences TEM et laissés à sécher à l'air pendant environ 1 heure. Alors que le lot 1 a été déposé sur un film de carbone à trou (maillage grossier « Holey ») sur une grille de Cu (film de carbone d'une épaisseur typique de 15-20 nm), le lot 2

a été coulé sur un film de carbone ultrafin sur un film de support de carbone « Lacey » (film de carbone d'une épaisseur nominale de 3 nm, 01824G Tedpella Inc.), afin de réduire l'amortissement possible des signaux Plasmon dû au substrat. Les échantillons ont été nettoyés au plasma pendant 20 minutes avec de l'argon avant leur examen par STEM-EELS afin de minimiser l'accumulation de contamination à base d'hydrates de carbone.

L'imagerie STEM et les mesures EELS ont été réalisées sur un microscope Themis Z Thermo Fischer Scientific (Nant' Themis) équipé d'une sonde monochromatique corrigée des aberrations sphériques (« Cs-corrected »), fonctionnant à 80 keV et couplé à un spectromètre ERS Gatan GIF Quantum 966. Les données EELS ont été obtenues en mode STEM en utilisant le mode d'imagerie spectrale qui permet l'acquisition simultanée d'images spectrales (SI) et STEM ADF (ADF : détecteur à champ sombre annulaire) à partir d'un SHIN individuel. Le mode d'acquisition EELS à double gamme a été utilisé, ce qui nous a permis d'acquérir des spectres de perte de niveau de cœur (« core-loss : utilisé pour cartographier la présence de silice sur les SHIN individuels) et des spectres à faible perte (« low – loss » pour cartographier les modes plasmon) de manière séquentielle en utilisant des temps d'exposition indépendants. La résolution énergétique des spectres EEL low-loss (largeur totale à mi-hauteur, FWHM, du pic élastique à perte nulle « zero loss ») présentés en Figure 2 était de 135 meV ; pour les données présentées en Figure 3 elle variait de 120 à 200 meV en fonction principalement de la dispersion énergétique choisie. La taille de la sonde était inférieure à 2,35 Å, puisque les plans {111} de l'or ont pu être résolus dans nos expériences (voir **Figure A6**). Dans tous les spectres EEL, la queue du pic de perte nulle a été soustraite en utilisant une méthode de loi de puissance.¹⁶¹ En raison de la nature intrinsèquement bruyante du signal dans la gamme des basses énergies (< 2eV), un léger lissage a été appliqué aux spectres de la figure 2 (filtre Savitzky-Golay superposé aux données non traitées en couleurs plus claires).

Les références sombres ont été acquises automatiquement après la collecte des données afin de minimiser le risque de bruit systématique et corrélé dans les spectres, en utilisant une procédure automatisée pour l'acquisition de références sombres de " haute qualité " développée par Gatan (logiciel « Digital Micrograph »). Tous les spectres ont été acquis en utilisant un « binning » vertical complet (×130) pour améliorer le rapport signal/bruit. Des images « gain reference » ont été acquises avant chaque session pour minimiser les erreurs résiduelles sur la correction de gain.

➤ Taille, forme et revêtement SiO₂ des nanoparticules

La **Figure A6a** montre une image STEM ADF d'un SHIN individuel, ainsi que la distribution spatiale du silicium (Si L_{3,2} map). Les spectres EEL révèlent la présence de silicium à la surface de la nanoparticule,

ainsi que des dépôts résiduels sur le substrat (S)TEM (zones les plus claires de la carte Si L_{3,2} autour de la nanoparticule).

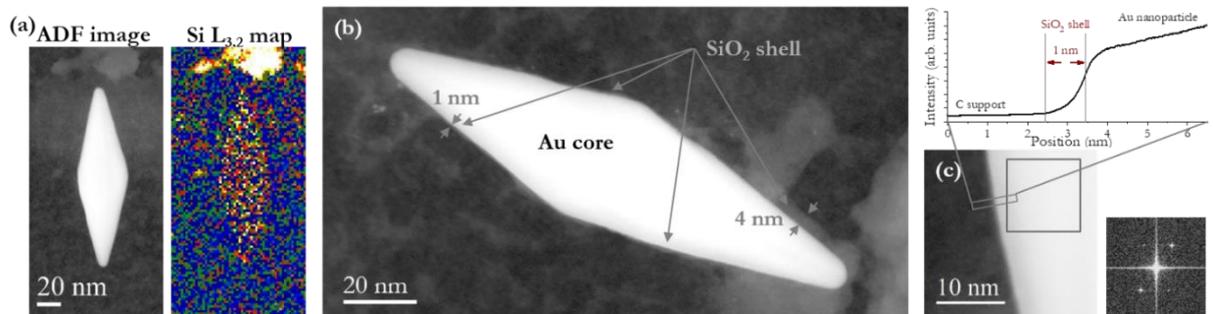


Figure A6 - (a) Image STEM ADF d'un SHIN de taille 148nm x 42 nm et de rapport d'aspect $\sigma = 0,28$ (W/L) et signal EELS intégré du front Si L_{3,2} acquis simultanément. La dispersion utilisée était de 0,025 eV/canal, avec un temps d'exposition de 0,1 s ; (b) image STEM ADF d'un SHIN différent montrant une couverture homogène de silice à la surface ; (c) Détail de la surface de la nanoparticule en (b) à plus fort grossissement. Le profil d'intensité illustre la présence d'une coquille de SiO₂ de 1nm autour de la particule. Une transformée de Fourier rapide (FFT) de la zone carrée indiquée dans le cœur Au est montrée en encart et correspond à l'axe de la zone [011] de Au.

Afin d'estimer l'épaisseur de silice autour du noyau Au, des images STEM ADF à plus fort grossissement ont été réalisées (voir les exemples des Fig. 1b et c). La silice semble couvrir toute la surface des nanoparticules et l'épaisseur de la couche est de 1nm dans la plupart des zones sondées, même si des zones de 4nm d'épaisseur ont également été observées, ce de façon récurrente sur différentes particules. La couverture de silice de 1 nm peut être observée en agrandissant numériquement l'image 1b, le détail de surface de la nanoparticule obtenu et le profil d'intensité associé sont montrés en **Figure A6c**. La zone correspondant à l'enveloppe de silice de 1 nm est indiquée sur le profil d'intensité.

La **Figure A6c** montre également la transformée de Fourier rapide (FFT) de la zone carrée indiquée à l'intérieur du cœur d' Au de la particule. Cette analyse structurale a révélé que la direction de croissance des particules était la $\langle 110 \rangle$, en accord avec d'autres rapports de synthèse sur les bipyramides Au^{205 153}. Notre analyse permet de conclure que la direction « courte » des SHINS (ou d'arrêt de croissance) se situe le long de la direction $\langle 100 \rangle$.

Enfin, les dimensions des particules individuelles ont été mesurées pour les deux lots différents. La taille des SHINS dans le lot 1 oscille entre 35-40 nm selon l'axe court et entre 86-122 nm selon l'axe long, avec un rapport d'aspect, σ (=W/L), défini comme la largeur des nanoparticules, W, divisée par leur longueur, L, variant entre 0,32-0,41. Pour le lot 2, la taille des SHIN était comprise entre 35 et 43 nm sur l'axe court et entre 137 et 149 nm sur l'axe long, ce qui donne des rapports d'aspect compris entre 0,24 et 0,30.

➤ **Imagerie résolue des modes plasmoniques de surface de SHINs et attribution**

La **Figure A7** montre l'analyse EELS des modes SPR effectuée sur un SHIN du lot 2. Cette même analyse a été réalisée pour un total de 13 SHINs des deux lots (7 nanoparticules du lot 1 et 6 nanoparticules du lot 2).

Les résultats des mesures EELS pour un SHIN de dimensions 149 nm x 41 nm et de rapport d'aspect $\sigma = 0,28$ sont représentés en **Figure A7**. L'image ADF du SHINs en question est présentée sur la **Figure A7a**, les spectres EEL moyens obtenus en additionnant les spectres EEL individuels collectés dans les zones surlignées marquées 1, 2 et 3 sur la **Figure A7a** sont regroupés en **Figure A7b** (spectres EEL moyennés sur 4x4 pixels ; dimensions latérales de la zone totale de 5,9 nm). Deux résonances plasmoniques principales étaient visibles sur toutes les nanobipyramides sondées, y compris les plus petites du lot 1. Pour les plus grandes nanobipyramides (comme celles du lot 2, voir la **Figure A7**), trois résonances plasmoniques principales sont visibles. Dans les spectres EEL de la **Figure A7b**, ces trois résonances Plasmon sont évidentes à 1,45 eV, 1,85 eV et 2,45 eV.

Des simulations EELS ont été réalisées par Arenal et al. ¹⁶⁶ selon la méthode d'approximation discrète (DDA) afin d'assigner les modes plasmon pour des nano-bipyramides d'or pur et cœur-coquilles or-argent, leurs résultats pour les nanoparticules d'or pur sont présentés en **Figure A7c**. Sur la base de attributions, les trois principales résonances Plasmon observées pour les SHINs correspondent au mode dipolaire longitudinal (le long de l'axe long des bipyramides) *D1* (à 1,45 eV dans la Fig. 2), au mode dipolaire transversal (le long de l'axe court) *D2* (à 2,45 eV) et à un mode quadrupolaire Q non optiquement actif pour les petites nanoparticules, en bon accord avec nos résultats pour les SHINs.

En utilisant une résolution énergétique de 135 meV (**Figure A7d**), les cartes plasmoniques résolues spatialement pour les intervalles d'énergie autour des trois principaux modes plasmoniques identifiés ont été tracées et sont présentées dans la **Figure A7e**. La gamme de longueurs d'onde correspondante pour chaque mode LSP est également indiquée.

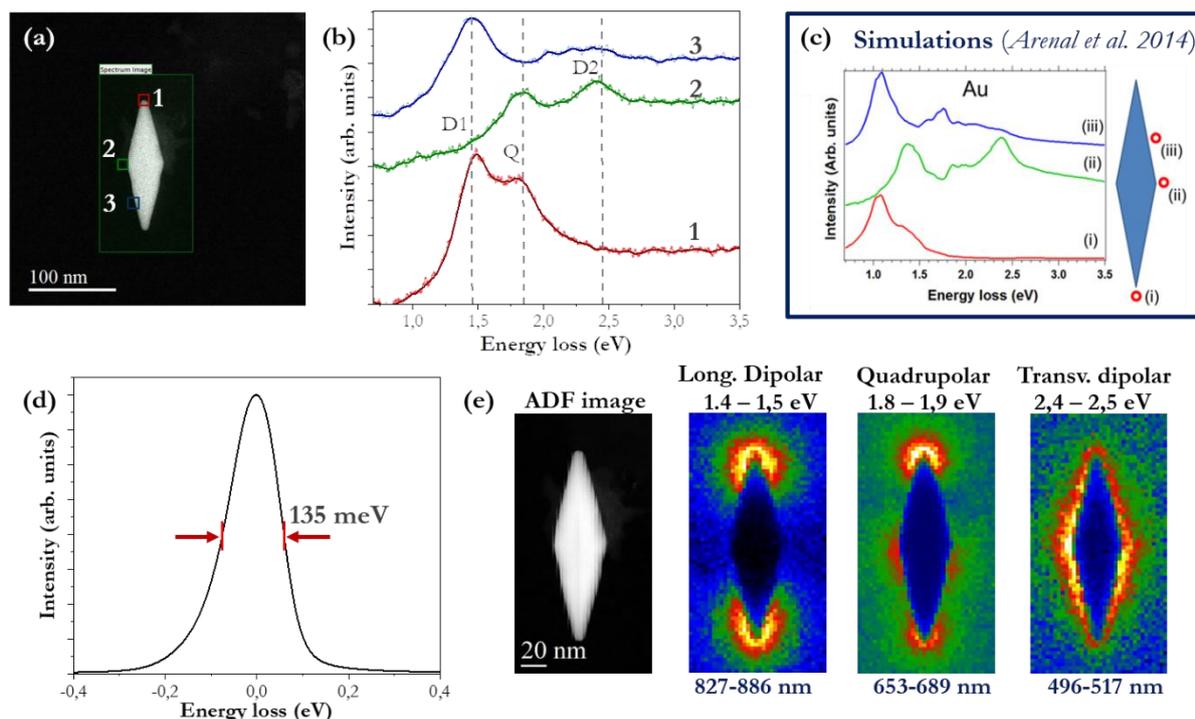


Figure A7 - (a) Image ADF d'un SHIN ($L \times W = 149 \text{ nm} \times 41 \text{ nm}$, $\sigma (W/L) \approx 0,28$) sur un support en carbone ultra-mince. La zone encadrée en vert correspond à celle sur laquelle les mesures d'imagerie spectrale EELS ont été réalisées. (b) Spectres provenant des zones de (a) indiquées comme 1-3. Un filtre Savitzky-Golay avec une fenêtre de lissage de 35 points et un modèle polynomial de troisième ordre a été utilisé pour lisser les données ; les lignes plus épaisses montrent les spectres résultants superposés aux données non traitées en couleurs plus claires. Les images spectrales EELS brutes étaient composées de 36×69 pixels. Les zones intégrées associées aux spectres moyennés étaient de dimensions de $5,9 \text{ nm} \times 5,9 \text{ nm}$, et constituées de 4×4 pixels. La valeur de dispersion est de 5 meV/pixel et le temps d'exposition par spectre est de 10 ms . (c) Simulations EELS pour une particule d'or bipyramidale de taille $L = 350 \text{ nm}$ et $W = 78 \text{ nm}$, pour trois positions du faisceau d'électron (paramètre d'impact) indiquées comme (i), (ii) et (iii), résultats tirés de la référence ¹⁶⁶. (d) La résolution énergétique (FWHM du pic de perte nulle) est de 135 meV sur l'ensemble l'échantillon. (e) Image acquise par ADF et cartes intégrées du signal EELS dans les régions de perte d'énergie indiquées (eV) et correspondant aux trois principales résonances plasmoniques identifiées. Les plages de longueurs d'onde correspondantes sont également indiquées.

➤ Variations des plasmons de surface, variations avec le rapport d'aspect (bilan)

Arenal et al. ¹⁶⁶ ont montré que le mode dipolaire longitudinal, $D1$ était très affecté par les variations de la taille et du rapport d'aspect des nanoparticules anisotropes, que le mode quadrupolaire (Q) était affecté dans une moindre mesure, et que le mode dipolaire transversal, $D2$ (droite bleu) ne montrait pas un grand changement d'énergie. Ils ont montré de plus, que ni $D1$, ni $D2$, ni Q n'étaient affectés par la présence d'une coquille d'Ag, ils en ont donc conclu que la composition n'affectait pas ces modes.

Afin d'étudier la dépendance de l'énergie de résonance des modes plasmoniques individuels par rapport au rapport d'aspect, les énergies plasmoniques (longueur d'onde d'absorption plasmon) mesurées à partir des images spectrales EELS pour chaque SHIN ont été tracées en fonction du rapport d'aspect mesuré à partir des images ADF acquises simultanément (voir **Figure A8**).

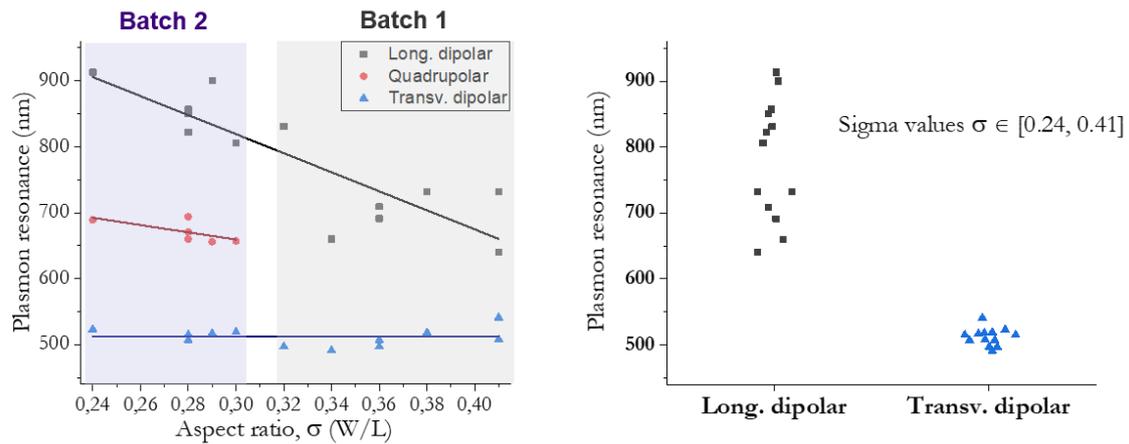


Figure A8 - Résonances plasmoniques mesurées sur des SHIN individuels des lots 1 et 2 à partir des images spectrales EELS et leur dépendance avec le rapport d'aspect des SHIN mesuré à partir des images ADF.

Alors que le mode dipolaire longitudinal des SHINS (droite noire) se déplace vers le rouge quand le rapport d'aspect W/L diminue (cas des bipyramides plus longues comme celles du lot 2), l'énergie de résonance du mode dipolaire transversal (droite bleue) reste constante. Le mode quadrapolaire, bien qu'il ne soit observé que dans les SHINS plus grands, présente également un décalage vers le rouge pour les rapports d'aspect plus petits. Le diagramme de dispersion présenté sur la figure 3 de droite, mettant en évidence la relation entre les modes dipolaires longitudinaux et transversaux et les résonances plasmoniques confirme ce comportement. Alors que les modes D1 est observé sur la gamme 600 nm à plus de 900 nm, D2 a été mesuré de manière constante autour de 500 nm. Etant donné que les pics plasmon observés sont relativement larges, une résonance LSP à 900 nm sera associée à un signal plasmon à des longueurs d'onde plus grandes, possiblement dans la gamme 1100-1200 nm.

Liste des acronymes

Liste des abréviations chimiques :

DEC : carbonate de di-éthyle

DEDOHC : diethyl 2,5-dioxahexane dicarboxylate

EC : carbonate d'éthyle

EMC : carbonate d'éthyle et de méthyle

LCO : LiCoO_2

LEC : carbonate d'éthyle et de lithium

LEDC : di-carbonate d'éthylène et de lithium

LEMC : mono-carbonate d'éthylène et de lithium

LFP : LiFePO_4

LMC : carbonate de méthyl et de lithium

LNMO : $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

LPDC : di-carbonate de propylène et de lithium

LTO : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

NCA : $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$

NMC : $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$

PC : carbonate de propylène

PEO : oxyde de polyéthylène

PVdF : polyfluorure de vinylidène

Liste des techniques physico-chimiques :

AFM : microscope à force atomique

DEMS : spectroscopie de masse électrochimique différentielle

DRX : diffractométrie de rayons X

EDS ou EDX : spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

EELS : spectroscopie de perte d'énergie des électrons

EIS : spectroscopie d'impédance électrochimique

MEB (ou SEM) : microscopie électronique à balayage

MET (ou TEM) : microscopie électronique à transmission

SHINERS : spectroscopie Raman exaltée par nanoparticules métalliques cœur-coquille

ToF-SIMS : analyse des temps de vol - spectrométrie de masse des ions secondaires

XPS : spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

Autres acronymes :

CEI : Cathode Electrolyte Interphase

LIB : batterie lithium-ion

LISE : Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques

NPs : nanoparticules

OCP : potentiel de circuit ouvert

SEI : Interphase d'électrolyte solide (Solid Electrolyte Interphase)

Références

- (1) Lebedeva, N.; Tarvydas, D.; Tsiropoulos, I.; European Commission; Joint Research Centre. *Li-Ion Batteries for Mobility and Stationary Storage Applications: Scenarios for Costs and Market Growth.*; 2018.
- (2) Armand, M.; Tarascon, J.-M. Building Better Batteries. *Nature* **2008**, *451* (7179), 652–657. <https://doi.org/10.1038/451652a>.
- (3) Xu, K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (23), 11503–11618. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>.
- (4) Liang, G.; Peterson, V. K.; See, K. W.; Guo, Z.; Pang, W. K. Developing High-Voltage Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries: Current Achievements and Future Prospects. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (31), 15373–15398. <https://doi.org/10.1039/D0TA02812F>.
- (5) Rinkel, B. L. D.; Hall, D. S.; Temprano, I.; Grey, C. P. Electrolyte Oxidation Pathways in Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (35), 15058–15074. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c06363>.
- (6) Jarry, A.; Gottis, S.; Yu, Y.-S.; Roque-Rosell, J.; Kim, C.; Cabana, J.; Kerr, J.; Kostecki, R. The Formation Mechanism of Fluorescent Metal Complexes at the $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ /Carbonate Ester Electrolyte Interface. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (10), 3533–3539. <https://doi.org/10.1021/ja5116698>.
- (7) Aktekin, B.; Lacey, M. J.; Nordh, T.; Younesi, R.; Tengstedt, C.; Zipprich, W.; Brandell, D.; Edström, K. Understanding the Capacity Loss in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Lithium-Ion Cells at Ambient and Elevated Temperatures. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (21), 11234–11248. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02204>.
- (8) BP. *Statistical Review of World Energy 2021, 70th Edition*.
- (9) Tripathi, A. D.; Mishra, R.; Maurya, K. K.; Singh, R. B.; Wilson, D. W. Estimates for World Population and Global Food Availability for Global Health. In *The Role of Functional Food Security in Global Health*; Elsevier, 2019; pp 3–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813148-0.00001-3>.
- (10) IPCC. *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press.
- (11) ADEME. *Documentation Des Facteurs d'émissions de La Base Carbone*.
- (12) Jancovici, J. M. Existe-t-il Des Énergies sans CO₂? <https://jancovici.com/changement-climatique/quel-monde-ideal/existe-t-il-des-energies-sans-co2/>.
- (13) Observatoire de la sécurité des flux et des matières énergétiques. *L'ALLIANCE EUROPÉENNE DES BATTERIES : ENJEUX ET PERSPECTIVES EUROPÉENNES - Rapport 6, Décembre 2020*.
- (14) International Energy Agency. *Global EV Outlook 2020 - Entering the Decade of Electric Drive?*
- (15) Li, W.; Erickson, E. M.; Manthiram, A. High-Nickel Layered Oxide Cathodes for Lithium-Based Automotive Batteries. *Nat. Energy* **2020**, *5* (1), 26–34. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0513-0>.
- (16) Boulet-Roblin, L.; Borel, P.; Sheptyakov, D.; Tessier, C.; Novák, P.; Villevieille, C. Operando Neutron Powder Diffraction Using Cylindrical Cell Design: The Case of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ vs Graphite. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (31), 17268–17273. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05777>.
- (17) Liu, D.; Hamel-Paquet, J.; Trottier, J.; Barray, F.; Gariépy, V.; Hovington, P.; Guerfi, A.; Mauger, A.; Julien, C. M.; Goodenough, J. B.; Zaghbi, K. Synthesis of Pure Phase Disordered $\text{LiMn}_{1.45}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.45}\text{O}_4$ by a Post-Annealing Method. *J. Power Sources* **2012**, *217*, 400–406. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.063>.
- (18) Cabana, J.; Casas-Cabanas, M.; Omenya, F. O.; Chernova, N. A.; Zeng, D.; Whittingham, M. S.; Grey, C. P. Composition-Structure Relationships in the Li-Ion Battery Electrode Material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (15), 2952–2964. <https://doi.org/10.1021/cm301148d>.

- (19) Casas-Cabanas, M.; Kim, C.; Rodríguez-Carvajal, J.; Cabana, J. Atomic Defects during Ordering Transitions in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and Their Relationship with Electrochemical Properties. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (21), 8255–8262. <https://doi.org/10.1039/C6TA00424E>.
- (20) Aktekin, B.; Valvo, M.; Smith, R. I.; Sørby, M. H.; Lodi Marzano, F.; Zipprich, W.; Brandell, D.; Edström, K.; Brant, W. R. Cation Ordering and Oxygen Release in $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_{4-y}$ (LNMO): In Situ Neutron Diffraction and Performance in Li Ion Full Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (5), 3323–3335. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02217>.
- (21) Kunduraci, M.; Amatucci, G. G. Effect of Oxygen Non-Stoichiometry and Temperature on Cation Ordering in $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0.50 \geq x \geq 0.36$) Spinel. *J. Power Sources* **2007**, *165* (1), 359–367. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.11.051>.
- (22) Chen, Y.; Sun, Y.; Huang, X. Origin of the Ni/Mn Ordering in High-Voltage Spinel $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: The Role of Oxygen Vacancies and Cation Doping. *Comput. Mater. Sci.* **2016**, *115*, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.01.005>.
- (23) Mukai, K.; Sugiyama, J. An Indicator to Identify the $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (P4332) : DC-Susceptibility Measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, **2010**, vol. 157, no 6, p. A672. <https://doi.org/10.1149/1.3374338>
- (24) Song, J.; Shin, D. W.; Lu, Y.; Amos, C. D.; Manthiram, A.; Goodenough, J. B. Role of Oxygen Vacancies on the Performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}]\text{O}_4$ ($x = 0, 0.05, \text{ and } 0.08$) Spinel Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (15), 3101–3109. <https://doi.org/10.1021/cm301825h>.
- (25) Winter, M. The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries. *Z Phys Chem* **2009**, *223* (1395–1406), 15.
- (26) Shi, F.; Ross, P. N.; Somorjai, G. A.; Komvopoulos, K. The Chemistry of Electrolyte Reduction on Silicon Electrodes Revealed by in Situ ATR-FTIR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (27), 14476–14483. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04132>.
- (27) Ross, P.; Somorjai, G.; Komvopoulos, K. The Chemistry of Electrolyte Reduction on Silicon Electrodes Revealed by in Situ ATR-FTIR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04132>.
- (28) Alves Dalla Corte, D.; Caillon, G.; Jordy, C.; Chazalviel, J.-N.; Rosso, M.; Ozanam, F. Spectroscopic Insight into Li-Ion Batteries during Operation: An Alternative Infrared Approach. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (2), 1501768. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501768>.
- (29) Schroder, K.; Alvarado, J.; Yersak, T. A.; Li, J.; Dudney, N.; Webb, L. J.; Meng, Y. S.; Stevenson, K. J. The Effect of Fluoroethylene Carbonate as an Additive on the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Lithium-Ion Electrodes. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (16), 5531–5542. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01627>.
- (30) Li, Z.; Xu, F.; Li, C.; Wang, P.; Yi, W.; Wang, S.; Yang, L.; Yan, C.; Li, S. Influences and Mechanisms of Water on a Solid Electrolyte Interphase Film for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (2), 1199–1207. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02486>.
- (31) Bodenes, L.; Darwiche, A.; Monconduit, L.; Martinez, H. The Solid Electrolyte Interphase a Key Parameter of the High Performance of Sb in Sodium-Ion Batteries: Comparative X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Sb/Na-Ion and Sb/Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2015**, *273*, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.037>.
- (32) Leroy, S.; Martinez, H.; Dedryvère, R.; Lemordant, D.; Gonbeau, D. Influence of the Lithium Salt Nature over the Surface Film Formation on a Graphite Electrode in Li-Ion Batteries: An XPS Study. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253* (11), 4895–4905. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.10.071>.
- (33) Michan, A. L.; Leskes, M.; Grey, C. P. Voltage Dependent Solid Electrolyte Interphase Formation in Silicon Electrodes: Monitoring the Formation of Organic Decomposition Products. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (1), 385–398. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04408>.
- (34) Gunnarsdóttir, A. B.; Vema, S.; Menkin, S.; Marbella, L. E.; Grey, C. P. Investigating the Effect of a Fluoroethylene Carbonate Additive on Lithium Deposition and the Solid Electrolyte Interphase in Lithium Metal Batteries Using *in Situ* NMR Spectroscopy. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (30), 14975–14992. <https://doi.org/10.1039/D0TA05652A>.

- (35) Hobold, G. M.; Khurram, A.; Gallant, B. M. *Operando* Gas Monitoring of Solid Electrolyte Interphase Reactions on Lithium. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (6), 2341–2352. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04550>.
- (36) Zhu, Z.; Zhou, Y.; Yan, P.; Vemuri, R. S.; Xu, W.; Zhao, R.; Wang, X.; Thevuthasan, S.; Baer, D. R.; Wang, C.-M. In Situ Mass Spectrometric Determination of Molecular Structural Evolution at the Solid Electrolyte Interphase in Lithium-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2015**, *15* (9), 6170–6176. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02479>.
- (37) Benayad, A.; Morales-Ugarte, J. E.; Santini, C. C.; Bouchet, R. *Operando* XPS: A Novel Approach for Probing the Lithium/Electrolyte Interphase Dynamic Evolution. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125* (4), 1069–1081. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c09047>.
- (38) Wu, X.; Villevieille, C.; Novák, P.; El Kazzi, M. Insights into the Chemical and Electronic Interface Evolution of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Cycled in $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Enabled by *Operando* X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (10), 5138–5146. <https://doi.org/10.1039/C9TA14147B>.
- (39) Wheatcroft, L.; Klingner, N.; Heller, R.; Hlawacek, G.; Özkaya, D.; Cookson, J.; Inkson, B. J. Visualization and Chemical Characterization of the Cathode Electrolyte Interphase Using He-Ion Microscopy and *In Situ* Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (9), 8822–8832. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01333>.
- (40) Märker, K.; Xu, C.; Grey, C. P. *Operando* NMR of NMC811/Graphite Lithium-Ion Batteries: Structure, Dynamics, and Lithium Metal Deposition. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (41), 17447–17456. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c06727>.
- (41) Lucas, I. T.; Pollak, E.; Kostecki, R. In Situ AFM Studies of SEI Formation at a Sn Electrode. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11* (11), 2157–2160. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.09.019>.
- (42) Lucas, I. T.; Syzdek, J.; Kostecki, R. Interfacial Processes at Single-Crystal β -Sn Electrodes in Organic Carbonate Electrolytes. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13* (11), 1271–1275. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.026>.
- (43) Mehdi, B. L.; Qian, J.; Nasybulin, E.; Park, C.; Welch, D. A.; Faller, R.; Mehta, H.; Henderson, W. A.; Xu, W.; Wang, C. M.; Evans, J. E.; Liu, J.; Zhang, J.-G.; Mueller, K. T.; Browning, N. D. Observation and Quantification of Nanoscale Processes in Lithium Batteries by *Operando* Electrochemical (S)TEM. *Nano Lett.* **2015**, *15* (3), 2168–2173. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00175>.
- (44) Ivanov, S.; Mai, S.; Himmerlich, M.; Dimitrova, A.; Krischok, S.; Bund, A. Microgravimetric and Spectroscopic Analysis of Solid–Electrolyte Interphase Formation in Presence of Additives. *ChemPhysChem* **2019**, *20* (5), 655–664. <https://doi.org/10.1002/cphc.201801001>.
- (45) Lee, C. H.; Dura, J. A.; LeBar, A.; DeCaluwe, S. C. Direct, *Operando* Observation of the Bilayer Solid Electrolyte Interphase Structure: Electrolyte Reduction on a Non-Intercalating Electrode. *J. Power Sources* **2019**, *412*, 725–735. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.093>.
- (46) Lei, J.; Li, L.; Kostecki, R.; Muller, R.; McLarnon, F. Characterization of SEI Layers on LiMn_2O_4 Cathodes with In Situ Spectroscopic Ellipsometry. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (4), A774. <https://doi.org/10.1149/1.1867652>.
- (47) Radvanyi, E.; Van Havenbergh, K.; Porcher, W.; Jouanneau, S.; Bridel, J.-S.; Put, S.; Franger, S. Study and Modeling of the Solid Electrolyte Interphase Behavior on Nano-Silicon Anodes by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2014**, *137*, 751–757. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.069>.
- (48) Tang, M.; Lu, S.; Newman, J. Experimental and Theoretical Investigation of Solid-Electrolyte-Interphase Formation Mechanisms on Glassy Carbon. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (11), A1775–A1785. <https://doi.org/10.1149/2.025211jes>.
- (49) Dinh-Nguyen, M. T.; Delacourt, C. Investigation of the Passivation Properties of the Solid Electrolyte Interphase Using a Soluble Redox Couple. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (5), A706–A713. <https://doi.org/10.1149/2.0771605jes>.
- (50) Bülter, H.; Peters, F.; Schwenzel, J.; Wittstock, G. Spatiotemporal Changes of the Solid Electrolyte Interphase in Lithium-Ion Batteries Detected by Scanning Electrochemical Microscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (39), 10531–10535. <https://doi.org/10.1002/anie.201403935>.

- (51) Lipson, A. L.; Ginder, R. S.; Hersam, M. C. Nanoscale In Situ Characterization of Li-Ion Battery Electrochemistry Via Scanning Ion Conductance Microscopy. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (47), 5613–5617. <https://doi.org/10.1002/adma.201103094>.
- (52) Kitz, P. G.; Lacey, M. J.; Novák, P.; Berg, E. J. Operando Investigation of the Solid Electrolyte Interphase Mechanical and Transport Properties Formed from Vinylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate. *J. Power Sources* **2020**, *477*, 228567. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228567>.
- (53) Lemaire, P.; Dargon, T.; Alves Dalla Corte, D.; Sel, O.; Perrot, H.; Tarascon, J.-M. Making Advanced Electrogravimetry as an Affordable Analytical Tool for Battery Interface Characterization. *Anal. Chem.* **2020**, *92* (20), 13803–13812. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c02233>.
- (54) Yang, Z.; Dixon, M. C.; Erck, R. A.; Trahey, L. Quantification of the Mass and Viscoelasticity of Interfacial Films on Tin Anodes Using EQCM-D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (48), 26585–26594. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07966>.
- (55) Hou, C.; Han, J.; Liu, P.; Yang, C.; Huang, G.; Fujita, T.; Hirata, A.; Chen, M. Operando Observations of SEI Film Evolution by Mass-Sensitive Scanning Transmission Electron Microscopy. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (45), 1902675. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902675>.
- (56) Zhang, Z.; Smith, K.; Jervis, R.; Shearing, P. R.; Miller, T. S.; Brett, D. J. L. Operando Electrochemical Atomic Force Microscopy of Solid–Electrolyte Interphase Formation on Graphite Anodes: The Evolution of SEI Morphology and Mechanical Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (31), 35132–35141. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11190>.
- (57) Abellan, P.; Mehdi, B. L.; Parent, L. R.; Gu, M.; Park, C.; Xu, W.; Zhang, Y.; Arslan, I.; Zhang, J.-G.; Wang, C.-M.; Evans, J. E.; Browning, N. D. Probing the Degradation Mechanisms in Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries by in Situ Transmission Electron Microscopy. *Nano Lett.* **2014**, *14* (3), 1293–1299. <https://doi.org/10.1021/nl404271k>.
- (58) Verma, P.; Maire, P.; Novák, P. A Review of the Features and Analyses of the Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (22), 6332–6341. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072>.
- (59) Jehnichen, P.; Korte, C. Operando Raman Spectroscopy Measurements of a High-Voltage Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Anal. Chem.* **2019**, *91* (13), 8054–8061. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b05819>.
- (60) Mozhzhukhina, N.; Flores, E.; Lundström, R.; Nystrom, V.; Kitz, P.; Edström, K.; Berg, E. *Direct Operando Observation of Double Layer Charging and Early SEI Formation in Li-Ion Battery Electrolytes*; preprint; 2020. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.12091713.v1>.
- (61) McBrayer, J. D.; Apblett, C. A.; Harrison, K. L.; Fenton, K. R.; Minter, S. D. Mechanical Studies of the Solid Electrolyte Interphase on Anodes in Lithium and Lithium Ion Batteries. *Nanotechnology* **2021**, *32* (50), 502005. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac17fe>.
- (62) Buqa, H.; Blyth, R. I. R.; Golob, P.; Evers, B.; Schneider, I.; Santis Alvarez, M. V.; Hofer, F.; Netzer, F. P.; Ramsey, M. G.; Winter, M.; Besenhard, J. O. Negative Electrodes in Rechargeable Lithium Ion Batteries — Influence of Graphite Surface Modification on the Formation of the Solid Electrolyte Interphase. *Ionics* **2000**, *6* (3–4), 172–179. <https://doi.org/10.1007/BF02374063>.
- (63) Heiskanen, S. K.; Kim, J.; Lucht, B. L. Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries. *Joule* **2019**, *3* (10), 2322–2333. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.08.018>.
- (64) Peled, E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126* (12), 2047. <https://doi.org/10.1149/1.2128859>.
- (65) Peled, E. Film Forming Reaction at the Lithium/Electrolyte Interface. *J. Power Sources* **1983**, *9* (3), 253–266. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(83\)87026-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(83)87026-8).
- (66) Aurbach, D. The Correlation Between the Surface Chemistry and the Performance of Li-Carbon Intercalation Anodes for Rechargeable ‘Rocking-Chair’ Type Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141* (3), 603. <https://doi.org/10.1149/1.2054777>.

- (67) Aurbach, D.; Levi, M. D.; Levi, E.; Teller, H.; Markovsky, B.; Salitra, G.; Heider, U.; Heider, L. Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes into Graphite and Transition Metal Oxides. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (9), 3024–3034. <https://doi.org/10.1149/1.1838758>.
- (68) Dedryvère, R.; Gireaud, L.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Tarascon, J.-M.; Gonbeau, D. Characterization of Lithium Alkyl Carbonates by X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (33), 15868–15875. <https://doi.org/10.1021/jp051626k>.
- (69) Edström, K.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O. The Cathode–Electrolyte Interface in the Li-Ion Battery. *Electrochimica Acta* **2004**, *50* (2–3), 397–403. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.049>.
- (70) Shi, F.; Ross, P. N.; Zhao, H.; Liu, G.; Somorjai, G. A.; Komvopoulos, K. A Catalytic Path for Electrolyte Reduction in Lithium-Ion Cells Revealed by *in Situ* Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (9), 3181–3184. <https://doi.org/10.1021/ja5128456>.
- (71) Shi, F.; Zhao, H.; Liu, G.; Ross, P. N.; Somorjai, G. A.; Komvopoulos, K. Identification of Diethyl 2,5-Dioxahexane Dicarboxylate and Polyethylene Carbonate as Decomposition Products of Ethylene Carbonate Based Electrolytes by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (27), 14732–14738. <https://doi.org/10.1021/jp500558x>.
- (72) Qiao, R.; Lucas, I. T.; Karim, A.; Syzdek, J.; Liu, X.; Chen, W.; Persson, K.; Kostecki, R.; Yang, W. Distinct Solid-Electrolyte-Interphases on Sn (100) and (001) Electrodes Studied by Soft X-Ray Spectroscopy. *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1* (3), 1300115. <https://doi.org/10.1002/admi.201300115>.
- (73) Freunberger, S. A. Interphase Identity Crisis. *Nat. Chem.* **2019**, *11* (9), 761–763. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0311-0>.
- (74) Wang, L.; Menakath, A.; Han, F.; Wang, Y.; Zavalij, P. Y.; Gaskell, K. J.; Borodin, O.; Iuga, D.; Brown, S. P.; Wang, C.; Xu, K.; Eichhorn, B. W. Identifying the Components of the Solid–Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries. *Nat. Chem.* **2019**, *11* (9), 789–796. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0304-z>.
- (75) Yu, X.; Manthiram, A. Electrode–Electrolyte Interfaces in Lithium-Based Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (3), 527–543. <https://doi.org/10.1039/C7EE02555F>.
- (76) Peled, E.; Golodnitsky, D.; Ardel, G. Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (8), L208–L210. <https://doi.org/10.1149/1.1837858>.
- (77) Edström, K.; Herstedt, M.; Abraham, D. P. A New Look at the Solid Electrolyte Interphase on Graphite Anodes in Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2006**, *153* (2), 380–384. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.062>.
- (78) Lu, W.; Zhang, J.; Xu, J.; Wu, X.; Chen, L. In Situ Visualized Cathode Electrolyte Interphase on LiCoO₂ in High Voltage Cycling. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (22), 19313–19318. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03024>.
- (79) Zhang, Z.; Yang, J.; Huang, W.; Wang, H.; Zhou, W.; Li, Y.; Li, Y.; Xu, J.; Huang, W.; Chiu, W.; Cui, Y. Cathode-Electrolyte Interphase in Lithium Batteries Revealed by Cryogenic Electron Microscopy. *Matter* **2021**, *4* (1), 302–312. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.10.021>.
- (80) Blyr, A.; Sigala, C.; Amatucci, G.; Guyomard, D.; Chabre, Y.; Tarascon, J.-M. Self-Discharge of LiMn₂O₄/C Li-Ion Cells in Their Discharged State: Understanding by Means of Three-Electrode Measurements. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (1), 194–209. <https://doi.org/10.1149/1.1838235>.
- (81) Delacourt, C.; Kwong, A.; Liu, X.; Qiao, R.; Yang, W. L.; Lu, P.; Harris, S. J.; Srinivasan, V. Effect of Manganese Contamination on the Solid-Electrolyte-Interphase Properties in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (8), A1099–A1107. <https://doi.org/10.1149/2.035308jes>.
- (82) Ochida, M.; Domi, Y.; Doi, T.; Tsubouchi, S.; Nakagawa, H.; Yamanaka, T.; Abe, T.; Ogumi, Z. Influence of Manganese Dissolution on the Degradation of Surface Films on Edge Plane Graphite Negative-Electrodes in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (7), A961–A966. <https://doi.org/10.1149/2.031207jes>.

- (83) Zhan, C.; Wu, T.; Lu, J.; Amine, K. Dissolution, Migration, and Deposition of Transition Metal Ions in Li-Ion Batteries Exemplified by Mn-Based Cathodes – a Critical Review. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (2), 243–257. <https://doi.org/10.1039/C7EE03122J>.
- (84) Liu, T.; Dai, A.; Lu, J.; Yuan, Y.; Xiao, Y.; Yu, L.; Li, M.; Gim, J.; Ma, L.; Liu, J.; Zhan, C.; Li, L.; Zheng, J.; Ren, Y.; Wu, T.; Shahbazian-Yassar, R.; Wen, J.; Pan, F.; Amine, K. Correlation between Manganese Dissolution and Dynamic Phase Stability in Spinel-Based Lithium-Ion Battery. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 4721. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12626-3>.
- (85) Zuo, C.; Hu, Z.; Qi, R.; Liu, J.; Li, Z.; Lu, J.; Dong, C.; Yang, K.; Huang, W.; Chen, C.; Song, Z.; Song, S.; Yu, Y.; Zheng, J.; Pan, F. Double the Capacity of Manganese Spinel for Lithium-Ion Storage by Suppression of Cooperative Jahn–Teller Distortion. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (34), 2000363. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000363>.
- (86) Pieczonka, N. P. W.; Liu, Z.; Lu, P.; Olson, K. L.; Moote, J.; Powell, B. R.; Kim, J.-H. Understanding Transition-Metal Dissolution Behavior in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ High-Voltage Spinel for Lithium Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (31), 15947–15957. <https://doi.org/10.1021/jp405158m>.
- (87) Wandt, J.; Freiberg, A.; Thomas, R.; Gorlin, Y.; Siebel, A.; Jung, R.; Gasteiger, H. A.; Tromp, M. Transition Metal Dissolution and Deposition in Li-Ion Batteries Investigated by Operando X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (47), 18300–18305. <https://doi.org/10.1039/C6TA08865A>.
- (88) Li, Z.; Huang, J.; Yann Liaw, B.; Metzler, V.; Zhang, J. A Review of Lithium Deposition in Lithium-Ion and Lithium Metal Secondary Batteries. *J. Power Sources* **2014**, *254*, 168–182. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.099>.
- (89) Maruyama, S.; Fukutsuka, T.; Miyazaki, K.; Abe, T. In Situ Raman Spectroscopic Analysis of Solvent Co-Intercalation Behavior into a Solid Electrolyte Interphase-Covered Graphite Electrode. *J. Appl. Electrochem.* **2019**, *49* (7), 639–646. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01312-3>.
- (90) Lee, S.; Kim, E.-Y.; Lee, H.; Oh, E.-S. Effects of Polymeric Binders on Electrochemical Performances of Spinel Lithium Manganese Oxide Cathodes in Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2014**, *269*, 418–423. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.167>.
- (91) Wang, J.; Liao, L.; Li, Y.; Zhao, J.; Shi, F.; Yan, K.; Pei, A.; Chen, G.; Li, G.; Lu, Z.; Cui, Y. Shell-Protective Secondary Silicon Nanostructures as Pressure-Resistant High-Volumetric-Capacity Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2018**, *18* (11), 7060–7065. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03065>.
- (92) Winter, M.; Besenhard, J. O. Electrochemical Lithiation of Tin and Tin-Based Intermetallics and Composites. *Electrochimica Acta* **1999**, *45* (1–2), 31–50. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00191-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00191-7).
- (93) Krämer, E.; Schedlbauer, T.; Hoffmann, B.; Terborg, L.; Nowak, S.; Gores, H. J.; Passerini, S.; Winter, M. Mechanism of Anodic Dissolution of the Aluminum Current Collector in 1 M LiTFSI EC:DEC 3:7 in Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (2), A356–A360. <https://doi.org/10.1149/2.081302jes>.
- (94) Lucas, I. T.; Gajan, A. Le Stockage de l'énergie Electrochimique En Technologie Lithium-Ion. *Culture Sciences chimie ens.*
- (95) Birkel, C. R.; Roberts, M. R.; McTurk, E.; Bruce, P. G.; Howey, D. A. Degradation Diagnostics for Lithium Ion Cells. *J. Power Sources* **2017**, *341*, 373–386. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.011>.
- (96) Ge, A.; Zhou, D.; Inoue, K.; Chen, Y.; Ye, S. Role of Oxygen in Surface Structures of the Solid-Electrolyte Interphase Investigated by Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (32), 17538–17547. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06390>.
- (97) Raman, C. V.; Krishnan, K. S. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* **1928**, *121* (3048), 501–502. <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- (98) Site Web LISE - UPMC.
- (99) Lucas, I. T.; Bazin, D.; Daudon, M. Raman Opportunities in the Field of Pathological Calcifications. *Comptes Rendus Chim.* **2021**, *24* (S2), 1–21. <https://doi.org/10.5802/crchim.110>.

- (100) Baddour-Hadjean, R.; Pereira-Ramos, J.-P. Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (3), 1278–1319. <https://doi.org/10.1021/cr800344k>.
- (101) Tuschel, D. Molecular Spectroscopy Workbench - Selecting an Excitation Wavelength for Raman Spectroscopy. *Spectroscopy - Solutions for materials analysis*. 2016.
- (102) Itoh, T.; Sato, H.; Nishina, T.; Matue, T.; Uchida, I. In Situ Raman Spectroscopic Study of Li_xCoO_2 Electrodes in Propylene Carbonate Solvent Systems. *J. Power Sources* **1997**, *68* (2), 333–337. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02539-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02539-1).
- (103) Gross, T.; Giebeler, L.; Hess, C. Novel *in Situ* Cell for Raman Diagnostics of Lithium-Ion Batteries. *Rev. Sci. Instrum.* **2013**, *84* (7), 073109. <https://doi.org/10.1063/1.4813263>.
- (104) Flores, E.; Vonrüti, N.; Novák, P.; Aschauer, U.; Berg, E. J. Elucidation of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Redox Chemistry by *Operando* Raman Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (14), 4694–4703. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01384>.
- (105) Shi, Q.; Takahashi, Y.; Akimoto, J.; Stefan, I. C.; Scherson, D. A. In Situ Raman Scattering Measurements of a LiMn_2O_4 Single Crystal Microelectrode. *4*.
- (106) Fang, S.; Yan, M.; Hamers, R. J. Cell Design and Image Analysis for *in Situ* Raman Mapping of Inhomogeneous State-of-Charge Profiles in Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2017**, *352*, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.055>.
- (107) Wu, J.; Dathar, G. K. P.; Sun, C.; Theivanayagam, M. G.; Applestone, D.; Dylla, A. G.; Manthiram, A.; Henkelman, G.; Goodenough, J. B.; Stevenson, K. J. *In Situ* Raman Spectroscopy of LiFePO_4 : Size and Morphology Dependence during Charge and Self-Discharge. *Nanotechnology* **2013**, *24* (42), 424009. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/42/424009>.
- (108) Migge, S.; Sandmann, G.; Rahner, D.; Dietz, H.; Plieth, W. Studying Lithium Intercalation into Graphite Particles via *in Situ* Raman Spectroscopy and Confocal Microscopy. *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9* (3), 132–137. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0563-4>.
- (109) Sethuraman, V. A.; Hardwick, L. J.; Srinivasan, V.; Kostecki, R. Surface Structural Disordering in Graphite upon Lithium Intercalation/Deintercalation. *J. Power Sources* **2010**, *195* (11), 3655–3660. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.034>.
- (110) Nanda, J.; Remillard, J.; O'Neill, A.; Bernardi, D.; Ro, T.; Nietering, K. E.; Go, J.-Y.; Miller, T. J. Local State-of-Charge Mapping of Lithium-Ion Battery Electrodes. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21* (17), 3282–3290. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100157>.
- (111) Nishi, T.; Nakai, H.; Kita, A. Visualization of the State-of-Charge Distribution in a LiCoO_2 Cathode by *In Situ* Raman Imaging. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (10), A1785–A1788. <https://doi.org/10.1149/2.061310jes>.
- (112) Sole, C.; E. Drewett, N.; J. Hardwick, L. *In Situ* Raman Study of Lithium-Ion Intercalation into Microcrystalline Graphite. *Faraday Discuss.* **2014**, *172* (0), 223–237. <https://doi.org/10.1039/C4FD00079J>.
- (113) Boulet-Roblin, L. From Bulk to Near-Surface Investigations of 5V Lithium Ion $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ vs Graphite Cells Using *Operando* Techniques, ETH Zurich, 2016. <https://doi.org/10.3929/ethz-a-010818658>.
- (114) Bhatia, A.; Dridi Zrelli, Y.; Pereira-Ramos, J.-P.; Baddour-Hadjean, R. Detailed Redox Mechanism and Self-Discharge Diagnostic of 4.9 V $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Spinel Cathode Revealed by Raman Spectroscopy. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *10.1039/D1TA00989C*. <https://doi.org/10.1039/D1TA00989C>.
- (115) Moskovits, M. Surface Roughness and the Enhanced Intensity of Raman Scattering by Molecules Adsorbed on Metals. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69* (9), 4159–4161. <https://doi.org/10.1063/1.437095>.
- (116) Ding, S.-Y.; Yi, J.; Li, J.-F.; Ren, B.; Wu, D.-Y.; Panneerselvam, R.; Tian, Z.-Q. Nanostructure-Based Plasmon-Enhanced Raman Spectroscopy for Surface Analysis of Materials. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (6), 16021. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.21>.
- (117) Mayer, K. M.; Hafner, J. H. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (6), 3828–3857. <https://doi.org/10.1021/cr100313v>.

- (118) Jensen, T. R.; Duval, M. L.; Kelly, K. L.; Lazarides, A. A.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. Nanosphere Lithography: Effect of the External Dielectric Medium on the Surface Plasmon Resonance Spectrum of a Periodic Array of Silver Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (45), 9846–9853. <https://doi.org/10.1021/jp9926802>.
- (119) Nehl, C. L.; Hafner, J. H. Shape-Dependent Plasmon Resonances of Gold Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (21), 2415. <https://doi.org/10.1039/b714950f>.
- (120) Kleinman, S. L.; Sharma, B.; Blaber, M. G.; Henry, A.-I.; Valley, N.; Freeman, R. G.; Natan, M. J.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. Structure Enhancement Factor Relationships in Single Gold Nanoantennas by Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (1), 301–308. <https://doi.org/10.1021/ja309300d>.
- (121) Julien, C. Fluorescence et Diffusion Raman exaltée de surface (SERS) de molécules individuelles. 245.
- (122) Cialla, D.; März, A.; Böhme, R.; Theil, F.; Weber, K.; Schmitt, M.; Popp, J. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): Progress and Trends. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *403* (1), 27–54. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5631-x>.
- (123) Li, J. F.; Huang, Y. F.; Ding, Y.; Yang, Z. L.; Li, S. B.; Zhou, X. S.; Fan, F. R.; Zhang, W.; Zhou, Z. Y.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z. Q. Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy. *Nature* **2010**, *464* (7287), 392–395. <https://doi.org/10.1038/nature08907>.
- (124) Baumberg, J.; Bell, S.; Bonifacio, A.; Chikkaraddy, R.; Chisanga, M.; Corsetti, S.; Delfino, I.; Eremina, O.; Fasolato, C.; Faulds, K.; Fleming, H.; Goodacre, R.; Graham, D.; Hardy, M.; Jamieson, L.; Keyes, T.; Królikowska, A.; Kuttner, C.; Langer, J.; Lightner, C.; Mahajan, S.; Masson, J.-F.; Muhamadali, H.; Natan, M.; Nicolson, F.; Nikelshparg, E.; Plakas, K.; Popp, J.; Porter, M.; Prezgot, D.; Pytlik, N.; Schlücker, S.; Silvestri, A.; Stone, N.; Tian, Z.-Q.; Tripathi, A.; Willner, M.; Wuytens, P. SERS in Biology/Biomedical SERS: General Discussion. *Faraday Discuss.* **2017**, *205*, 429–456. <https://doi.org/10.1039/C7FD90089A>.
- (125) Nabiev, I.; Chourpa, I.; Manfait, M. Applications of Raman and Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy in Medicine. *J. Raman Spectrosc.* **1994**, *25* (1), 13–23. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250250104>.
- (126) Wang, C.; Chen, X.; Chen, T.; Wei, J.; Qin, S. -N.; Zheng, J.; Zhang, H.; Tian, Z.; Li, J. *In-situ* SHINERS Study of the Size and Composition Effect of Pt-based Nanocatalysts in Catalytic Hydrogenation. *ChemCatChem* **2020**, *12* (1), 75–79. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901747>.
- (127) Dong, J.-C.; Zhang, X.-G.; Briega-Martos, V.; Jin, X.; Yang, J.; Chen, S.; Yang, Z.-L.; Wu, D.-Y.; Feliu, J. M.; Williams, C. T.; Tian, Z.-Q.; Li, J.-F. In Situ Raman Spectroscopic Evidence for Oxygen Reduction Reaction Intermediates at Platinum Single-Crystal Surfaces. *Nat. Energy* **2019**, *4* (1), 60–67. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0292-z>.
- (128) Li, C.-Y.; Yu, Y.; Wang, C.; Zhang, Y.; Zheng, S.-Y.; Li, J.-F.; Maglia, F.; Jung, R.; Tian, Z.-Q.; Shao-Horn, Y. Surface Changes of LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O₂ in Li-Ion Batteries Using in Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (7), 4024–4031. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11677>.
- (129) Bongu, C. S.; Surblé, S.; Alper, J. P.; Boulineau, A.; Martin, J.-F.; Demarque, A.; Coulon, P.-E.; Rosso, M.; Ozanam, F.; Franger, S.; Herlin-Boime, N.; Le Caër, S. Artificial Solid Electrolyte Interphase Formation on Si Nanoparticles through Radiolysis: Importance of the Presence of an Additive. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (47), 28550–28560. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07179>.
- (130) Anderson, M. S. Locally Enhanced Raman Spectroscopy with an Atomic Force Microscope. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76* (21), 3130–3132. <https://doi.org/10.1063/1.126546>.
- (131) Hayazawa, N.; Inouye, Y.; Sekkat, Z.; Kawata, S. Metallized Tip Amplification of Near-Field Raman Scattering. *Opt. Commun.* **2000**, *183* (1–4), 333–336. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(00\)00894-4](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00894-4).
- (132) Schmid, T.; Yeo, B.-S.; Leong, G.; Stadler, J.; Zenobi, R. Performing Tip-Enhanced Raman Spectroscopy in Liquids: Tip-Enhanced Raman Spectroscopy in Liquids. *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40* (10), 1392–1399. <https://doi.org/10.1002/jrs.2387>.

- (133) Zeng, Z.-C.; Huang, S.-C.; Wu, D.-Y.; Meng, L.-Y.; Li, M.-H.; Huang, T.-X.; Zhong, J.-H.; Wang, X.; Yang, Z.-L.; Ren, B. Electrochemical Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (37), 11928–11931. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08143>.
- (134) Touzalin, T.; Joiret, S.; Lucas, I. T.; Maisonhaute, E. Electrochemical Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Imaging with 8 Nm Lateral Resolution. *Electrochem. Commun.* **2019**, *108*, 106557. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106557>.
- (135) Nanda, J.; Yang, G.; Hou, T.; Voylov, D. N.; Li, X.; Ruther, R. E.; Naguib, M.; Persson, K.; Veith, G. M.; Sokolov, A. P. Unraveling the Nanoscale Heterogeneity of Solid Electrolyte Interphase Using Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *Joule* **2019**, *3* (8), 2001–2019. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.05.026>.
- (136) Li, G.; Li, H.; Mo, Y.; Chen, L.; Huang, X. Further Identification to the SEI Film on Ag Electrode in Lithium Batteries by Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). *J. Power Sources* **2002**, *5*.
- (137) Ha, Y.; Tremolet de Villers, B. J.; Li, Z.; Xu, Y.; Stradins, P.; Zakutayev, A.; Burrell, A.; Han, S.-D. Probing the Evolution of Surface Chemistry at the Silicon–Electrolyte Interphase via In Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (1), 286–291. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b03284>.
- (138) Galloway, T. A.; Cabo-Fernandez, L.; Aldous, I. M.; Braga, F.; Hardwick, L. J. Shell Isolated Nanoparticles for Enhanced Raman Spectroscopy Studies in Lithium–Oxygen Cells. *Faraday Discuss.* **2017**, *205*, 469–490. <https://doi.org/10.1039/C7FD00151G>.
- (139) Hy, S.; Felix; Chen, Y.-H.; Liu, J.; Rick, J.; Hwang, B.-J. In Situ Surface Enhanced Raman Spectroscopic Studies of Solid Electrolyte Interphase Formation in Lithium Ion Battery Electrodes. *J. Power Sources* **2014**, *256*, 324–328. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.092>.
- (140) Cabo-Fernandez, L.; Bresser, D.; Braga, F.; Passerini, S.; Hardwick, L. J. In-Situ Electrochemical SHINERS Investigation of SEI Composition on Carbon-Coated Zn_{0.9}Fe_{0.1}O Anode for Lithium-Ion Batteries. *Batter. Supercaps* **2019**, *2* (2), 168–177. <https://doi.org/10.1002/batt.201800063>.
- (141) Chen, D.; Mahmoud, M. A.; Wang, J.-H.; Waller, G. H.; Zhao, B.; Qu, C.; El-Sayed, M. A.; Liu, M. Operando Investigation into Dynamic Evolution of Cathode–Electrolyte Interfaces in a Li-Ion Battery. *Nano Lett.* **2019**, *19* (3), 2037–2043. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00179>.
- (142) Gajan, A.; Lecourt, C.; Torres Bautista, B. E.; Fillaud, L.; Demeaux, J.; Lucas, I. T. Solid Electrolyte Interphase Instability in Operating Lithium-Ion Batteries Unraveled by Enhanced-Raman Spectroscopy. *ACS Energy Lett.* **2021**, 1757–1763. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00436>.
- (143) Nie, M.; Abraham, D. P.; Chen, Y.; Bose, A.; Lucht, B. L. Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) of Lithium Ion Battery Characterized by Microscopy and Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (26), 13403–13412. <https://doi.org/10.1021/jp404155y>.
- (144) Norberg, N. S.; Lux, S. F.; Kostecky, R. Interfacial Side-Reactions at a LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Electrode in Organic Carbonate-Based Electrolytes. *Electrochem. Commun.* **2013**, *34*, 29–32. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.04.007>.
- (145) Hirayama, M.; Ido, H.; Kim, K.; Cho, W.; Tamura, K.; Mizuki, J.; Kanno, R. Dynamic Structural Changes at LiMn₂O₄/Electrolyte Interface during Lithium Battery Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (43), 15268–15276. <https://doi.org/10.1021/ja105389t>.
- (146) Qiao, Y.; Zhou, Z.; Chen, Z.; Du, S.; Cheng, Q.; Zhai, H.; Fritz, N. J.; Du, Q.; Yang, Y. Visualizing Ion Diffusion in Battery Systems by Fluorescence Microscopy: A Case Study on the Dissolution of LiMn₂O₄. *Nano Energy* **2018**, *45*, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.12.036>.
- (147) Jarry, A. In Situ Fluorescence Spectroscopy Studies of Interfacial Processes On LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ High-Voltage Cathodes. *ECS Meet. Abstr.* **2013**. <https://doi.org/10.1149/MA2013-02/13/922>.
- (148) Terada, Y.; Yasaka, K.; Nishikawa, F.; Konishi, T.; Yoshio, M.; Nakai, I. In Situ XAFS Analysis of Li(Mn, M)2O₄ (M=Cr, Co, Ni) 5V Cathode Materials for Lithium-Ion Secondary Batteries. *J. Solid State Chem.* **2001**, *156* (2), 286–291. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8990>.
- (149) Li, J.-F.; Rudnev, A.; Fu, Y.; Bodappa, N.; Wandlowski, T. In Situ SHINERS at Electrochemical Single-Crystal Electrode/Electrolyte Interfaces: Tuning Preparation Strategies and Selected Applications. *ACS Nano* **2013**, *7* (10), 8940–8952. <https://doi.org/10.1021/nn403444j>.

- (150) Li, J.-F.; Zhang, Y.-J.; Ding, S.-Y.; Panneerselvam, R.; Tian, Z.-Q. Core–Shell Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (7), 5002–5069. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00596>.
- (151) Liu, M.; Guyot-Sionnest, P.; Lee, T.-W.; Gray, S. K. Optical Properties of Rodlike and Bipyramidal Gold Nanoparticles from Three-Dimensional Computations. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (23), 235428. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.235428>.
- (152) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55. <https://doi.org/10.1039/df9511100055>.
- (153) Sánchez-Iglesias, A.; Winckelmans, N.; Altantzis, T.; Bals, S.; Grzelczak, M.; Liz-Marzán, L. M. High-Yield Seeded Growth of Monodisperse Pentatwinned Gold Nanoparticles through Thermally Induced Seed Twinning. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (1), 107–110. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12143>.
- (154) Liu, M.; Guyot-Sionnest, P. Mechanism of Silver(I)-Assisted Growth of Gold Nanorods and Bipyramids. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (47), 22192–22200. <https://doi.org/10.1021/jp054808n>.
- (155) Abdul-Moqueet, M. M.; Tovias, L.; Lopez, P.; Mayer, K. M. Synthesis and Bioconjugation of Alkanethiol-Stabilized Gold Bipyramid Nanoparticles. *Nanotechnology* **2021**, *32* (22), 225601. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abe823>.
- (156) Atta, S.; Beetz, M.; Fabris, L. Understanding the Role of AgNO₃ Concentration and Seed Morphology in the Achievement of Tunable Shape Control in Gold Nanostars. *Nanoscale* **2019**, *11* (6), 2946–2958. <https://doi.org/10.1039/C8NR07615D>.
- (157) Sanabria-Cala J.A.; Conde Rodriguez G.R.; Gauthier G.H.; Ladeira L.O.; Laverde Catano D.A.; Pena Ballesteros D.Y.; Merchan Arenas D.R. Gold Nanoparticles Formation Mechanism by Photochemical Synthesis. *Chem. Eng. Trans.* **2018**, *64*, 403–408. <https://doi.org/10.3303/CET1864068>.
- (158) Bandyopadhyay, S.; Singh, G.; Glomm, W. R. Shape Tunable Synthesis of Anisotropic Gold Nanostructures through Binary Surfactant Mixtures. *Mater. Today Chem.* **2017**, *3*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2016.11.005>.
- (159) Xu, J.; Perry, C. C. A Novel Approach to Au@SiO₂ Core-Shell Spheres. **2007**, 4.
- (160) Stober, W.; Fink, A. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. **8**.
- (161) Egerton, R. F. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*; Springer US: Boston, MA, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9583-4>.
- (162) El-Khoury, P. Z.; Abellan, P.; Gong, Y.; Hage, F. S.; Cottom, J.; Joly, A. G.; Brydson, R.; Ramasse, Q. M.; Hess, W. P. Visualizing Surface Plasmons with Photons, Photoelectrons, and Electrons. *The Analyst* **2016**, *141* (12), 3562–3572. <https://doi.org/10.1039/C6AN00308G>.
- (163) Nelayah, J.; Kociak, M.; Stéphan, O.; García de Abajo, F. J.; Tencé, M.; Henrard, L.; Taverna, D.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Colliex, C. Mapping Surface Plasmons on a Single Metallic Nanoparticle. *Nat. Phys.* **2007**, *3* (5), 348–353. <https://doi.org/10.1038/nphys575>.
- (164) García de Abajo, F. J. Optical Excitations in Electron Microscopy. *Rev. Mod. Phys.* **2010**, *82* (1), 209–275. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.209>.
- (165) Bosman, M.; Keast, V. J.; Watanabe, M.; Maarroof, A. I.; Cortie, M. B. Mapping Surface Plasmons at the Nanometre Scale with an Electron Beam. *Nanotechnology* **2007**, *18* (16), 165505. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/16/165505>.
- (166) Arenal, R.; Henrard, L.; Roiban, L.; Ersen, O.; Burgin, J.; Treguer-Delapierre, M. Local Plasmonic Studies on Individual Core–Shell Gold–Silver and Pure Gold Nano-Bipyramids. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (44), 25643–25650. <https://doi.org/10.1021/jp5066105>.
- (167) Li, J. F.; Tian, X. D.; Li, S. B.; Anema, J. R.; Yang, Z. L.; Ding, Y.; Wu, Y. F.; Zeng, Y. M.; Chen, Q. Z.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z. Q. Surface Analysis Using Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy. *Nat. Protoc.* **2013**, *8* (1), 52–65. <https://doi.org/10.1038/nprot.2012.141>.
- (168) Galloway, T. A.; Hardwick, L. J. Utilizing in Situ Electrochemical SHINERS for Oxygen Reduction Reaction Studies in Aprotic Electrolytes. *J Phys Chem Lett* **2016**, 6.

- (169) Winterauer, D. J.; Funes-Hernando, D.; Duvail, J.-L.; Moussaoui, S.; Batten, T.; Humbert, B. Nanoscale Spatial Resolution in Far-Field Raman Imaging Using Hyperspectral Unmixing in Combination with Positivity Constrained Super-Resolution. *Appl. Spectrosc.* **2020**, *74* (7), 780–790. <https://doi.org/10.1177/0003702820920688>.
- (170) Schrader, B.; Dippel, B.; Erb, I.; Keller, S.; Löchte, T.; Schulz, H.; Tatsch, E.; Wessel, S. NIR Raman Spectroscopy in Medicine and Biology: Results and Aspects. *J. Mol. Struct.* **1999**, *480–481*, 21–32. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(98\)00650-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00650-4).
- (171) Lux, S. F.; Lucas, I. T.; Pollak, E.; Passerini, S.; Winter, M.; Kostecki, R. The Mechanism of HF Formation in LiPF₆ Based Organic Carbonate Electrolytes. *Electrochem. Commun.* **2012**, *14* (1), 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.026>.
- (172) Xu, K.; Zhuang, G. V.; Allen, J. L.; Lee, U.; Zhang, S. S.; Ross, P. N.; Jow, T. R. Syntheses and Characterization of Lithium Alkyl Mono- and Dicarbonates as Components of Surface Films in Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (15), 7708–7719. <https://doi.org/10.1021/jp0601522>.
- (173) Lucas, I. T.; Pollak, E.; Kostecki, R. In Situ AFM Studies of SEI Formation at a Sn Electrode. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11* (11), 2157–2160. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.09.019>.
- (174) Shi, F.; Zhao, H.; Liu, G.; Ross, P. N.; Somorjai, G. A.; Komvopoulos, K. Identification of Diethyl 2,5-Dioxahexane Dicarboxylate and Polyethylene Carbonate as Decomposition Products of Ethylene Carbonate Based Electrolytes by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (27), 14732–14738. <https://doi.org/10.1021/jp500558x>.
- (175) Gajan, A.; Lecourt, C.; Bautista, B. E. T.; Fillaud, L.; Demeaux, J.; Lucas, I. T. Solid Electrolyte Interphase Instability in Operating Lithium-Ion Batteries Unraveled by Enhanced-Raman Spectroscopy. *ACS Energy Lett.* **2021**, *7*.
- (176) Aurbach, D.; Markovsky, B.; Shechter, A.; Ein-Eli, Y.; Cohen, H. A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (12), 3809–3820. <https://doi.org/10.1149/1.1837300>.
- (177) Zhuang, G. V.; Xu, K.; Yang, H.; Jow, T. R.; Ross, P. N. Lithium Ethylene Dicarboxylate Identified as the Primary Product of Chemical and Electrochemical Reduction of EC in 1.2 M LiPF₆/EC:EMC Electrolyte. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (37), 17567–17573. <https://doi.org/10.1021/jp052474w>.
- (178) Nie, M.; Chalasani, D.; Abraham, D. P.; Chen, Y.; Bose, A.; Lucht, B. L. Lithium Ion Battery Graphite Solid Electrolyte Interphase Revealed by Microscopy and Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (3), 1257–1267. <https://doi.org/10.1021/jp3118055>.
- (179) Parimalam, B. S.; MacIntosh, A. D.; Kadam, R.; Lucht, B. L. Decomposition Reactions of Anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) Components with LiPF₆. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (41), 22733–22738. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08433>.
- (180) Nie, M.; Abraham, D. P.; Seo, D. M.; Chen, Y.; Bose, A.; Lucht, B. L. Role of Solution Structure in Solid Electrolyte Interphase Formation on Graphite with LiPF₆ in Propylene Carbonate. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *9*.
- (181) Pollak, E.; Lucas, I. T.; Kostecki, R. A Study of Lithium Transport in Aluminum Membranes. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12* (2), 198–201. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.11.023>.
- (182) Wang, H.; Rus, E.; Sakuraba, T.; Kikuchi, J.; Kiya, Y.; Abruña, H. D. CO₂ and O₂ Evolution at High Voltage Cathode Materials of Li-Ion Batteries: A Differential Electrochemical Mass Spectrometry Study. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (13), 6197–6201. <https://doi.org/10.1021/ac403317d>.
- (183) Weber, W.; Wagner, R.; Streipert, B.; Kraft, V.; Winter, M.; Nowak, S. Ion and Gas Chromatography Mass Spectrometry Investigations of Organophosphates in Lithium Ion Battery Electrolytes by Electrochemical Aging at Elevated Cathode Potentials. *J. Power Sources* **2016**, *306*, 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.025>.
- (184) Klein, S.; Harte, P.; van Wickeren, S.; Borzutzki, K.; Röser, S.; Bärman, P.; Nowak, S.; Winter, M.; Placke, T.; Kasnatscheew, J. Re-Evaluating Common Electrolyte Additives for High-Voltage Lithium Ion Batteries. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2* (8), 100521. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100521>.

- (185) Yang, B.; Zhang, H.; Yu, L.; Fan, W.; Huang, D. Lithium Difluorophosphate as an Additive to Improve the Low Temperature Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{Graphite}$ Cells. *Electrochimica Acta* **2016**, *221*, 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.037>.
- (186) Yang, G.; Shi, J.; Shen, C.; Wang, S.; Xia, L.; Hu, H.; Luo, H.; Xia, Y.; Liu, Z. Improving the Cyclability Performance of Lithium-Ion Batteries by Introducing Lithium Difluorophosphate (LiPO_2F_2) Additive. *RSC Adv.* **2017**, *7* (42), 26052–26059. <https://doi.org/10.1039/C7RA03926C>.
- (187) Liu, B.; Zhou, H.; Yin, C.; Guan, H.; Li, J. Enhanced Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode by Application of LiPF_2O_2 for Lithium Difluoro(Oxalate)Borate Electrolyte. *Electrochimica Acta* **2019**, *321*, 134690. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134690>.
- (188) Ma, L.; Ellis, L.; Glazier, S. L.; Ma, X.; Liu, Q.; Li, J.; Dahn, J. R. LiPO_2F_2 as an Electrolyte Additive in $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2/\text{Graphite}$ Pouch Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (5), A891–A899. <https://doi.org/10.1149/2.0381805jes>.
- (189) Park, S. H.; Oh, S.-W.; Kang, S. H.; Belharouak, I.; Amine, K.; Sun, Y.-K. Comparative Study of Different Crystallographic Structure of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ Cathodes with Wide Operation Voltage (2.0–5.0V). *Electrochimica Acta* **2007**, *52* (25), 7226–7230. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.050>.
- (190) Wang, L.; Li, H.; Huang, X.; Baudrin, E. A Comparative Study of Fd-3m and P4332 “ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.” *Solid State Ion.* **2011**, *193* (1), 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.04.007>.
- (191) Dumaz, P.; Rossignol, C.; Mantoux, A.; Sergent, N.; Bouchet, R. Kinetics Analysis of the Electro-Catalyzed Degradation of High Potential $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Active Materials. *J. Power Sources* **2020**, *469*, 228337. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228337>.
- (192) Dumaz, P. Comportement Electrochimique de Matériaux à Haut Potentiel : LiCoPO_4 et $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$, En Electrodes Couches Minces Ou Composites., Université Grenoble Alpes, 2017.
- (193) Meng, Y.; Chen, G.; Shi, L.; Liu, H.; Zhang, D. Operando Fourier Transform Infrared Investigation of Cathode Electrolyte Interphase Dynamic Reversible Evolution on $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (48), 45108–45117. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b17438>.
- (194) Li, Q.; Wang, Y.; Wang, X.; Sun, X.; Zhang, J.-N.; Yu, X.; Li, H. Investigations on the Fundamental Process of Cathode Electrolyte Interphase Formation and Evolution of High-Voltage Cathodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (2), 2319–2326. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b16727>.
- (195) Li, C.-Y.; Yu, Y.; Wang, C.; Zhang, Y.; Zheng, S.-Y.; Li, J.-F.; Maglia, F.; Jung, R.; Tian, Z.-Q.; Shao-Horn, Y. Surface Changes of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ in Li-Ion Batteries Using in Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (7), 4024–4031. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11677>.
- (196) Moshkovich, M.; Cojocaru, M.; Gottlieb, H. E.; Aurbach, D. The Study of the Anodic Stability of Alkyl Carbonate Solutions by in Situ FTIR Spectroscopy, EQCM, NMR and MS. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *497* (1–2), 84–96. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00457-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00457-5).
- (197) Fan, H.; Liu, J.; Guo, J.; Ye, K.; Cong, B. Fluid Inclusions in Whiteschist in the Ultrahigh-Pressure Metamorphic Belt of Dabie Shan, China. *Chin. Sci. Bull.* **2002**, *47* (12), 1028–1032. <https://doi.org/10.1007/BF02907576>.
- (198) Cahill, J. E.; Leroi, G. E. Raman Spectra of Solid CO_2 , N_2O , N_2 , and CO . *J. Chem. Phys.* **1969**, *51* (4), 1324–1332. <https://doi.org/10.1063/1.1672177>.
- (199) Ito, K.; Bernstein, H. J. THE VIBRATIONAL SPECTRA OF THE FORMATE, ACETATE, AND OXALATE IONS. *Can. J. Chem.* **1956**, *34* (2), 170–178. <https://doi.org/10.1139/v56-021>.
- (200) Yamaguchi, H.; Yamada, A.; Uwe, H. Jahn-Teller Transition of LiMnO_2 Studied by x-Ray-Absorption Spectroscopy. *Phys. Rev. B* **1998**, *58* (1), 8–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.8>.
- (201) Liao, B.; Li, H.; Xu, M.; Xing, L.; Liao, Y.; Ren, X.; Fan, W.; Yu, L.; Xu, K.; Li, W. Designing Low Impedance Interface Films Simultaneously on Anode and Cathode for High Energy Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (22), 1800802. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800802>.

- (202) Nikman, S.; Zhao, D.; Gonzalez-Perez, V.; Hoster, H. E.; Mertens, S. F. L. Surface or Bulk? Real-Time Manganese Dissolution Detection in a Lithium-Ion Cathode. *Electrochimica Acta* **2021**, *386*, 138373. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138373>.
- (203) Kociak, M.; Stephan, O. Mapping Plasmons at the Nanometer Scale in an Electron Microscope. *Chem Soc Rev* **2014**, *19*.
- (204) N'Gom, M.; Li, S.; Schatz, G.; Erni, R.; Agarwal, A.; Kotov, N.; Norris, T. B. Electron-Beam Mapping of Plasmon Resonances in Electromagnetically Interacting Gold Nanorods. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (11), 113411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.113411>.
- (205) Fang, C.; Zhao, G.; Xiao, Y.; Zhao, J.; Zhang, Z.; Geng, B. Facile Growth of High-Yield Gold Nanobipyramids Induced by Chloroplatinic Acid for High Refractive Index Sensing Properties. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 36706. <https://doi.org/10.1038/srep36706>.

Etude des processus interfaciaux en technologie lithium-ion par analyses operando

De nouvelles générations de batteries lithium-ion (LIB), intégrant de nouveaux matériaux d'électrode fonctionnant à une tension plus élevée, tels que $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO), sont prometteurs mais présentent une dégradation rapide de leurs performances. Celle-ci peut s'expliquer par les réactions irréversibles ayant lieu aux interfaces électrode / électrolyte en cyclage : l'oxydation et la réduction de l'électrolyte aux électrodes (formation d'interphases (semi)-passives SEI et CEI) ainsi que la dissolution des métaux de transition du matériau LNMO (phénomène de contamination chimique croisée).

Les travaux réalisés durant cette thèse ont ainsi abouti au développement d'un ensemble de techniques d'analyse innovantes permettant la caractérisation de ces processus interfaciaux lors de l'opération des LIBs. D'une part, bien que la spectroscopie Raman soit utilisée pour caractériser des matériaux de batteries, l'utilisation d'amplificateurs plasmoniques (nanoparticules d'or couvertes de silice) a été introduite pour amplifier le signal et révéler des dynamiques de compositions des interfaces électrode/électrolyte : c'est la méthode SHINERS (Shell-Isolated Nanoparticles-Enhanced Raman Spectroscopy). L'optimisation de cette technique a alors permis d'investiguer le rôle de la nature des matériaux d'électrode et de la composition des électrolytes sur les mécanismes de passivation des électrodes. D'autre part, le phénomène de contamination chimique croisée sur les systèmes LNMO a été étudié via le développement de méthodes spectroscopiques (fluorescence et absorption des rayons X) et électrochimiques (technique de titrage électrochimique du manganèse dissout en temps réel).

Batteries lithium-ion ; Interfaces ; Solid Electrolyte Interphase SEI ; Spectroscopie Raman exaltée ; Contamination chimique croisée ; analyses operando.

Study of interfacial processes in lithium-ion technology by operando analysis

New generations of lithium-ion batteries (LIBs), incorporating new electrode materials operating at a higher voltage, such as $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO), are promising but show a rapid degradation of their performance. This can be explained by the irreversible reactions taking place at the electrode/electrolyte interfaces during cycling: oxidation and reduction of the electrolyte at the electrodes (formation of (semi)-passive interphases SEI and CEI) as well as the dissolution of the transition metals of the LNMO material (cross-talk phenomena).

Therefore, the work carried out during this thesis has led to the development of a set of innovative analytical techniques necessary for the characterization of these interfacial processes during the operation of LIBs. On the one hand, although Raman spectroscopy is used to characterize battery materials, the use of plasmonic amplifiers (silica coated gold nanoparticles) was introduced to amplify locally the Raman signal and reveal the dynamics of compositions of the electrode/electrolyte interfaces: this is the SHINERS method (Shell-Isolated Nanoparticles-Enhanced Raman Spectroscopy). The optimization of this technique then allowed to investigate the role of the nature of the electrode materials and of the electrolyte compositions on the passivation mechanisms of the electrodes. On the other hand, the cross-talk process on LNMO systems was studied via the development of spectroscopic (fluorescence and X-ray absorption) and electrochemical (real-time electrochemical titration of dissolved manganese) methods.

Lithium-ion batteries ; Interfaces ; Solid Electrolyte Interphase SEI ; Enhanced Raman spectroscopy ; Cross-talking process ; Operando analysis.