



HAL
open science

Etude par radiolyse du vieillissement d'accumulateurs Li-ion avec une anode en silicium

Yanis Souid

► **To cite this version:**

Yanis Souid. Etude par radiolyse du vieillissement d'accumulateurs Li-ion avec une anode en silicium. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF053 . tel-04268056

HAL Id: tel-04268056

<https://theses.hal.science/tel-04268056v1>

Submitted on 2 Nov 2023

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.

Etude par radiolyse du vieillissement d'accumulateurs Li-ion avec une anode en silicium

Radiolysis study of the aging of Li-ion batteries with a silicon anode

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571, Sciences chimiques : molécules,
matériaux, instrumentations et biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **NIMBE** (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS),
sous la direction de **Sophie LE CAER**, Directrice de recherche CNRS, et la co-direction
de **Nathalie HERLIN-BOIME**, Directrice de recherche CEA

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 21 septembre 2023, par

Yanis SOUID

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Isabelle LAMPRE

Professeure des Universités, Université Paris-Saclay (UMR 8000)

Présidente du jury

Laure MONCONDUIT

Directrice de recherche, Université de Montpellier (UMR 5253)

Rapporteur & Examinatrice

Laurence BERTHON

Directrice de recherche, CEA Marcoule

Rapporteur & Examinatrice

Rémi BARILLON

Professeur des Universités, Université de Strasbourg (UMR 7178)

Examineur

Bernard LESTRIEZ

Maître de conférence, Université de Nantes (IMN, CNRS)

Examineur

Titre : Etude par radiolyse du vieillissement d'accumulateurs Li-ion avec une anode en silicium

Mots clés : Batterie Li-ion, radiolyse, vieillissement, électrolyte, mécanisme réactionnel.

Résumé : Les batteries lithium-ion sont des systèmes capables de stocker et libérer une grande densité d'énergie. Leur fonctionnement est soumis à différents paramètres, tels que leur composition (électrolyte, matériaux d'électrodes, etc.) et aux interactions entre leurs différents constituants. Or, les performances d'une batterie se dégradent au fil du temps, notamment à cause des réactions subies par l'électrolyte, entraînant une diminution de la durée de vie des systèmes et de leur efficacité, ainsi que d'éventuels problèmes de sécurité. C'est pourquoi la compréhension de ces mécanismes de dégradation est importante. Néanmoins, les études électrochimiques sont souvent longues et coûteuses, puisqu'elles nécessitent la fabrication de cellules et leur cyclage durant plusieurs semaines, voire plusieurs mois. Dans ce contexte, des chercheurs du NIMBE (CEA Saclay) ont déjà montré que la radiolyse permettait d'étudier le vieillissement des électrolytes de batteries lithium-ion de manière accélérée. De plus, la chimie sous rayonnement est utilisée à la fois pour étudier séparément chaque constituant d'un mélange, et également pour réaliser des études résolues en temps qui donnent des d'informations sur la nature des intermédiaires de réaction et les constantes de vitesse des réactions associées.

Lors de ce travail de thèse, des expériences de radiolyse ont permis de définir la production de dihydrogène comme critère pertinent de la dégradation d'électrolytes et d'additifs, et de classer rapidement (sans fabrication ni cyclage électrochimique de batteries) leur stabilité dans le temps.

L'étude de la réactivité du carbonate de vinylène, un additif présentant de très bonnes propriétés anti-vieillessement, a été réalisée par des expériences de radiolyse pulsée et stationnaire. La compréhension de son évolution depuis des temps courts (ps) jusqu'à des temps longs après l'interaction rayonnement/matière, nous a aidé à proposer un mécanisme réactionnel. Par ailleurs, l'importance du débit de dose sur ce composé a été mise en évidence, puisque la molécule polymérise à faible débit de dose, et non à fort débit. Les différentes caractérisations physico-chimiques ont montré que les produits issus de la polymérisation sont comparables à ceux formés lors du cyclage d'une batterie. Par ailleurs, des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique sur des piles-boutons symétriques ont mis en évidence que le vieillissement induit par la radiolyse mimait le vieillissement calendaire, et ce avec des temps d'expérience bien plus courts (quelques heures contre plusieurs dizaines de jours). Enfin, une cellule électrochimique a été développée afin de suivre *in operando* la production de gaz au cours du cyclage et/ou après irradiation, et d'identifier les éventuelles synergies entre les processus. Ces différentes études confirment l'intérêt de la radiolyse pour reproduire rapidement les effets de l'électrolyse et donc l'étude accélérée du vieillissement des batteries lithium-ion, tout en apportant des informations précieuses sur les mécanismes de réaction.

Title: Radiolysis study of the aging of Li-ion batteries with a silicon anode

Keywords: Li-ion battery, radiolysis, aging, electrolyte, reaction mechanism.

Abstract: Lithium-ion batteries are efficient devices for storing and releasing high energy densities. Under operation, they are subject to the effects of various parameters, such as composition (electrolyte, electrode materials, etc.) and interactions between the various constituents. However, battery performance deteriorates over time, in particular because of the reactions undergone by the electrolyte, leading to a reduction in the lifetime of the device and its efficiency, as well as possible safety issues. This is why understanding these degradation mechanisms is important. However, electrochemical studies are often lengthy and costly since they require manufacturing of cells and their cycling over several weeks, or even several months. In this context, researchers from NIMBE (CEA Saclay) have already shown that radiolysis is efficient for studying the ageing of lithium-ion battery electrolytes at an accelerated rate. In addition, radiation chemistry can be used both to study each component of a mixture separately, and perform time-resolved studies that provide information on the nature of the reaction intermediates and the rate constants of the associated reactions.

This thesis work demonstrates that quantifying the production of dihydrogen from radiolysis can be used to assess the degradation of electrolytes and additives, and quickly classify their stability over time without needing to manufacture or electrochemically cycle batteries.

The reactivity of vinylene carbonate, an additive exhibiting excellent anti-aging properties, was studied using pulsed and stationary radiolysis experiments. Understanding its evolution on short (ps) to long timescales after radiation and matter interaction helped us to propose a reaction mechanism. Furthermore, the importance of the dose rate for this compound has been highlighted, since the molecule polymerises at a low dose rate, and not at high dose rate. Various physico-chemical characterisations have shown that the products resulting from polymerisation are comparable to those formed during battery cycling. In addition, analysis by electrochemical impedance spectroscopy on symmetrical cells have shown that the ageing induced by radiolysis mimics calendar ageing, with much shorter experimental times (a few hours versus several tens of days). Finally, an electrochemical cell has been developed to measure *in operando* gas production during cycling and/or after irradiation, and to identify possible synergies between the processes. These studies confirm the interest of radiolysis in rapidly reproducing the effects of electrolysis, and thus the accelerated study of the lithium-ion battery ageing, while providing valuable information on the reaction mechanisms.

« La reconnaissance est la mémoire du cœur »

Hans Christian Andersen

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Merci à Laure Monconduit et Laurence Berthon d'avoir accepté de rapporter ma thèse, ainsi que Bernard Lestriez, Isabelle Lampre et Rémi Barillon d'avoir examiné ces travaux.

Je remercie également Jean-Frédéric Martin, membre invité et encadrant de ma thèse, pour son accueil lors de mes missions au CEA de Grenoble. Merci pour les échanges partagés au cours des points d'avancement.

Je remercie Sylvain Franger, membre invité et membre de mon comité de suivi de thèse, pour toute son aide au cours de ma thèse. Un grand merci pour votre disponibilité, qui a été très précieuse. J'ai appris énormément de nouvelles choses grâce à votre expertise et votre patience.

Un immense merci à mes directrices de thèse, Sophie et Nathalie. Grâce à vous, j'ai pu me lancer dans cette magnifique aventure, qui se termine de la meilleure des manières. Merci de m'avoir donné cette chance il y a trois ans. Merci infiniment pour votre disponibilité et votre soutien. Vous avez toujours su trouver les mots justes quand c'était nécessaire. Je me rends compte de la chance que j'ai eu. Cela a été un très grand privilège d'avoir travaillé à vos côtés. J'espère que les prochains étudiants sauront la chance de vous avoir. Ce travail d'équipe n'aurait pas été le même sans vous.

Merci beaucoup Nathalie d'avoir été présente et d'avoir pris de la hauteur vis-à-vis de tous les résultats. Cela était vraiment nécessaire pour faire ressortir les points clés de chaque partie sur lesquelles nous avons travaillé. Cela a été une véritable force. Merci infiniment Sophie pour les discussions quotidiennes, qui m'ont permis de rester concentré sur chacun des objectifs fixés. Merci d'avoir été autant présente, de m'avoir coaché (tel un padawan) et de m'avoir épaulé et rassuré pendant trois années.

Je remercie également le programme « Focus Batterie » d'avoir financé ma thèse et merci à l'Agence National de la Recherche (ANR acétone) d'avoir été un support collaboratif et financier. Grâce à ces différents acteurs, nous avons pu réaliser différentes expériences en utilisant du matériel de pointe, qui m'ont permis d'avoir de nombreux résultats.

Merci à toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu travailler et qui m'ont permis d'obtenir de nombreux résultats. Merci à Floriane Carpentier, Vincent Dauvois, Stéphane Esnouf et Delphine Durand pour la GC/MS (LRMO). Merci à Jocelyne Leroy pour l'XPS (LICSSEN). Merci à Daniel Ortiz et Laura Piveteau pour la spectrométrie de masse et la RMN du solide (EPFL). Merci à Mehran Mostafavi, Sergei Denisov, Viacheslav Scherbakov et Jean-Philippe Larbre pour les expériences de radiolyse pulsée sur ELYSE (ICP Orsay). Merci également à Philippe Moreau et à Patrick Soudan pour tout le travail collaboratif que nous avons réalisé. Merci pour votre accueil à l'IMN.

Je remercie l'ensemble des permanents du LIONS pour leur accueil et leur joie de vivre. Je remercie particulièrement Jorge Viera, grâce à qui j'ai eu la chance d'utiliser l'accélérateur à électron présent au laboratoire. Merci beaucoup Jorge pour ta gentillesse, ta disponibilité et ton altruisme. Tu as toujours

tout fait pour que l'on travaille dans les meilleures conditions. Un grand merci à toi, Pierre, pour ton humour et ton aide au quotidien. Je n'oublierai jamais ta phrase de grand sage « il n'y a pas de double sens, mais uniquement des esprits mal placés », même si ton sourire trahissait tes pensées ! Merci beaucoup Elodie pour toute ton aide, qui est vraiment nécessaire afin que nous puissions travailler dans les meilleures conditions. Merci à toi Serge, merci d'être passé tous les jours dans notre thésarium avec ta bonne humeur et ta bienveillance. On s'est soutenu et défendu lorsqu'Estelle nous maltraitait.

Comment écrire ces remerciements sans penser à toi Estelle (alias Pupu) ? J'ai passé trois superbes années avec toi comme co-thésarde. Ta folie et ta gentillesse vont me manquer. Je suis persuadé que cette expérience aurait été bien différente sans toi, et pour cela, je tiens à te remercier du fond du cœur. Nos échanges et tes précieux conseils juridiques vont me manquer énormément. Merci à toi Thibaut (coucou Beauty Lenny). On s'est beaucoup aidé pendant trois ans et je te remercie énormément pour tout. Tu es le gars sûr et toujours de très bonne humeur. En revanche ton bordel, dans la boîte à gants ou sur ta paillasse, ne vont pas me manquer. Je rigole vieux crabe, mais va ranger ton labo clandestin dans le bureau des post-doc avant que tu te fasses attraper par l'ingé sécurité. Merci à toi Laura, Lauwaaa ou la marathonnienne à la banane. Te voir rouge écarlate et à deux doigts du malaise pour réussir à prendre le bus m'a toujours fait rire. Tu es toujours souriante et de très bonne humeur. Tu es la personne la plus gentille que j'ai rencontré, alors merci pour cela. Comment ne pas remercier notre doyenne/mamie du thésarium ? Merci à toi Karol (Docteur Kaka pour les intimes). J'ai passé la moitié de ma thèse en ta présence et je peux dire que tu es une très belle personne. Tu as formé avec Thibaut le duo de gars/go sûr pour aller au bar (on peut dire aussi que tu as une réputation sans précédent maintenant). Merci aussi pour ton sens de l'humour et ta gentillesse. On se voit très rapidement pour trinquer de nouveau et raconter tous les potins avec Pupu.

Je remercie également les autres camarades d'aventure avec qui j'ai passé d'excellents moments au laboratoire et en dehors : Marin, Fadwa, Marie-Claire (MC), Clémentine, Maxime, les deux Marion, Jade, Aashini, Vagisha, Sofiane, Yassine, Valentin (le V) et Arthur (le A).

Je remercie ma famille d'avoir toujours cru en moi et en mes choix. Sans vous en rendre compte, vous avez toujours été d'un très grand soutien, et vous voir sourire à chacune de mes réussites a toujours été mon plus beau cadeau. Merci maman, sans toi je ne serai pas la personne que je suis devenu aujourd'hui. Je ne te le dis pas assez, mais tu es mon héros et ma force au quotidien. Merci à toi Ludo, vous avez toujours été derrière moi avec maman, et je sais que j'ai toujours pu avancer sereinement grâce à vous. Mathis, tu es probablement la personne qui se rend le plus compte de la difficulté des études scientifiques. Savoir que j'ai rendu fier mon petit frère est, pour moi, une immense réussite. Tu es une superbe personne, qui j'en suis sûr, accomplira tout ce qu'il souhaite dans sa vie. A mes autres frères et sœur, Sam, Brice et Louis, malgré nos différences, nous pouvons être fiers de tout ce que nous avons accompli.

Je remercie également Florence et Olivier pour leur grand cœur, leur gentillesse et leur soutien indéfectible.

Comment terminer ces remerciements sans penser à toi Emilie ? Ta présence à mes côtés a été une source constante d'inspiration et de réconfort, et j'ai la chance inouïe de t'avoir eu comme partenaire dans cette aventure. Tu m'as fait découvrir la vie sous un autre angle, et ton amour, tes encouragements et ton soutien indéfectible ont été de véritables piliers qui m'ont poussé à donner le meilleur de moi-même. Sans t'en rendre compte, tu es toujours prête à sacrifier tes propres intérêts pour contribuer au bien-être des autres, incarnant parfaitement l'idée de l'abnégation. Toutes tes qualités feront de toi, j'en suis persuadé, un excellent médecin. Je tiens à t'exprimer ma profonde gratitude et à témoigner de toute l'admiration que j'ai pour toi en ces mots. Je suis vraiment impatient de commencer et de partager de nombreuses aventures à tes côtés.

Ce manuscrit symbolise la fin d'une magnifique aventure et le début de pleins d'autres.

TABLE DES MATIERES GENERALE

Introduction générale	17
Chapitre 1–Etat de l’art.....	21
1. Généralités sur les batteries lithium-ion	23
1.1. Principe de fonctionnement.....	23
1.2. Les constituants d’une batterie lithium-ion.....	25
1.2.1. L’électrolyte.....	25
1.2.2. Les matériaux d’électrode positive	34
1.2.3. Les matériaux d’électrode négative.....	37
2. Le vieillissement des batteries lithium-ion	42
2.1. Les types de vieillissement.....	42
2.2. Caractérisation du vieillissement.....	43
2.2.1. Caractérisation de la dégradation de l’électrolyte	43
2.2.2. Caractérisation du vieillissement par spectroscopie d’impédance	53
2.3. Les moyens de ralentir le vieillissement	55
2.3.1. Le criblage d’électrolyte.....	55
2.3.2. Optimisation des électrodes	56
2.3.3. Optimisation de la SEI	61
3. La radiolyse comme accélérateur du vieillissement.....	63
3.1. Définition de la radiolyse	63
3.1.1. La radiolyse en milieu organique.....	63
3.1.2. Le rendement radiolytique.....	64
3.2. Produits stables formés en radiolyse.....	65
3.3. Comparaison entre cyclage et radiolyse.....	68
3.4. La radiolyse pulsée, vers la construction d’un mécanisme réactionnel	69
3.5. Formation d’une SEI sous irradiation	72
4. Objectif de la thèse : méthodologie pour justifier l’étude	75
Chapitre 2–Matériels et méthodes	77
1. Les électrolytes	80
1.1. Formulation des électrolytes	80
1.2. Contrôle de la quantité d’eau présente dans les électrolytes.....	82
1.2.1. Tamis moléculaire.....	82

1.2.2.	Titrage coulométrique Karl Fischer	82
2.	Echantillons utilisés pour l'irradiation	83
3.	Outils d'irradiation.....	83
3.1.	L'irradiateur gamma	84
3.2.	ALIENOR – Accélérateur linéaire d'électrons (accélérateur linéaire pour la radiolyse nanoseconde).....	85
3.3.	ELYSE – Accélérateur d'électrons picoseconde pour la radiolyse pulsée	87
3.3.1.	Principe de fonctionnement d'ELYSE.....	87
3.3.2.	Analyse et traitement des données	90
3.4.	Dosimétrie : dose reçue par les échantillons	92
3.4.1.	Dosimétrie de Fricke	92
3.4.2.	Détermination de la dose reçue par l'échantillon sur ELYSE	94
4.	Identification et/ou quantification des espèces produites sous irradiation	95
4.1.	Micro-chromatographie en phase gazeuse (μ -GC).....	96
4.1.1.	Principe de fonctionnement de la μ -GC.....	96
4.1.2.	Etalonnage de la μ -GC	97
4.1.3.	Quantification des gaz produits.....	98
4.2.	Mesure expérimentale du rendement radiolytique	99
4.3.	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) 100	
4.3.1.	Principe de fonctionnement de la GC/MS	100
4.3.2.	Méthode d'analyse	101
5.	Méthodes de caractérisation électrochimique.....	102
5.1.	Montage en pile-bouton	102
5.2.	Montage en cellule Swagelok.....	103
5.3.	Cyclages électrochimiques.....	105
5.3.1.	Voltampérométrie cyclique	105
5.3.2.	Cyclage galvanostatique.....	106
5.4.	Caractérisation du vieillissement par analyse spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	108
5.4.1.	Condition de pseudo-linéarité.....	108
5.4.2.	Représentation mathématique de l'impédance électrochimique.....	109
5.4.3.	Analyse et traitement des données	110
5.4.4.	Modèle utilisé dans le cas des piles-boutons symétriques	113
6.	Caractérisation de la surface des électrodes	114
6.1.	La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.....	114
6.2.	XPS de surface : caractérisation de la SEI formée	114

Chapitre 3–Criblage d’électrolytes par radiolyse	117
1. Quantification des gaz produits sous irradiation.....	120
1.1. Comparaison radiolyse et électrochimie	120
1.2. Autres additifs testés	125
2. Influence de différents paramètres sur la production de dihydrogène.....	127
2.1. Influence de la quantité de carbonate cyclique et linéaire	127
2.2. Influence de la nature du carbonate linéaire.....	128
2.3. Influence de la quantité d’eau.....	128
3. Influence de la présence de sel sur les valeurs des rendements radiolytiques	130
4. Influence de la présence de matériaux actifs sur les valeurs des rendements radiolytiques.....	131
5. Identification des produits formés sous irradiation par GC/MS	133
5.1. Espèces formées en phase gazeuse	133
5.2. Espèces formées dans la phase liquide	136
6. Mécanismes réactionnels de dégradation.....	137
7. Conclusion.....	143
Chapitre 4–Etude du comportement du carbonate de vinyène sous vieillissement.....	145
Etude du comportement du carbonate de vinyène sous vieillissement	145
1. Expériences de radiolyse pulsée picoseconde : des temps courts... ..	148
1.1. Premières étapes de l’interaction rayonnement-matière	148
1.2. Evolution spectrale jusqu’à 20 ns.....	152
1.3. Evolution des espèces formées sur des temps plus longs (150 ns-5 μ s).....	154
2. ...Vers les temps longs : production de molécules stables sous irradiation	158
2.1. Caractérisation du polymère formé sous irradiation.....	158
2.1.1. Mise en évidence de la formation d’un polymère par spectrométrie de masse MALDI-TOF.....	159
2.1.2. Analyse du polymère formé par analyse thermogravimétrique (ATG).....	161
2.1.3. Caractérisation moléculaire de la structure du polymère.....	162
2.2. Identification et quantification de la production de gaz sous irradiation.....	168
3. Proposition de mécanismes réactionnels de dégradation de VC	170
4. Conclusion.....	173
Chapitre 5–Etude des propriétés électrochimiques d’électrolytes vieillis par radiolyse.....	175
1. Choix du matériau du collecteur de courant	178
2. Evolution de l’impédance avec l’irradiation et le cyclage pour l’électrolyte de référence	180

2.1.	Electrolyte non-irradié	180
2.2.	Choix de la dose d'irradiation	183
2.3.	Electrolyte irradié à 2 kGy et à 6 kGy	183
2.4.	Comparaison entre vieillissement radiolytique et vieillissement calendaire	188
3.	Influence de la présence d'additif dans l'électrolyte sur le comportement électrochimique	192
3.1.	Electrolyte contenant différents additifs avant irradiation	192
3.1.1.	Analyse EIS avant cyclage	192
3.1.2.	Analyse EIS après cyclage.....	194
3.2.	Electrolyte contenant différents additifs après irradiation	197
3.2.1.	Analyse EIS avant cyclage	197
3.2.2.	Analyse EIS après cyclage.....	201
3.3.	Comparaison avec un vieillissement calendaire	204
3.3.1.	Electrolytes non-irradiés.....	204
3.3.2.	Electrolytes irradiés à 2 kGy.....	205
3.3.3.	Electrolytes irradiés à 6 kGy.....	208
4.	Conclusion.....	211
Chapitre 6–Suivi operando du vieillissement d'une électrode de silicium et d'un électrolyte par radiolyse		215
1.	Cellule électrochimique pour le cyclage, l'irradiation et l'analyse de gaz	218
1.1.	Principe de fonctionnement de la cellule	218
1.2.	Optimisation de la cellule.....	218
1.2.1.	Compression avec des plaques de PEEK (PolyEtherEtherKetone)	219
1.2.2.	Utilisation d'aimants en néodyme.....	220
1.3.	Choix des constituants utilisés dans cette étude	221
1.3.1.	Choix des électrodes.....	221
1.3.2.	Choix de l'électrolyte	223
2.	Cyclage de la cellule électrochimique.....	223
2.1.	Performance en cyclage de la cellule contenant une électrode de silicium et comparaison avec une cellule de type Swagelok	223
2.2.	Analyse par spectroscopie d'impédance	227
2.3.	Analyse de la surface de l'électrode négative par XPS	228
2.4.	Analyse de gaz.....	231
2.4.1.	Gaz formés au cours du premier cycle pour différents régimes de charge	231
2.4.2.	Gaz produits à l'échelle de la batterie	233

3. Effet de l'irradiation sur les performances électrochimiques et la production de gaz	234
3.1. Dosimétrie de Fricke dans la cellule électrochimique	235
3.2. Mesure des rendements radiolytiques	235
3.3. Performance en cyclage après irradiation à différentes doses de l'électrolyte.....	236
3.4. Analyse de la surface des électrodes par XPS.....	240
3.5. Lien entre la production de gaz et la composition et la morphologie de la SEI...244	
4. Conclusion.....	247
Conclusion générale & perspectives.....	249
Références	255
Publications et congrès.....	275

GLOSSAIRE

Termes couramment utilisés :

Batterie Li-ion : batterie lithium-ion

Gy : unité utilisée en chimie sous rayonnement ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$)

SEI : interphase solide/électrolyte

Li⁺ : ion lithium

Electrolytes : solvants, additifs et sels de lithium

EC : carbonate d'éthylène

DMC : carbonate de diméthyle

EMC : carbonate d'éthyle et de méthyle

VC : carbonate de vinylène

EA : acétate d'éthyle

TMOBX : triméthoxyboroxène

LiPF₆ : hexafluorophosphate de lithium

LP40 : EC/DEC (1/1) + LiPF₆ (1 mol·L⁻¹)

LP57 : EC/EMC (3/7) + LiPF₆ (1 mol·L⁻¹)

PC : carbonate de propylène

DEC : carbonate de diéthyle

FEC : carbonate de fluoroéthylène

VEC : carbonate de vinyle et d'éthylène

SA : anhydride succinique

LiBOB : bis(oxalato)borate de lithium

LP30 : EC/DMC (1/1) + LiPF₆ (1 mol·L⁻¹)

LP50 : EC/EMC (1/1) + LiPF₆ (1 mol·L⁻¹)

Matériaux d'électrodes : positives et négatives

Si : silicium

FP : phosphate de fer (FePO₄)

LCO : dioxyde de cobalt et de lithium (LiCoO₂)

LTO : titanate de lithium (Li₄Ti₅O₁₂)

Li_xSi : forme thermodynamique stable de l'alliage Li/Si

NMC : LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂

LFP : phosphate de fer lithié (LiFePO₄)

LNMO : oxyde de manganèse de nickel et de lithium (LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄)

Li_xM : alliage entre le lithium et un élément M

PVDF : polyfluorure de vinylidène

Techniques de caractérisation :

GC/MS : chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

μ-GC : micro-chromatographie en phase gazeuse

MALDI-TOF : Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight

FT-IR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

XPS : spectrométrie photoélectronique X

EIS : spectroscopie d'impédance électrochimique

ATG : analyse thermogravimétrique

RMN : résonance magnétique nucléaire

INTRODUCTION GENERALE

La COP21, surnommée « Sommet de la dernière chance » de 2015, qui présentait des résultats alarmants, a été conclue par l'adoption de l'Accord de Paris par les 195 nations représentées. L'objectif, décrit comme ambitieux et universel, est clair : contenir le réchauffement climatique en dessous de 2°C. La COP26, qui a eu lieu à Glasgow en 2021, a réaffirmé l'Accord de Paris en rehaussant les ambitions : limiter le réchauffement climatique à 1,5°C, cette fois-ci. Face à l'urgence, il a été ratifié, pour la première fois dans des textes officiels, la nécessité de réduire considérablement l'utilisation des énergies fossiles et des émissions de gaz à effet de serre.

Récemment, la Commission Européenne, avec la France en tant que leader de ce projet, a adopté une législation visant à atteindre une réduction de 100 % des émissions de dioxyde de carbone. Dans le cadre de cette initiative, l'arrêt des ventes des véhicules thermiques neufs, à partir de 2035, s'inscrit dans le cadre de l'ensemble des textes présentés. L'objectif est de réduire ces émissions de 55 % par rapport aux niveaux de 1990, en vue d'atteindre la neutralité climatique d'ici 2050, conformément au plan vert européen. En effet, plusieurs études montrent que les véhicules entièrement électriques constituent la meilleure option pour réduire les émissions de gaz à effet de serre (Figure 1).^{1,2}

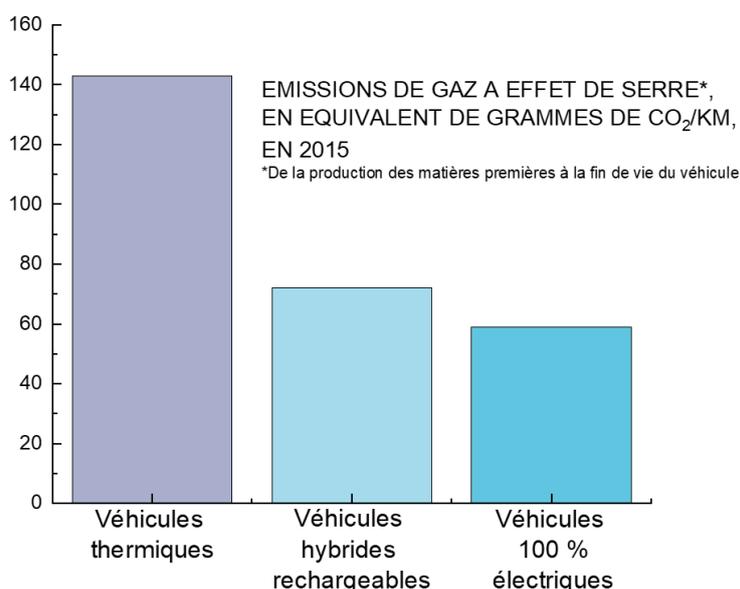
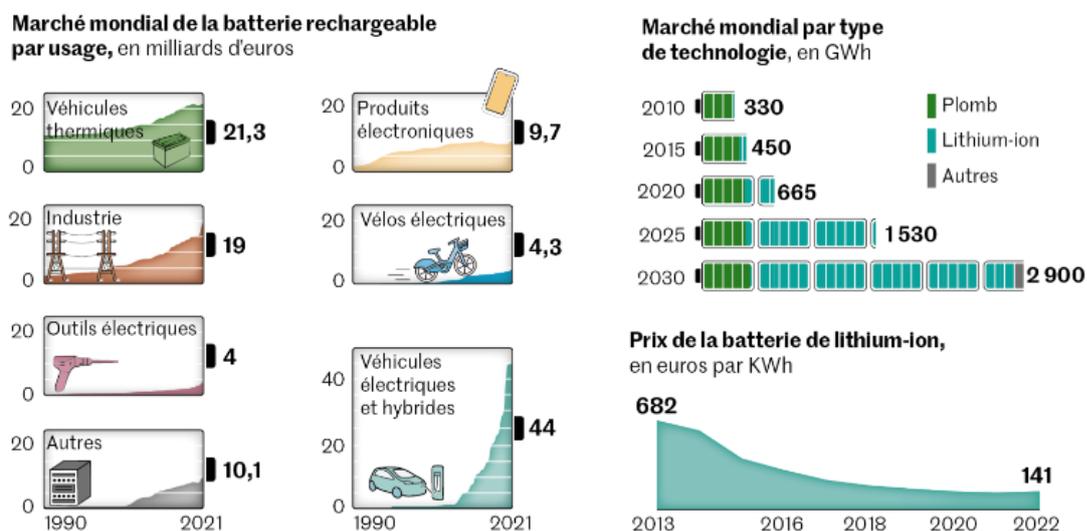


Figure 1. Comparaison des émissions de gaz à effet de serre, de la production des matières premières à la fin de vie de véhicules thermiques, hybrides rechargeables et 100 % électriques. Extrait et adapté du journal « Le Monde », 1e 11 février 2019, par E. Béziat.³

Dans ce contexte, il apparaît essentiel de promouvoir à la fois le déploiement des véhicules électriques, ainsi que la transition vers des sources d'énergies renouvelables. Néanmoins, bien qu'inépuisables à l'échelle de l'humanité, certaines énergies renouvelables, comme l'énergie solaire ou éolienne, sont intermittentes. L'utilisation de dispositifs de stockage de l'énergie est donc nécessaire. Selon le directeur

d'Avicenne Energy, Christophe Pillot, lors d'une interview pour le journal Le Monde : « la généralisation de la voiture électrique va occasionner une croissance de 30 % par an de la production de batteries sur les dix prochaines années ». En réalité, le marché mondial de l'utilisation de véhicules électriques et hybrides a déjà explosé au cours des dernières années (Figure 2).



Infographie Le Monde : Benjamin Martinez et Riccardo Pravettoni
Sources : Avicenne Energy, 2022 ; BloombergNEF ; Benchmark Mineral Intelligence

Figure 2. Evolution du marché mondial de la batterie rechargeable par usage, au cours des trente dernières années (à gauche). Evolution et prédiction du marché mondial par type de technologie (en giga Wattheure) entre 2010 et 2030 (en haut, à droite). Evolution du prix, en euros par kilo Wattheure, de la batterie lithium-ion au cours des dix dernières années (en bas, à droite). Extrait et adapté du journal « Le Monde », le 15 janvier 2023, par G. Delacroix.⁴

Par ailleurs, les prévisions concernant les technologies de stockage suggèrent que la batterie lithium-ion dominera largement le marché dans les années à venir, reléguant les autres technologies au second plan (Figure 2). Cette tendance s'explique par les avantages significatifs offerts par les batteries lithium-ion en termes de densité énergétique, de durabilité, de performances et de coût (Figure 2).

Néanmoins, l'efficacité des batteries lithium-ion diminue au cours du temps. La dégradation de leurs performances est largement influencée par les différents constituants, comme les matériaux d'électrode et l'électrolyte. Malgré leur importance critique, les électrolytes ont été relativement moins étudiés par la communauté scientifique par rapport aux autres composants de la batterie. Pourtant, leur dégradation progressive peut entraîner une réduction significative de l'efficacité, de la durée de vie des systèmes et d'importants problèmes de sécurité. Ainsi, comprendre les mécanismes de dégradation des électrolytes est donc essentiel pour améliorer les performances et la stabilité des batteries lithium-ion. Cependant, les études électrochimiques visant à étudier ces mécanismes sont souvent coûteuses en termes de ressources techniques et humaines. En effet, elles nécessitent la fabrication de cellules spécifiques et leur cyclage sur de longues périodes, allant de plusieurs semaines à plusieurs mois, afin de reproduire les conditions réelles d'utilisation. Cette complexité, ainsi que la durée des études électrochimiques, ont

contribué à chercher à développer des méthodes efficaces et plus rapides pour évaluer le vieillissement des batteries. Ainsi, ce travail de thèse s'inscrit dans une démarche exploratoire de l'utilisation de la radiolyse (c'est-à-dire la chimie sous rayonnement) comme outil de vieillissement accéléré des phénomènes se produisant dans les batteries lithium-ion.

Les objectifs de ce travail sont : *i*) d'utiliser la radiolyse pour tester la stabilité de différents électrolytes et additifs de batteries lithium-ion, et ainsi cribler les plus performants ; *ii*) d'étudier la réactivité du carbonate de vinylène, un additif très utilisé et présentant d'excellentes propriétés anti-vieillessement, grâce à des expériences de radiolyse sondant des échelles de temps variées ; *iii*) d'étudier les propriétés électrochimiques d'électrolytes vieillis par radiolyse, et de comparer le vieillissement induit par radiolyse à un vieillissement calendaire ; et, enfin, *iv*) de développer une cellule électrochimique polyvalente afin de caractériser le vieillissement d'un électrolyte et d'une électrode en silicium.

Nous débuterons ce manuscrit en présentant un aperçu de la technologie lithium-ion, en abordant certains aspects généraux, tels que son principe de fonctionnement et les différents constituants utilisés. Nous discuterons ensuite des différents facteurs qui influencent la dégradation de ses performances, ainsi que des différentes stratégies mises en œuvre pour lutter contre ce vieillissement. La radiolyse comme méthode permettant d'étudier des phénomènes de vieillissement, mais de manière accélérée, sera également présentée. Le second chapitre exposera les approches et les techniques utilisées lors de ce travail de thèse. Nous détaillerons en particulier les outils d'irradiation utilisés, ainsi que les méthodes de caractérisation, physico-chimiques et électrochimiques, permettant de mieux comprendre les processus de vieillissement. Le troisième chapitre abordera l'utilisation de la radiolyse pour le criblage d'électrolytes et d'additifs utilisés dans les batteries lithium-ion. Notre objectif sera de proposer un critère de vieillissement permettant d'évaluer rapidement leur stabilité au fil du temps. Nous tenterons également de décrire les mécanismes réactionnels de dégradation d'un électrolyte par radiolyse, et de discuter des effets des additifs. Le quatrième chapitre se focalisera sur l'analyse de la réactivité du carbonate de vinylène, un additif doté de remarquables propriétés anti-vieillessement. Nous nous efforcerons de comprendre son évolution à des échelles de temps très courtes (ps- μ s), grâce à des expériences de radiolyse pulsée. Le cinquième chapitre sera consacré à l'étude des propriétés électrochimiques d'électrolytes vieillis par radiolyse. A cet effet, des expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique réalisées sur des piles-boutons symétriques contenant un électrolyte préalablement irradié, seront présentées et discutées. De plus, nous comparerons le vieillissement induit par radiolyse à un vieillissement calendaire. Le dernier chapitre portera sur le développement d'une cellule électrochimique *in-operando* conçue pour le cyclage, l'irradiation et l'analyse de gaz. L'objectif de ce chapitre est d'étudier le vieillissement d'un électrolyte et d'une électrode en silicium. Des analyses *post-mortem* seront également effectuées sur l'électrode en silicium afin d'analyser la couche de passivation formée à l'interphase électrode/électrolyte u cours du cyclage. Enfin, une conclusion générale ainsi que des perspectives clôtureront ce manuscrit.

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART

Nous commencerons par présenter plusieurs généralités sur les batteries lithium-ion. Nous introduirons notamment leur principe de fonctionnement et nous détaillerons les différents constituants d'une batterie. Nous discuterons ensuite des phénomènes de vieillissement aux électrodes, dans les électrolytes et aux interfaces électrodes/électrolyte. Nous proposerons également quelques moyens de lutte contre les processus de vieillissement prématuré des batteries. Enfin, nous présenterons la radiolyse comme un moyen permettant de réaliser des études de vieillissement accéléré. Pour cela, nous présenterons la radiolyse et nous comparerons ensuite des résultats obtenus en radiolyse et en électrolyse sur un même système. Nous décrirons par ailleurs le principe de la radiolyse pulsée, qui permet d'étudier les mécanismes de réaction des électrolytes et les processus cinétiques à des échelles de temps courtes.

1. Généralités sur les batteries lithium-ion	23
1.1. Principe de fonctionnement.....	23
1.2. Les constituants d'une batterie lithium-ion.....	25
1.2.1. L'électrolyte.....	25
1.2.1.1. Les solvants	25
1.2.1.2. Les additifs	27
1.2.1.3. L'interphase solide-électrolyte (SEI)	28
1.2.1.4. Le sel de lithium.....	31
1.2.2. Les matériaux d'électrode positive	34
1.2.3. Les matériaux d'électrode négative.....	37
1.2.3.1. Matériau d'insertion : vers le remplacement du graphite	37
1.2.3.2. Matériau d'alliage : utilisation progressive du silicium	39
2. Le vieillissement des batteries lithium-ion	42
2.1. Les types de vieillissement.....	42
2.2. Caractérisation du vieillissement.....	43
2.2.1. Caractérisation de la dégradation de l'électrolyte	43
2.2.1.1. Dégradation de l'électrolyte à l'échelle de la batterie	43
2.2.1.2. Gaz principaux formés à l'électrode négative.....	45
2.2.1.3. Principaux gaz formés à l'électrode positive.....	50
2.2.1.4. Autres gaz produits pendant le fonctionnement de la batterie	52
2.2.2. Caractérisation du vieillissement par spectroscopie d'impédance	53
2.3. Les moyens de ralentir le vieillissement	55
2.3.1. Le criblage d'électrolyte.....	55
2.3.2. Optimisation des électrodes	56
2.3.2.1. Phénomènes de dégradation du silicium et impact sur la SEI	56
2.3.2.2. Voies d'amélioration du silicium.....	58
2.3.3. Optimisation de la SEI	61
3. La radiolyse comme accélérateur du vieillissement.....	63
3.1. Définition de la radiolyse	63
3.1.1. La radiolyse en milieu organique.....	63
3.1.2. Le rendement radiolytique.....	64
3.2. Produits stables formés en radiolyse.....	65
3.3. Comparaison entre cyclage et radiolyse.....	68
3.4. La radiolyse pulsée, vers la construction d'un mécanisme réactionnel	69
3.5. Formation d'une SEI sous irradiation	72
4. Objectif de la thèse : méthodologie pour justifier l'étude	75

Depuis le début des années 90, le monde connaît une révolution technologique dans laquelle les besoins sociétaux évoluent très rapidement. L'utilisation grandissante des énergies renouvelables intermittentes et le développement de nouvelles technologies exacerbent la pression déjà existante sur la recherche de dispositifs de stockage efficaces de l'énergie. Ces dernières années, les progrès ne cessent de s'intensifier. Le développement de batteries performantes, fiables, robustes et sûres pour une durée d'utilisation la plus étendue possible est capital.

Dans ce contexte, les batteries lithium-ion (Li-ion ou LIB en anglais) se démarquent par leur grande densité d'énergie (Figure 1.1).⁵ Ces batteries sont intéressantes par leurs densités gravimétrique et volumétrique leur permettant d'atteindre de très bonnes performances. De fait, les batteries lithium-ion feront l'objet de la présente étude.

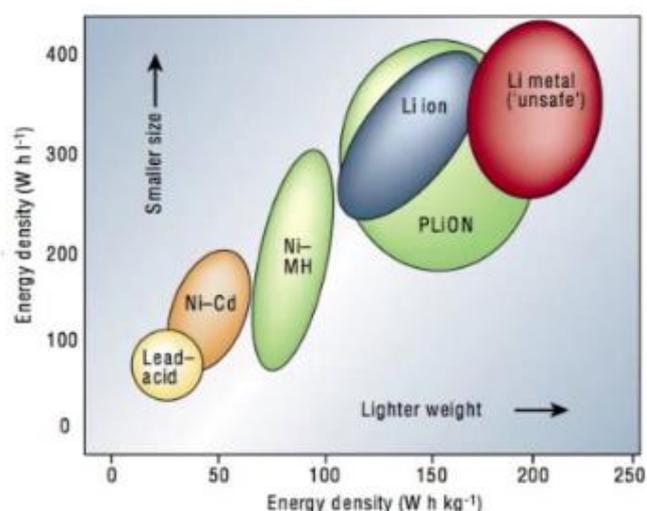


Figure 1.1. Comparaison de la densité d'énergie (volumétrique et gravimétrique) pour différents types de batteries rechargeables (Lead-acid : batterie au plomb, Ni-Cd : nickel-cadmium et Ni-MH : nickel-hydrure métallique). Extrait de Tarascon et al.⁵

Dans ce chapitre, nous présenterons le principe de fonctionnement et les différents constituants des batteries lithium-ion. Nous nous intéresserons ensuite aux facteurs de vieillissement de ces batteries, ainsi qu'aux différentes techniques qui permettent de le caractériser. Nous présenterons quelques moyens de lutte contre les phénomènes de dégradation des batteries. Pour finir, nous montrerons, par comparaison avec des tests électrochimiques, que la radiolyse permet de réaliser des études de vieillissement accéléré.

1. Généralités sur les batteries lithium-ion

1.1. Principe de fonctionnement

Les batteries lithium-ion sont des systèmes capables de stocker et de restituer efficacement l'énergie de manière réversible. Leur principe de fonctionnement repose sur des réactions d'oxydoréduction au

niveau de l'électrode positive (réduction, R1) et négative (oxydation, R2) :

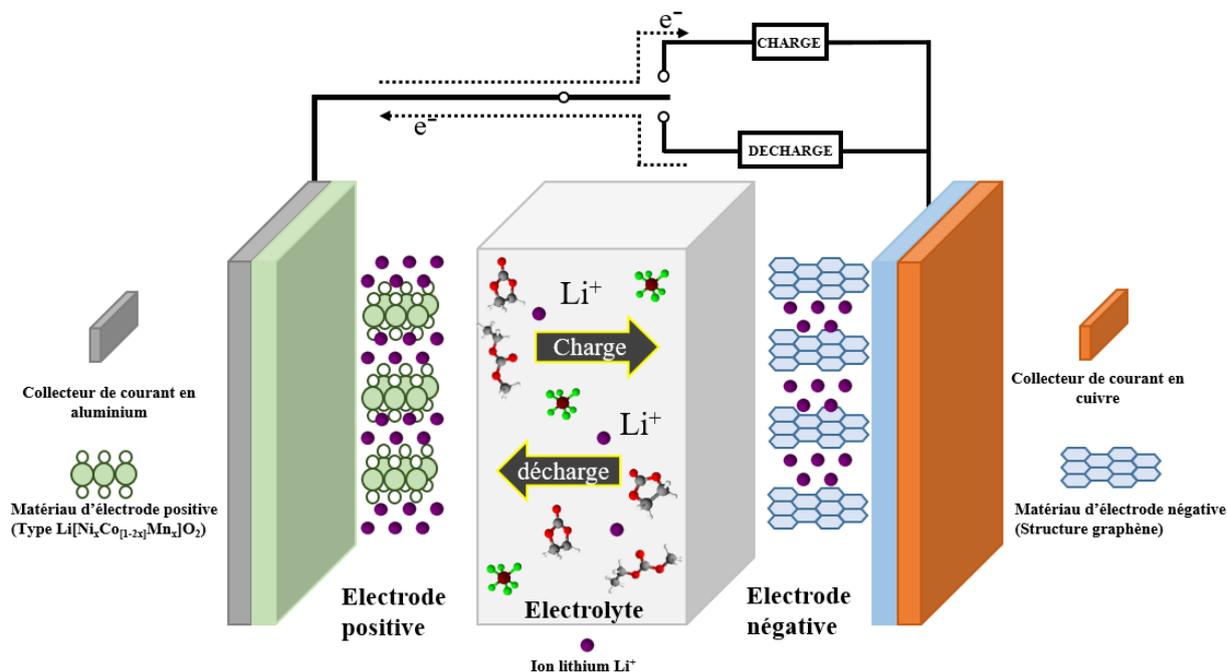
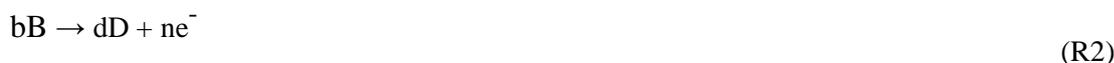


Figure 1.2. Structure et principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion. Schéma extrait et adapté de Zhou et al.⁶

Les batteries lithium-ion sont généralement constituées de matériaux d'électrode positive et négative, d'un électrolyte contenant des solvants organiques et des additifs dans lesquels un sel de lithium est dissout. Leur fonctionnement est basé sur l'insertion et la désinsertion des ions lithium (Li^+) dans les deux électrodes. Pendant la décharge, un électron est libéré à l'électrode négative et est conduit jusqu'à l'électrode positive par l'intermédiaire du circuit externe. Simultanément, un ion Li^+ est intercalé dans la structure du matériau de l'électrode positive et un autre ion Li^+ est libéré de l'électrode négative.

Le bon fonctionnement d'une batterie dépend de divers paramètres tels que sa composition (électrolyte, matériaux d'électrodes, séparateur, collecteurs, etc.), la géométrie de chacun des constituants et des interactions entre les différentes parties énumérées précédemment. La durabilité de la batterie est dominée par leur dégradation au cours du temps, qui peut être plus ou moins rapide en fonction du type d'utilisation. Des paramètres externes, comme la température ou le courant imposé, peuvent également causer leur vieillissement prématuré. L'aptitude des batteries à répondre aux sollicitations énergétiques et de puissance est affectée par la dégradation de leurs performances au cours de l'utilisation. De ce fait, la compréhension et la maîtrise des phénomènes de vieillissement à l'œuvre est cruciale. Pour cela, nous commencerons par présenter les différents constituants d'une batterie lithium-ion.

1.2. Les constituants d'une batterie lithium-ion

1.2.1. L'électrolyte

Le rôle de l'électrolyte dans le fonctionnement d'une batterie Li-ion est déterminant. De récentes études ont montré que lorsque sa formulation est optimisée, les performances de la batterie peuvent être significativement améliorées.⁷ Les critères de choix étant nombreux, l'objectif est de trouver un compromis entre sa conductivité ionique et sa stabilité chimique. De fait, l'étude de son comportement est essentielle afin de trouver une combinaison qui favoriserait les performances et la durabilité de la batterie et qui, par conséquent, permettrait de lutter contre son vieillissement. Ainsi, l'électrolyte idéal doit répondre à certains critères : *i*) être inerte et stable vis-à-vis des différents éléments de la batterie et des deux électrodes sur toute la fenêtre de potentiel électrochimique, *ii*) avoir une constante diélectrique élevée pour une meilleure dissociation du sel de lithium *iii*) avoir une conductivité ionique élevée pour un transport efficace des ions Li^+ , *iv*) avoir une viscosité faible pour permettre une diffusion rapide des ions lors des processus de charge et de décharge, *v*) être stable thermiquement, *vi*) avoir une pression de vapeur réduite afin de limiter les dégagements de gaz toxiques et inflammables et *vii*) permettre la formation d'une SEI (interphase solide-électrolyte ou couche de passivation formée à la surface de l'électrode négative, notion qui est expliquée en détail dans la partie 1.2.1.3).⁸

1.2.1.1. Les solvants

Les électrolytes des batteries lithium-ion sont généralement constitués d'un mélange de carbonates d'alkyle cycliques et linéaires (voir Figure 1.3). En effet, les carbonates cycliques bénéficient d'une constante diélectrique élevée, ce qui favorise la dissociation du sel de lithium^{9,10} tandis que les carbonates linéaires sont utilisés afin d'assurer la mobilité des ions lithium (Li^+) au sein de l'électrolyte grâce à leur faible viscosité.¹¹

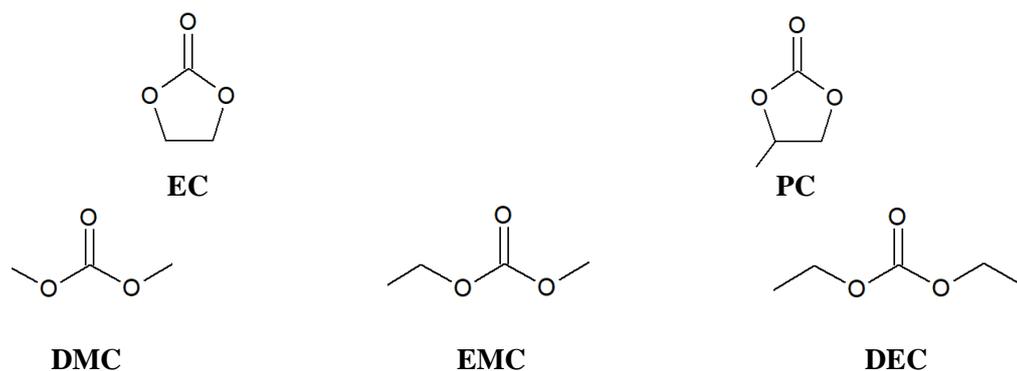


Figure 1.3. Formules chimiques des molécules fréquemment utilisées comme solvant dans les électrolytes des batteries Li-ion. On peut y retrouver des carbonates cycliques comme le carbonate d'éthylène (EC) et le carbonate de propylène (PC), et des carbonates linéaires, tels que le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC) et le carbonate de diéthyle (DEC). Les acronymes sont en anglais. Leurs propriétés sont listées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1. Propriétés des principaux carbonates utilisés dans les électrolytes des batteries Li-ion.^{9,12-14}

Nom	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Masse volumique (g·cm ⁻³)	T _{fusion} (°C)	T _{ébullition} (°C)	Viscosité à 25°C (m ² ·s ⁻¹)	Constante diélectrique à 25 °C	P _{vap} (mbar) à 25°C
EC	88,06	1,321	36,4	248	1,90 (40°C)	89,78	/
PC	102,09	1,200	-48,8	242	2,53	64,92	0,065 (30°C)
DMC	90,08	1,063	4,6	91	0,59 (20°C)	3,107	73,9
EMC	104,10	1,006	-53	110	0,65	2,958	19,1
DEC	118,13	0,969	-74,3	126	0,75	2,805	14,3

Le carbonate d'éthylène (EC) et le carbonate de propylène (PC) sont des molécules cycliques très souvent retrouvées dans les électrolytes des batteries Li-ion. Le carbonate de propylène était très employé en tant que solvant pour batterie avant l'utilisation massive du carbonate d'éthylène. Il était notamment utilisé avec le lithium métal comme matériau d'électrode négative mais son emploi n'est pas idéal avec une électrode négative en graphite (actuellement employé dans les batteries). En effet, PC s'intercale facilement avec les ions lithium (Li⁺) provenant de l'électrolyte et exfolie les couches de graphène (voir Figure 1.7) lors de la formation de la SEI qui, de plus, est de mauvaise qualité.¹⁵

Grâce à sa constante diélectrique très élevée, sa faible volatilité et sa bonne stabilité thermique (Tableau 1.1), EC est actuellement le carbonate cyclique le plus utilisé. Dans les années 1990, Dahn *et al.* ont montré que l'utilisation d'EC permettait la formation d'un film protecteur à la surface de l'électrode négative (SEI), ce qui rendait son utilisation avantageuse.¹⁶ Cependant, EC étant une molécule symétrique avec un réseau cristallin très stable,¹⁷ sa température de fusion est élevée (~ 36°C), ce qui implique que son utilisation, seul, à température ambiante est très restreinte.

Les solvants organiques linéaires sont plus rarement utilisés seuls comme solvant dans un électrolyte de batterie. Parmi les plus connus, on retrouve le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC), ainsi que le carbonate de diéthyle (DEC) (voir Figure 1.3). Les carbonates linéaires présentent généralement de faibles viscosités, des températures de fusion basses mais aussi de faibles constantes diélectriques (voir Tableau 1.1). De plus, leur utilisation peut être très affectée par leur grande inflammabilité et leur volatilité.¹⁸ Lors de leur décomposition à la surface de l'électrode négative, la SEI formée n'est pas stable et ne présente pas de bonnes propriétés physico-chimiques.¹⁹ En revanche, les carbonates linéaires présentent une stabilité électrochimique (en oxydation) comparable à celle des carbonates cycliques puisqu'ils ne se dégradent pas davantage pour des potentiels supérieurs à 5V sur une électrode de platine.²⁰

C'est pourquoi, généralement, un mélange de carbonates d'alkyle linéaires et cycliques permet d'obtenir

une composition optimale pour une application souhaitée. En fait, l'effet synergique qui existe entre ces différents types de molécules permet notamment d'augmenter la mobilité des ions en solution tout en conservant une viscosité raisonnable. Différentes formulations d'électrolyte seront présentées et étudiées dans la suite de ce manuscrit.

1.2.1.2. Les additifs

Afin de répondre à toutes les exigences énumérées dans la partie 1.2.1.1, à savoir le transport des ions lithium, la formation d'un film protecteur à la surface de l'électrode négative (SEI), la sécurité et les performances, des additifs sont généralement ajoutés en faible quantité (<10 % en masse) dans l'électrolyte.²¹ De nombreux additifs d'électrolyte de batteries lithium-ion existent et peuvent être utilisés selon l'application et les propriétés recherchées.

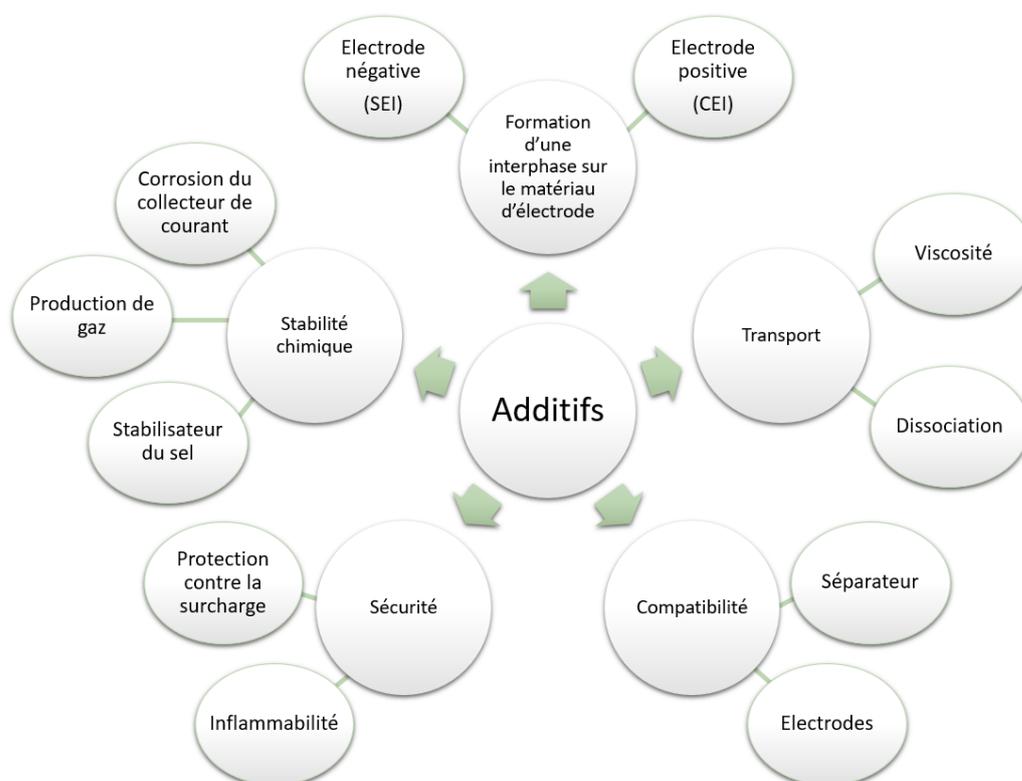


Figure 1.4. Fonctions recherchées lors de l'utilisation d'additifs dans les électrolytes de batteries lithium-ion.

Certains additifs agissent directement sur les propriétés de l'électrolyte, comme sa viscosité et la stabilisation du sel de lithium,²² tandis que d'autres auront un rôle plus ciblé en agissant directement au niveau des interfaces électrode positive/électrolyte, en améliorant la stabilité du collecteur de courant (inhibiteur de la corrosion de l'aluminium,²³ protection contre la surcharge...) et électrode négative/électrolyte (développement d'une SEI de bonne qualité). Parmi les additifs les plus utilisés, nous retrouvons le carbonate de vinylène (VC), le carbonate de fluoroéthylène (FEC) et le carbonate d'éthylène et de vinyle (VEC). Leurs formules chimiques sont données sur la Figure 1.5.

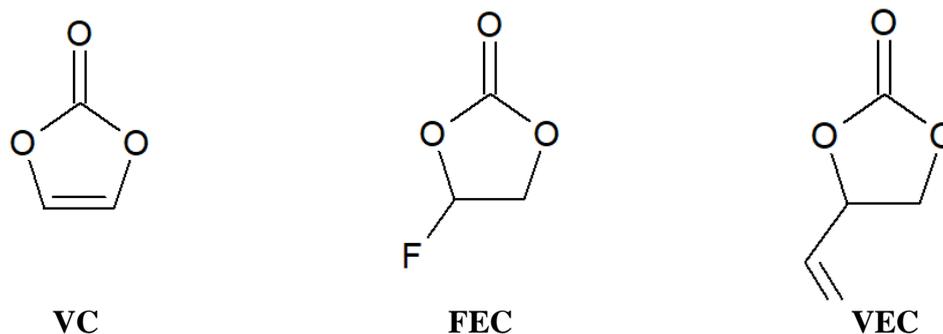


Figure 1.5. Formules chimiques des molécules les plus utilisées comme additifs dans les électrolytes des batteries Li-ion. On y retrouve le carbonate de vinylène (VC), le carbonate de fluoroéthylène (FEC), et le carbonate de vinyle et d'éthylène (VEC).

1.2.1.3. L'interface solide-électrolyte (SEI)

Un autre paramètre est déterminant quant au choix d'un solvant et d'un additif en particulier. En effet, la formation d'une interface solide électrolyte (SEI) à la surface de l'électrode négative, due à la décomposition de l'électrolyte (solvants organiques, additifs et sel de lithium), constitue un aspect important. La Figure 1.6(a) montre le diagramme d'énergie d'une batterie lithium-ion.²⁴ La différence d'énergie E_g entre la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) de l'espèce la plus facilement réductible de l'électrolyte et la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) de l'espèce la plus facilement oxydable de l'électrolyte correspond à la « fenêtre de stabilité » dans laquelle l'électrolyte est thermodynamiquement stable. Cependant, dans les conditions de travail, $\mu_{e^-, \text{anode}}$ et $\mu_{e^-, \text{cathode}}$ sortent de la fenêtre de potentiel, entraînant la décomposition de l'électrolyte et créant une couche de passivation à la surface des électrodes. Les Figures 1.6 (b) et (c) montrent que ces énergies sont différentes en fonction des solvants ou de l'additif choisis.

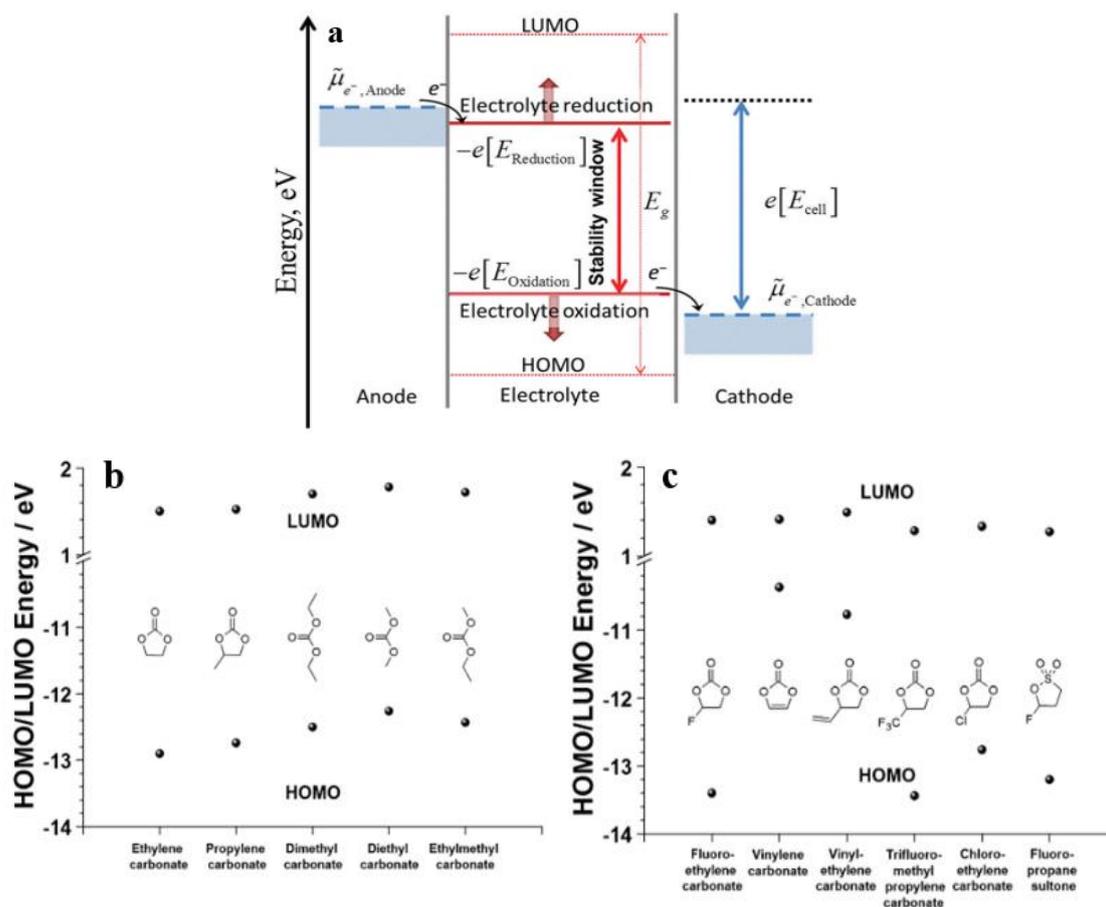


Figure 1.6. (a) Diagramme d'énergie d'un système anode-électrolyte-cathode présent dans une batterie lithium-ion. Extrait de Peljo et al.²⁴ Calculs HOMO/LUMO effectués à l'aide du logiciel WebMo basé sur la théorie Hartree-Fock (méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger) pour les solvants (carbonates organiques) (b) et additifs courants (c). Extrait de Kalhoff et al.²⁰

Les électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion ont un potentiel d'oxydation proche de 4,7 V vs Li^+/Li et un potentiel de réduction d'environ 1,0 V vs Li^+/Li .^{25,26} Par ailleurs, dans le cas d'une électrode négative en graphite, le potentiel d'intercalation du lithium dans le graphite est compris entre 0 V et 0,25 V vs Li^+/Li , ce qui est inférieur au potentiel de réduction de l'électrolyte. Ainsi, pendant la charge, le potentiel des électrodes se retrouve inférieur au potentiel de réduction de l'électrolyte entraînant sa décomposition et la formation de la SEI à la surface du graphite.²⁷

Lors des premières charges, la formation de la SEI conduit à une diminution rapide de la quantité de lithium cyclable. En fait, au cours du premier cycle, environ 10% de la capacité de la batterie est généralement consommé lors de sa formation.²⁸ La croissance de la SEI est continue au cours des premiers cycles de la batterie. Sa qualité dépend de la composition de l'électrolyte (sel de lithium, solvants et additifs) et des conditions des premières charges (régime de charge et de décharge, température).²⁹ La formation d'une SEI de « bonne qualité » a un effet protecteur de l'électrode négative, puisqu'elle joue le rôle d'une « barrière » des espèces qui empêchent l'insertion du lithium dans la

structure du matériau d'électrode. Par ailleurs, lors de leur passage à travers la SEI, les ions lithium se débarrassent de leur sphère de solvation avant leur insertion, évitant ainsi l'exfoliation du matériau. En revanche, la formation d'une SEI de « mauvaise qualité » entraînera une diminution très rapide de la capacité de la batterie puisque la formation de la SEI continuera tout au long de la vie de la batterie, et consommera des ions lithium à chaque cycle.³⁰ Ainsi, une SEI de bonne qualité doit être uniformément répartie à la surface de l'électrode négative, solide et flexible pour s'adapter aux changements de volume afin d'éviter que ses couches ne se fissurent lors de l'insertion et la désinsertion du lithium dans le matériau d'électrode (voir Figure 1.7).²⁷

L'épaisseur de la SEI (quelques angströms)³¹ et sa composition complexe^{32,33} varient selon l'électrolyte et les additifs utilisés. Elle est généralement composée d'une partie organique (alkoxydes de lithium, polycarbonates...) et, majoritairement, d'une partie minérale (LiF, Li₂CO₃, Li₂O, LiOH).³⁴

Cependant, les analyses physico-chimiques de la SEI peuvent s'avérer très compliquées puisqu'elle est très sensible à l'eau et à l'air présente dans notre environnement. Il arrive ainsi assez fréquemment que les composés de la SEI réagissent et se dégradent avant ou pendant l'analyse.^{31,35,36} Par exemple, des composés de type ROCO₂Li et ROLi peuvent conduire à la formation de Li₂CO₃ en réagissant avec le dioxygène de l'air.³⁷ ROCO₂Li peut également réagir avec des traces d'eau pour former des composés comme Li₂CO₃, CO₂ et ROH³⁴ et Li peut réagir avec O₂ pour former Li₂O, Li₂O₂ et LiO₂.³⁴

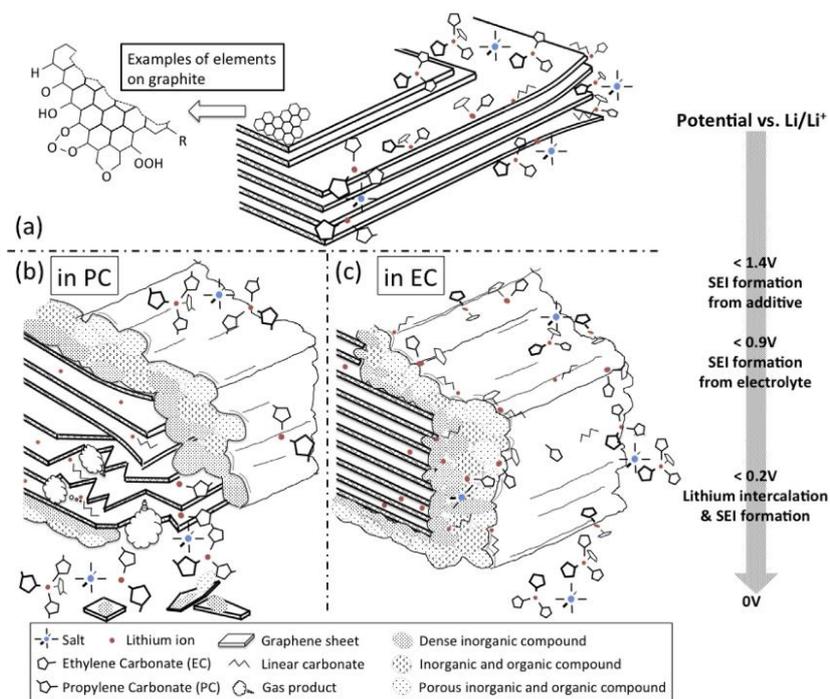


Figure 1.7. Schéma du processus de la formation de la SEI à la surface d'une électrode négative de graphite. (a) Couches de graphène entourées de sels d'électrolyte et de solvants pour des potentiels supérieurs à 1,4 V vs Li⁺/Li, (b) intercalation du carbonate de propylène (PC) avec des ions lithium dans des couches de graphène entraînant des exfoliations pour des potentiels inférieurs à 0,9 V vs Li⁺/Li et (c) formation d'une SEI stable dans un électrolyte à base de carbonate d'éthylène (EC) en dessous de 0,9 V vs Li⁺/Li. Extrait de An et al.²⁷

En résumé, la SEI idéale doit répondre aux critères suivants : *i*) permettre une bonne conduction ionique pour l'insertion et la désinsertion des ions Li^+ , *ii*) empêcher la réduction de l'électrolyte et donc une diminution des capacités de la batterie après sa formation, *iii*) être solide et flexible, *iv*) avoir une morphologie uniforme pour assurer une distribution de courant homogène et *v*) avoir une bonne tenue mécanique afin d'éviter des fissurations au niveau de ses couches pendant l'intercalation et la désintercalation du lithium.

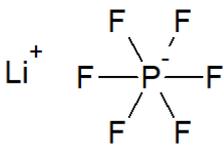
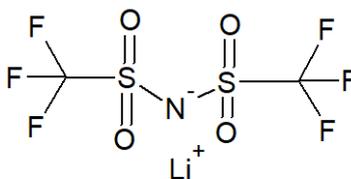
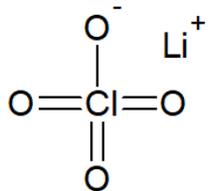
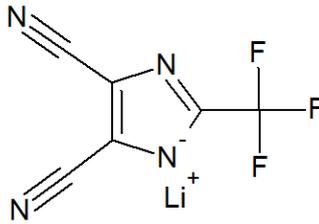
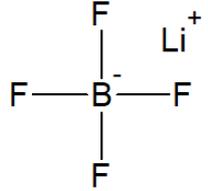
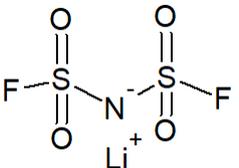
Par ailleurs, une couche de passivation se forme également à la surface de l'électrode positive (CEI, cathode electrolyte-interphase). Le rôle de cette couche n'est pas aussi déterminant dans la lutte contre le vieillissement des batteries.³⁸ Elle ne sera donc pas présentée dans la suite de ce manuscrit.

1.2.1.4. Le sel de lithium

Même si le sel de lithium est utilisé pour le transfert de charges au sein de l'électrolyte, il joue un rôle plus complexe dans le fonctionnement de la batterie. Outre le type de solvant, la stabilité oxydative d'un électrolyte est également fortement influencée par le type de sel de lithium présent dans l'électrolyte ainsi que par les électrodes de travail auxquelles il est associé.³⁹ Ainsi, le sel de lithium utilisé doit répondre à plusieurs critères : *i*) avoir une stabilité thermique et chimique élevée, *ii*) présenter une conductivité ionique élevée dans divers solvants non aqueux, *iii*) être inerte lors de l'interaction avec les autres composants (séparateur, électrodes...), *iv*) être capable de passiver un collecteur de courant en aluminium contre la dissolution anodique, *v*) être capable de former une SEI peu résistive sur les électrodes afin d'assurer la sécurité des cellules et la cyclabilité à long terme et *vi*) pouvoir se dissoudre et se dissocier complètement dans les milieux non aqueux. Les ions solvatés doivent pouvoir se déplacer dans les milieux avec une grande mobilité. De plus, l'anion doit : *i*) être inerte dans l'électrolyte, *ii*) être non toxique et rester stable par rapports aux réactions induites thermiquement dans l'électrolyte, et *iii*) être stable envers les décompositions oxydatives se produisant au niveau de l'électrode positive.

Un grand nombre de sels de lithium présentent des propriétés avantageuses. Des exemples sont présentés dans le Tableau 1.2. Cependant, l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) est certainement le sel le plus utilisé dans les batteries lithium-ion commerciales. LiPF_6 présente en effet le meilleur compromis en termes d'avantages et d'inconvénients.

Tableau 1.2. Avantages et inconvénients des sels de lithium les plus utilisés.

Nom	Formule chimique	Avantages	Inconvénients
LiPF₆ Hexafluorophosphate de lithium		-stabilité électrochimique ⁴⁰⁻⁴² -conductivité élevée ⁴³ -aide à la formation de la SEI ⁴⁴	-instabilité thermique ^{44,45} -hygroscopique (formation de HF) ⁴⁶⁻⁴⁸
LiTFSI Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de lithium		-stabilité électrochimique -peu toxique -stabilité thermique	-corrosion de l'aluminium ⁴⁹⁻⁵¹
LiClO₄ Perchlorate de lithium		-peu coûteux -conductivité élevée avec les carbonates d'alkyles ^{52,53}	-très toxique -fort pouvoir oxydant ⁹
LiTDI 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazole de lithium		-stabilité thermique jusqu'à 250°C -passivation de l'aluminium -stable jusqu'à 4,6V vs Li ⁺ /Li ⁰ ⁵⁴	-faible conductivité ⁵⁵
LiBF₄ Tetrafluoroborate de lithium		-passivation de l'aluminium ^{56,57} -forte solubilité	-formation d'une mauvaise SEI ⁵⁸
LiFSI Bis(fluoromethanesulfonyl)imide de lithium		-stabilité électrochimique -conductivité élevée	-corrosion de l'aluminium ⁵⁹ -très coûteux

L'utilisation de LiPF₆ est due à sa grande stabilité électrochimique, sa bonne inertie chimique, et sa bonne conductivité ionique atteignant environ 10,7 mS·cm⁻¹ (à 25°C) dans un mélange binaire EC/DMC,⁹ par exemple. Généralement, la concentration en sel permettant d'obtenir une conductivité optimale est de l'ordre d'une mole par litre (1 mol·L⁻¹, Figure 1.8).

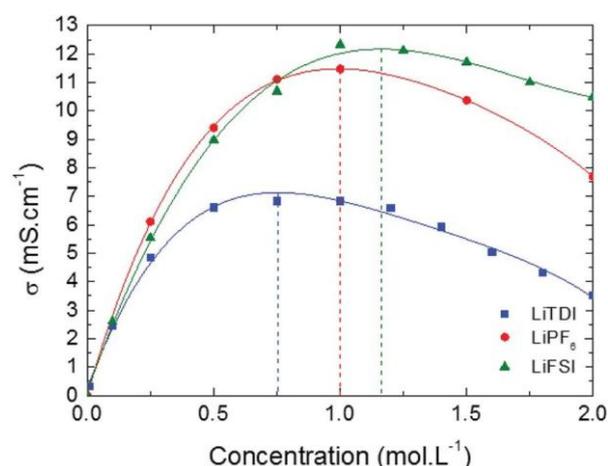


Figure 1.8. Conductivité de LiTDI (carrés bleus), LiFSI (triangles verts) et de LiPF₆ (points rouges) dans EC/DMC à 25°C en fonction de la concentration en sel. Extrait de Berhaut et al.⁶⁰

De surcroît, LiPF₆ joue également le rôle de protecteur du collecteur de courant. En effet, dans les batteries lithium-ion, le collecteur de courant utilisé du côté des électrodes positives est en aluminium. Cela permet notamment d'obtenir une meilleure stabilité pour les tensions habituellement utilisées. Par ailleurs, la résistance de l'aluminium à la corrosion est étroitement liée à sa capacité à former une couche d'oxyde protectrice.⁶¹ L'électrolyte étant très corrosif, il peut provoquer la dissolution du matériau d'électrode positive.⁶² Néanmoins, l'oxydation anodique des solvants est liée à la stabilité du film de passivation présent sur le collecteur de courant. La formation et la qualité de ce film de passivation dépend du type d'anion utilisé.²⁵ Ainsi, l'utilisation de LiPF₆ permet la formation d'une couche protectrice d'(oxy)-fluorure d'aluminium dont les ions fluorures proviennent du sel de lithium. Cette couche ainsi formée offre une meilleure stabilité à l'oxydation et permet d'éviter la corrosion. Du côté de l'électrode négative, le collecteur de courant en cuivre n'est généralement pas affecté par ces phénomènes de corrosion.

Cependant, malgré ses nombreux avantages, LiPF₆ présente quelques inconvénients, non-négligeables. En effet, LiPF₆ est en équilibre avec ses produits de décomposition selon l'équation suivante :



Le pentafluorure de phosphore (PF₅) est produit sous forme gazeuse et est un acide fort de Lewis, tandis que le fluorure de lithium (LiF) est un solide insoluble dans l'électrolyte. Etant thermiquement instable, le sel de lithium se dégrade à des températures relativement basses (55 °C), essentiellement à cause des interactions intermoléculaires et de l'insolubilité de LiF. De plus, sa forte sensibilité aux traces d'eau (quelques ppm)^{46,63} est suffisante pour entraîner la formation d'acide fluorhydrique (HF) selon la réaction suivante :



L'acide fluorhydrique est néfaste pour les différentes parties de la batterie. En effet, il peut réagir avec les ions lithium présents en solution, entraînant des réactions auto-catalytiques de production de PF₅ et

de HF :



Cependant, la balance bénéfices/risques est en faveur de l'utilisation de LiPF_6 . C'est ce sel de lithium que nous avons utilisé tout au cours de ce travail.

En définitive, le choix des solvants, du sel de lithium et des additifs est d'une importance capitale pour le fonctionnement, la stabilité et la durabilité des batteries lithium-ion. La formation d'une SEI, qui permet le passage des ions lithium, est primordiale pour la sécurité des systèmes de stockage. Le choix des électrodes positives et négatives est également important pour le stockage des batteries. Nous présenterons, ci-après, quelques matériaux d'électrode qui peuvent être utilisés dans les batteries lithium-ion.

1.2.2. Les matériaux d'électrode positive

Les électrodes positives sont généralement des matériaux d'insertion capables d'accueillir les ions lithium (Li^+) provenant de l'électrolyte. Ces matériaux sont classés en trois familles selon leur structure cristallographique (voir Figure 1.9).⁶⁴ On y retrouve des oxydes lamellaires (comme le dioxyde de cobalt et de lithium, LiCoO_2 ou LCO), des matériaux ayant une structure spinelle (NMC : $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x + y + z = 1$) et des matériaux ayant une structure de type olivine (tel que le phosphate de fer lithié, LiFePO_4 , appelé LFP).

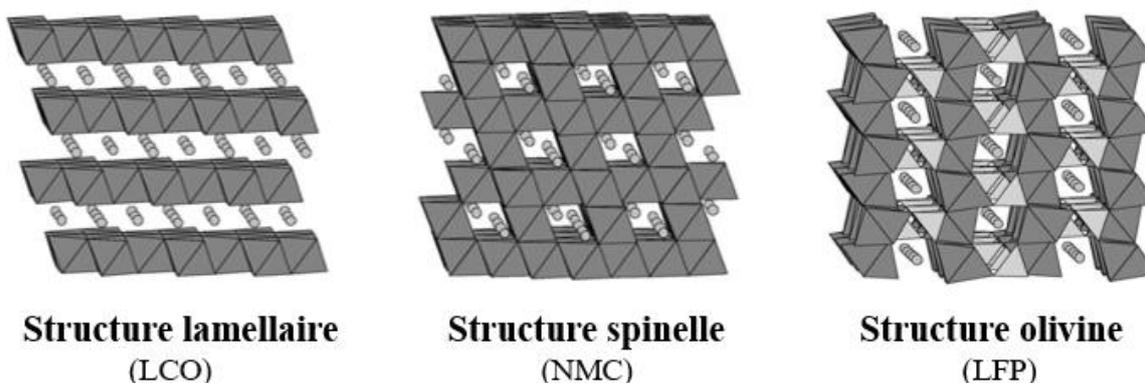


Figure 1.9. Schéma des différentes structures cristallines des électrodes positives. Extrait de Ohzuku et al.⁶⁵

De la même façon que pour l'électrolyte, le choix du matériau d'électrode positive est important puisqu'il permet de limiter le vieillissement de la batterie lors de son fonctionnement. Ainsi, les critères d'utilisation sont nombreux : *i*) avoir un potentiel d'oxydo-réduction élevé, *ii*) permettre l'insertion d'une grande quantité de lithium, *iii*) ne pas subir de modification de sa structure lors des cycles de charge et de décharge, *iv*) être compatible avec l'électrolyte et *v*) être léger avec peu d'impact sur l'environnement. Sans offrir un panorama de toutes les technologies existantes, nous présenterons ici

quelques matériaux d'électrode positive dans cette partie.

Commercialisé par la multinationale Sony en 1991, le dioxyde de cobalt et de lithium (LCO) est le premier matériau d'insertion ayant montré une intercalation réversible possible des ions lithium dans sa structure lamellaire.⁶⁶ Grâce à ses propriétés électrochimiques intéressantes, LiCoO_2 est longtemps resté la référence des matériaux d'électrode positive. En effet, il présente une capacité théorique spécifique de $274 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Cependant, expérimentalement, cette valeur est plutôt proche de $180 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (voir Figure 1.10).⁶⁴ Enfin, il présente un plateau redox élevé ($\sim 3,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) et une bonne cyclabilité.

Cependant, des études ont montré que l'utilisation de LiCoO_2 entraînait une augmentation de la pression interne de la batterie. Etant un matériau thermiquement instable, il se décompose à des températures supérieures à 200°C , entraînant une production de dioxygène et par conséquent des problèmes de sécurité. Des départs de feu, à cause de ces problèmes thermiques, ont été relatés sur des téléphones portables et, plus récemment, sur des avions.⁶⁷⁻⁶⁹

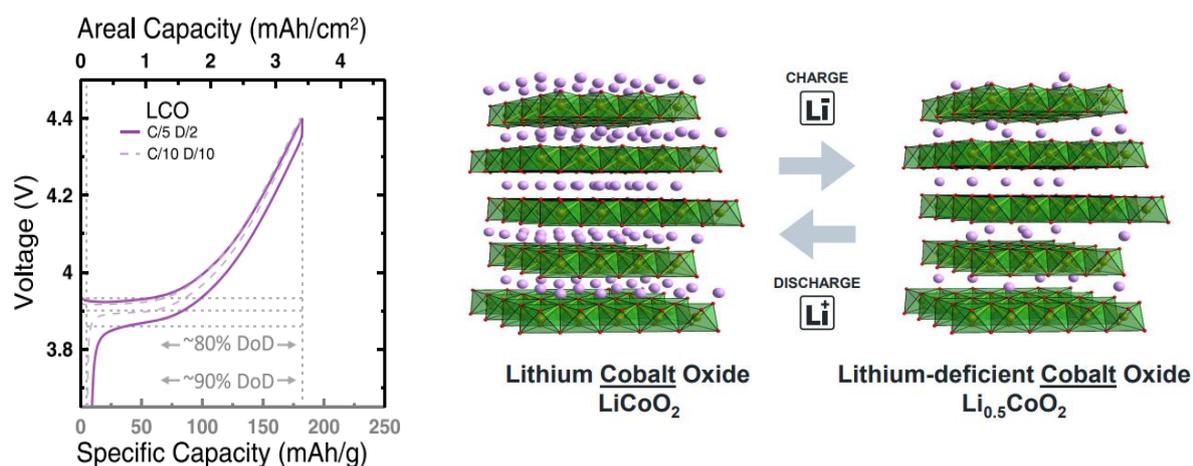


Figure 1.10. Première tension de charge-décharge en fonction de la capacité surfacique (abscisse supérieure) et de la capacité spécifique (abscisse inférieure) pour des cellules avec une électrode positive LCO, à gauche. DoD (Depth of Discharge) correspond à la mesure d'énergie utilisée par rapport à sa capacité totale. Extrait de Mizushima et al.⁶⁶ Schéma de l'insertion et de la désinsertion des ions lithium dans la structure lamellaire du matériau, à droite. Extrait de Louli et al.⁶⁴

Afin de contrebalancer les problèmes liés à l'utilisation des électrodes de LiCoO_2 et avoir des électrodes avec une teneur en cobalt plus faible, des électrodes de NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x + y + z = 1$) ont été développées.⁷¹ L'utilisation de ce type de matériau a permis d'améliorer la durée de vie et la sécurité de la batterie, avec une capacité théorique spécifique de $250 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour NMC 811.⁷² Plusieurs formulations de NMC existent et peuvent être utilisées en fonction des propriétés recherchées. Parmi elles, nous trouvons NMC811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) qui a été le premier matériau de type NMC à être utilisé, ou encore NMC532 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$). Ces différentes formulations offrent une grande stabilité en cyclage et une grande sécurité lors de l'utilisation. Par ailleurs, comme le montre la Figure

1.11, l'augmentation de la proportion de nickel permet d'obtenir une capacité spécifique expérimentale plus élevée, passant d'environ $210 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour un système contenant une électrode positive de NMC532 à environ $250 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour NMC811. Cependant, l'augmentation de la proportion de nickel entraîne une instabilité thermique plus élevée du matériau,⁷³ causant d'importants problèmes de sécurité.^{74,75}

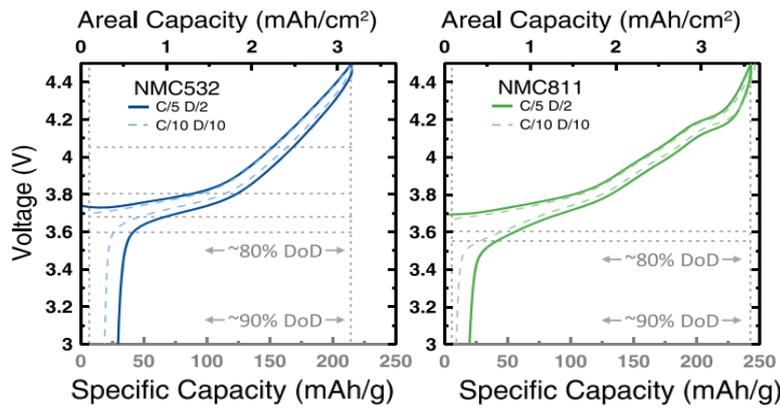


Figure 1.11. Première tension de charge-décharge en fonction de la capacité surfacique (abscisse supérieure) et de la capacité spécifique (abscisse inférieure) pour des cellules avec une électrode positive NMC 532 à gauche et NMC 811 à droite. Extrait de Louli et al.⁷⁰

Du fait de ses nombreux avantages, le phosphate de fer lithié (LiFePO_4 ou LFP) est très utilisé comme matériau d'électrode positive. Ce matériau léger, et peu onéreux, offre une grande stabilité thermique et en cyclage, une faible toxicité, ainsi qu'une vitesse de décharge importante permettant de diminuer les problèmes de sécurité.⁷⁶⁻⁷⁹ Cependant, LiFePO_4 présente une faible conductivité, une faible densité d'énergie, et une capacité spécifique plus faible ($160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, voir Figure 1.12) que les deux matériaux d'électrodes présentés précédemment. Cela étant, son utilisation permet d'étendre la durée de vie, calendaire ou en cyclage, de la batterie.⁸⁰

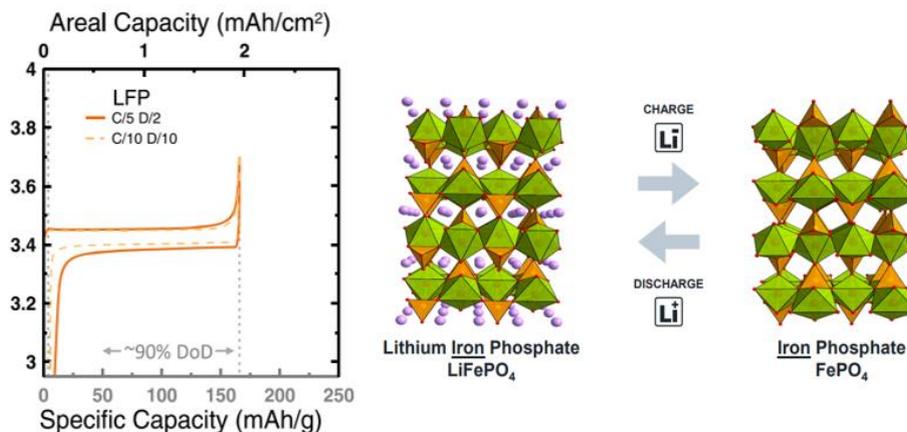


Figure 1.12. Première tension de charge-décharge en fonction de la capacité surfacique (abscisse supérieure) et de la capacité spécifique (abscisse inférieure) pour des cellules avec une électrode positive LFP, à gauche. Extrait de Louli et al.⁷⁰ Schéma de l'insertion et de la désinsertion des ions lithium dans la structure lamellaire du matériau, à droite. Extrait de Padhi et al.⁷⁸

Ainsi, le choix du matériau d'électrode positive apparaît comme déterminant dans la lutte contre le vieillissement des batteries lithium-ion. LiFePO_4 a été utilisé au cours de ce travail (cf. chapitre 6).

1.2.3. Les matériaux d'électrode négative

Les matériaux d'électrode négative se classent en plusieurs catégories selon la réaction de lithiation. Nous retrouvons ainsi les matériaux d'*intercalation*, qui permettent l'intercalation réversible du lithium dans les structures lamellaires, les matériaux de *conversion*, entraînant la réduction jusqu'à l'état métallique d'oxydes de métaux de transition, et les *matériaux d'alliages*, conduisant à la formation d'alliage métal-lithium. Dans chacun des cas, la matériau d'électrode négative doit : *i*) avoir un potentiel d'oxydo-réduction faible par rapport au couple Li^+/Li , *ii*) permettre l'insertion d'une grande quantité de lithium, *iii*) être stable chimiquement par rapport à l'électrolyte, *iv*) avoir une conductivité électronique et ionique élevée pour l'(dés)insertion et la diffusion rapide des ions lithium et *v*) produire le minimum de gaz et de chaleur afin de limiter les problèmes de sécurité.

1.2.3.1. Matériau d'insertion : vers le remplacement du graphite

Peu cher et très abondant, le graphite est le matériau d'électrode négative le plus utilisé dans les batteries lithium-ion commerciales. Le graphite est un matériau constitué d'un empilement de feuillets de graphène, dont la cohésion est assurée par des liaisons de Van der Waals, dans lesquelles les atomes de carbone de configuration sp^2 sont agencés en hexagones. Présenté comme un matériau de référence, le graphite possède de nombreux avantages. En effet, il possède une capacité spécifique théorique de $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, définie lors de l'insertion de lithium dans la structure du graphite (entre les deux plans de graphène, voir Figure 1.13) selon la réaction (R7), et avec $x = 1$:^{82,83}

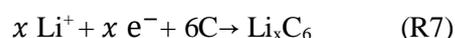
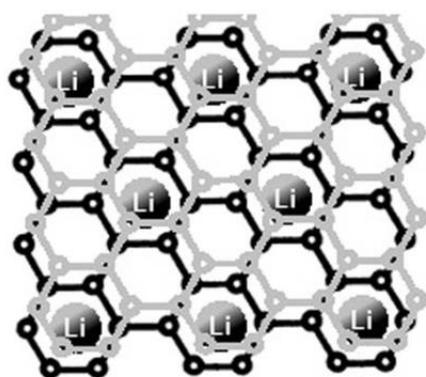


Figure 1.13. Schéma de l'intercalation des ions lithium entre les couches de graphène. Schéma extrait et adapté de De Las Casas et al, à gauche.⁸⁴ Réaction chimique (R7) de l'intercalation d'atomes de lithium entre les deux couches de graphène, à droite.

De surcroît, le graphite présente une bonne efficacité coulombique, une conductivité électronique élevée

et une bonne stabilité en cyclage. Il présente également un potentiel de travail bas, de l'ordre de 0,05-0,2 V vs Li^+/Li , ce qui entraîne généralement une grande différence de potentiel avec l'électrode positive, offrant ainsi un système ayant une bonne densité d'énergie.⁸⁵ Par ailleurs, lors de l'insertion des ions lithium dans sa structure, l'expansion volumique du graphite est faible ($\sim 10\%$), ce qui permet d'éviter des changements morphologiques trop importants de l'électrode et, par conséquent, des fissurations de la SEI formée à sa surface. Toutefois, le potentiel du graphite, mentionné ci-dessus, est proche de celui du lithium. Ainsi, des dépôts de lithium métal à sa surface peuvent survenir (en orange sur la Figure 1.14), empêchant ainsi le passage des ions lithium dans les feuillets de graphène, ce qui est problématique pour le fonctionnement de la batterie.

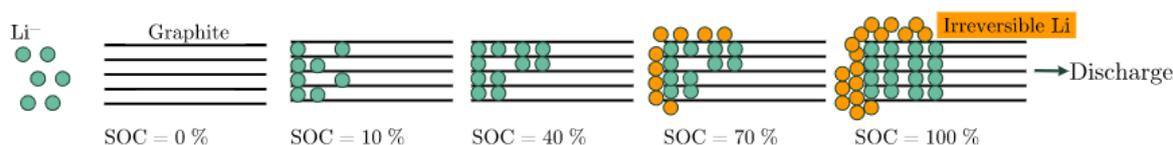


Figure 1.14. Schéma du mécanisme de dépôt du lithium à la surface de l'électrode en graphite pour différents états de charge (SOC = State of charge). Le dépôt de lithium métallique dépend des conditions imposées lors du cyclage, et notamment des bornes de potentiel choisies. Schéma extrait et adapté de Tippmann et al.⁸⁶

Toujours en profitant des avantages du carbone, différentes alternatives au graphite ont été étudiées. Les nanotubes de carbone présentent une capacité spécifique supérieure à celle du graphite ($500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Cette capacité peut même atteindre $1000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ grâce à la création de défauts dans le matériau (voir Figure 1.15).

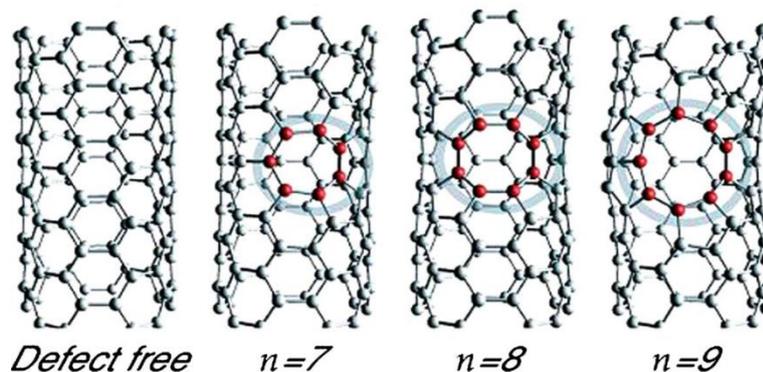


Figure 1.15. Schéma des défauts dans les nanotubes de carbone. Defect free signifie qu'il n'y a pas de défaut, $n=x$ (avec $x=7-9$) signifie qu'il y a x défauts. Schéma extrait et adapté de Nishidate et al.⁸⁷

L'utilisation des nanotubes de carbone permet d'obtenir une bonne conductivité électronique, ainsi qu'une mobilité élevée des ions lithium.⁸⁴ Cependant, le graphite reste le matériau de référence puisqu'il est moins cher, moins complexe et plus facile à mettre en œuvre.

Etant donné qu'il est le matériau le plus utilisé, les mécanismes de dégradation et de vieillissement des électrodes de carbone ont été très largement étudiés. Néanmoins, la recherche de dispositifs de stockage

plus efficaces le place désormais en concurrence avec d'autres matériaux. Dans ce contexte, les électrodes négatives à base de silicium sont très intéressantes.

1.2.3.2. Matériau d'alliage : utilisation progressive du silicium

Les matériaux d'alliage présentent généralement le stockage réversible d'un grand nombre d'ions lithium dans leur structure, ce qui en fait de très bons candidats pour remplacer le graphite dans les électrodes négatives des batteries lithium-ion. Par ailleurs, ils se caractérisent par des capacités volumétriques et gravimétriques largement supérieures à celle du graphite (voir Figure 1.16). Le mécanisme d'alliage entre le lithium et l'élément choisi peut être décrit de la manière suivante :



Dans la réaction R8, M est un élément de la colonne IV ou V du tableau périodique, tel que le silicium (Si), le germanium (Ge), l'étain (Sn), le plomb (Pb) ou encore l'antimoine (Sb), etc.

Parmi tous les matériaux d'alliages existant, le silicium se révèle comme l'un des plus prometteurs pour diverses raisons : *i*) il est le deuxième élément le plus abondant sur Terre, *ii*) il est non-toxique, *iii*) il présente une grande capacité volumétrique ($2194 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$) et gravimétrique ($3579 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) et *iv*) il a un potentiel moyen de 0,4 V vs Li^+/Li , ce qui implique un faible risque de dépôt de lithium à sa surface et permet d'avoir une assez grande différence de potentiel par rapport à une électrode positive.

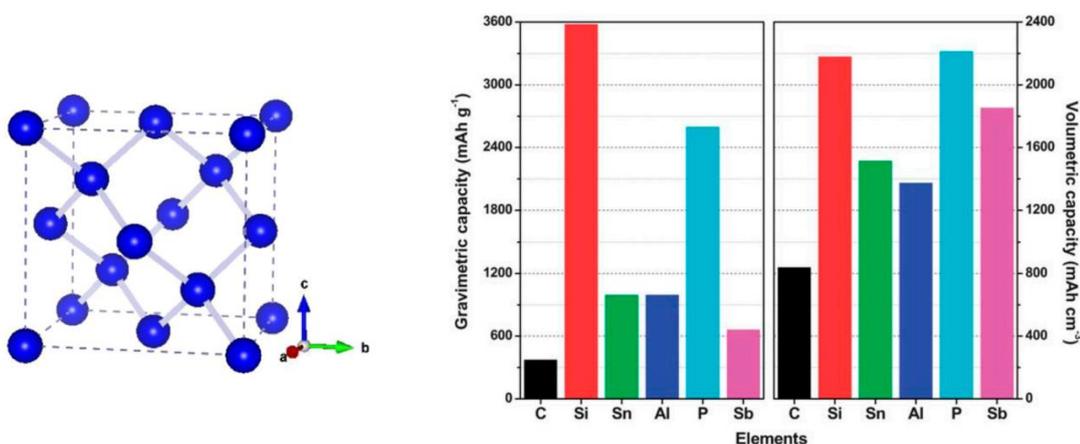


Figure 1.16. A gauche, structure cristallographique, cubique faces centrées, du silicium métallique⁸⁸ et à droite : capacités gravimétriques et volumétriques théoriques de C (LiC_6), Si ($\text{Li}_{3,75}\text{Si}$), Sn ($\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$), Al (LiAl), P (Li_3P), et Sb (Li_3Sb). L'expansion volumique des phases lithiées a été prise en compte dans le calcul des capacités volumétriques. Schéma extrait de Jeong et al.⁸⁹

Comme le montre la Figure 1.16, la capacité gravimétrique théorique du silicium ($3579 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) est environ dix fois supérieure à celle du graphite ($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Cela est rendu possible par la réaction d'alliage entre le lithium et le silicium à température ambiante, entraînant la formation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (ou $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$, Figure 1.17) lors de la lithiation du silicium.

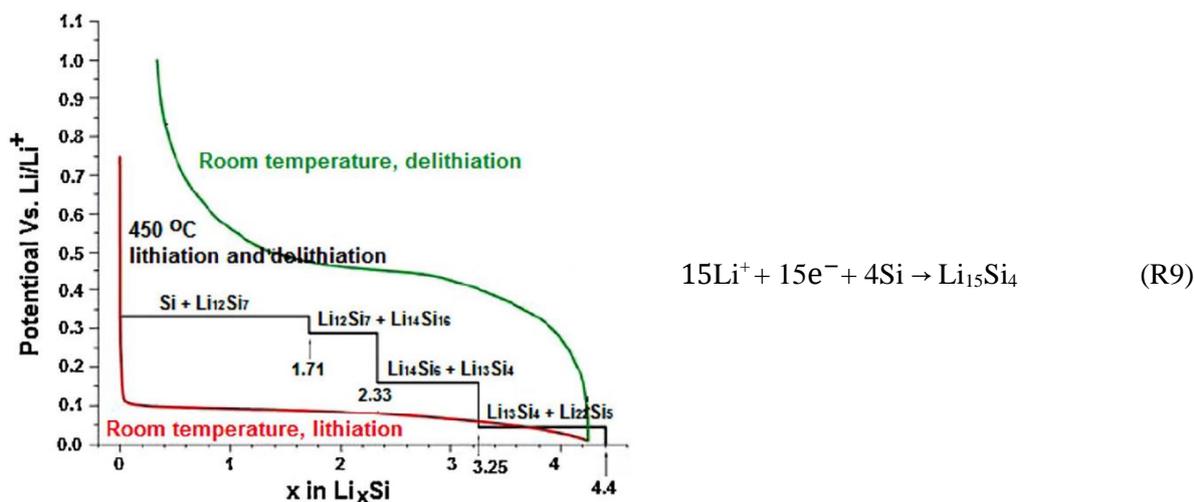


Figure 1.17. Courbe électrochimique obtenue lors de la première lithiation et de la délithiation du silicium cristallin (respectivement en rouge et en vert) à température ambiante et à 450°C (en noir). Extrait de Wu et al.⁹⁰

Des expériences, réalisées en 1976 par Lai et al.⁹¹ et en 1981 par Huggins et al.⁹² ont montré l'existence de plusieurs plateaux de potentiel lors de la lithiation du silicium à 450°C (Figure 1.17). Chacun des plateaux correspond à un processus bi-phasique représenté par les phases cristallines Li-Si présentes dans le diagramme de phase du système (Figure 1.18). Ainsi, lors de la lithiation du silicium à 450°C, les phases thermodynamiquement stables formées sont les suivantes : $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$.⁹⁰

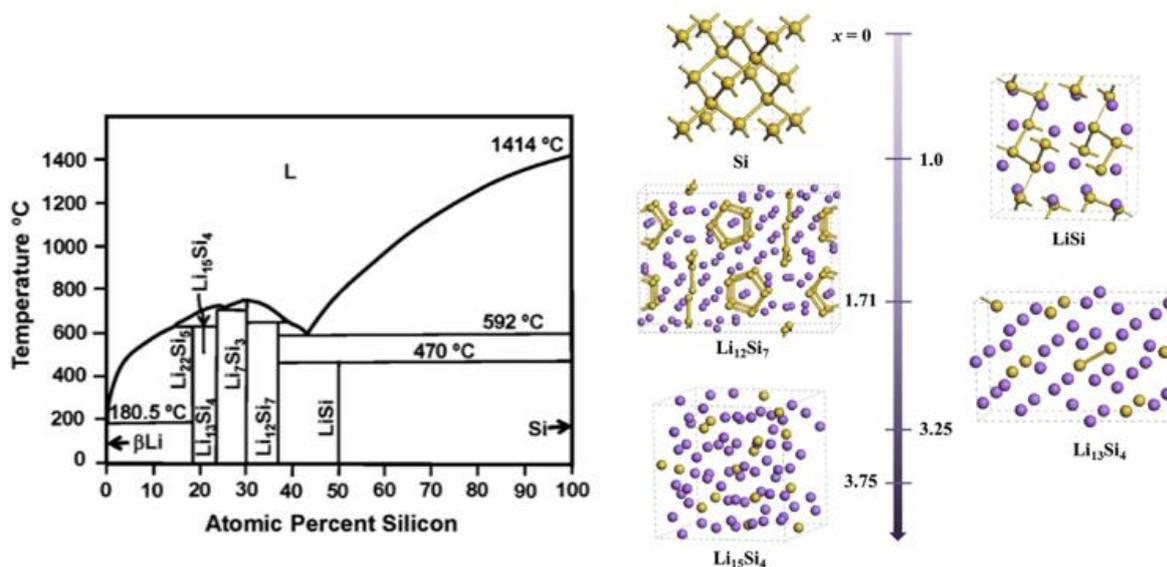


Figure 1.18. A gauche, diagramme de phase du système Li-Si. Extrait de Gu et al.⁸⁸ et observation des structures cristallines de Si, LiSi, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ obtenues pour différents taux d'insertion du lithium par des calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT), à droite. Extrait de Moon et al.⁹³

Contrairement aux processus bi-phasiques qui ont lieu lors de la lithiation du silicium à 450°C, un seul plateau de potentiel (à 0,1 V vs Li^+/Li , courbe rouge sur la Figure 1.17) est observé sur la courbe de

première lithiation du silicium cristallin à température ambiante.⁹⁰ Ce plateau de potentiel correspond à un processus anisotrope et bi-phasique de formation de la phase amorphe Li_xSi (amorphe) à partir du silicium cristallin (réaction R10). Lorsque le potentiel atteint 50 mV vs Li^+/Li en fin de lithiation, la phase amorphe Li_xSi (amorphe) se transforme en une phase cristalline $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ (cristallin) (correspondant à la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) (réaction R11).⁹⁴ Dahn *et al.* ont montré par diffraction des rayons X (DRX) que la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ formée correspond à la composition maximale en silicium dans l'alliage avec le lithium.⁹⁵ Cependant, la formation de cette phase cristalline $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ (cristallin) est problématique pour le cyclage de l'électrode. En effet, elle engendre plus de contraintes sur les particules de silicium que lors de la formation de la phase amorphe Li_xSi (amorphe) (Figure 1.19).⁹⁶ Il apparaît ainsi indispensable, selon Obrovac *et al.*, de limiter et de maintenir le potentiel au dessus de 50 mV vs Li^+/Li puisque la tenue en cyclage est meilleure lorsque les phases amorphes sont formées, uniquement.⁹⁷

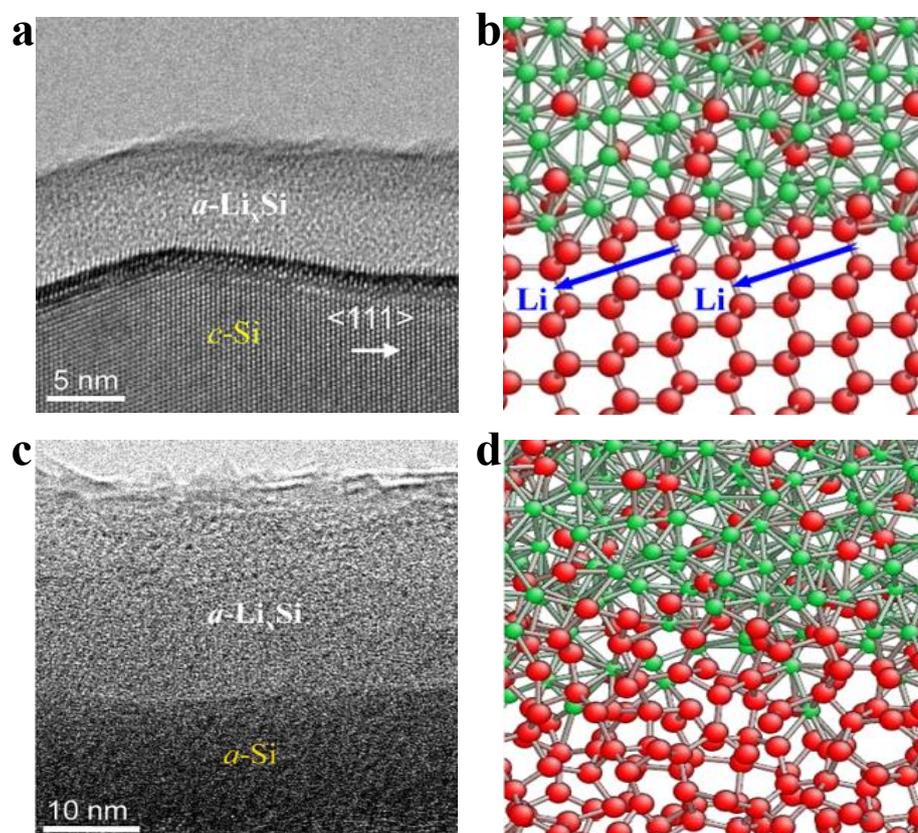
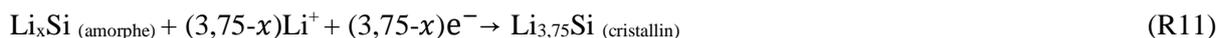


Figure 1.19. Lithiation du silicium cristallin *c-Si* (a) et amorphe *a-Si* (c) et formation de la phase amorphe Li_xSi (amorphe) notée ici *a-Li_xSi* (a) et (c), obtenue par microscopie en transmission (MET) haute résolution. Images obtenues à l'aide de simulations par dynamique moléculaire montrant les structures atomiques proches des interfaces amorphe-cristallin (b) et amorphe-amorphe (d). Extrait et adapté de Wang *et al.*⁹⁸

Conjointement à la première lithiation, une interphase solide-électrolyte (SEI) est formée sur la surface du silicium. La formation de cette couche sera commentée dans la partie 2.3.2.1.

Pendant la première délithiation (courbe verte sur la Figure 1.17), la phase cristalline $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ (cristallin) se transforme en une phase Li_xSi (amorphe) (réaction R12), qui conduit à la formation de silicium amorphe (Si (amorphe)) lorsque le potentiel atteint 0,4 V vs Li^+/Li (réaction R13).⁹⁴ Cependant, lorsque les conditions en cyclage choisies permettent d'éviter la formation de cette phase cristalline $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ (cristallin), la phase amorphe Li_xSi (amorphe) se délithie progressivement.⁹⁹ Ainsi, la tenue en cyclage semble être améliorée.



Des techniques de caractérisation, comme la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou encore la spectroscopie infrarouge (IR) ont très largement contribué à la compréhension de ces phénomènes. Ces techniques ont permis de proposer des moyens de lutte contre le vieillissement prématuré des batteries. Des exemples d'observations seront donnés dans les parties 2.2 et 2.3 de ce chapitre.

2. Le vieillissement des batteries lithium-ion

2.1. Les types de vieillissement

Différents types de vieillissement peuvent survenir et affecter la durée de vie de la batterie. Nous distinguons les vieillissements en cyclage et calendaire. Dans les deux cas, le vieillissement des batteries lithium-ion est une combinaison complexe d'un grand nombre de processus électrochimiques et mécaniques.^{100,101} La baisse de la capacité et l'augmentation des résistances internes ne sont pas uniquement dues à une seule cause, mais à divers mécanismes de vieillissement et à leurs interactions.¹⁰²

Le vieillissement en cyclage correspond aux phénomènes de dégradation de la batterie lors des cycles de charge et de décharge tandis que le vieillissement calendaire correspond aux phénomènes de dégradation de la batterie lorsqu'elle est au repos. Le terme « repos » signifie qu'aucun courant ne circule. Ce type de vieillissement doit nécessairement être pris en compte dans la recherche de dispositifs performants.¹⁰³ En effet, d'après une enquête nationale française sur les transports et les déplacements des ménages vivant en France métropolitaine, nos voitures seraient garées en moyenne 95% du temps.¹⁰⁴

Dans les deux cas, le vieillissement dépend de la nature des électrodes positives et négatives, de l'électrolyte, des additifs et du sel de lithium utilisé. Les deux types de vieillissement dépendent de différents paramètres, tels que la température ou encore de l'état de charge de la batterie.¹⁰⁵ En revanche, le vieillissement en cyclage dépend également des conditions de cyclage, comme par exemple le courant

imposé et les bornes de potentiel choisies.

Les conséquences de ces types de vieillissement résultent en une perte de capacité de la batterie à cause d'une diminution d'ions lithium cyclables (Li^+).¹⁰³ Généralement les mécanismes de vieillissement qui se produisent au niveau de l'électrode négative et positive sont très différents.¹⁰² Le mécanisme de vieillissement le plus étudié dans la littérature est la formation et la croissance de la SEI sur l'électrode négative, qui provoque l'augmentation de la résistance interne de la batterie.

Etant donné la multitude de facteurs entrant en jeu, la compréhension des mécanismes de vieillissement calendaire est très difficile. Des modèles mathématiques tentent de quantifier ce type de vieillissement. Cependant, les analyses sont très complexes.¹⁰⁶ Pour cette raison, il est important se concentrer sur un type de vieillissement à la fois.

Néanmoins, parfois combinés, les vieillissements en cyclage et calendaire permettent, en faisant varier différents paramètres (température, régime de charge...), de tester des électrolytes et des électrodes dans le but d'obtenir les systèmes les plus performants.¹⁰⁵ Des techniques expérimentales de caractérisation, que nous détaillerons dans la partie 2.2, ont permis de mieux comprendre ces phénomènes de vieillissement.

2.2. Caractérisation du vieillissement

Nous présenterons dans cette partie quelques phénomènes de dégradation, ainsi que les techniques de caractérisation associées, en nous concentrant notamment sur l'électrolyte.

2.2.1. Caractérisation de la dégradation de l'électrolyte

2.2.1.1. Dégradation de l'électrolyte à l'échelle de la batterie

Les batteries lithium-ion sont des systèmes hermétiques. Ainsi, l'accumulation de gaz lors de leur fonctionnement entraîne une augmentation de la pression interne et une diminution de leur performance.

Afin de comprendre l'évolution des gaz produits dans les batteries, il est important de considérer un système complet avec les deux électrodes. En effet, les gaz produits au niveau d'une électrode peuvent être absorbés ou consommés par l'autre, et des réactions parasites peuvent être provoquées par des produits de réaction lors de leur diffusion. De fait, la pression de vapeur des électrolytes et la solubilité des gaz sont des données primordiales et nécessaires afin de limiter l'augmentation de la pression interne de la batterie. Par conséquent, les choix des matériaux d'électrodes positive et négative, ainsi que l'optimisation de l'électrolyte sont décisifs. Nous verrons dans la partie 2.3.1 que le criblage d'électrolyte permet d'optimiser la composition de ce dernier

La combinaison entre les matériaux d'électrodes positive et négative joue un rôle important dans les processus de production de gaz (Figure 1.20). Michalak *et al.* ont mis en avant, par imagerie neutronique,

que le dégagement gazeux associé à différentes cellules est différent selon la nature des électrodes.¹⁰⁷ L'imagerie neutronique permet d'identifier la production de gaz. En effet, elle peut être observée par la différence de contraste sur les niveaux de gris, les parties claires représentant la formation de gaz (Figure 1.20).

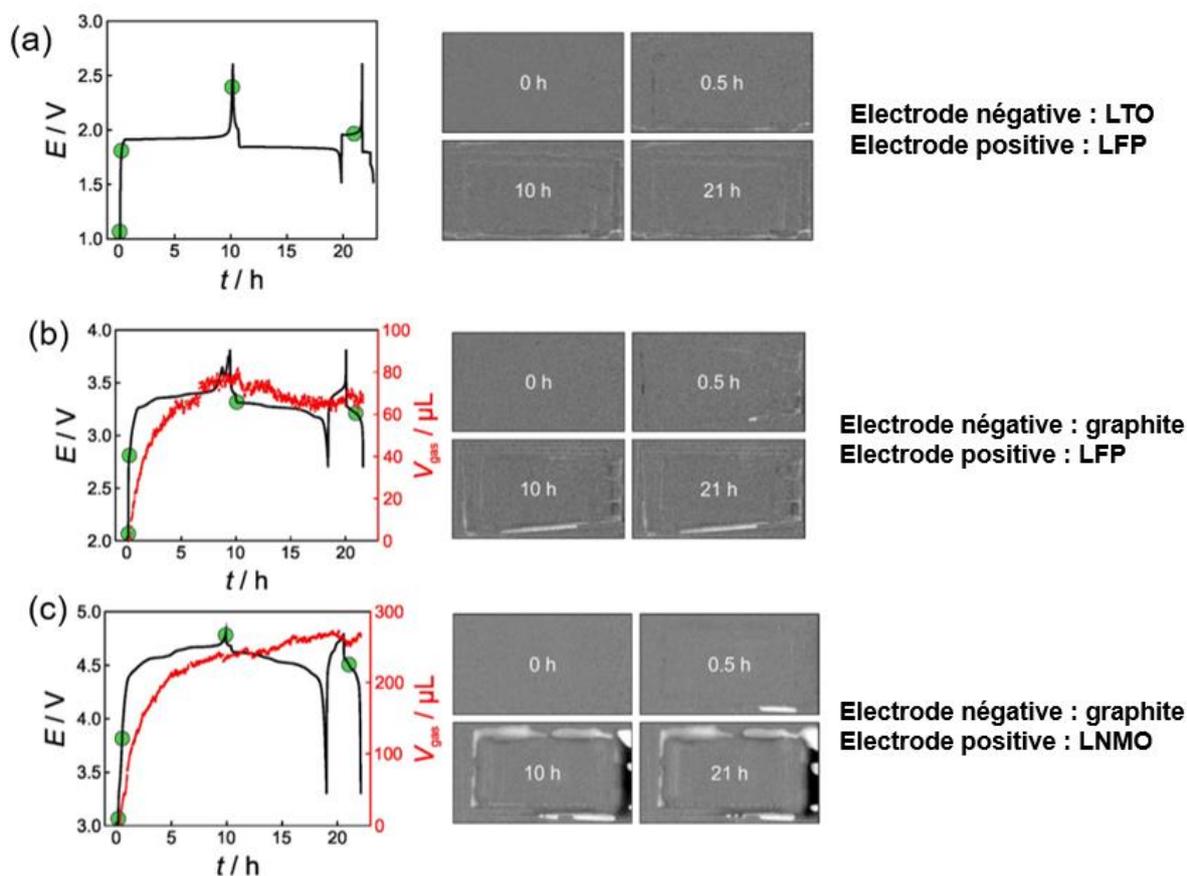


Figure 1.20. A gauche, courbes de cyclage de cellules à une vitesse de charge de $C/10$ pour le premier cycle et $C/2$ pour le second cycle. A droite, images de transmission neutronique enregistrées à différents temps de cyclage (indiqués par les points verts) pour différents types d'électrodes : (a) LFP et LTO (titanate de lithium, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), (b) LFP et graphite et (c) LNMO (oxyde de manganèse de nickel et de lithium, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) et graphite. Avant la première décharge, la batterie a été maintenue à un potentiel de circuit ouvert pendant 30 minutes. Extrait et adapté de Michalak et al.¹⁰⁷

La production de gaz est faible lorsqu'une électrode positive de LFP est utilisée avec une électrode négative en LTO. La combinaison entre LFP et le graphite entraîne la formation d'une plus grande quantité de gaz (environ 80 μL , courbe en rouge Figure 1.20b). Par ailleurs, nous pouvons remarquer sur la Figure 1.20b, que la formation de gaz a lieu principalement pendant le premier cycle (courbe en rouge). Elle est par conséquent attribuée à la formation de la SEI à la surface du graphite.

Lorsque LFP est remplacé par LNMO, en combinaison avec du graphite, le volume de gaz produit est très élevé, atteignant quasiment 300 μL (courbe en rouge, Figure 1.20c). Etant donné qu'une grande quantité de gaz est formée pendant le premier cycle, il apparaît clairement que la formation de la SEI

est influencée par le matériau d'électrode positive. De surcroît, des études ont montré que le matériau à base de LNMO n'était pas stable dans les électrolytes de batterie lithium-ion, provoquant ainsi la dissolution du métal de l'électrode positive dans l'électrolyte et, par conséquent, la formation de produits de décomposition supplémentaires.^{108,109} De plus, lors de la dissolution du matériau, les ions nickel et manganèse peuvent être incorporés et emprisonnés dans la couche de SEI formée, ce qui l'endommage et la rend moins protectrice. En conséquence, il y a formation en continu de la SEI, ce qui entraîne une production de gaz en continu et un déclin rapide de la capacité de la batterie. Ces résultats montrent donc que le phosphate de fer lithié est un bon candidat pour limiter la production de gaz dans les batteries.¹¹⁰

2.2.1.2. Gaz principaux formés à l'électrode négative

Lors des premiers cycles, la réduction de l'électrolyte et, par conséquent, la formation d'une SEI à la surface de l'électrode négative sont des phénomènes nécessaires et importants pour le bon fonctionnement de la batterie. Ils sont par ailleurs exothermiques et responsables d'une production de gaz importante.¹¹¹

Généralement, la nature des gaz produits n'est pas la même aux électrodes positive et négative.¹¹¹ A l'électrode négative, Metzger *et al.* ont montré, que la dégradation de LP57 (EC/EMC (3/7 v/v) contenant LiPF_6 à 1 M) entraîne majoritairement la production d'éthylène (C_2H_4), de monoxyde de carbone (CO) et de dihydrogène (H_2) lorsque le potentiel atteint 0,8 V vs Li^+/Li , à 25°C (Figure 1.21).¹¹²

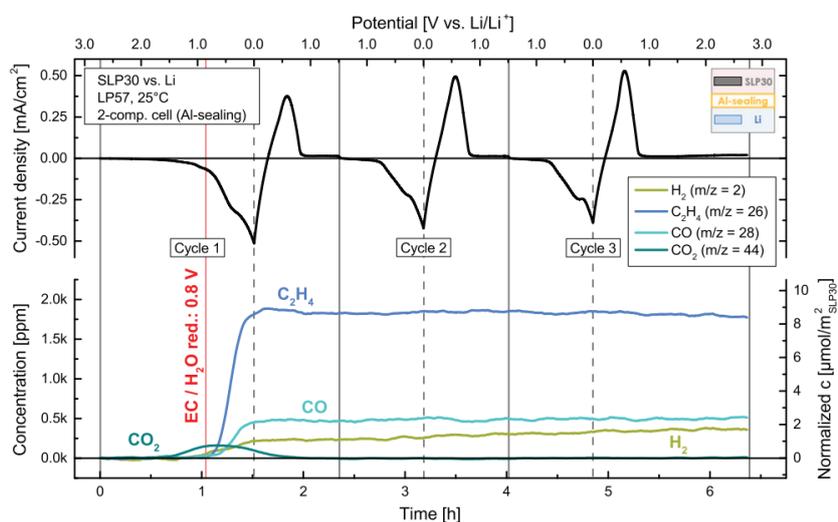


Figure 1.21. Analyse de la production de gaz par OEMS (On-line Electrochemical Mass-Spectrometry), lors du cyclage d'une demi-cellule contenant une électrode négative constituée d'un mélange graphite/N-méthyl-2-pyrrolidone (9/1 m/m) et une contre-électrode en lithium et LP57. Le cyclage a été réalisé par voltampérométrie cyclique entre 0 et 1,5V vs Li^+/Li à une vitesse de balayage $v = 0,5 \text{ mV/s}$. Extrait de Metzger *et al.*¹¹²

Dans cette étude, tous les gaz détectés peuvent être attribués sans ambiguïté aux processus ayant lieu au niveau de l'électrode de travail en graphite.¹¹²

C_2H_4 est connu pour être le gaz majoritairement produit lors de l'ouverture du cycle au niveau des carbones alkyles du carbonate d'éthylène (EC, Figure 1.3) pendant la formation de la SEI.^{113,114} La formation de C_2H_4 comme gaz majoritaire suggère que la réaction (R14) est un chemin réactionnel dominant de la réduction d'EC. De plus, le carbonate de lithium (Li_2CO_3) est considéré comme l'un des constituants majeurs de la SEI formée à la surface d'une électrode en graphite.



Un autre produit, formé lors de la réduction du carbonate d'éthylène, a été identifié par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone (RMN 1H et ^{13}C). Il s'agit du dicarbonate d'éthylène et de lithium (LEDC, Lithium Ethylene DiCarbonate, $(CH_2OCO_2Li)_2$, Figure 1.22), également considéré comme l'un des constituants de la SEI (réaction R15).^{115,116}

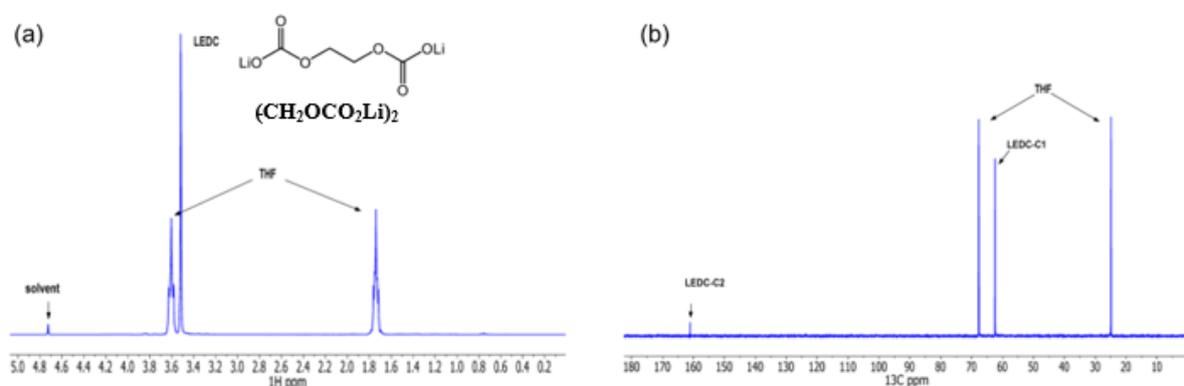


Figure 1.22. Spectres RMN 1H (a) ^{13}C (b) des produits de réduction du carbonate d'éthylène. Les spectres montrent la formation de LEDC. Extrait et adapté de Nie *et al.*¹¹⁷

Onuki *et al.* ont proposé un chemin réactionnel minoritaire de réduction du carbonate d'éthylène.¹¹⁸ En effet, la formation de monoxyde de carbone (CO) évolue simultanément avec celle de C_2H_4 , ce qui montre que CO est formé via une voie de décomposition mineure issue de l'ouverture d'EC au niveau de l'atome de carbone du carbonyle (réaction R16).¹¹⁹



De surcroît, la production de dioxyde de carbone (CO_2) est observée à partir de 1,6 V vs Li^+/Li . La Figure 1.21 montre que CO_2 est consommé lorsque le potentiel atteint 1,0 V vs Li^+/Li . Dans une étude précédente, Sloop *et al.* avaient proposé que l'une des voies possibles de la consommation du dioxyde de carbone à bas potentiel était sa réduction en oxalate de lithium ($C_2O_4Li_2$).¹²⁰

Les batteries lithium-ion peuvent contenir des contaminants, tels que l'eau, qui sont responsables d'une production de gaz supplémentaire. L'eau peut provenir d'un mauvais séchage des électrodes, du séparateur et de l'électrolyte. La production de dihydrogène (H_2) est généralement une conséquence de

la présence d'eau dans les électrolytes (Figure 1.23). Bernhard *et al.* ont montré que la réduction de l'eau se fait selon un processus à un seul électron (réaction R17).¹²¹

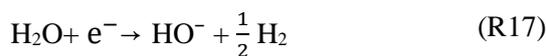
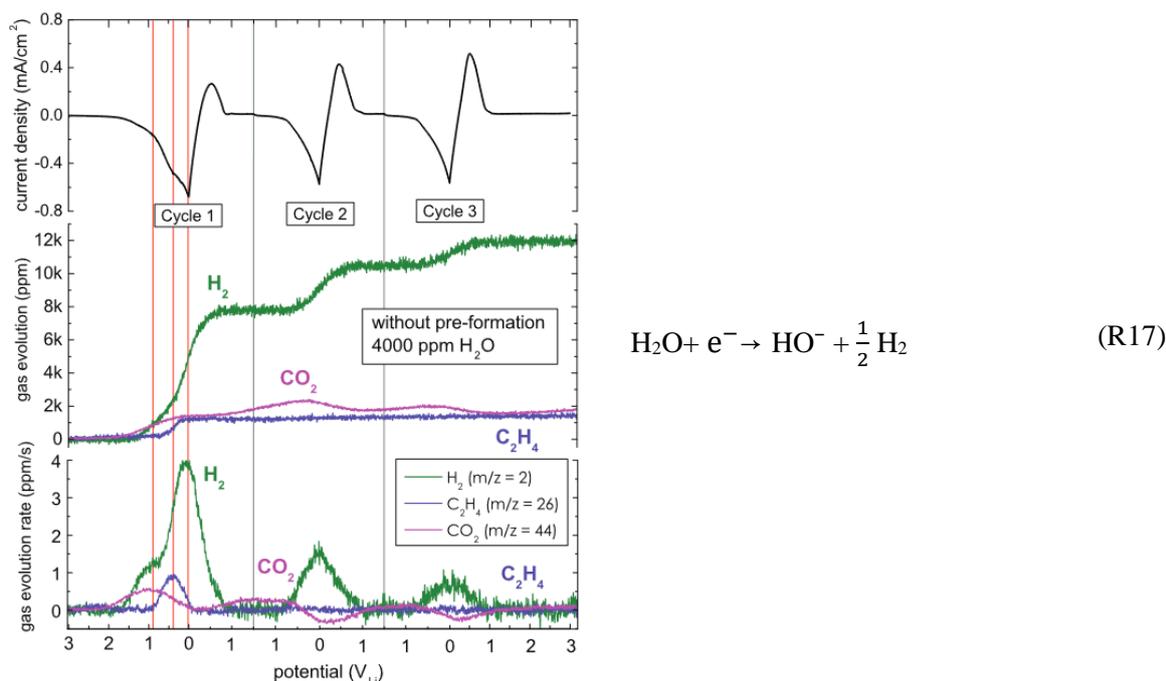
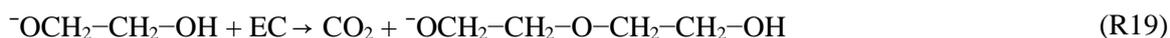


Figure 1.23. Evolution de la production de gaz par OEMS lors du cyclage d'une cellule contenant une électrode de travail en graphite et une contre-électrode en lithium métal dans l'électrolyte contenant 1 M de LiTFSI dans EC/EMC. L'électrolyte utilisé contient 4000 ppm d'eau. Extrait de Bernhard *et al.*¹²¹

En sus de la formation de dihydrogène, la présence d'eau dans les cellules est également responsable de la formation d'autres espèces issues de chemins réactionnels parasites. En effet, la réduction de l'eau à la surface de l'électrode négative entraîne la formation d'ions OH^- (réaction R17). Ces ions peuvent réagir avec des molécules de carbonate d'éthylène provenant de l'électrolyte, ce qui conduit à la production de CO_2 (réaction R18).



Le nucléophile ($^-\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) peut, à son tour, attaquer une molécule d'EC (réaction R19), entraînant ainsi la formation de CO_2 par auto-catalyse.



De plus, les traces d'eau présentes dans les électrolytes de batteries peuvent également réagir avec le sel de lithium utilisé. Dans le cas de l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6 , sel de lithium très utilisé dans les électrolytes de batterie), l'interaction entre des molécules d'eau et le sel entraîne la formation d'acide fluorhydrique (HF) et de fluorure de lithium (LiF, voir réactions R3 et R4).

La dissolution des matériaux d'électrode est souvent la cause d'une augmentation de la quantité d'acide fluorhydrique (HF) dans l'électrolyte. Des études présentées dans la partie 1.2.1.4 montrent que LiPF_6 est en équilibre avec ses produits de décomposition (R3) entraînant ainsi, en présence d'eau, la formation de HF et de fluorure de phosphoryle (POF_3 , réaction R4). Campion *et al.* ont proposé un mécanisme réactionnel de LiPF_6 en présence des différents constituants d'un électrolyte (Figure 1.24).⁴⁶

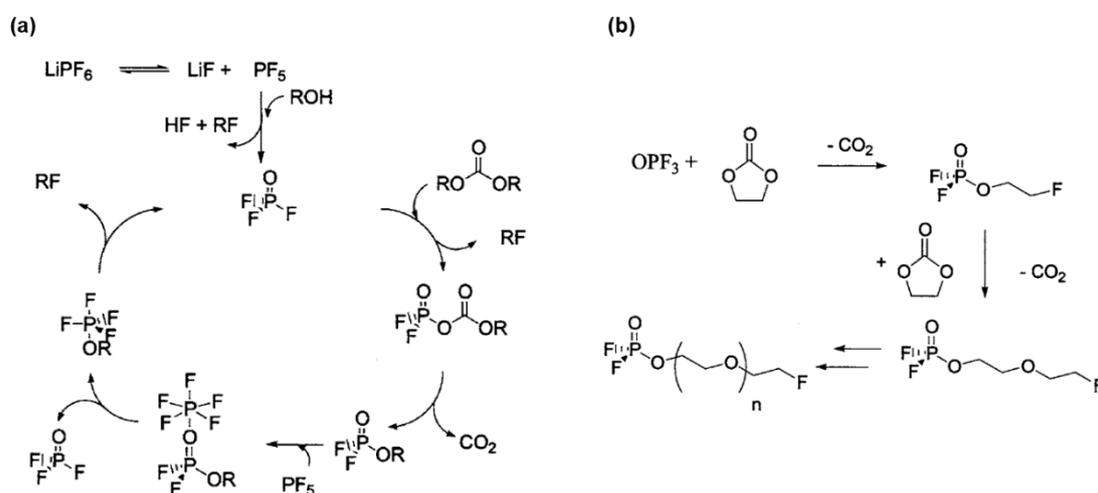


Figure 1.24. (a) Mécanisme catalytique de décomposition d'un carbonate linéaire (RO-CO-OR) et (b) mécanisme de décomposition d'EC (carbonate cyclique). Extrait et adapté de Campion *et al.*⁴⁶

L'autocatalyse de LiPF_6 entraîne la formation de HF, de CO_2 et de POF_3 . En présence de carbonate cyclique, POF_3 provoque la formation d'autres espèces réactives en consommant CO_2 . La consommation du CO_2 est l'une des réactions les plus importantes dans les batteries lithium-ion. En effet, en plus d'être consommé lors de la réaction entre le fluorure de phosphoryle (OPF_3) et le carbonate d'éthylène, il réagit également avec les matériaux d'électrodes en graphite. Xiong *et al.* ont montré qu'en présence ou non du matériau du graphite, dans une batterie contenant une électrode positive à base de NMC, le dégagement gazeux était considérablement réduit en présence de graphite.¹²² Des expériences réalisées par Ellis *et al.* ont montré que lors de l'injection de gaz dans des cellules pour tester les réactions de consommation, CO_2 était plus facilement consommé et était presque épuisé après environ cent heures de stockage.¹²³

Etant donné la multitude de chemins réactionnels majoritaires et minoritaires existants, An *et al.* ont dressé un bilan des réactions de réduction du carbonate d'éthylène (Figure 1.25) et des carbonates linéaires (LC pour linear carbonates, Figure 1.26).

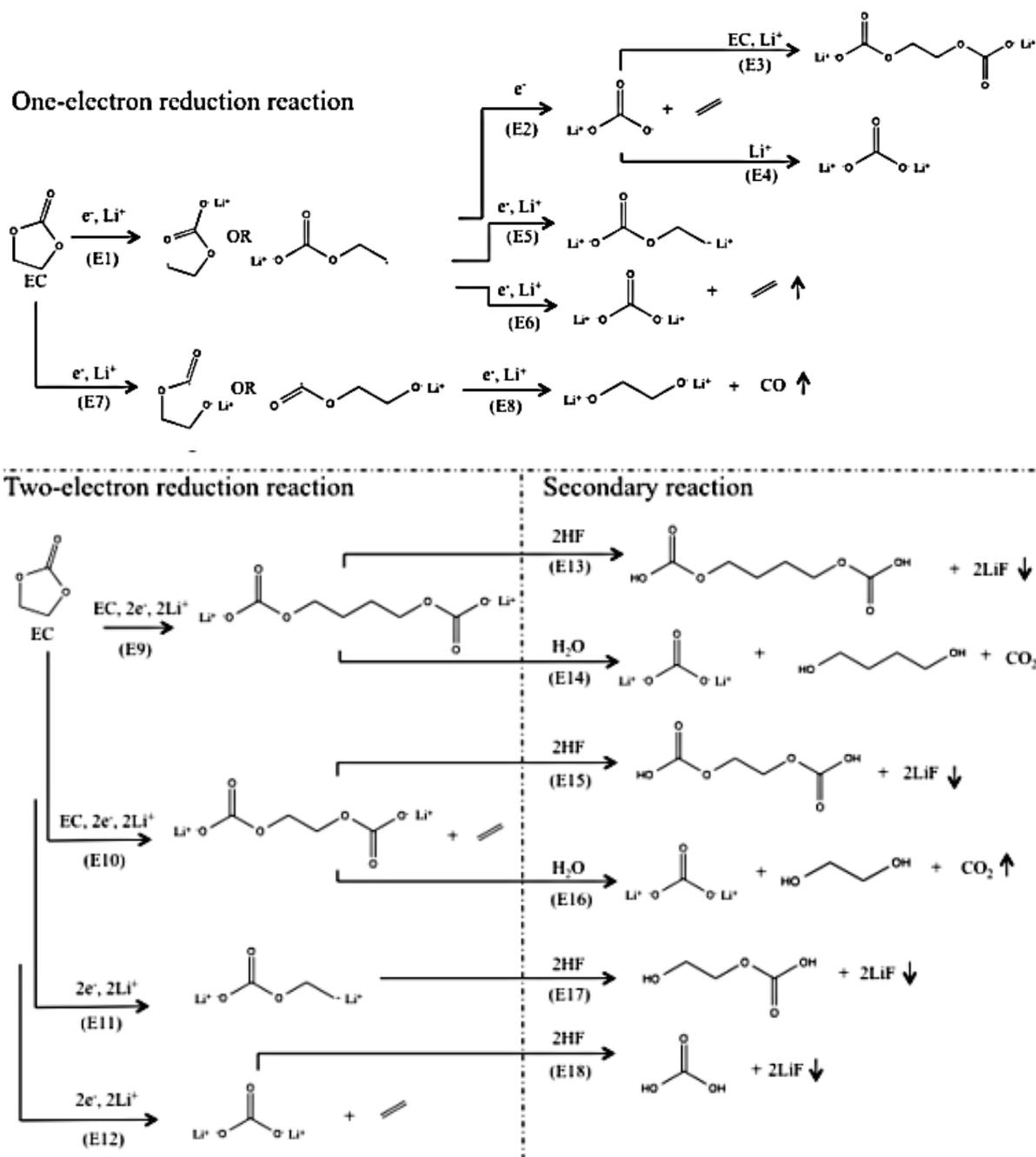


Figure 1.25. Processus de réduction de carbonate d'éthylène (EC). Les flèches ascendantes représentent les gaz formés, tandis que les flèches descendantes représentent les espèces formées dans l'électrolyte et au niveau des électrodes. Extrait et adapté de An et al.²⁷

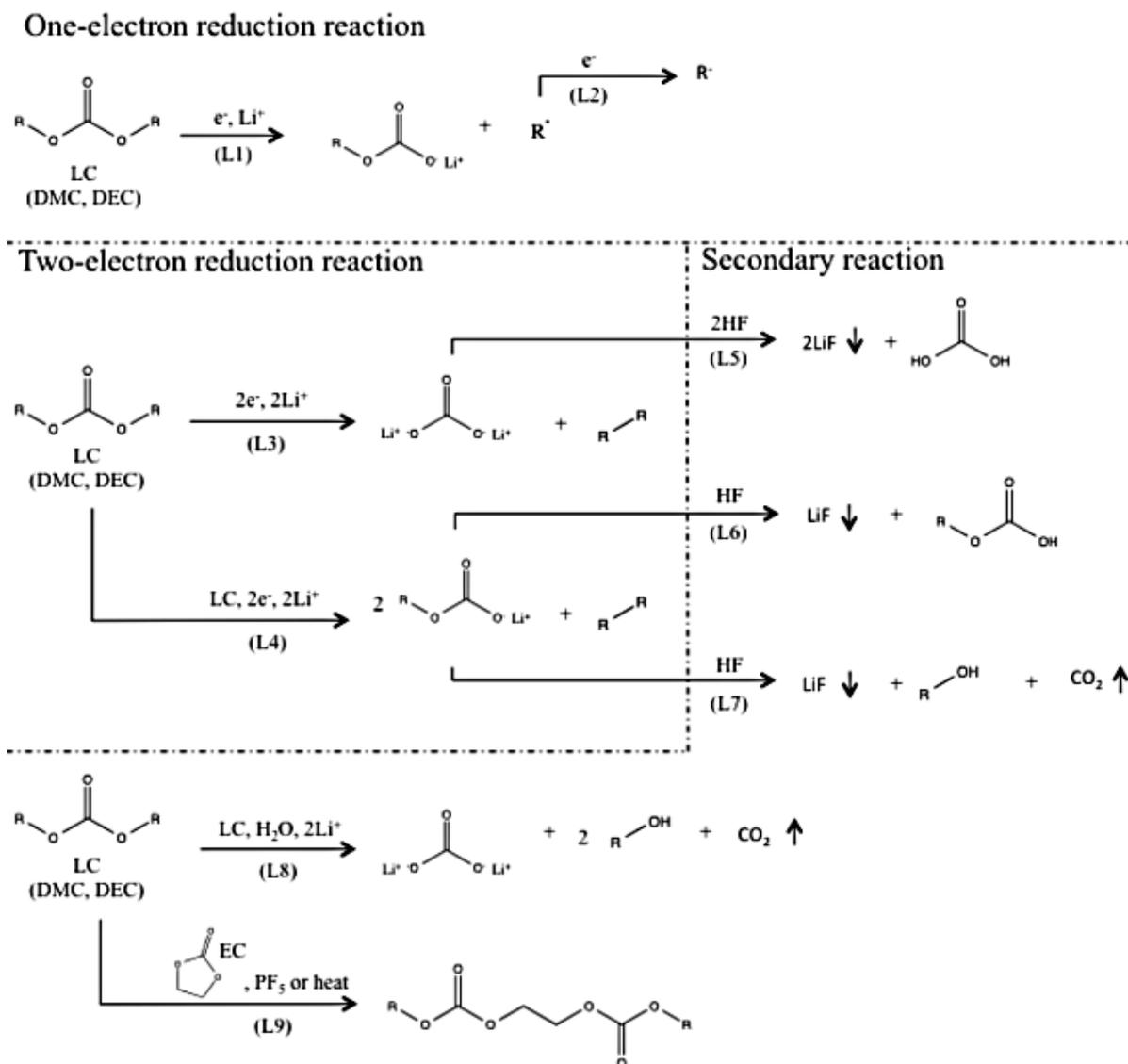


Figure 1.26. Processus de réduction des carbonate linéaires (LC). Extrait et adapté de An *et al.*²⁷

Les mécanismes de réduction des différents constituants de l'électrolyte permettent donc de rendre compte de la formation des espèces gazeuses, ainsi que des espèces formées en solution et constitutives de la SEI.

2.2.1.3. Principaux gaz formés à l'électrode positive

Les mécanismes et la nature des gaz produits au niveau de l'électrode positive sont très peu étudiés dans la littérature. Cependant, Rowden *et al.* proposent deux voies possibles pour la production de gaz.¹¹¹ La première correspond à l'oxydation électrochimique, c'est-à-dire que la production des espèces issues de la dégradation de l'électrolyte dépend de la nature des électrodes et du potentiel électrochimique de la cellule. Ainsi, des expériences réalisées par Jung *et al.* (Figure 1.27) ont montré que le fonctionnement d'une cellule à haut potentiel (entre 3 et 5 V vs Li⁺/Li), comportant des électrodes en carbone conducteur (C65), ne provoque pas la formation de gaz.¹²⁴ Ceci signifie que l'oxydation électrochimique n'est pas

attendue dans la fenêtre de potentiel de fonctionnement des batteries.

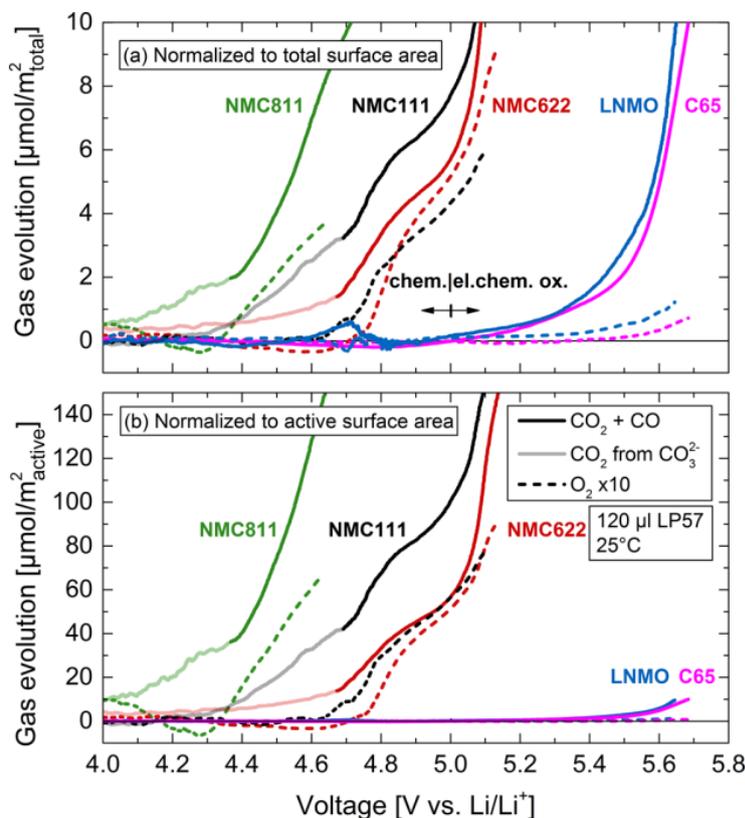


Figure 1.27. Limite de stabilité en oxydation de l'électrolyte LP57 sur les électrodes à base de NMC811, NMC622 et NMC111, LNMO et C65, mesurée par l'évolution de CO₂+CO (lignes pleines) et O₂ (lignes pointillées) en fonction du potentiel de l'électrode. L'évolution de la production de gaz est normalisée par rapport à (a) la surface totale et (b) la surface active. Le signal de O₂ est multiplié par un facteur 10 pour une meilleure visibilité. Les lignes claires indiquent la formation de CO₂ lors de l'oxydation électrochimiques des impuretés de surface carbonatées des matériaux lamellaires. Les cellules contenant NMC et LNMO ont été cyclées à un régime de charge de 0,05C entre 4,0 à 5,2 V vs à Li⁺/Li. Pour la cellule contenant C65, un balayage linéaire du potentiel de 3,1 à 5,7 V vs Li⁺/Li à une vitesse de balayage de 0,03 mV/s a été appliqué. Cette vitesse de balayage a été choisie pour imiter la pente moyenne de la courbe de potentiel de NMC622 de 4,0 à 5,2 V vs Li⁺/Li, ce qui permet d'obtenir un temps d'exposition comparable à des potentiels élevés. Extrait de Jung *et al.*¹²⁴

La seconde voie possible correspond à l'oxydation chimique, c'est-à-dire qu'elle dépend de l'électrolyte utilisé. Par exemple, les électrodes à base de NMC sont très affectées par la libération d'espèces réactives, comme l'oxygène singulet, entraînant la réaction d'oxydation des carbonates de l'électrolyte. Par ailleurs, étant donné que la production de dioxygène ne dépend pas du potentiel électrochimique, c'est la libération du dioxygène de la structure du matériau d'électrode positive qui provoque l'oxydation chimique de l'électrolyte et, par conséquent, la formation de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Jung *et al.* ont proposé un mécanisme réactionnel simplifié de la réaction entre EC et l'oxygène provenant du matériau d'électrode positive (Figure 1.28).

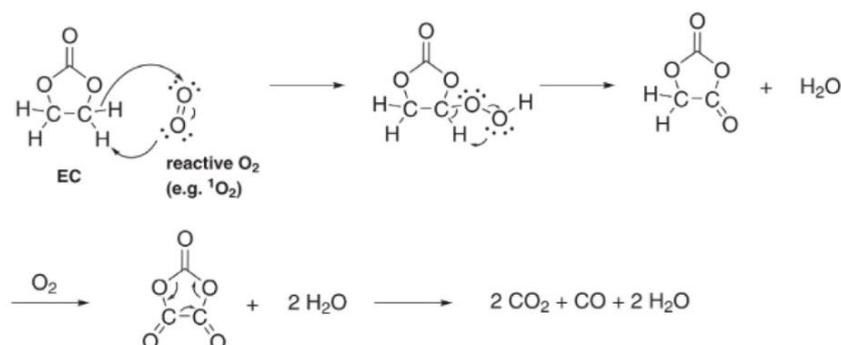


Figure 1.28. Mécanisme de réaction de l'oxydation du carbonate d'éthylène par l'oxygène singlet libéré par les électrodes de NMC. Extrait de Jung *et al.*¹²⁵

De plus, le carbonate de lithium (Li_2CO_3) formé pendant la réduction de l'électrolyte à l'électrode négative peut se retrouver à l'état de trace dans l'électrolyte. Sa décomposition à haut potentiel entraîne la formation de dioxygène et de dioxyde de carbone (réaction R20).¹²⁶



2.2.1.4. Autres gaz produits pendant le fonctionnement de la batterie

D'autres gaz sont également produits en plus faible quantité lors du fonctionnement des batteries. Gachot *et al.* ont réalisé des analyses de chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) et ont déterminé la nature des gaz produits lorsque l'électrolyte contient LiPF_6 dans EC et DMC (carbonate de diméthyle).¹²⁷

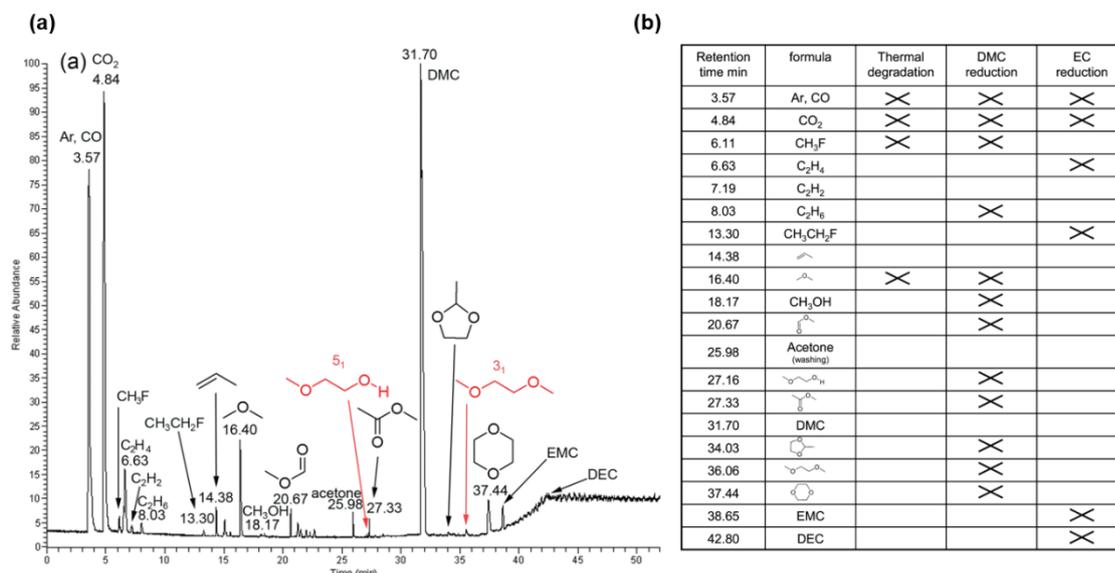


Figure 1.29. (a) Chromatogramme mesuré par GC/MS de l'électrolyte EC-DMC/ LiPF_6 contenu dans une cellule en acier inoxydable/Li cyclée à 55 °C. (b) Temps de rétention des composés désorbés de l'électrolyte EC-DMC/ LiPF_6 (LP30) récupéré dans la cellule cyclée. Les formules chimiques ont été attribuées par comparaison avec la bibliothèque des National Institutes of Standards (NIST). L'origine des composés produits (dégradation thermique, réduction de DMC ou d'EC) est détaillée dans le tableau de droite. Extrait et adapté de Gachot *et al.*¹²⁷

De fait, ces études montrent encore une fois que chaque composant de la cellule, et en particulier l'électrolyte, doit être rigoureusement choisi afin de contrôler la production de gaz. En effet, il est d'un intérêt majeur de limiter la production de gaz, puisqu'elle peut perturber la diffusion des ions lithium dans l'électrolyte, entraînant une augmentation de la résistance interne de la batterie.^{107,128} Nous verrons que cela peut notamment être caractérisé à l'aide d'analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique.

2.2.2. Caractérisation du vieillissement par spectroscopie d'impédance

Dans le but de caractériser le vieillissement des batteries lithium-ion, des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) peuvent être effectuées. Cette technique, puissante et non invasive, permet d'identifier et de suivre très rapidement l'évolution des processus de dégradation des cellules. Généralement, les spectres EIS comportent plusieurs régions d'intérêt (Figure 1.30).

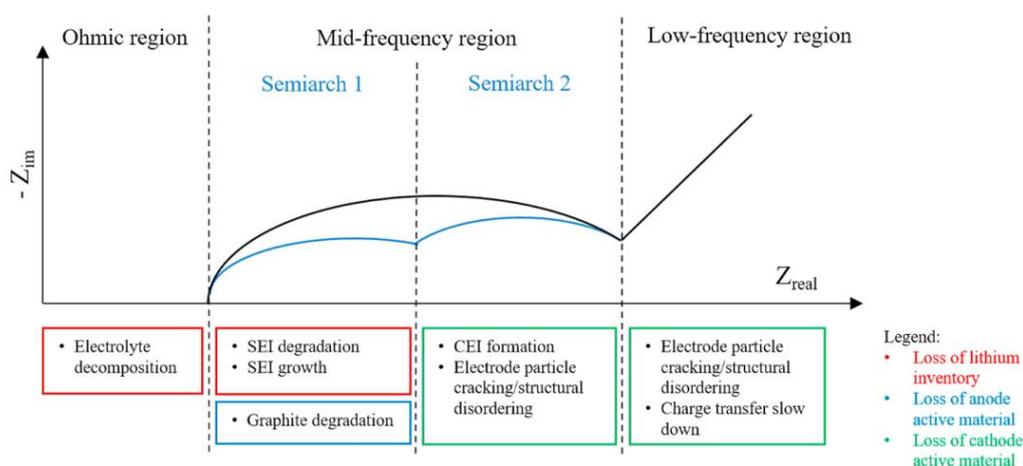


Figure 1.30. Spectre EIS typique d'une cellule Li-ion présentant les mécanismes de dégradation les plus fréquents. L'impédance est représentée en nombre complexe (équation 29). Z_{real} correspond à la partie réelle de l'impédance et $-Z_{im}$ à la partie imaginaire. Extrait de Iurilli et al.¹²⁹

La région ohmique (fréquences comprises entre le MHz et le kHz) permet d'accéder à la résistance interne lorsque l'impédance de la cellule passe d'un comportement inductif à un comportement capacitif. Elle correspond généralement à la résistance de l'électrolyte. La valeur de cette résistance interne peut être utilisée comme indicateur de l'état de fonctionnement de la batterie.¹³⁰ La région des fréquences moyennes (plusieurs kHz à 0,1 Hz) représente les processus de transfert de charge, à la fois de l'électrolyte vers la surface des électrodes et de la surface des électrodes vers le matériau actif des électrodes. Le transfert de charge est généralement composé d'une seule demi-arche ou de deux demi-arches, en fonction de la chimie des cellules et/ou du mécanisme de vieillissement.¹³¹ Enfin, la région basse fréquence (fréquences inférieures à 0,1 Hz) correspond aux processus de diffusion au niveau des deux électrodes. Cependant, cette région est souvent négligée puisque les informations nécessaires à la

compréhension des processus des vieillissement sont observables aux hautes et moyennes fréquences.¹³²

Afin d'illustrer la technique d'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique, nous prendrons comme exemple l'étude réalisée par Nguyen et Lucht.¹³³ Elle permet à la fois de mettre en avant l'intérêt de la technique, mais également de montrer l'influence de l'ajout d'additif dans l'électrolyte sur le comportement électrochimique de piles-boutons contenant une électrode négative en silicium et une électrode positive en lithium-métal. Pour cela, Nguyen et Lucht ont réalisé des analyses EIS sur les piles-boutons après trois cycles (cycles de formation de la SEI) et après cinquante-trois cycles (vieillesissement en cyclage des piles-boutons), à chaque fois en fin de décharge, c'est-à-dire en fin de délithiation du silicium.

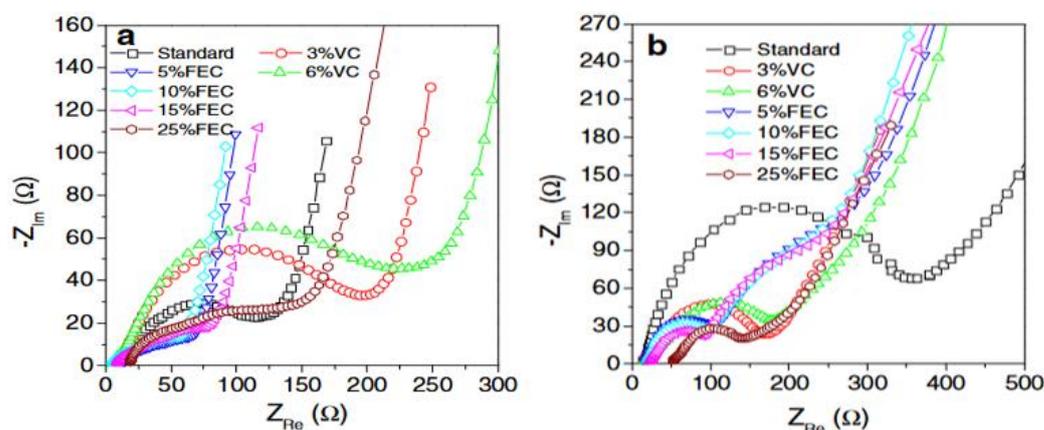


Figure 1.31. Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique de piles-boutons contenant une électrode négative en silicium et une électrode positive en lithium métal après (a) trois cycles (cycles de formation de la SEI) et (b) cinquante-trois cycles dans différents électrolytes. L'électrolyte « standard » correspond à l'électrolyte de référence : 1.2 M LiPF₆ dans EC/DEC (1/1). Extrait et adapté de Nguyen et Lucht.¹³³

L'utilisation de la spectroscopie d'impédance après trois cycles permet d'avoir une idée rapide de l'état de santé des piles. En effet, comme mentionné au début de cette partie, il est possible d'obtenir des informations sur la résistance de l'électrolyte, sur la résistance liée à la formation d'une SEI (couche poreuse ou dense et homogène ou inhomogène à la surface de l'électrode) et sur la résistance du transfert de charge. La Figure 1.31 montre qu'après les cycles de formation, les cellules contenant VC ont une impédance plus élevée que les cellules contenant l'électrolyte standard (sans additif), tandis que les cellules contenant de l'électrolyte avec une faible teneur en FEC (5-15%) présentent des impédances plus faibles.

Les auteurs mettent en avant que l'augmentation de l'impédance pour les systèmes contenant VC montre que la SEI formée est plus dense et par conséquent plus résistive, mais aussi plus protectrice. Il est d'ailleurs intéressant de noter que l'impédance des cellules cyclées dans l'électrolyte standard augmente de manière significative après cinquante-trois cycles, alors que l'impédance des cellules contenant de l'électrolyte en présence de FEC ou de VC n'est que légèrement modifiée. Cela signifie que l'ajout d'additif a permis la formation d'une couche de protection de qualité, qui contribue très fortement à la

diminution de la résistance de transfert de charge de l'électrolyte, et par conséquent de la pile-bouton.

En définitive, la spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique puissante qui permet d'obtenir des informations sur des dispositifs non-vieillis, pendant et après cyclage ou après un vieillissement calendaire.

2.3. Les moyens de ralentir le vieillissement

La connaissance des phénomènes de dégradation est primordiale et nécessaire pour un fonctionnement optimal aussi long que possible des batteries. De nombreuses recherches ont contribué à la compréhension des processus de vieillissement aux électrodes, dans les électrolytes ainsi qu'aux interfaces entre les électrodes et les électrolytes et permettent ainsi de proposer des voies d'optimisation de l'ensemble.

2.3.1. Le criblage d'électrolyte

Comme mentionné précédemment, l'électrolyte apparaît comme un élément majeur de la compréhension et de la lutte contre le vieillissement des batteries lithium-ion. Des études récentes ont montré que les performances des batteries sont corrélées au choix de l'électrolyte et peuvent être par ailleurs améliorées en adaptant sa formulation.¹³⁴⁻¹³⁶ Il existe de nombreuses études dans la littérature, chacune présentant différents électrolytes. De fait, la comparaison des performances en cyclage ou de la production de gaz par exemple, devient très compliquée étant donné que les études ne sont pas souvent réalisées dans les mêmes conditions.

Par ailleurs, il est également très difficile de trouver des études sur le criblage d'électrolytes, puisqu'elles sont très couteuses en terme de ressources techniques et humaines. En fait, les travaux réalisés en 2014 par le groupe de Dahn constituent toujours la référence en matière de sélection des électrolytes pour les batteries lithium-ion.¹³⁷ Dahn *et al.* ont mis en évidence l'influence de la nature et de la quantité de plusieurs additifs, dans l'électrolyte EC/EMC (3/7 wt%) contenant $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de LiPF_6 sur les performances électrochimiques de pouch-cells contenant des électrodes $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$. Ainsi, grâce à des analyses par coulométrie de haute précision et de spectroscopie d'impédance électrochimique, ils ont classé les additifs et identifié les plus performants en mesurant la perte de capacité de la batterie (charge slippage en mAh/cycle, Figure 1.32), entre plusieurs cycles.

Comme nous l'avons vu précédemment, la perte de capacité de la batterie, liée à la dégradation des différents constituants et à la production de gaz ou à l'évolution de la SEI et à sa résistance, est un bon indicateur de la dégradation de la batterie. De fait, dans l'étude présentée ici,¹³⁷ la perte de capacité correspond aux différents phénomènes de dégradation énumérés précédemment. En d'autres termes, plus la perte de capacité est faible, meilleur est l'additif. Nous pouvons remarquer qu'il y a un fort effet

de l'ajout d'additif sur les performances des batteries.

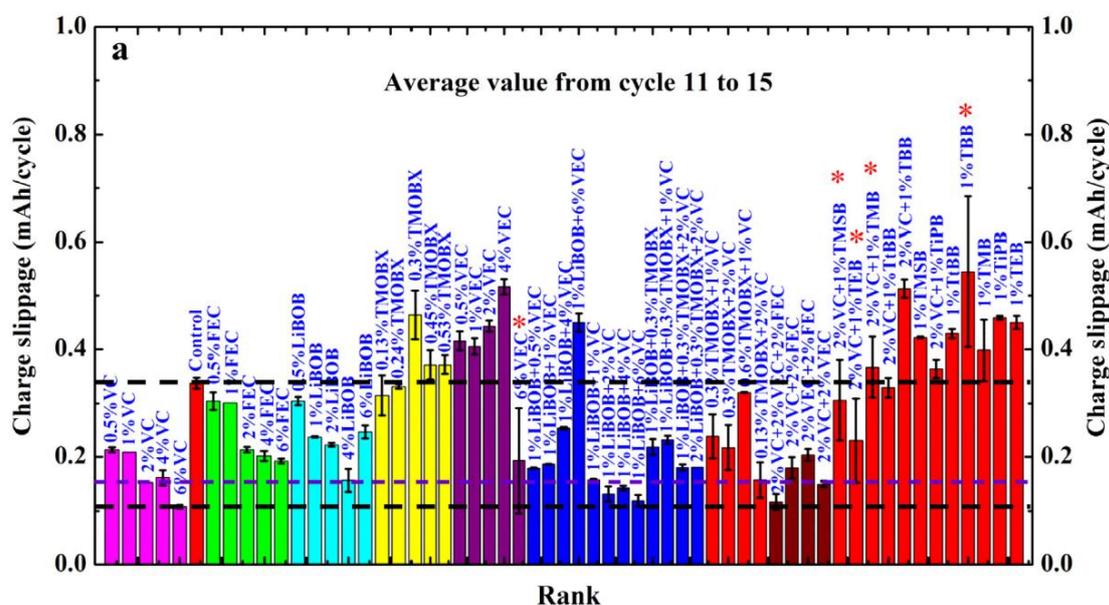


Figure 1.32. Mesure de la perte de capacité de pouch-cells avec des électrodes à base de LiCoO_2 et de graphite et un électrolyte contenant différents additifs. L'électrolyte de référence, nommé « control », correspond à EC/EMC (3/7 %wt) contenant $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de LiPF_6 . Extrait de Wang *et al.*¹³⁷

Dahn *et al.* ont testé de nombreux additifs ayant des fonctions et des applications variées. Le carbonate de vinylène (VC) et le carbonate de fluoroéthylène (FEC) sont très utilisés en tant qu'additifs dans les électrolytes (Figure 1.5). Leur utilisation présente un intérêt majeur pour la formation d'une SEI stable sur la surface de l'électrode négative. Nous verrons plus en détails leur incidence sur la SEI formée dans la partie 2.3.3. D'autres additifs, moins utilisés dans les batteries, comme le bis(oxalato) borate de lithium (LiBOB) sont également présentés dans cette étude. L'intérêt de cet additif ionique résulte en une meilleure tenue en cyclage.

En définitive, la composition de l'électrolyte a un fort impact sur les performances électrochimiques. Les auteurs mettent en particulier en évidence le fait que l'ajout d'additifs utilisés seuls ou en combinaison avec le VC et/ou le LiBOB présentent les meilleures performances.¹³⁷

2.3.2. Optimisation des électrodes

Même si l'électrolyte joue un rôle majeur dans les processus de dégradation des batteries, l'optimisation des électrodes a un grand intérêt dans la lutte contre le vieillissement. Nous présenterons tout d'abord les phénomènes de dégradation des électrodes de silicium, avant de proposer des voies d'amélioration.

2.3.2.1. Phénomènes de dégradation du silicium et impact sur la SEI

La réaction d'alliage entre le lithium et le silicium entraîne l'expansion volumique du matériau

d'électrode négative lors de la lithiation et sa contraction pendant la délithiation (Figure 1.33). Ce phénomène de variation de volume entraîne des instabilités électrochimiques et mécaniques. Il est certainement la raison principale de la perte de capacité (diminution de la quantité de courant au cours du temps) de la batterie.

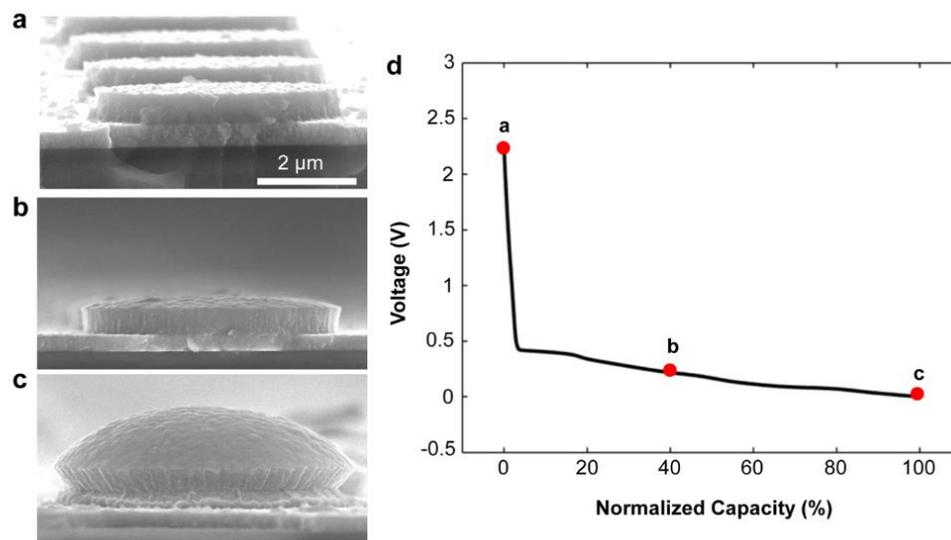


Figure 1.33. (a) Image obtenue par microscopie à balayage (MEB) d'électrodes de silicium amorphe avant la première lithiation. (b) État intermédiaire de l'électrode pendant la première lithiation électrochimique. (c) Electrode de silicium entièrement lithiée (formation de la phase $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$) présentant une expansion volumique. (d) Tension normalisée en fonction de la capacité de lithiation. Les points rouges indiquent les états montrés dans les images MEB de (a-c). Extrait de Wang *et al.*⁹⁸

Beaulieu *et al.* ont montré par microscopie à force atomique (AFM) que les variations de volume du silicium après lithiation sont de l'ordre de 300%. Pendant la délithiation, le volume du silicium diminue sans jamais revenir au volume initial (Figure 1.34).¹³⁸

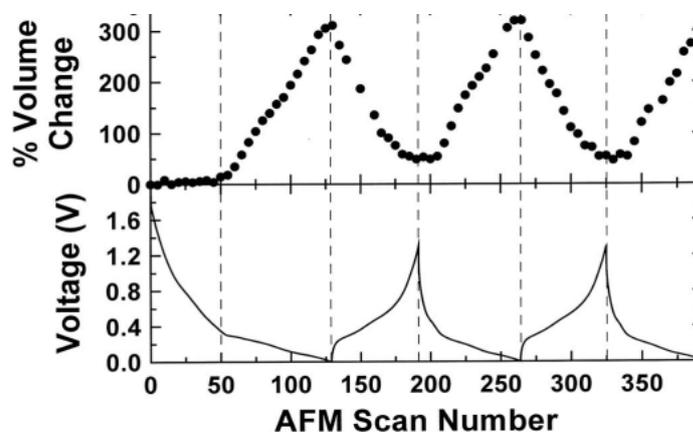


Figure 1.34. Evolution du volume du silicium lithié mesuré par AFM en fonction du potentiel. Schéma extrait et adapté de Beaulieu *et al.*¹³⁸

De fait, les contraintes mécaniques induites par l'expansion volumique au cours des cyclages entraînent :

- la pulvérisation des particules de silicium ;
- la formation d'une SEI instable à la surface du silicium ;
- la perte de contact électrique de particule à particule et, par la suite, des particules au collecteur de courant, entraînant l'isolation électrique de l'électrode négative.

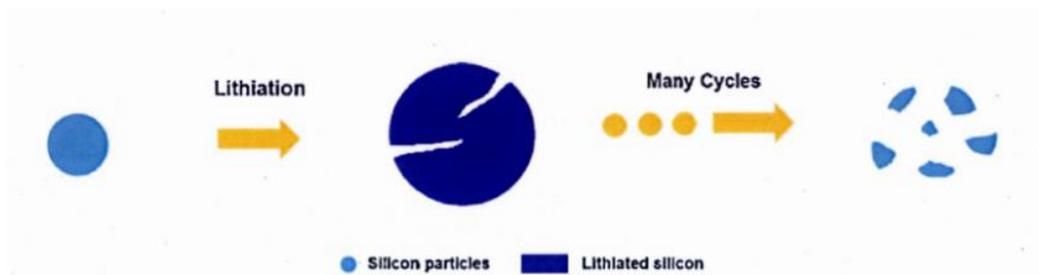


Figure 1.35. Mécanismes de dégradation du silicium. La figure présente la fracture et la pulvérisation du silicium au cours du cyclage. Extrait et adapté de Graetz et al.¹³⁹

Les variations volumiques, au cours des phases de lithiation et de délithiation, provoquent la fracture de la SEI formée. Ainsi, du silicium constitutif de l'électrode négative se retrouve ainsi sans couche de protection et est donc de nouveau accessible à l'électrolyte, entraînant la formation d'une SEI sur ses surfaces libres. En conséquence, il y a formation en continu de la SEI au cours du cyclage, résultant en une grande consommation irréversible d'ions lithium et d'électrons.¹⁴⁰ De plus, l'accumulation importante de produits de dégradation entraîne une augmentation de la résistance de transfert de charge, une diminution de la conductivité électronique de l'électrode négative, ainsi qu'une perte irréversible de la capacité à chaque cycle.⁹⁰

Même si l'insertion et la désinsertion des ions lithium (Li^+) dans le silicium permettent le fonctionnement de la batterie, ils ont en définitive un fort impact sur ses performances. Ces phénomènes de (dé)lithiation ont une incidence sur la tenue en cyclage en entraînant des transformations structurales et morphologiques du silicium (Figure 1.33), ainsi que des contraintes et des fissurations au niveau des couches de SEI formée. Les changements de morphologie au cours des processus de lithiation et de délithiation provoquent des phénomènes de dégradation au sein même du silicium. Les mécanismes à l'interface électrode/électrolyte ont été largement étudiés afin d'améliorer la compréhension des phénomènes de vieillissement lorsque le silicium est utilisé comme matériau d'électrode négative. Des solutions d'optimisation du silicium sont présentées dans la partie ci-dessous.

2.3.2.2. Voies d'amélioration du silicium

Différentes voies d'amélioration ont été proposées : en premier, le contrôle de la taille et de la morphologie du silicium semble être un atout majeur afin de limiter les processus de vieillissement de

la batterie. De plus, le choix du liant et de l'additif conducteur pour l'optimisation de la formulation des électrodes joue également un rôle pour une meilleure tenue mécanique des électrodes lors du cyclage. Enfin, l'optimisation de la SEI est nécessaire pour une amélioration de la durée de vie de la batterie.

Afin d'améliorer les performances et de limiter les phénomènes de dégradation du silicium, présentés dans la partie 1.2.3.3, la réduction de la taille des particules et la nanostructuration des électrodes sont souvent privilégiées. Plusieurs architectures, présentant des dimensions différentes ont été étudiées. Il existe les nanoparticules (0D), les nanofils, nanotubes et nanofibres (1D), les films minces (2D) et les structures poreuses (3D). D'autres études se sont également intéressées à l'utilisation d'électrode composite (Si@C), et ont montré leur intérêt particulier dans la tenue en cyclage de ces électrodes. Tout cela a, par ailleurs, été très largement étudié dans la littérature.¹⁴¹⁻¹⁴⁷

L'utilisation de structures 1D a permis l'amélioration de la tenue mécanique en cyclage du silicium. Leurs principaux atouts sont leur forte adhésion au collecteur de courant et l'amélioration du transport électronique grâce à la structure unidimensionnelle. De plus, l'espacement entre les nanofils, les nanotubes ou les nanofibres permet une meilleure accommodation de l'expansion volumique.¹⁴⁸ Toutefois, la quantité de matériau actif présent dans ce type de matériau est faible, ce qui ne permet pas d'obtenir une batterie de grande capacité.

L'avantage principal des films minces (2D) est d'avoir une épaisseur faible, ce qui permet une diffusion plus facile des ions lithium. Cela limite également la pulvérisation des particules de silicium. De surcroît, ce type de structure permet d'obtenir une très bonne adhésion du matériau sur le collecteur de courant et de très bonnes performances en terme de durée de vie.^{139,149} Cependant, les performances sont réduites lorsque l'épaisseur du film augmente.¹⁴¹

L'utilisation de matériaux 3D présente également des avantages. En effet, leur grande porosité permet de compenser l'expansion volumique.¹⁵⁰ De plus, étant donné que le silicium est exposé à l'électrolyte dans les trois dimensions, les chemins de diffusion du lithium au sein des structures poreuses sont plus courts.¹⁵¹

L'utilisation d'électrodes composites silicium/carbone présente de nombreux avantages. Dans ces matériaux, le silicium et le carbone sont considérés comme des matériaux actifs. La capacité d'une batterie comportant une électrode négative à base de Si@C est proche de $1000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Etant léger et tolérant aux contraintes mécaniques, le carbone permet de limiter l'expansion volumique du silicium qui subit alors une faible expansion volumique lors de la lithiation (10%). Les matériaux composites peuvent être obtenus par différentes méthodes : broyage mécanique, pyrolyse, pyrolyse laser, dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et dépôt thermique en phase vapeur (TVD).

Grâce à des expériences de microscopie électronique en transmission *in situ* (MET), Liu *et al.* ont observé que la taille critique des nanoparticules de silicium était d'environ 150 nm (Figure 1.36).¹⁴⁷

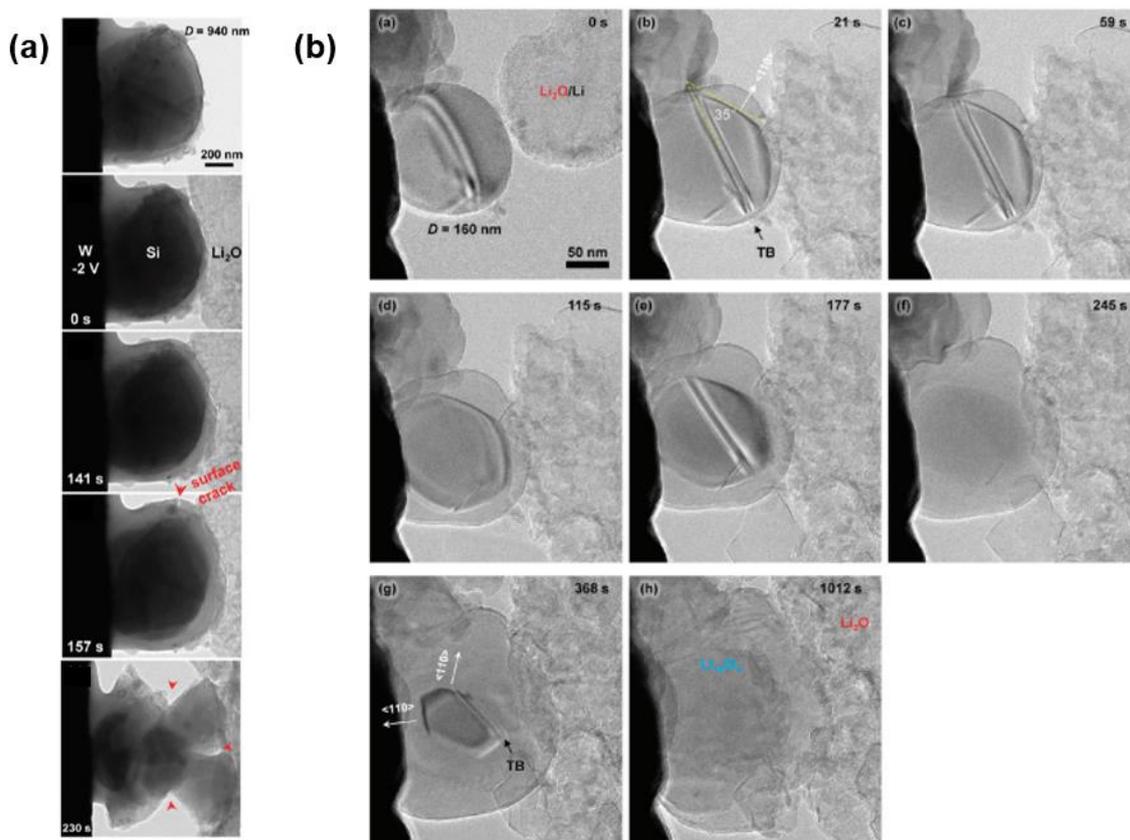


Figure 1.36. Images obtenues par MET : (a) de la lithiation d'une grande particule de silicium (940 nm) présentant une fissuration superficielle après 157 secondes et une fracture de la particule après 230 s de cyclage et (b) de la lithiation d'une nanoparticule de silicium (160 nm, taille critique) ne présentant pas de fracture, même après une lithiation complète (formation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) après 1012 secondes. Extrait et adapté de Liu et al.¹⁴⁷

En dessous de cette taille, les nanoparticules ne se fracturent pas lors de l'expansion volumique (Figure 1.37).¹⁴⁰

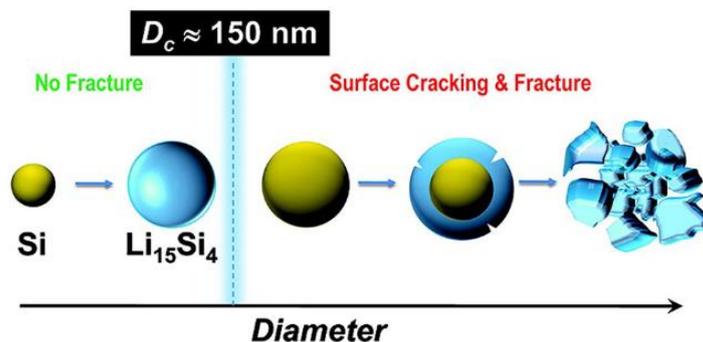


Figure 1.37. Mécanismes de dégradation en fonction de la taille du silicium. Extrait et adapté de Liu et al.¹⁴⁷

De plus, les chemins de diffusion des ions lithium et de transport des électrons sont raccourcis dans les nanoparticules.^{152,153} Li et al. ont montré que l'utilisation d'une électrode à base de silicium nanométrique permettait une bien meilleure tenue en cyclage que lors de l'utilisation de silicium micrométrique (Figure 1.38).¹⁵⁴

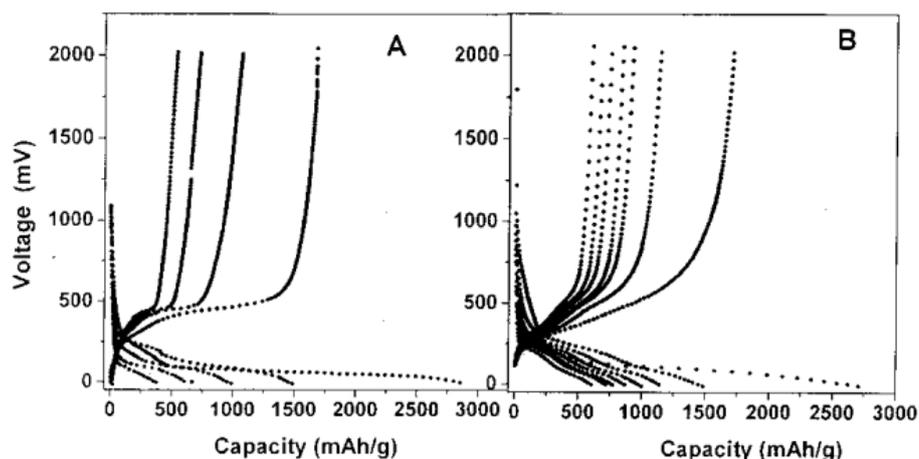


Figure 1.38. Courbe de charge et de décharge d'un silicium micrométrique (a) et d'un silicium nanométrique (b). L'électrolyte est composé de 1 M LiPF_6 dans EC/DEC (1/1). La densité de courant est de $0,1 \text{ mA/cm}^2$. Les cellules ont été cyclées entre 0,0 et 2,0 V. Extrait de Li et al.¹⁵⁴

D'après la Figure 1.38, nous pouvons constater que les phénomènes de dégradation sont largement atténués avec l'utilisation du silicium nanométrique. Les expériences en cyclage ont montré que le silicium nanométrique pouvait encore délivrer une capacité de 1500 mAh.g^{-1} après une vingtaine de cycles tandis que le silicium micrométrique ne fournissait plus aucune capacité après cinq cycles.

Cependant, la densité volumique et, par conséquent, la capacité volumique des nanoparticules sont plus faibles. Il peut également y avoir une augmentation des réactions parasites entre l'électrolyte et l'électrode en raison de la plus grande surface développée par le matériau.¹⁵³ Une importante perte de capacité dès le premier cycle résulte aussi de la grande surface développée. Mais les avantages de l'utilisation de silicium nanométrique sont très largement supérieurs à ses inconvénients. Pour n'en citer que quelques uns, le silicium nanométrique permet une meilleure tenue en cyclage, un gain en capacité et une efficacité coulombique plus élevée.

Par conséquent, du silicium nanométrique a été utilisé et sera présenté dans la dernière partie de ce manuscrit.

2.3.3. Optimisation de la SEI

Dans le but de former une SEI stable au cours du cyclage et de limiter l'irréversibilité, une autre stratégie consiste à ajouter des additifs dans l'électrolyte.

De nombreuses études ont montré que l'ajout de carbonate de vinylène (VC),¹⁵⁵ de carbonate de fluoroéthylène (FEC)¹⁵⁶ ou encore de carbonate de vinyle et d'éthylène (VEC),¹⁵⁷ permettait d'améliorer la durée de vie des électrodes et les performances électrochimiques de la batterie. Les formules chimiques de ces additifs sont présentées sur la Figure 1.5. Ces additifs ont la particularité d'avoir des potentiels de réduction plus élevés que les solvants de l'électrolyte. De fait, ils se réduisent à la surface

du silicium avant les solvants et permettent la formation d'une SEI plus stable.

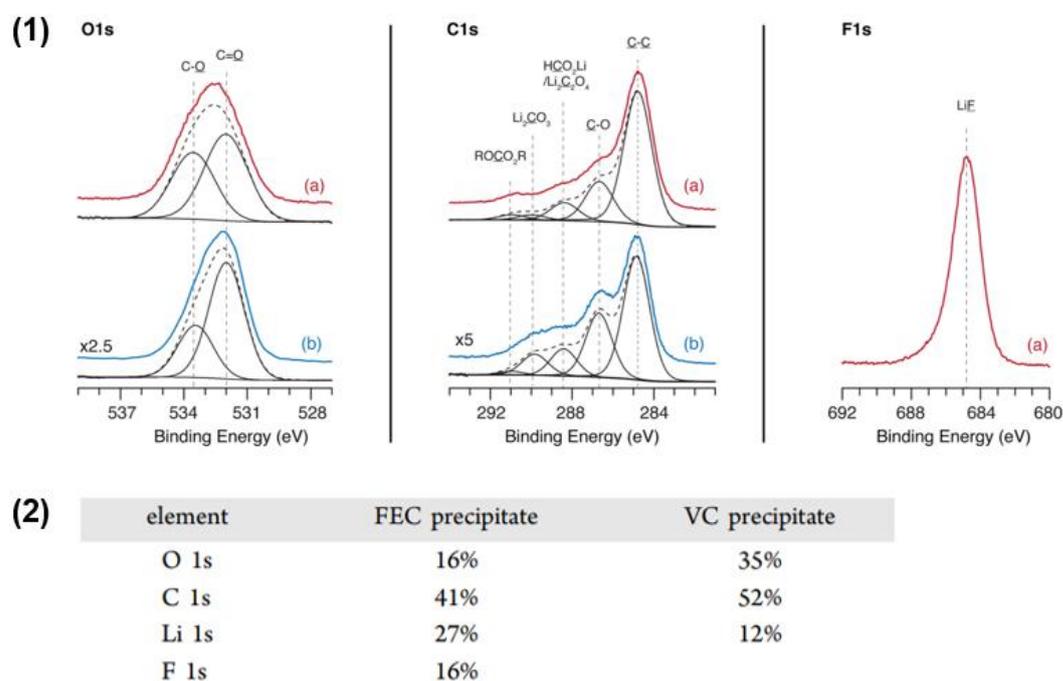


Figure 1.39. (1) Spectres XPS des espèces formées après cyclage (a) de FEC et (b) de VC purs. Les déconvolutions des spectres sont représentées en noir. (2) Concentrations élémentaires relatives obtenues lors des analyses XPS. Extrait et adapté de Michan *et al.*¹⁵⁸

Les analyses XPS présentées sur la Figure 1.39 montrent que les produits de dégradations de VC et de FEC sont chimiquement très similaires, avec néanmoins quelques différences.¹⁵⁸⁻¹⁶⁰ L'ajout de VC contribuerait à la formation d'une SEI de nature plus polymérique, ce qui lui permet d'être plus résistante face aux variations volumiques du silicium.¹⁶¹ Avec l'ajout de FEC, une couche de LiF se déposerait à la surface de la SEI et la protégerait des attaques de l'électrolyte.¹⁶² Dans tous les cas, les auteurs s'accordent à dire que la SEI formée est plus fine, plus dense, uniforme et moins résistive sur toute la surface du silicium avec la présence des additifs.¹⁶³⁻¹⁶⁵ Etacheri *et al.* ont montré que FEC se transformait en VC. Ensuite, VC polymérise pour former des polycarbonates lors du cyclage (Figure 1.40).¹⁵⁶

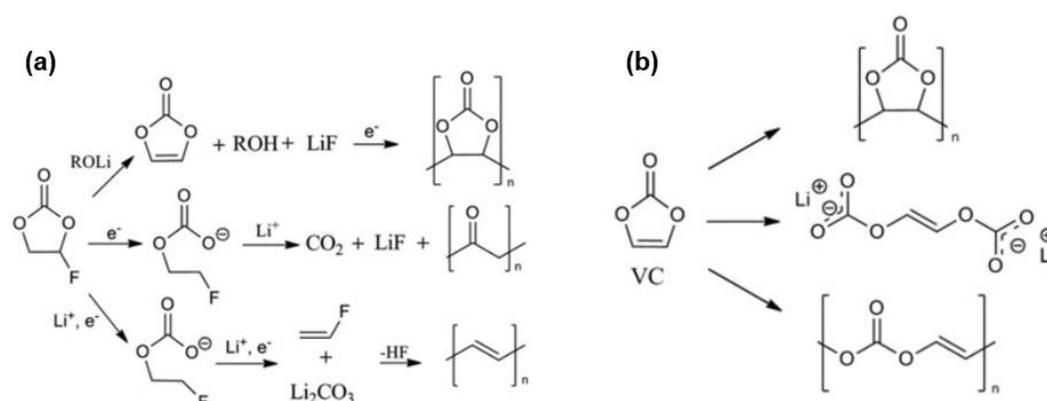


Figure 1.40. Produits de décomposition de FEC (a) et VC (b) au cours du cyclage et de la formation de la SEI. Extrait et adapté de Winkler *et al.*¹⁶⁶

La Figure 1.41 représente un schéma récapitulatif de cette partie.

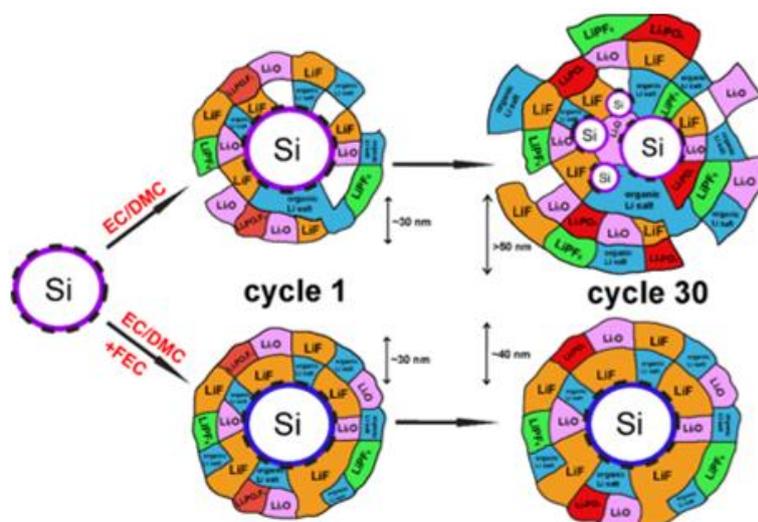


Figure 1.41. Influence de l'ajout d'un additif (FEC) sur la composition et la morphologie de la SEI formée. Extrait et adapté de Li et al.¹⁶³

Même si nous avons montré que les électrodes ont un rôle à jouer afin d'atténuer ces phénomènes, l'optimisation de la composition de l'électrolyte est décisive. De ce fait, le criblage d'électrolytes est nécessaire afin de choisir les solvants et les additifs les plus adaptés pour une application donnée. Cependant, ces expériences sont souvent très longues, fastidieuses et très chères en terme de ressources techniques et humaines. Ainsi, le développement d'une méthode qui permet l'étude du vieillissement accéléré constitue un enjeu important.

Nous montrerons dans la troisième partie de ce manuscrit, que la radiolyse permet de réaliser des études de vieillissement accéléré des batteries lithium-ion.

3. La radiolyse comme accélérateur du vieillissement

Plusieurs études ont récemment démontré que la radiolyse constituait une approche chimique accélérée permettant d'étudier fondamentalement le comportement de différentes parties des batteries.¹⁶⁷⁻¹⁷¹ En d'autres termes, la radiolyse permet de simuler en un temps réduit le vieillissement des batteries lithium-ion. Par ailleurs, cette technique présente de nombreux avantages que nous détaillerons par la suite. L'objectif de cette partie est ainsi de comprendre comment l'étude d'un processus électrolytique long peut être réalisé plus rapidement en utilisant la radiolyse.

3.1. Définition de la radiolyse

3.1.1. La radiolyse en milieu organique

Par définition, la radiolyse est la décomposition de la matière (solide, liquide ou gazeuse) sous l'effet

des rayonnements ionisants.



Une partie de l'énergie transportée par ces rayonnements est capable de provoquer des modifications de la matière en produisant des cassures ou des réarrangements de liaisons chimiques. Le dépôt d'énergie dans la matière entraîne la production de nouvelles espèces (réaction R21). L'interaction primaire entre la matière (M pour molécule) et les rayonnements ionisants entraîne la formation d'un radical cation oxydé ($\text{M}^{+\bullet}$), d'un électron (e^{-} , éjecté lors de l'ionisation de M) et d'une molécule excitée (M^*) provenant de la recombinaison entre le radical cation et l'électron.¹⁷²

3.1.2. Le rendement radiolytique

Le rendement radiolytique correspond à la quantité de matière formée ou consommée par unité d'énergie déposée dans la matière. En d'autres termes, il correspond à un rendement de formation ou de disparition d'une espèce par radiolyse, rapportée à la quantité d'énergie absorbée par le milieu.

$$G(X_i) = \frac{n_p(X_i)}{D \times m} \quad \text{Eq. 1}$$

Avec :

- n_p : quantité de matière produite par radiolyse (mol) ;
- D : dose absorbée par le milieu. Elle correspond à l'énergie déposée par unité de masse par un rayonnement ionisant. Elle s'exprime en Gray ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$) ;
- m : masse irradiée (kg).

La dose (D) correspond à l'énergie cédée par les rayonnements au milieu qu'ils traversent. Cette dose s'exprime en gray (Gy), qui correspond à l'énergie transférée au système étudié par unité de masse :

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Eq. 2}$$

Le rendement radiolytique s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$, mais il est parfois exprimé en molécules/100 eV. La conversion entre les deux unités est la suivante :

$$1 \text{ molécule}/100\text{eV} = 1,036 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1} \quad \text{Eq. 3}$$

Les mesures du rendement radiolytique peuvent être déterminées rapidement après l'interaction rayonnement-matière afin d'éviter des réactions secondaires provenant de la réaction de produits primaires de radiolyse entre eux. On parle de rendement radiolytique primaire. En fait, toutes les mesures réalisées sur des échelles de temps relativement longues (secondes, minutes, heures ou semaines) doivent impérativement prendre en compte une évolution chimique secondaire. Ces réactions secondaires conduisent à la détermination d'un rendement radiolytique dit « apparent ».

3.2. Produits stables formés en radiolyse

Nous avons vu, dans ce chapitre, que les phénomènes de dégradation se produisant lors du vieillissement des batteries lithium-ion sont nombreux. Nous n'avons cependant pas mentionné le fait que tous ces processus sont lents. En effet, le temps nécessaire à l'accumulation de produits de dégradation peut aller de quelques semaines à quelques mois. Toutefois, des travaux réalisés au NIMBE (CEA de Saclay) ont montré que les produits de décomposition des carbonates linéaires purs (DEC, DMC) sont identiques à ceux obtenus en électrolyse, si ce n'est qu'ils se forment à une vitesse très accélérée.¹⁶⁷

Au cours des expériences de radiolyse, l'électrolyte est directement soumis aux rayonnements ionisants. Des électrons et des trous ($M^{+\bullet}$, e^-) sont produits au sein de l'électrolyte puisque le milieu est homogène. Des molécules à l'état excité (M^*) sont également formées. Ces molécules excitées peuvent conduire à la formation d'un certain nombre d'espèces. Le cas du DEC est illustré ci-dessous :¹⁶⁷



La constante diélectrique de DEC à température ambiante est faible (2,8). Cela signifie que la recombinaison de l'électron et du radical cation formé est très favorable. De plus, les radicaux cations n'ayant pas réagi avec l'électron peuvent subir une réaction de transfert de proton, conduisant à la formation de différentes espèces selon la réaction suivante :



Toutefois, d'autres chemins réactionnels entre le radical cation et le DEC sont possibles. Ortiz et *et al.* ont proposé les réactions suivantes :¹⁷³



Toutes ces réactions peuvent conduire à la formation de produits stables (Figure 1.42). De plus, les électrons restants et qui n'ont pas réagi avec le cation radicalaire se solvatent principalement. L'électron peut conduire à différentes ruptures homolytiques de liaison et la formation de radicaux. Néanmoins, Ortiz *et al.* mettent en avant le fait que les deux voies de réaction d'oxydo-réduction sont mineures dans leurs conditions expérimentales. Les différents produits rapportés dans cette étude sont donc principalement attribués à la réactivité de la molécule excitée DEC^* . Ces molécules excitées peuvent former directement de petites molécules telles que CO, CO₂ ou H₂, et conduisent également à différentes ruptures de liaisons homolytiques.

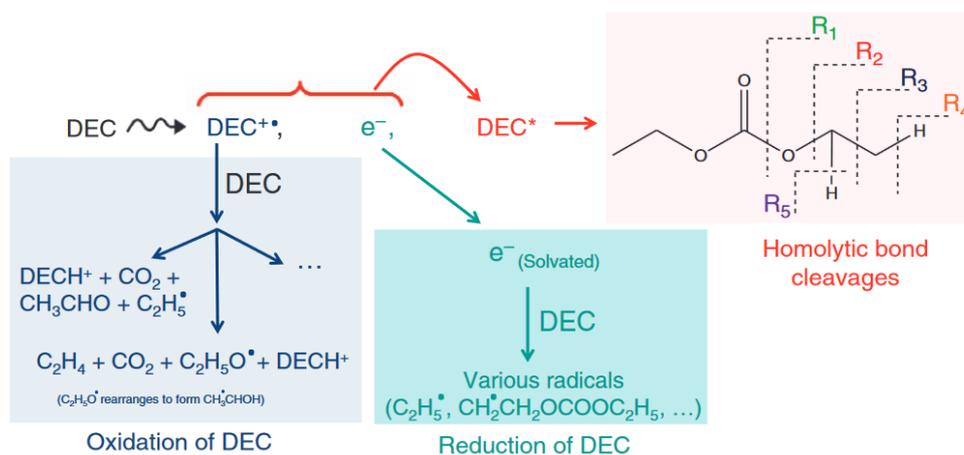


Figure 1.42. Mécanisme réactionnel de DEC soumis aux rayonnements ionisants. La voie principale (en rouge) issue de la réactivité de DEC à l'état excité, entraîne la formation des radicaux R_1 à R_5 , suite à diverses ruptures homolytiques de liaisons. Parmi les voies de réaction possibles, la réduction du DEC est indiquée en turquoise et son oxydation en bleu. Extrait de Ortiz *et al.*¹⁶⁷

Il est important de rappeler que dans les batteries, les réactions d'oxydation ont lieu à l'électrode positive et les réactions de réduction à l'électrode négative. En radiolyse, les deux chemins réactionnels ont lieu en même temps au sein du liquide.

La détection des produits de décomposition formés sous irradiation, à l'aide de techniques de chromatographie notamment, a permis de montrer que les produits stables formés en phase liquide ou en phase gazeuse sont similaires en radiolyse et en électrolyse. Ortiz *et al.* ont comparé les gaz détectés dans le cas de l'irradiation du carbonate de diéthyle en présence du sel $LiPF_6$ et les gaz formés pendant les cycles de charge et de décharge de batteries.¹⁶⁸ Les auteurs ont réalisé des expériences en batterie contenant le même électrolyte ($LiPF_6/DEC$), une électrode négative en graphite et une électrode positive de type LNMO (Figure 1.43). Afin d'accélérer le vieillissement de l'électrolyte et donc la formation des produits de dégradation, la cellule a été cyclée puis maintenue à haut potentiel (4,9 V) à haute température (55°C, limite de stabilité thermique du sel utilisé).

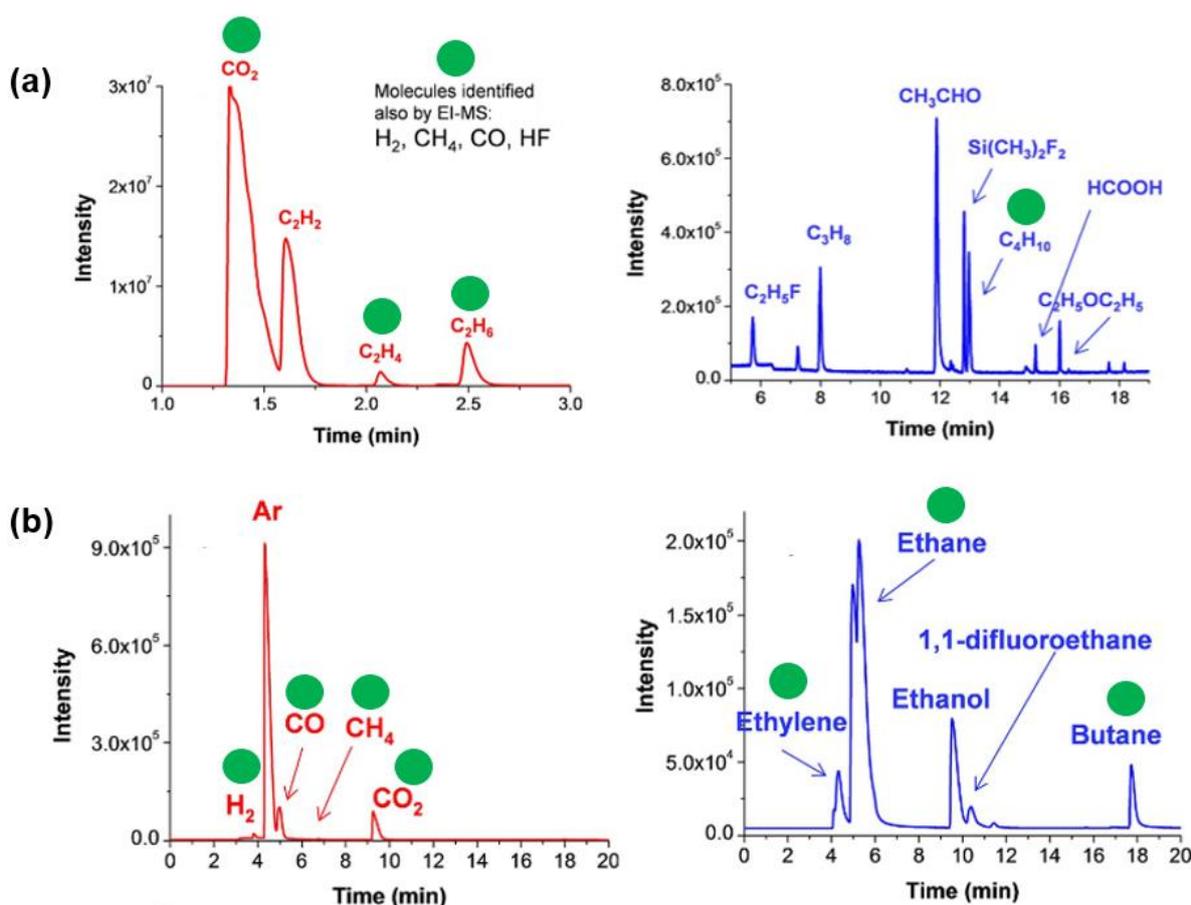


Figure 1.43. Produits de décomposition en phase gazeuse de LiPF_6/DEC mesurés par GC/MS après une irradiation de 20 kGy (a) et après cyclage d'une cellule électrochimique contenant le même électrolyte. Les chromatogrammes représentent l'intensité des espèces formées en fonction du temps de rétention. Les gaz marqués d'un cercle vert sont identifiés lors des expériences de radiolyse et électrochimiques. Les molécules (H_2 , CH_4 , CO et HF) identifiées par EI/MS ont également été identifiées au cours des expériences électrochimiques. Extrait et adapté de Ortiz et al.¹⁶⁸

En plus des produits déjà détectés lors de la radiolyse du DEC seul,¹⁶⁷ des composés fluorés sont également formés : $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ et $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}_2$. La molécule $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}_2$ est également observée dans l'échantillon non irradié. Ces composés sont généralement dus à l'interaction du sel de lithium avec la colonne de la chromatographie

De surcroît, les expériences montrent que l'irradiation génère quelques composés qui ne sont pas produits lors des tests électrochimiques. Les auteurs attribuent cette observation au fait que les rayonnements ionisants délivrent une quantité importante d'énergie en un intervalle de temps court, ce qui permet de mettre en évidence la formation de molécules présentes en faible quantité. Par ailleurs, la radiolyse favorise les réactions radicaux/radicaux. De fait, cette hypothèse pourrait expliquer la présence de propane, d'acétaldéhyde, de diéthyléther et d'acide formique après irradiation. Ces gaz ont également été détectés lors de tests électrochimiques.^{127,174} La Figure 1.43 met également en avant la formation d'acétylène (C_2H_2) après irradiation, mais non après électrolyse. Par conséquent, les auteurs pensent que

la radiolyse entraîne également la formation d'espèces issues de voies de réaction qui sont moins favorisées dans les expériences électrochimiques.

Par ailleurs, des expériences complémentaires de spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) ont été réalisées afin de déterminer les espèces formées dans la phase liquide après irradiation et après cyclage. La comparaison entre radiolyse et électrolyse montre que la plupart des espèces sont communes (Figure 1.44). Toutefois, il est possible de les observer après quelques minutes, voire quelques heures d'irradiation. Cela met en exergue la capacité de cette technique à réduire la durée des expériences pour l'étude des mécanismes de dégradation de l'électrolyte, par exemple.

Table 3. LiPF ₆ dependent ions detected by HRMS in the 1 molL ⁻¹ LiPF ₆ /DEC solutions submitted to radiolysis or electrolysis. The circle indicates if the species is detected in radiolysis or electrolysis experiments.			
Formula	Proposed structure	Rad.	Elec.
H ₃ O ₃ PF	(OH) ₂ (F)P=O + H ⁺	●	●
C ₄ H ₈ O ₃ F	ethylmethyl carbonate-F + H ⁺	●	●
C ₂ H ₈ O ₄ P	(OH) ₂ (OC ₂ H ₅) ₁ P=O + H ⁺	●	●
C ₂ H ₇ O ₃ PF	(F) ₁ (OH) ₁ (OC ₂ H ₅) ₁ P=O + H ⁺	●	●
C ₂ H ₆ O ₂ PF ₂	(F) ₂ (OC ₂ H ₅) ₁ P=O + H ⁺	●	●
C ₅ H ₁₀ O ₃ F	CH ₃ -CH ₂ -O-CO-O-C ₂ H ₄ F + H ⁺	●	●
C ₂ H ₈ O ₅ P	(OH) ₂ (OCOCH ₃)P=O + H ⁺	●	●
C ₄ H ₁₂ O ₄ P	(OH) ₁ (OC ₂ H ₅) ₂ P=O + H ⁺	●	●
C ₄ H ₁₁ O ₃ PF	(F) ₁ (OC ₂ H ₅) ₂ P=O + H ⁺	●	●
C ₃ H ₆ O ₄ PF ₂	(F) ₂ (OCO ₂ C ₂ H ₅) ₁ P=O + H ⁺	●	●
C ₅ H ₁₂ O ₅ P	(OC ₂ H ₅)(CO ₂ C ₂ H ₅)(OH)P=O + H ⁺	●	●

Figure 1.44. Espèces formées dans la phase liquide lors d'expériences de radiolyse ou d'électrolyse. Les espèces sont détectés par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS). Le cercle indique si l'espèce est détectée dans les expériences de radiolyse ou d'électrolyse. Extrait de Ortiz et al.¹⁶⁸

La comparaison entre les produits formés dans l'électrolyte sous radiolyse et ceux issus du vieillissement électrochimique mettent en évidence que presque toutes les espèces produites sont identiques. Néanmoins, elles sont produites plus rapidement et en plus grande quantité en radiolyse.

3.3. Comparaison entre cyclage et radiolyse

Pendant la charge de la batterie, des électrons sont générés à l'électrode négative et des trous à l'électrode positive (l'inverse en décharge). Au cours des expériences de radiolyse, l'électrolyte est directement soumis aux rayonnements ionisants. Des paires d'électrons et des trous (DEC^{+•}, e⁻) sont donc produits au sein de l'électrolyte puisque le milieu est homogène, dans le cas de l'irradiation du DEC. Des molécules à l'état excitée (DEC*) sont également formées. Ces molécules excitées conduisent à la formation des mêmes radicaux que ceux issus de l'électron et du radical cation. De plus, en présence de solutés concentrés, les électrons primaires issus des processus radiolytiques réagissent avec les solutés avant la solvation.¹⁷⁵ Ainsi, les processus électrolytiques et radiolytiques sont similaires, à

l'exception que dans le premier cas, les réactions de transfert d'électrons et d'adsorption et de désorption se font au niveau des électrodes alors qu'en radiolyse, les réactions se font directement dans le milieu (Figure 1.45). Par conséquent, la radiolyse permet d'étudier les réactions d'oxydo-réduction de manière accélérée.

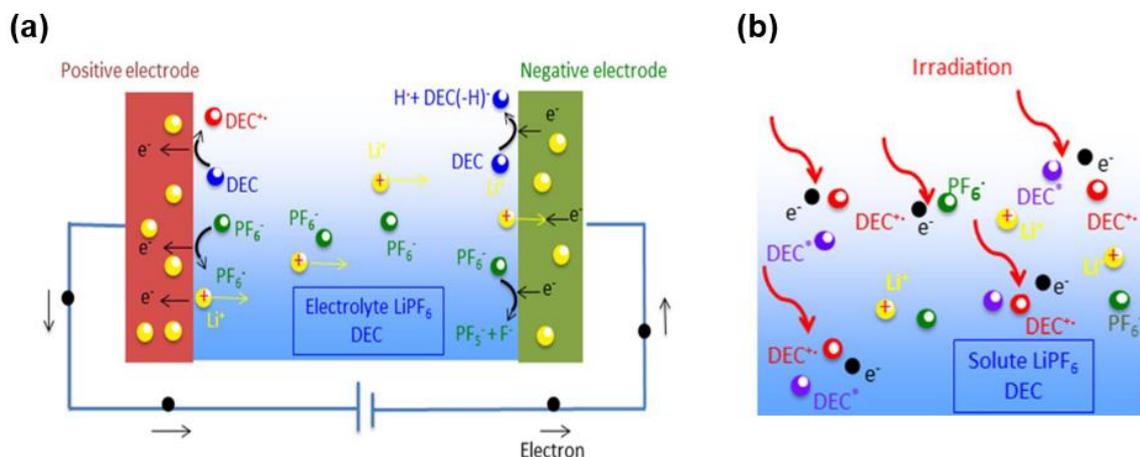


Figure 1.45. Schémas des processus de vieillissement se déroulant au cours (a) d'une électrolyse et (b) d'une irradiation d'une solution de DEC et de LiPF₆. Extrait et adapté de Ortiz *et al.*¹⁶⁸

En effet, les processus radiolytiques et électrolytiques mettent en jeu les mêmes intermédiaires redox comme illustré sur la Figure 1.45. Dans les deux cas, la quantité d'espèces formées par voie oxydante est identique à celle formées par voie réductrice. Néanmoins, les phénomènes aux interfaces jouent un rôle très important en électrolyse, alors qu'ils ne sont pas présents en radiolyse. Ceci explique que même si la nature des produits formés par les deux techniques est similaire, leurs quantités sont différentes.¹⁶⁸

3.4. La radiolyse pulsée, vers la construction d'un mécanisme réactionnel

En plus des avantages de la radiolyse présentés précédemment, la radiolyse pulsée de réaliser des études résolues en temps. Elle permet notamment de proposer des constantes de vitesse, d'étudier les mécanismes de réaction sur des échelles de temps courtes, impossibles à obtenir dans les batteries. La radiolyse pulsée à l'échelle de la picoseconde est nécessaire parce que les réactions sont ultrarapides, en lien avec la concentration élevée des électrolytes.

Lorsque DEC est en présence de différentes concentrations de LiPF₆, Ortiz *et al.* ont montré que les spectres d'absorption optique transitoires se composaient principalement d'une bande dont l'intensité évolue jusqu'à la limite de détection à 1400 nm (Figure 1.46).¹⁶⁸

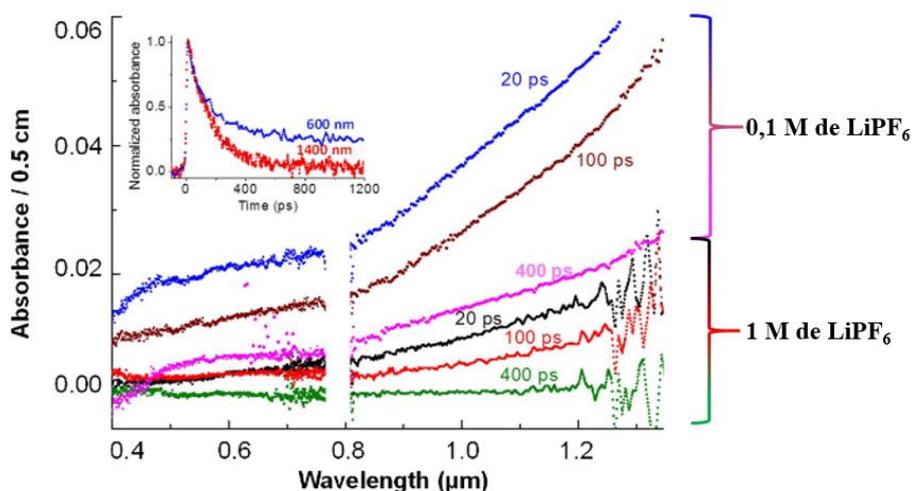


Figure 1.46. Spectres d'absorption optique transitoire des systèmes 0,1 M de LiPF₆ dans DEC (lignes bleue, brune et magenta) et 1 M de LiPF₆ dans DEC (lignes noire, rouge et verte) à différents temps (20 ps, 100 ps et 400 ps) après l'impulsion d'électrons (dose par impulsion : 50 Gy). Extrait et adapté de Ortiz et al.¹⁶⁸

Cette bande est attribuée à la formation d'électrons solvatés dans DEC, appelée e⁻_{DEC}.¹⁷⁵ Les cinétiques de décroissance de l'électron solvaté sont données sur la Figure 1.47.

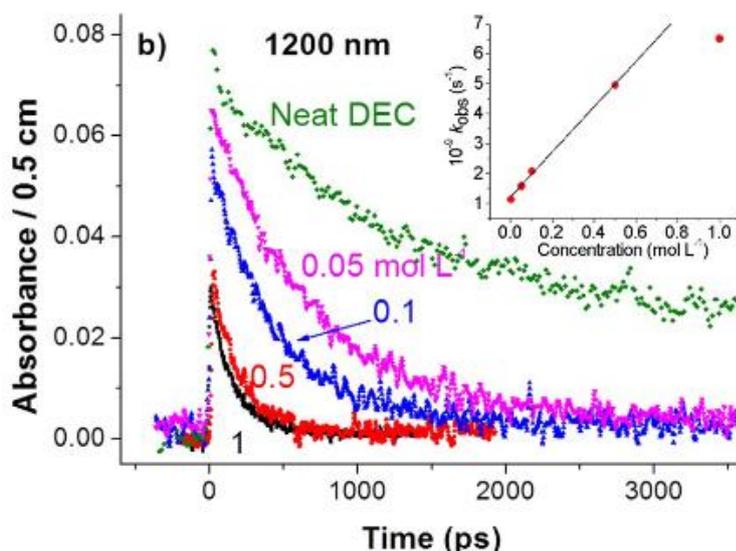


Figure 1.47. Cinétique de décroissance de l'électron solvaté dans le DEC pur (vert) et dans les mélange (LiPF₆/DEC) à différentes concentrations de LiPF₆ (0,05M en rose, 0,1 M en bleu, 0,5M en rouge et 1 M en noir) à 1200 nm. Extrait de Ortiz et al.¹⁶⁸

Il apparaît clairement que le déclin des électrons est plus bien rapide lorsque la concentration en sel de lithium augmente. Cela signifie que l'électron solvaté réagit avec les ions PF₆⁻ du sel de lithium selon la réaction :



En réagissant avec les ions lithium (Li⁺) présent en solution, les ions fluorures (F⁻) entraînent la

formation de LiF. Cette observation est en accord avec ce qui se passe sur des temps plus longs dans les batteries. Par ailleurs, les radicaux cation ($\text{DEC}^{+\bullet}$) formés initialement réagissent également avec le sel de lithium, entraînant la libération d'atomes de fluor très réactifs. Les auteurs montrent la formation de composés fluorés stables, comme $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ et HF , de façon similaire à ceux formés dans les batteries. Ces composés fluorés sont en effet bien connus comme étant des espèces dangereuses produites au cours des cycles de charge/décharge des batteries (voir partie 2.2.1.3).

Des études similaires ont été réalisées dans le cas du carbonate cyclique (PC, carbonate de propylène).¹⁶⁹ En effet, il est connu que les carbonates cycliques et linéaires présentent une réactivité différente. Par ailleurs, contrairement à DEC, la constante diélectrique de PC est élevée (66). Dans le cas de la radiolyse pulsée picoseconde du carbonate de propylène, les effets primaires des rayonnements ionisants conduisent à la réaction :



En fin d'impulsion, les auteurs ont observé une bande d'absorption ayant un maximum à 1360 nm qui se décale à 1310 nm en 50 ps (Figure 1.48). Ces processus sont la signature d'électrons qui se solvatent pour former e^-_{PC} .

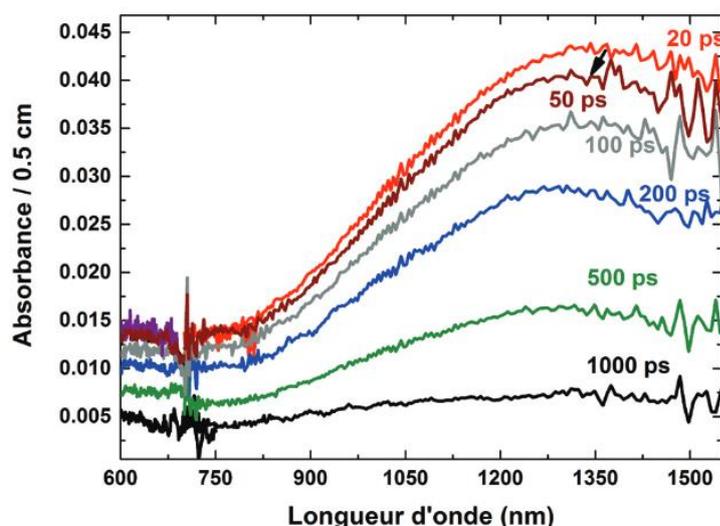


Figure 1.48. Spectres de l'électron solvaté dans le carbonate de propylène à différents temps après l'impulsion d'électrons. Extrait de Ortiz et al.¹⁶⁹

Les auteurs ont observé que l'électron solvaté e^-_{PC} disparaissait ultra rapidement et ont attribué cette disparition rapide à une réaction d'attachement de l'électron sur le carbonate de propylène selon la réaction suivante :



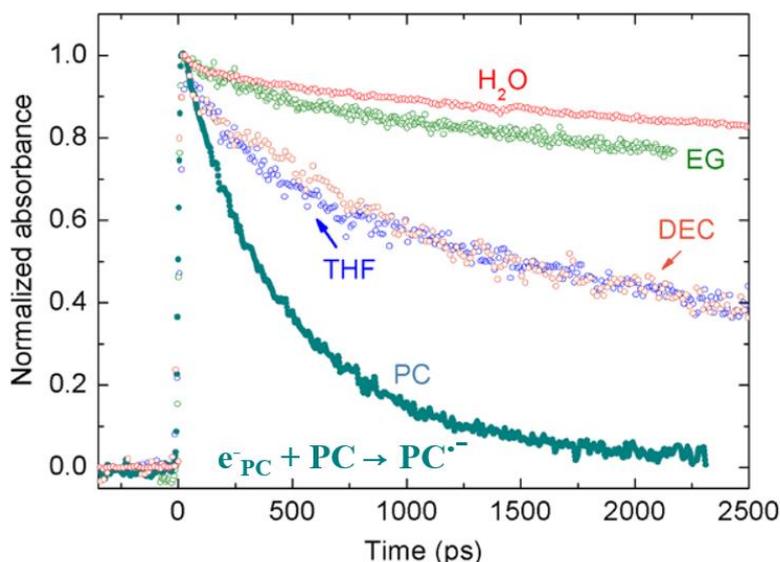


Figure 1.49. Comparaison de la décroissance (à la longueur d'onde indiquée entre parenthèses) de l'électron solvaté dans divers solvants ayant différentes constantes diélectriques statiques : eau ($\epsilon_{H_2O} = 78$, 720 nm), éthylène glycol ($\epsilon_{EG} = 37$, 575 nm), tétrahydrofurane ($\epsilon_{THF} = 7,4$, 790 nm), carbonate de diéthyle ($\epsilon_{DEC} = 2,8$, 1200 nm), et carbonate de propylène ($\epsilon_{PC} = 66$, 1400 nm). Extrait et adapté de Le Caër *et al.*¹⁷⁶

La décroissance de l'électron solvaté dans PC est beaucoup plus rapide que dans les autres solvants (Figure 1.49), où la décroissance est connue pour résulter des réactions de l'électron solvaté avec d'autres espèces radiolytiques. Cette réaction ne peut donc être due qu'à la réaction entre l'électron solvaté et une molécule très abondante dans le milieu : le PC lui-même. Ces résultats mettent donc en évidence la différence de réactivité qui existe entre carbonates linéaires et cycliques dès les premières étapes.^{177,178}

En définitive, la radiolyse présente de nombreux avantages. En effet, la similitude entre les espèces formées en radiolyse et celles formées en électrolyse souligne la pertinence de l'approche radiolytique. Elle permet d'étudier plus rapidement les processus de vieillissement que les méthodes conventionnelles nécessitant de nombreux cycles de charge et décharge. Effectivement, quelques heures sont nécessaires contre plusieurs mois, voire des années dans le cas de tests en batteries. Elle permet aussi l'étude détaillée de chaque composant du système, sans la nécessité de mettre un sel. Enfin, la radiolyse pulsée permet de réaliser des expériences résolues en temps, ce qui contribue à l'obtention d'informations cinétiques et mécanistiques des premières étapes réactionnelles avec une résolution temporelle élevée (picoseconde).

3.5. Formation d'une SEI sous irradiation

Nous avons vu dans la partie précédente que les produits stables formés sous irradiation et après des tests électrochimiques sont similaires. Après ces études qui s'intéressaient au comportement de l'électrolyte, Varenne *et al.* se sont intéressés à la formation de la SEI lorsque l'électrolyte est irradié en présence de nanoparticules de carbone amorphe (matériau d'électrode négative).¹⁷⁰

A l'aide d'expériences de microscopie en transmission, les auteurs ont observé la formation d'agglomérats à la surface des nanoparticules. Ils ont également souligné que la quantité d'agglomérats augmentait avec la dose d'irradiation (Figure 1.50).

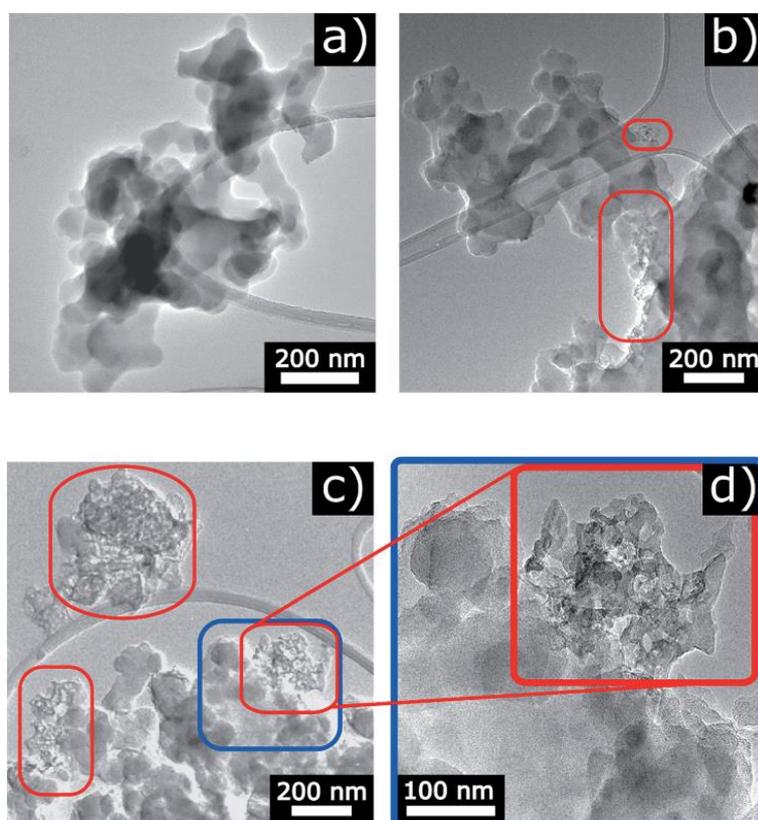


Figure 1.50. Images de microscopie électronique à transmission des nanoparticules exposées à l'électrolyte (a) non irradiées, (b) après irradiation à une dose de 55 kGy et (c) après une irradiation à une dose de 93 kGy. (d) Agrandissement de la partie encadrée en bleu dans (c). Les parties encadrées en rouge indiquent la présence d'agglomérats de produits de dégradation. Extrait de Varenne et al.¹⁷⁰

Des expériences XPS sur ces agglomérats ont mis en évidence le fait que les produits de décompositions de l'électrolyte étaient chimiquement similaires à ceux présents dans la SEI formée lors du cyclage de nanoparticules de carbones.¹⁷⁹ De nouveau, cela montre que les mécanismes de dégradation sont similaires, que ce soit par radiolyse et/ou lors du cyclage de batterie.

Bongu *et al.* ont également irradié des suspensions de nanoparticules de silicium dans LP40 (EC/DEC contenant LiPF_6 à 1 M) sans additif et dans LP40 contenant 2% de FEC.¹⁷¹ L'évolution de la morphologie des nanoparticules avant et après irradiation a été suivie par microscopie en transmission à balayage (STEM, Figure 1.51). Les résultats ont montré que des résidus de carbone étaient présents à la surface du silicium de tous les échantillons testés.

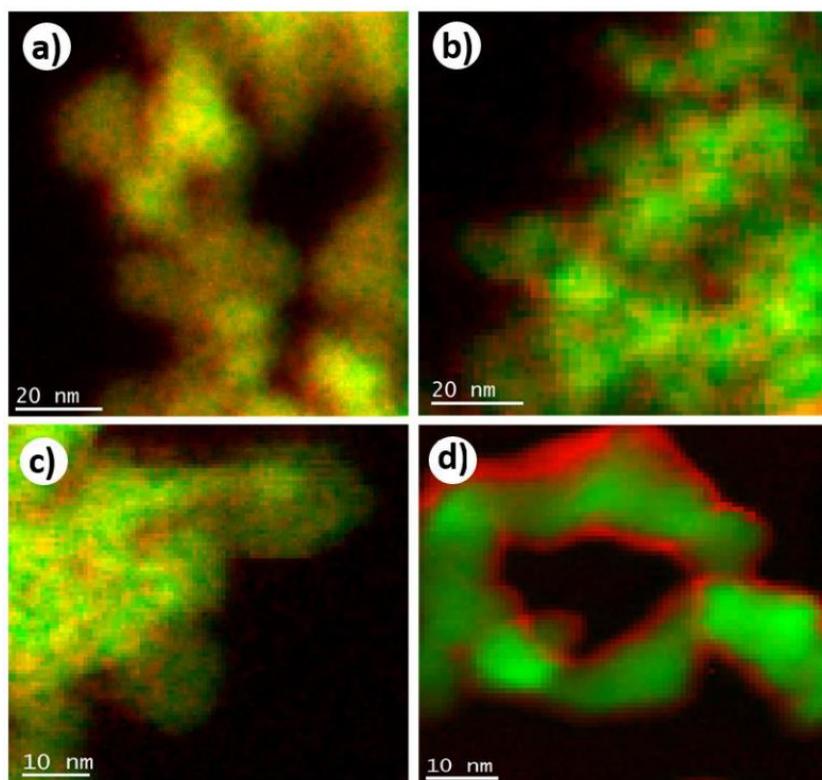


Figure 1.51. Images STEM et cartographie par spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) de nanoparticules de silicium après (a) exposition à l'électrolyte LP40, (b) irradiation à 190 kGy dans LP40, (c) exposition à l'électrolyte LP40 contenant 2% de FEC et (d) irradiation à 200 kGy dans un électrolyte LP40 contenant 2% de FEC. La couleur verte représente le silicium et la rouge le carbone. La couleur jaune provient de régions comportant moins de carbone que les régions indiquées en rouge. Extrait de Bongu et al.¹⁷¹

Dans le cas d'une irradiation de 190 kGy dans l'électrolyte ne contenant pas d'additif, les auteurs mettent en avant la formation d'une couche très inhomogène sur la surface du silicium (Figure 1.51b). En présence de FEC, la couche formée, d'une épaisseur de 2,5 nm, est homogène (Figure 1.51d). Des expériences complémentaires ont mis en évidence la formation de produits similaires à ceux identifiés dans la SEI des batteries : Li_2CO_3 , $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ en présence d'électrolyte sans FEC et Li_2CO_3 , LiF , Li_xPO_y et des composés présentant des liaisons $-\text{Si}-\text{F}$ pour des irradiations réalisées dans l'électrolyte contenant du FEC.

Toutefois, les auteurs mettent en avant que même si l'irradiation permet de former une couche semblable à une SEI sur le silicium, les propriétés du matériau ne sont pas améliorées. Des expériences galvanostatiques montrent en effet que la capacité spécifique du matériau irradié en présence de FEC diminue lorsque la dose d'irradiation augmente. Les expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que le principal problème de la SEI formé artificiellement est lié à une limitation cinétique, puisque le transfert efficace des ions lithium est empêché.

Au-delà de la comparaison avec des tests électrochimiques, ces études mettent en avant tout l'intérêt de la technique d'irradiation. Encore une fois, les auteurs rapportent que la radiolyse permet de donner une

image des phénomènes dans les batteries. De surcroît, les études présentées dans cette partie mettent également en relief l'avantage de l'irradiation des matériaux d'électrodes et montre que l'irradiation *ex-situ* des nanoparticules permet la formation d'une SEI, même si elle nécessite une optimisation en vue d'une amélioration des performances.

4. Objectif de la thèse : méthodologie pour justifier l'étude

Au cours de ce chapitre, nous avons exploré le fonctionnement des batteries lithium-ion ainsi que les phénomènes de vieillissement qui les affectent. Nous avons discuté des différentes approches visant à optimiser les composants des batteries tels que les électrodes, les électrolytes et la SEI, afin de réduire les processus de dégradation. De plus, nous avons mis en évidence l'émergence de nouvelles méthodes, telles que la radiolyse, qui permettent d'accélérer le vieillissement des batteries et de mieux comprendre les mécanismes et les cinétiques des phénomènes qui se produisent.

Ainsi, nous avons utilisé la radiolyse afin d'étudier le vieillissement des batteries lithium-ion. Pour cela, nous commencerons par développer les méthodes et les techniques utilisés au cours de ce travail de thèse. Nous décrirons notamment les outils d'irradiation utilisés, ainsi que les techniques de caractérisation pour mesurer le vieillissement. Les méthodes de caractérisations électrochimiques seront également décrites. Le troisième chapitre sera consacré à l'utilisation de la radiolyse pour le criblage d'électrolyte de batteries lithium-ion. Nous tenterons de proposer un critère de vieillissement permettant de classer rapidement leur stabilité dans le temps, et nous proposerons des mécanismes réactionnels de dégradation. Le quatrième chapitre se concentrera sur l'étude de la réactivité du carbonate de vinylène, un additif présentant d'excellentes propriétés anti-vieillissement. Nous tenterons de comprendre son évolution depuis des temps très courts (ps- μ s) grâce à des expériences de radiolyse pulsée notamment. Le cinquième chapitre portera sur l'étude des propriétés électrochimiques d'électrolytes vieillis par radiolyse. Pour cela, des expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique sur des piles-boutons symétriques seront réalisées. La comparaison entre le vieillissement induit par radiolyse et un vieillissement calendaire sera également proposé. Enfin, le sixième chapitre décrira le développement d'une cellule électrochimique *in-operando* destinée au cyclage, à l'irradiation et à l'analyse de gaz. L'objectif de ce dernier chapitre est d'étudier le vieillissement d'un électrolyte et d'une électrode en silicium. Des analyses *post-mortem* seront également réalisées sur l'électrode de silicium, afin d'analyser la SEI formée au cours du cyclage.

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre, nous détaillerons les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Nous commencerons par présenter brièvement le procédé de formulation des électrolytes, ainsi que les méthodes pour contrôler la quantité d'eau qui y est présente.

Nous présenterons ensuite les différents moyens d'irradiation que nous avons utilisés (la radiolyse). En particulier, nous détaillerons les techniques permettant d'accélérer le vieillissement et celle permettant de proposer des mécanismes réactionnels et de mesurer les cinétiques de dégradation des électrolytes (la radiolyse pulsée). Les techniques de caractérisation physico-chimiques du vieillissement seront également présentées.

Enfin, nous présenterons les différentes cellules utilisées pour le cyclage et la caractérisation électrochimique. La Figure 2.1 présente les différentes techniques utilisées.

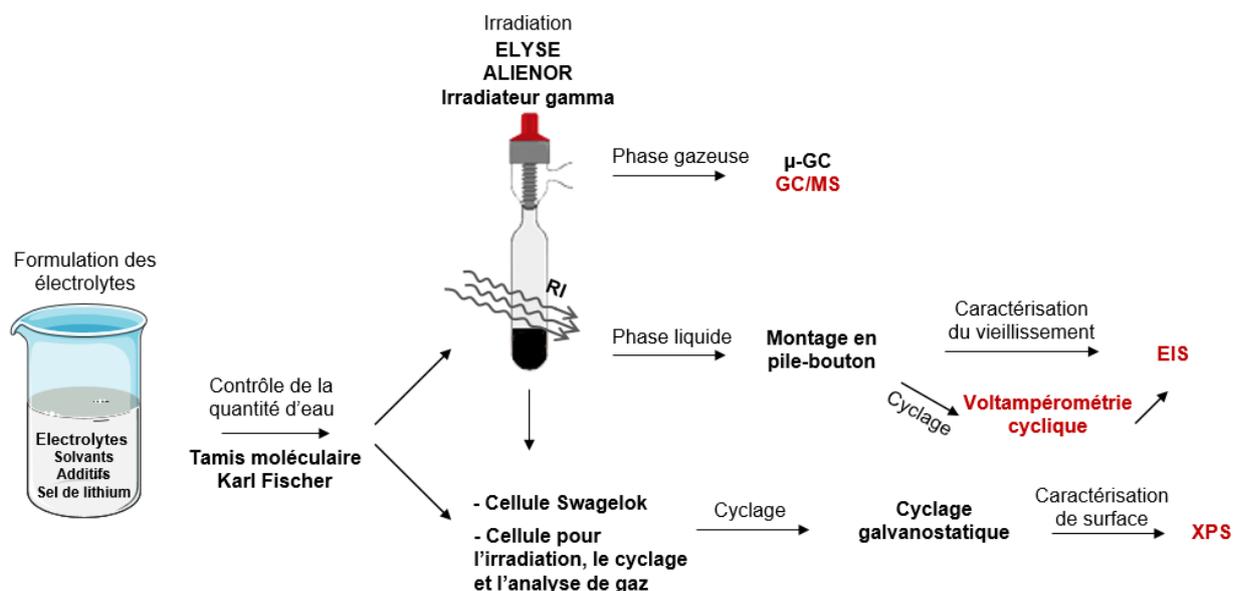


Figure 2.1. Schéma récapitulatif des techniques d'irradiation, de cyclage et de caractérisation utilisées au cours de cette thèse. Les techniques de caractérisation notées en rouge sont également réalisées avant irradiation.

1. Les électrolytes	80
1.1. Formulation des électrolytes	80
1.2. Contrôle de la quantité d'eau présente dans les électrolytes	82
1.2.1. Tamis moléculaire	82
1.2.2. Titrage coulométrique Karl Fischer	82
2. Echantillons utilisés pour l'irradiation	83
3. Outils d'irradiation	83
3.1. L'irradiateur gamma	84
3.2. ALIENOR – Accélérateur linéaire d'électrons (accélérateur linéaire pour la radiolyse nanoseconde).....	85
3.3. ELYSE – Accélérateur d'électrons picoseconde pour la radiolyse pulsée	87
3.3.1. Principe de fonctionnement d'ELYSE	87
3.3.1.1. Ligne directe	89
3.3.1.2. Caméra à balayage de fente	90
3.3.2. Analyse et traitement des données	90
3.4. Dosimétrie : dose reçue par les échantillons	92
3.4.1. Dosimétrie de Fricke	92
3.4.1.1. Protocole de préparation de la solution de Fricke	92
3.4.1.2. Détermination de la dose par spectroscopie UV-visible.....	92
3.4.2. Détermination de la dose reçue par l'échantillon sur ELYSE	94
4. Identification et/ou quantification des espèces produites sous irradiation	95
4.1. Micro-chromatographie en phase gazeuse (μ -GC).....	96
4.1.1. Principe de fonctionnement de la μ -GC	96
4.1.2. Etalonnage de la μ -GC	97
4.1.3. Quantification des gaz produits.....	98
4.2. Mesure expérimentale du rendement radiolytique	99
4.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS)	100
4.3.1. Principe de fonctionnement de la GC/MS	100
4.3.2. Méthode d'analyse	101
5. Méthodes de caractérisation électrochimique.....	102
5.1. Montage en pile-bouton	102
5.2. Montage en cellule Swagelok.....	103
5.3. Cyclages électrochimiques	105
5.3.1. Voltampérométrie cyclique	105
5.3.2. Cyclage galvanostatique.....	106

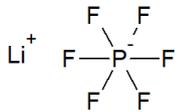
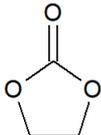
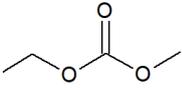
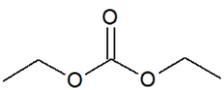
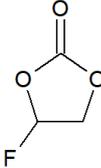
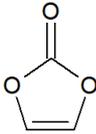
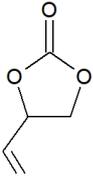
5.4. Caractérisation du vieillissement par analyse spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	108
5.4.1. Condition de pseudo-linéarité.....	108
5.4.2. Représentation mathématique de l'impédance électrochimique.....	109
5.4.3. Analyse et traitement des données.....	110
5.4.3.1. Modélisation de l'électrolyte.....	112
5.4.3.2. Modélisation de la SEI.....	112
5.4.3.3. Modélisation du transfert de charge.....	112
5.4.3.4. Modélisation des phénomènes de diffusion.....	113
5.4.4. Modèle utilisé dans le cas des piles-boutons symétriques.....	113
6. Caractérisation de la surface des électrodes.....	114
6.1. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.....	114
6.2. XPS de surface : caractérisation de la SEI formée.....	114

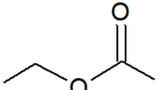
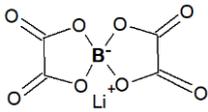
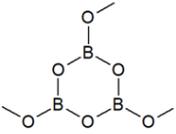
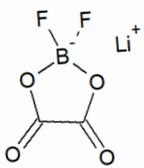
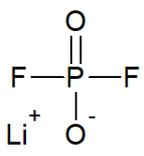
1. Les électrolytes

1.1. Formulation des électrolytes

Les électrolytes des batteries lithium-ion sont généralement constitués d'un mélange de carbonates d'alkyles cycliques et linéaires, d'un sel de lithium et d'un ou plusieurs additifs. Les différents produits utilisés au cours de cette thèse sont listés dans le Tableau 2.1. Leurs puretés respectives sont également mentionnées.

Tableau 2.1. Liste des principaux composés (sel de lithium, solvants et additifs) utilisés lors de la formulation des électrolytes.

Nom	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
LiPF₆ Hexafluorophosphate de lithium		Solvionic	>99,8 %
EC Carbonate d'éthylène		Sigma-Aldrich	>99 %
EMC Carbonate d'éthyle et de méthyle		Sigma-Aldrich	>99 %
DEC Carbonate de diéthyle		Sigma-Aldrich	>99 %
FEC Carbonate de fluoroéthylène		Solvionic	>99,8 %
VC Carbonate de vinylène		Solvionic	>99,8 %
VEC Carbonate de vinyle et d'éthylène		Sigma-Aldrich	>99 %

EA Acétate d'éthyle		Sigma-Aldrich	>99 %
LiBOB Bis(oxalato)borate de lithium		Sigma-Aldrich	>99 %
TMOBX Triméthoxyboroxyne		Sigma-Aldrich	>99 %
SA Anhydride succinique		Sigma-Aldrich	>99 %
LiDFOB Difluoro(oxalato)borate de lithium		Sigma-Aldrich	>99 %
LiPOF Difluorophosphate de lithium		Nanoshel	>99,8 %

La pureté des produits est un paramètre important et doit nécessairement être prise en compte puisqu'elle peut avoir un impact sur les performances électrochimiques et/ou sur les résultats de radiolyse.

Afin d'éviter des problèmes liés à la pureté, nous avons acheté auprès de « Mu Ionic solutions » un électrolyte anhydre (pureté >99,8 %) déjà formulé : 1 mol·L⁻¹ de LiPF₆ dans EC/EMC (3/7 v/v). Ce dernier correspond à notre électrolyte de référence (sans additif) dans lequel nous avons ajouté différents additifs par la suite. Dans d'autres cas, c'est-à-dire que lorsque l'électrolyte de référence change (1 mol·L⁻¹ de LiPF₆ dans EC/DEC, 3/7 v/v, par exemple), la formulation de l'électrolyte se fait de la manière suivante (pour 1 mL) :

$$m(\text{LiPF}_6) = [\text{LiPF}_6] \times V_{\text{électrolyte}} \times M(\text{LiPF}_6) = 0,15 \text{ g} \quad \text{Eq. 4}$$

Ajout de $\alpha\%$ en masse d'additif dans l'électrolyte (pour l'exemple, $\alpha = 6$) :

$$m_{\text{électrolyte}} = 30\% \times \rho_{\text{EC}} + 70\% \times \rho_{\text{DEC}} = 1,08 \text{ g} \quad \text{Eq. 5}$$

$$6 \% \times m_{\text{électrolyte}} = 0,065 \text{ g} \quad \text{Eq. 6}$$

Le volume de l'additif ajouté est ensuite obtenu à partir de sa densité.

Une fois préparés, les électrolytes sont généralement stockés dans des flacons en aluminium, préalablement nettoyés à l'éthanol et séchés dans une étuve à 80°C. Les flacons sont ensuite stockés en boîte à gants sous atmosphère d'argon dans laquelle les quantités d'eau et de dioxygène ne dépassent pas 0,5 ppm.

1.2. Contrôle de la quantité d'eau présente dans les électrolytes

1.2.1. Tamis moléculaire

Il est très important de garder un contrôle de la quantité d'eau présente dans les échantillons puisqu'elle peut entraîner des réactions parasites. C'est pourquoi, un tamis moléculaire en silice, dont la taille des pores est de 0,3 nm, a été utilisé.

Le tamis moléculaire permet d'éliminer par adsorption les molécules d'eau présentes, et par conséquent de sécher les solvants. Avant son utilisation, il est séché dans un four sous vide à 250°C pendant au moins deux heures.

Par ailleurs, il est important de noter qu'il faut absolument utiliser le tamis avant d'ajouter le sel de lithium dans les solvants, puisqu'ils peuvent réagir ensemble. Après le passage sur tamis, nous considérons que les solvants contiennent une quantité d'eau raisonnable (moins de 50 ppm). Toutefois, et afin de nous en assurer, la teneur en eau est ensuite évaluée par titrage coulométrique.

1.2.2. Titration coulométrique Karl Fischer

Le titrateur coulométrique de type Karl Fischer est un appareil qui permet de quantifier très précisément la teneur en eau dans des échantillons solides, liquides ou gazeux, même lorsqu'elle est présente en faible quantité. Dans notre cas, il permet de tester des échantillons liquides.

La méthode Karl Fischer repose sur l'oxydation du dioxyde de soufre par le diiode dans une solution contenant du méthanol et une base (RN), selon la réaction suivante :



Lors du titrage, le diiode est directement généré dans la cellule par oxydation électrochimique de l'iodure (Figure 2.2, droite).

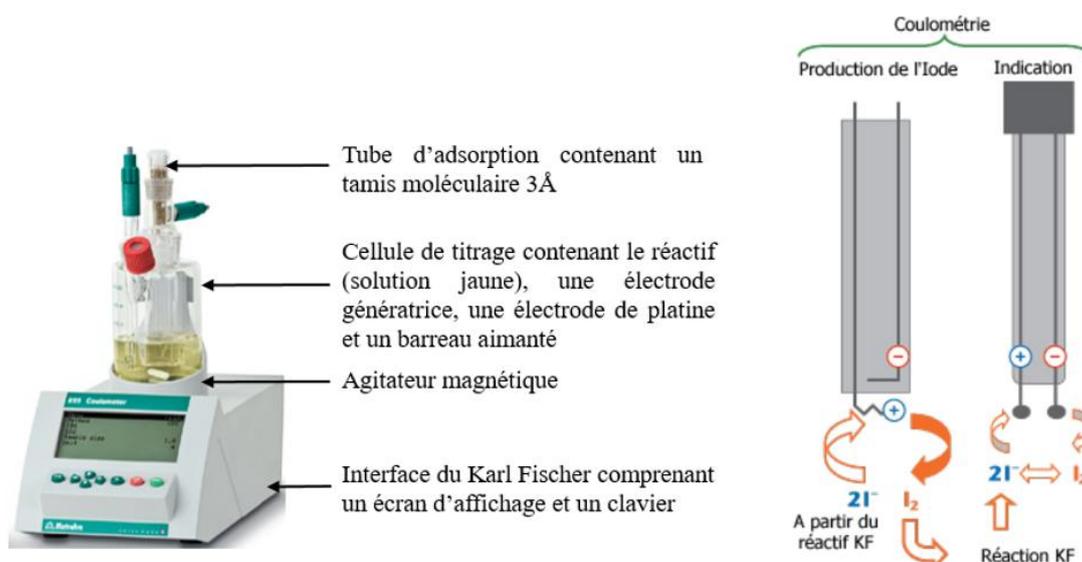


Figure 2.2. Montage expérimental de titrage coulométrique Karl Fischer à gauche. Schéma de production de diiode au niveau des électrodes, à droite.¹⁸⁰

La teneur en eau des électrolytes est ainsi évaluée après formulation. Cependant, l'appareil de titrage est situé en dehors de la boîte à gants. Afin de limiter l'exposition à l'humidité ambiante de l'électrolyte avant les mesures, une faible quantité d'électrolyte à tester est introduite dans un flacon en aluminium. Le flacon est fermé avec un bouchon hermétique, puis sorti de la boîte à gants. Les mesures Karl Fischer sont réalisées très rapidement (en quelques secondes).

A l'aide d'une seringue et d'une aiguille stériles, environ un gramme d'électrolyte est directement injecté dans le réactif (réaction R29). Cinq analyses sont effectuées afin d'assurer la reproductibilité des mesures. Généralement, les électrolytes de batteries lithium-ion, formulés au laboratoire ou commerciaux, contiennent très peu d'eau (moins de 40 ppm).

Le titrage de type Karl Fischer est une méthode de routine permettant de contrôler la teneur en eau des échantillons avant les expériences d'irradiation et les tests électrochimiques.

2. Échantillons utilisés pour l'irradiation

Au cours des expériences, les électrolytes sont placés dans des ampoules en verre Pyrex, étanches grâce à une vanne métallique (Figure 2.3b). Leur étanchéité est testée avant leur utilisation. Les ampoules sont également soumises à un protocole avant utilisation. Après chaque utilisation, elles sont nettoyées avec de l'acide nitrique (HNO_3 à 65%) pendant une nuit, puis à l'eau et à l'éthanol. Elles sont ensuite séchées dans un four à $250^\circ C$ pendant quelques heures avant d'être placées en boîte à gants.

3. Outils d'irradiation

La radiolyse permet de réaliser des études de vieillissement accéléré et d'étudier la réactivité des

électrolytes. Pour cela, différents montages expérimentaux ont été utilisés au cours de ce travail. Ils sont décrits ci-dessous. Nous présenterons d'abord l'irradiateur à rayonnements gamma et l'accélérateur linéaire d'électrons ALIENOR du NIMBE (CEA de Saclay). Nous présenterons ensuite la plateforme de radiolyse pulsée ELYSE (Institut de Chimie Physique d'Orsay, Université Paris-Saclay) qui permet de réaliser des études résolues en temps.

3.1. L'irradiateur gamma

L'irradiateur gamma (Gammacell 3000, Figure 2.3a) disponible au NIMBE a été le principal outil d'irradiation utilisé au cours de ce travail. Il permet d'irradier les échantillons à des doses allant jusqu'à 20 kGy (avec des pas de quelques kGy dans le cadre de ce travail).

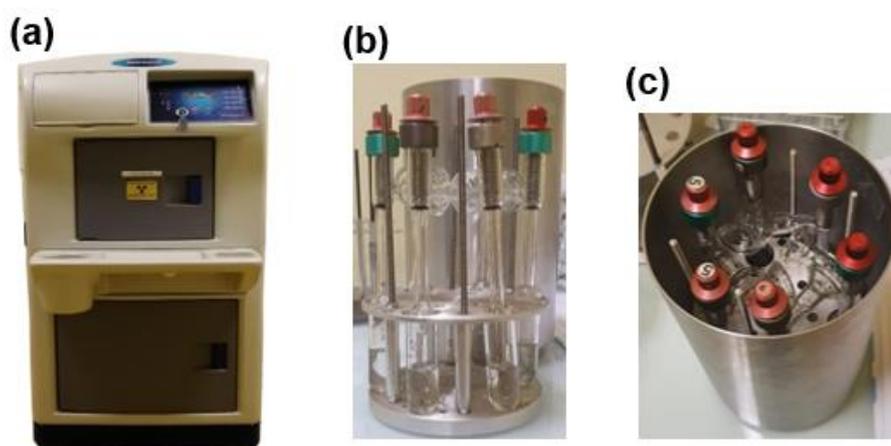


Figure 2.3. Photographie de (a) l'irradiateur gamma présent au laboratoire, (b) des ampoules fermées contenant les électrolytes et placées sur support et (c) du porte-échantillons en inox. Le porte-échantillons est ensuite positionné dans l'irradiateur.

La source radioactive est le césium 137 (^{137}Cs). Cet isotope radioactif se transforme spontanément en émettant principalement un isomère du baryum 137 (^{137}Ba), qui atteint son état fondamental en émettant des rayonnements gamma. Par ailleurs, son temps de demi-vie est d'environ trente ans, ce qui rend son utilisation particulièrement intéressante à l'échelle du laboratoire. Généralement, un tel irradiateur est utilisé pour la stérilisation de consommables médicaux comme les seringues ou les gants chirurgicaux. Il peut également être utilisé pour stériliser les poches de sang, par exemple.

Afin d'éviter la présence de dioxygène dissous, les électrolytes, placés au préalable dans les ampoules, sont dégazés pendant 30 minutes par barbotage d'argon. Ils sont ensuite dégazés à environ 1 mbar. Les ampoules sont ensuite remplies par 1,6 bar d'argon 6.0 ultra pur (99,9999%). En effet, elles sont mises en surpression pour prévenir toute fuite éventuelle. Elles sont ensuite placées dans le porte-échantillons en inox (Figure 2.3c) qui est ensuite disposé dans l'irradiateur gamma.

Le débit de dose (exprimé en $\text{Gy}\cdot\text{min}^{-1}$) correspond à l'énergie cédée par le faisceau au milieu qu'il

traverse. Il est mesuré par dosimétrie de Fricke,¹⁸¹ présentée au paragraphe 3.4.

3.2. ALIENOR – Accélérateur linéaire d'électrons (accélérateur linéaire pour la radiolyse nanoseconde)

L'accélérateur linéaire d'électrons (LINAC) Titan Beta est un outil d'irradiation également présent au laboratoire (Figure 2.4). ALIENOR a été utilisée dans l'objectif d'irradier une cellule électrochimique, qui sera présentée dans le chapitre 6 de ce manuscrit.



Figure 2.4. Photographie de l'accélérateur linéaire d'électrons ALIENOR.

Lors du fonctionnement de l'accélérateur, le faisceau d'électrons est produit par un canon à électrons (E-gun sur la Figure 2.5). Les électrons sont produits par un canon thermo-ionique, à l'aide d'un filament chauffé par un courant électrique. Après leur passage dans un « groupeur », qui permet de regrouper les électrons en paquets, ils sont accélérés. La section accélératrice est alimentée par une source radiofréquence (3 GHz) et un klystron qui permettent aux électrons d'avoir une énergie suffisante. L'énergie des électrons en sortie de l'appareil est de 10 MeV. La section accélératrice est également entourée de solénoïdes de focalisation qui servent à corriger la tendance du faisceau à diverger du fait de la répulsion coulombienne entre les électrons. Ils traversent ensuite différents quadripôles, qui permettent d'obtenir un faisceau d'environ 1 cm^2 , avant de finir leur course sur l'échantillon, dans l'air ou dans la cage de Faraday.

ALIENOR permet d'irradier les échantillons avec une énergie suffisamment élevée pour assurer un dépôt homogène dans le milieu. De plus, la résolution temporelle des impulsions d'électrons est de 10 ns, ce qui permet de déposer une dose significative en un temps réduit. Nous verrons dans la partie suivante que le débit de dose des électrons accélérés est largement supérieur à celui obtenu par irradiation gamma.

Au cours de ce travail, nous avons travaillé à une fréquence relativement faible (2 Hz) afin d'éviter tout échauffement de l'échantillon et de ne générer que des effets d'irradiation dans l'échantillon.

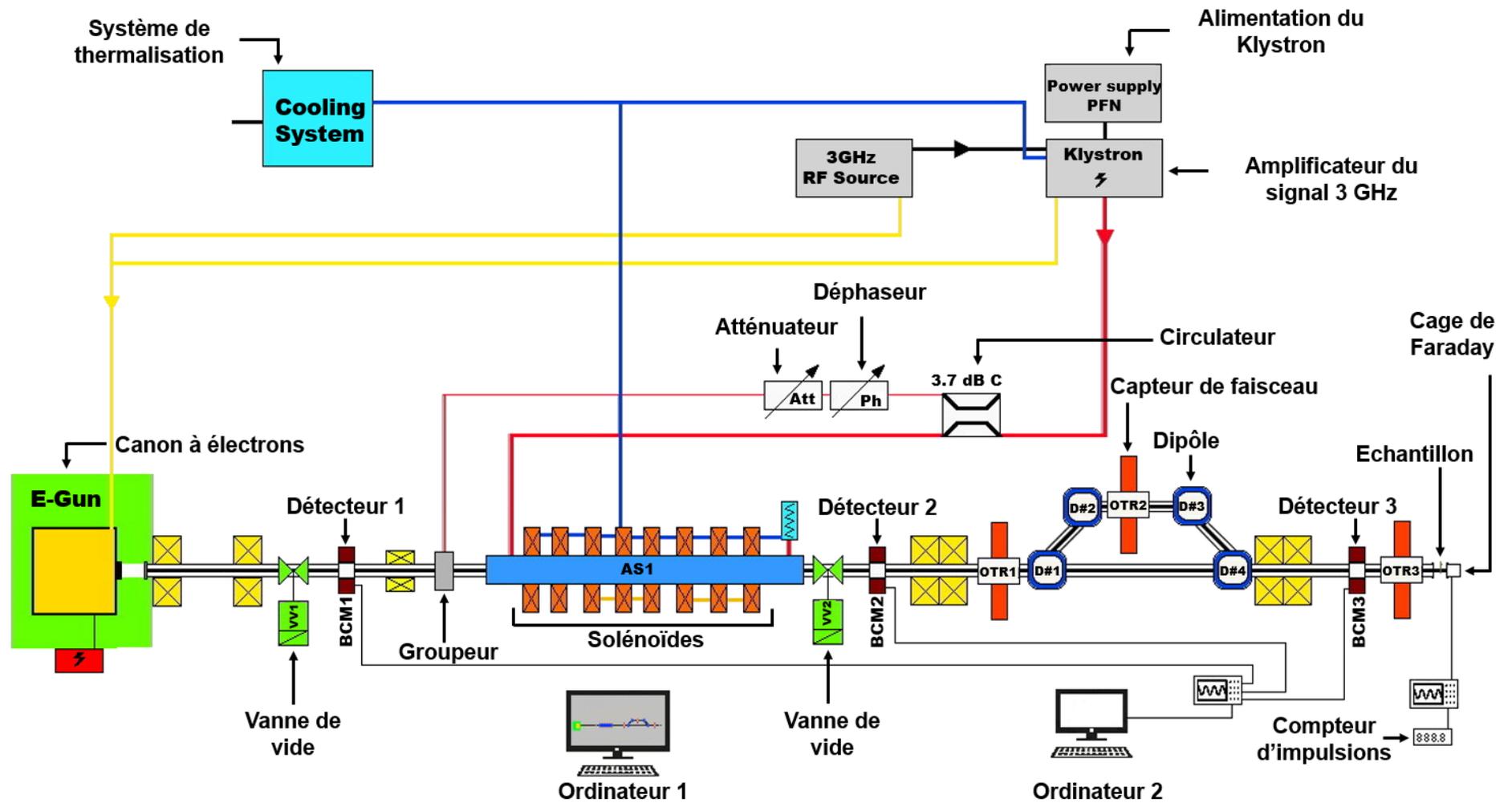


Figure 2.5. Schéma de principe de l'accélérateur linéaire d'électrons (ALIENOR).

3.3. ELYSE – Accélérateur d'électrons picoseconde pour la radiolyse pulsée

3.3.1. Principe de fonctionnement d'ELYSE

ELYSE est un accélérateur linéaire d'électrons picoseconde situé à l'Institut de Chimie Physique (ICP) d'Orsay, de l'Université Paris-Saclay. Les expériences ont été faites en collaboration avec Mehran Mostafavi, Serguei Denisov et Jean-Philippe Larbre. Le schéma de principe d'ELYSE est présenté sur la Figure 2.6.

Lors des expériences, des impulsions d'électrons d'environ 4 nC, d'une durée de 7 ps et d'une énergie 7,6 MeV ont été délivrées à une fréquence de 5 Hz.

Les impulsions d'électrons sont produites par effet photoélectrique grâce à un laser femtoseconde qui excite une photocathode en semi-conducteur (TeCs_2). L'accélérateur est couplé avec des systèmes de détection adaptés aux temps très courts. Les chemins optiques sont colinéaires à la propagation des impulsions d'électrons et les systèmes de détection sont synchronisés avec ces impulsions.

Plusieurs cellules avec leurs systèmes de circulation sont installées. Elles contiennent de l'eau pure pour la dosimétrie (dose déposée par impulsion) ou les liquides étudiés. Deux configurations expérimentales ont été utilisées en fonction de l'échelle de temps étudiée : la ligne directe permet de réaliser des analyses allant de la ps à 10 ns et la caméra à balayage de fentes des analyses allant de 100 ns à la ms. A chaque fois, l'absorbance transitoire des échantillons a été mesurée dans une cellule optique en quartz à écoulement dont le trajet optique mesure 5 mm. Etant donné que nous travaillons avec des électrolytes et des additifs, les différents échantillons sont soumis à un barbotage d'argon afin d'éviter l'absorption d'eau.

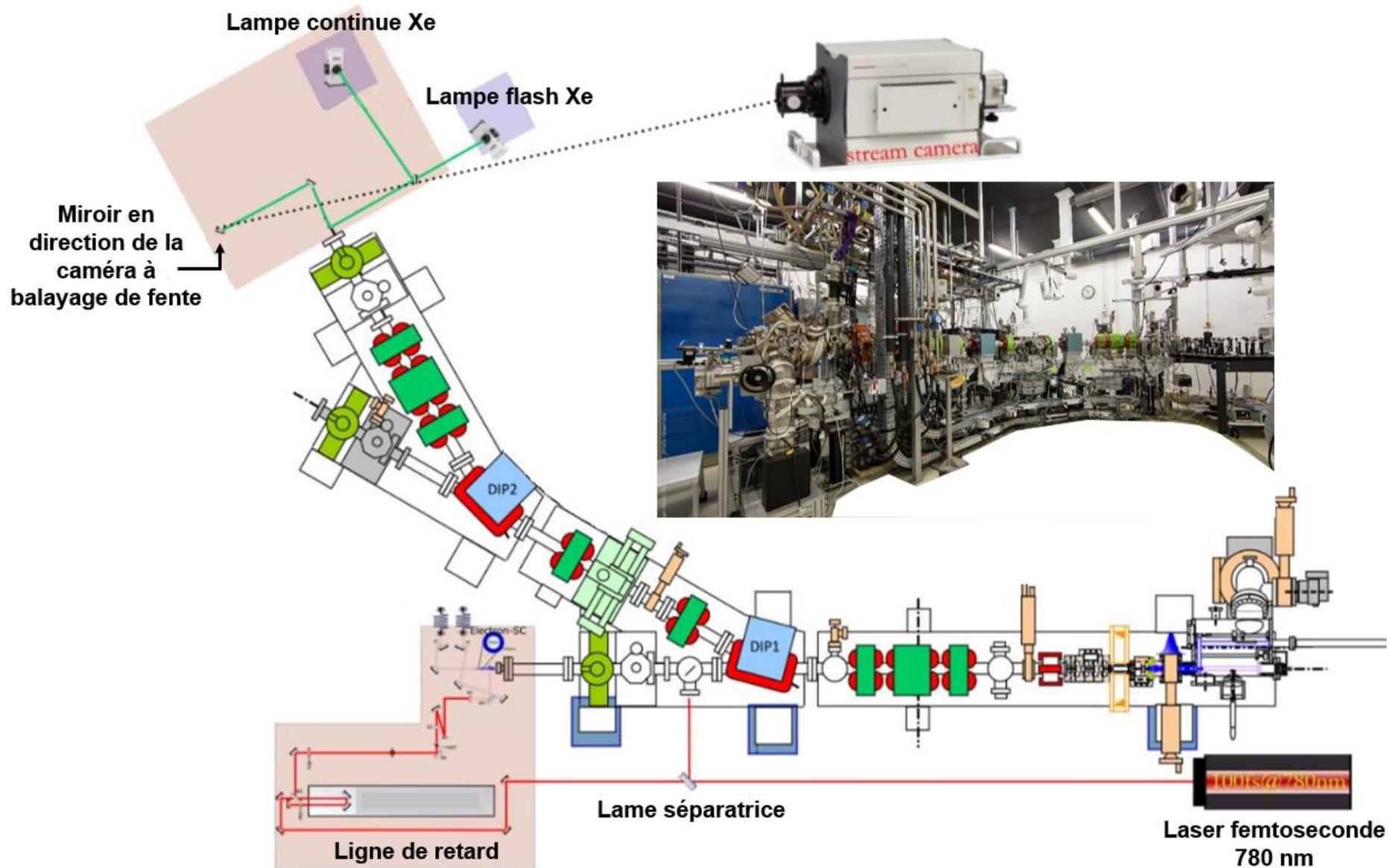


Figure 2.6. Schéma de principe de l'accélérateur d'électrons picoseconde pour la radiolyse pulsée (ELYSE), de l'Institut de Chimie Physique d'Orsay.

3.3.1.1. Ligne directe

Le premier système de détection correspond à un montage « pompe-sonde », décrit par Jacqueline Belloni *et al.*¹⁸² Il permet d'enregistrer des signaux jusqu'à un temps de 10 ns. Dans un tel montage, la pompe représente le faisceau d'électrons et la sonde est la lumière UV-visible-proche IR (Figure 2.7a).

Le laser utilisé fournit des impulsions de longueur d'onde 780 nm et d'une durée de 100 fs. Dès les premières impulsions, le faisceau laser est séparé en deux par une lame séparatrice (Figure 2.7). La première moitié permet la production d'électrons par photoémission tandis que l'autre partie est envoyée vers une ligne à retard qui permet d'envoyer le faisceau vers l'échantillon à différents temps (jusqu'à 10 ns après l'impulsion) pour le suivi cinétique.

Le faisceau laser retardé est également séparé en deux parties (Figure 2.7b). L'une des deux parties est envoyée vers des cristaux pour générer une lumière blanche dite de « supercontinuum ». En effet, l'interaction entre une impulsion laser ultracourte et certains cristaux permet la production d'une lumière dont la longueur d'onde peut s'étendre de l'ultraviolet à l'infrarouge. De fait, le faisceau peut être focalisé sur un disque de fluorure de calcium de 6 mm d'épaisseur pour la génération d'une lumière continue allant de 340 à 900 nm. Il peut également être focalisé sur un monocristal de grenat d'yttrium aluminium (YAG) pour la génération de lumière continue allant de 600 à 1600 nm.¹⁸³

L'autre partie retardée est utilisée pour générer une harmonique à la longueur d'onde 260 nm. Les lumières « supercontinuum » et harmonique se croisent sur une lame séparatrice (Figure 2.7c), où elles seront encore séparées. Une première partie, correspondant à la lumière sonde, est dirigée vers l'échantillon (Figure 2.7). La seconde correspond à une lumière de référence. Les lumières « sonde et référence » sont couplées dans une fibre optique, transmises à un spectromètre adapté et dispersées sur les détecteurs à balayage linéaire spécifiques (Figure 2.7).

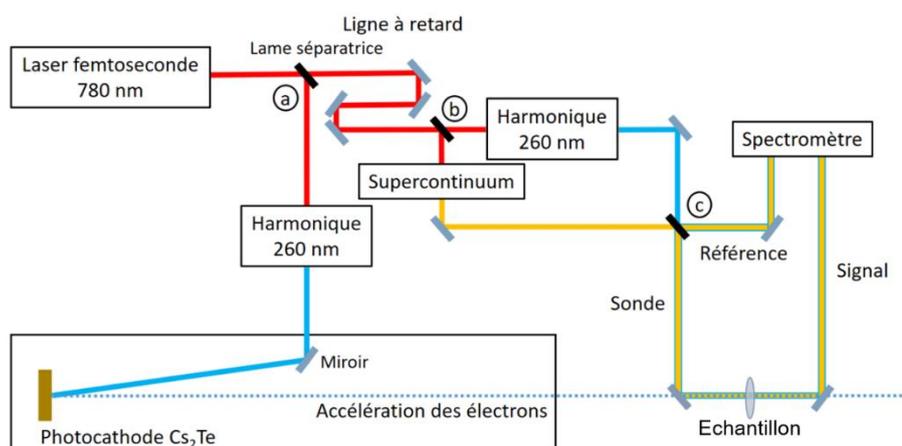


Figure 2.7. Schéma représentant le principe simplifié du fonctionnement de la mesure pompe-sonde utilisée sur la plateforme ELYSE. A, b et c correspondent aux différentes lames séparatrices. Extrait et adapté de la thèse de Marie-Claire Pignié.¹⁸⁴

3.3.1.2. Caméra à balayage de fentes

Un autre système de détection est capable d'enregistrer des signaux sur des échelles de temps plus longues allant jusqu'à la milliseconde : la caméra à balayage de fentes.¹⁸⁵ Lors de nos expériences, il a été utilisé pour enregistrer des cinétiques allant jusqu'à plusieurs microsecondes. Le système se compose d'une lampe flash au xénon comme source de lumière et d'un spectrophotomètre Kymera 328i-B2 couplé à une caméra à balayage de fentes Hamamatsu C7700 comme système d'enregistrement des signaux. La lampe flash émet des impulsions dont les temps sont inférieurs à 5 μ s.

Contrairement aux mesures pompe-sonde, tous les changements spectraux sont enregistrés en une seule impulsion de la lampe flash avec la caméra à balayage de fente. En d'autres termes, il est possible d'obtenir des spectres dans la gamme de longueur d'onde 300 à 800 nm pour différents temps, en une seule expérience. Cependant, un rapport signal/bruit satisfaisant nécessite un grand nombre de répétitions (~ 400-1000), qui sont ensuite moyennées. Les valeurs d'absorbance sont une moyenne des mesures effectuées sur 600-900 impulsions. La précision des mesures est d'environ 2 mOD (OD étant la densité optique).

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du mécanisme de dégradation du carbonate de vinylène (VC) soumis aux rayonnements ionisants. L'ensemble des résultats sera présenté dans le quatrième chapitre.

3.3.2. Analyse et traitement des données

A la suite des expériences sur ELYSE, nous obtenons des matrices spectro-cinétiques qui se composent des valeurs d'absorbance mesurées à différents temps après le passage des électrons et à différentes longueurs d'onde. Une correction de la ligne de base en fonction de la longueur d'onde est réalisée afin de permettre l'analyse des résultats expérimentaux (méthodes des moindres carrés alternatifs à résolution de courbe multivariée, MCR-ALS).^{186,187} Cette méthode permet de contrer les désavantages de l'analyse en composantes principales en extrayant des spectres physiquement cohérents (Figure 2.8).

Les spectres obtenus s'écrivent comme la somme des contributions des différentes composantes, liées aux différentes espèces absorbantes (états intermédiaire et produits), pondérées par leur concentration respective en fonction du temps. Les données expérimentales D sont notés $D_{i,j}$, où i correspond aux lignes et j les colonnes (Figure 2.8).

Les colonnes de la matrice C correspondent aux concentrations en fonction des différents temps m , et aux spectres S^T correspondants aux k spectres des espèces transitoires.

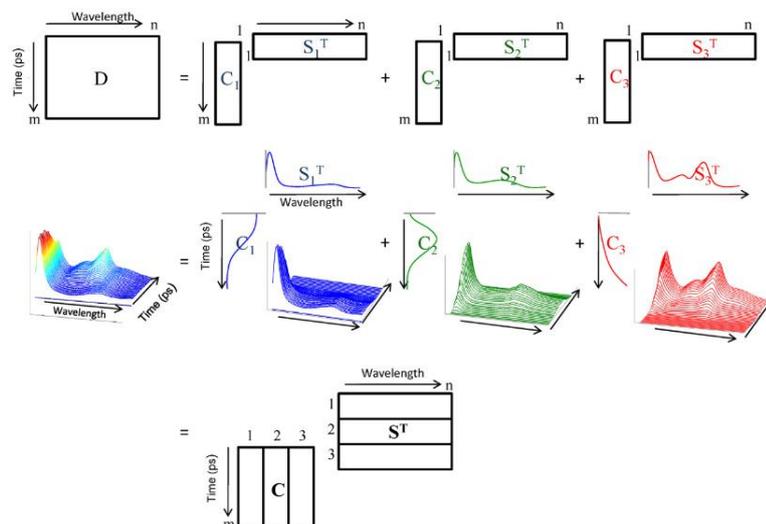


Figure 2.8. Modèle bilinéaire lié à un processus à trois composantes étudié par spectroscopie résolue en temps. Extrait de Ruckebush et al.¹⁸⁷

Le code « SK-Ana », pour spectro-kinetics analysis, développé par Pascal Pernot de l’ICP de l’Université Paris-Saclay,¹⁸⁸ a permis d’analyser les données obtenues. De plus, le nombre d’espèces absorbantes dans une matrice a été déterminé par décomposition en valeurs singulières. Des contraintes de positivité ont été imposées à la fois pour les spectres et la cinétique. Un exemple de données expérimentales est montré sur la Figure 2.9a. L’utilisation du logiciel SK-Ana permet d’obtenir les spectres (Figure 2.9b) et les cinétiques (Figure 2.9c).

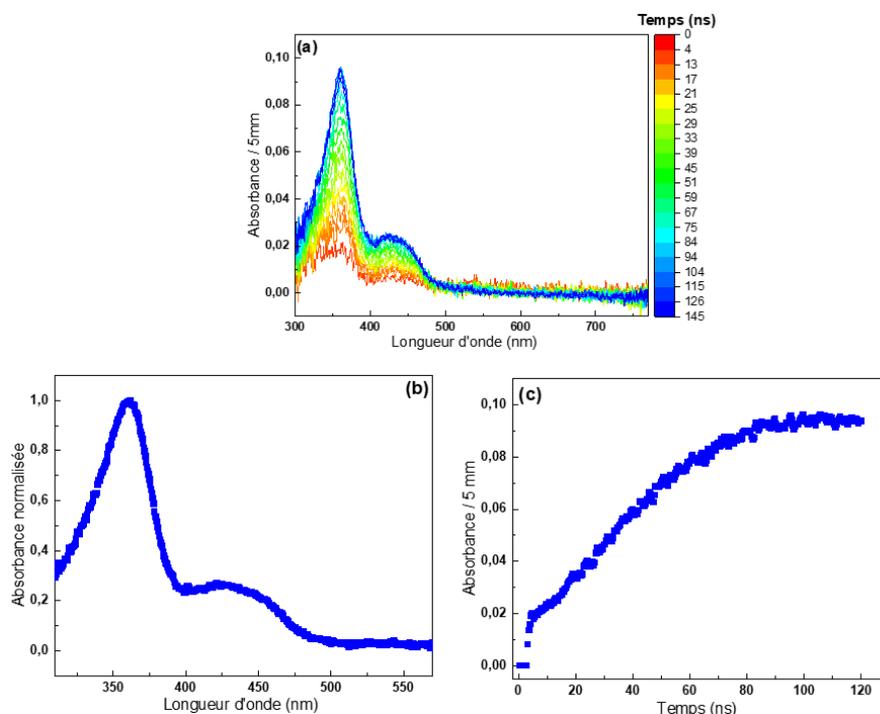


Figure 2.9. Exemples de spectres obtenus après traitement des données : (a) correspond à l’évolution de l’absorbance du carbonate de vinylène (VC) en fonction de la longueur d’onde et du temps après l’impulsion d’électrons. La barre de couleur indique les temps, exprimés en ns, auxquels les spectres ont été enregistrés. (b) correspond à la déconvolution spectrale et (c) à la cinétique du spectre (a) obtenus à l’aide du code SK-Ana.

3.4. Dosimétrie : dose reçue par les échantillons

3.4.1. Dosimétrie de Fricke

La dosimétrie de Fricke est utilisée au laboratoire pour déterminer précisément le débit de dose déposé dans la matière. Elle se pratique sous air.

3.4.1.1. Protocole de préparation de la solution de Fricke

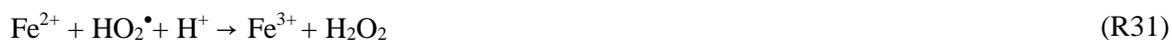
La solution de Fricke est préparée de la manière suivante. Dans une fiole jaugée de 250 mL, sont mis :

- 0,098 g de sel de Mohr, qui correspond à une concentration de 10^{-3} mol·L⁻¹ de $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, dont la masse molaire est de 392,14 g·mol⁻¹ ;
- 9,81 g d'acide sulfurique (H_2SO_4), qui correspond à une concentration de 0,4 mol·L⁻¹ ;
- 0,0145 g de chlorure de sodium (NaCl), qui correspond à une concentration de 10^{-3} mol·L⁻¹ ;
- de l'eau déminéralisée jusqu'au trait de jauge.

La solution est ensuite placée au réfrigérateur sous papier aluminium car elle est sensible à la lumière. Comme pour les électrolytes, 1,5 mL de solution de Fricke est transféré dans une ampoule en Pyrex. Les ampoules sont ensuite irradiées par pas de dix minutes (irradiation gamma) ou avec un nombre croissant d'impulsions (irradiations sur ALIENOR, expliquée ci-après).

L'irradiation de la solution de Fricke conduit à la formation d'espèces issues de la radiolyse de l'eau. En effet, la radiolyse de l'eau entraîne la formation d'espèces radicalaires et moléculaires : e^-_{aq} , OH^\bullet , H^\bullet , H_2 , H_2O_2 et H_3O^+ .¹⁸⁹

En conséquence, les ions Fe^{2+} présents en solution s'oxydent en réagissant avec les espèces issues de la radiolyse de l'eau. La dosimétrie de Fricke est donc basée sur la réaction d'oxydation de l'ion Fe^{2+} en ion Fe^{3+} , selon les réactions suivantes :



Le débit de dose est ensuite déterminé par analyse de l'absorbance des ions Fe^{3+} après irradiation par spectroscopie UV-visible.

3.4.1.2. Détermination de la dose par spectroscopie UV-visible

Le suivi de la formation des ions Fe^{3+} est réalisé à l'aide d'un spectromètre double faisceau UV-visible Shimadzu UV-2450. Toutes les mesures ont été faites dans des cellules en quartz de volume 3 mL et de trajet optique 1 cm. Elles ont été réalisées entre 200 et 450 nm. La solution de Fricke non-irradiée est

utilisée comme référence. La bande caractéristique de la formation des ions Fe^{3+} présente un maximum à 303 nm (Figure 2.10a).

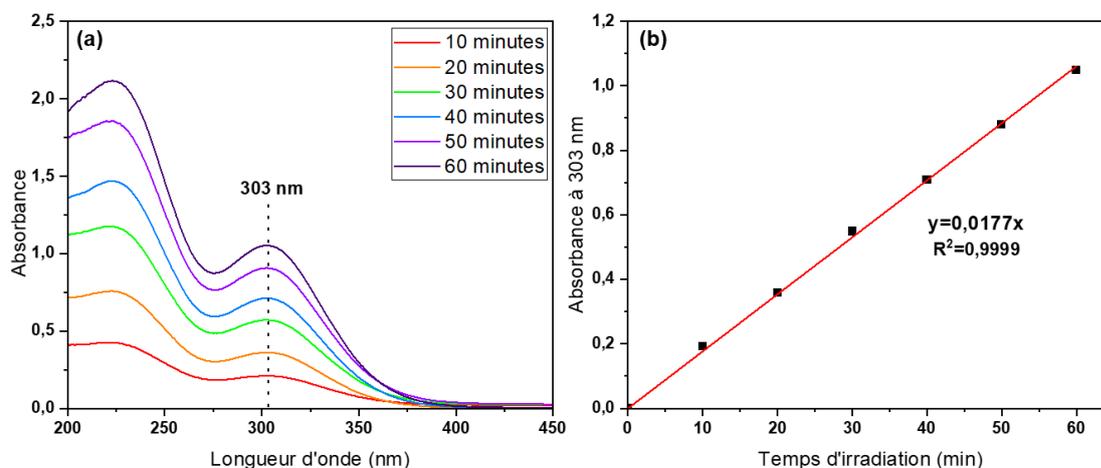


Figure 2.10. (a) Spectres UV-visible des solutions de Fricke irradiées entre 10 et 60 minutes par l'irradiateur gamma. (b) Absorbance à 303 nm en fonction du temps d'irradiation. L'absorbance évolue linéairement avec le temps. La régression linéaire conduit à une droite de pente 0,0177.

Dans l'exemple ci-dessus, la concentration en ions Fe^{3+} de la solution est ensuite calculée à partir de la loi de Beer-Lambert et des résultats expérimentaux obtenus, selon l'équation 7 :

$$[Fe^{3+}] = \frac{A(t)}{l \epsilon_{303nm}^{Fe^{3+}}} = 8,02 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad \text{Eq. 7}$$

avec :

- $A(t)$: pente de la droite de l'absorbance à 303 nm en fonction du temps d'irradiation (min^{-1}) ;
- l : longueur du trajet optique (1 cm) ;
- $\epsilon_{303nm}^{Fe^{3+}}$: coefficient d'absorption molaire des ions Fe^{3+} à 303 nm. Il vaut $2204 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;

La concentration en ion Fe^{3+} permet ensuite de calculer le débit de dose en utilisant l'équation 8 :

$$D_{Gy/min} = c \times \frac{[Fe^{3+}]}{G(Fe^{3+})\rho} = 4,9 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1} \quad \text{Eq. 8}$$

avec :

- c : facteur de conversion pour passer de (molécules/100eV) à ($\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$) :

$$1 \text{ molécule}/100 \text{ eV} = 1,036 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1} \quad \text{Eq. 9}$$

- $G(Fe^{3+})$: rendement radiolytique de formation des ions Fe^{3+} qui vaut 15,3 molécules/100 eV pour une irradiation gamma au ^{137}Cs et 15,5 molécules/100 eV pour une irradiation avec ALIENOR ;
- ρ : densité de la solution de Fricke ($1,024 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$).

Le débit de dose de l'irradiateur est de $4,9 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$, d'après les résultats expérimentaux. Le débit de

dose a diminué de $4,9 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ à $4,7 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ au cours de mon travail de thèse. La barre d'erreur sur ces mesures est d'environ 3-4 %. Nous considérons que la dose reçue par les électrolytes testés est la même que celle reçue par la solution de Fricke.

Dans le cas d'une irradiation avec des électrons accélérés, l'évaluation du débit dose se fait de la même manière que pour une irradiation gamma. Toutefois, nous nous intéressons à la dose délivrée par impulsion. Pour mesurer ce débit de dose, des irradiations de 3, 6 et 9 impulsions d'électrons sont réalisées.

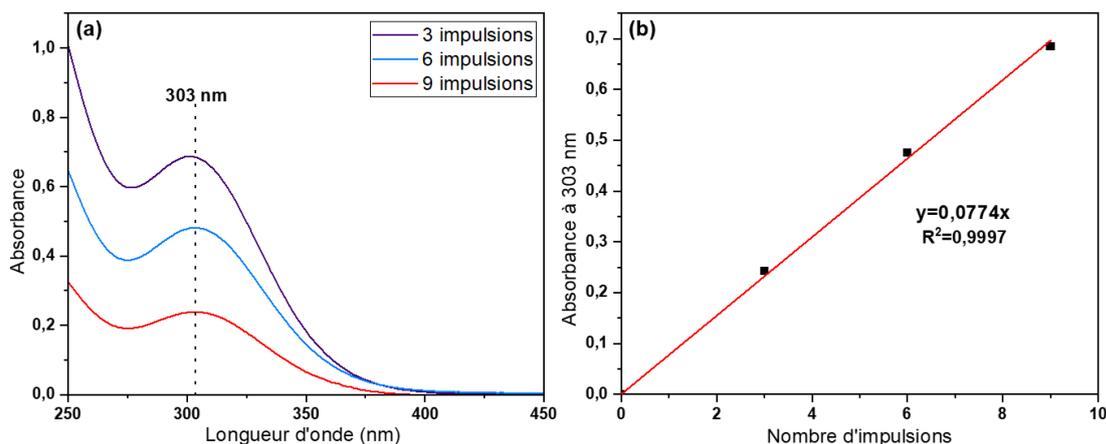


Figure 2.11. (a) spectres UV-visible des solutions de Fricke irradiées par 3, 6 et 9 impulsions d'électrons. (b) Absorbance à 303 nm en fonction du nombre d'impulsions. L'absorbance évolue linéairement avec le temps. La pente de la droite est de 0,0774.

En utilisant les équations 7 à 9, il est possible de déterminer le débit de dose d'ALIENOR. Le débit de dose de l'accélérateur est de $21,3 \text{ Gy}$ pour une impulsion de 10 ns, dans le cas montré ici (Figure 2.11). Contrairement à l'irradiateur gamma, ce débit de dose n'est pas très stable et a tendance à évoluer d'une journée à l'autre. Il est donc important de réaliser plusieurs dosimétries au cours d'une session d'irradiation afin de déterminer le pourcentage d'erreur sur la dose totale déposée dans l'échantillon. Nous estimons que la barre d'erreur sur ces mesures est d'environ 10 %.

L'irradiateur gamma permet donc de réaliser des irradiations à faible débit de dose ($4,7 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$), tandis qu'ALIENOR permet d'irradier avec un fort débit de dose (environ 20 Gy en 10 ns).

3.4.2. Détermination de la dose reçue par l'échantillon sur ELYSE

Sur la plateforme ELYSE, la dose déposée par impulsion est déduite des mesures d'absorbance de l'électron hydraté (e_{aq}^-) dans l'eau pure. La dose est mesurée avant et après chaque expérience. En fait, l'absorbance des électrons solvatés dans l'eau est mesurée à des temps et des longueurs d'onde définis.

Afin de déterminer la dose, nous utilisons la relation de Beer-Lambert selon laquelle l'absorbance A vaut :

$$A = \varepsilon l c = \varepsilon l G D \rho \quad \text{Eq. 10}$$

$$\text{soit } D = \frac{A}{\varepsilon l G \rho} \quad \text{Eq. 11}$$

avec :

- A : absorbance de l'électron solvaté dans l'eau ;
- ε : coefficient d'absorption molaire (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$);
- l : largeur de la cuve (0,5 cm) ;
- G : rendement radiolytique de l'électron solvaté à un temps donné (en $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$) ;
- ρ : masse volumique de l'eau ($1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

Pour la première configuration expérimentale (ligne directe), la dose est calculée à partir du rendement radiolytique de l'électron solvaté à 10 ps : $G(e^-_{\text{aq}})_{10 \text{ ps}} = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ et du coefficient d'absorption molaire à 600 nm, $\varepsilon_{600 \text{ nm}} = 1,35 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.¹⁹⁰

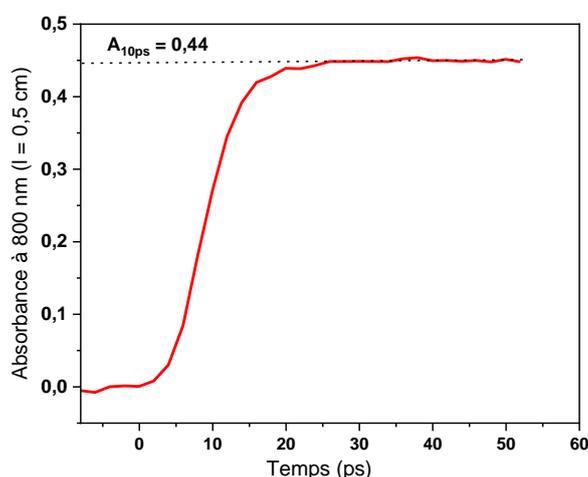


Figure 2.12. Cinétique de croissance de l'électron solvaté dans l'eau à 600 nm. L'absorbance à 600 nm est représentée en fonction du temps.

Dans le cas de la cinétique présentée sur la Figure 2.12, l'absorbance à 10 ps vaut 0,44. Par conséquent, d'après l'équation 11, la dose calculée est de 150 Gy par impulsion ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$). Néanmoins, cette dose varie d'un jour à l'autre. Elle est systématiquement déterminée avant et après chaque journée d'expérience. En général, la dose est de l'ordre d'une centaine de Gy par impulsion.

Dans la seconde configuration, la dose est calculée à partir de l'absorbance de l'électron solvaté à 600 nm et de son rendement radiolytique à 3 ns, qui diminue avec le temps ($G(e^-_{\text{aq}})_{3 \text{ ns}} = 3,45 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$).¹⁸²

4. Identification et/ou quantification des espèces produites sous irradiation

Après irradiation des électrolytes, des mesures de gaz ont été réalisées afin d'identifier et de quantifier les espèces produites.

4.1. Micro-chromatographie en phase gazeuse (μ -GC)

4.1.1. Principe de fonctionnement de la μ -GC

La micro-chromatographie en phase gazeuse (μ -GC-R3000 de SRA Instrument) est utilisée pour quantifier différents gaz : H_2 , CH_4 , CO et CO_2 . Les quantités d' O_2 et de N_2 sont également vérifiées afin de s'assurer qu'ils sont présents en faible quantité et qu'il n'y a donc pas de perte d'étanchéité de l'ampoule.

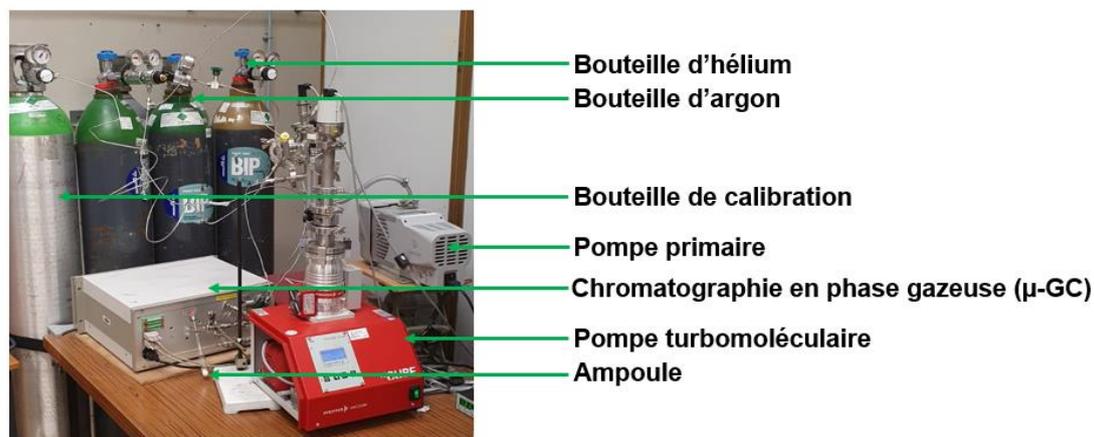


Figure 2.13. Photographie de la μ -GC.

Lors de son fonctionnement, la μ -GC est connectée à un circuit relié à une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire, afin d'éliminer les gaz potentiellement adsorbés sur les parois des lignes d'injection. Il est nécessaire de purger trois fois les lignes. Les gaz produits sous irradiation et présents dans l'ampoule sont ensuite détendus (pression de détente) dans la ligne d'injection de la chromatographie. De l'argon 6.0 ultra pur (99,9999%) est ajouté jusqu'à atteindre une pression totale de 1,6 bar ($P_{ampoule}$). Généralement, afin d'obtenir un mélange homogène, nous attendons environ cinq minutes avant injection dans les colonnes de la chromatographie. La μ -GC contient deux colonnes qui séparent les gaz en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire : la première est chauffée à $70^{\circ}C$ et permet de détecter H_2 , CO et CH_4 . Le gaz vecteur utilisé pour cette colonne est l'hélium ultra-pur. La seconde colonne permet de détecter CO_2 . Elle est chauffée à $80^{\circ}C$ et le gaz vecteur est l'argon ultra-pur. Les gaz sont ensuite quantifiés à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique.

Une fois la mesure réalisée, l'analyse des résultats se fait avec le logiciel « Soprane » de SRA Instrument. Ce logiciel permet d'identifier et de quantifier les gaz cités précédemment grâce à leurs temps de rétention (Figure 2.14) et à l'aire des pics sur le chromatogramme.

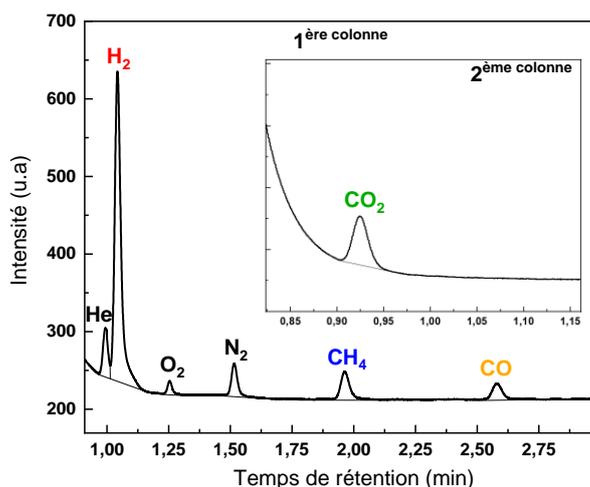


Figure 2.14. Exemple de chromatogramme montrant le temps de rétention de chacun des gaz en fonction de la colonne utilisée.

4.1.2. Etalonnage de la μ -GC

Afin de déterminer la quantité de gaz en fonction de l'aire des pics du chromatogramme, il est nécessaire de réaliser au préalable un étalonnage de la chromatographie. A partir d'un mélange étalon contenant 1000 ppm de chacun des gaz H₂, CO, CH₄ et CO₂, des droites de calibrations de ces gaz sont tracées (Figure 2.15). Pour cela, plusieurs mélanges ont été réalisés en diluant les gaz étalons avec l'argon ultra-pur, dans le but d'obtenir différentes concentrations.

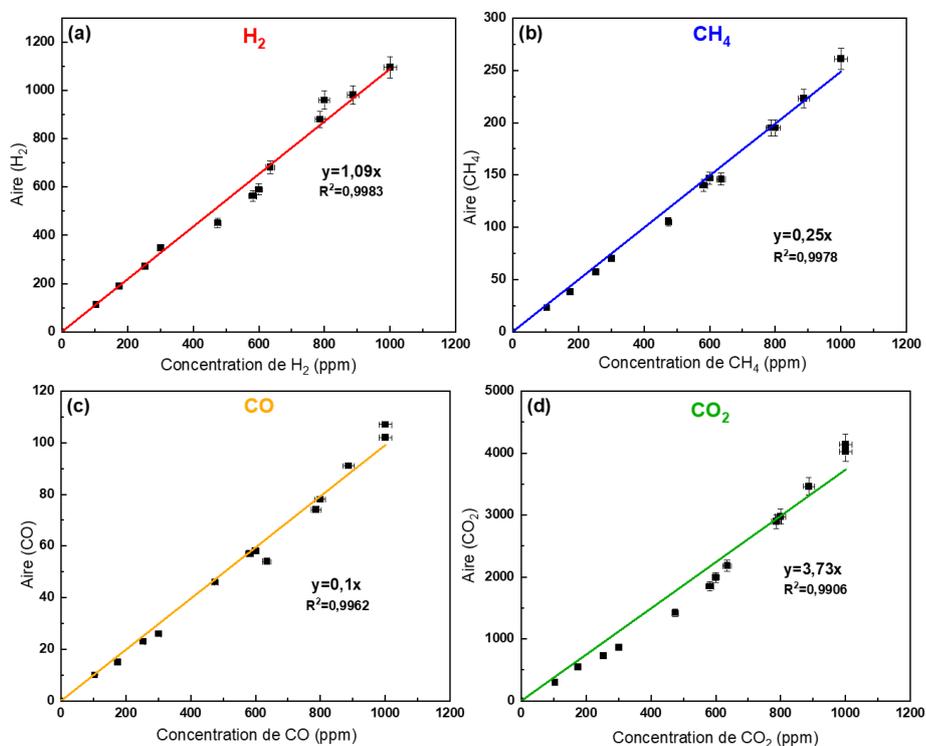


Figure 2.15. Droites de calibration obtenues par μ -GC pour le dihydrogène (a), le méthane (b), le monoxyde de carbone (c) et le dioxyde de carbone (d). L'erreur sur la mesure des aires est estimée à 4%, et celle sur les concentrations à 2%.

Les pentes des droites obtenues sont différentes en fonction des gaz. La chromatographie n'a pas la même sensibilité selon la nature des gaz. En effet, elle est plus sensible pour CO₂, et beaucoup moins sensible pour CO.

Nous verrons dans la partie suivante que ces données sont nécessaires pour connaître la quantité des gaz produits sous irradiation.

4.1.3. Quantification des gaz produits

A partir des pentes des droites de calibration, et en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits, la quantité de chaque gaz produit pendant l'irradiation peut être calculée :

$$PV = nRT \leftrightarrow n_{total} = \frac{PV}{RT} = \frac{P_{ampoule} V_{ampoule}}{RT} \quad \text{Eq. 12 et 13}$$

$$V_{ampoule} = V_{libre} - V_{électrolyte} \sim 10 \text{ mL} \quad \text{Eq. 14}$$

avec :

- n_{total} : quantité de matière totale (en mol) ;
- $P_{ampoule}$: pression dans l'ampoule (en Pa) ;
- $V_{ampoule}$: volume libre dans l'ampoule (en m³) ;
- R : constante des gaz parfaits qui vaut 8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹ ;
- T : température à laquelle sont réalisées les expériences (en K).

Ensuite, la concentration des gaz est égale à :

$$C(X_i) = \frac{10^{-6} \times Aire \times f_{dilution}}{pente \text{ de la droite de calibration}} \quad \text{Eq. 15}$$

$$f_{dilution} = \frac{P_{ampoule}}{P_{détente}} \quad \text{Eq. 16}$$

avec :

- $C(X_i)$: concentration de l'espèce X_i ;
- le facteur 10⁻⁶ correspond au changement d'unités entre les ppm et les moles ;
- *Aire* : aire sous la courbe du pic considéré ;
- *pente de la droite de calibration* : coefficient directeur de la droite de calibration du gaz considéré ;
- $P_{détente}$: pression lors de la détente des gaz dans la ligne d'injection (en Pa).

A partir des équations 12 à 16, il est possible de calculer la quantité de matière de chaque gaz :

$$n(X_i) = n_{total} \times C(X_i) \quad \text{Eq. 17}$$

4.2. Mesure expérimentale du rendement radiolytique

Le rendement radiolytique de formation d'une espèce correspond à la quantité de matière générée par unité d'énergie déposée dans la matière. Généralement, il est bien plus facile de mesurer un rendement radiolytique apparent qu'un rendement radiolytique primaire puisque les échelles de temps sont plus longues. Cependant, dans le cas où les espèces primaires ne réagissent pas ou peu, il existe une bonne corrélation entre les deux types de rendement radiolytique.

Un effet de saturation progressif de la quantité de produit de décomposition est observé lorsque la dose absorbée par l'échantillon augmente. Cela s'explique par l'accumulation de produits issus de l'interaction produit de décomposition/rayonnement ou par des produits de décomposition réagissant entre eux. Ainsi, il est absolument nécessaire de mesurer le rendement radiolytique lors de plusieurs irradiations puisque rien ne permet de garantir que la production se situe dans le domaine de linéarité et non dans la zone de saturation. La mesure du rendement radiolytique est donc effectuée à l'aide de plusieurs irradiations successives d'un même échantillon.

$$n(X_i)_{z,totale} = \sum_{j=1}^z n(X_i)_j \quad \text{Eq. 18}$$

$$D_{z,totale} = \sum_{j=1}^z D_j \quad \text{Eq. 19}$$

avec :

- $n(X_i)_j$: quantité de matière de l'espèce X_i générée entre l'irradiation $j-1$ et j (en mol);
- $n(X_i)_{z,totale}$: quantité de matière totale l'espèce X_i produite (en mol);
- $D_{z,totale}$: dose cumulée reçue par l'échantillon (en Gy).

Le rendement radiolytique est ensuite calculé à l'aide du coefficient directeur de la droite d'équation (un exemple est donné sur la Figure 2.16) :

$$n(X_i)_{z,totale} = f(D_{z,totale}) \quad \text{Eq. 20}$$

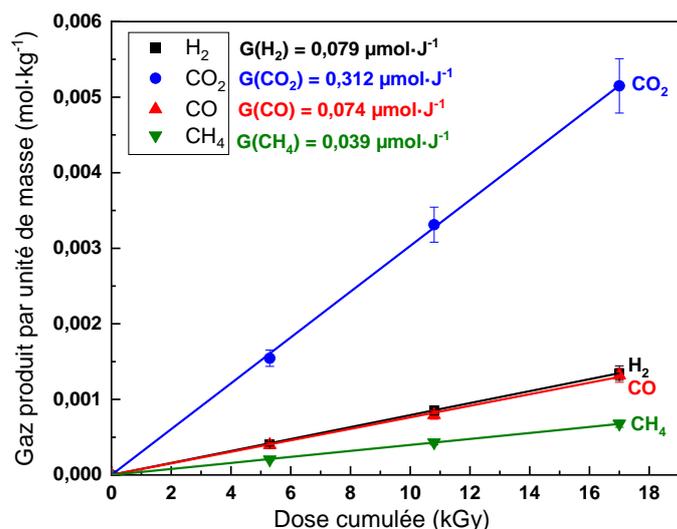


Figure 2.16. Production de H_2 , CO_2 , CO et CH_4 en fonction de la dose d'irradiation de l'électrolyte de référence (EC/EMC (3/7 v/v), contenant 1 M de LiPF_6), mesurée par $\mu\text{-GC}$. Les points correspondent aux données expérimentales. Les rendements radiolytiques, notés G ($\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$) sont donnés. Les expériences ont été réalisées deux fois afin d'assurer la reproductibilité et de fournir des valeurs de rendements radiolytiques précises. L'incertitude est estimée à 7%.

4.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS)

4.3.1. Principe de fonctionnement de la GC/MS

La chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC Agilent 7890 couplée à un MS Agilent 5977 MSD) est utilisée pour identifier les gaz produits sous irradiation. Même si elle permet également de quantifier les gaz produits, nous ne l'avons pas fait. En effet, il aurait fallu réaliser une calibration de chacun des gaz produit sous irradiation, ce qui n'a pas été possible. Toutes les expériences ont été réalisées en collaboration avec Floriane Carpentier, Delphine Durand et Stéphane Esnouf du Laboratoire de Radiolyse et des Molécules Organiques (LRMO/CEA Saclay).



Figure 2.17. Photographie de la GC/MS.

La GC/MS comprend un système d'introduction des gaz. La ligne d'injection est reliée à une pompe

primaire permettant d'atteindre une pression de 10 mbar. Les gaz sont ensuite introduits dans une boucle d'injection avant de passer dans une première colonne CP-PorabondQ (Varian). Le gaz vecteur est l'hélium ultra-pur ayant un débit de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. En sortie de cette colonne, les gaz sont envoyés vers la colonne Rt-MSieve 5 Å PLOT (Restek). Cette colonne comprend un détecteur catharomètre avec un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Un système PMC (module de contrôle pneumatique) permet de réguler les pressions dans l'ensemble du système.

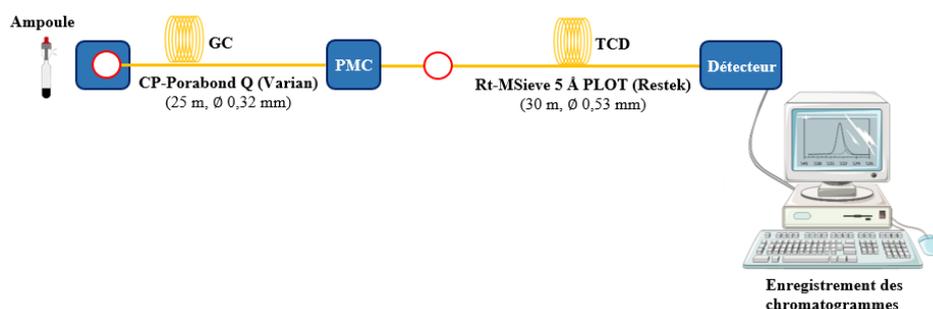


Figure 2.18. Schéma de principe de la GC-MS. Différentes caractéristiques des colonnes sont également données.

L'analyse des données se fait à l'aide du logiciel « MassHunter Qualitative Analysis B.07.00 » d'Agilent. La bibliothèque du National Institute of Standards (NIST) est utilisée afin de définir la nature des espèces formées au cours des irradiations.

4.3.2. Méthode d'analyse

Lors du fonctionnement de la GC/MS, l'injecteur est programmé pour être à 110°C en mode « splitless ». Ce mode est choisi pour transférer la totalité des gaz de l'échantillon dans la colonne capillaire lors de l'injection. Avant l'injection des gaz, le four est à 40°C . Cette température est maintenue pendant 15 minutes après l'injection. Ensuite, deux rampes de température ont été définies (Figure 2.19).

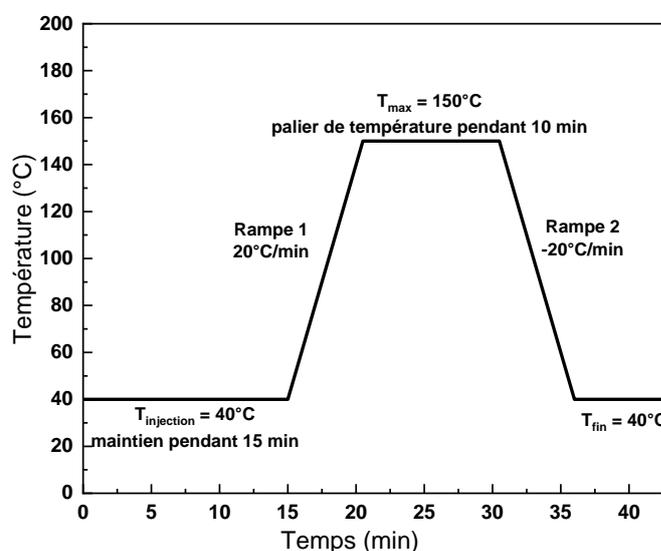


Figure 2.19. Evolution de la température du four au cours des expériences de GC/MS

Même si le four peut monter jusqu'à une température de 300°C, nous avons choisi une température plus basse afin d'éviter de dégrader les produits issus de la radiolyse.

Une seconde méthode a été programmée pour nettoyer les colonnes avant les analyses de gaz. Cette méthode permet d'éliminer les composés potentiellement adsorbés sur les parois des colonnes, en chauffant le four jusqu'à une température de 280°C. Pour cela, une analyse avec une ampoule remplie d'argon ultra-pur est lancée. Généralement, cette méthode est utilisée après deux échantillons.

5. Méthodes de caractérisation électrochimique

5.1. Montage en pile-bouton

Dans l'objectif de comprendre le comportement électrochimique d'électrolytes vieillis après différentes doses d'irradiation, nous avons fabriqué des piles-boutons en boîte à gants (Figure 2.20). Le modèle des piles est CR2032. Des expériences sur des électrodes de carbone (50% de carbone Super P65 avec 50% d'un liant en PVDF, polyfluorure de vinylidène) ayant des collecteurs de courant en cuivre et en aluminium ont été réalisées, afin d'effectuer des tests à bas et à haut potentiel, respectivement. Les électrodes ont été formulées par Jean-Frédéric Martin du CEA de Grenoble.

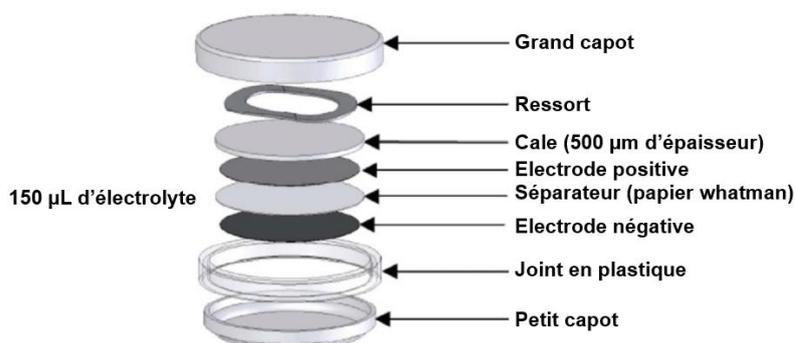


Figure 2.20. Fabrication d'une pile-bouton.

Avant les expériences, tous les composants des piles-boutons sont nettoyés et/ou séchés. Les parties métalliques (capots, ressort et cale) sont nettoyées dans l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant une heure, puis séchées dans un four Buchi (four en verre B-585), avec les électrodes, à 80°C pendant 48h. Etant rétractable, de petite taille et facilement transportable, le four Buchi peut être rentré en boîte à gants, ce qui permet aux différents éléments de ne pas être en contact avec l'air ambiant après séchage. Les parties en plastique sont séchées à 60°C pendant 48h.

Les électrodes utilisées ont été découpées à l'aide d'une machine à poinçon et soumises à une contrainte de pression (1 kN) afin de contrôler leur épaisseur et de minimiser leur porosité. La porosité d'une électrode est calculée en utilisant l'équation 21, tel que :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{\text{électrode}}}{\rho_{\text{théorique}}}\right) \text{ avec } \rho_{\text{électrode}} = \frac{m}{S \times h} \quad \text{Eq. 21 et 22}$$

avec :

- m : masse de l'électrode sans le collecteur de courant (en kg)
- S : surface de l'électrode (en m^2)
- h : épaisseur de l'électrode sans le collecteur de courant (en m)
- $\rho_{théorique}$: masse volumique du mélange 50% carbone superP 65 (densité du carbone amorphe comprise en 1,8 et 2) et 50% de PVDF (densité égale à 1,78).

La porosité calculée est : (60 ± 2) %.

Le diamètre des électrodes est égal à celui des piles-boutons (16 mm). Lors de la fabrication des piles, une électrode négative est déposée dans le petit capot, puis elle est recouverte par le séparateur imbibé d'électrolyte (150 μ L). Le séparateur est un papier Whatman (microfibres de verre sans liant de grade GF/D, 70 mm de diamètre, catégorie 1823 070). L'électrode positive est ensuite plaquée sur une cale de 500 μ m d'épaisseur. L'ensemble est déposé sur le séparateur. Un ressort est posé sur l'électrode positive, pour maintenir une pression suffisante et favoriser les contacts au sein du système. La pile est fermée par le grand capot.

Une fois montée, les piles sont serties à l'aide d'une sertisseuse « Tob Machine » à une pression de 500 $kg \cdot cm^{-2}$ pendant 30 secondes. La pression joue un rôle non négligeable dans le fonctionnement des piles. De fait, toutes les piles montées ont été serties à la même pression.

Afin d'obtenir des informations sur les propriétés électrochimiques des électrolytes vieilliss, nous avons fabriqué des piles-boutons symétriques, c'est-à-dire que la pile contient deux électrodes identiques. Toutes ces expériences ont été faites en collaboration avec Sylvain Franger de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO).

5.2. Montage en cellule Swagelok

Les cellules Swagelok sont des cellules électrochimiques qui permettent d'atteindre des performances optimales lors du cyclage. La Figure 2.21a montre l'intérieur d'une telle cellule. Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec Magali Gauthier (NIMBE/CEA Saclay).

Dans notre étude, l'électrode négative est une électrode de silicium sur un collecteur de courant en cuivre et l'électrode positive est composée de lithium métal. L'électrode de silicium a été formulée par Nassima Kana de l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN). Le diamètre des électrodes correspond au diamètre des pistons (Figure 2.21b). Le séparateur que nous avons choisi est le même que celui utilisé lors de la fabrication des piles-boutons (Figure 2.20).

Les pistons utilisés sont en acier inoxydable de 16 mm de diamètre, percés à chaque extrémité pour le branchement des câbles du potentiostat. Les bagues de serrage mécanique surmontent des petites bagues

en nylon (non visibles sur la Figure 2.21), offrant ainsi une bonne étanchéité du système. De plus, elles permettent de rendre les pistons immobiles et d'induire une pression sur l'intérieur de la cellule. Toutefois, étant donné que les bagues sont serrées avec des pinces, la pression appliquée n'est pas totalement maîtrisée.

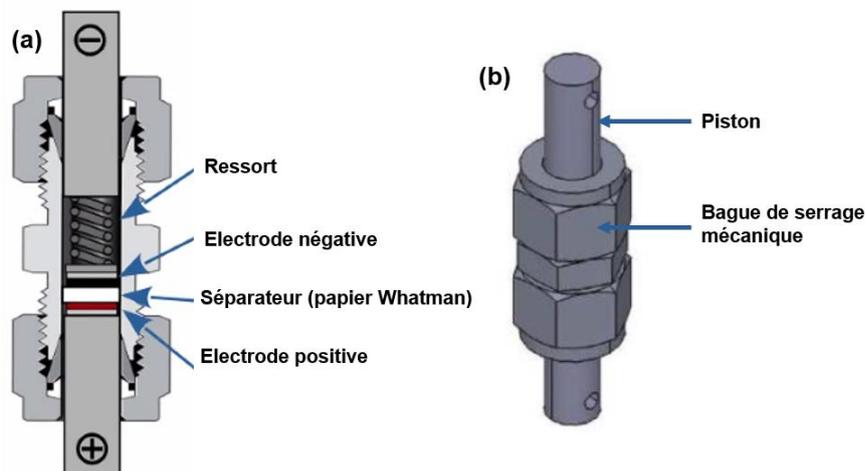


Figure 2.21. Représentation de l'intérieur d'une cellule Swagelok (a) et d'une telle cellule montée et prête pour le cyclage (b).

Par ailleurs, un film de polytéréphtalate d'éthylène (PET, de marque Mylar), d'une épaisseur de 50 μm est utilisé comme isolant électrique. Il est mis sur les parois intérieures de la cellule Swagelok, entourant ainsi les électrodes et le séparateur. Ce type de matériau permet d'éviter les courts circuits en épousant la forme de l'intérieur de la cellule. Sa stabilité dans les électrolytes est bonne.

Avant les expériences, tous les composants des cellules Swagelok sont nettoyés et/ou séchés. Généralement, toutes les parties métalliques (pistons, ressort, bague de serrage), ainsi que la feuille de mylar et les bagues en nylon sont nettoyés avec de l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant une heure. Toutes ces parties sont ensuite séchées dans une étuve sous vide à 90°C pendant une nuit. Le vide atteint est de 86 mbar. Le papier Whatman et l'électrode de silicium sont découpés à l'aide d'un emporte-pièces de 16 mm de diamètre et sont ensuite séchés dans un four Buchi à 100°C pendant une nuit également.

La cellule est ensuite montée en boîte à gants. Pour cela, l'électrode de silicium est déposée sur un des deux pistons. L'électrolyte est injecté (80 μL) sur le séparateur, préalablement déposé sur l'électrode de travail. Ensuite, le disque de lithium est collé sur un disque en acier inoxydable, puis posé sur le papier Whatman. Un ressort est déposé sur le disque de lithium pour maintenir une pression suffisante et favoriser les contacts au sein du système. L'ensemble peut alors être fermé et cyclé.

Dans ces expériences, le cyclage en mode galvanostat se fait à l'aide d'un potentiostat Biologic SP-150, piloté par le logiciel EC-lab. V11.43.

5.3. Cyclages électrochimiques

5.3.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique qui permet d'étudier les phénomènes d'oxydoréduction. Dans notre cas, elle permet de mettre en évidence les processus électrochimiques se déroulant au sein des piles-boutons. Son principe consiste en un balayage linéaire du potentiel, à vitesse constante et en fonction du temps, tout en mesurant le courant résultant. La vitesse de variation du potentiel (équation 23) est une donnée nécessaire pour la compréhension des phénomènes redox.

$$v = \frac{dE}{dt} \quad \text{Eq. 23}$$

La variation du potentiel est réalisée à vitesse constante. La variation du potentiel en fonction du temps correspond donc à une coupe triangulaire (Figure 2.22).

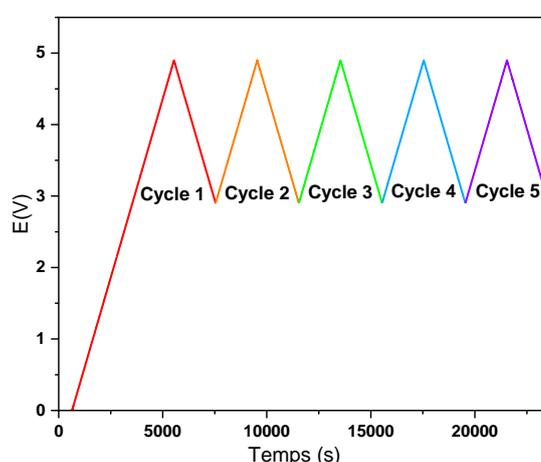


Figure 2.22. Variation du potentiel E en fonction du temps. Le système correspond à une pile-bouton symétrique contenant deux électrodes de carbone sur un collecteur de courant en aluminium et l'électrolyte LP57.

De surcroît, le courant résultant mesuré correspond à la somme de différentes contributions à l'interface électrode/électrolyte, comme le courant capacitif (i_c) lié à la double couche électrique et le courant faradique (i_f) associé aux processus électrochimiques, avec :

$$i = i_c + i_f \quad \text{Eq. 24}$$

Par ailleurs, l'équilibre entre les espèces oxydantes et réductrices (réaction R1) est décrit par l'équation de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{oxydant}}}{a_{\text{réducteur}}} \right) \quad \text{Eq. 25}$$

avec :

- E : potentiel du couple étudié (en V) ;
- E° : potentiel standard du couple étudié (en V) ;
- R : constante des gaz parfaits qui vaut $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

- T : température (en K) ;
- n : nombre d'électron transférés dans la réaction d'oxydoréduction ;
- F : constante de Faraday ($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;
- $\frac{a_{\text{oxydant}}}{a_{\text{réducteur}}}$: activité chimique de l'oxydant et divisée par celle du réducteur.

Dans notre travail, les fenêtres de potentiel choisies pour le cyclage des piles-boutons contenant deux électrodes de cuivre ou d'aluminium sont différentes. Dans le cas du cuivre, les piles sont cyclées entre $E_{\text{initial, Cu}} = 0\text{ V}$ et $E_{\text{final, Cu}} = 2,49\text{ V}$ (expériences à bas potentiel), tandis que dans le cas de l'aluminium, elles sont cyclées entre $E_{\text{initial, Al}} = 4,9\text{ V}$ et $E_{\text{final, Al}} = 2,9\text{ V}$ (expériences à haut potentiel). En revanche, dans les deux cas, la vitesse de balayage choisie est identique et est égale à $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Lors des expériences, cinq cycles consécutifs sont réalisés à l'aide d'un potentiostat Biologic SP-150, piloté par un ordinateur sur lequel les expériences sont programmées. Les données sont traitées à l'aide du logiciel EC-lab. V11.43.

En parallèle des expériences en cyclage, des analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique, présentées dans la section 5.4, ont été réalisées.

5.3.2. Cyclage galvanostatique

Des cyclages galvanostatiques ont été effectués sur les cellules Swagelok, ainsi que sur la cellule operando présentée dans le chapitre 6. Ce type de cyclage permet de mesurer la capacité d'une cellule électrochimique. En d'autres termes, un courant constant est appliqué aux bornes du système et la réponse en potentiel est mesurée en fonction du temps. Contrairement à la voltampérométrie cyclique, le temps passé à chaque potentiel varie. En fait, tant que des processus électrochimiques n'ont pas lieu, le potentiel varie avec le temps. En revanche, dès qu'un phénomène électrochimique (dégradation de l'électrolyte, phénomènes interfaciaux...) se produit, il y a apparition d'un plateau du potentiel.

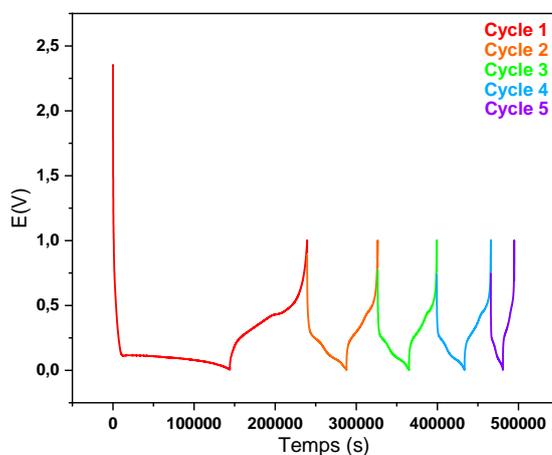


Figure 2.23. Variation du potentiel E en fonction du temps. Le système correspond à une Swagelok contenant une électrode de travail en silicium et une contre-électrode en lithium métal. L'électrolyte utilisé est du LP30 (LiPF_6 dans EC/DMC) avec 10% de FEC.

Lors du cyclage des batteries, il est nécessaire de déterminer le régime de charge et de décharge à appliquer. Généralement, le régime en cyclage (C/n) correspond à la charge ou à la décharge complète en n heures. Ce régime est défini par le courant appliqué, tel que :

$$i = \frac{C_{th} \times m}{t} \quad \text{Eq. 26}$$

avec :

- C_{th} : capacité théorique du matériau étudié (en mAh·g⁻¹) ;
- m : masse de la matière active de matériau (en g) ;
- t : durée de la charge ou de la décharge complète (en h) ;

La capacité théorique du matériau considéré correspond à la charge électrique pouvant être délivrée par gramme de matière active. Dans le cas du silicium, la capacité théorique la plus élevée (C_{th}) est calculée de la manière suivante :

$$C_{th} = \frac{F \times n_{e^-}}{3,6 \times M_{Si}} = \frac{96485 \times \frac{15}{4}}{3,6 \times 28,08} = 3579 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} \quad \text{Eq. 27}$$

avec :

- F : constante de Faraday qui vaut 96 485 C·mol⁻¹ ;
- n_{e^-} : nombre d'électrons échangés lors de la réaction d'alliage entre le silicium et le lithium (réaction R9) ;
- 3,6 : facteur de conversion pour exprimer la capacité théorique en mAh·g⁻¹ ;
- M_{Si} : masse molaire du silicium (g·mol⁻¹) ;

La Figure 2.23 présente le cyclage d'une Swagelok contenant une électrode de travail en silicium et une contre-électrode en lithium métal dans un électrolyte LP30 contenant 10% de FEC. Le cyclage de la Swagelok est mené entre 0,05 et 1 V vs Li⁺/Li. Lors de cette expérience, les régimes de charge choisis étaient : C/40 pour le premier cycle, c'est-à-dire que la lithiation complète dure 40 h et la délithiation 40 h également, C/20 pour les trois cycles suivants et C/10 pour les deux derniers. De plus, nous avons choisi un régime de charge faible (C/40) pour le premier cycle afin que les processus électrochimiques ne soient pas trop rapides. En effet, ce cycle correspond au cycle de formation de la SEI. De fait, la décomposition lente de l'électrolyte à la surface de l'électrode négative permet de former une SEI stable et de bonne qualité. Lorsque le régime de charge est plus rapide, alors le courant appliqué augmente. Dans cet exemple, la masse du matériau actif est 0,80 mg. En utilisant l'équation 26, les courants imposés pour les régimes de charges choisis sont de 72 µA pour C/40, 143 µA pour C/20 et 286 µA pour C/10.

5.4. Caractérisation du vieillissement par analyse spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour deux raisons. La première est la caractérisation du vieillissement issu des phénomènes de radiolyse, après cyclage ou vieillissement calendaire. La seconde correspond à la caractérisation des phénomènes se déroulant à l'interface électrode/électrolyte.

La spectroscopie d'impédance est une technique de caractérisation non stationnaire et non invasive, qui permet de distinguer différents phénomènes se déroulant dans un système électrochimique. L'impédance électrochimique est généralement la réponse d'une application d'un courant alternatif ou d'une tension alternative sur un système électrochimique. Le système étudié doit donc être dans un état d'équilibre pendant toute la durée de la mesure. La réponse à cette perturbation correspond à un signal alternatif contenant la fréquence d'excitation et ses harmoniques. De fait, il peut être décomposé comme une somme de fonctions sinusoïdales en série de Fourier. Toutefois, ceci n'est valable que lorsque le système est pseudo-linéaire.

5.4.1. Condition de pseudo-linéarité

La plupart des systèmes électrochimiques ne sont pas linéaires, ni stables dans le temps. En effet, les réactions d'oxydo-réduction issues des processus faradiques suivent des lois non linéaires.¹⁹¹ Par ailleurs, les mesures courant-tension présentent des comportements non-linéaires.

En revanche, lorsque l'on regarde une petite zone de la courbe, le système peut être considéré comme linéaire (Figure 2.24). Afin de pouvoir réaliser les mesures dans le cadre de cette approximation, il est nécessaire d'appliquer un signal perturbateur de faible amplitude (quelques mV). Ainsi, lors d'une analyse, le système est caractérisé sur une gamme de fréquences fixée en appliquant une amplitude de potentiel croissante d'une mesure à l'autre.

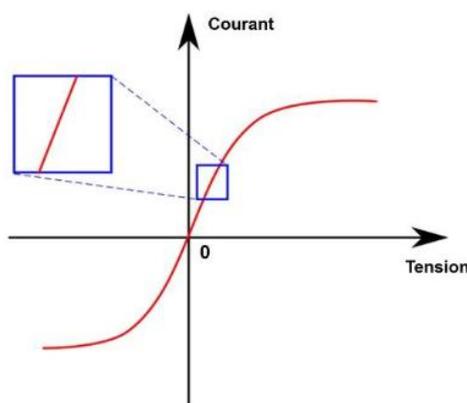


Figure 2.24. Courbe courant-tension. L'analyse d'une petite zone définie permet les mesures dans des conditions de pseudo-linéarité. Extrait de la thèse d'Antoine Desrues.¹⁹²

Par ailleurs, chaque phénomène physico-chimique se déroulant dans un système électrochimique est défini par une constante de temps. De fait, afin d'explorer des phénomènes cinétiquement lents, il est nécessaire d'explorer les très basses fréquences (quelques mHz, Figure 2.25). Dans le cas des expériences en pile-bouton, la gamme de fréquences appliquées (entre 9 kHz et 33 mHz) permet de voir les résistances liées à l'électrolyte, à la SEI, au transfert de charge et à la diffusion. Nous avons choisi d'enregistrer deux mesures par fréquence et onze points par décade. Le signal perturbateur appliqué avait une tension de 10 mV.

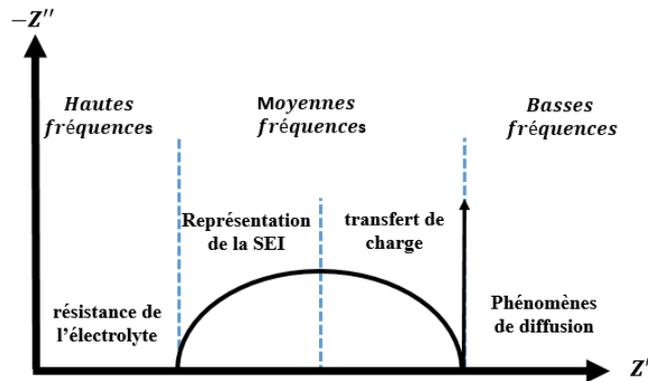


Figure 2.25. Représentation d'un spectre EIS présentant les phénomènes physico-chimiques se déroulant dans une cellule lithium-ion.

Dans le cas de la cellule présentée dans le chapitre 6, la gamme de fréquences choisies n'est pas la même. Les analyses ont été réalisées entre 184 kHz (fréquence assez élevée) et 100 mHz (fréquence faible, Figure 2.25). Nous avons réalisé une mesure par fréquence et sept points par décade. Le signal perturbateur appliqué avait une tension de 7 mV.

5.4.2. Représentation mathématique de l'impédance électrochimique

Mathématiquement, l'expression de l'impédance est :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \tag{Eq. 28}$$

avec :

- ω : pulsation (en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) ;
- f : fréquence en (Hz) et $\omega = 2\pi f$

Lorsqu'un potentiel est appliqué, l'expression de l'impédance devient :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega) \cos(\omega t)}{I(\omega) \cos(\omega t + \varphi)} \tag{Eq. 29}$$

avec :

- φ : déphasage (en rad).

Très souvent, la notation en nombre complexe est utilisée pour représenter l'impédance :

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad \text{Eq. 30}$$

avec :

- Z' : partie réelle de Z ;
- $-Z''$: partie imaginaire de Z .

La représentation graphique dans le plan complexe ($-Z''$ en fonction de Z') permet d'obtenir un plan de type Nyquist dans lequel chaque point représente l'impédance du système à une fréquence donnée (Figure 2.26).

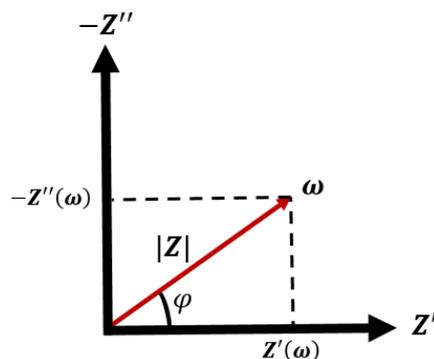


Figure 2.26. Plan de Nyquist de l'impédance.

Par ailleurs, afin d'obtenir des informations complémentaires, il est possible de tracer un diagramme de Bode. Un diagramme de Bode représente le module de l'impédance $|Z|$, ainsi que le déphasage φ en fonction de la fréquence, tel que :

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \text{Eq. 31}$$

$$\varphi = \text{Arg}(Z) = \arctan\left(\frac{Z'}{Z''}\right) \quad \text{Eq. 32 et 33}$$

Les avantages de ce tracé sont que toutes les informations sont clairement visibles et qu'il est possible de dissocier les phénomènes à haute et basse fréquences.

5.4.3. Analyse et traitement des données

Afin de séparer les différentes informations liées à l'insertion du lithium dans la matière active de l'électrode (transfert de charge) de celles liées à la formation de la SEI, il est généralement nécessaire de modéliser les spectres en utilisant des circuits équivalents. En effet, le traitement du signal et sa simulation permettent d'extraire les informations des phénomènes intervenant au sein de la batterie lithium-ion, tels que la résistance de l'électrolyte (R_0), la résistance du transfert de charge (R_{CT}) et la résistance de la SEI (R_{SEI}). Toutes les modélisations ont été réalisées avec le logiciel Zview (cas 1 et 2, Figure 2.27).

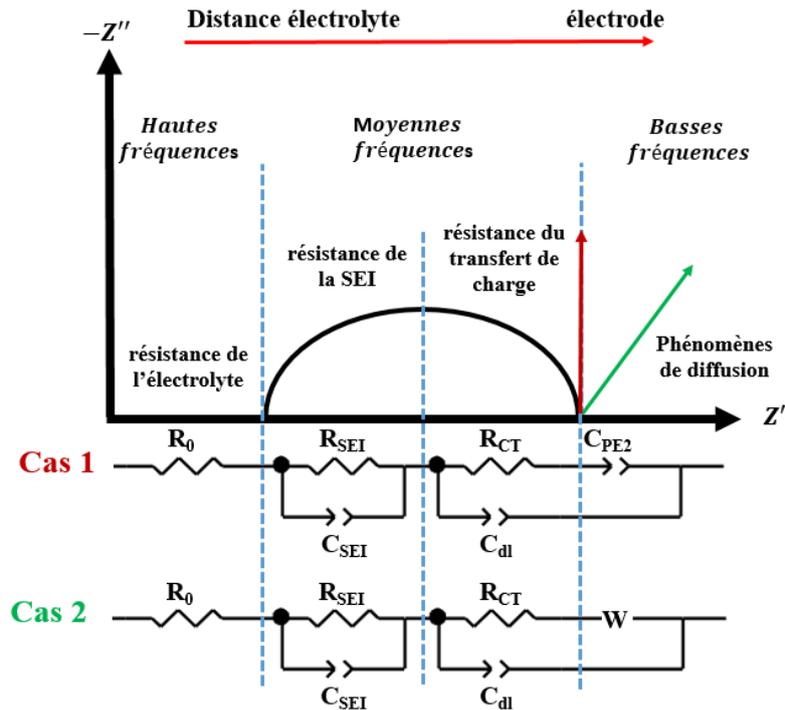


Figure 2.27. Représentation d'un spectre EIS typique d'une cellule lithium-ion présentant les mécanismes de dégradation les plus fréquents. Deux cas sont présentés ici.

Les principaux éléments utilisés pour la modélisation des circuits équivalents sont les résistances, les éléments à phase constante (CPE pour Constant Phase Element) et la diffusion de Warburg (W) (Figure 2.27 et 2.28).

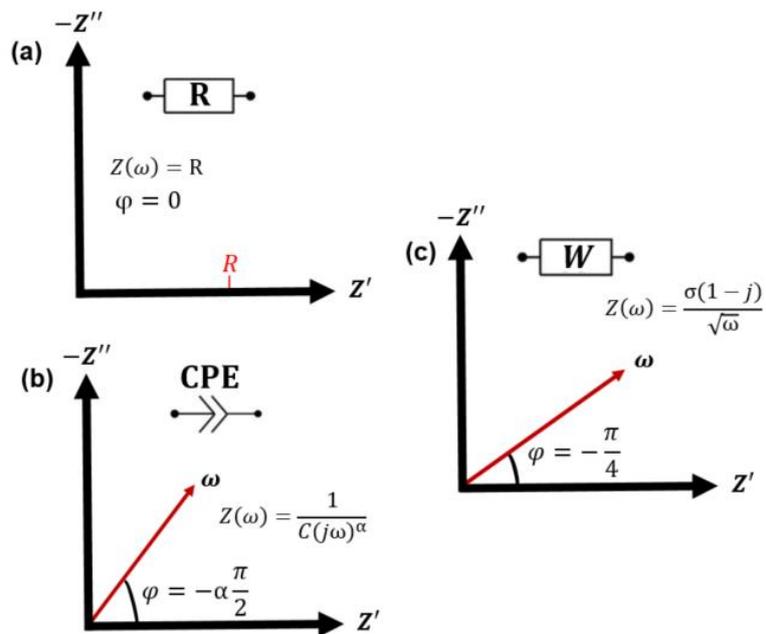


Figure 2.28. Représentation des principaux éléments utilisés lors de la modélisation des circuits équivalents.

A l'aide de ces éléments, il est possible de modéliser le comportement de l'électrolyte, la résistance du transfert de charge et les phénomènes de diffusion associés.

5.4.3.1. Modélisation de l'électrolyte

L'électrolyte est généralement modélisé par une seule résistance (R_0), nommée résistance de l'électrolyte (Figure 2.27 et 2.28a).

5.4.3.2. Modélisation de la SEI

Le circuit RC est utilisé pour modéliser la SEI. Les éléments à phase constante (CPE) permettent de simuler cette couche en tenant compte de la rugosité de la surface et de l'homogénéité chimique et structurale. Cette rugosité entraîne une répartition inhomogène des constantes de temps. Expérimentalement, ce phénomène se traduit par l'obtention de demi-cercles aplatis, dont le diamètre forme un angle φ avec l'axe des abscisses. Cet angle dépend d'un coefficient α ($0 < \alpha \leq 1,00$), qui traduit physiquement la répartition de ces constantes de temps. En revanche, la modélisation n'a de sens physique que lorsque α se trouve dans l'intervalle : $0,70 \leq \alpha \leq 1,00$.

Par ailleurs, la résistance de la SEI (R_{SEI}) est exprimée comme une résistance au transport de matière :

$$R_{SEI} = \frac{e}{\sigma S} \quad \text{Eq. 34}$$

avec :

- e : épaisseur de la SEI (en m) ;
- σ : conductivité de la SEI ($S \cdot m^{-1}$) ;
- S : surface de la SEI (en m^2).

Il est également possible de calculer sa capacitance à partir de la relation suivante :

$$C_{SEI} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 S}{e} \quad \text{Eq. 35}$$

avec :

- e : épaisseur de la SEI (en m) ;
- S : surface de la SEI (m^2) ;
- ε_r : permittivité diélectrique (en $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$) ;
- ε_0 : permittivité du vide qui vaut $8,854 \cdot 10^{-12} m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$.

5.4.3.3. Modélisation du transfert de charge

La résistance de transfert de charge (R_{CT}), qui provient des réactions d'oxydo-réduction, se déroulant au niveau des électrodes, lors de l'application d'un potentiel, est souvent modélisée par un circuit RC comprenant une résistance nommée R_{CT} et un élément à phase constante.¹⁹³ Cet élément correspond à un condensateur plan dans notre cas. La résistance de transfert de charge est généralement exprimée avec

la relation suivante :

$$R_{CT} = \frac{RT}{nFi_0} \quad \text{Eq. 36}$$

avec :

- R : constante des gaz parfaits qui vaut $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
- T : température à laquelle sont réalisées les expériences (en K) ;
- n : nombre d'électrons échangés ;
- F : constante de Faraday qui vaut $96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- i_0 : densité de courant échangé (en $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$).

De plus, il existe une double couche à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, qui est formée suite à l'apparition d'un front d'ions provenant de l'électrolyte. Ce front d'ions et le plan de l'électrode constituent un pseudo-condensateur, nommé C_{dl} (Figure 2.27). La valeur de la capacité de la double couche dépend de différentes variables, comme la température, la concentration des ions en solution, de la rugosité des électrodes et de l'adsorption ou de la formation d'un film à la surface des électrodes. Elle est toutefois toujours considérée comme inférieure à $10 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$.

5.4.3.4. Modélisation des phénomènes de diffusion

Enfin, la diffusion de Warburg est un cas particulier de CPE, qui permet la modélisation de la diffusion des espèces chimiques à l'intérieur de l'électrode. Elle est caractérisée par une droite à 45° dans la région basse fréquence. La diffusion de Warburg correspond à cent circuits RC en parallèle. Dans d'autres cas, lorsque le phénomène diffusionnel n'est pas caractérisé par une droite à 45° , ce terme est remplacé par un élément de diffusion (DE pour Diffusion Element ou DX) pour lequel nous choisissons le nombre de circuits RC parallèles (entre 0 pour un système qui ne diffuse pas et 90 pour un système qui diffuse).

5.4.4. Modèle utilisé dans le cas des piles-boutons symétriques

Dans le cas des piles-boutons symétriques, et comme les électrodes sont identiques du côté positif et négatif, nous avons basé la simulation des résultats sur deux circuits équivalents en série (Figure 2.29).

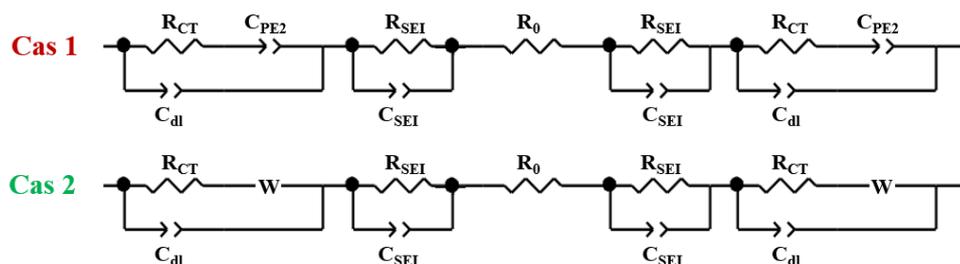


Figure 2.29. Circuits équivalents utilisés pour la modélisation des piles-boutons symétriques. Le cas 1 présente un phénomène diffusionnel classique et le cas 2 présente un phénomène diffusionnel de type Warburg.

Toutefois, les résultats seront présentés selon un seul circuit équivalent par la suite. Le calcul des résistances associées prendra en compte cela.

6. Caractérisation de la surface des électrodes

6.1. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique de caractérisation de surface permettant de déterminer la composition chimique et les propriétés électroniques des matériaux. La profondeur d'analyse en XPS est de quelques nanomètres (jusqu'à 10 nm). Cette technique permet d'identifier tous les éléments à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, de quantifier les concentrations des différents éléments chimiques, d'étudier leur degré d'oxydation et de définir l'énergie du haut de la bande de valence.

L'XPS consiste à analyser une surface irradiée par des rayons X monochromatiques. L'irradiation induit l'émission de photoélectrons (photons), ayant une énergie cinétique (E_c), correspondant aux électrons de cœur des atomes présents à la surface de l'échantillon. Cette énergie cinétique est enregistrée par le détecteur et est convertie en énergie de liaison (E_L) à l'aide de l'équation 37.

$$E_c = E_0 - E_L - \phi \quad \text{Eq. 37}$$

avec :

- E_c : énergie cinétique des électrons des couches de cœur (en eV) ;
- E_0 : énergie des photons incidents (en eV) ;
- E_L : énergie de liaison des électrons (en eV) ;
- ϕ : travail de sortie (en eV).

De fait, la mesure XPS repose donc sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons arrivant sur le détecteur. Le travail de sortie ϕ correspond à l'énergie nécessaire pour éjecter le photoélectron du milieu. Il dépend par ailleurs des interactions électrostatiques entre le photoélectron et les charges présentes dans le matériau et à sa surface.

6.2. XPS de surface : caractérisation de la SEI formée

Les mesures XPS de la SEI ont été réalisées par Jocelyne Leroy (NIMBE, CEA de Saclay). Un spectromètre Kratos Analytical Axis Ultra DLD avec une source Al $K\alpha$ monochromatique ayant une énergie $E_0 = 1486,6$ eV a été utilisé. Il est couplé à un neutralisateur de charges, à un système de lentilles électromagnétiques et à un analyseur hémisphérique concentrique, qui travaille à une énergie de passage

de 160 eV pour la mesure globale d'échantillons et à une énergie de 20 eV pour les spectres haute résolution (Figure 2.30). La résolution en énergie des spectres est d'environ 0,5 eV.

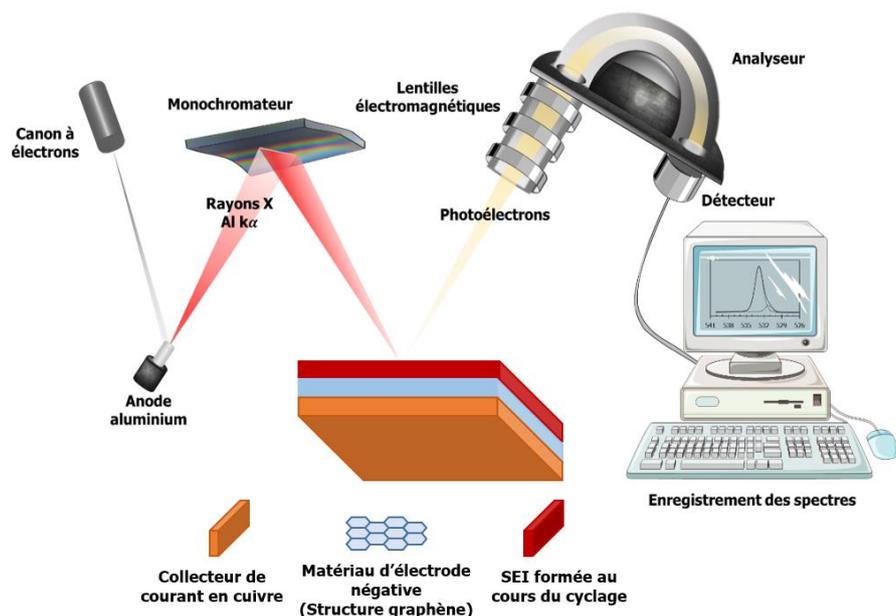


Figure 2.30. Principe de fonctionnement de l'XPS. Extrait et adapté de la thèse de Marion Callau.¹⁹⁴

Afin d'éviter aux électrodes de bouger lors des analyses, elles sont fixées sur un support en cuivre par l'intermédiaire d'un scotch double face. L'ensemble est ensuite laissé pendant 10 h sous ultra-vide (de 10^{-9} à 10^{-10} mbar) afin d'éliminer les éventuelles contaminations. Lors des analyses, le silicium, l'oxygène, le carbone, le phosphore, le fluor et le lithium sont étudiés.

Les spectres sont analysés avec le logiciel CasaXPS. Les déconvolutions des spectres des niveaux de cœur ont été réalisées après soustraction de la ligne de base en utilisant la méthode de Shirley.

CHAPITRE 3

CRIBLAGE D'ÉLECTROLYTES PAR RADIOLYSE

Ce chapitre montre que la radiolyse est une technique efficace de criblage des électrolytes. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les travaux réalisés par le groupe de Dahn, présentés dans le premier chapitre, qui constituent la référence en matière de criblage d'électrolytes pour les batteries lithium-ion. Ainsi, nous avons vérifié que les tendances observées pendant le cyclage des batteries pouvaient être reproduites sans la nécessité de fabriquer des cellules électrochimiques. Pour cela, nous avons mesuré et identifié les gaz produits après irradiation, par différentes techniques de chromatographie. La recherche d'un paramètre permettant d'obtenir des conclusions rapides sans cyclage de la batterie est une nouvelle approche développée dans cette partie. Enfin, nous avons proposé des mécanismes de réaction de dégradation d'un électrolyte sous irradiation et nous discutons de l'influence de la présence de divers additifs.

1. Quantification des gaz produits sous irradiation.....	120
1.1. Comparaison radiolyse et électrochimie	120
1.2. Autres additifs testés	125
2. Influence de différents paramètres sur la production de dihydrogène.....	127
2.1. Influence de la quantité de carbonate cyclique et linéaire	127
2.2. Influence de la nature du carbonate linéaire.....	128
2.3. Influence de la quantité d'eau.....	128
3. Influence de la présence de sel sur les valeurs des rendements radiolytiques	130
4. Influence de la présence de matériaux actifs sur les valeurs des rendements radiolytiques.....	131
5. Identification des produits formés sous irradiation par GC/MS	133
5.1. Espèces formées en phase gazeuse	133
5.2. Espèces formées dans la phase liquide	136
6. Mécanismes réactionnels de dégradation.....	137
7. Conclusion.....	143

Afin de répondre à toutes les exigences, à savoir bonnes propriétés de transport des ions, formation d'une SEI de bonne qualité, sécurité et performance, des additifs sont généralement ajoutés dans l'électrolyte en quantités inférieures à 10% en masse.¹⁹⁵ Notons que, de nombreux additifs existent et peuvent être utilisés en fonction des propriétés recherchées. Les combinaisons potentielles de solvants, de sel et d'additifs conduisent à un grand nombre de formulations possibles. Il apparaît donc nécessaire de procéder à des expériences de criblage pour identifier les plus performantes. Cependant, le criblage d'un si grand nombre de formulations est une tâche coûteuse en termes de ressources techniques et humaines et qui nécessite la fabrication et le cyclage de nombreuses cellules électrochimiques. C'est pourquoi, la comparaison des électrolytes a surtout été évaluée par des études numériques¹⁹⁶⁻¹⁹⁹ et très peu d'études expérimentales de criblage des électrolytes sont disponibles dans la littérature,^{137,200} en dépit de leur intérêt et de leur importance. Une étude récente réalisée par Hildenbrand *et al.*²⁰¹ a utilisé un algorithme d'optimisation bayésienne afin d'étudier des combinaisons d'électrolytes bien connus. Toutefois, les auteurs ont dû se limiter aux mélanges de deux carbonates.²⁰¹

En fait, le travail expérimental pionnier et complet réalisé en 2014 par le groupe de J. R. Dahn (Figure 1.32) reste la référence en matière de sélection des électrolytes pour les batteries lithium-ion.¹³⁷ Au fil des années, le même groupe a continuellement ajouté des données sur d'autres systèmes, sur la base de protocoles similaires à ceux développés en 2014.²⁰²

Comme décrit dans le premier chapitre de ce manuscrit, le travail de ce groupe a permis de mettre en évidence la relation entre la nature et la quantité de plusieurs additifs avec les performances électrochimiques de pouch-cells, contenant des électrodes LiCoO₂ et graphite. Cela a été déterminé par des analyses de coulométrie de haute précision et de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les auteurs ont classé les additifs et identifié les meilleurs sur la base d'un marqueur représentant la dégradation de la batterie, à savoir la perte de capacité (en mAh/cycle). La perte de capacité est liée à la production de gaz, à la dégradation ainsi qu'à l'évolution de la SEI et à sa résistance, et constitue un bon indicateur de la dégradation de la batterie puisque les principaux phénomènes de vieillissement sont liés aux processus de réduction qui se produisent sur les électrodes en graphite. Par conséquent, et à des fins de comparaison, les processus de réduction sont ciblés dans ce travail.

Ainsi, les objectifs de cette partie sont : *i*) de démontrer que la radiolyse est une technique efficace pour cribler rapidement divers électrolytes, *ii*) de vérifier si les tendances observées pendant le cycle d'une batterie peuvent être reproduites sans la fabrication de cellules électrochimiques et *iii*) de proposer des mécanismes de réaction de dégradation de l'électrolyte de référence soumis aux rayonnements ionisants et de discuter de l'effet de la présence de divers additifs dans les mélanges.

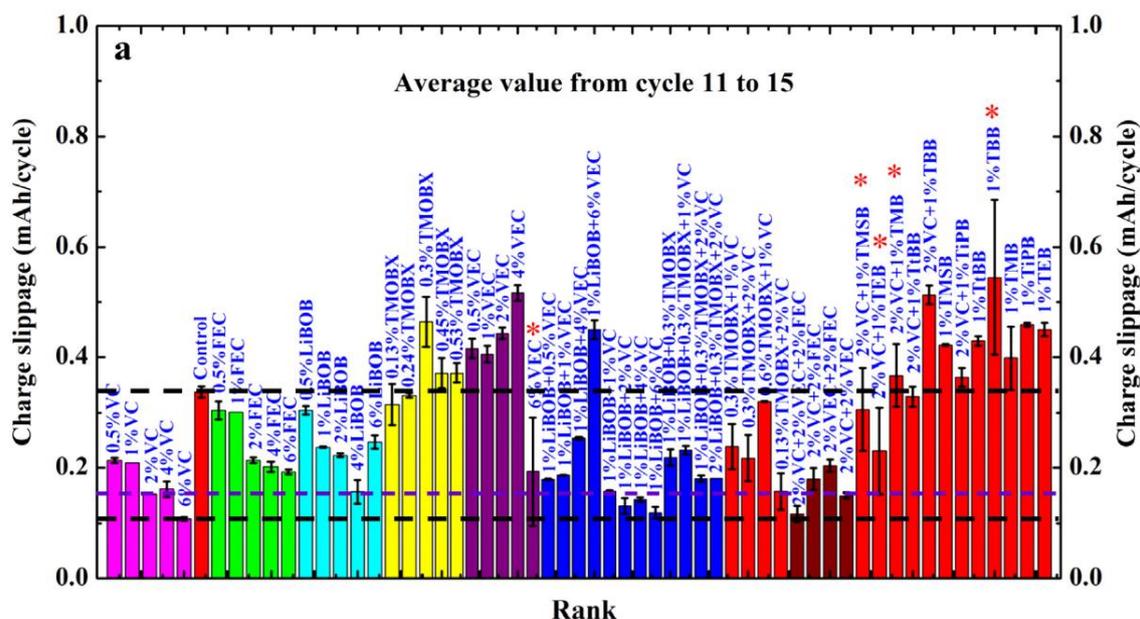


Figure 1.32. Mesure de la perte de capacité de pouch-cells avec des électrodes à base de LiCoO_2 et de graphite et un électrolyte contenant différents additifs. L'électrolyte de référence, nommé « control », correspond à EC/EMC (3/7 %wt) contenant $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de LiPF_6 . Extrait de Wang *et al.*¹³⁷

L'électrolyte utilisé au cours de ce travail correspond au même mélange (EC/EMC contenant LiPF_6) que celui utilisé par Dahn *et al.*¹³⁷ Néanmoins, la fraction volumique des deux solvants est différente dans notre étude. En effet, le ratio EC/EMC est massique dans l'étude de Dahn *et al.*¹³⁷, alors qu'il est volumique ici. L'électrolyte utilisé dans cette étude est le suivant : EC/EMC (3/7 %vol) contenant LiPF_6 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ce qui correspond à EC/EMC (2,5/7,5 %vol) contenant LiPF_6 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) dans l'étude de Dahn *et al.*¹³⁷

Les solvants et les additifs utilisés dans ce travail sont présentés dans le Tableau 2.1. Sauf indication contraire, la teneur en eau n'a jamais été supérieure à 40 ppm.

1. Quantification des gaz produits sous irradiation

Les expériences de radiolyse sur différents électrolytes et additifs ont été réalisées avec l'irradiateur gamma présenté dans le second chapitre de ce manuscrit. Après chaque irradiation, des mesures de gaz ont été effectuées afin d'identifier et de quantifier les différents gaz produits.

1.1. Comparaison radiolyse et électrochimie

Dans un travail précédent, Ortiz *et al.* ont montré que lors de l'irradiation d'un carbonate linéaire (DEC ou DEC/ LiPF_6 , $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), la production de H_2 , CO , CO_2 et CH_4 étant dominante par rapport à celle des autres gaz (environ 60-65% de la production totale de gaz).^{167,168} Par ailleurs, ils ont également montré

que la proportion de ces quatre gaz était encore plus élevée lors de l'irradiation d'un carbonate cyclique.¹⁶⁹ Ainsi, la présente étude, basée sur le mélange EC et EMC, s'est principalement concentrée sur la production de ces gaz. Il est important de noter qu'il a déjà été démontré que les gaz mesurés ici (H_2 , CO, CO_2 et CH_4) se forment pendant l'étape de charge des batteries utilisant EC/EMC (1/1)/ $LiPF_6$ (1 M) comme électrolyte.²⁰³ La production de gaz sous irradiation est présentée en terme de rendement radiolytique (i.e. quantité de gaz produite par quantité d'énergie déposée dans la matière, Figure 3.1).

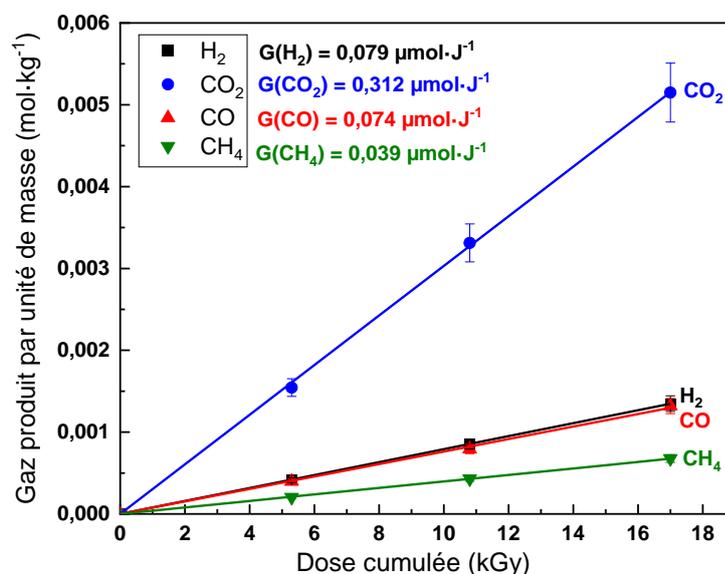


Figure 3.1. Production de H_2 , CO_2 , CO et CH_4 en fonction de la dose d'irradiation de l'électrolyte de référence (EC/EMC (3/7 %vol) contenant 1 M de $LiPF_6$), mesurée par μ -GC. Les points correspondent aux données expérimentales. Les rendements radiolytiques, notés G ($\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$) sont donnés. Les expériences ont été réalisées deux fois afin d'assurer la reproductibilité et de fournir des valeurs de rendements radiolytiques précises. L'incertitude est estimée à 7%.

La quantité de gaz évolue linéairement avec la dose. Les rendements radiolytiques sont obtenus à partir de la pente de la droite correspondante (Figure 3.1). Par ailleurs, ces mesures ont été systématiquement effectuées pour les quatre gaz et pour chaque électrolyte étudié (Figure 3.2).

La Figure 3.2 correspond aux rendements radiolytiques des quatre gaz quantifiés par μ -GC. La légende de cet histogramme a été faite en utilisant le même code couleur que celui des droites tracées sur la Figure 3.1. De fait, la production de H_2 est tracée en noir, celle de CO en rouge, celle de CO_2 en bleu et celle de CH_4 en vert. Le Tableau 3.1 récapitule les valeurs des rendements radiolytiques de la Figure 3.2.

Le Tableau 3.1 et la Figure 3.2 montrent que la quantité totale des quatre gaz mesurés n'est pas très sensible à la nature de l'additif. En effet, les rendements radiolytiques totaux sont assez stables, avec des valeurs allant de 0,4 à 0,6 $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$.

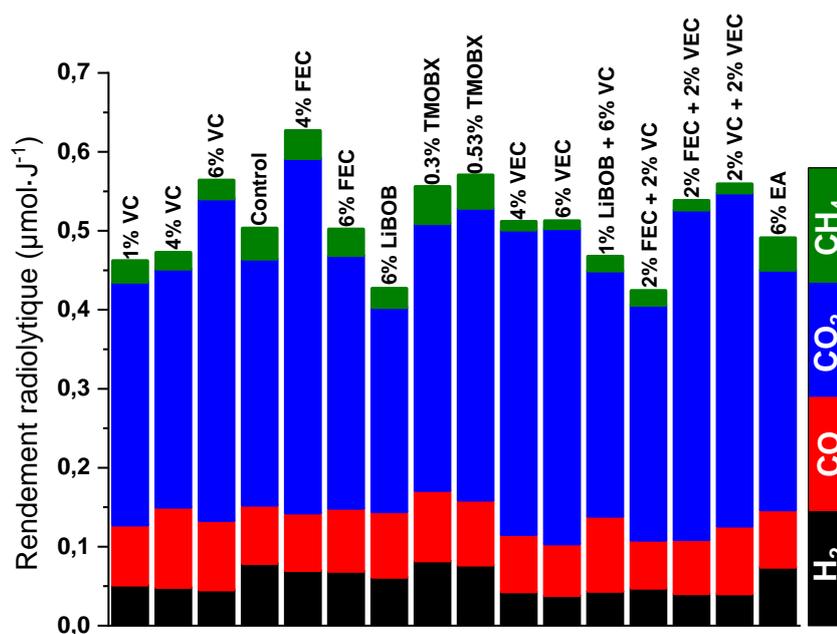


Figure 3.2. Evolution des rendements radiolytiques ($\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$), en fonction de la quantité et de la nature de l'additif dans l'électrolyte. L'additif et sa quantité sont indiqués en haut de chaque barre. La légende à droite indique l'attribution respective des rectangles colorés aux différents gaz (noir : H_2 , rouge : CO , bleu : CO_2 et vert : CH_4).

Tableau 3.1. Rendements radiolytiques G ($\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$) déterminés par μ -GC des quatre principaux gaz formés sous irradiation. L'incertitude est estimée à 7%. L'électrolyte de référence est EC/EMC (3/7 v/v) avec 1 M LiPF_6 .

	H_2	CH_4	CO	CO_2	Total
Référence	0,079	0,039	0,074	0,312	0,504
+ 6% FEC	0,069	0,033	0,080	0,320	0,502
+ 4% FEC	0,070	0,035	0,073	0,449	0,627
+ 6% VC	0,048	0,023	0,093	0,327	0,491
+ 4% VC	0,049	0,021	0,102	0,302	0,474
+ 1% VC	0,051	0,027	0,076	0,307	0,461
+ 6% VEC	0,038	< 0,01	0,065	0,399	0,512
+ 4% VEC	0,043	0,010	0,072	0,386	0,511
+ 6% LiBOB	0,062	0,024	0,083	0,258	0,427
+ 2% FEC + 2% VC	0,048	0,019	0,061	0,297	0,425
+ 2% FEC + 2% VEC	0,041	0,012	0,068	0,417	0,538
+ 2% VC + 2% VEC	0,041	0,011	0,086	0,422	0,560
+ 0.53% TMOBX	0,077	0,042	0,082	0,370	0,571
+ 0.3% TMOBX	0,082	0,047	0,089	0,338	0,556
+ 1% LiBOB + 6% VC	0,044	0,018	0,095	0,311	0,468

Il apparaît clairement que parmi les quatre gaz étudiés, CO₂ est celui produit en plus grande quantité, avec un rendement radiolytique compris entre 0,3 et 0,4 μmol·J⁻¹. H₂ et CO sont formés en quantités similaires, tandis que CH₄ est produit en plus faible quantité.

Dans leurs travaux, Ortiz *et al.* ont montré que CO₂ est le gaz majoritaire produit après irradiation d'un carbonate linéaire (DEC/LiPF₆, 1 mol·L⁻¹)¹⁶⁸ et d'un carbonate cyclique (PC/LiPF₆, 1 mol·L⁻¹).¹⁶⁹ En fait, les différences entre les carbonates linéaires et les carbonates cycliques apparaissent au niveau de la production de dihydrogène et de monoxyde de carbone : les carbonates linéaires produisent plus de H₂ que de CO, alors que c'est l'inverse pour les carbonates cycliques.^{168,169} Le mélange de carbonates cycliques (EC) et linéaires (EMC) étudié conduit à une compensation de ces effets, c'est-à-dire que les productions de H₂ et de CO sont assez similaires (Tableau 3.1).

Ainsi, la question est de savoir si un gaz en particulier pourrait être corrélé aux phénomènes de vieillissement observés dans les batteries et, par conséquent, servir de marqueur de la dégradation des électrolytes.

Des études antérieures ont montré que la production de dihydrogène est fortement influencée par la quantité d'eau dans l'électrolyte.¹²¹ Bernhard *et al.* ont notamment montré que, dans une cellule contenant une électrode de travail en graphite et une contre-électrode métallique, pour un électrolyte composé de EC/EMC avec LiTFSI (1 M) contenant 4000 ppm d'eau délibérément ajoutée, la production de H₂ augmentait au cours des trois premiers cycles. En effet, la quantité de matière du dihydrogène mesurée était de 4,7 μmol, contre 0,1 μmol dans une cellule et un électrolyte similaire contenant moins de 20 ppm d'eau.¹²¹

Les cellules électrochimiques utilisées dans l'étude de Dahn *et al.* contenaient environ 1100 ppm d'eau en masse.¹³⁷ Avec une telle quantité d'eau et au vu de la nature des électrodes, H₂ doit être le gaz majoritaire. C'est pourquoi, le rendement radiolytique de production de H₂ a été comparé avec les résultats obtenus lors des tests électrochimiques effectués dans les expériences de Dahn *et al.* (Figure 3.3). Par souci de clarté et pour faciliter la comparaison, nous avons utilisé le même code couleur que dans l'étude de Dahn *et al.*¹³⁷

La Figure 3.3 montre clairement une variation significative des rendements radiolytiques de H₂ en fonction de la nature et de la quantité d'additif. Alors que TMOBX conduit à un rendement de H₂ similaire à celui du système de référence, dans tous les autres cas, la présence d'un additif tend à diminuer le rendement radiolytique de H₂. Cette tendance est encore plus marquée lorsque la concentration en additif augmente.

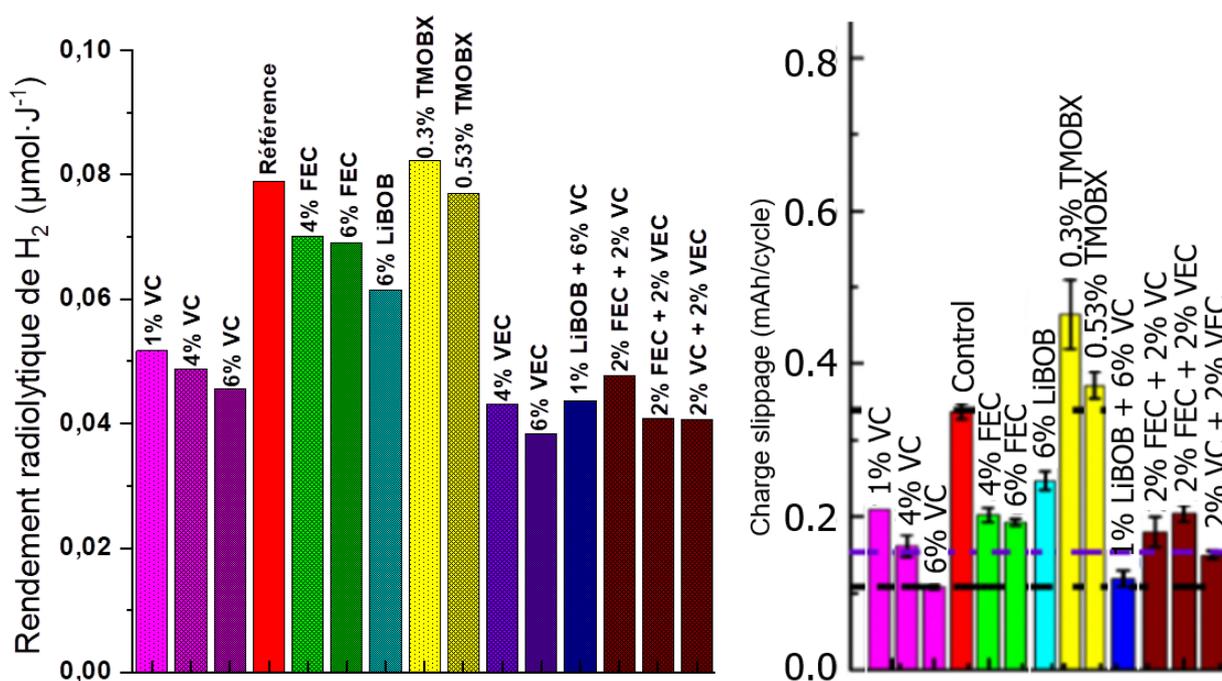


Figure 3.3. A gauche, évolution du rendement radiolytique de H₂, exprimé en μmol·J⁻¹, en fonction de la quantité et de la nature de l'additif dans l'électrolyte. A droite, résultats extraits et adaptés de Dahn et al en fonction des systèmes testés dans la présente étude.¹³⁷ À des fins de comparaison, le code couleur est le même que celui utilisé par Dahn et al.¹³⁷

Par ailleurs, il est intéressant de noter que VC et VEC sont les plus efficaces pour diminuer les rendements radiolytiques de production de H₂, même lorsqu'ils sont présents en faibles quantités. Les deux additifs (VC et VEC) possèdent une double liaison carbone-carbone (Figure 1.5). Cela suggère que cette double liaison réagit avec un précurseur du dihydrogène, tel que l'atome d'hydrogène, et forme un composé radicalaire, diminuant ainsi la production de H₂.²⁰⁴ Notons que l'ajout de VC dans l'électrolyte est connu pour diminuer la production de dihydrogène dans les batteries lithium-ion.^{112,121} Ainsi, l'étude de Bernhard *et al.* a révélé que la formation de H₂ est plus faible lors du cyclage d'une cellule contenant une SEI préformée dérivée du VC sur une électrode de graphite.¹²¹ Metzger *et al.* ont également confirmé le fait que l'ajout de VC permettait la formation d'une SEI stable et conduisait à une production de H₂ plus faible.¹¹²

Les rendements radiolytiques de production de H₂ ainsi obtenus permettent de classer les différents additifs. Le classement suivant est obtenu à partir des expériences de radiolyse (Figure 3.3) :

mélange de deux additifs parmi FEC, VC et VEC < LiBOB avec VC, VEC ~ (similaire à) VC < LiBOB < FEC < Référence < TMOBX.

Dans le cas des expériences électrochimiques, la perte de capacité, c'est-à-dire la diminution de performances de la batterie due à des réactions électrochimiques, est corrélée à plusieurs mécanismes de vieillissement, notamment la production de gaz, la dégradation ou l'évolution de la SEI et son

impédance. Cela signifie que la perte de capacité est fortement corrélée à la stabilité de l'électrolyte considéré. Dans les tests de Dahn *et al.* (Figure 1.32), le classement suivant, en fonction de la perte de capacité est obtenu :

mélange de deux additifs parmi FEC, VC et VEC < LiBOB avec VC ~ (similaire à) VC < LiBOB ~ FEC < Référence < TMOBX.

Nous avons exclu de ce classement les résultats obtenus lors des tests électrochimiques avec VEC, puisque l'expérience réalisée avec 6% de VEC présentait une barre d'erreur particulièrement importante (Figure 1.32), attribuée à une grande quantité de gaz formée pendant le cyclage.

Par conséquent, la comparaison entre la production de dihydrogène issu des expériences de radiolyse avec les données obtenues lors du cyclage de cellules électrochimiques conduit à un classement similaire. Il est important de noter que nos résultats ont été obtenus en quelques heures.

La production de H₂ apparaît ainsi comme un bon moyen d'étudier la dégradation de l'électrolyte dans le cas où les processus de réduction sont les plus importants, comme sur les électrodes de graphite et de silicium. En effet, un électrolyte qui permet de réduire la formation de H₂, comme ceux déduits des expériences de radiolyse, aura un impact très positif sur le cyclage, même lorsque la quantité d'eau est élevée, comme dans les expériences de Dahn *et al.*¹³⁷ Toutes les observations précédentes tendent donc à prouver que l'irradiation peut être utilisée comme un outil prédictif pour cribler la stabilité des batteries par une simple étude du comportement de l'électrolyte.

1.2. Autres additifs testés

En plus des additifs étudiés par Dahn *et al.*, nous avons également étudié le comportement d'autres additifs, comme l'acétate d'éthyle (EA), l'anhydride succinique (SA), le difluoro(oxalato)borate de lithium (LiDFOB) et le difluorophosphate de lithium (LiPOF). Les formules chimiques de ces molécules sont présentées dans le Tableau 2.1.

Dans les batteries lithium-ion, les points de fusion élevés des carbonates utilisés dans les électrolytes entraînent une forte diminution des performances à basse température. La présence d'EA permet de faire fonctionner les batteries à des températures très basses (inférieures à -20°C).²⁰⁵ L'utilisation de SA comme additif permet, quant à lui, d'améliorer la stabilité de la batterie en formant une SEI plus riche en hydrocarbures et en Li₂CO₃.²⁰⁶ LiDFOB peut être utilisé à la fois comme un sel de lithium et comme un additif.²⁰⁷⁻²⁰⁹ Lorsqu'il est utilisé comme additif, il permet d'inhiber la décomposition thermique autocatalytique de l'électrolyte grâce à l'effet synergique qui existe entre lui et LiPF₆.²¹⁰ LiPOF est un additif qui est généralement utilisé pour le cyclage à haut potentiel.²¹¹ Il permet d'améliorer la stabilité en cyclage, notamment grâce à la formation d'une SEI pauvre en LiF, et de diminuer les résistances liées aux transferts de charge.²¹² Une telle amélioration des performances motive notre étude du

comportement de ces différents additifs sous irradiation.

Avec l'ajout de ces additifs, les rendements radiolytiques de H_2 sont similaires à la valeur mesurée pour l'électrolyte de référence, bien que légèrement inférieur en présence de LiDFOB et de SA (Tableau 3.2 et Figure 3.4).

Tableau 3.2. Rendements radiolytiques G ($\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$) déterminés par $\mu\text{-GC}$ des quatre principaux gaz formés sous irradiation. L'incertitude est estimée à 7%. L'électrolyte de référence est EC/EMC (3/7 v/v) avec 1 M LiPF_6 .

	H_2	CH_4	CO	CO_2	Total
Référence	0,079	0,039	0,074	0,312	0,504
+ 6% EA	0,074	0,041	0,073	0,304	0,492
+ 6% LiDFOB	0,062	0,024	0,107	0,289	0,482
+ 6% SA	0,069	0,028	0,210	0,198	0,505
+ 1% LiPOF	0,075	0,027	0,064	0,230	0,396
+ 2% LiPOF	0,074	0,030	0,063	0,234	0,401

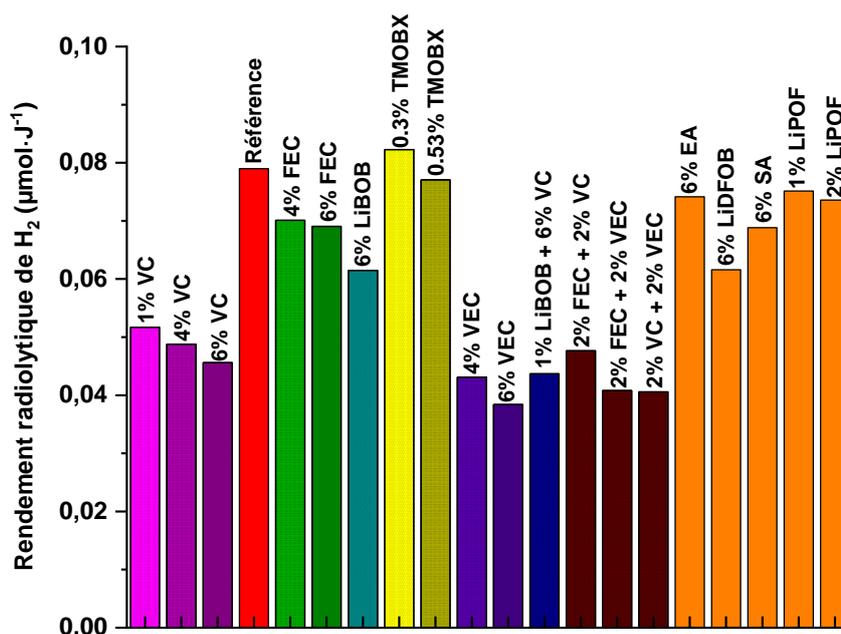


Figure 3.4. Evolution du rendement radiolytique de H_2 , exprimé en $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$, en fonction de la quantité et de la nature de l'additif dans l'électrolyte. L'électrolyte de référence est constitué de EC/EMC (3/7 %vol) avec 1 M de LiPF_6 . À des fins de comparaison, le code couleur est le même que celui utilisé par Dahn et al.¹³⁷ D'autres additifs (non étudiés dans l'étude de Dahn et al.¹³⁷) ont également été étudiés dans ce travail. Ils sont représentés en orange dans la partie droite de la figure.

Il existe très peu de données sur les productions de gaz dans la littérature. De fait, il n'est pas possible de comparer les résultats obtenus en radiolyse avec des tests électrochimiques pour la majorité des additifs. Toutefois, il est intéressant de noter que des expériences réalisées dans des cellules électrochimiques contenant une électrode positive à base de $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y]\text{O}_2$ et une électrode

négative en graphite-SiO dans l'électrolyte EC/EMC/DMC, sans et avec EA (5%), et en présence de LiPF_6 , ont montré que la production de gaz est très similaire en présence ou en absence d'EA.²¹³ Une autre étude réalisée sur des cellules NMC/graphite et LCO/graphite a également montré qu'en présence de VC comme additif, l'échange d'EC/EMC par EA augmentait de manière significative la production de gaz.²¹⁴ Toutes ces données impliquent que l'ajout d'acétate d'éthyle conduit à une production de gaz significative, en parfait accord avec nos résultats. Bien que ces résultats démontrent qu'EA n'est pas un additif efficace pour réduire le vieillissement de l'électrolyte, ils apportent une preuve supplémentaire de la puissance de notre méthode d'évaluation et de classification des additifs.

Bien que les résultats obtenus ci-dessus montrent clairement que le rendement radiolytique de production de H_2 est un marqueur pertinent de la dégradation des électrolytes, l'influence d'autres paramètres expérimentaux (tels que la proportion en carbonate, la nature du carbonate linéaire et la quantité d'eau) doit également être vérifiée, afin de nous assurer que ces paramètres ne modifient pas le classement des différents électrolytes.

2. Influence de différents paramètres sur la production de dihydrogène

2.1. Influence de la quantité de carbonate cyclique et linéaire

Comme mentionné précédemment, la fraction volumique des solvants utilisés est légèrement différente de celle utilisée dans les expériences de Dahn *et al.*¹³⁷ L'électrolyte utilisé dans notre étude EC/EMC (3/7 % vol) contenant LiPF_6 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ce qui correspondait à EC/EMC (2,5/7,5 % vol) contenant LiPF_6 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) dans l'étude de Dahn *et al.*¹³⁷

Afin de montrer l'influence de la proportion d'EC et d'EMC sur les rendements radiolytiques de production de H_2 , deux mélanges EC/EMC (3/7 % vol), LiPF_6 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et EC/EMC (1/1 % vol), LiPF_6 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ont été étudiés en présence de certains additifs (VC, FEC, VEC ou EA).

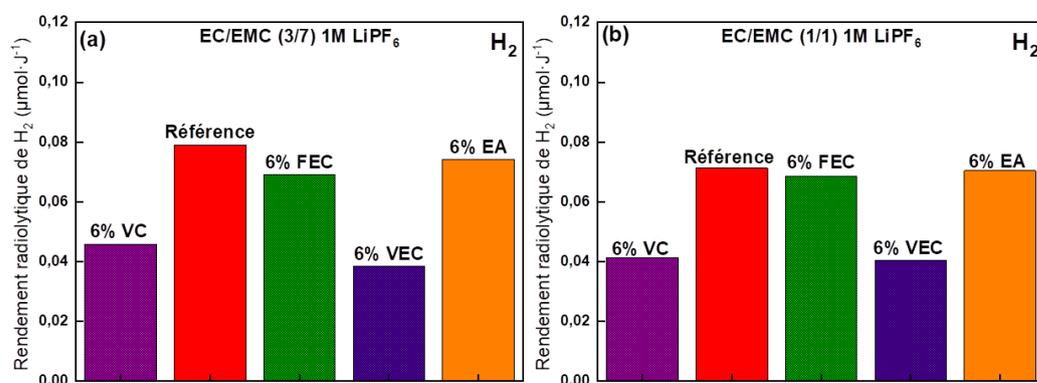


Figure 3.5. Evolution du rendement radiolytique de production de H_2 pour des électrolytes contenant (a) EC/EMC (3/7 v/v) et (b) EC/EMC (1/1 v/v) avec $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 et divers additifs. Le code couleur utilisé est le même que celui de la Figure 3.4. L'incertitude est estimée à 7%.

La Figure 3.5 montre clairement que les tendances observées au niveau de l'évolution du rendement radiolytique de production de H_2 sont très similaires pour les deux électrolytes. Toutefois, il est intéressant de noter que ces rendements sont légèrement plus faibles lorsque la proportion d'EC est plus élevée dans l'électrolyte. En effet, les carbonates linéaires produisent plus de dihydrogène que les carbonates cycliques, ce qui confirme les résultats obtenus précédemment.

Par conséquent, quelle que soit la proportion d'EC/EMC dans l'électrolyte, les tendances observées sont les mêmes.

2.2. Influence de la nature du carbonate linéaire

Afin d'étudier l'influence de la nature du carbonate linéaire sur les rendements radiolytiques de H_2 , le carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC) et le carbonate de diéthyle (DEC) ont été étudiés en présence des mêmes additifs que ceux présentés dans la partie précédente.

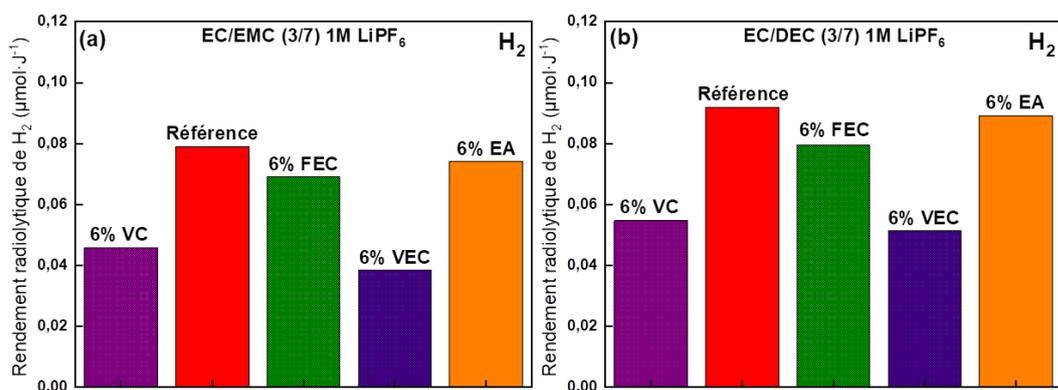


Figure 3.6. Evolution du rendement radiolytique de production de H_2 pour des électrolytes contenant (a) EC/EMC (3/7 v/v) et (b) EC/DEC (3/7 v/v) avec $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 et divers additifs. Le code couleur utilisé est le même que celui de la Figure 3.4. L'incertitude est estimée à 7%.

La Figure 3.6 montre clairement que l'évolution du rendement radiolytique de production de H_2 est très similaire pour les deux carbonates linéaires étudiés. Bien entendu, les rendements de dihydrogène sont légèrement supérieurs lorsque DEC est utilisé à la place d'EMC, en raison de la présence d'un groupe $-\text{CH}_2-$ supplémentaire (Figure 1.3).

Les résultats obtenus prouvent donc que l'évolution du rendement radiolytique de H_2 est due à la nature de l'additif et non à celle du carbonate linéaire. Par conséquent, quelle que soit la nature du carbonate linéaire, le rendement radiolytique de production de H_2 est un bon marqueur de la dégradation de l'électrolyte.

2.3. Influence de la quantité d'eau

Afin d'étudier l'influence de la quantité d'eau sur les rendements radiolytiques de H_2 , nous avons

délibérément ajouté de l'eau dans les électrolytes, afin de passer d'une vingtaine de ppm à une valeur similaire à celle de Dahn *et al.*, 1200 ppm ici, en présence des mêmes additifs que ceux étudiés ci-dessus.

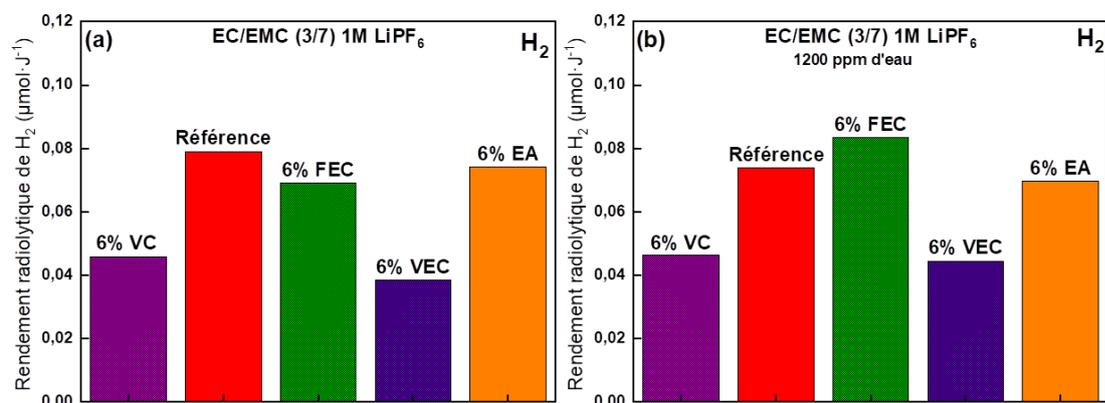


Figure 3.7. Evolution du rendement radiolytique de production de H₂ pour les électrolytes EC/EMC (3/7 v/v) avec 1 M LiPF₆ et divers additifs contenant (a) <20 ppm d'eau et (b) 1200 ppm d'eau. Le code couleur utilisé est le même que celui de la Figure 3.4. L'incertitude est estimée à 7%.

La Figure 3.7 montre clairement que l'évolution du rendement radiolytique de production de H₂ en fonction de l'additif est similaire pour des quantités d'eau faible ou élevée, sauf en présence de FEC. En effet, lorsque FEC est utilisé, le rendement de H₂ augmente et dépasse même celui de l'échantillon de référence. En fait, dans ce cas, HF est produit en quantités significatives en raison de la présence d'un atome de fluor sur la molécule (Figure 1.5).^{215,216} Il réagit ensuite avec les parois de l'ampoule en verre. Cette réaction conduit à la formation d'eau :



Cette formation d'eau favorise la production de dihydrogène. De fait, le rendement radiolytique de production de H₂ plus élevé observé dans le cas de FEC peut être considéré comme étant en partie dû à l'utilisation d'ampoules en verre favorisant la production d'eau. Ceci a également été confirmé expérimentalement. En effet, après une irradiation à une dose de 25 kGy et pour une teneur en eau initiale de 1200 ppm, la quantité d'eau a légèrement augmenté jusqu'à 1230 ppm dans l'échantillon de référence, alors qu'elle est passée à 1300 ppm lorsque 6% de FEC ont été ajoutés dans l'électrolyte. L'incertitude sur ces mesures par titrage coulométrique est estimée à environ 2% sur la base de 6 mesures.

La méthode de classement des électrolytes proposée ici est donc globalement très robuste, quelle que soit la teneur en eau dans l'électrolyte (de 20 à 1200 ppm). De plus, notons que les tests, présentés ci-dessus, sur la nature du carbonate linéaire et la quantité d'eau ont été réalisés assez rapidement et avec une incertitude expérimentale minimale.

3. Influence de la présence de sel sur les valeurs des rendements radiolytiques

Afin de mieux comprendre les mécanismes de réaction, des expériences ont été réalisées avec et sans le sel de lithium LiPF_6 et les rendements radiolytiques ont été comparés dans les deux cas.

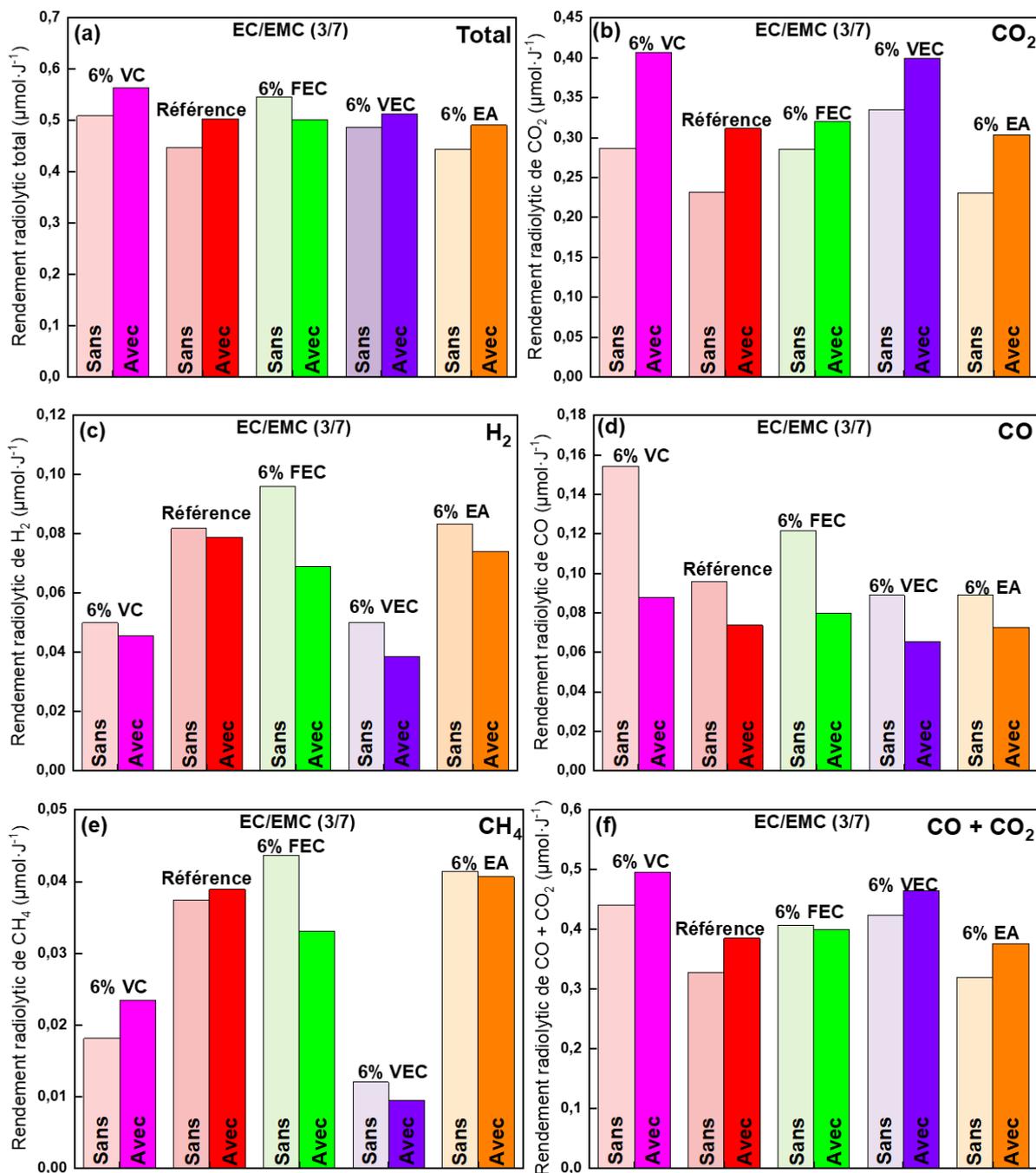


Figure 3.8. Evolution des rendements radiolytiques (a) du total des quatre gaz, (b) de CO_2 , (c) de H_2 , (d) CO, (e) de CH_4 et (f) de $\text{CO} + \text{CO}_2$ après irradiation d'EC/EMC (3/7) sans ou avec LiPF_6 (1 M) en présence de différents additifs.

La production de l'ensemble des quatre gaz étudiés augmente lorsque le sel est ajouté, sauf dans le cas de FEC (Figure 3.8a). Cette augmentation globale est clairement liée à la forte augmentation de CO₂ (Figure 3.8b) dans les échantillons contenant LiPF₆. En revanche, les rendements radiolytiques de CO et de H₂ ont diminué en présence du sel (Figure 3.8c et Figure 3.8d), tandis que l'évolution du rendement radiolytique du méthane dépend de l'additif (Figure 3.8e). De fait, aucune tendance n'apparaît clairement pour ce gaz.

De plus, le classement des différents électrolytes en fonction de leur rendement radiolytique en dihydrogène (Figure 3.8c) est similaire en présence ou en absence de LiPF₆, à l'exception de l'échantillon contenant du FEC.

A titre de comparaison, les mêmes mesures de gaz ont été effectuées avec EMC et EC purs, avec et sans ajout de sel. Les valeurs des rendements radiolytiques correspondantes sont présentées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3. Rendements radiolytiques de production de différents gaz, exprimés en $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$, pour divers échantillons, avec ou sans sel de lithium. Les données obtenues pour EC pur sont tirées de Wang et al.²¹⁷ L'incertitude est estimée à 7% sauf dans le cas des données de EC pur pour lesquelles l'incertitude a été estimée à 10%

	EC pur	EC/1 M LiPF ₆	EMC pur	EMC/1 M LiPF ₆	EC/EMC (3/7)	EC/EMC (3/7) /1 M LiPF ₆
CO ₂	0.29	0.427	0.180	0.254	0.232	0.312
H ₂	0.06	0.045	0.094	0.080	0.082	0.079
CO	0.14	0.124	0.069	0.053	0.096	0.074
CH ₄	<0.01	<0.01	0.089	0.095	0.037	0.039
Total	0.58	0.596	0.431	0.484	0.447	0.504

Il apparaît clairement que la présence de LiPF₆ entraîne une augmentation du rendement radiolytique total, ce qui est principalement dû à une forte augmentation du rendement de CO₂. Comme pour l'électrolyte EC/EMC (3/7 % vol), le rendement radiolytique de production de CO diminue dans EC et EMC en présence de sel, par rapport à EC et EMC purs. Les rendements radiolytiques de production de H₂ et de CH₄ sont constants dans EC/EMC (3/7), en présence ou en absence de sel. Ces effets seront discutés dans la partie 6 « mécanismes réactionnels de dégradation ».

4. Influence de la présence de matériaux actifs sur les valeurs des rendements radiolytiques

Afin d'étudier l'influence de la présence de matériau actif dans l'électrolyte, des expériences de criblage ont été réalisées en ajoutant du silicium cristallin, de diamètre $d = 150$ nm, directement dans les électrolytes. Lors des tests en batterie, le matériau actif permet le stockage des ions lithium dans sa

structure (cf. chapitre bibliographique). Il est important de noter que le silicium est ajouté sans le collecteur de courant. Le silicium utilisé ne contient pas d'impuretés inorganiques.²¹⁸ La quantité maximale, qui correspond à la limite de solubilité du silicium dans l'électrolyte, a été mesurée à 1%.

Des expériences ont montré que le silicium sédimente en moins d'1h30 dans l'électrolyte, ce qui pose problème pour les irradiations gamma pour lesquelles aucune agitation n'est possible. En effet, la dose nécessaire pour mesurer les rendements radiolytiques n'est pas suffisante sur des temps aussi réduits. Les mesures de rendements radiolytiques ont donc été réalisées en utilisant des irradiations aux électrons à l'aide de l'accélérateur ALIENOR. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3.9.

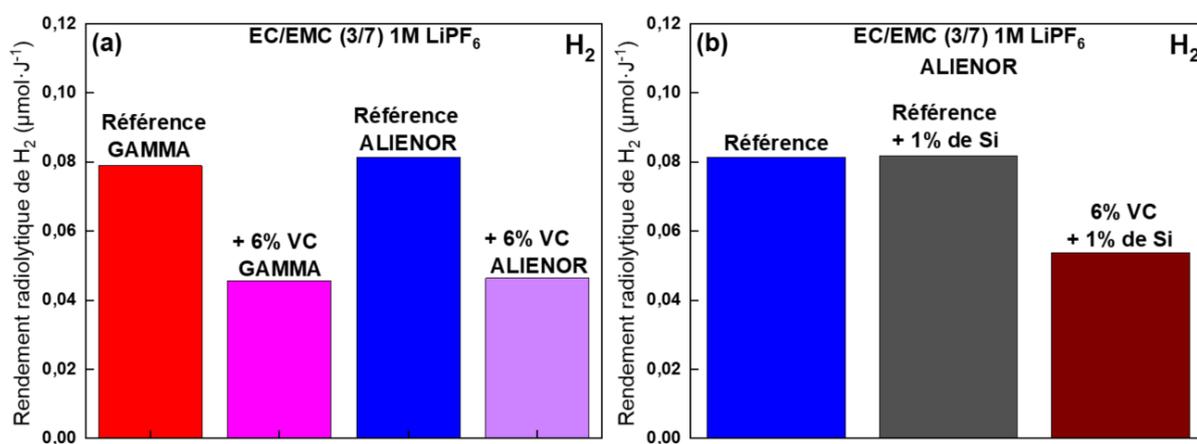


Figure 3.9. (a) Rendements radiolytiques de production de H₂ de l'électrolyte de référence (EC/EMC (3/7) v/v) avec 1 M LiPF₆) en fonction du rayonnement ionisant utilisé (source gamma en rouge et irradiation aux électrons en bleu). (b) Evolution du rendement radiolytique de H₂ pour les électrolytes contenant un matériau actif (silicium) et un additif (VC).

Toujours en basant les résultats sur le critère pertinent utilisé tout au long des expériences, les productions de dihydrogène ont été comparées suivant la nature du rayonnement ionisant utilisé (Figure 3.9a). En fait, les résultats montrent que, quelle que soit la source, les rendements radiolytiques de production de H₂ sont similaires sans (~ 0,08 μmol·J⁻¹, Figure 3.9a) ou avec VC (~ 0,05 μmol·J⁻¹, Figure 3.9a). Ainsi, ALIENOR a été utilisée pour les expériences avec le matériau actif.

Par la suite, les rendements radiolytiques de production de H₂ de l'électrolyte de référence, sans ou avec silicium, ont été mesurés (Figure 3.9b). De manière intéressante, l'ajout du matériau actif n'influence pas la quantité de dihydrogène formée. De manière similaire, Varenne *et al.* ont montré que l'ajout de 1% de carbone amorphe dans l'électrolyte LP40 n'a pas d'effet sur les rendements radiolytiques de production de H₂, CO, CO₂ et CH₄.¹⁷⁰ Enfin, des expériences ont été réalisées en présence de 6% de VC dans l'électrolyte en présence de silicium. Similairement aux expériences présentées ci-dessus, l'ajout de VC permet de diminuer la quantité de dihydrogène formée. Cela permet une nouvelle fois de conclure sur la robustesse du critère pertinent défini. Des expériences GC/MS réalisées ont également montré que les gaz formés sous irradiation sont les mêmes en présence ou en absence de matériau actif.

5. Identification des produits formés sous irradiation par GC/MS

5.1. Espèces formées en phase gazeuse

La connaissance des différents gaz produits lors de l'irradiation, en plus de H_2 , CO , CO_2 et CH_4 , est également très importante. En effet, la formation de la SEI, qui provient de la décomposition de l'électrolyte sur l'électrode négative, est responsable d'une forte production de gaz. Par conséquent, l'un des moyens d'identifier la nature des gaz produits est de réaliser des expériences de GC/MS.

Un exemple de chromatogramme, présentant les pics et leurs attribution, obtenu dans le cas de l'électrolyte de référence EC/EMC (3/7 %vol)/1 M $LiPF_6$ irradié à différentes doses (6 kGy et 25 kGy) est présenté sur la Figure 3.10. Outre les principaux gaz déjà détectés par μ -GC, des alcanes (C_2H_6 et C_3H_8), un alcane fluoré (C_2H_5F), un alcène (C_2H_4), le diméthyléther ($(CH_3)_2O$), un acide (CH_3COOH) et un ester ($HCOOCH_3$) ont également été observés. De surcroît, nous avons détecté HF par RMN. Les mêmes expériences ont été réalisées pour les différents additifs et à différentes doses. Ces mesures ont montré que la dose n'affecte pas la nature des produits gazeux formés, mais leur quantité (Figure 3.10).

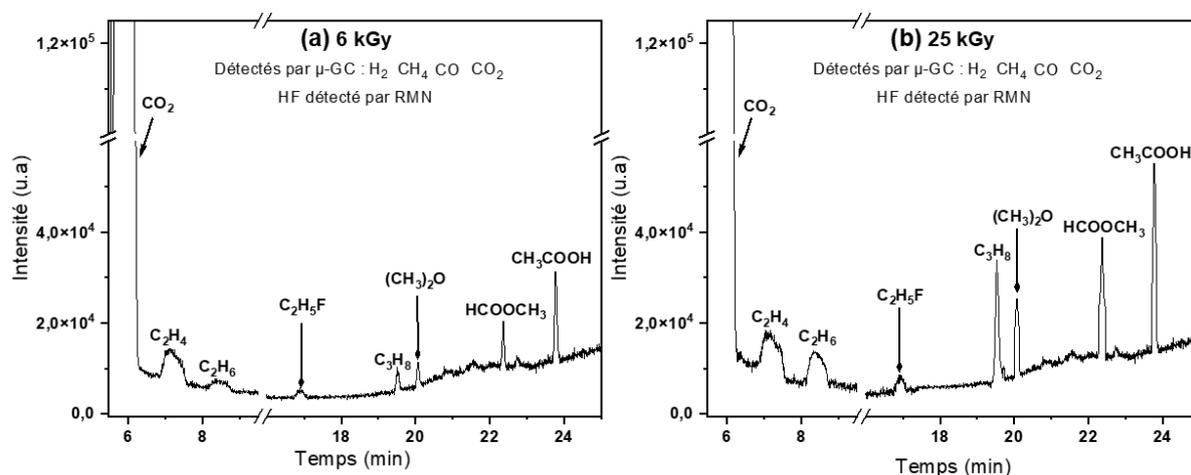


Figure 3.10. Chromatogrammes obtenus après irradiation de l'électrolyte de référence à une dose (a) de 6 kGy et (b) de 25 kGy. Les molécules (H_2 , CH_4 , CO , CO_2) inscrites en haut ont été identifiées et quantifiées par des expériences de μ -GC. HF a été détecté par RMN. CO_2 a été identifié à la fois par μ -GC et par GC/MS. Les autres gaz ont été identifiés par l'expérience de GC/MS uniquement.

En revanche, la nature de l'additif influence la nature des différentes espèces gazeuses détectées, comme le résume le Tableau 3.4. Dans tous les cas, les espèces suivantes ont été détectées : CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , HF, C_2H_4 , C_2H_5F , C_2H_6 et C_3H_8 (Figure 3.10 et Tableau 3.4).

Il est intéressant de noter que toutes ces espèces gazeuses sont généralement observées lors du cyclage de batteries lithium-ion.^{219,220} Ainsi, Leißing *et al.* ont analysé l'origine de la formation de CO , de CH_4 ,

de C_2H_4 et de C_2H_6 produits pendant la formation de la SEI par marquage isotopique.²²¹ Le Tableau 3.4 montre également que la nature de l'additif a un impact sur la formation des molécules oxygénées telles que les éthers, les acides carboxyliques et les esters. Ceci suggère donc que la nature de l'additif influence les chemins réactionnels. Certaines espèces telles que le diméthyléther, l'éther de méthyle et d'éthyle et le formiate de méthyle ($HCOOCH_3$) ont été identifiées dans la plupart des échantillons après irradiation. D'autres espèces telles que $HCOOH$, HO_2CCO_2H , $HCOOC_2H_5$, CH_3COOCH_3 sont plus spécifiques de l'additif, ce qui indique que la présence des additifs induit des ruptures préférentielles de certaines liaisons chimiques. Notons que la formation d'éthers et d'esters a également été reportée dans des expériences de GC/MS réalisées sur un électrolyte LP30 contenu dans une cellule acier inoxydable/Li cyclée à $55^\circ C$.¹²⁷

Tableau 3.4. Produits de décomposition formés dans les électrolytes irradiés et détectés par GC/MS. Les gaz communs à tous les systèmes (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 et C_2H_5F) ne sont pas mentionnés dans le tableau. Les cercles rouges représentent les éthers, les carrés bleus les acides carboxyliques et les losanges verts les esters.

	ETHERS		ACIDES CARBOXYLIQUES			ESTERS	
	$(CH_3)_2O$	$C_2H_5OCH_3$	CH_3COOH	$HCOOH$	HO_2CCOOH	$HCOOCH_3$	$CH_3COOC_2H_5$
Référence	●		■			◆	
+ 6% FEC	●		■			◆	
+ 4% FEC	●		■			◆	
+ 6% VC	●	●				◆	
+ 4% VC	●	●				◆	
+ 1% VC	●	●				◆	
+ 6% VEC	●	●				◆	
+ 4% VEC	●	●				◆	
+ 6% LiBOB					■		◆
+ 2% FEC + 2% VC	●	●				◆	
+ 2% FEC + 2% VEC		●		■			
+ 2% VC + 2% VEC					■	◆	
+ 0.53% TMOBX	●		■			◆	
+ 0.3% TMOBX	●		■			◆	
+ 1% LiBOB + 6% VC	●	●				◆	
+ 6% EA	●		■			◆	

5.2. Espèces formées dans la phase liquide

D'autres expériences de GC/MS ont été réalisées sur des électrolytes irradiés afin d'obtenir des informations sur les produits de dégradation formés en phase liquide. Ces expériences ont été réalisées au CEA de Grenoble (LITEN) en collaboration avec Jean-Frédéric Martin.

L'appareil utilisé est une GC/MS Agilent, contenant une colonne de référence DB-200 122-2032. Avant les analyses, les électrolytes irradiés sont dilués dans de l'acétonitrile, en boîte à gants. L'injecteur est programmé à 280°C pour vaporiser les solutions, en mode « split », c'est-à-dire que le mélange est divisé, et une petite fraction est introduite dans la colonne de la chromatographie. Lors des analyses, le four de la colonne passe de 40°C à 200°C à une vitesse de 10°C par minute.

Les électrolytes EC/EMC (3/7 % vol), LiPF_6 (1 mol·L⁻¹) en présence de certains additifs (VC, FEC, VEC ou EA) ont été irradiés à 100 kGy avec l'accélérateur d'électrons ALIENOR. Aucune caractéristique claire des produits de dégradation n'a été trouvée, sauf dans le cas de LiPF_6 pour lequel l'intensité de la contribution est largement diminuée après irradiation (Figure 3.11b). L'une des hypothèses pour expliquer ce phénomène serait que la dégradation de LiPF_6 sous irradiation entraîne la formation de composés fluorés, comme POF_3 par exemple (Figure 1.24). La teneur en LiPF_6 serait ainsi largement diminuée (Figure 3.11b).

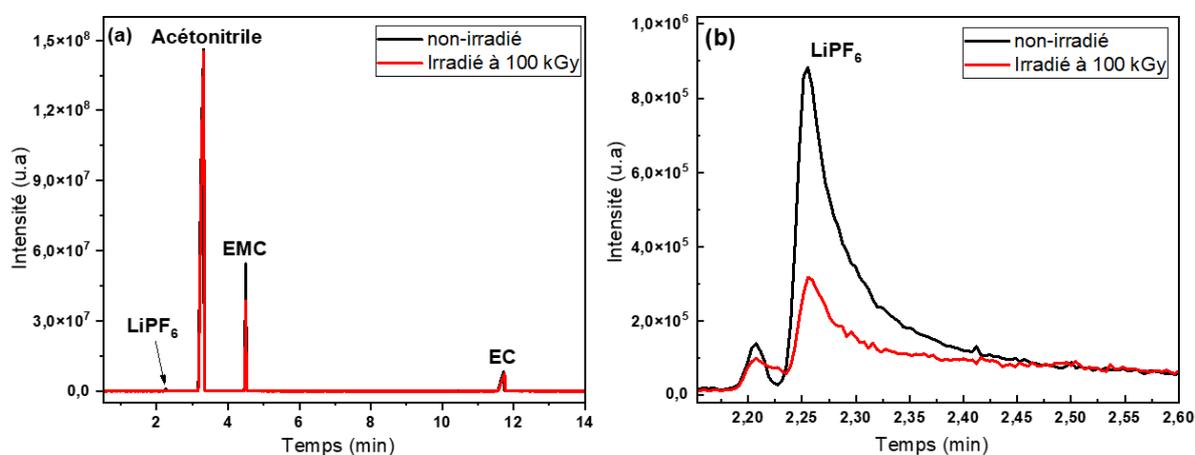


Figure 3.11. Chromatogrammes GC/MS de 1 M LiPF_6 dans EC/EMC (3/7 % vol) après une irradiation à 100 kGy : (a) correspond au chromatogramme entier tandis que (b) représente un agrandissement sur LiPF_6 . L'électrolyte a été dilué dans l'acétonitrile avant les analyses.

Dans le cas de l'électrolyte contenant FEC, un phénomène intéressant est mis en évidence après irradiation (Figure 3.12). En effet, un agrandissement du chromatogramme (Figure 3.12b et 3.12c) montre que la quantité de FEC diminue après une irradiation à 100 kGy (Figure 3.12b), ce qui s'accompagne de la production de VC (Figure 3.12c).

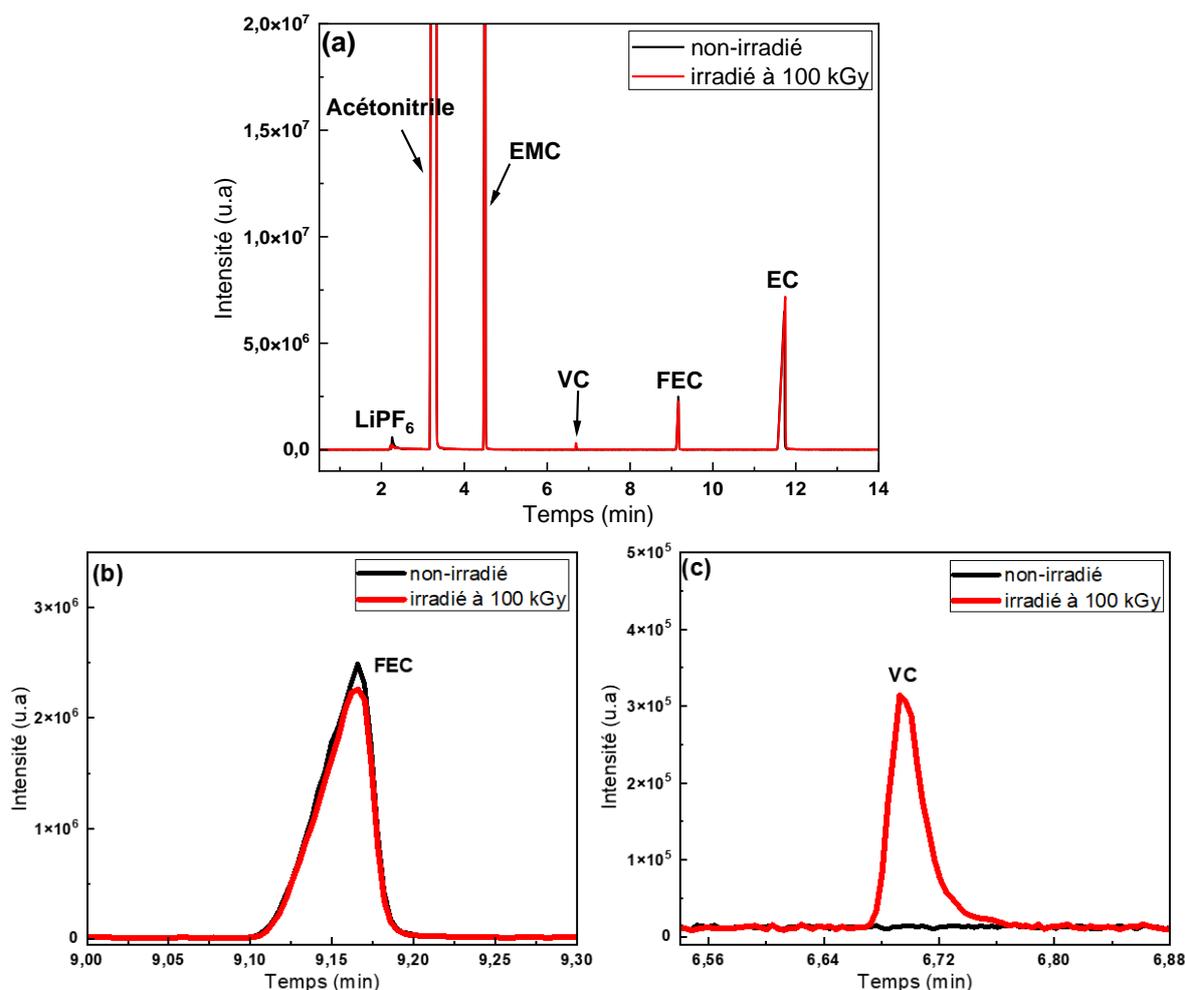


Figure 3.12. Chromatogrammes GC/MS de 1 M LiPF₆ dans EC/EMC (3/7 % vol) contenant 6% de FEC après une irradiation de 100 kGy : (a) correspond au chromatogramme entier tandis que (b) et (c) représentent un agrandissement sur FEC et VC, respectivement. L'électrolyte a été dilué dans l'acétonitrile.

Ce comportement a déjà été observé après irradiation de FEC pur.²¹⁵ La formation de VC à partir de FEC a également été rapportée dans les études sur les batteries lithium-ion. Ainsi, la réaction de réduction de FEC conduisant à la formation de LiF et de VC, suivie d'une réduction ultérieure de VC, a été proposée (Figure 1.40).¹⁵⁸

6. Mécanismes réactionnels de dégradation

La détermination des mécanismes de réaction est importante pour pouvoir contrôler autant que possible la dégradation de l'électrolyte. Par souci de clarté, cette section se concentre sur l'électrolyte de référence (1 M LiPF₆ dans EC/EMC (3/7 % vol)) et sur la production de dihydrogène (processus de réduction). De plus, étant donné que les espèces VC et VEC sont celles qui diminuent le plus efficacement le rendement radiolytique de H₂ (Figure 3.3), une attention particulière sera accordée à ces additifs.

Pour rappel, les effets primaires du rayonnement ionisant consistent en l'excitation et l'ionisation de la

molécule M (Figure 3.13) :



Notons que les carbonates linéaires (EMC) et cycliques (EC) se comportent de manière très différente. Alors que l'électron se solvate dans les carbonates linéaires,^{168,175} il s'attache aux carbonates cycliques, conduisant à la formation d'un radical anion (EC^{•-}).^{169,215} Ces comportements très différents peuvent être expliqués grâce à des calculs DFT, qui montrent qu'en phase gazeuse, la réaction de réduction monoélectronique est endothermique pour les carbonates linéaires et exothermique pour les carbonates cycliques.²²²

Dans un mélange EC/EMC, l'électron formé est entouré à la fois de molécules d'EMC et d'EC. Dans une précédente étude expérimentale de radiolyse pulsée picoseconde réalisée sur un mélange EC/DEC, Wang *et al.* ont montré qu'une fois formé, l'électron est très rapidement piégé par les molécules d'EC, conduisant à la formation de radicaux anions (EC^{•-}).²¹⁷ La signature de l'électron solvaté dans le DEC n'a pas été détectée, ce qui signifie qu'un électron formé peut être très rapidement piégé par les molécules d'EC en contact avec des molécules de DEC pour former EC^{•-}. Enfin, le principal chemin de formation des radicaux anions est l'électron-présolvaté.^{176,215} Bien entendu, nous pouvons nous attendre à un comportement similaire dans l'électrolyte de référence étudié contenant EC et EMC.

Ainsi, les radicaux cations EC^{+•} et anions EC^{•-} sont formés lors de l'interaction entre le rayonnement ionisant et les molécules d'EC. Dans un travail précédent, Wang *et al.* ont montré que CO₂ et CO pouvaient être produits à partir des voies réductrice et oxydative générées par EC^{•-} et EC^{+•}, respectivement, en accord avec des expériences d'électrochimie.²¹⁷ Dans un travail récent, des calculs de chimie quantique ont démontré que les molécules d'EC existent en solution sous forme de dimères et que les cations sont formés à partir de ces dimères, et non à partir d'une seule molécule, ce qui implique que EC^{+•} devrait être plus correctement noté EC₂^{+•}.²²³ Par souci de clarté, nous écrirons plutôt EC^{+•} ci-dessous, même si l'écriture avec les dimères est peut-être plus précise. Par la suite, le cycle de ce radical cation s'ouvre et l'espèce [•]OCH₂CH₂OC^{+•}O est alors formée (Figure 3.13). Cela conduit à la formation de CO₂ et, dans une moindre mesure, de CO,^{224,225} ce qui est cohérent avec les calculs DFT qui ont montré que la formation de CO est plus difficile que celle de CO₂.^{226,227}

En ce qui concerne EC^{•-}, il conduit principalement à la formation de CO, mais aussi de CO₂ en plus faible quantité.^{178,225,228} Dans le cas d'EMC, seul le devenir du radical cation EMC^{+•} doit être pris en compte, car l'électron s'est principalement attaché à la molécule d'EC, comme cela a été expliqué ci-dessus. Une réaction impliquant ce radical cation est proposée sur la Figure 3.13. Elle est écrite de manière cohérente avec celle suggérée dans le cas de DEC irradié.¹⁶⁷

En ce qui concerne les solvants purs irradiés, la formation de H₂ a été décrite comme : *i*) provenant

d'états excités ou de la réaction de l'électron solvaté, donnant un atome d'hydrogène, qui peut se dimériser pour former H_2 , lorsque les carbonates linéaires sont considérés¹⁶⁸ et *ii*) provenant d'espèces formées à la fois par les réactions de réduction et d'oxydation dans le cas des carbonates cycliques.¹⁶⁹ En effet, contrairement aux phénomènes se produisant dans les batteries lithium-ion, les deux chemins réactionnels ont lieu dans la masse de la solution irradiée. Dans le cas présent, comme expliqué ci-dessus, la formation de l'électron solvaté par les molécules d'EMC devrait être négligeable par rapport à la formation d'un radical anion $EC^{\bullet-}$. Par conséquent, les processus conduisant à la formation d'une molécule de dihydrogène sont principalement dus à des espèces provenant à la fois de l'oxydation et de la réduction, comme le montrent les réactions R36 et R37 de la Figure 3.13.

De plus, des petites molécules telles que H_2 et CH_4 peuvent être formées à partir des états excités, H_2 provenant à la fois d' EC^* et d' EMC^* , tandis que le méthane ne peut être produit qu'à partir d' EMC^* .²¹⁷ Cependant, le rôle des états excités d' EMC^* devrait être moins important que dans EMC pur en raison d'une constante diélectrique supérieure dans l'électrolyte de référence (18,5 à 298 K)²²⁹ par rapport à celle d'EMC seul (2,96 à 298 K). En outre, la réaction entre l'électron et le radical cation $EMC^{\bullet+}$, qui entraîne la formation d' EMC^* , sera moins favorisée dans le mélange que dans l'EMC pur, en raison de l'attachement très efficace de l'électron sur une molécule d'EC. Enfin, des ruptures homolytiques de liaison se produisent également à partir des états excités, conduisant à la production de radicaux dans le milieu, tels que l'atome H^{\bullet} . Il convient de noter que H^{\bullet} peut également être formé par d'autres chemins réactionnels, comme par exemple lors de la réaction entre l'électron et des molécules de solvants protonées (ECH^+ , $EMCH^+$). Une fois produits, le sort de ces atomes d'hydrogène, et donc de la molécule H_2 , sera affecté par la présence d'espèces qui peuvent les piéger. Par ailleurs, même si les mécanismes sont différents en radiolyse et en électrolyse, l'effet de l'additif, en piégeant plus ou moins (voire pas) de précurseurs du dihydrogène, va conduire à un classement similaire pour les deux techniques.

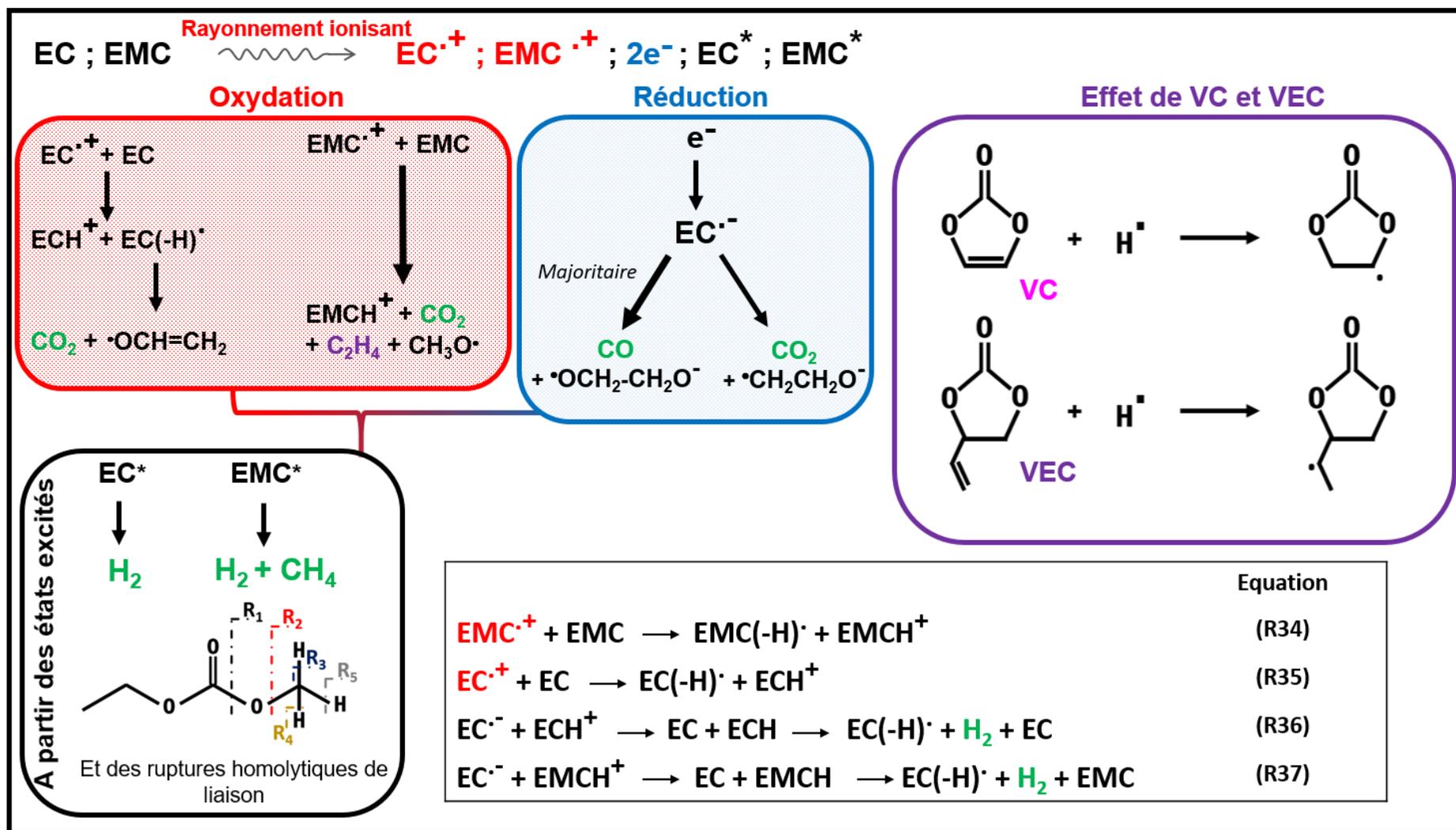


Figure 3.13. Réactions proposées dans le cas de EC/EMC/1 M LiPF₆ irradié. Parmi les voies de réaction possibles, l'oxydation des carbonates est indiquée dans la case rouge et la réduction dans la case bleue. Les gaz mesurés par μ -GC sont indiqués en vert.

Le sel de lithium joue également un rôle crucial dans les réactions, puisqu'une production accrue de CO_2 est observée en présence de LiPF_6 (Figure 3.8b et Tableau 3.3). La Figure 3.14 met l'accent sur le rôle joué par ce sel. Il représente 12% de la masse de l'électrolyte de référence. La fraction de l'énergie totale absorbée par LiPF_6 est également très proche de 0,12. Cette interaction directe entraîne des réactions conduisant à la formation de l'espèce PF_5 , ainsi que de l'atome de fluor et de l'anion fluorure (réactions R38 à R41 sur la Figure 3.14). A son tour, PF_5 est responsable de la production accrue de CO_2 dans les différents électrolytes.

Ainsi, dans EMC et EC, le rendement radiolytique de production de CO_2 passe de 0,18 et 0,29 à 0,25 et 0,43 $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$, respectivement, lorsque LiPF_6 est ajouté (Tableau 3.3). Cette augmentation globale en présence de sel peut être justifiée comme suit. PF_5 réagit facilement avec des molécules d'eau à l'état de traces (réaction R42 sur la Figure 3.14) et forme POF_3 . Cette espèce réagit ensuite avec des carbonates linéaires et cycliques pour produire CO_2 de manière autocatalytique (Figure 3.14).⁴⁶ De plus, le marquage récent des électrolytes au ^{13}C a permis aux auteurs de proposer un schéma de formation d'espèces oligo-phosphates qui sont produites dans la phase liquide pendant la décomposition de l'électrolyte.²³⁰ Bien sûr, comme LiPF_6 est présent dans le système et absorbe le rayonnement ionisant, la production de CO et de H_2 provenant des seuls carbonates présents diminue logiquement, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 3.8 et dans le Tableau 3.3.

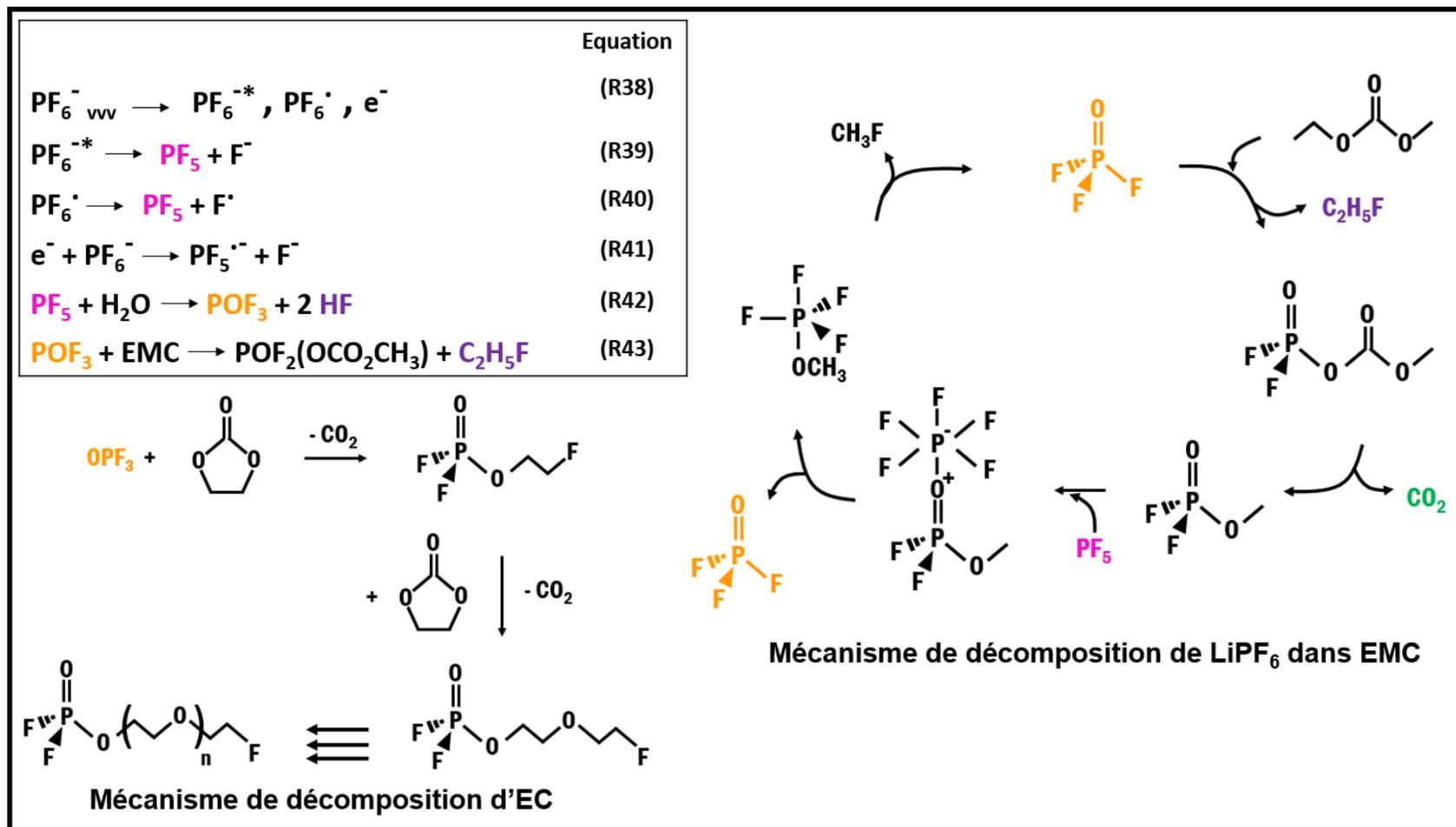


Figure 3.14. Proposition de réactions ayant lieu dans le mélange EC/EMC contenant LiPF₆ (1 M), en mettant l'accent sur le rôle du sel. La production de CO₂ due à l'espèce POF₃ est inspirée de Campion et al.⁴⁶ Les gaz mesurés par μ-GC sont indiqués en vert, tandis que les espèces détectées par GC/MS et RMN sont indiquées en violet. L'irradiation de LiPF₆ conduit à la formation de PF₅ et de POF₃, après réaction avec des molécules d'eau à l'état de trace. Ces composés sont indiqués par une couleur rose et jaune, respectivement. Dans le cas d'EMC, CH₃F devrait également être produit, compte tenu de ce mécanisme de réaction. Cependant, il n'a pas été détecté dans la présente étude. Il convient de noter que ce composé pourrait être observé par GC/MS au même temps de rétention que C₂H₄ ou C₂H₆ (Figure 3.10), ce qui l'empêcherait d'être détecté.

Les principales réactions en jeu dans l'électrolyte de référence sont décrites dans les Figures 3.13 et 3.14. Le mécanisme de réaction explique les différents produits détectés dans la phase gazeuse. Sur la Figure 3.13, outre les produits détectés par μ -GC (indiqués par une couleur verte) et C_2H_4 , qui a été détecté par GC/MS, la formation de radicaux $-CH_3^\bullet$ et $^\bullet OCH_3$ conduira à la production de divers composés, tels que C_2H_6 , C_3H_8 et CH_3OCH_3 , détectés par GC/MS (Figure 3.10). Il convient de noter que les radicaux $-CH_3^\bullet$ peuvent également extraire des atomes H^\bullet des molécules environnantes pour former CH_4 . En ce qui concerne l'effet des additifs, la Figure 3.4 montre clairement que VC et VEC jouent un rôle important dans la diminution du rendement radiolytique de H_2 , même s'ils sont ajoutés à de faibles concentrations. Nous nous concentrons ici sur ces deux additifs, car ils présentent le comportement le plus contrasté par rapport à l'électrolyte de référence. Dans les deux cas, cette plus faible production de H_2 peut être attribuée au rôle de la double liaison dans l'additif. Elle est en effet capable de capturer les précurseurs de H_2 , tels que l'atome d'hydrogène (Figure 3.13). La réaction de VC ou de VEC avec l'atome d'hydrogène conduit à la formation d'espèces radicalaires qui peuvent ensuite initier la formation de polymères, par exemple. Le comportement de VC seul sera étudié dans le quatrième chapitre de ce manuscrit.

La corrélation entre nos résultats et ceux de Dahn *et al.*¹³⁷ suggère que le rôle des additifs consiste non seulement à améliorer la qualité de la SEI, mais aussi à diminuer la formation de gaz qui conduit à la formation de bulles, qui peuvent par exemple endommager le contact entre les électrodes et la SEI, voire les électrodes elles-mêmes.²³¹

Ainsi, les différentes expériences de radiolyse nous ont permis non seulement de trouver un critère pertinent, basé sur l'étude de Dahn *et al.*,¹³⁷ pour un criblage efficace des électrolytes de batteries lithium-ion, mais aussi de proposer des mécanismes réactionnels se déroulant sous irradiation.

Il est important de noter que dans d'autres conditions expérimentales, les réactions d'oxydation avec la formation de CO_2 notamment pourrait être le critère pertinent.

7. Conclusion

La radiolyse s'est avérée être un outil efficace pour le criblage rapide de divers électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion. Les électrolytes étudiés ici étaient basés sur des mélanges de carbonate d'éthylène/carbonate d'éthyle et de méthyle en présence d'hexafluorophosphate de lithium (1 M) et de divers additifs en différentes quantités. En analysant les produits radiolytiques gazeux de ces électrolytes, nous avons eu des résultats similaires à ceux obtenus dans les travaux de Dahn *et al.*¹³⁷ après seulement quelques heures d'irradiation et sans fabrication ni fonctionnement de cellules électrochimiques. Nous avons démontré que la mesure du rendement radiolytique de production de H_2 était un critère pertinent pour classer les électrolytes et permettait une bonne comparaison avec les

résultats de Dahn *et al.*¹³⁷ Parmi tous les systèmes étudiés, ceux contenant du carbonate de vinylène ou du carbonate de vinyle et d'éthylène se sont avérés conduire aux rendements radiolytiques de production de dihydrogène les plus faibles. Ce comportement a été attribué à la présence d'une double liaison carbone-carbone capable de piéger les précurseurs de la molécule de dihydrogène.

La conclusion de notre travail est que les additifs jouent un rôle important dans les batteries lithium-ion, non seulement pour améliorer la qualité initiale de la SEI, mais aussi pour réduire la formation de gaz qui peut l'endommager au fil du temps. Nos résultats se sont également révélés très robustes vis-à-vis de diverses conditions expérimentales, telles que la quantité de molécules d'eau et la nature du carbonate linéaire. Des mécanismes réactionnels, expliquant la formation des principales molécules dans les électrolytes sous irradiation, ont également été proposés.

Nos résultats ouvrent donc la voie à l'utilisation de la chimie du rayonnement comme technique très efficace et robuste pour un premier criblage rapide de divers électrolytes, afin d'identifier ceux qui sont potentiellement les plus intéressants. Bien entendu, la nature du gaz utilisé comme marqueur des processus de dégradation sera différente selon les conditions expérimentales, c'est-à-dire selon que l'on vise des processus d'oxydation ou de réduction. Il convient de noter que la radiolyse peut également être utilisée pour cribler les électrolytes dans d'autres systèmes intéressants pour le stockage de l'énergie, par exemple les dispositifs post-Li-ion tels que les batteries sodium-ion,²³² les batteries tout-solide²³³ ainsi que les supercondensateurs.²³⁴

CHAPITRE 4

ETUDE DU COMPORTEMENT DU CARBONATE DE VINYLENE SOUS VIEILLISSEMENT

L'étude du comportement du carbonate de vinylène (VC) sous l'effet des rayonnements ionisants a été réalisée. Les premières étapes de l'interaction rayonnement/matière ont été suivies à différentes échelles de temps courtes (de la ps à la μ s) grâce à des expériences de radiolyse pulsée sur la plateforme ELYSE. Sur des temps longs, nous avons remarqué que VC se comportait différemment en fonction de la nature des rayonnements ionisants. Alors qu'il polymérise à faible débit de dose, VC s'oligomérisé à fort débit de dose. Différentes techniques de caractérisation physico-chimique ont montré que la polymérisation de VC induit la formation d'un polymère complexe, contenant différents motifs. Des mécanismes de réaction de dégradation de VC soumis aux rayonnements ionisants sont proposés.

1. Expériences de radiolyse pulsée picoseconde : des temps courts...	148
1.1. Premières étapes de l'interaction rayonnement-matière	148
1.2. Evolution spectrale jusqu'à 20 ns	152
1.3. Evolution des espèces formées sur des temps plus longs (150 ns-5 μ s)	154
2. ...Vers les temps longs : production de molécules stables sous irradiation	158
2.1. Caractérisation du polymère formé sous irradiation	158
2.1.1. Mise en évidence de la formation d'un polymère par spectrométrie de masse MALDI-TOF	159
2.1.1.1. Principe de fonctionnement du MALDI-TOF	159
2.1.1.2. Polymérisation de VC sous irradiation gamma	160
2.1.2. Analyse du polymère formé par analyse thermogravimétrique (ATG)	161
2.1.3. Caractérisation moléculaire de la structure du polymère	162
2.1.3.1. Analyse du polymère par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	162
2.1.3.2. Analyse du polymère par résonance magnétique nucléaire du solide (RMN)	164
2.2. Identification et quantification de la production de gaz sous irradiation	168
3. Proposition de mécanismes réactionnels de dégradation de VC	170
4. Conclusion	173

De nombreuses études ont montré que l'ajout d'additif dans les électrolytes améliorerait significativement les performances des batteries lithium-ion.^{40,137,161,195,235,236} En particulier, le carbonate de vinylène (VC, structure chimique présentée sur la Figure 4.1) augmente la stabilité, réduit la perte de capacité et diminue la résistivité des systèmes électrochimiques.^{237,238}

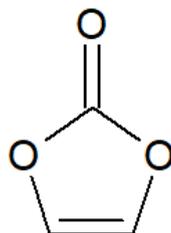


Figure 4.1. Formule chimique du carbonate de vinylène (VC), additif couramment utilisé dans les batteries lithium-ion.

L'une des principales caractéristiques de VC rendant son utilisation très pratique est qu'il polymérise à la surface de l'électrode négative, formant du poly(VC) par polymérisation radicalaire, et ainsi, améliore la qualité de la SEI.²³⁹ En fait, VC a la particularité de se réduire à bas potentiel et de former des couches cohésives et flexibles, qui ne s'endommagent pas, ce qui permet de réduire les contraintes mécaniques lorsque du silicium est utilisé comme matériau d'électrode négative.^{161,165,237}

Il est clair que la formation de ces espèces polymériques affecte la composition de la SEI, et par conséquent, les performances de l'ensemble de la batterie. Toutefois, la compréhension des mécanismes de dégradation n'est pas totalement maîtrisée. En effet, même si certaines études se sont concentrées sur les produits de réduction de VC, afin de mieux comprendre comment il réagit, son comportement global vis-à-vis de la dégradation est difficile à évaluer, en raison de la présence de nombreuses espèces chimiques dans les batteries.^{158,240} La chimie sous rayonnement permet d'étudier le vieillissement de ce composé seul (sur des échelles de temps allant de la ps à plusieurs minutes), et donc d'éclairer son comportement lorsqu'il est dans les batteries.

Ainsi, l'objectif de ce travail est de : *i*) comprendre le comportement lors de la dégradation de VC seul, grâce à des expériences de radiolyse pulsée réalisées dans la gamme de temps ps- μ s ; *ii*) identifier la nature des produits stables formés et *iii*) proposer des mécanismes de réaction du vieillissement de VC sous rayonnement ionisant.

1. Expériences de radiolyse pulsée picoseconde : des temps courts...

Les expériences de radiolyse pulsée picoseconde permettent d'enregistrer des spectres en fonction du temps, et ce, sur différentes échelles temporelles (de la picoseconde à la microseconde dans ce travail). Il est donc possible d'obtenir des informations mécanistiques à des temps très courts, contrairement aux expériences dans les batteries.^{168,169,176,185} Afin de déterminer à quelle(s) longueur(s) d'onde absorbe VC, des expériences de spectroscopie UV-visible ont été réalisées (Figure 4.2). Ces données sont notamment importantes pour les expériences réalisées sur ELYSE. En effet, il est nécessaire que la lumière puisse traverser la solution. Pour déterminer quelle gamme de longueurs d'onde est donc accessible expérimentalement (gamme pour laquelle la solution n'absorbe pas trop), les régions dans lesquelles l'absorbance est inférieure à 1, pour une cellule de 1 cm de trajet optique, sont identifiées. Dans le cas présent (Figure 4.2), les expériences sont a priori possibles pour des longueurs d'onde supérieures à 258 nm.

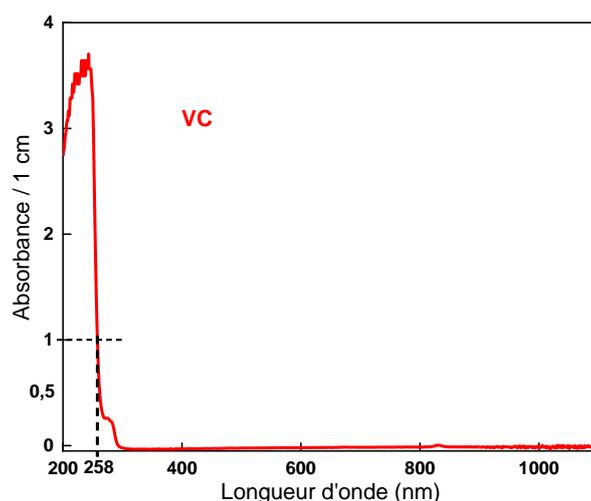


Figure 4.2. Spectre UV-visible de VC pur pour une cellule en quartz de 3 mL. Le trajet optique est de 1 cm.

1.1. Premières étapes de l'interaction rayonnement-matière

Les expériences de radiolyse pulsée permettent de détecter les espèces transitoires créées après l'interaction rayonnement/matière. Les spectres enregistrés dans le cas de VC pur pendant les 3 premières nanosecondes après l'irradiation sont présentés sur la Figure 4.3. Ces expériences ont été réalisées sur la « ligne directe » de l'accélérateur, présentée dans le second chapitre de ce manuscrit.

La Figure 4.3a met en avant la présence de deux composantes : l'une absorbant principalement dans la gamme de longueurs d'onde 320-450 nm, et l'autre dans la gamme de longueurs d'onde 500-600 nm. La décomposition des données spectro-cinétiques est présentée sur les Figures 4.3b et 4.3c. Cette

décomposition met en évidence la présence de deux espèces caractérisées par leurs spectres (Figure 4.3b) et par des cinétiques de déclin différentes (Figure 4.3c).

Lors de l'irradiation, les effets primaires des rayonnements ionisants consistent en l'ionisation et l'excitation de la molécule :



En raison de sa constante diélectrique élevée (126 à 298 K),²⁴¹ les états excités de VC, provenant de la recombinaison entre le radical cation et l'électron éjecté lors de l'ionisation, seront négligés par la suite.

Une fois formé, l'électron pré-solvaté peut se solvater :

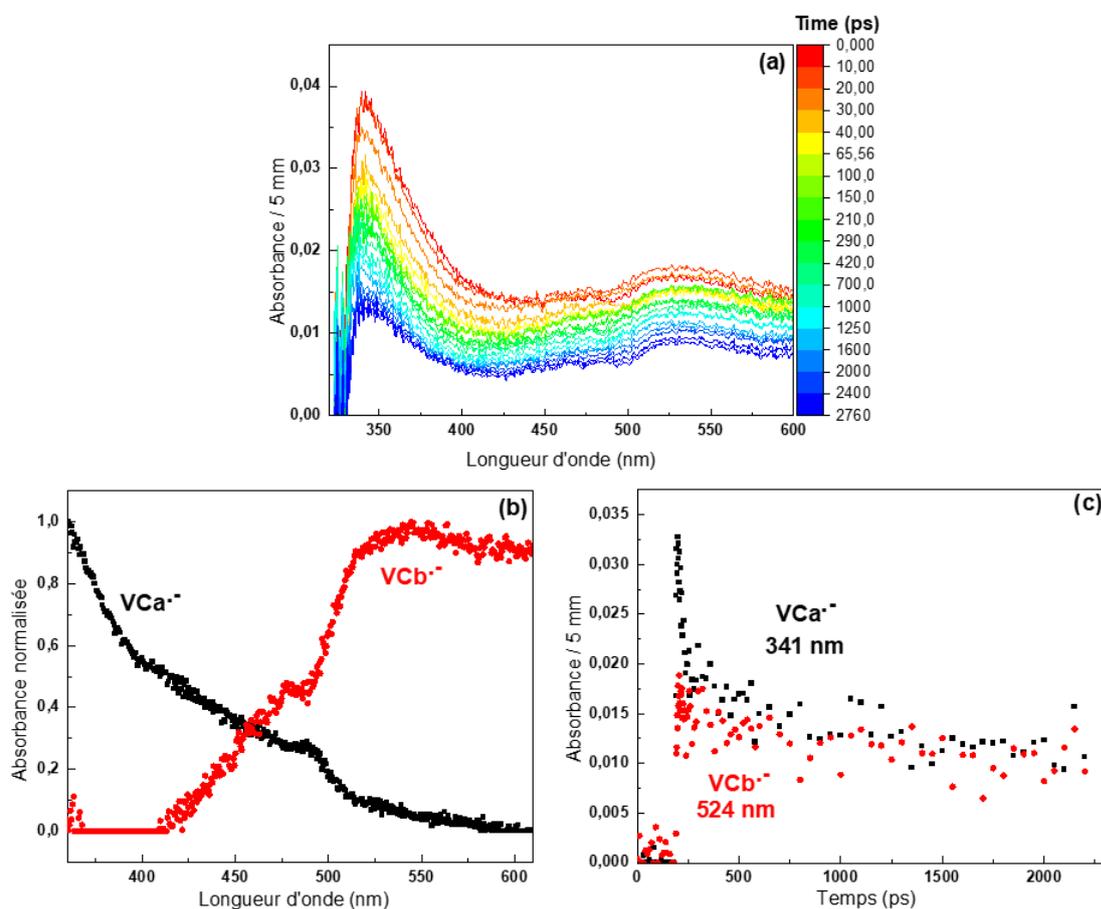


Figure 4.3. (a) Évolution des spectres enregistrés pour VC pur pendant les 3 premières ns après l'impulsion d'électrons. La barre de couleur indique les temps, exprimés en ps, auxquels les spectres ont été enregistrés. La dose est de 100 Gy par impulsion. (b) Décomposition des spectres en fonction de la longueur d'onde, mettant en évidence la formation de deux espèces. (c) Cinétiques correspondantes durant les 3 premières ns. Les carrés noirs (cercles rouges, respectivement) correspondent aux espèces dont le spectre d'absorption est essentiellement significatif en dessous (au-dessus, respectivement) de 500 nm.

Dans les carbonates cycliques, les électrons et les électrons pré-solvatés s'attachent aux carbonates, ce qui conduit à la formation de radicaux anions.^{176,215,217} La réaction (R46) peut donc être proposée dans le cas de VC, où e^- peut être l'électron pré-solvaté ou solvaté.



Par conséquent, les bandes observées sur les spectres de la Figure 4.3 peuvent être dues au radical cation ($VC^{\bullet+}$), à l'électron solvaté ou au radical anion ($VC^{\bullet-}$).

Afin d'attribuer ces bandes, différents solutés ont été ajoutés dans VC pur. Tout d'abord, un mélange de VC et d'acide perchlorique ($HClO_4$, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) a été étudié. Les ions perchlorate étant inertes aux rayonnements ionisants, c'est donc l'ajout des ions H^+ qui est intéressant. Les cinétiques enregistrées dans les deux solutions (sans et avec $HClO_4$) à différentes longueurs d'onde sont présentées sur la Figure 4.4.

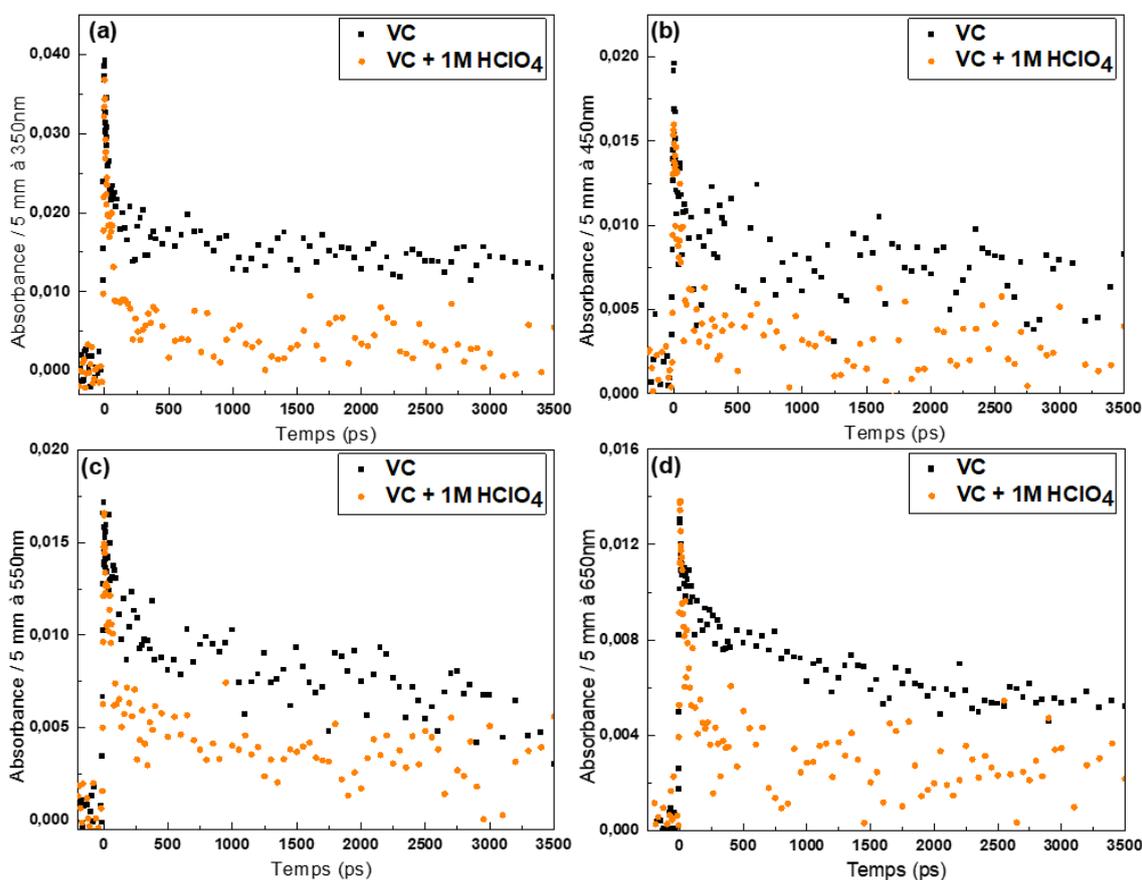


Figure 4.4. Evolution de l'absorbance (pour une cellule de 5 mm de trajet optique) à différentes longueurs d'onde en fonction du temps, exprimé en ps, dans VC pur (carrés noirs) ou dans VC contenant 1 M de $HClO_4$ (cercles oranges) : (a) à 350 nm ; (b) à 450 nm ; (c) à 550 nm et (d) à 650 nm. La dose est de 100 Gy par impulsion.

Il apparaît clairement que l'absorbance décroît plus rapidement en présence d'acide, quelle que soit la longueur d'onde. En effet, elle diminue fortement en moins de 200 ps, et ce, pour les deux bandes. Cela signifie que les deux espèces détectées sur la Figure 4.3 réagissent avec H^+ . Aucune de ces espèces ne

peut donc être attribuée au radical cation, mais plutôt à l'électron solvaté et/ou au(x) radical(aux) anion(s). Afin de déterminer si l'électron solvaté est l'une de ces espèces, de l'acétone, qui est connu pour être un capteur d'électrons, a été ajoutée à VC à une concentration de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figure 4.5). Les résultats, mesurés sur une échelle de temps de 20 ns (expériences réalisées avec la caméra à balayage de fentes) révèlent clairement que l'acétone n'a aucun effet sur les signaux mesurés (Figure 4.5). Cela prouve que l'électron solvaté n'est pas détecté à cette échelle de temps. Il ne peut donc pas être attribué à aucune des bandes observées. Les deux espèces détectées sur la Figure 4.3 sont donc attribuées à des radicaux anions $\text{VC}^{\bullet-}$.

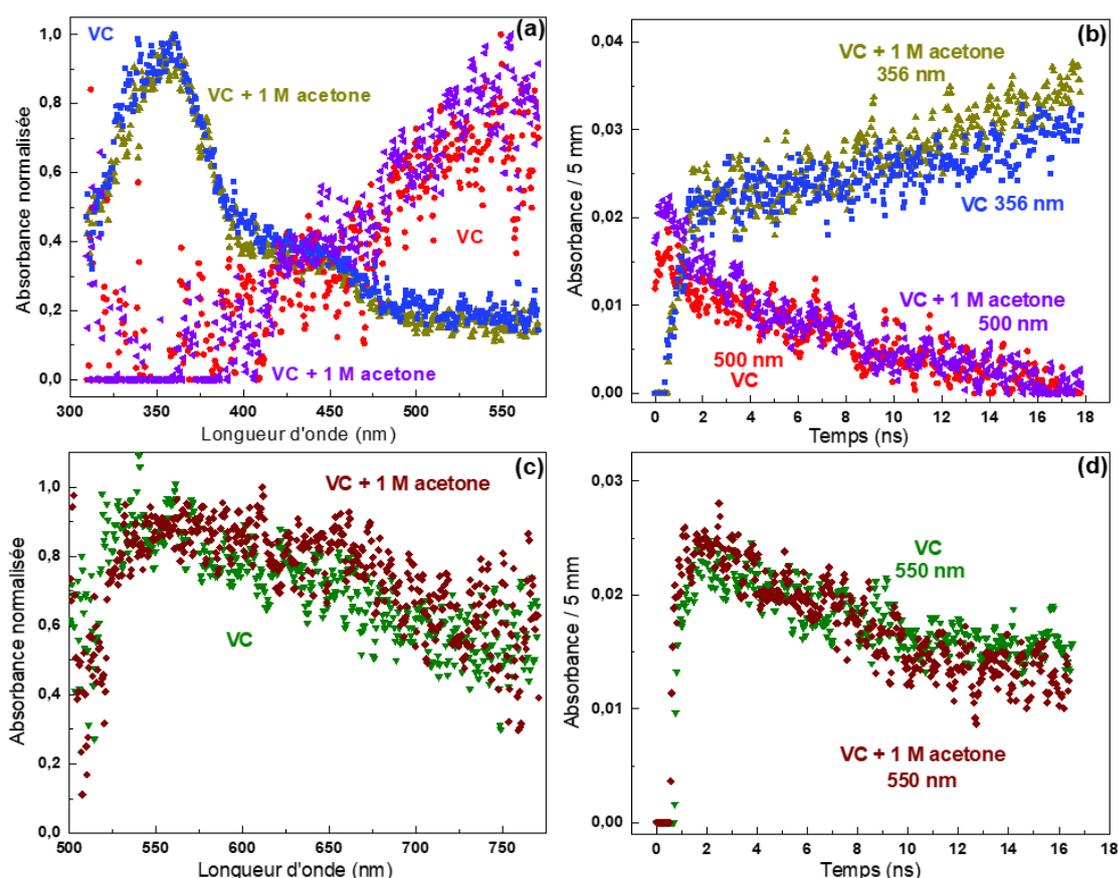


Figure 4.5. Expériences réalisées avec la caméra à balayage de fentes dans la gamme de temps de 20 ns dans VC pur et dans VC contenant 1 M d'acétone dans une cellule de trajet optique 5 mm. La décomposition des données spectro-cinétiques donne des signaux dans la gamme de longueurs d'onde 300-575 nm (figures a et b) et dans la gamme de longueurs d'onde 500-775 nm (figures c et d). Les figures (a) et (c) représentent les spectres, tandis que les figures (b) et (d) donnent les cinétiques correspondantes. Les résultats obtenus pour VC pur sont donnés en rouge, en bleu et en vert foncé, et les résultats obtenus pour VC contenant 1 M d'acétone sont donnés en violet, en vert kaki et en marron. La dose est de 110 Gy par impulsion.

En raison de la présence de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ (Figure 4.1), il est raisonnable de penser que des radicaux anions ayant par exemple une configuration plane, *cis* ou *trans* peuvent être formés. En présence d'acide perchlorique, ces anions forment l'intermédiaire VCH^{\bullet} , conduisant à une diminution

rapide de l'absorbance des radicaux $VC^{\bullet-}$ (Figure 4.4). Par souci de clarté, nous appellerons ci-dessous le composé détecté autour de 400 nm $VC_a^{\bullet-}$ et l'autre, absorbant autour de 550 nm, $VC_b^{\bullet-}$ (Figure 4.3). De plus, la détection simultanée de deux intermédiaire de ce type suggère que des radicaux anions ayant des configurations différentes sont très proches en énergie. Des calculs TD-DFT (Time Dependent-Density Functional Theory), méthode de calcul quantique qui permet l'étude de la structure électronique des composés et la simulation des spectres d'absorption UV-Visible, sont en cours.²⁴² Ces calculs sont réalisés par Jean-Pierre Dognon (NIMBE/CEA Saclay). Les premiers résultats ont toutefois conforté les propositions faites ci-dessus. Ils suggèrent notamment que $VC_a^{\bullet-}$ correspond à la configuration plane, et $VC_b^{\bullet-}$ au composé *trans* (ou *cis*). Les composés *trans* ou *cis* présentent en effet des spectres calculés très similaires. Par ailleurs, les calculs montrent que ces trois espèces sont très proches en énergie (< 1 kcal/mole).

Contrairement à d'autres carbonates cycliques (carbonate d'éthylène (EC),²¹⁷ carbonate de propylène (PC)¹⁷⁶ et carbonate de fluoroéthylène, FEC)²¹⁵ pour lesquels l'attachement de l'électron solvaté au carbonate a pu être suivi à l'échelle de temps ps, l'électron solvaté n'est pas détecté dans le cas de VC, avec la résolution temporelle disponible. Cela signifie que l'attachement de l'électron solvaté à la molécule de VC est ultra-rapide et ne peut donc pas être observé ici.

1.2. Evolution spectrale jusqu'à 20 ns

Sur des temps plus longs, les expériences ont été réalisées à l'aide de la caméra à balayage de fentes, présentée dans le deuxième chapitre de ce manuscrit.

L'évolution des spectres en fonction du temps, jusqu'à 20 ns, dans la gamme de longueurs d'onde 300-800 nm est présentée sur la Figure 4.6. Dans la gamme 300-585 nm (partie gauche de la Figure 4.6), la décomposition des données spectro-cinétiques met en évidence la présence de deux espèces. La première, appelée « Y », présente deux maxima à 360 et 430 nm (Figure 4.6b), et son absorbance augmente dans cette gamme de temps (Figure 4.6c). L'autre espèce absorbe principalement autour de 500-550 nm (Figure 4.6b), et son absorbance décroît jusqu'à zéro (Figure 4.6c) en 15 ns.

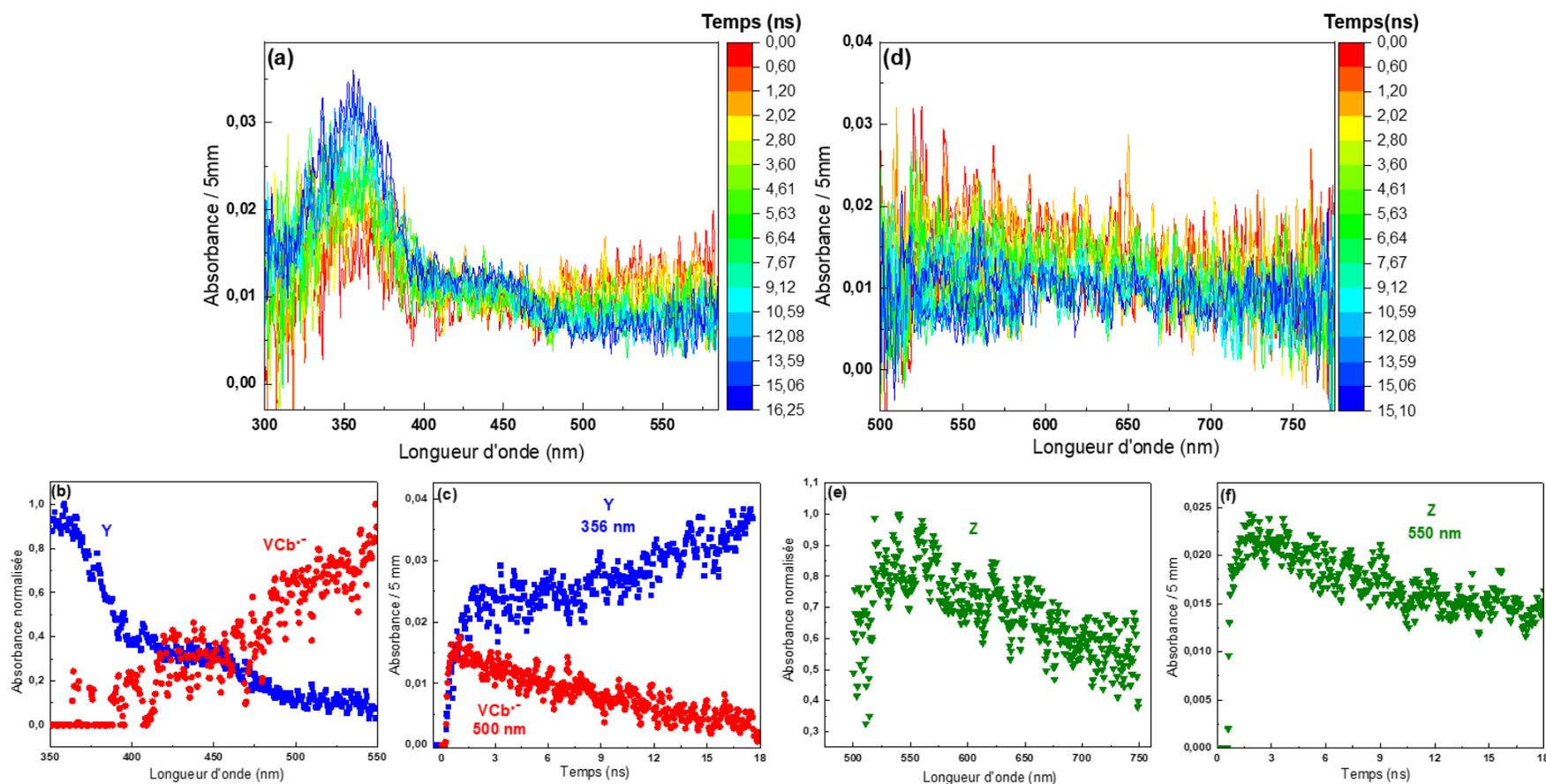


Figure 4.6. Dans la gamme de longueurs d'onde 300-550 nm : (a) évolution des spectres enregistrés dans VC pur pendant les 18 premières ns après l'impulsion d'électrons. La barre de couleur indique les temps, exprimés en ns, auxquels les spectres ont été enregistrés. (b) Décomposition des spectres en fonction du temps, mettant en évidence la formation de deux espèces, appelées VC_b^{•-} et Y. (c) Cinétiques correspondantes au cours des 18 premières ns. Les carrés bleus (cercles rouges, respectivement) correspondent aux espèces dont le spectre d'absorption est significatif pour des longueurs d'onde en-dessous (au-dessus, respectivement) de 500 nm. Dans la gamme de longueurs d'onde 500-775 nm : (d) évolution des spectres enregistrés dans VC pur pendant les 18 premières ns après l'impulsion d'électrons. (e) Décomposition des spectres en fonction du temps, mettant en évidence la formation d'une espèce appelée Z (triangles verts) ; (f) cinétique correspondante au cours des 18 premières ns. La dose est de 103 Gy par impulsion.

La décroissance et le spectre de ce dernier intermédiaire sont les mêmes que ceux décrits sur la Figure 4.3 pour $VC_b^{\bullet-}$. Nous pouvons donc conclure qu'il s'agit de $VC_b^{\bullet-}$. De plus, il est clair que le spectre mesuré pour « Y », ainsi que l'évolution de son absorbance en fonction du temps, diffèrent de celui de $VC_a^{\bullet-}$, même s'il absorbe dans la même gamme spectrale (Figure 4.6 et 4.3). Il correspond donc à une autre espèce, formée sur une échelle de temps plus longue (environ 100 ns, voir Figure 4.8). De surcroît, le déclin de $VC_b^{\bullet-}$ ne peut pas expliquer la formation de « Y », puisqu'il disparaît en 15 ns, alors que « Y » se forme en 100 ns.

Dans la gamme spectrale 500-800 nm, une autre espèce, nommée « Z », absorbant faiblement autour de 500-550 nm, est également observée. Ce n'est pas $VC_b^{\bullet-}$, puisque « Z » présente une cinétique de décroissance complètement différente (Figure 4.7). En effet, sur des échelles de temps plus longues (150 ns, voir la Figure 4.8), $VC_b^{\bullet-}$ a disparu, contrairement à « Z ».

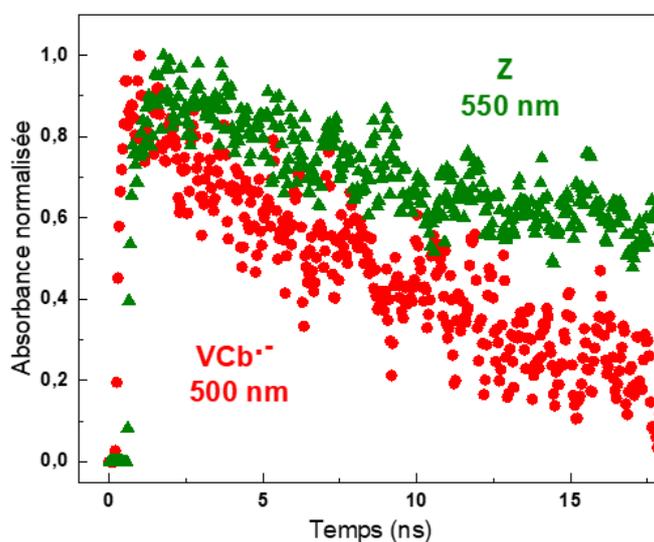


Figure 4.7. Cinétiques normalisées obtenues après la décomposition des Figures 4.6a et 4.6d. La comparaison des deux cinétiques montre que $VC_b^{\bullet-}$ et « Z » sont deux espèces différentes.

1.3. Evolution des espèces formées sur des temps plus longs (150 ns-5 μ s)

Dans la gamme de temps de 150 ns, seuls « Y » et « Z » sont observés (Figure 4.8). Même si le signal de « Z » est faible, la déconvolution spectrale montre qu'il y a bien une espèce qui absorbe vers 550 nm.

De manière intéressante, l'évolution temporelle de l'absorbance de ces deux intermédiaires montre que la disparition de « Z » est corrélée à la formation de « Y » (Figure 4.8d).

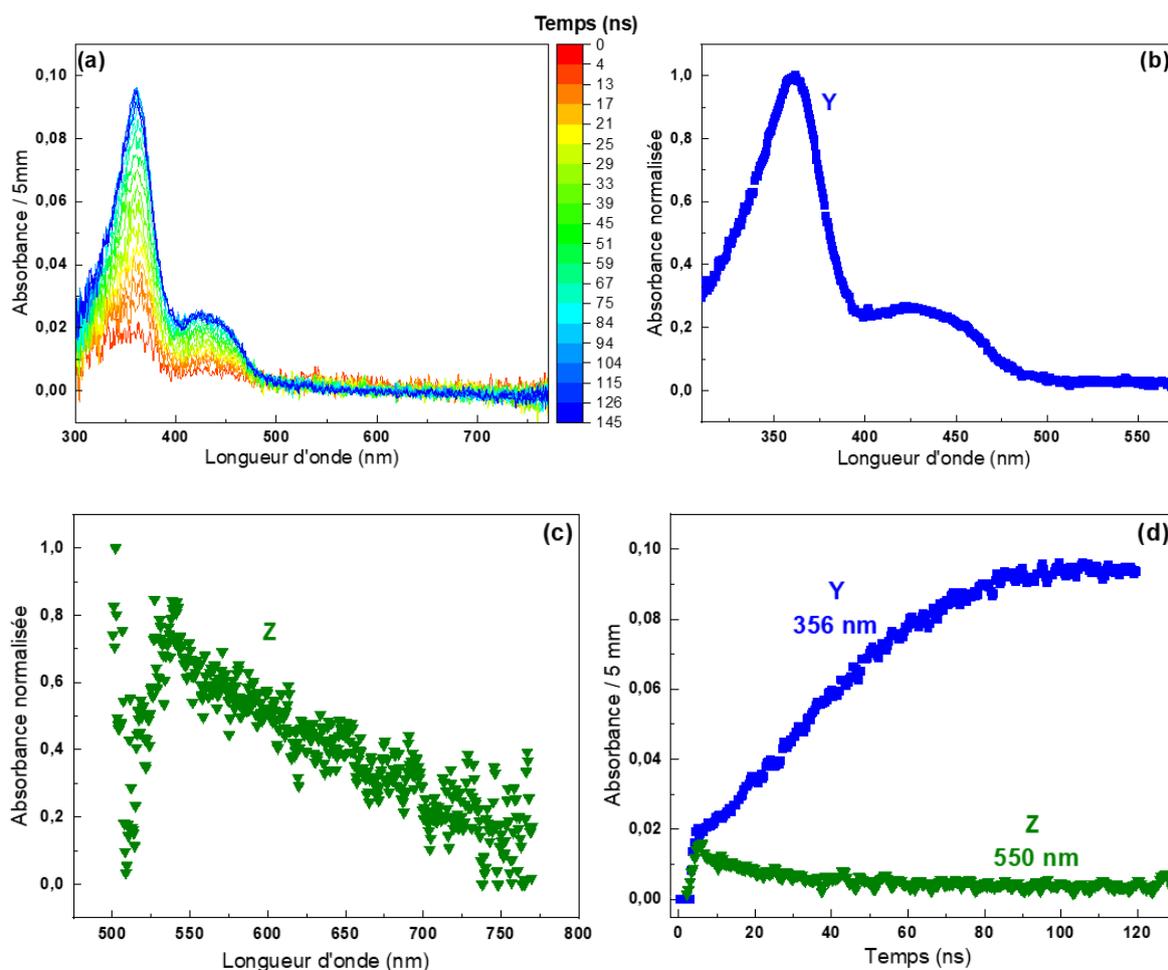


Figure 4.8. (a) Evolution des spectres enregistrés dans VC pur pendant les 150 premières ns après l'impulsion d'électrons. La barre de couleurs indique les temps, exprimés en ns, auxquels les spectres ont été enregistrés. Décomposition des spectres en de la longueur d'onde, mettant en évidence la formation de deux espèces : spectre des espèces Y (b, carrés bleus) et Z (c, triangles descendants verts). (d) Cinétiques des espèces Y (carrés bleus) et Z (triangles descendants verts). La dose est de 100 Gy par impulsion.

Sur une échelle de temps plus longue (5 μ s, Figure 4.9), la décomposition spectrale montre qu'il n'y a plus que l'espèce « Y » (Figure 4.9b), qui disparaît au bout de quelques μ s (Figure 4.9c). La Figure 4.9b montre que « Y », présente un spectre structuré avec deux maxima, l'un à 356 nm et l'autre vers 440 nm.

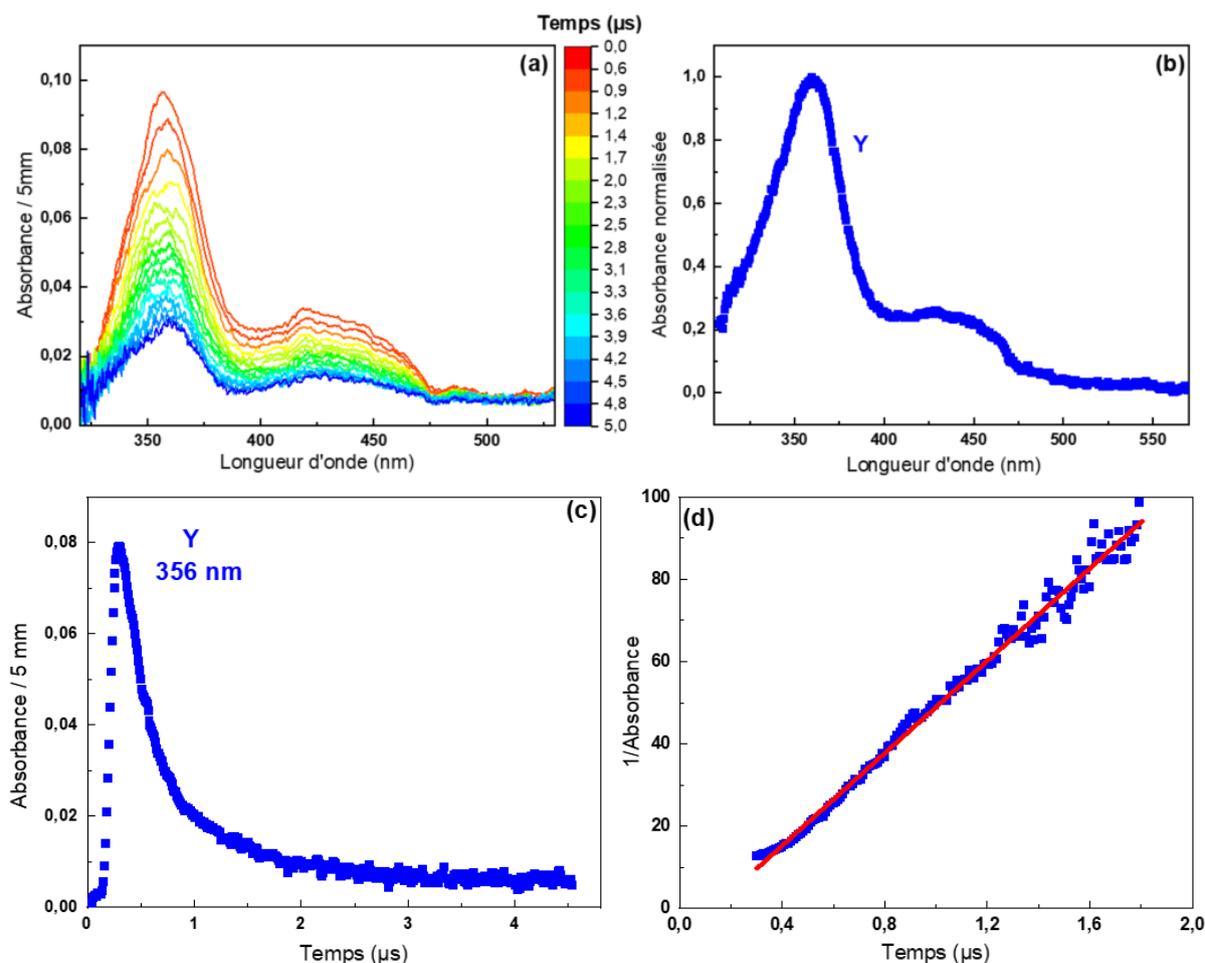


Figure 4.9. (a) Evolution des spectres enregistrés dans le VC pur pendant les 5 premières μs après l'impulsion d'électrons. La barre de couleur indique les temps, exprimés en μs , auxquels les spectres ont été enregistrés. (b) Spectre de l'espèce Y observée (carrés bleus) ; (c) évolution de $1/A$ en fonction du temps mettant en évidence un déclin du second ordre. La dose est de 120 Gy par impulsion.

Afin de définir la nature de l'espèce « Y », des expériences ont été réalisées en ajoutant 5 mM de perchlorate d'argent (AgClO_4), dans VC (Figure 4.10). Ces expériences ont été réalisées sur une échelle de temps de 5 μs . Étant donné que les ions ClO_4^- sont inertes vis-à-vis des rayonnements ionisants, c'est l'ajout des ions Ag^+ qui importe ici.

La décomposition multi-espèces montre la présence de deux espèces, caractérisées par deux cinétiques différentes (Figure 4.10). Une première espèce présentant une absorption à 298 nm a été observée. Ce spectre peut être attribué à la formation de Ag_2^+ ,²⁴³ ce qui met en évidence la réaction entre l'atome d'argent et l'ion argent (R47).



Cela implique une réduction préalable de l'ion Ag^+ en atome d'argent. Ceci n'est possible qu'en présence d'une espèce suffisamment réductrice et négativement chargée. Une seconde espèce,

présentant une absorption à 356 nm et une autre plus faible à 440 nm, a également été identifiée. Il s'agit de l'espèce « Y ». Clairement, le déclin de « Y » conduit à la formation de Ag_2^+ (Figure 4.10c).

Ces résultats prouvent donc que « Y » est chargé négativement et qu'il s'agit d'une espèce réductrice. Cela suggère aussi que son précurseur « Z » est, lui aussi, chargé négativement. Ainsi, tous les intermédiaires détectés par radiolyse pulsée sont chargés négativement.

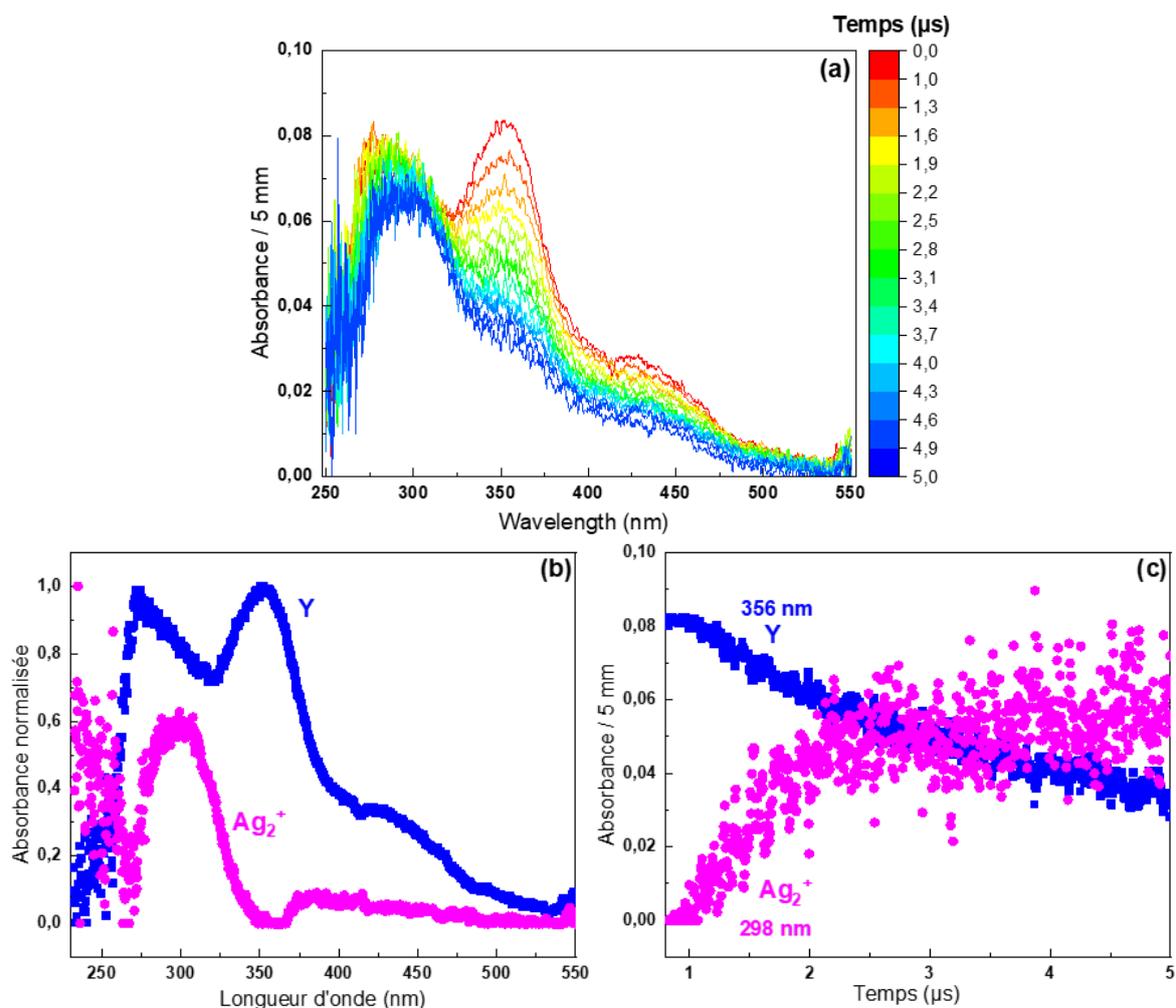


Figure 4.10. (a) Évolution des spectres enregistrés dans la solution de VC contenant $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ d' AgClO_4 pendant les 5 premières μs après l'impulsion d'électrons. La barre de couleur indique les temps, exprimés en μs , auxquels les spectres ont été enregistrés. (b) Décomposition du signal (a) révélant la présence de deux espèces. (c) Cinétiques obtenues après décomposition de (a). La dose est de 120 Gy par impulsion.

De plus, la formation rapide de « Z », espèce négativement chargée, (en quelques ns, Figure 4.6f) suggère qu'il est facilement formé à partir de $\text{VC}^{\bullet-}$. L'ouverture du cycle pourrait expliquer ce phénomène. En effet, il a été rapporté, dans le cas de FEC, que l'ouverture du cycle du radical anion était un processus exergonique.²¹⁵ Par conséquent, « Z » pourrait correspondre au radical anion formé après l'ouverture du cycle $\text{VC}^{\bullet-}$, que l'on nomme $\text{VCL}^{\bullet-}$ (avec L pour linéaire). Notons que lors de l'ouverture du cycle, des petites molécules, comme CO ou CO_2 , peuvent être émises.²¹⁵ Des calculs sont

actuellement en cours afin de mieux comprendre ces processus. Les différents résultats montrent que $VCL^{\bullet-}$ conduit à la formation d'un autre intermédiaire qui possède un coefficient d'extinction beaucoup plus élevé autour de 300-400 nm que celui de $VCL^{\bullet-}$ autour de 500 nm. Nous émettons l'hypothèse que « Y » correspond à $(VC)(VCL^{\bullet-})$. L'espèce $(VC)(VCL^{\bullet-})$ disparaît en suivant une cinétique de second ordre (Figure 4.9d). Deux types de réaction peuvent alors être envisagés : une réaction de dimérisation ou de dismutation. Les résultats qui suivent suggèrent que c'est plutôt une réaction de dimérisation qui se produit.

2. ...Vers les temps longs : production de molécules stables sous irradiation

Sur des temps longs, le carbonate de vinyle se comporte différemment selon la nature du rayonnement ionisant. En effet, il devient solide après une irradiation gamma, alors qu'il reste liquide après une irradiation aux électrons (Figure 4.11).

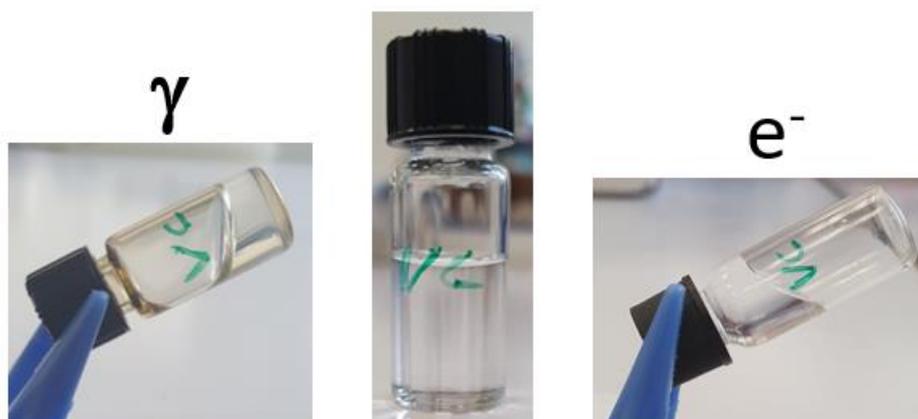


Figure 4.11. Photographies montrant le phénomène de polymérisation de VC sous rayonnement gamma et non après une irradiation aux électrons.

Nous avons ainsi tenté de comprendre la structure du polymère formé à l'aide de différentes techniques de caractérisation physico-chimique. Pour cela, deux polymères ont été préparés : le premier a été formé après une irradiation gamma à une dose de 440 Gy et l'autre à 590 Gy, afin de déterminer si des différences existent selon la valeur de la dose. Les polymères obtenus après irradiation forment un gel constitué d'un mélange de VC liquide et de produits issus de la polymérisation de VC. Ainsi, il est nécessaire d'éliminer le reste de VC liquide avant de pouvoir caractériser les produits obtenus. Le gel obtenu est extrait à froid dans une solution de THF (tétrahydrofurane), puis filtré sur Büchner. Seuls les polymères sont récupérés et le filtrat est ensuite séché sous vide pendant 24 à 48 h.

2.1. Caractérisation du polymère formé sous irradiation

Différentes études montrent que la polymérisation de VC entraîne la formation du polycarbonate de

vinylène, appelé poly(VC).²⁴⁴⁻²⁴⁷ Ainsi, Chai *et al.* ont montré que la polymérisation de VC, à l'aide d'un initiateur radicalaire, conduisait à la formation de poly(VC) uniquement.²⁴⁷ Sa structure chimique est présentée sur la Figure 4.12.

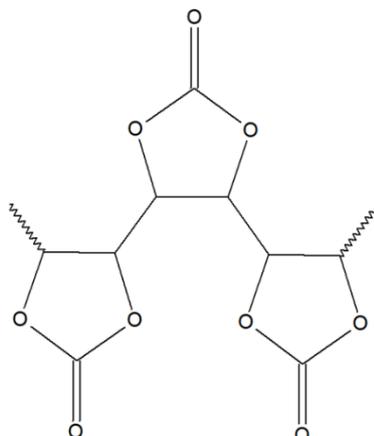


Figure 4.12. Structure chimique du polycarbonate de vinylène (Poly(VC)).

Néanmoins, les différentes observations réalisées sur le polymère obtenu après irradiation ne sont pas cohérentes avec celles effectuées dans la littérature. En effet, les études rapportent que poly(VC) est flexible et se dissout dans différents solvants, comme DMF et DMSO.²⁴⁴⁻²⁴⁷ En revanche, le polymère récupéré après irradiation est constitué de blocs durs. Il est par ailleurs soluble uniquement dans DMSO. Par conséquent, ces observations indiquent que si le polymère est constitué de poly(VC), il est probable que d'autres motifs soient également présents. Nous avons donc tenté de le caractériser.

2.1.1. Mise en évidence de la formation d'un polymère par spectrométrie de masse MALDI-TOF

2.1.1.1. Principe de fonctionnement du MALDI-TOF

Les expériences MALDI-TOF ont été réalisées en collaboration avec Daniel Ortiz de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL).

Le MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight) est une technique d'analyse utilisée en spectrométrie de masse. La Figure 4.13 représente un schéma de principe de fonctionnement de l'appareil. Les échantillons sont mélangés à une matrice qui absorbe l'énergie d'un laser pulsé. Ici, les échantillons (~ 3 mg) ont été mélangés à une matrice CHCA (cyano-4-hydroxycinnamique). Pour que le mélange soit homogène, quelques gouttes de dichlorométhane ont été ajoutées. La poudre sèche obtenue est ensuite transférée sur la surface du porte-échantillon du MALDI-TOF.

Sous l'effet du laser, la matrice et l'échantillon s'évaporent, produisant des ions chargés positivement ou négativement (mode positif ou négatif). Les ions générés sont ensuite accélérés, grâce à la différence de potentiel entre la source et la zone de détection, et se déplacent à travers un tube de temps de vol

(TOF pour Time-Of-Flight). La vitesse des ions dans le tube est directement proportionnelle à leur masse. De fait, les ions les plus légers atteignent plus rapidement le détecteur. Ainsi, en mesurant le temps nécessaire aux ions pour atteindre le détecteur, leur masse peut être déterminée.²⁴⁸

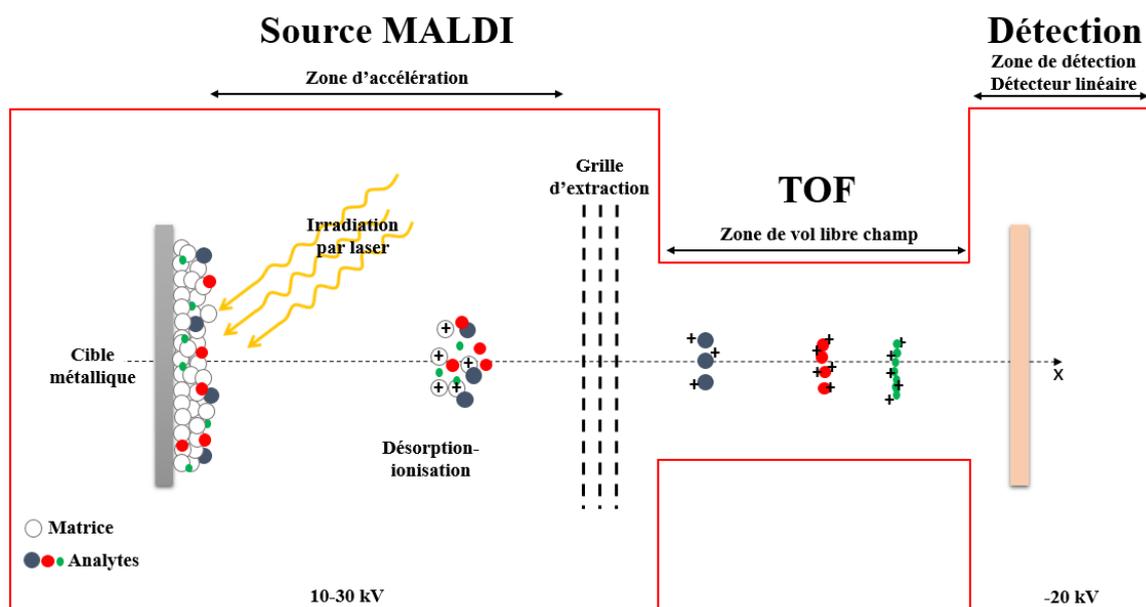


Figure 4.13. Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre MALDI-TOF.

Les spectres sont ensuite enregistrés à l'aide d'un instrument Bruker AutoFlex Speed. Ils ont été acquis pour une gamme m/z allant de 500 à 10000. Tous les spectres ont été traités à l'aide du logiciel FlexAnalysis Bruker.

2.1.1.2. Polymérisation de VC sous irradiation gamma

La Figure 4.14 montre les spectres MALDI-TOF obtenus pour des rapports m/z allant de 1000 à 5000. Les expériences ont été réalisées en mode positif. En effet, les expériences réalisées en mode négatif n'ont pas été concluantes.

Les spectres de masse montrent des distributions de masse moléculaire centrées approximativement à 1500 Da (Dalton) pour l'échantillon irradié à 440 Gy et à 1600 Da pour celui irradié à 590 Gy (Figure 4.14a). Le Dalton (Da) est l'unité utilisée pour la mesure du poids moléculaire. En fait, ces spectres de masse sont caractéristiques de la présence de polymères. Comme l'échantillon irradié à une plus grande dose présente des pics plus intenses et détectables à des masses plus élevées, cela signifie que la masse molaire des espèces est plus élevée lorsque la dose augmente.

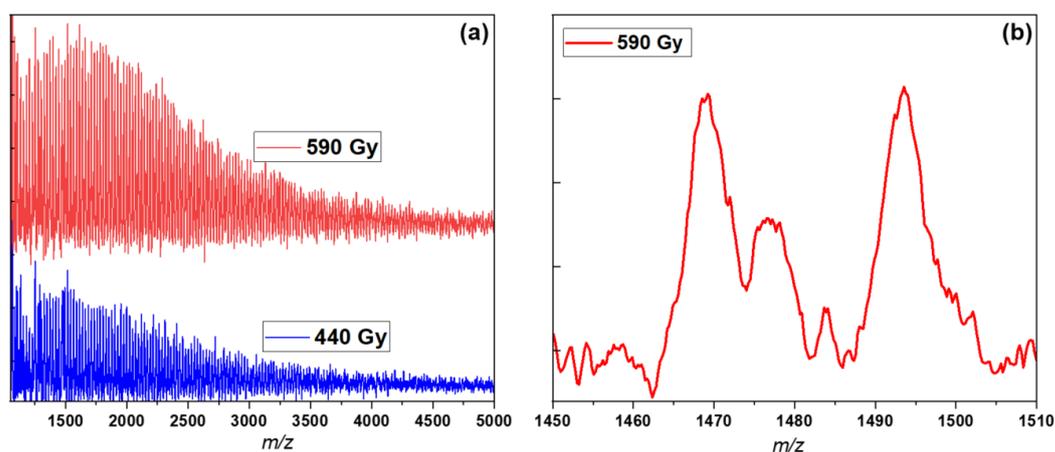


Figure 4.14. (a) Spectres de masse MALDI-TOF des échantillons irradiés par rayonnement gamma à 440 Gy (en bleu) et 590 Gy (en rouge) dans la gamme m/z allant de 1000 à 5000; (b) correspond à un agrandissement pour m/z allant de 1450 à 1510 du spectre de masse de l'échantillon irradié à 590 Gy.

Néanmoins, la caractérisation de chaque pic n'a pas été possible en raison de la superposition de plusieurs espèces. L'exemple sur la Figure 4.14b montre notamment qu'il existe 4 ou 5 ions différents, uniquement dans cette gamme de valeurs de m/z . Ces analyses montrent donc que l'échantillon est un polymère, mais que sa formule chimique n'est pas aisément identifiable, car il est composé de différentes espèces.

2.1.2. Analyse du polymère formé par analyse thermogravimétrique (ATG)

Le principe de l'ATG est d'étudier le comportement d'un matériau en mesurant sa perte ou son gain de masse lorsqu'il est soumis à différentes température sous atmosphère contrôlée. L'appareil utilisé au cours de ces expériences est une TGA/DSC 1 de Mettler-Toledo.

Lorsque la température augmente, différentes réactions peuvent avoir lieu au sein de l'échantillon, comme une déshydratation, une décomposition thermique, une oxydation, une réduction ou une sublimation. Chacune de ces réactions peut entraîner une perte ou un gain de masse, détectées par une balance de haute précision (au μg près).

Généralement, entre 10 et 15 mg de polymère récupéré après irradiation sont placés dans un creuset en alumine de 70 μL . L'échantillon est chauffé en utilisant une rampe en température de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25°C à 800°C . Les expériences sont réalisées sous une atmosphère inerte d'azote, avec un débit de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les courbes thermogravimétriques sont obtenues en enregistrant les variations de masse des échantillons en fonction de la température. La dérivée de la masse en fonction de la température permet d'identifier clairement les températures auxquelles ont lieu les processus d'intérêt. Les expériences, ainsi que le traitement des résultats, ont été réalisés grâce au logiciel STARE Software. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.15.

La Figure 4.15 montre que les polymères formés sous irradiation de VC à différentes doses (440 Gy et 590 Gy) se comportent de la même façon avec la température. En fait, les deux polymères se décomposent très rapidement en une seule étape entre 215°C et 355°C, et perdent 89 % de leur masse totale entre la température ambiante et 800°C. Ces résultats suggèrent donc qu'ils ont la même composition chimique.

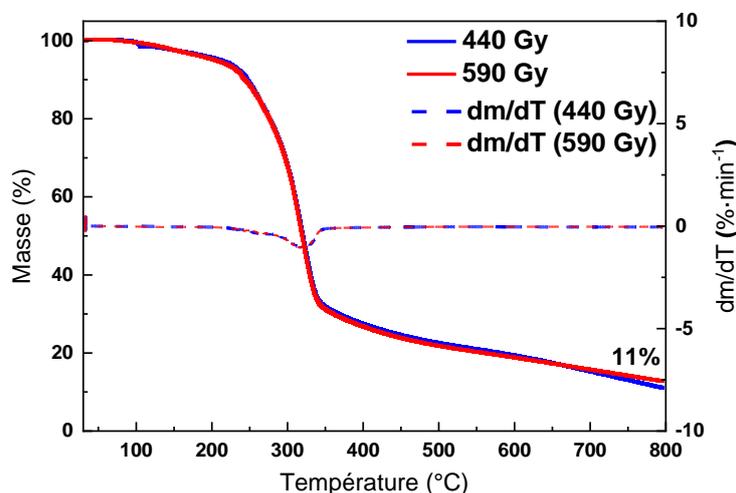


Figure 4.15. Courbes ATG des polymères formés à différentes doses d'irradiation gamma. Les expériences ont été réalisées entre 25°C et 800°C avec une rampe en température de 10°C·min⁻¹ sous une atmosphère inerte d'azote (50 mL·min⁻¹).

Les analyses ATG effectuées sur le poly(VC) seul, utilisant des conditions expérimentales identiques à celles appliquées dans cette étude (c'est-à-dire avec la même plage de températures et la même rampe en température), ont révélé que le poly(VC) se décomposait en une seule étape, située entre 220°C et 360°C.²⁴⁷ Toutefois, la perte de masse mesurée est légèrement plus faible (73 % entre la température ambiante et 800°C) que dans nos expériences.²⁴⁷ Par conséquent, il est raisonnable de penser que le polymère obtenu sous irradiation gamma contient non seulement du poly(VC), mais également d'autres espèces, en accord avec les résultats MALDI-TOF.

D'autres techniques de caractérisation ont été utilisées afin de tenter de déterminer plus précisément les unités qui composent le polymère obtenu sous irradiation.

2.1.3. Caractérisation moléculaire de la structure du polymère

2.1.3.1. Analyse du polymère par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les mesures FT-IR ont été réalisées sur un spectromètre Tensor 27 FT-IR de marque Bruker. Elles sont réalisées en transmission en utilisant des pastilles d'environ 100 mg. La composition des pastilles correspond à un mélange de polymère (1 % en masse) dilué dans le bromure de potassium (KBr). La poudre obtenue est pressée à environ 10 tonnes, ce qui permet d'obtenir une pastille homogène et résistante. La ligne de base est mesurée en utilisant une pastille de KBr pur. Les spectres IR sont

enregistrés, à l'aide du logiciel OPUS, sur une gamme de nombres d'onde allant de 4500 à 370 cm^{-1} , à une fréquence de 10 kHz et en accumulant 100 acquisitions. La résolution utilisée est de 4 cm^{-1} .

La Figure 4.16 présente les spectres infrarouge de VC pur et des polymères formés après irradiation.

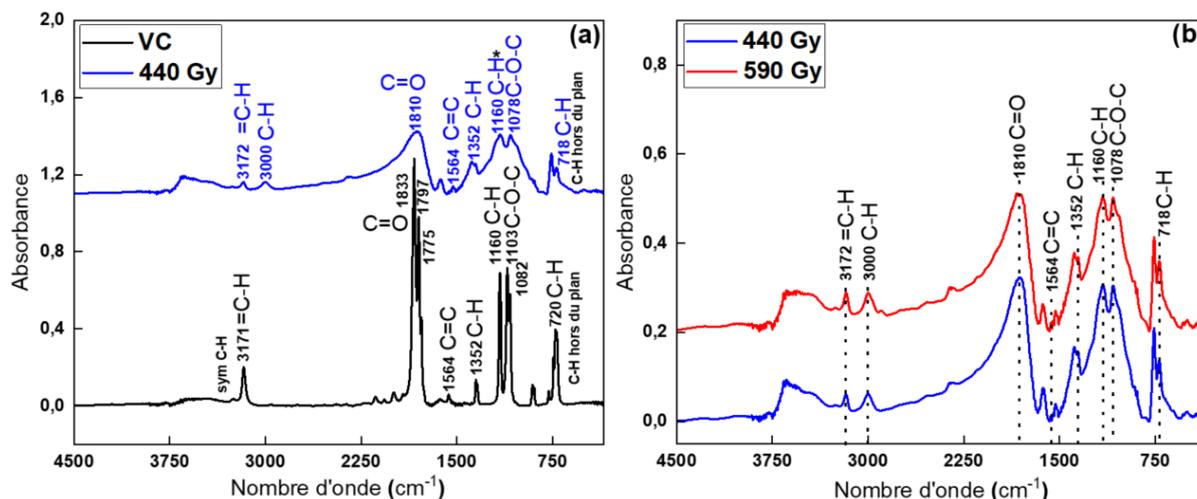


Figure 4.16. Spectres FT-IR de VC pur et du polymère obtenu après une irradiation gamma à une dose de 440 Gy (a) et comparaison des spectres des polymères obtenus après une irradiation à une dose de 440 Gy et 590 Gy (b).

L'attribution des bandes principales (voir la Figure 4.16) est résumée dans le Tableau 4.1. Le spectre de VC pur révèle la présence de pics caractéristiques correspondant à la vibration de la double liaison. On observe une bande à 3171 cm^{-1} attribuée aux liaisons $=\text{C}-\text{H}$ et une autre bande à 1564 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison $\text{C}=\text{C}$ (Figure 4.16a).

Tableau 4.1. Attribution des bandes d'absorption IR du VC pur et des polymères formés après une irradiation à une dose de 440 Gy et 590 Gy sous rayonnement gamma.

	VC pur (cm^{-1})	Irradiation à 440 Gy (cm^{-1})	Irradiation à 590 Gy (cm^{-1})
Sym $=\text{C}-\text{H}$ (élongation)	3171	3172	3172
$\text{C}-\text{H}$	/	3000	3000
$\text{C}=\text{O}$ (élongation)	1833	1810	1810
$\text{C}=\text{C}$	1564	1564	1564
$\text{C}-\text{H}$ dans le plan	1352	1352	1352
$\text{C}-\text{H}$ dans le plan	1160	1160	1160
$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	1103	1078	1078
$\text{C}-\text{H}$ hors du plan	720	718	718

Il est intéressant de noter que dans le cas des polymères, les bandes larges observées dans le spectre suggèrent que leur environnement est très hétérogène. Cette observation est en accord avec un processus

de polymérisation, conduisant à une distribution de tailles et de structures variées au sein du polymère formé (Figure 4.16b).

Certaines bandes sont caractéristiques de la formation de polymères. C'est notamment le cas de la bande à 3000 cm^{-1} attribuée à la vibration C–H. Cette observation suggère un changement de structure chimique de la double liaison C=C–H en une simple liaison C–C–H.

Des travaux antérieurs menés par Chai *et al.* ont montré que le spectre infrarouge de poly(VC) qu'ils ont obtenu présentait des caractéristiques infrarouge très similaires à celles observées dans ce travail.²⁴⁷ Les travaux de Grugeon *et al.* ont mis en évidence que les bandes caractéristiques à 719 cm^{-1} (718 cm^{-1} dans nos résultats) correspondant aux vibrations C–H hors du plan, à 1078 cm^{-1} pour les liaisons C–O–C, à 1157 cm^{-1} (1160 cm^{-1} ici) pour les vibrations C–H dans le plan et à 1814 cm^{-1} (1810 cm^{-1} ici) pour les liaisons C=O sont le résultat de la présence de poly(VC).²⁴⁰ Ces caractéristiques infrarouge sont des signatures spécifiques de poly(VC) et permettent de confirmer sa présence dans le matériau obtenu après irradiation.

Cependant, nous savons que d'autres espèces composent également le polymère (voir ci-dessus), mais elles sont difficiles à caractériser par spectroscopie infrarouge. C'est pourquoi des expériences de RMN du solide ont été réalisées.

2.1.3.2. Analyse du polymère par résonance magnétique nucléaire du solide (RMN)

Les expériences de RMN ont été réalisées en collaboration avec Laura Piveteau de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL). Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AV4 à 900 MHz ($21,1\text{ T}$) équipé d'une sonde CP-MAS. En RMN du solide, la rotation à l'angle magique ou « Magic Angle Spinning » (MAS) est utilisée pour annuler l'anisotropie du déplacement chimique dans les échantillons solides. Cette technique consiste à placer les échantillons à un angle spécifique par rapport à l'axe du champ magnétique et à les faire tourner à grande vitesse. Cela permet d'obtenir une distribution isotrope du déplacement chimique, améliorant ainsi la résolution spectrale. Dans le cas des noyaux à faible signal de résonance ou de faible abondance naturelle, une technique appelée polarisation croisée (Cross Polarization, CP) est combinée avec le MAS.²⁴⁹ Cette méthode, connue sous le nom de CP-MAS, permet d'améliorer la sensibilité des noyaux moins abondants en transférant la polarisation de noyaux plus abondants vers ces noyaux moins abondants, ce qui permet de une meilleure détection.

Les échantillons ont été placés dans des rotors en zirconium de $1,3\text{ mm}$ et $3,2\text{ mm}$ et ont été mis en rotation à des fréquences de rotation allant jusqu'à 60 kHz et 120 kHz , respectivement, à température ambiante en utilisant de l'azote gazeux sec.

Les spectres 1D du proton (^1H) ont été obtenus à l'aide d'une séquence d'impulsions d'écho de Hahn synchronisée au rotor avec des retards d'écho d'une durée d'une période de rotor ($0,017\text{ ms}$ à une vitesse

de rotation de 60 kHz). L'écho de Hahn permet le recentrage de l'aimantation de spin par une impulsion de rayonnement électromagnétique résonant. Les durées d'impulsions $\frac{\pi}{2}$ et π appliquées sont respectivement de 3,0 et 6,0 μs et 16 transitoires ont été additionnés.

Les spectres 1D du carbone (^{13}C) ont été obtenus, soit par une excitation directe (impulsion de 4,0 μs). Au cours de l'acquisition, un découplage hétéronucléaire de 83 kHz a été réalisé en utilisant une séquence d'impulsion spinal64.²⁵⁰ Le délai de recyclage a été fixé à 3 s. Entre 1024 et 50000 transitoires ont été accumulés pour les différentes expériences.

Avant de caractériser le polymère obtenu par RMN du solide (voir description expérimentale ci-dessus), les spectres RMN du proton et du carbone (RMN du liquide) de VC seul ont été enregistrés. Ils sont présentés sur la Figure 4.17. Le spectre du proton (^1H) révèle la présence d'un singulet à 7,7 ppm, attribué aux protons liés à la double liaison dans VC ($-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$, Figure 4.17 gauche). En ce qui concerne le spectre du carbone (^{13}C), deux déplacements chimiques distincts sont observés. Le premier, à 132,5 ppm, correspond aux carbones de la double liaison ($-\text{CH}=\text{CH}-$), tandis que le deuxième à 154,3 ppm, correspond à l'atome de carbone lié aux atomes d'oxygène ($-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$, Figure 4.17 droite).

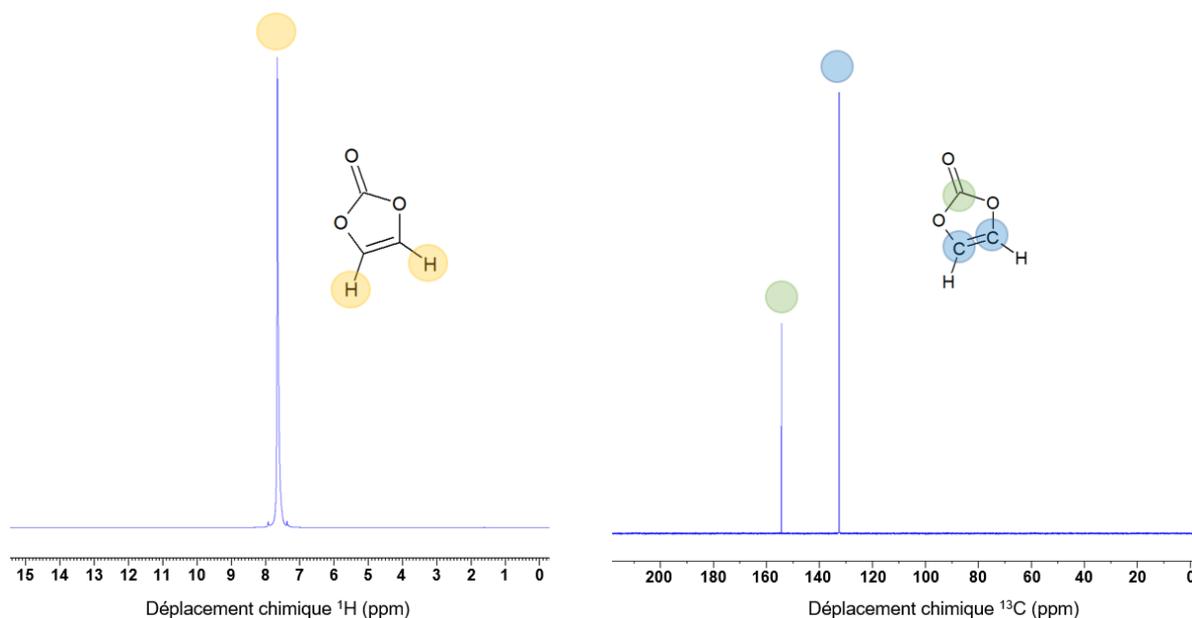


Figure 4.17. Spectres RMN du proton (^1H , à gauche) et du carbone (^{13}C , à droite) de VC seul. Les expériences de RMN sur VC pur ont été réalisées au NIMBE.

Les expériences de RMN du solide ont été réalisées exclusivement sur le matériau récupéré après une irradiation gamma à une dose de 590 Gy. Les résultats de RMN du proton (^1H), y compris une cartographie 2D ($^1\text{H}-^1\text{H}$), ainsi que de la RMN du carbone (^{13}C), sont présentés sur la Figure 4.18. Les signaux ^1H et ^{13}C ont été attribués en utilisant les données de la littérature. Un tableau récapitule les valeurs sur la Figure 4.18.^{238,251}

Les spectres du proton et du carbone présentent une grande diversité de signaux (Figure 4.18). Concernant le spectre du proton, différentes régions se distinguent. Une première bande relativement fine, localisée à 7,3 ppm et se traduisant par une ligne verticale sur la cartographie 2D, correspond à des résidus de VC piégés dans la structure. Ceci est en accord avec les observations réalisées par spectroscopie infrarouge. La présence de VC est également mise en évidence par différentes contributions dans le spectre ^{13}C . Une première à 134 ppm, qui correspond à des groupements ($-\text{CH}=\text{CH}-$), et une autre à 153 ppm, attribuée à des liaisons $\text{C}=\text{O}$ du carbonate cyclique, sont en effet en accord avec les observations réalisées sur le spectre du carbone de VC seul (Figure 4.17, à droite)

Néanmoins, la large bande observée à 5,2 ppm dans le spectre du proton, ainsi que la vaste région correspondante sur la cartographie 2D, suggèrent la présence d'un environnement hétérogène. Ces signaux sont notamment attribués à des protons liés à des carbones sp^3 . Différents travaux attribuent cette contribution à un oxyde d'éthylène ($-\text{CHO}-$) présent dans le poly(VC).^{158,238,251} Cette contribution est également visible sur le spectre du carbone à 77 ppm.²⁵¹ Le déplacement chimique à 109 ppm est attribué à un carbone acétal lié à un groupement R cyclique, présent dans le poly(VC).²⁵²

Des groupements méthoxy ($\text{R}-\text{O}-\text{CH}_3$) semblent également être présents, ce qui se traduit par une légère contribution à 3,9 ppm dans le spectre du proton. Jin *et al.* ont observé ce groupement à 3,6 ppm.²⁵¹ Les spectres du carbone suggèrent que cette même fonction chimique est présente à 64 ppm.

De plus, les pics observés à 1,8 ppm et 2,7 ppm dans le spectre du proton, ainsi qu'à 22 ppm et 28 ppm dans le spectre du carbone, correspondent à des carbones aliphatiques. Selon Jin *et al.*, ces signaux peuvent être attribués à la présence de groupements terminaux méthyles et de groupements alkyles, qui sont plus ou moins proches d'atomes d'oxygène dans la structure du polymère formé.²⁵¹

Ces observations mettent en évidence la complexité de l'environnement chimique résultant de la polymérisation de VC sous irradiation. Malgré le faible nombre d'atomes d'hydrogène dans la structure de VC (formule brute : $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$), les produits formés au cours de l'irradiation en contiennent de nombreux. Ces observations suggèrent donc que l'eau, même présente à l'état de traces, doit jouer un rôle catalytique important.

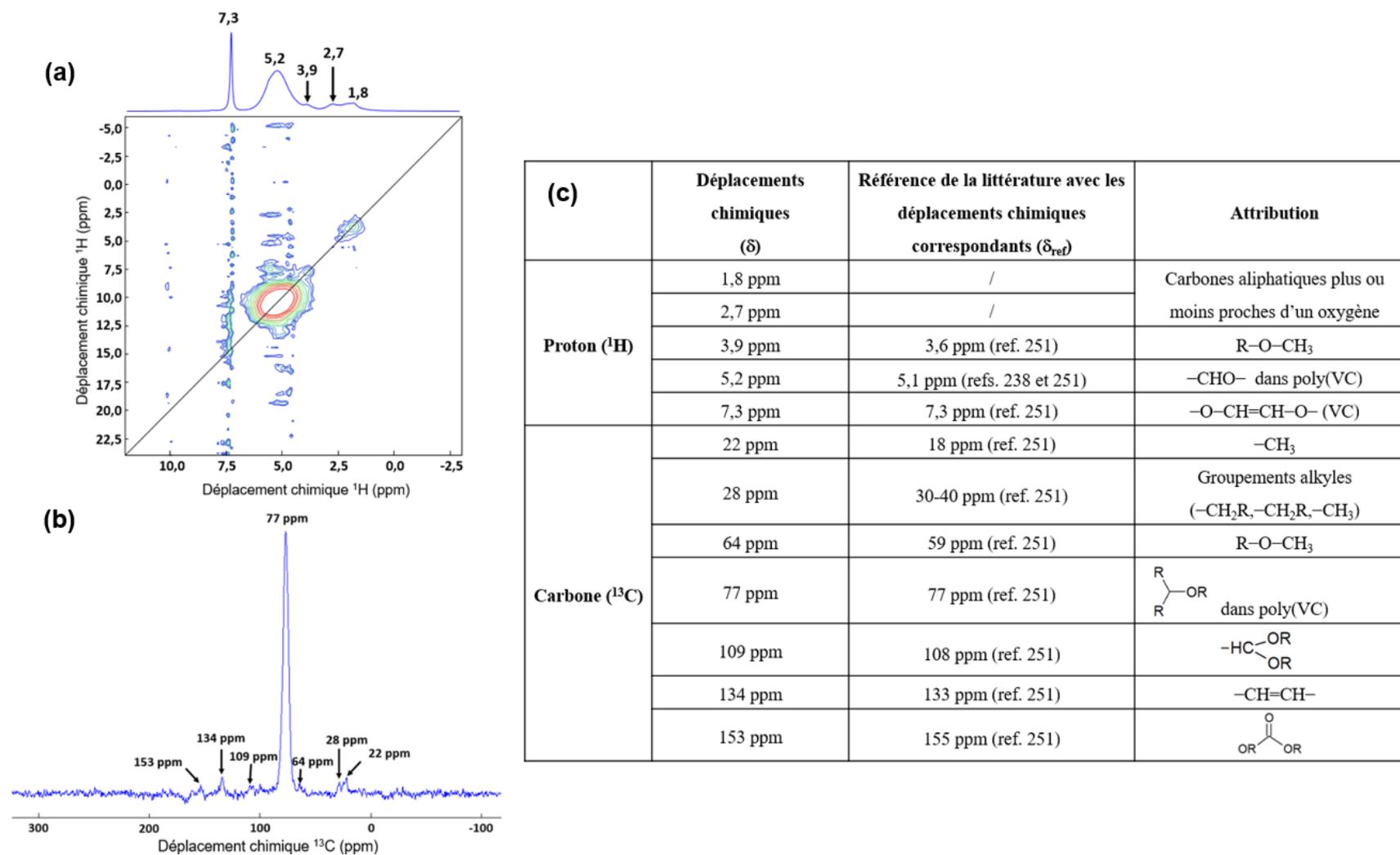


Figure 4.18. (a) Cartographie 2D ^1H - ^1H du polymère récupéré après une irradiation à 590 Gy. Le spectre RMN du proton du polymère et les déplacements chimiques associés se trouvent au-dessus de la cartographie. (b) Spectre RMN du carbone (^{13}C) du polymère. (c) Tableau qui permet la comparaison des données expérimentales obtenues dans ce travail, à celles de la littérature.^{238,251}

2.2. Identification et quantification de la production de gaz sous irradiation

Afin de comprendre la nature des produits stables formés, et de déterminer les processus de dégradation de VC, les principales espèces gazeuses formées lors des irradiations ont été quantifiées et/ou identifiées à l'aide des différents outils de chromatographie en phase gazeuse (μ -GC et GC/MS).

Après une irradiation, la quantité de gaz (H_2 , CO et CO_2) évolue linéairement avec la dose (Figure 4.19a). La pente de la droite correspond au rendement radiolytique mesuré, c'est-à-dire la quantité de gaz produite par quantité d'énergie déposée dans la matière.

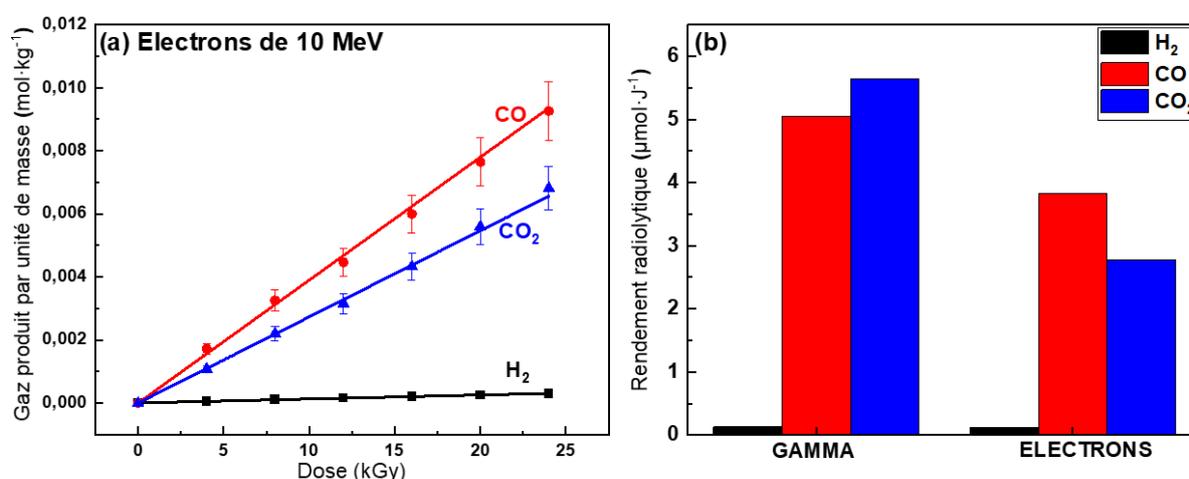


Figure 4.19. (a) Productions de CO , CO_2 et H_2 , mesurées par chromatographie en phase gazeuse, lors de l'irradiation de VC pur avec des électrons de 10 MeV en fonction de la dose d'irradiation. Les points correspondent aux données expérimentales. Les lignes correspondent aux ajustements aux données. L'incertitude est estimée à 10%. (b) Evolution du rendement radiolytique, exprimé en $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ en fonction de la nature du gaz et du type de rayonnement ionisant.

La Figure 4.19b montre que CO et CO_2 sont les gaz majoritaires, alors que H_2 est formé dans une moindre mesure. Notons que la production de CO est plus importante après une irradiation aux électrons, alors que CO_2 est majoritaire après une irradiation gamma. En additionnant les valeurs des rendements radiolytiques des différents gaz quantifiés par μ -GC en fonction de la source d'irradiation, on constate que ces productions sont très élevées ($\sim 11 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ pour les irradiations gamma et $\sim 7 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ après une irradiation aux électrons). En comparaison, les rendements radiolytiques mesurés sur l'électrolyte contenant VC (cf. chapitre 3) sont au maximum de l'ordre de $0,7 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$. Une différence d'un facteur de 10 entre les différents rendements radiolytiques mesurés est donc observée. Cela suggère que VC polymérise après une irradiation gamma. Après une irradiation aux électrons, les valeurs sont du même ordre de grandeur, quoique plus faibles. Dans ce cas, une oligomérisation de VC sous irradiation avec des électrons se produit.

De plus, des expériences de GC/MS ont montré que les espèces gazeuses formés ne sont pas les mêmes selon la nature de la source du rayonnement ionisant, pour une même valeur de dose (Figure 4.20).

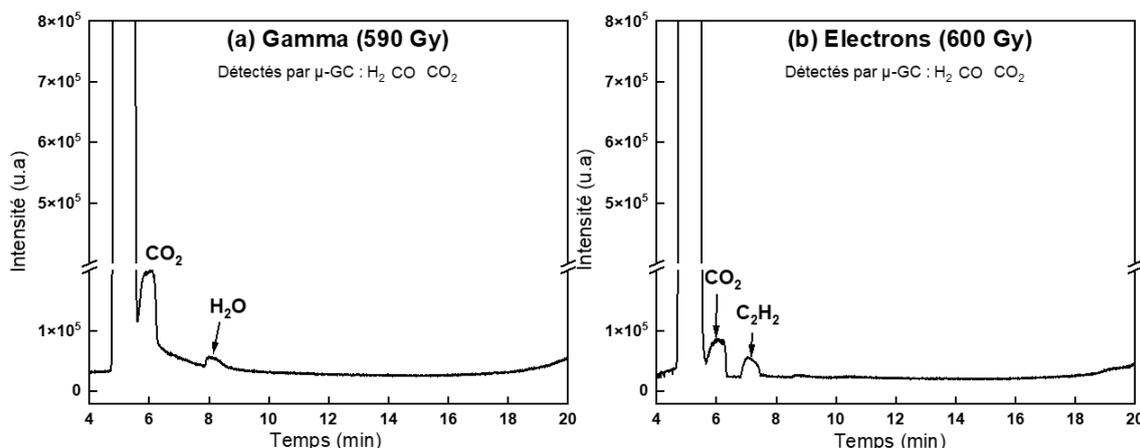


Figure 4.20. Gaz produits et mesurés par GC-MS, après irradiation (a) gamma de 590 Gy (a) et aux électrons de 600 Gy (b) dans VC. H₂, CO et CO₂ indiqués dans la partie supérieure ont également été quantifiés par μ-GC.

Seuls CO₂ et des traces d'eau sont identifiés dans le cas d'une irradiation gamma (Figure 4.20a), tandis que CO₂ et C₂H₂ sont produits après une irradiation aux électrons (Figure 4.20b). La formation d'acétylène montre que VC se décompose par ouverture de son cycle au niveau de la double liaison (Figure 4.1).

De plus, une expérience d'irradiation sous air (et non plus sous atmosphère d'argon) a été réalisée. Elle a révélé que le VC ne polymérise pas sous air sous irradiation gamma. Ceci montre que la polymérisation de VC suit un mécanisme radicalaire.

Les différences obtenues lors des irradiations gamma et avec des électrons sont liées à des différences de débit de dose extrêmement différentes entre les deux expériences (entre 4 et 5 Gy par minute pour une irradiation gamma, contre 20 Gy en 10 ns pour une irradiation avec ALIENOR). Nous avons donc tenté de comprendre l'effet du débit de dose sur les mécanismes de polymérisation, en nous appuyant sur la notion de longueur des chaînes cinétiques (λ). La longueur de chaîne cinétique représente le nombre moyen de monomères qui se lient à une chaîne de polymère en croissance avant qu'une réaction de terminaison ne se produise. En d'autres termes, elle correspond au nombre d'unités de monomères consommées par unité de monomères activée par amorçage. La longueur de chaîne cinétique s'exprime comme le rapport de la vitesse de propagation sur la vitesse d'amorçage de la polymérisation : ^{253,254}

$$\lambda \propto \frac{V_p}{V_a} \quad \text{Eq. 38}$$

La vitesse de propagation correspond à la vitesse à laquelle une chaîne polymère en croissance réagit avec les monomères pour former de nouvelles unités. En cas de terminaison bimoléculaire et pour des expériences réalisées à température constante, dans un milieu homogène avec des espèces ayant des mouvements libres, la vitesse de propagation peut être considérée comme étant proportionnelle à la

raciné carré du débit de dose : ²⁵³

$$V_p \propto \sqrt{\dot{D}} \quad \text{Eq. 39}$$

La vitesse d'amorçage (V_a) fait référence à la vitesse à laquelle les espèces chimiques réactives, qui initient la formation de radicaux libres nécessaires à la croissance des chaînes polymères, sont formées.

La vitesse d'amorçage est directement proportionnelle au débit de dose.

$$V_a \propto \dot{D} \quad \text{Eq. 40}$$

Ainsi, lorsque la mobilité des espèces n'est pas trop affectée par la solidification du milieu réactionnel, il est possible d'écrire :

$$\lambda \propto \frac{V_p}{V_a} \propto \frac{\sqrt{\dot{D}}}{\dot{D}} = \frac{1}{\sqrt{\dot{D}}} \quad \text{Eq. 41}$$

Ainsi, la longueur de chaînes cinétiques est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée du débit de dose. Par ailleurs, l'irradiateur gamma permet de réaliser des irradiations à faible débit de dose ($\sim 4,7 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$), alors qu'ALIENOR permet d'irradier avec un fort débit de dose ($\sim 20 \text{ Gy}$ en 10 ns) :

$$\frac{\lambda_\gamma}{\lambda_{e^-}} \propto \frac{\sqrt{\dot{D}_{e^-}}}{\sqrt{\dot{D}_\gamma}} \gg 1 \quad \text{Eq. 42}$$

$$\text{soit, } \lambda_\gamma \gg \lambda_{e^-} \quad \text{Eq. 43}$$

Ainsi, après une irradiation aux électrons, VC s'oligomériser, alors qu'il polymérise lors d'une irradiation gamma.

3. Proposition de mécanismes réactionnels de dégradation de VC

La détermination des mécanismes de réaction de VC est importante afin de comprendre au mieux son comportement lors des expériences en batterie. La première étape de l'interaction rayonnement/matière consiste en l'ionisation et en l'excitation d'une molécule (R45).

La réaction impliquant le radical cation est décrite de manière similaire à celle proposée dans le cas d'EC irradié (*cf.* chapitre 3). En effet, un radical VC(-H)• est formé après un transfert de proton de la molécule de solvant vers le radical cation formé par le rayonnement ionisant (R48). Par la suite, le cycle de VC(-H)• peut s'ouvrir, ce qui conduit notamment à la formation de CO₂ (R49).



En ce qui concerne les voies de réduction, l'électron est très rapidement piégé par les molécules de VC, ce qui conduit à la formation de radicaux anions $VC^{\bullet-}$. Les expériences de radiolyse pulsée, combinées avec des calculs de chimie quantique en cours, ont montré que différentes configurations (plane, *cis* ou *trans*) de ce radical anion sont formées à l'échelle de la picoseconde.

Les expériences de radiolyse pulsée suggèrent ensuite une ouverture du cycle du radical anion. Skrob *et al.* ont montré que ce processus est exothermique et conduit facilement à la formation d'un radical anion vinoxyle, qui s'accompagne de la formation de CO_2 uniquement (cadre vert, étape 1, sur la Figure 4.21).¹⁷⁷ Cependant, les analyses de gaz effectuées au cours de l'irradiation de VC révèlent la formation de CO en plus de celle de CO_2 . Nous suggérons ici que l'ouverture du cycle du radical anion pourrait également conduire à la formation de CO. Une première réaction entraînant la formation de CO est proposée dans le cadre gris (étape 1') de la Figure 4.21. Des calculs de TD-DFT sont actuellement en cours pour explorer ces différentes voies de réaction. Cela étant, dans la suite, nous nous concentrerons sur les chemins réactionnels conduisant à la formation de CO_2 .

Les travaux de Michan *et al.* ont montré que le radical anion vinoxyle réagit rapidement avec les ions H^+ provenant de l'eau résiduelle, même à l'état de trace, pour former un radical vinoxyle (cadre violet, étape 2, sur la Figure 4.21).¹⁵⁸ Ce dernier a été identifié comme l'espèce intermédiaire dans la réduction du carbonate de fluoroéthylène (FEC).¹⁵⁸

Le radical vinoxyle, formé à l'étape 2, est stabilisé par mésomérie, ce qui entraîne la formation de deux radicaux mésomères, notés a_1 et b_1 (cadre orange, étape 3, sur la Figure 4.21). Ces deux mésomères peuvent réagir avec des molécules de VC (étapes 4 et 5 sur la Figure 4.21). Néanmoins, il est raisonnable de penser que la molécule la plus stable à partir de l'étape 4 est celle contenant un aldéhyde (b_2). Toutefois, la signature de ce groupe fonctionnel n'a pas été mise en évidence lors des différentes caractérisations physico-chimiques.

Les mésomères formés à l'étape 5 peuvent initier la polymérisation pour générer poly(VC) et d'autres intermédiaires par le biais d'une polymérisation radicalaire (cadre rouge, étape 6, sur la Figure 4.21).¹⁶⁴ En effet, le caractère radicalaire de la polymérisation a été vérifié expérimentalement puisque VC ne polymérise pas en présence d' O_2 . De manière intéressante, de nombreuses études ont montré que la réduction de VC conduisait à la formation d'une couche de passivation plus polymérique, dans laquelle poly(VC) est un composant clé.^{238,256}

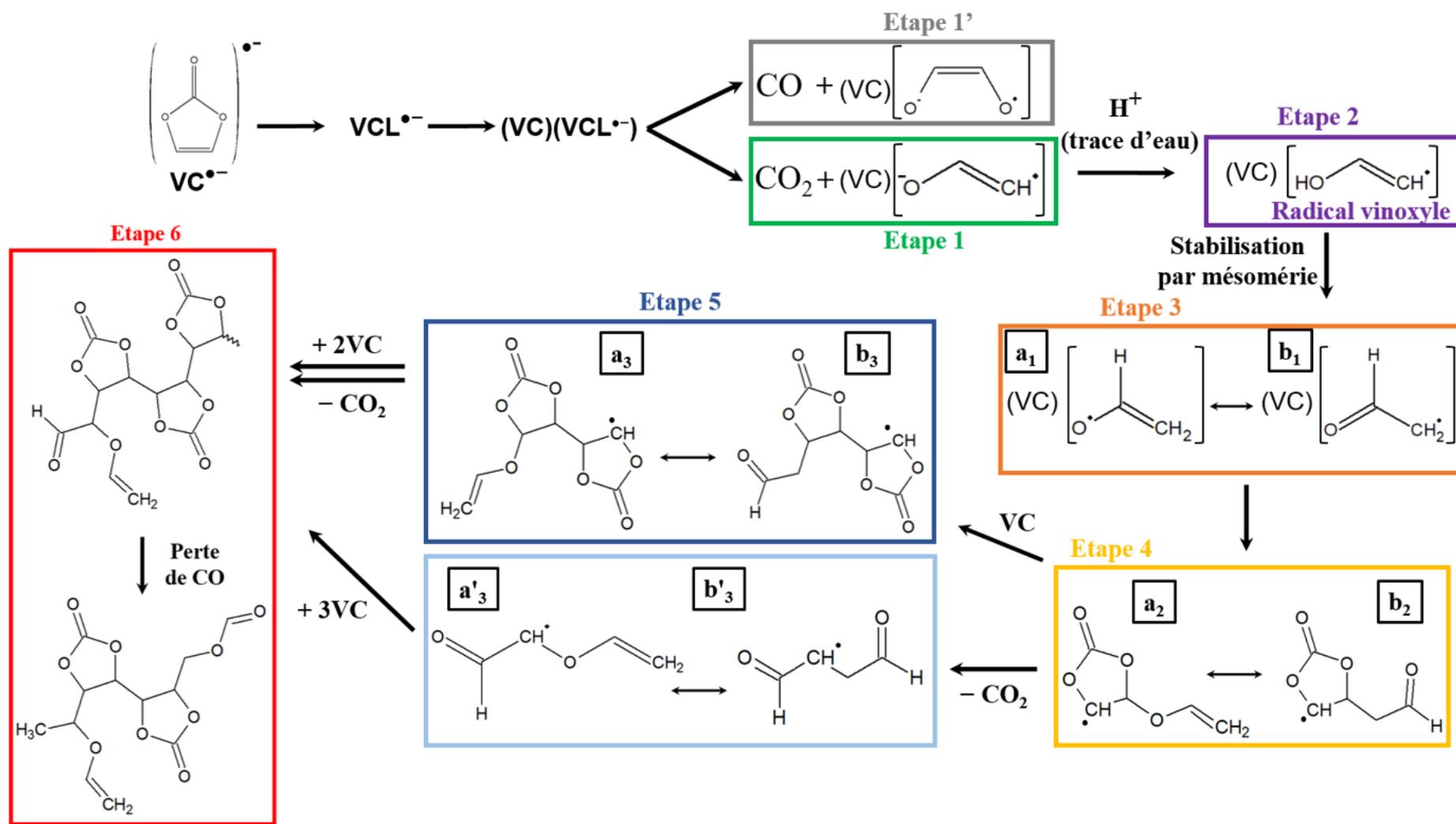


Figure 4.21. Proposition de réactions de réduction de VC.

Il est également raisonnable de penser que les réactions, à partir de l'étape 4, peuvent entraîner la formation de molécules comme CO₂ et CO. En fait, Skrob *et al.* ont montré que la décarboxylation (passage de l'étape 4 à l'étape 5' sur la Figure 4.21), c'est-à-dire la perte de molécules de CO₂, est fortement exothermique.¹⁷⁷ Comme les rendements radiolytiques de production de CO₂ et de CO sont élevés, on peut imaginer que l'émission de ces petites molécules peut avoir lieu également à partir de l'étape 4, conduisant à la présence de poly(VC), mais également de parties linéaires dans le polymère, obtenues à partir de l'ouverture de cycles. La perte de CO, après la perte de CO₂, permettrait de rendre compte de parties aliphatiques dans ce polymère, sans présence de groupes fonctionnels aldéhyde.

Par ailleurs, la recombinaison entre le radical cation (VC^{+•}) et l'électron, qui est éjecté lors de l'ionisation de la molécule et qui entraîne la formation de VC à l'état excité (VC*), est moins favorisée en raison de la constante diélectrique élevée de VC (126 à 298 K).²⁴¹ En fait, cela est cohérent avec les faibles valeurs des rendements radiolytiques de production de H₂ mesurés. Similairement aux mécanismes réactionnels de l'électrolyte présenté dans le troisième chapitre de ce manuscrit, il est raisonnable de considérer que la production de H₂ provient essentiellement des états excités (R50 à 52).



De plus, la formation de dihydrogène peut également provenir d'autres chemins réactionnels, comme par exemple lors de la réaction entre l'électron et la molécule de solvant protonée (VCH⁺, R53 et R54).



Finalement, même si les expériences réalisées dans cette étude sont différentes de tests réalisés en batterie, la radiolyse permet de fournir des indications précieuses sur les processus se produisant au cours du vieillissement.

4. Conclusion

Dans ce travail, les premières étapes de l'interaction rayonnement/matière, ainsi que l'évolution du comportement du carbonate de vinylène (VC) ont été suivies grâce à des expériences de radiolyse pulsée, sur la plateforme ELYSE. Ces expériences réalisées sur des temps courts (de la ps jusqu'à plusieurs μs) ont permis de proposer la nature des premières espèces formées lors de la radiolyse de VC. La formation de radicaux anions très proches en énergie, à l'échelle de la picoseconde, suivie par l'ouverture du cycle du radical anion (VCL^{•-}), qui disparaît en moins de 100 ns, puis la formation de (VC)(VC^{•-}) qui disparaît en plusieurs microsecondes a ainsi été mise en évidence. Finalement, seuls les processus de réduction

ont été observés en radiolyse pulsée, bien qu'il y ait également des phénomènes d'oxydation. Des calculs TD-DFT sont actuellement en cours pour simuler les spectres de ces espèces transitoires.

Sur des temps plus longs, VC se comporte différemment selon la nature des rayonnements ionisants. Alors qu'il polymérise après une irradiation gamma (irradiation à faible débit de dose), il s'oligomérisé après une irradiation aux électrons (irradiation à fort débit de dose). Cette différence de comportement a été attribuée à la longueur des chaînes cinétiques formées au cours des irradiations, qui dépend de la valeur du débit de dose. Par ailleurs, les mesures des rendements radiolytiques de production de H₂, CO et CO₂ (~ 11 μmol·J⁻¹ pour les irradiations gamma et ~ 7 μmol·J⁻¹ après une irradiation aux électrons) sont cohérents avec une polymérisation de VC dans le cas d'une irradiation gamma. Différentes études ont montré que la polymérisation de VC entraînait la formation de poly(VC). Toutefois, les observations macroscopiques réalisées au cours de ce travail, ainsi que différents tests de dissolution du composé formé sous irradiation, ont montré que si le polymère contient des unités de type poly(VC), d'autres motifs sont également présents.

Différentes techniques de caractérisation ont donc été utilisées afin de comprendre la nature du polymère, nature qui ne dépend pas de la dose d'irradiation gamma. Des analyses par spectrométrie de masse (MALDI-TOF) ont mis en évidence une augmentation de la masse globale du polymère avec la dose. De plus, ces analyses ont également montré que plusieurs espèces composaient le matériau obtenu. Des analyses FT-IR ont révélé d'une part la présence de VC piégé dans la structure des polymères et, d'autre part, la présence de poly(VC). Des analyses par RMN du solide ont, quant à elles, montré la présence de plusieurs groupements chimiques (R-O-CH₃, carbones aliphatiques...) en plus de la présence de poly(VC). En fait, la présence d'eau, même en très faible quantité, est en partie responsable de la complexité de l'environnement chimique obtenu. Enfin, des mécanismes réactionnels rendant compte du vieillissement de VC par radiolyse ont été proposés.

CHAPITRE 5

ETUDE DES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES D'ELECTROLYTES VIEILLIS PAR RADIOLYSE

Ce chapitre montre l'évolution du comportement de piles-boutons symétriques contenant différents électrolytes et additifs vieillis par radiolyse et/ou par voltampérométrie cyclique, grâce à des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Le suivi de la formation d'une SEI, du transfert de charge et des phénomènes diffusionnels témoignent d'une modification des résistances des processus après les différentes méthodes de vieillissement. L'effet de la dose et du cyclage est discuté pour chacun des électrolytes utilisés au cours de ce travail. De plus, la comparaison du vieillissement radiolytique et du vieillissement calendaire met en avant une similitude des phénomènes de dégradation dans les deux cas, et ce, pour chaque électrolyte, les processus étant très accélérés par radiolyse. Nous discuterons également de l'efficacité des différents électrolytes vis-à-vis du vieillissement des piles-boutons.

1. Choix du matériau du collecteur de courant	178
2. Evolution de l'impédance avec l'irradiation et le cyclage pour l'électrolyte de référence	180
2.1. Electrolyte non-irradié	180
2.2. Choix de la dose d'irradiation	183
2.3. Electrolyte irradié à 2 kGy et à 6 kGy	183
2.4. Comparaison entre vieillissement radiolytique et vieillissement calendaire	188
3. Influence de la présence d'additif dans l'électrolyte sur le comportement électrochimique	192
3.1. Electrolyte contenant différents additifs avant irradiation	192
3.1.1. Analyse EIS avant cyclage	192
3.1.2. Analyse EIS après cyclage.....	194
3.2. Electrolyte contenant différents additifs après irradiation	197
3.2.1. Analyse EIS avant cyclage	197
3.2.2. Analyse EIS après cyclage.....	201
3.3. Comparaison avec un vieillissement calendaire	204
3.3.1. Electrolytes non-irradiés.....	204
3.3.2. Electrolytes irradiés à 2 kGy.....	205
3.3.3. Electrolytes irradiés à 6 kGy.....	208
4. Conclusion.....	211

Le vieillissement de l'électrolyte seul n'est que très peu étudié dans la littérature. Généralement, il est associé à celui des électrodes. Afin de dissocier tous les phénomènes, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique sur des cellules symétriques sont nécessaires. Une cellule électrochimique symétrique comporte deux électrodes identiques. Cette technique permet de s'affranchir des phénomènes résistifs de l'une des deux électrodes, et aussi d'obtenir des informations sur les propriétés électrochimiques des électrolytes. Petibon *et al.* ont été les seuls à proposer une étude sur le vieillissement d'électrolytes en utilisant des cellules symétriques.²⁵⁷ Néanmoins, ces analyses ne permettent pas de proposer une vision d'ensemble des phénomènes en jeu.

Les expériences de vieillissement calendaire sont absolument nécessaires dans l'étude de la réactivité des électrolytes. Cependant, elles sont souvent très longues (plusieurs mois, voire plusieurs années).²⁵⁸ Dans ce contexte, il peut être intéressant de déterminer si la radiolyse permet d'obtenir des résultats similaires à des expériences de vieillissement calendaire, afin de réduire le temps des expériences. Par ailleurs, l'étude s'est portée volontairement sur un système en pile-bouton avec des électrodes en carbone afin d'obtenir un vieillissement calendaire rapide.

Ainsi, les objectifs de cette partie sont les suivants : *i*) caractériser le vieillissement radiolytique par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique réalisées sur des piles-boutons symétriques, *ii*) étudier l'influence de l'ajout de différents additifs sur le vieillissement et *iii*) comparer le vieillissement radiolytique et le vieillissement calendaire.

Pour rappel, les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique permettent d'obtenir des diagrammes de Nyquist qui présentent généralement :

- des demi-cercles dans la région des hautes fréquences, qui correspondent aux processus interfaciaux, tels que la résistance de contact avec le collecteur de courant, la résistance du transfert de charge et la résistance de la SEI ;
- des segments de droite capacitifs, dans la région des basses fréquences, liés, quant à eux, à un processus diffusionnel des ions, à l'intérieur de l'électrode ou au niveau d'électrodes bloquantes (Figure 2.25).¹²⁹

Afin de séparer les différentes informations liées à l'insertion du lithium dans la matière active de l'électrode (transfert de charge) de celles liées à la formation de la SEI, il est généralement nécessaire d'affiner les spectres selon des circuits équivalents.^{259,260} En effet, le traitement du signal et sa modélisation permettent d'extraire les informations des phénomènes intervenant au sein de la batterie lithium-ion, tels que la résistance de l'électrolyte (R_0), la résistance du transfert de charge (R_{CT}), la capacité de la double couche (Q_{dl}), la résistance de la SEI (R_{SEI}), la capacité de la SEI (Q_{SEI}) et le facteur α_{SEI} associé à la non-idéalité de la pseudo capacitance formée par le film, tel que :²⁶¹

$$Z_{CPE,SEI} = \frac{1}{Q_{SEI} (j\omega)^{\alpha_{SEI}}} \quad \text{Eq. 44}$$

avec :

- $Z_{CPE,SEI}$: pseudo-capacitance de la SEI (en F) ;
- Q_{SEI} : capacité de la SEI ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{SEI}}$)

Le premier objectif de cette étude a été de déterminer le choix du collecteur de courant.

1. Choix du matériau du collecteur de courant

Généralement les collecteurs de courant utilisés dans les batteries lithium-ion sont en aluminium et en cuivre.²⁶² Dans ce travail, étant donné que les piles sont symétriques, le collecteur de courant sera identique aux deux électrodes. Le cuivre est utilisé pour des tests à bas potentiel, alors que l'aluminium est utilisé à haut potentiel. Quel que soit le collecteur utilisé, l'intervalle de fréquences étudié est situé entre 9 kHz et 33 mHz.

Dans l'ensemble de ce chapitre, les spectres d'impédance électrochimique sont présentés avant et après cyclage. Le cyclage électrochimique correspond à des expériences de voltampérométrie cyclique (5 cycles), qui a été expliquée dans le chapitre 2.

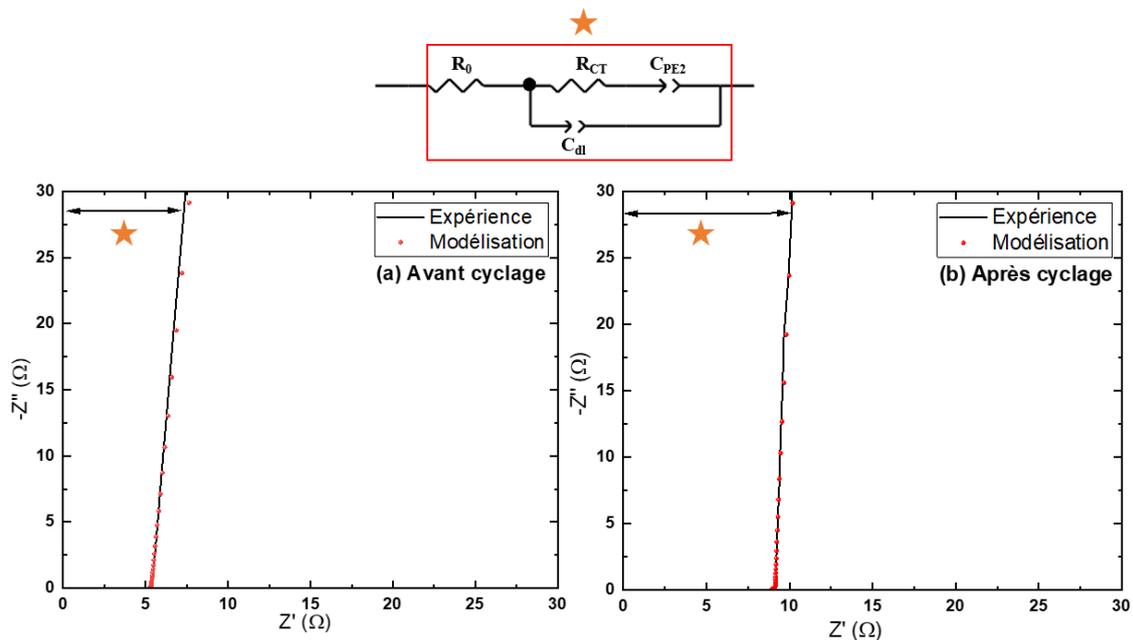


Figure 5.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) des piles-boutons symétriques contenant deux électrodes à base de carbone SP65 et PVDF (polyfluorure de vinylène) sur un collecteur de courant en cuivre et de l'électrolyte (LP57 : LiPF_6 (1 M) dans EC/EMC (3/7 v/v)) non-irradié, avant cyclage (a) et après cyclage (5 cycles) (b). Le circuit équivalent utilisé pour la modélisation est représenté au-dessus des spectres d'impédance. Les modélisations correspondent à la simulation des données expérimentales et sont représentées par les points rouges sur les spectres.

Le Tableau 5.1 représente les valeurs physiques obtenues lors de la modélisation des spectres d'impédance expérimentaux.

La Figure 5.1 et le Tableau 5.1 montrent que les résistances liées au transfert de charge (R_{CT}), que ce soit avant ou après cyclage, sont très faibles. Ceci indique que nous ne voyons ici majoritairement que les phénomènes diffusionnels. Contrairement à l'aluminium qui peut être facilement passivé, le cuivre est considéré comme une électrode plus conductrice donc moins limitante électroniquement. Lors d'un processus électrochimique, les réactions mises en jeu entraînent la formation d'un mécanisme réactionnel qui comprend une succession d'étapes dont l'une est bien plus lente. Dans ce cas, l'étape est dite limitante. Dans le cas du cuivre, la diffusion des espèces vers l'électrode n'est pas cinétiquement limitante, c'est-à-dire que les cinétiques de réaction sont rapides.²⁶³ Ainsi, pour obtenir des informations sur la résistance de l'électrolyte et sur les phénomènes interfaciaux, il aurait fallu commencer à des fréquences bien plus élevées, de l'ordre du MHz. Néanmoins, ce n'est pas la gamme de fréquences accessible avec les appareils que nous avons utilisés. Par conséquent, le cuivre n'a pas été utilisé dans cette étude.

Tableau 5.1. Valeurs obtenues après la modélisation des spectres d'impédance de la Figure 5.1. Le collecteur de courant est en cuivre.

Éléments		R_0 (Ω)	$2R_{SEI}$ (Ω)	$\frac{Q_{SEI}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{SEI}}$)	α_{SEI}	$2R_{CT}$ (Ω)	$\frac{Q_{dl}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{dl}}$)	α_{dl}
Non-irradié	Avant cyclage	5	/	/	/	0,2	$3,6 \cdot 10^{-5}$	1,00
	Après cyclage	9	/	/	/	0,4	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,91

Nous nous sommes donc uniquement intéressés aux piles-boutons contenant des collecteurs de courant en aluminium. Cependant, ce métal est sensible à la corrosion. Gabryelczyk *et al.* ont montré que la corrosion du collecteur de courant peut avoir des conséquences dramatiques, entraînant la diminution de la durée de vie de la batterie, la réduction de sa capacité et de sa puissance, une auto-décharge accélérée, ainsi qu'une augmentation de l'impédance totale du système.⁶² Toutefois, les auteurs ont également mis en avant le fait que la composition de l'électrolyte est un facteur clé pour limiter ce phénomène de corrosion.⁶²

Afin de nous assurer que les phénomènes étudiés sont uniquement dus au vieillissement de l'électrolyte et non à la corrosion du collecteur de courant, des expériences de vieillissement calendaire, à température ambiante, ont été réalisées sur des piles-boutons symétriques contenant deux électrodes en aluminium sans matière active.

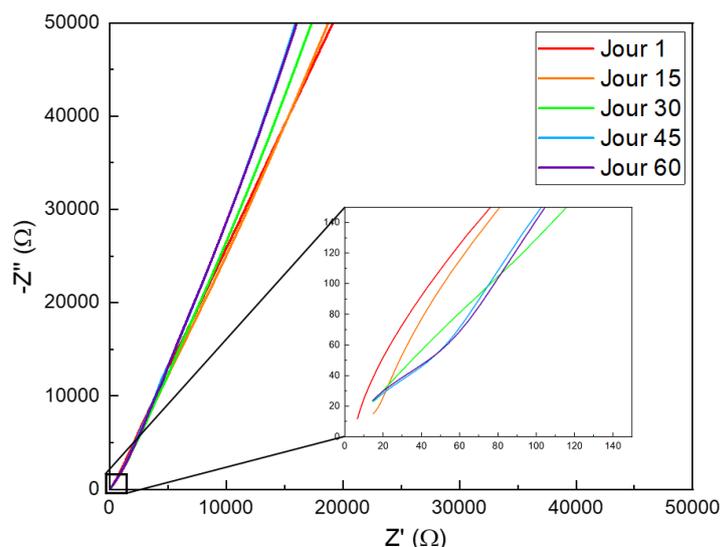


Figure 5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) des piles-boutons symétriques contenant deux électrodes sans matériau actif sur un collecteur de courant en aluminium et de l'électrolyte (LP57) non-irradié.

L'objectif de cette expérience consiste à étudier la stabilité de l'aluminium dans l'électrolyte utilisé. En effet, la résistance à la corrosion de l'aluminium est liée à sa capacité à former une couche d'oxyde protectrice à sa surface.⁶² Étant donné que l'aluminium est considéré comme bloquant, nous nous attendons à obtenir une droite purement capacitive en spectroscopie d'impédance.²⁶⁴ La Figure 5.2 montre que le spectre d'impédance obtenu correspond à une droite, quelle que soit la durée du vieillissement calendaire. Toutefois, nous pouvons également remarquer qu'il y a une légère déviation à haute fréquence avant la remontée capacitive à basse fréquence (voir agrandissement sur la Figure 5.2). Ceci montre qu'il y a une réaction à la surface de l'aluminium.⁴⁹ Cependant, il est intéressant de noter que les spectres d'impédance n'évoluent pas, même après 60 jours de vieillissement calendaire, ce qui montre qu'il ne se corrode pas davantage. Ainsi, cela ne pose pas de problème pour les études présentées ci-dessous.

2. Evolution de l'impédance avec l'irradiation et le cyclage pour l'électrolyte de référence

Dans toutes les expériences, les piles-boutons sont symétriques et contiennent des électrodes à base de carbone SP65 et PVDF sur un collecteur de courant en aluminium et de l'électrolyte LP57. L'électrolyte sans additif et non-irradié est appelé électrolyte de référence. Les courbes de voltampérométrie cyclique seront présentées uniquement lorsqu'elles permettent d'apporter un élément de compréhension supplémentaire.

2.1. Electrolyte non-irradié

Les spectres d'impédance de type Nyquist du système de référence sont présentés sur la Figure 5.3. Les

valeurs issues des modélisations sont résumées dans le Tableau 5.2.

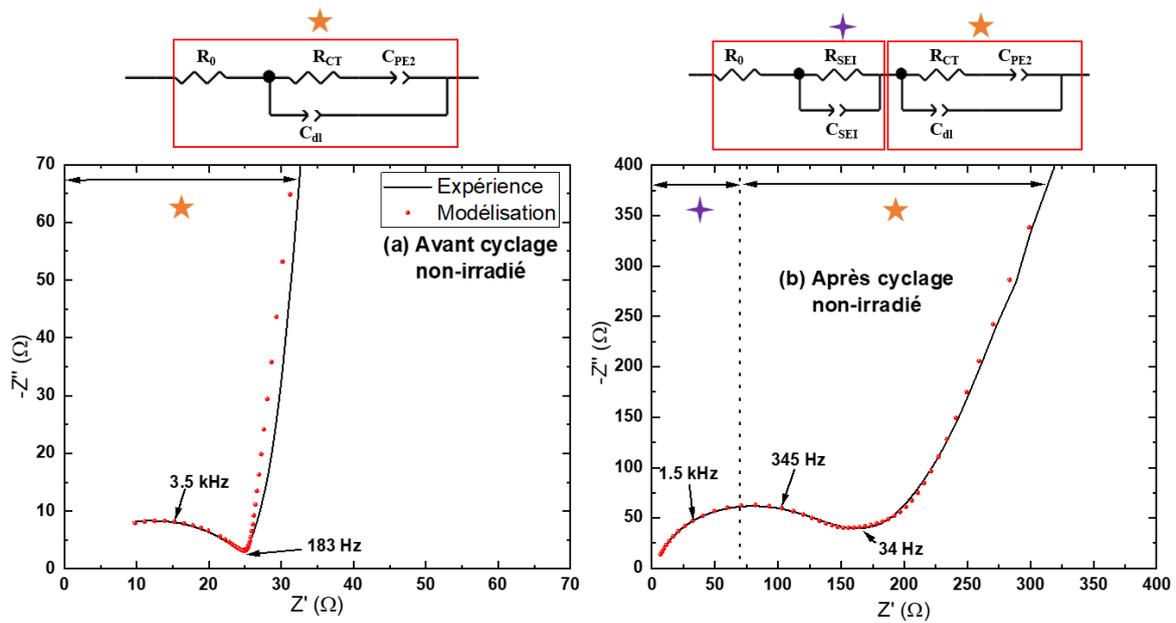


Figure 5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour une pile-bouton symétrique contenant de l'électrolyte de référence non-irradié, avant cyclage (a) et après cyclage (5 cycles, b). Le circuit équivalent utilisé pour la modélisation est représenté au-dessus des spectres d'impédance. Les modélisations correspondent à la simulation des données expérimentales et sont représentées par les points rouges sur les spectres.

Tableau 5.2. Valeurs obtenues après la modélisation des spectres d'impédances de la Figure 5.3.

Éléments		R_0 (Ω)	$2R_{SEI}$ (Ω)	$\frac{Q_{SEI}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{SEI}}$)	α_{SEI}	$2R_{CT}$ (Ω)	$\frac{Q_{dl}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{dl}}$)	α_{dl}
Non-irradié	Avant cyclage	0	/	/	/	26	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,72
	Après cyclage	3	70	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,70	136	$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,89

Le Tableau 5.2 montre que la résistance de l'électrolyte R_0 est nulle avant cyclage et que la résistance de transfert de charge est relativement faible puisqu'elle vaut 13 Ω . Cela signifie que la pile fonctionne très bien.

Le voltampérogramme présenté sur la Figure 5.4 correspond au cyclage de la pile de référence. Celui-ci est un exemple des réactions d'oxydo-réduction se déroulant dans la pile.

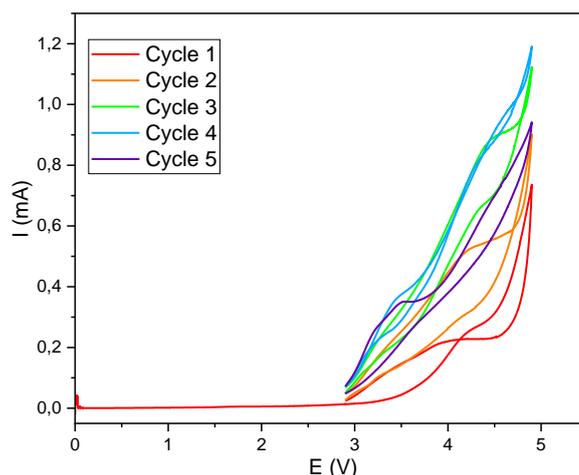


Figure 5.4. Courbes de cyclage (voltampérométrie cyclique) du système de référence. La pile a été cyclée entre 4,9 V et 2,9 V.

Après cyclage, la résistance de l'électrolyte augmente légèrement et vaut 3Ω (Tableau 5.2). La résistance de transfert de charge est, quant à elle, multipliée par cinq ($R_{CT} = 68 \Omega$, Tableau 5.2). Par ailleurs, les analyses mettent également en évidence la formation d'une SEI après cyclage. Cette couche de passivation fait apparaître deux termes : une résistance ($R_{SEI} = 35 \Omega$, Tableau 5.2), qui définit la difficulté supplémentaire rencontrée par les ions pour diffuser jusqu'à la surface de l'électrode et une capacité (Q_{SEI}), qui témoigne de la formation d'un plan supplémentaire d'espèces chargées entre l'électrolyte et l'électrode.^{130,265} La formation de la SEI peut avoir différentes répercussions sur l'impédance globale du système, selon la nature du dépôt formé. Abraham *et al.* ont montré que la composition et la morphologie de la SEI formée sont déterminantes vis-à-vis de l'impédance globale des systèmes.²⁶⁶ Le modèle classique de la SEI consiste en deux couches : une inorganique et proche de l'électrode, et une organique proche de l'électrolyte.²⁷ Dans tous les cas, la formation de la SEI entraîne une modification de la surface de l'électrode, ce qui réduit finalement la possibilité d'échange de lithium avec le matériau actif. Il est très important de noter que les électrodes à base de carbone favorisent davantage le dépôt de produits minéraux (inorganiques) à leur surface.^{267,268} Ainsi, nous avons émis l'hypothèse que les SEI formées tout au long de ce travail, sauf en cas d'explication contraire, sont inorganiques.

De plus, pour qu'un système soit physiquement viable, il est nécessaire de toujours vérifier que la capacité de la double couche est toujours supérieure à celle de la SEI ($Q_{dl} > Q_{SEI}$), puisque la double couche correspond à une portion de la SEI. Cette capacité peut être reliée à la pseudo-capacité (C) par l'intermédiaire de l'équation 45 :²⁶⁹

$$C = Q_a^{\frac{1}{\alpha}} \times R \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{-1} \quad \text{Eq. 45}$$

Dans certains cas, il peut arriver que l'inégalité $Q_{dl} > Q_{SEI}$ ne soit pas respectée. Un exemple est observé dans le système de référence après cyclage, tel qu'indiqué dans le Tableau 5.2. Cette observation peut

être expliquée en prenant en compte le coefficient α_{SEI} . Il est important de rappeler que la modélisation n'a de sens physique que lorsque les coefficients α se situent dans la plage de 0,70 et 1,00.²⁷⁰ Ces bornes sont imposées lors de la modélisation. Ainsi, si la surface de l'électrode présente une couche de passivation inhomogène ou très poreuse, le facteur α_{SEI} , qui est associé à la pseudo-capacitance (équation 44), peut avoir une valeur proche de 0,70 (Tableau 5.2). Cette valeur s'éloigne considérablement de la valeur idéale ($\alpha_{SEI} = 1,00$) pour un film homogène.²⁷¹ Cela suggère notamment la présence d'électrolyte liquide en contact avec la surface native de l'électrode.

2.2. Choix de la dose d'irradiation

La dose d'irradiation a été définie après différentes analyses EIS. Après une irradiation à 18 kGy (1 Gy = 1 J·kg⁻¹), les piles-boutons ne fonctionnaient plus. En effet, le spectre d'impédance obtenu était plat. Par conséquent, les électrolytes ont été irradiés à des doses plus faibles (2 et 6 kGy). Il est important de noter que seul l'électrolyte est irradié, et qu'il est directement injecté dans la pile-bouton après irradiation. Les mesures de spectroscopie d'impédance ont été systématiquement réalisées avant et après cyclage. Les expériences de radiolyse ont été réalisées avec l'irradiateur gamma présenté dans le deuxième chapitre de ce manuscrit.

2.3. Electrolyte irradié à 2 kGy et à 6 kGy

Afin de déterminer l'effet de l'irradiation de l'électrolyte sur le comportement des piles-boutons, les mêmes expériences ont été réalisées que celles décrites précédemment, mais avec de l'électrolyte irradié au préalable à 2 et 6 kGy. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.5 et en utilisant le Tableau 5.3.

La comparaison des résultats obtenus avant cyclage montre que la résistance de l'électrolyte augmente avec l'irradiation, passant de 0 Ω pour l'électrolyte non-irradié, à 3 Ω pour l'électrolyte irradié à 2 kGy et à 6 Ω pour celui irradié à 6 kGy (Tableau 5.3). L'augmentation de la résistance de l'électrolyte montre que l'irradiation provoque la décomposition de l'électrolyte, qui est plus importante lorsque la dose augmente. La résistance de transfert de charge augmente également avec la dose d'irradiation. En effet, elle est multipliée par un facteur deux (29,5 Ω) après 2 kGy et par un facteur six (76,5 Ω) après 6 kGy (Tableau 5.3). Toutefois, l'augmentation des résistances de l'électrolyte et de transfert de charge n'est pas la seule conséquence de l'irradiation, puisque la formation d'une couche de passivation (SEI) est visible sur les spectres d'impédances des Figures 5.5a et 5.5c. Le facteur α_{SEI} égal à 0,99 et l'inégalité $Q_{dl} > Q_{SEI}$ indiquent qu'il y a formation d'un film plutôt homogène, qui par ailleurs est peu résistif ($R_{SEI} = 11,5 \Omega$, Tableau 5.3) dans le cas d'une irradiation à 2 kGy. Après une irradiation à 6 kGy, le film formé est plus résistif (53,5 Ω , Tableau 5.3) et semble être un peu plus poreux ($\alpha_{SEI} = 0,86$, Tableau 5.3). De plus, les variations de la résistance de la SEI peuvent être attribuées à des variations de son épaisseur sur la surface du matériau actif. Il est possible d'estimer l'épaisseur de cette couche en utilisant

l'équation 34 :²⁶⁹

$$R_{SEI} = \frac{e}{\sigma S} \quad \text{Eq. 34}$$

avec :

- e : épaisseur de la SEI (en m) ;
- S : surface de la SEI (en m^2) ;
- σ : conductivité de la SEI qui vaut $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, dans le cas d'une SEI majoritairement minérale.^{267,268}

Toutefois, la surface de la SEI peut être définie soit par la surface géométrique de l'électrode (diamètre 16 mm), notée S_g , ou soit par la surface développée du matériau actif, notée S_d .

$$S_g = \pi r^2 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \quad \text{Eq. 46}$$

Concernant S_d , le mélange carbone Super P65 et PVDF (50/50) présente une surface développée très grande : $65 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.¹²⁴ De fait :

$$S_d = 65 \times m_{\text{moyenne}} = 0,5 \text{ m}^2 \quad \text{Eq. 47}$$

avec :

m_{moyenne} : masse moyenne du dépôt sur le collecteur de courant qui vaut 0,008 g. Cette masse a été déterminée à l'aide d'une microbalance précise à 0,1 μg près.

Ainsi, cela signifie que la SEI est formée sur une surface comprise entre la surface géométrique et la surface développée. Néanmoins, il existe un facteur 1000 entre les deux surfaces. Par conséquent, afin de s'affranchir de cet effet de surface, seule l'évolution du rapport épaisseur/surface sera considérée :

$$\frac{e}{S} = R_{SEI} \times \sigma \quad \text{Eq. 48}$$

avec :

- $\frac{e}{S}$: rapport épaisseur/surface (en $\text{\AA}\cdot\text{m}^{-2}$)

Ainsi, après une irradiation à 2 kGy, le rapport épaisseur/surface vaut $12 \text{ \AA}\cdot\text{m}^{-2}$, alors qu'après une irradiation à 6 kGy, il est égal à $54 \text{ \AA}\cdot\text{m}^{-2}$. Il est intéressant de noter que l'épaisseur de la SEI observée dans une pile-bouton est généralement comprise entre 1 et 100 \AA .²⁷²

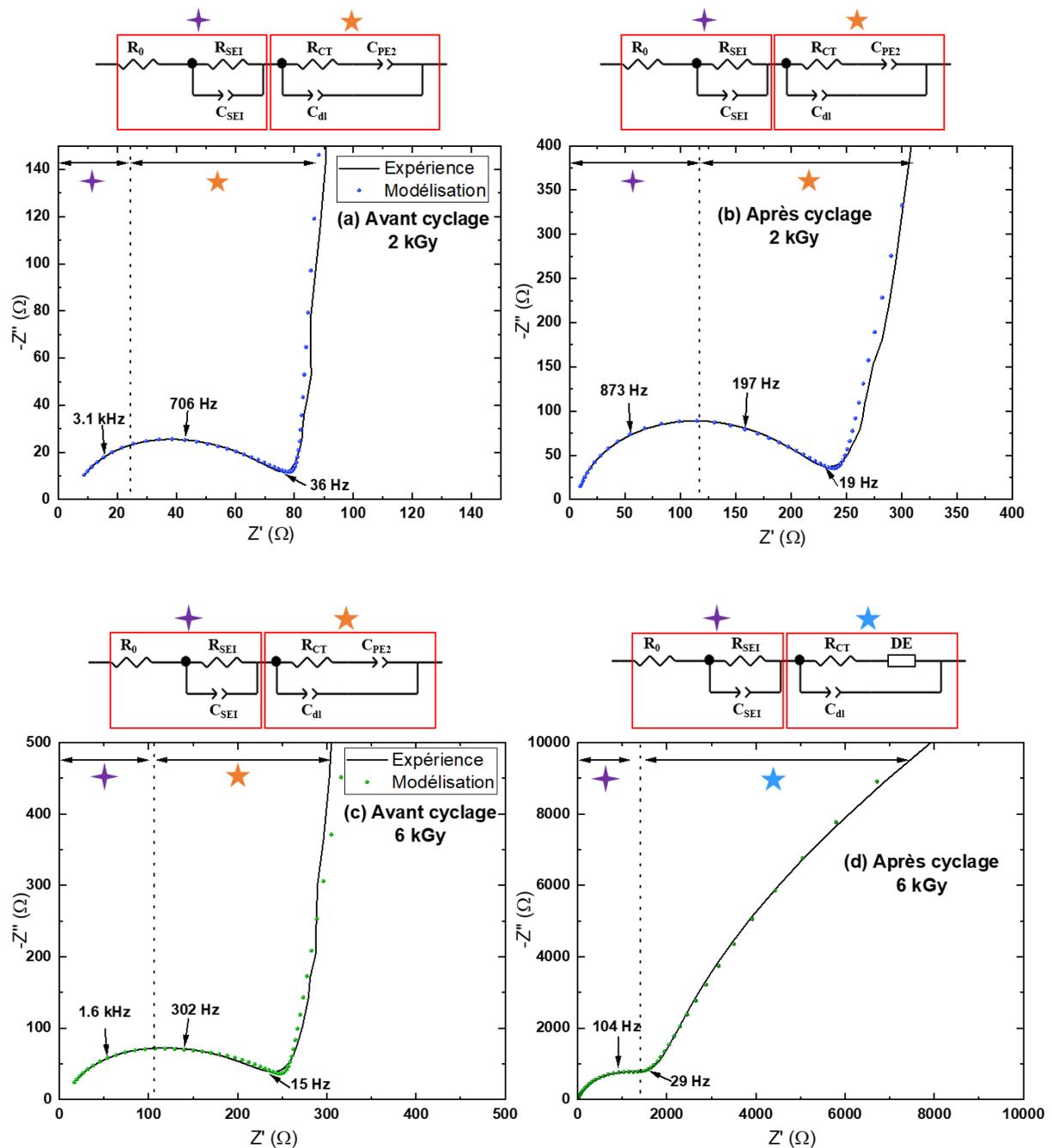


Figure 5.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) des piles-boutons contenant de l'électrolyte de référence irradié à 2 kGy et à 6 kGy, avant cyclage (a et c) et après cyclage (5 cycles, b et d). Le circuit équivalent utilisé pour la modélisation est représenté au-dessus des spectres d'impédance. Les modélisations correspondent à la simulation des données expérimentales et sont représentées par les points bleus (2 kGy, a et b) et verts (6 kGy, c et d).

Tableau 5.3. Valeurs obtenues après la modélisation des spectres d'impédance de la Figure 5.5. A titre de comparaison, les valeurs obtenues sur l'électrolyte non-irradié sont également incluses.

Éléments		R_0 (Ω)	$2R_{SEI}$ (Ω)	$\frac{Q_{SEI}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{SEI}}$)	α_{SEI}	$2R_{CT}$ (Ω)	$\frac{Q_{dl}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{dl}}$)	α_{dl}
Non-irradié	Avant cyclage	0	/	/	/	26	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,72
	Après cyclage	3	70	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,70	136	$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,89
Irradié (2 kGy)	Avant cyclage	3	23	$4,5 \cdot 10^{-6}$	0,99	59	$9,4 \cdot 10^{-5}$	0,70
	Après cyclage	5	120	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,98	130	$6,1 \cdot 10^{-5}$	0,70
Irradié (6 kGy)	Avant cyclage	6	107	$4,2 \cdot 10^{-6}$	0,86	153	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,70
	Après cyclage	7	1560	$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,84	280	$2,9 \cdot 10^{-5}$	0,74

Par ailleurs, un paramètre important à prendre en compte est la fréquence de relaxation des différents phénomènes en jeu, et notamment celui de la SEI. La fréquence de la SEI fait apparaître uniquement les paramètres intrinsèques liés à la nature chimique de la couche formée. Les fréquences sont notées sur chacun des spectres représentés. Une évolution de la résistance de la SEI liée à une évolution de la fréquence permet de conclure quant à un changement de composition chimique de la SEI.^{273,274} La fréquence de la SEI étant plus faible après une irradiation à 6 kGy (3,5 kHz sans irradiation, 3,1 kHz à 2 kGy et 1,6 kHz à 6 kGy, Figure 5.5a et 5.5c) et la résistance globale plus élevée impliquent que la SEI est majoritairement constituée de composés isolants. Ainsi, Bongu *et al.* ont montré que l'irradiation entraînait une augmentation de la quantité de phosphore et de fluor dans la SEI.¹⁷¹ Ces composés ioniques (principalement inorganiques) solides piègent les ions lithium, les rendant moins mobiles. Cela entraîne notamment l'augmentation de la résistance de transfert de charge.

Après cyclage, une évolution des systèmes est visible sur les spectres d'impédances (Figures 5.5b et 5.5d, Tableau 5.3). Tout d'abord, la résistance de l'électrolyte a légèrement augmenté pour les deux doses. Elle est passée de 3 Ω à 5 Ω pour l'électrolyte irradié à 2 kGy, et de 6 Ω à 7 Ω pour celui irradié à 6 kGy (Tableau 5.3). Cela signifie néanmoins que la conductivité de l'électrolyte est toujours satisfaisante.

Les valeurs de la résistance de la SEI ont également augmenté. Pour la dose la plus faible, elle a été multipliée par cinq (60 Ω contre 11,5 Ω avant cyclage), tandis que pour la dose la plus élevée, elle a été multipliée par quinze (780 Ω contre 53,5 Ω avant cyclage, Tableau 5.3). Cela implique qu'il y a une augmentation de l'épaisseur de la SEI dans les deux cas, mais qui est largement exacerbée lors d'une irradiation à 6 kGy. En effet, les épaisseurs calculées sont de 60 $\text{\AA} \cdot \text{m}^{-2}$ à 2 kGy et de 780 $\text{\AA} \cdot \text{m}^{-2}$ à 6 kGy. De plus, les coefficients α_{SEI} montrent que les couches alimentées par le cyclage (puisqu'elles sont déjà formées avant cyclage) ont des morphologies certainement différentes pour les deux doses. La SEI

présente un caractère homogène sur l'ensemble de l'électrode ($\alpha_{SEI} = 0,99$, Tableau 5.3), dans le cas où l'électrolyte est irradié à 2 kGy. A 6 kGy, l'électrode est possiblement plus poreuse ($\alpha_{SEI} = 0,84$, Tableau 5.3).

La résistance de transfert de charge a été multipliée par deux pour les deux doses, après cyclage (65 Ω à 2 kGy et 140 Ω à 6 kGy, Tableau 5.3). En fait, dans les deux cas, le transfert de charge ne semble que très peu affecté par la SEI. En effet, le transfert de charge est très lié à l'interface développée sur le matériau actif. L'homogénéité des coefficients α_{SEI} pour les deux doses (Tableau 5.3) montre que les interfaces formées avant et après cyclage sont similaires, ce qui signifie que les cinétiques le sont également et que le transfert de charge n'est pas affecté. De plus, il convient de noter qu'il est davantage lié à la composition chimique qu'à l'épaisseur de la SEI. En fait, l'accroissement de la résistance de transfert de charge est l'une des principales conséquences de l'irradiation et du cyclage. Cela affecte la diffusion des ions en solution. Ce phénomène de vieillissement est notamment visible sur la Figure 5.5d. En effet, le circuit équivalent utilisé pour la modélisation de l'électrolyte irradié à la dose la plus élevée fait apparaître un élément de diffusion (DE pour Diffusion Element), qui correspond à 90 circuits RC en parallèle (Figure 5.5d). Cet élément permet la modélisation de la diffusion des espèces chimiques à l'intérieur de l'électrode. Étant donné que les électrodes utilisées sont très poreuses (~ 60% de porosité), nous supposons que l'électrolyte liquide imprègne les pores de l'électrode.

Une hypothèse qui pourrait expliquer ce phénomène est que l'électrolyte est restreint au volume des pores. Dans ce contexte, le transfert des ions lithium se fait uniquement sur certaines parties de l'électrode, ce qui provoque une diminution rapide de la conductivité du système. Cela est notamment apparent sur le voltampérogramme (Figure 5.6). En fait, la pile n'échange plus de courant après le premier cycle.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique montrent donc, que l'ensemble des résistances (R_{SEI} et R_{CT}) augmente avec la dose. L'épaisseur de la SEI formée suit également cette tendance. Les analyses mettent en avant la dégradation de l'ensemble des piles avec l'augmentation des résistances de l'électrolyte, de la SEI et du transfert de charge. Les résultats obtenus démontrent donc que l'irradiation accélère le vieillissement, ce qui a une incidence sur la conductivité de l'électrolyte.

Il est également très intéressant de comparer les résultats du vieillissement radiolytique avec ceux obtenus lors d'un vieillissement calendaire.

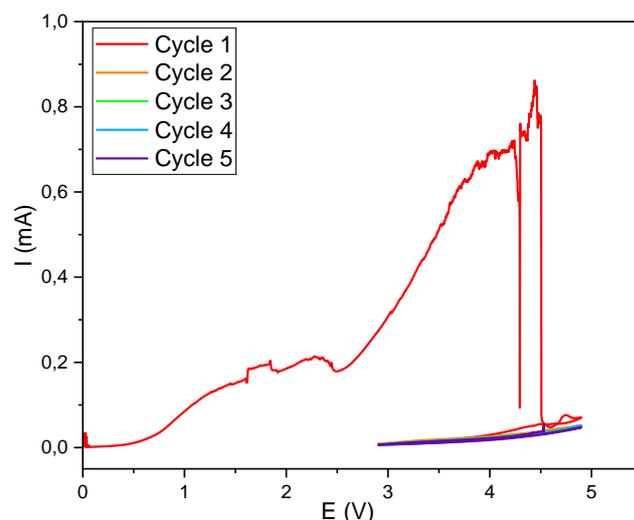


Figure 5.6. Courbes de cyclage (voltampérométrie cyclique) d'une pile-bouton contenant LP57 irradié à 6 kGy. La pile a été cyclée entre 4,9 V et 2,9 V.

2.4. Comparaison entre vieillissement radiolytique et vieillissement calendaire

Le vieillissement calendaire correspond aux phénomènes de dégradation se déroulant dans les piles-boutons lorsqu'elles ne sont soumises à aucun courant.^{275,276} Les expériences de vieillissement calendaire ont été réalisées à température ambiante, ce qui signifie qu'aucun facteur extérieur n'est intervenu dans les processus de dégradation. Les données obtenues lors du vieillissement calendaire sont illustrées sur la Figure 5.7. Banque de données obtenues lors du vieillissement calendaire des piles-boutons symétriques.

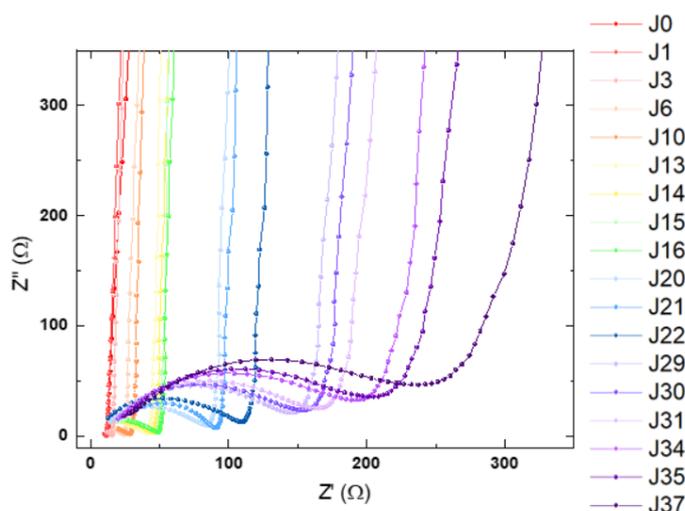


Figure 5.7. Banque de données obtenues lors du vieillissement calendaire des piles-boutons symétriques.

Par ailleurs, afin de comparer uniquement les deux méthodes de dégradation, seul le vieillissement avant cyclage sera comparé. En effet, l'objectif est de comparer uniquement les phénomènes se déroulant dans la pile en fonction du temps (temps d'irradiation ou durée du vieillissement calendaire). Il est, de plus,

difficile de comparer les résultats lorsque deux paramètres simultanés (radiolyse et cyclage) varient. La Figure 5.8 et le Tableau 5.4 permettent de comparer les résultats expérimentaux et les valeurs obtenues lors des vieillissements radiolytiques et calendaires.

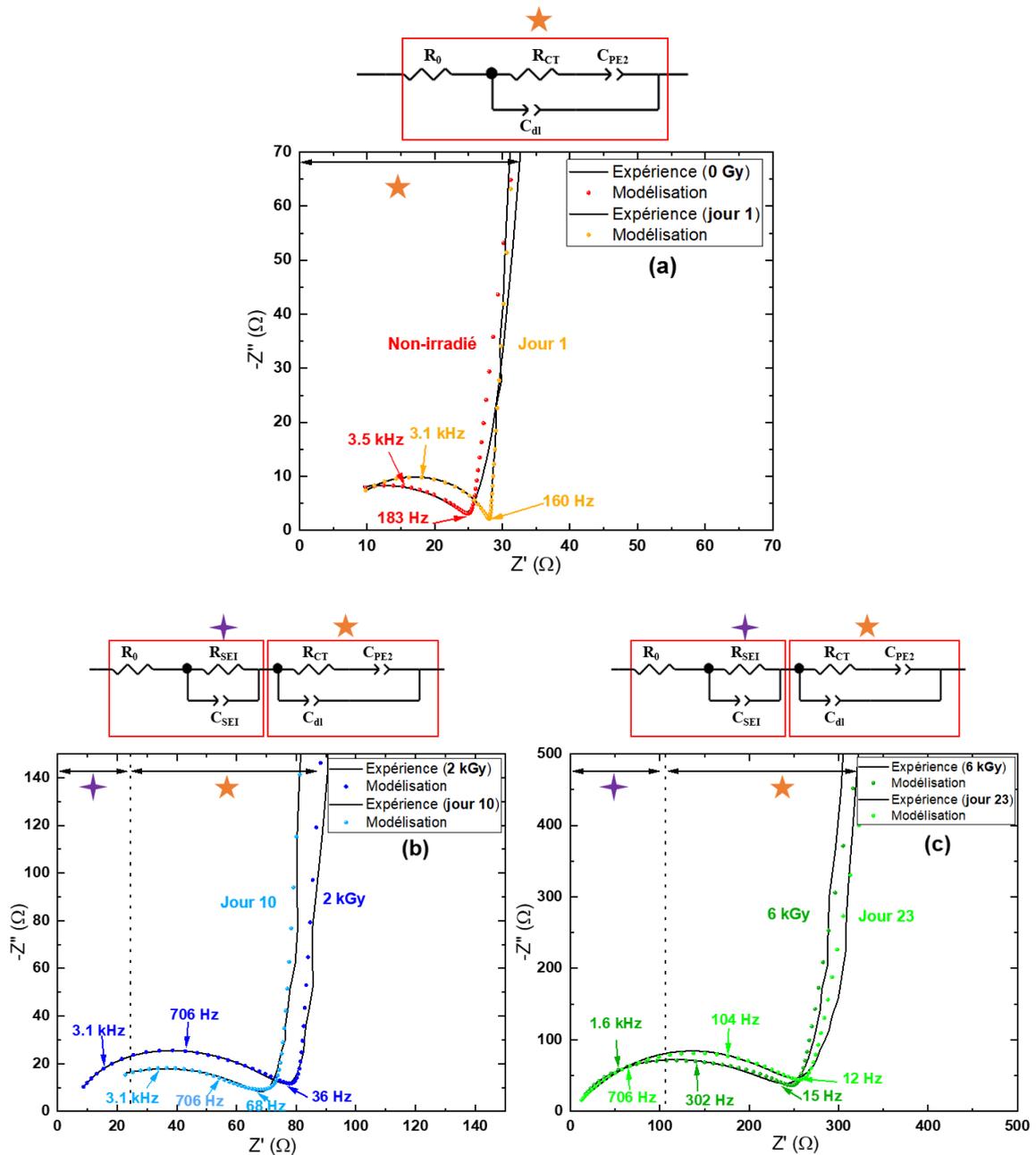


Figure 5.8. Spectroscopie d'impédance électrochimique des piles-boutons symétriques contenant l'électrolyte de référence. Les circuits équivalents utilisés pour la modélisation sont représentés au-dessus des spectres et les modélisations correspondent à la simulation des données expérimentales. Elles sont représentées sur les spectres par (a) des points rouges pour le vieillissement radiolytique et jaunes pour le vieillissement calendaire, (b) des points bleus foncés pour le vieillissement radiolytique (électrolyte irradié à 2 kGy) et bleus clairs pour le vieillissement calendaire et (c) des points verts foncés pour le vieillissement radiolytique (électrolyte irradié à 6 kGy) et verts clairs pour le vieillissement calendaire.

Tableau 5.4. Valeurs obtenues après la modélisation des spectres d'impédance de la Figure 5.8.

Éléments	R_0 (Ω)	$2R_{SEI}$ (Ω)	$\frac{Q_{SEI}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{SEI}}$)	α_{SEI}	$2R_{CT}$ (Ω)	$\frac{Q_{dl}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{dl}}$)	α_{dl}
Non-irradié	0	/	/	/	26	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,72
Calendaire (jour 1)	5	/	/	/	23	$5,2 \cdot 10^{-6}$	0,90
Irradié (2 kGy)	3	23	$4,4 \cdot 10^{-6}$	0,99	59	$9,4 \cdot 10^{-5}$	0,70
Calendaire (jour 10)	6	13	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,70	57	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,70
Irradié (6 kGy)	6	107	$4,2 \cdot 10^{-6}$	0,86	153	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,70
Calendaire (jour 23)	6	104	$4,7 \cdot 10^{-5}$	0,70	164	$5,1 \cdot 10^{-5}$	0,70

Les piles fabriquées avec l'électrolyte non-irradié et celles correspondant à un vieillissement calendaire d'une journée sont identiques. En fait, aucune d'entre elles n'a subi un quelconque vieillissement. Leurs spectres d'impédance respectifs sont présentés sur la Figure 5.8a. Les résultats sont similaires dans les deux cas, même si les résistances de l'électrolyte et du transfert de charge diffèrent de quelques ohms. Lors de la comparaison des deux types de vieillissement, il est important de regarder les fréquences de relaxation des processus en jeu (formation de la SEI, transfert de charge et remontée capacitive). Dans le cas présent, il n'y a pas de formation de SEI. Par conséquent, la comparaison des valeurs des fréquences liées au transfert de charge et de celles correspondant à la remontée capacitive nous donne une idée de la similitude des phénomènes en jeu. La Figure 5.8a montre que les fréquences de relaxation liées au transfert de charge sont respectivement de 3,5 kHz et 3,1 kHz, et celles liées à la remontée capacitive, de 183 Hz et 160 Hz, pour les piles contenant de l'électrolyte non irradié et celles issues d'un vieillissement calendaire. Les piles donnent lieu à des relaxations avec des valeurs de fréquences comparables (même ordre de décade), ce qui implique que les processus en jeu sont très comparables.

Après irradiation de l'électrolyte à 2 kGy, le spectre d'impédance équivalent est celui obtenu pour un vieillissement calendaire de 10 jours (Figure 5.8b). Dans les deux cas, les résistances de l'électrolyte restent faibles. De plus, les résultats montrent qu'il y a formation d'une SEI au bout de 10 jours de vieillissement calendaire. Par ailleurs, Ali *et al.* ont montré que le vieillissement calendaire entraîne la formation et la croissance d'une SEI au cours du temps, ce qui se traduit par une perte de lithium cyclable et une augmentation de l'impédance totale des batteries.²⁷⁷ Notons que la résistance de la SEI issue du vieillissement radiolytique est deux fois supérieure à celle issue du vieillissement calendaire (Tableau 5.4). De plus, les morphologies des couches formées sont différentes dans les deux cas. Dans le cas du vieillissement radiolytique, il y a formation d'un film qui semble plus homogène à la surface de l'électrode ($\alpha_{SEI} = 0,99$, Tableau 5.4), alors que la SEI est inhomogène et/ou très poreuse ($\alpha_{SEI} = 0,70$, Tableau 5.4) dans le cas du vieillissement calendaire. En fait, Boyle *et al.* ont montré qu'une SEI

irrégulière se forme au cours du vieillissement calendaire.²⁷⁸ Par ailleurs, l'inégalité $Q_{dl} < Q_{SEI}$ associée au facteur α_{SEI} de 0,70 montre que l'électrolyte liquide est encore en contact avec la surface native de l'électrode de la pile en vieillissement calendaire. La comparaison des fréquences de relaxation des processus en jeu montre cependant que les phénomènes de dégradation sont probablement identiques (3,1 kHz pour les deux types de vieillissement, Figure 5.8), suggérant que la composition chimique de la couche formée dans les deux cas est similaire.

Les résistances de transfert de charge sont très proches pour les deux types de vieillissement : 29,5 Ω pour un vieillissement par radiolyse contre 28,5 Ω pour un vieillissement calendaire (Tableau 5.4). Étant donné que le transfert de charge est davantage lié à la composition chimique de la SEI, nous pouvons affirmer que la couche formée est conductrice puisqu'elle permet le bon passage des ions lithium jusqu'à l'électrode. De plus, les fréquences de relaxation des processus liés au transfert de charge et aux phénomènes diffusionnels sont aussi très proches (Figure 5.8b) pour les deux types de vieillissement. Cela signifie que les processus de dégradation issus de la radiolyse et du vieillissement calendaire sont tout à fait comparables. Ceci permet donc d'affirmer que la radiolyse permet de mimer de façon réaliste le vieillissement calendaire, mais sur des échelles de temps bien plus courtes. En effet, le vieillissement radiolytique des électrolytes à une dose de 2 kGy correspond à environ 7h d'irradiation dans nos conditions expérimentales. Étant donné que le vieillissement calendaire correspondant est de 10 jours, il y a donc une accélération du temps d'un facteur ~ 30 entre les deux types de vieillissement.

Après irradiation de l'électrolyte à 6 kGy, le spectre d'impédance équivalent est celui obtenu pour un vieillissement calendaire de 23 jours (Figure 5.8c). Le Tableau 5.4 montre que les résistances de l'électrolyte (6 Ω pour un vieillissement radiolytique et calendaire), les résistances des SEI formées (53,5 Ω contre 52 Ω) et les résistances de transfert de charge (76,5 Ω contre 82 Ω) sont quasiment identiques. Comme dans le cas précédent, les différences résident uniquement dans la morphologie de la SEI. En effet, dans le cas du vieillissement radiolytique, le coefficient $\alpha_{SEI} = 0,86$ (Tableau 5.4) montre que le film formé reste assez homogène (en couverture et/ou densité), tandis que dans le cas du vieillissement calendaire, le coefficient $\alpha_{SEI} = 0,70$ (Tableau 5.4) prouve que la couche formée est une fois encore inhomogène sur la surface de l'électrode et/ou très poreuse. Néanmoins, les valeurs des fréquences de relaxation des phénomènes en jeu (formation de la SEI, transfert de charge et phénomènes diffusionnels) sont toujours très proches (même ordre de grandeur, voir Figure 5.8c), ce qui signifie que les phénomènes de vieillissement sont identiques et, par conséquent, que les espèces formées sont similaires. De la même façon que pour l'électrolyte irradié à 2 kGy, il existe une accélération du temps d'expérience en radiolyse (accélération d'un facteur 30 aussi).

Ainsi, les différences les plus marquantes entre les deux types de vieillissement se trouvent dans les valeurs des coefficients α_{SEI} . Dans le cas d'un vieillissement radiolytique, un film couvrant semble formé, alors que des « patchs » de SEI sont générés lors d'un vieillissement calendaire. Boyle *et al.*

mettent en avant le fait que la perte de capacité de la batterie et, donc, l'augmentation de la résistance de transfert de charge sont fortement liées à la vitesse de croissance de la SEI.²⁷⁸

En fait, les cinétiques des phénomènes de vieillissement sont très différentes dans les deux cas. En radiolyse, des espèces sont formées en amont au sein du volume d'électrolyte irradié et sont directement déposées à la surface de l'électrode, tandis que dans les batteries, les processus de dégradation ont lieu à chaque électrode.¹⁶⁸ Lors d'un vieillissement calendaire, ces processus sont fortement liés à la nature du matériau actif. Ici, le carbone C65 présente un potentiel faible,¹²⁴ ce qui favorise la décomposition rapide des solvants et du sel de lithium. Cela se traduit notamment par des phénomènes d'adsorption, la désolvation des ions et également la réaction entre radicaux formés au sein de l'électrolyte. Dans tous les cas, les processus de dégradation et les phénomènes de vieillissement sont similaires pour les deux types de vieillissement, bien qu'ils soient très accélérés en radiolyse.

3. Influence de la présence d'additif dans l'électrolyte sur le comportement électrochimique

Afin de comparer les résultats obtenus avec l'électrolyte de référence à ceux contenant des additifs, les mêmes expériences ont été réalisées. Nous commencerons par analyser les électrolytes non-irradiés, avant et après cyclage. Ensuite, nous déterminerons l'effet de l'irradiation et de la dose sur le comportement électrochimique des piles. Les analyses seront également réalisées sur les systèmes avant et après cyclage. Les additifs (FEC, VC, et EA) testés sont identiques à ceux présentés dans le troisième chapitre.

3.1. Electrolyte contenant différents additifs avant irradiation

3.1.1. Analyse EIS avant cyclage

Comme expliqué dans les chapitres précédents, l'ajout d'additif dans l'électrolyte permet d'améliorer les performances et la durée de vie de la batterie. En effet, nous avons vu que la composition et la morphologie de la SEI est optimisée en présence de FEC et de VC notamment, puisqu'elle est plus fine, plus dense, homogène sur la surface de l'électrode et moins résistive.^{155-157,163-165} Un autre additif, l'acétate d'éthyle (EA) a également été étudié.

De plus, nous avons également montré que les additifs permettaient, pour certains d'entre eux, de réduire la production de gaz qui peut endommager la batterie au cours du temps. La production de gaz étant corrélée au fonctionnement de la batterie, nous avons voulu comparer l'influence de l'ajout d'additif sur les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique et aussi comparer les résultats d'additifs bien connus, VC et FEC, à celui pour un additif peu connu (EA).

Les spectres d'impédance des piles-boutons n'ayant pas cyclé et contenant différents additifs sont

présentés sur la Figure 5.9. Les valeurs issues des modélisations sont résumées dans le Tableau 5.5.

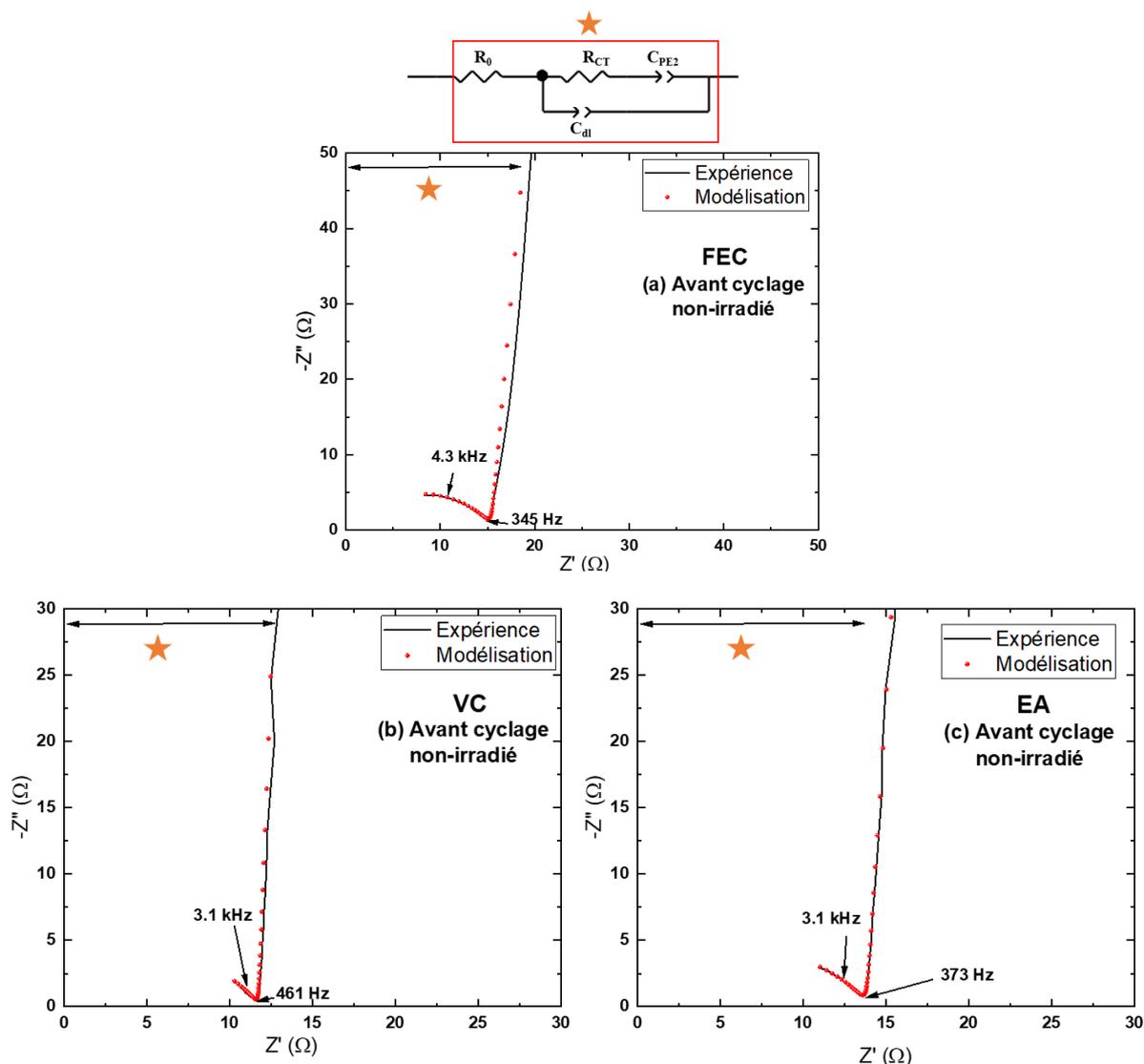


Figure 5.9. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) contenant l'électrolyte non-irradié en présence de 4% de FEC (a), 4% de VC (b) et 4% EA (c) avant cyclage. Le circuit équivalent utilisé pour la modélisation est représenté au-dessus des spectres d'impédance.

Tableau 5.5. Valeurs obtenues après la modélisation des spectres d'impédance de la Figure 5.9.

Electrolyte non-irradié (avant cyclage)	R_0 (Ω)	$2R_{SEI}$ (Ω)	$\frac{Q_{SEI}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{SEI}}$)	α_{SEI}	$2R_{CT}$ (Ω)	$\frac{Q_{dl}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{dl}}$)	α_{dl}
Référence	0	/	/	/	26	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,72
LP57 + 4% FEC	0	/	/	/	15	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,72
LP57 + 4% VC	0	/	/	/	11	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,70
LP57 + 4% EA	0	/	/	/	14	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,70

Les valeurs des résistances de l'électrolyte sont nulles, quel que soit l'additif utilisé (Tableau 5.5). Les résistances de transfert de charge sont également proches (7,5 Ω pour FEC, 5,5 Ω pour VC et 7 Ω pour EA). De plus, il n'y a pas de formation de SEI avant cyclage, dans tous les cas. En fait, les résultats sont similaires à ceux obtenus pour le système de référence. Toutefois, l'ajout d'additif permet une diminution de la résistance de transfert de charge (13 Ω pour l'électrolyte sans additif, Tableau 5.5). Un comportement comparable a également été observé par Yuan *et al.*²³⁶ En effet, les auteurs ont montré que la résistance de transfert de charge diminuait, quelle que soit la température entre -25°C et 25°C , en présence de 2% de VC ou de 2% de FEC dans l'électrolyte EC/EMC/MB (2/2/6 %vol, MB étant le butanoate de méthyle) contenant LiPF_6 (1,2 M).

3.1.2. Analyse EIS après cyclage

Après cyclage, les spectres d'impédances sont présentés sur la Figure 5.10. Les valeurs obtenues lors des simulations sont résumées dans le Tableau 5.6. Clairement, tous les systèmes évoluent différemment (Figure 5.10 et Tableau 5.6).

La première différence notable est le choix des circuits équivalents utilisés pour la modélisation des données expérimentales. En effet, le circuit utilisé pour FEC fait apparaître un élément de diffusion de type Warburg (Figure 5.10a). Cela signifie qu'un processus de diffusion semi-infinie est observable dans le matériau d'électrode. Pour les autres additifs, la diffusion est plus contrainte et est représentée par un élément à phase constante (Figures 5.10b et 5.10c).

De surcroît, les valeurs des résistances de l'électrolyte augmentent dans tous les cas (6 Ω pour FEC, 36 Ω pour VC et 2 Ω pour EA, Tableau 5.6). Néanmoins, cette augmentation est largement exacerbée dans le cas de VC. La décomposition de l'électrolyte et la formation d'une couche de passivation peuvent expliquer ce phénomène. En effet, comme expliqué dans le chapitre 4, VC est connu pour se réduire à la surface d'une électrode négative. Son potentiel de réduction (1,7 V vs Li^+/Li) est plus élevé que celui d'EC et d'EMC dans la mélange LP57 (0,9 V vs Li^+/Li).²⁷⁹ FEC est également bien connu pour former une SEI ayant de bonnes propriétés. Son potentiel de réduction (1,3 V vs Li^+/Li) est plus élevé que celui du mélange LP40 (LiPF_6 (1 M) dans EC/DEC).²⁸⁰ En réalité, ces deux additifs présentent des niveaux d'énergie de la plus basse orbitale moléculaire non-occupée (LUMO) plus faible que ceux des solvants couramment utilisés dans les batteries lithium-ion (voir figure 1.6 dans le premier chapitre de ce manuscrit).²⁰ Par conséquent, ils sont de meilleurs accepteurs d'électron et sont donc plus réactifs en réduction. Les Figures 5.10a et 5.10b ainsi que le Tableau 5.6 montrent qu'une SEI est bien formée après cyclage. Dans le cas de FEC (Figure 5.10a), le film formé est un peu plus poreux ($\alpha_{\text{SEI}} = 0,82$) et la valeur de sa résistance est plus faible que pour l'échantillon ne contenant pas d'additif (21,5 Ω contre 35 Ω sans additif, Tableau 5.2), alors que lorsque VC est utilisé, la couche formée est homogène sur la surface de l'électrode ($\alpha_{\text{SEI}} = 1,00$) et très peu résistive (10 Ω , Tableau 5.6). Différentes études ont montré

que l'ajout d'additif ayant un potentiel de réduction élevé permettait d'atténuer les hétérogénéités de surface et de rendre la SEI plus homogène.^{161,281} Cependant, il est observé que l'ajout de FEC a un effet moins bénéfique que VC sur le carbone.

La présence d'EA entraîne également la formation d'une SEI après cyclage. Cependant, aucune information concernant le potentiel de réduction et la formation d'une SEI, en présence de cet additif, n'est présente dans la littérature. Par conséquent, les résultats obtenus pour EA seront comparés à ceux obtenus pour FEC et pour VC. Dans ce cas, une couche homogène est formée à la surface de l'électrode ($\alpha_{SEI} = 0,96$, Tableau 5.6). Par ailleurs, la valeur de la résistance de la SEI est élevée (43Ω), ce qui se traduit par une SEI certainement plus épaisse ($4 \text{ \AA} \cdot \text{m}^{-2}$) comparée à celles obtenues pour FEC ($2 \text{ \AA} \cdot \text{m}^{-2}$) et VC ($1 \text{ \AA} \cdot \text{m}^{-2}$), en considérant toujours une couche majoritairement minérale.

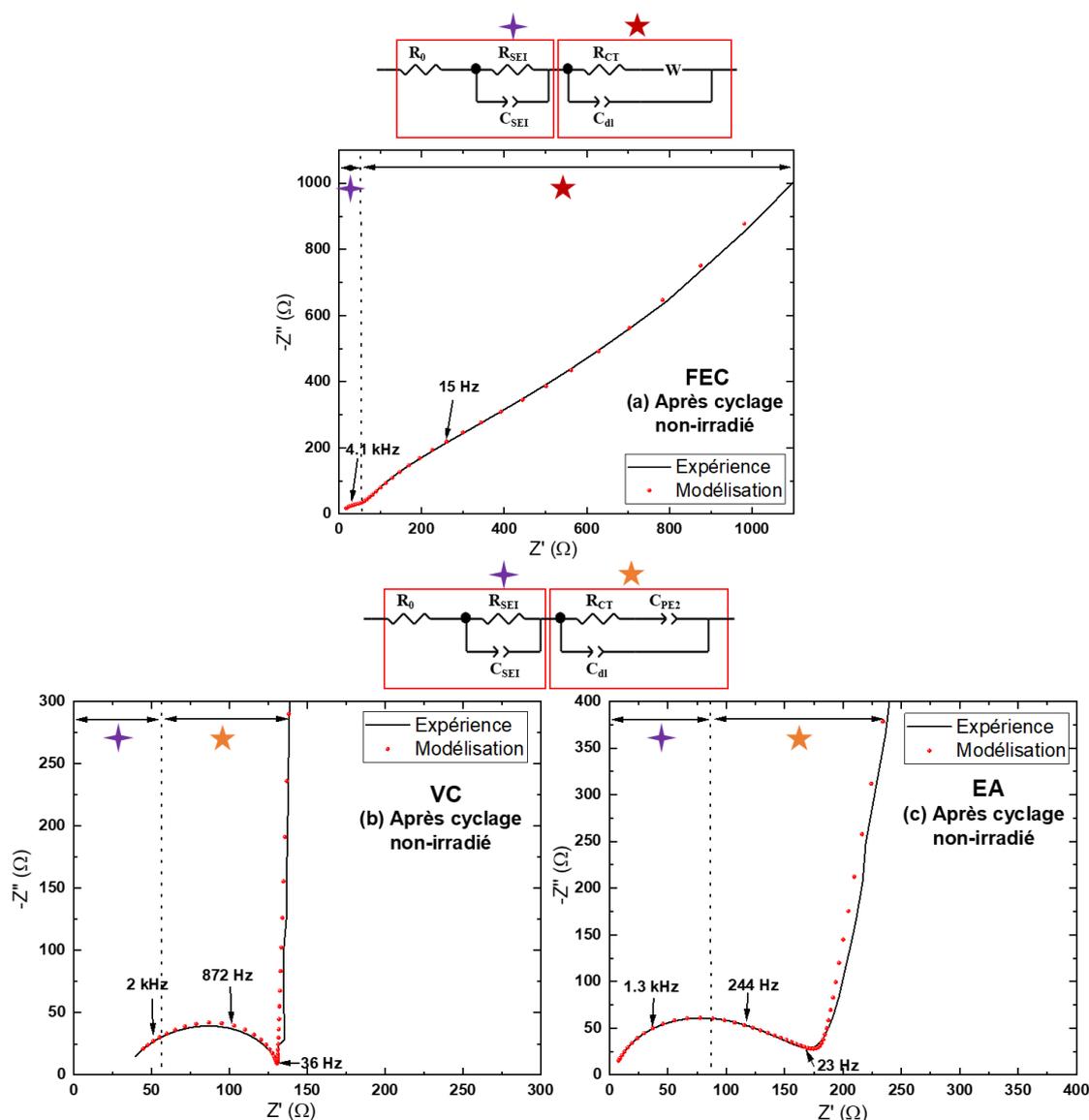


Figure 5.10. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour une pile-bouton contenant de l'électrolyte non-irradié en présence de 4% de FEC (a), 4% de VC (b) et 4% EA (c) après cyclage. Le circuit équivalent utilisé pour la modélisation est représenté au-dessus des spectres d'impédance.

Tableau 5.6. Valeurs obtenues après la modélisation des spectres d'impédance de la Figure 5.10.

Electrolyte non-irradié (après cyclage)	R_0 (Ω)	$2R_{SEI}$ (Ω)	$\frac{Q_{SEI}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{SEI}}$)	α_{SEI}	$2R_{CT}$ (Ω)	$\frac{Q_{dl}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{dl}}$)	α_{dl}
Référence	3	70	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,70	136	$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,89
LP57 + 4% FEC	6	43	$6,3 \cdot 10^{-6}$	0,82	329	$7,5 \cdot 10^{-5}$	0,70
LP57 + 4% VC	36	20	$2,9 \cdot 10^{-6}$	1,00	75	$3,5 \cdot 10^{-6}$	1,00
LP57 + 4% EA	2	86	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,96	105	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,70

Dans chacun des cas, l'ajout d'additif a permis la formation d'une couche assez homogène, en tous cas, davantage que pour l'échantillon sans additif ($\alpha_{SEI} = 0,70$, Tableau 5.2). De plus, les SEI formées avec VC et FEC semblent plus fines que celle formée sans additif ($4 \text{ \AA} \cdot \text{m}^{-2}$), puisque la résistance de la SEI est plus faible. Il est difficile de pouvoir comparer les valeurs obtenues dans ce travail à celles de la littérature. Toutefois, Yohannes *et al.* ont montré que les résistances de la SEI sont plus faibles lorsque VC et FEC sont ajoutés dans EC/EMC (1/2 % vol) contenant LiPF_6 (1 M).²⁸² Bordes *et al.* ont montré que la valeur de la résistance de la SEI est environ 4 à 6 fois plus faible et que la SEI est 3 fois plus fine en présence de FEC dans LP40, que sans additif.²⁸³ En fait, les différences sont moins marquées dans notre étude et pourraient s'expliquer par la taille des électrodes utilisées. Néanmoins, les mêmes tendances sont observées. A titre d'exemple, Bordes *et al.* ont réalisé leurs expériences dans des « pouch-cells » ayant une surface active de 9 cm^2 .²⁸³ Dans la présente étude, les expériences ont été réalisées sur des piles-boutons dans lesquelles les électrodes ont une surface (géométrique) active de $2,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. De fait, les processus peuvent être exacerbés par une taille plus importante des électrodes.

De plus, étant donné que la composition et la morphologie de la SEI peuvent affecter l'impédance globale,²⁶⁶ il est important d'analyser les résistances de transfert de charge. Dans le cas de FEC, le transfert de charge semble très altéré par la SEI formée, ce qui se traduit par une résistance très élevée ($164,5 \Omega$, Tableau 5.6), dépassant celle de l'électrolyte de référence (68Ω). De manière intéressante, ce phénomène n'est pas observable dans la littérature. Généralement, l'ajout de FEC permet de diminuer la résistance de transfert de charge, en plus de la résistance de la SEI.²⁸³⁻²⁸⁵ Différentes études montrent que la SEI est composée de carbonates d'alkyle et de lithium, de poly(FEC), de poly(VC), de Li_2CO_3 , de LiF et d'espèces organiques de fluorure et de phosphore lorsque FEC est utilisé.^{133,282} Dans notre cas, la SEI formée dans cette étude est moins conductrice et semble être plus riche en composés isolants (LiF et carbonate de lithium, entre autres).

L'ajout de VC dans l'électrolyte permet de diminuer la valeur de la résistance de transfert de charge ($37,5 \Omega$). Des phénomènes similaires ont été relatés dans la littérature. Petibon *et al.* ont notamment

montré que VC permet de diminuer la réactivité entre l'électrolyte et le matériau actif de l'électrode, et par conséquent de réduire la résistance de transfert de charge.²⁵⁷ Dalavi *et al.* mettent en avant la formation d'une SEI plus polymérique en présence de VC.¹⁶¹ En effet, Soto *et al.* ont montré que les réactions de polymérisation initiées par l'ouverture des radicaux anions, noté $VCL^{\bullet-}$ dans le quatrième chapitre de ce manuscrit, peuvent réagir avec des molécules de VC seul ce qui conduit à la formation de poly(VC).²⁸⁶ Elle est également moins riche en composés à base de carbonates d'alkyle et de lithium et de LiF.²⁵⁶ En fait, l'ajout de VC empêche la réduction d'EC et donc la formation de dicarbonate d'éthylène et de lithium (LEDC),²⁵⁶ qui, en présence d'ions Li^+ et d'électrons, se transforme en Li_2CO_3 .²⁸⁷ Nie *et al.* ont tout de même montré la formation de Li_2CO_3 , qui est présent dans la couche inorganique de la SEI.²⁵⁶

Par ailleurs, une étude de Vogl *et al.* montre que la composition de la SEI est différente au premier cycle en fonction de l'ajout de FEC et de VC.¹⁵⁹ Toutefois, la composition de cette couche devient similaire au cours des cycles suivants, puisque les produits de décomposition sont issus aussi de la dégradation de VC.¹⁵⁶ Par conséquent, il est probable qu'ici, le cyclage par voltampérométrie cyclique n'a pas suffisamment dégradé les électrolytes. Cinq cycles ne semblent pas suffisants.

En présence d'EA, la résistance de transfert de charge se situe entre celle obtenue dans le cas de VC et celle pour FEC (52,5 Ω , Tableau 5.6). Petibon *et al.* ont montré que l'ajout d'EA permettait de diminuer l'impédance globale du système, lorsqu'il est ajouté en très grande quantité (>65 %).^{214,288} En fait, l'ajout d'EA semble assez bénéfique puisqu'il permet la formation d'une couche homogène, présentant toutefois une résistance quatre fois supérieure à celle de VC (Tableau 5.6). Comme pour les autres additifs, il est également très intéressant de voir comment se comporte cet additif lorsqu'il est soumis à un autre type de vieillissement. En particulier, il sera intéressant de déterminer si l'effet de l'irradiation permet d'uniformiser la composition des couches formées.

3.2. Electrolyte contenant différents additifs après irradiation

Afin de faire varier un seul paramètre à la fois, les analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur les systèmes avant et après cyclage.

3.2.1. Analyse EIS avant cyclage

Les résultats sont présentés sur la Figure 5.11 et dans le Tableau 5.7. Comme pour l'électrolyte de référence, l'irradiation à 2 kGy et à 6 kGy des électrolytes contenant des additifs se traduit par une augmentation de la résistance de l'électrolyte (Tableau 5.7). Étonnamment, elle tend à légèrement diminuer après une irradiation à 6 kGy pour FEC (9 Ω après une irradiation à 2 kGy contre 4 Ω après 6 kGy) et elle est identique dans le cas de VC (5 Ω après 2 kGy et 6 kGy). En revanche, elle augmente dans le cas d'EA, puisqu'elle vaut 4 Ω après une irradiation à 2 kGy et 14 Ω après une irradiation à

6 kGy (Tableau 5.7).

De manière intéressante, l'irradiation a également permis la formation d'une SEI, quels que soient la dose d'irradiation et l'additif utilisé (Figure 5.11 et Tableau 5.7). Après une irradiation à 2 kGy, les valeurs des résistances de la SEI sont très proches pour tous les additifs (4,5 Ω pour FEC, 6,5 Ω pour VC et 3,5 Ω pour EA, Tableau 5.7). Dans tous les cas, la couche est moins résistive que celle formée pour l'électrolyte de référence (11,5 Ω , Tableau 5.7). Néanmoins, les valeurs des résistances sont très faibles en présence des additifs. Le calcul de la capacité des couches formées, à partir de l'équation 45, permet de prouver qu'il y a un dépôt à la surface de l'électrode : 1,7 mF pour FEC et 1,0 mF pour VC et 1,1 mF pour EA. De plus, contrairement à l'électrolyte de référence, le dépôt est très inhomogène et poreux lorsque les additifs sont utilisés. En effet, les coefficients α_{SEI} associés à chacune des piles s'éloignent de la valeur idéale qui vaut 1,00 pour un film homogène ($\alpha_{SEI, FEC} = 0,83$ et $\alpha_{SEI, VC} = \alpha_{SEI, EA} = 0,70$; Tableau 5.7). Enfin, l'inégalité $Q_{dl} < Q_{SEI}$ associée au facteur α_{SEI} faible montre que l'électrolyte liquide est encore en contact avec le matériau actif de l'électrode.

Ainsi, plusieurs questions, auxquelles nous ne pouvons pas répondre, se posent alors : est-ce qu'il y a un accrochage d'espèces adsorbées à l'échelle atomique après une irradiation à 2 kGy ? Est-ce que ce dépôt contient des précurseurs de la couche de SEI ? Et, est-ce le point d'accroche de la formation d'une SEI présentant de bonnes propriétés lorsque des additifs sont utilisés ?

De plus, la résistance de transfert de charge semble évoluer différemment en fonction de l'additif utilisé (Tableau 5.7). Similairement à l'électrolyte non-irradié et après-cyclage, l'ajout de FEC entraîne une légère augmentation de la résistance de transfert de charge (32 Ω , Tableau 5.7), par rapport à l'électrolyte de référence (29,5 Ω , Tableau 5.7). Les ajouts de VC et de EA permettent, une fois encore, de diminuer la valeur de la résistance de transfert de charge (14,5 Ω pour VC et 21,5 Ω pour EA, Tableau 5.7).^{214,257,288} Par ailleurs, l'évolution des valeurs des résistances de transfert de charge suit la même tendance pour des piles-boutons contenant de l'électrolyte non-irradié ayant cyclé (Tableau 5.6) et des piles contenant de l'électrolyte irradié à 2 kGy (Tableau 5.7).

De surcroît, l'irradiation des électrolytes à une dose plus élevée (6 kGy) semble avoir une influence sur la formation de la SEI. Les valeurs des résistances associées à la SEI ont été multipliées par un facteur 3 dans le cas de FEC (15 Ω après une irradiation à 6 kGy contre 4,5 Ω après une irradiation à 2 kGy, Tableau 5.7), par 4 dans le cas d'EA (15 Ω pour 6 kGy contre 3,5 Ω pour 2 kGy, Tableau 5.7) et par 5 pour VC (25,5 Ω pour 6 kGy contre 6,5 Ω pour 2 kGy, Tableau 5.7). De plus, la présence de FEC ou de VC permet la formation d'une couche homogène et dense à cette dose ($\alpha_{SEI, FEC} = 1,00$ et $\alpha_{SEI, VC} = 0,96$, Tableau 5.7). Néanmoins, comme pour l'électrolyte irradié à 2 kGy, la présence d'EA entraîne la formation d'une SEI poreuse et/ou inhomogène ($\alpha_{SEI, EA} = 0,70$, Tableau 5.7).

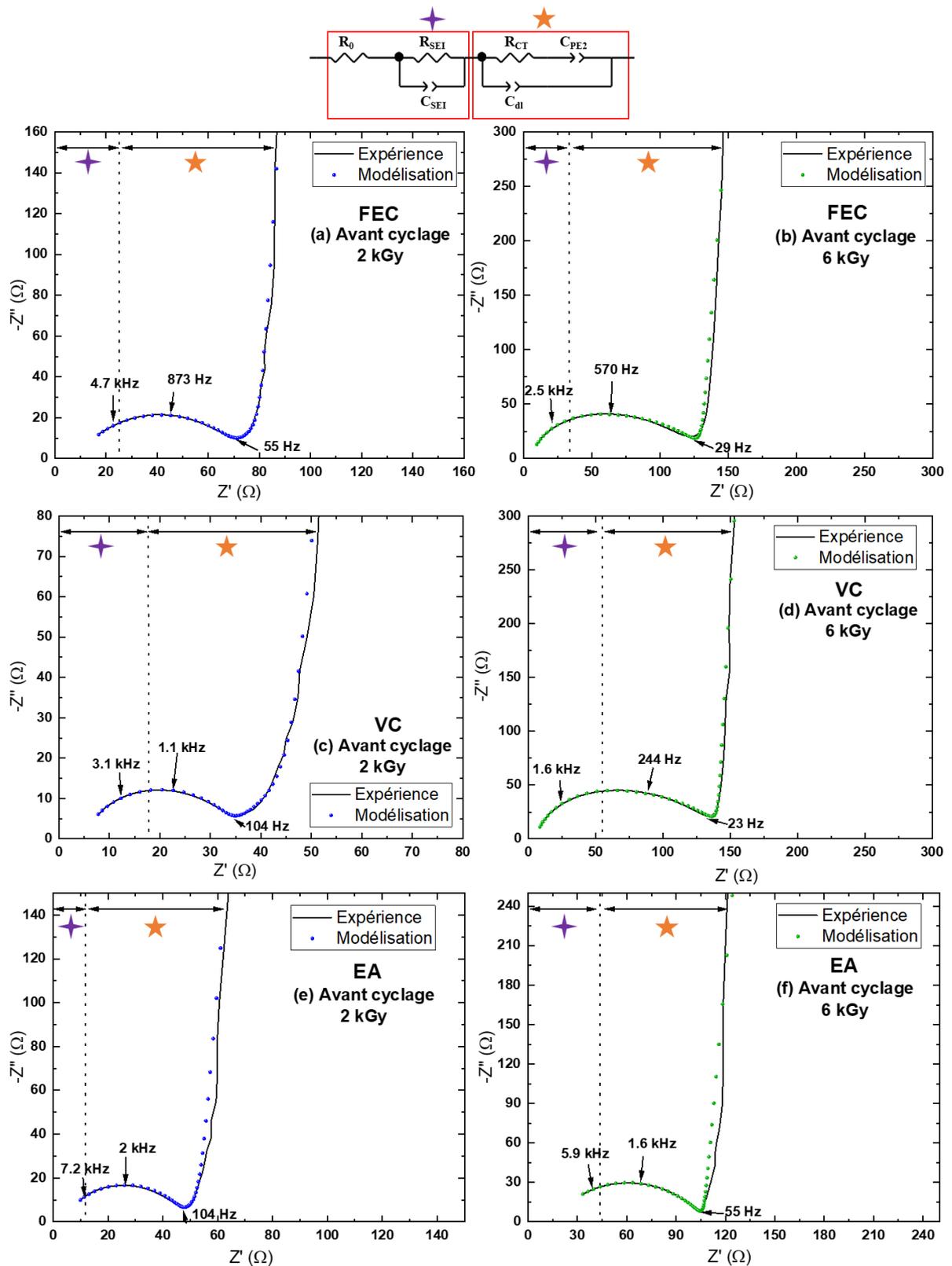


Figure 5.11. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) des piles-boutons contenant l'électrolyte en présence de 4% de FEC (a et b), 4% de VC (c et d) et 4% EA (e et f) irradié à 2 kGy et à 6 kGy, avant cyclage. Le circuit équivalent utilisé pour la modélisation est représenté au-dessus des spectres d'impédance. Les modélisations correspondent à la simulation des données expérimentales et sont représentées par les points bleus (2 kGy, a, c et e) et verts (6 kGy, b, d et f) sur les spectres.

Tableau 5.7. Valeurs obtenues après la modélisation des spectres d'impédance de la Figure 5.11.

Electrolyte irradié (avant cyclage)		R_0 (Ω)	$2R_{SEI}$ (Ω)	$\frac{Q_{SEI}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{SEI}}$)	α_{SEI}	$2R_{CT}$ (Ω)	$\frac{Q_{dl}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{dl}}$)	α_{dl}
Référence	2 kGy	3	23	$4,5 \cdot 10^{-6}$	0,99	59	$9,4 \cdot 10^{-5}$	0,70
	6 kGy	6	107	$4,2 \cdot 10^{-6}$	0,86	153	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,70
FEC	2 kGy	9	9	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,83	64	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,74
	6 kGy	4	30	$2,8 \cdot 10^{-6}$	1,00	101	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,70
VC	2 kGy	5	13	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,70	29	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,86
	6 kGy	5	51	$4,4 \cdot 10^{-6}$	0,96	91	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,72
EA	2 kGy	4	7	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,70	43	$8,9 \cdot 10^{-6}$	0,83
	6 kGy	14	30	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,70	65	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,70

De plus, la valeur de la résistance de transfert de charge a été multipliée par 1,5 entre l'électrolyte contenant de FEC irradié à 2 et 6 kGy : 55,5 Ω après une irradiation à 6 kGy contre 32 Ω après une irradiation à 2 kGy (Tableau 5.7), et la résistance de la SEI a été multipliée par 3 entre les deux doses. Le système contenant EA se comporte de manière identique, puisque la résistance de transfert de charge est également multipliée par un facteur 1,5 (32,5 Ω pour 6 kGy contre 21,5 pour 2 kGy, Tableau 5.7). En revanche, la valeur de la résistance de transfert de charge a été multipliée par 3 dans le cas de VC (45,5 Ω pour 6 kGy contre 14,5 pour 2 kGy, Tableau 5.7).

Enfin, les valeurs des résistances de transfert de charge sont très proches lorsque VC et FEC sont utilisés (Tableau 5.7). De manière intéressante et étant donné que cette résistance est liée à la composition de la SEI, il est possible que l'irradiation à une dose plus élevée ait permis de modifier la composition des couches, les rendant similaires dans les deux cas.¹⁵⁶ Puget *et al.* ont montré que l'irradiation de FEC seul entraîne la formation de VC.²¹⁵ Nous avons également montré, dans le troisième chapitre de ce manuscrit, que l'irradiation de LP57 contenant 6% de FEC entraînait notamment la formation de VC, en plus d'autres produits de dégradation. Ainsi, dans les deux cas, la SEI formée contiendrait des produits de dégradation de VC.^{156,166} Elle serait notamment de nature plus polymérique, permettant le bon transfert des ions lithium. De plus, les fréquences de relaxation des phénomènes, liés à la SEI, se déroulant dans ces deux piles sont effectivement proches (2,5 kHz pour FEC et 1,6 kHz pour VC, Figures 5.10b et 5.10c), ce qui signifie que les phénomènes de dégradation sont similaires.

Ainsi, après une irradiation à 6 kGy, la modification de la SEI en présence de FEC et de VC, associée à une couche plus homogène et plus épaisse, entraîne une légère augmentation de la résistance de transfert de charge. L'augmentation de la résistance de la SEI et de la résistance de transfert de charge sont les principales conséquences de l'irradiation. Nous pouvons donc considérer que la surface de l'électrode a

été modifiée d'une manière qui diminue l'échange de lithium avec le matériau actif de l'électrode. Néanmoins, en présence de certains additifs comme VC, la modification de la surface de l'électrode avec la formation d'une couche de nature polymérique, dense et flexible permet d'améliorer la tenue en cyclage des cellules électrochimiques.¹⁶³⁻¹⁶⁵ Dans ce contexte, il apparaît intéressant de comparer les résultats obtenus après cyclage à ceux analysés dans cette partie.

3.2.2. Analyse EIS après cyclage

Les résultats obtenus après cyclage des électrolytes irradiés à 2 et à 6 kGy sont illustrés sur la Figure 5.12 et dans le Tableau 5.8. Il est très difficile de comparer les résistances de l'électrolyte avant et après cyclage, et entre chaque additif, puisqu'aucune tendance ne se dégage clairement. Toutefois, le Tableau 5.8 montre que les résistances de l'électrolyte sont plus faibles après irradiation à 6 kGy, sauf pour FEC. Il est intéressant de noter que nous avons observé le phénomène inverse avant cyclage. Néanmoins, aucune conclusion ne peut être proposée suite à ces observations.

Des similitudes et des différences sont plus facilement observables concernant la SEI et le transfert de charge. En effet, les résistances de la SEI sont plus faibles après le cyclage des électrolytes irradiés à 2 kGy (53,5 Ω pour FEC et 29 Ω pour VC Tableau 5.8), en comparaison avec l'électrolyte de référence (60 Ω , Tableau 5.3). Nous pouvons également remarquer que cette résistance a très largement augmenté par rapport aux résultats obtenus avant cyclage, puisque les valeurs de résistance de la SEI ont été multipliées par un facteur 12 dans le cas de FEC (53,5 Ω après cyclage contre 4,5 Ω avant) et par un facteur 4 dans le cas de VC (29 Ω après cyclage contre 6,5 Ω avant, Tableaux 5.7 et 5.8). L'augmentation de la résistance de la SEI implique une augmentation de son épaisseur après cyclage. Néanmoins, le cyclage n'a pas permis la formation d'un film homogène pour les systèmes contenant FEC et VC. En effet, l'inégalité $Q_{dl} < Q_{SEI}$ associée au facteur α_{SEI} ($\alpha_{SEI, FEC} = 0,81$ et $\alpha_{SEI, VC} = 0,70$, Tableau 5.8) montre que l'électrolyte liquide est encore en contact avec l'électrode, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus avant cyclage.

Après cyclage des électrolytes irradiés à 6 kGy, les valeurs des résistances de la SEI ont été multipliées par trois dans les cas de FEC et de VC (133 Ω pour FEC et 90 Ω pour VC, Tableau 5.8). Toutefois, les coefficients $\alpha_{SEI, FEC} = 0,94$ et $\alpha_{SEI, VC} = 0,89$ (Tableau 5.8) montrent qu'un film homogène est formé dans les deux cas.

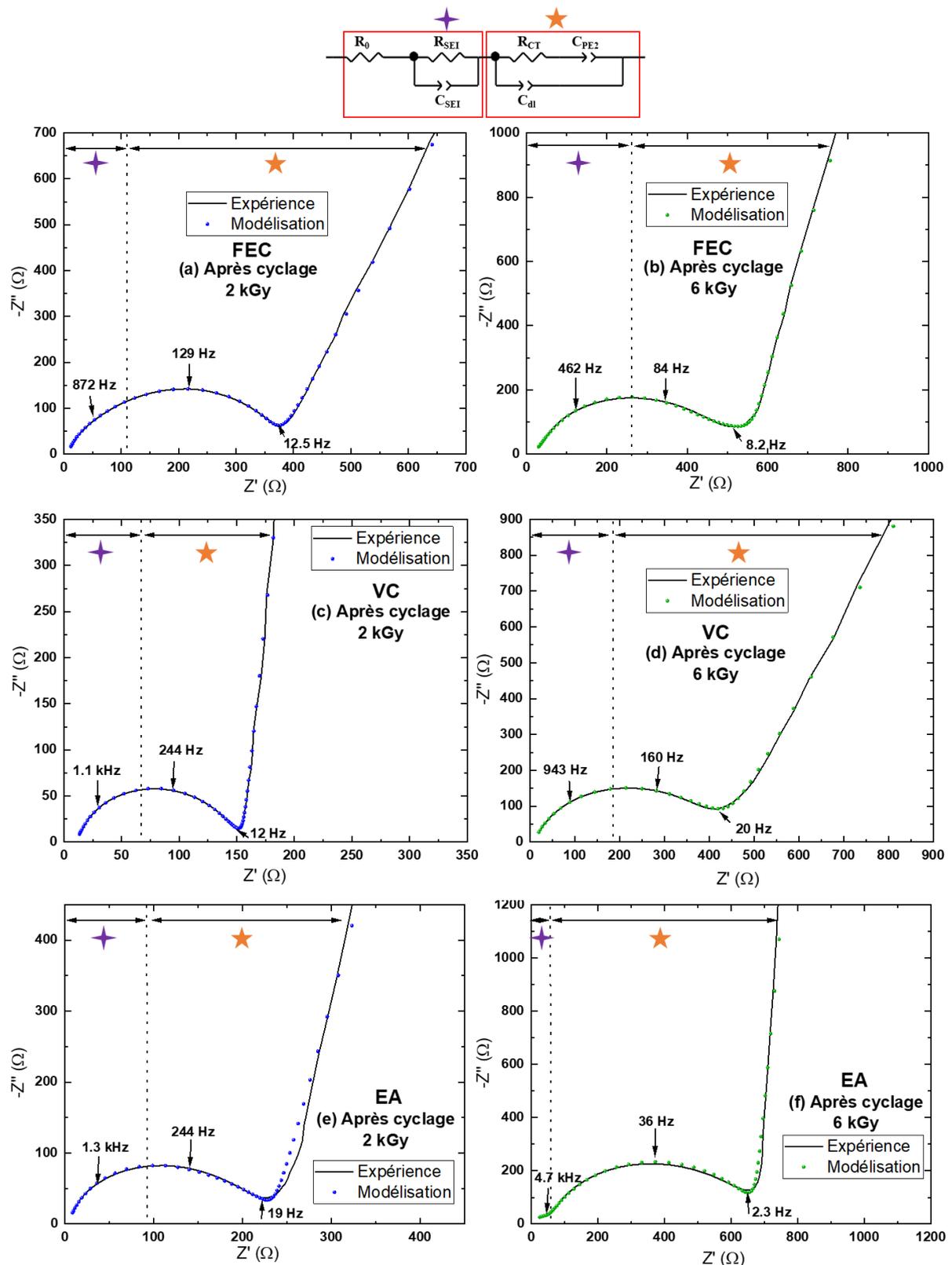


Figure 5.12. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) des piles-boutons contenant l'électrolyte en présence de 4% de FEC (a et b), 4% de VC (c et d) et 4% EA (e et f) irradié à 2 kGy et à 6 kGy, après cyclage. Le circuit équivalent utilisé pour la modélisation est représenté au-dessus des spectres d'impédance. Les modélisations correspondent à la simulation des données expérimentales et sont représentées par les points bleus (2 kGy, a, c et e) et verts (6 kGy, b, d et f) sur les spectres.

Tableau 5.8. Valeurs obtenues après la modélisation des spectres d'impédance de la Figure 5.12.

Electrolyte irradié (après cyclage)		R_0 (Ω)	$2R_{SEI}$ (Ω)	$\frac{Q_{SEI}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{SEI}}$)	α_{SEI}	$2R_{CT}$ (Ω)	$\frac{Q_{dl}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{dl}}$)	α_{dl}
Référence	2 kGy	5	120	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,98	130	$6,1 \cdot 10^{-5}$	0,70
	6 kGy	7	1560	$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,84	280	$2,9 \cdot 10^{-5}$	0,74
FEC	2 kGy	7	107	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,81	262	$7,1 \cdot 10^{-6}$	0,92
	6 kGy	13	266	$3,8 \cdot 10^{-6}$	0,94	356	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,70
VC	2 kGy	10	58	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,70	88	$4,6 \cdot 10^{-6}$	0,98
	6 kGy	8	180	$3,8 \cdot 10^{-6}$	0,89	270	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,70
EA	2 kGy	3	90	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1,00	149	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,70
	6 kGy	2	49	$3,0 \cdot 10^{-6}$	0,82	640	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,80

Les résistances de transfert de charge augmentent quels que soient la dose et l'additif utilisé, mais cette augmentation semble largement exacerbée après une irradiation à 6 kGy : 131 Ω pour une irradiation à 2 kGy contre 178 Ω pour 6 kGy pour FEC et 44 Ω à 2 kGy et 135 Ω à 6 kGy dans le cas de VC, Tableau 5.8). Un comportement similaire a été observé par Bongu *et al.*¹⁷¹ En effet, les expériences, qui consistaient à irradier une suspension de nanoparticules de silicium dans LP40, en présence ou non de FEC, ont montré que la résistance de transfert de charge est plus élevée en présence de l'additif.¹⁷¹ Les auteurs suggèrent que le polymère formé lors de la réduction de FEC au cours de l'irradiation serait plus réticulé que celui formé en l'absence de FEC, ce qui lui conférerait des propriétés élastométriques affectant le passage des ions Li^+ jusqu'à l'électrode.^{171,177} Jin *et al.* ont notamment montré que le polymère formé contient des unités de poly(oxyde d'éthylène), et qu'il est très hétérogène et réticulé en présence de FEC.²⁵¹ Des expériences similaires sur des électrolytes à base d'EC ont montré que le poly(oxyde d'éthylène) n'était pas réticulé en l'absence de FEC.²⁵¹ D'autres espèces telles que des carbonates et des carboxylates sont également présentes dans la SEI formée avec FEC.²⁸⁹

En fait, même si les produits issus de la réduction de FEC et de VC sont chimiquement similaires,¹⁵⁶ les résultats obtenus ici montrent que le transfert de charge est moins affecté en présence de VC (Tableau 5.8). Les valeurs de la résistance de transfert de charge suggèrent que la SEI est plus isolante quand FEC est utilisé. L'ajout de VC permet donc aux piles-boutons d'avoir une meilleure réponse électrochimique, qui se traduit notamment par de faibles valeurs de résistance de la SEI et une diminution des résistances de transfert de charge.

L'ajout d'EA dans l'électrolyte entraîne des résultats assez différents. En effet, la résistance de la SEI a été multipliée par un facteur 13 après le cyclage du système contenant de l'électrolyte irradié à 2 kGy (45 Ω après cyclage contre 3,5 Ω avant, Tableaux 5.7 et 5.8). De manière intéressante, cette résistance

diminue après une irradiation à une dose plus élevée (24,5 Ω après une irradiation à 6 kGy, Tableau 5.8). Cependant, la résistance de transfert de charge est fortement affectée par la couche formée (320 Ω pour une dose de 6 kGy, Tableau 5.8). De plus, la diminution de la résistance liée à une importante évolution de la fréquence de relaxation de la SEI (1,3 kHz à 2 kGy et 4,7 kHz à 6 kGy, Figure 5.12e et 5.11f) permettent d'affirmer que la composition de la SEI a été fortement modifiée. De plus, la résistance de transfert de charge plus élevée montre que la SEI est majoritairement constituée de composés isolants.^{273,274} Ces composés peuvent engendrer le blocage électronique de la surface et même emprisonner les ions Li^+ , empêchant la bonne diffusion de ces ions dans la structure du matériau actif de l'électrode. Par conséquent, EA ne semble pas être un additif intéressant.

3.3. Comparaison avec un vieillissement calendaire

3.3.1. Electrolytes non-irradiés

De la même façon que pour l'électrolyte de référence, seul le vieillissement à l'état initial sera comparé afin de mettre uniquement en parallèle les deux méthodes de dégradation. Les piles fabriquées avec l'électrolyte non-irradié et celles correspondant à un vieillissement calendaire d'une journée sont identiques. Aucune d'entre elles n'a été dégradée. Leurs spectres d'impédance respectifs sont présentés sur la Figure 5.13. Le Tableau 5.9 résume les valeurs obtenues lors des modélisations.

Tableau 5.9. Valeurs obtenues après la modélisation des spectres d'impédance de la Figure 5.13.

Electrolyte non-irradié		R_0 (Ω)	$2R_{SEI}$ (Ω)	$\frac{Q_{SEI}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{SEI}}$)	α_{SEI}	$2R_{CT}$ (Ω)	$\frac{Q_{dl}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{dl}}$)	α_{dl}
Référence	0 Gy	0	/	/	/	26	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,72
	Jour 1	5	/	/	/	23	$5,2 \cdot 10^{-6}$	0,90
FEC	0 Gy	0	/	/	/	15	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,72
	Jour 1	3	/	/	/	13	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,82
VC	0 Gy	0	/	/	/	11	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,70
	Jour 1	0	/	/	/	12	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,70
EA	0 Gy	0	/	/	/	14	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,70
	Jour 1	0	/	/	/	13	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,70

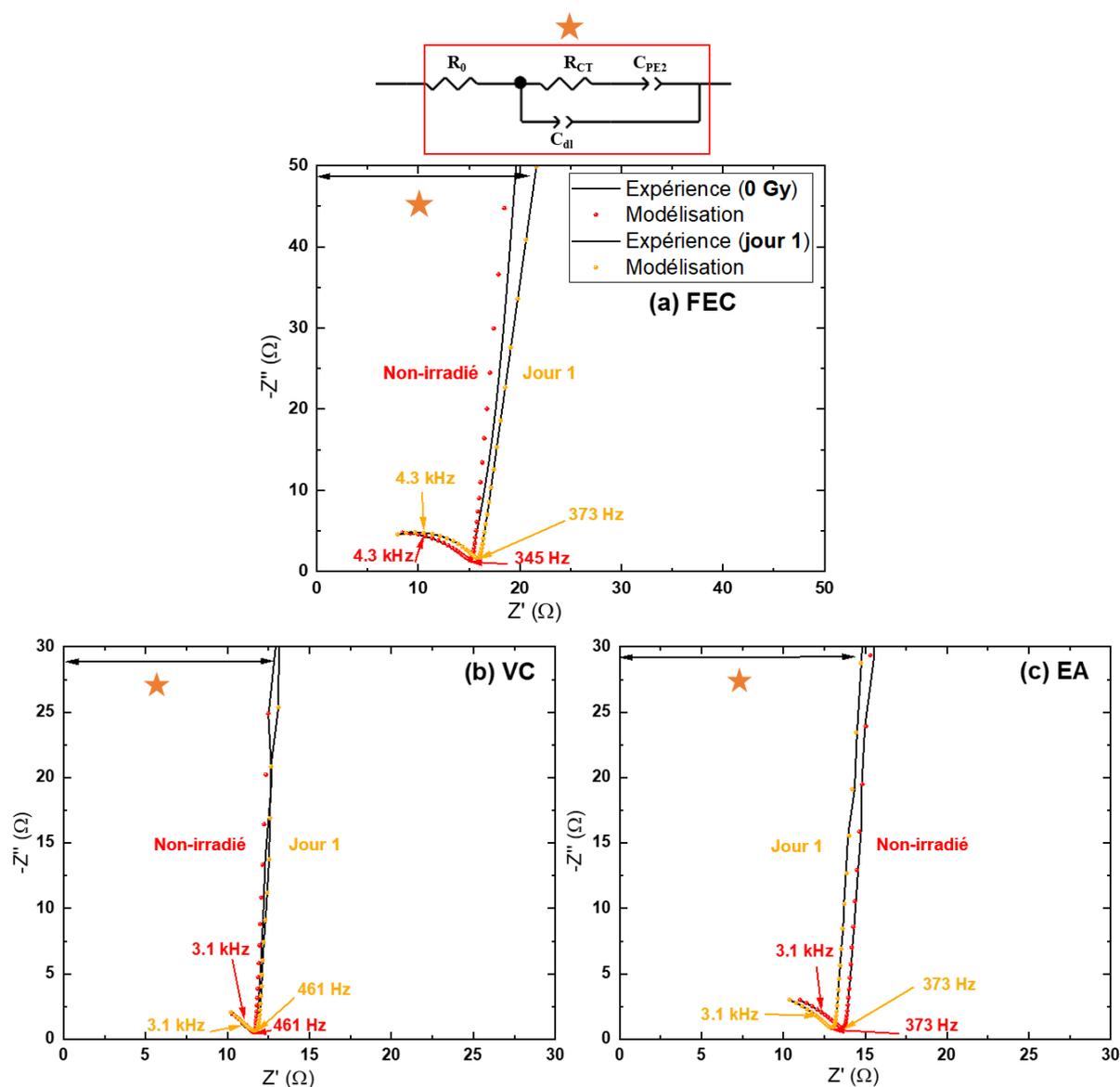


Figure 5.13. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) des piles-boutons symétriques contenant de l'électrolyte en présence de 4% de FEC (a), 4% de VC (b) et 4% EA (c) avant irradiation. Les électrolytes utilisés pour le vieillissement calendaire n'ont pas été irradiés. Les circuits équivalents sont représentés au-dessus des spectres. Les modélisations sont représentées par les points rouges pour le vieillissement radiolytique et jaunes pour le vieillissement calendaire.

3.3.2. Electrolytes irradiés à 2 kGy

La Figure 5.14 et le Tableau 5.10 montrent que les résultats sont très similaires après un vieillissement radiolytiques à 2 kGy ou calendaire. Par ailleurs, les piles fabriquées avec l'électrolyte et des additifs irradiés ne correspondent pas à des durées de vieillissement calendaire identiques : 10 jours pour FEC, 13 jours pour VC et 14 jours pour EA. Cela signifie donc que l'ajout d'additif module le vieillissement calendaire, puisqu'il est plus rapide pour FEC et plus lent pour VC ou EA.

Les résistances de l'électrolyte ne sont pas si différentes entre les additifs pour les deux types de vieillissement (Tableau 5.10). De plus, similairement aux analyses faites sur l'électrolyte irradié à 2 kGy, il y a également un dépôt d'espèces chimiques à la surface de l'électrode lors du vieillissement calendaire. L'inégalité $Q_{dl} < Q_{SEI}$ est vérifiée dans tous les cas, impliquant que l'électrolyte liquide est encore en contact avec l'électrode, ce qui signifie que le dépôt ne couvre probablement pas la totalité de l'électrode.

De plus, les résistances de la SEI sont très proches. Dans le cas de FEC, la résistance obtenue par radiolyse est légèrement plus faible que celle obtenue lors du vieillissement calendaire (4,5 Ω en radiolyse contre 6 Ω en calendaire, Tableau 5.10). Ce phénomène est inversé pour la résistance de transfert de charge. En effet, elle est légèrement plus faible en vieillissement calendaire que par radiolyse (32 Ω en radiolyse contre 29 Ω en calendaire, Tableau 5.10). Nous pouvons néanmoins considérer que ces valeurs sont très proches et les variations peu significatives. De plus, les fréquences de relaxation des différents processus : SEI (4,7 kHz), transfert de charge (873 Hz) et diffusion (55 Hz) sont identiques pour les deux types de vieillissement (Figure 5.14a), suggérant une fois encore, des processus de dégradation tout à fait comparables.

Dans le cas de VC, les valeurs des résistances de la SEI (6,5 Ω en radiolyse contre 6 Ω en calendaire, Tableau 5.10) et de transfert de charge (14,5 Ω en radiolyse contre 12,5 Ω en calendaire, Tableau 5.10) sont également très proches. Les fréquences de relaxation sont assez proches (Figure 5.14b). En effet, les phénomènes relaxent avec une fréquence du même ordre de grandeur, ce qui signifie que les processus de dégradation sont identiques et que les couches formées sont chimiquement similaires.

Pour EA, les résultats sont aussi très proches pour les deux types de vieillissement. Les résistances de la SEI (3,5 Ω en radiolyse contre 4 Ω en calendaire, Tableau 5.10), celles liées au transfert de charge (21,5 Ω en radiolyse contre 24,5 Ω en calendaire, Tableau 5.10), ainsi que les fréquences de relaxation (Figure 5.14c) montrent que les expériences de radiolyse et de vieillissement calendaire conduisent à des résultats équivalents.

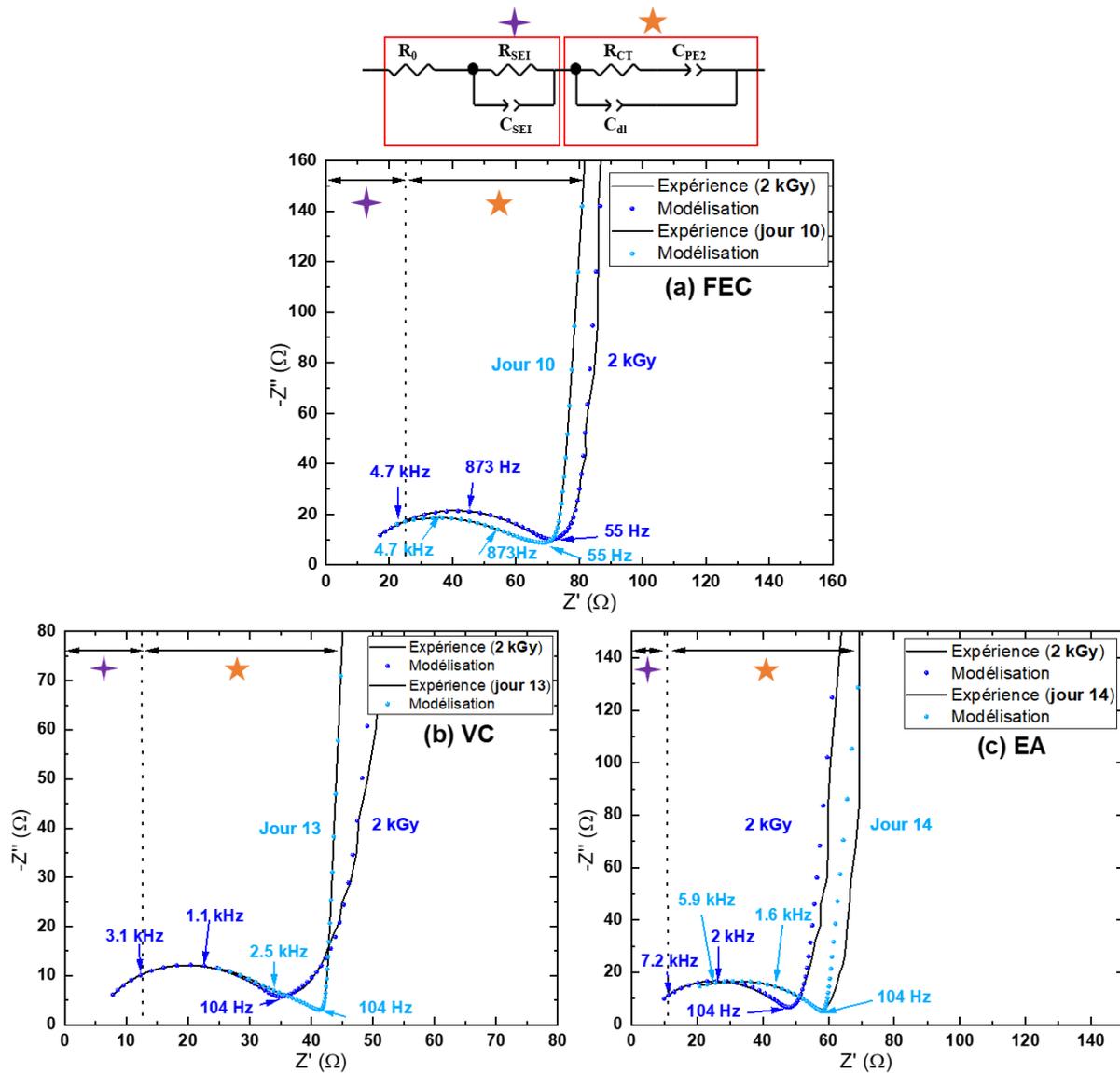


Figure 5.14. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour des piles-boutons symétriques contenant de l'électrolyte en présence de 4% de FEC (a), 4% de VC (b) et 4% EA (c) irradiés à 2 kGy. Les électrolytes utilisés pour le vieillissement calendaire n'ont pas été irradiés. Les circuits équivalents sont représentés au-dessus des spectres. Les modélisations sont représentées par les points bleus foncés pour le vieillissement radiolytique et bleus clairs pour le vieillissement calendaire.

Tableau 5.10. Valeurs obtenues après la modélisation des spectres d'impédance de la Figure 5.14.

Electrolyte irradié		R_0 (Ω)	$2R_{SEI}$ (Ω)	$\frac{Q_{SEI}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{SEI}}$)	α_{SEI}	$2R_{CT}$ (Ω)	$\frac{Q_{dl}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{dl}}$)	α_{dl}
Référence	2 kGy	3	23	$4,4 \cdot 10^{-6}$	0,99	59	$9,4 \cdot 10^{-5}$	0,70
	Jour 10	6	13	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,70	57	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,70
FEC	2 kGy	9	9	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,83	64	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,74
	Jour 10	5	12	$8,8 \cdot 10^{-4}$	0,70	58	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,70
VC	2 kGy	5	13	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,70	29	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,86
	Jour 13	6	12	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,70	25	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,90
EA	2 kGy	4	7	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,70	43	$8,9 \cdot 10^{-6}$	0,83
	Jour 14	3	8	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,70	49	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,70

Similairement à l'électrolyte de référence, les expériences par radiolyse permettent d'accélérer le vieillissement. Par ailleurs, l'ajout d'additif, notamment VC et EA, permet de moduler quel que peu cette accélération. En effet, les différents résultats obtenus montrent que le vieillissement était ralenti en présence de VC et d'EA. En effet, après une irradiation à 2 kGy, les expériences étaient environ 45 fois plus rapides par radiolyse (35 fois plus rapides pour FEC) par rapport au vieillissement calendaire.

3.3.3. Electrolytes irradiés à 6 kGy

La Figure 5.15 et le Tableau 5.11 montrent encore une fois que les résultats sont similaires pour les deux types de vieillissement. De la même façon, l'ajout d'additif module la vitesse de dégradation de l'électrolyte.

Les différences des valeurs des résistances de l'électrolyte se creusent davantage entre le vieillissement calendaire et le vieillissement par radiolyse à une dose plus élevée. Dans le cas de FEC, les deux résistances sont identiques (4 Ω , Tableau 5.11). Pour les autres additifs, les différences sont plus marquées. En effet, dans le cas de VC, la résistance de l'électrolyte est plus grande pour un vieillissement calendaire (5 Ω en radiolyse contre 9 Ω en calendaire, Tableau 5.11), alors que c'est l'inverse pour EA (14 Ω en radiolyse contre 7 Ω en calendaire, Tableau 5.11). Toutefois, il est assez difficile d'expliquer ce phénomène. De fait, l'ajout de VC permet de moins dégrader l'électrolyte sous radiolyse. Ceci pourrait notamment être corrélé aux expériences présentées dans le troisième chapitre de ce manuscrit, qui montraient que la production de dihydrogène était plus faible en présence de VC. Ainsi, VC présenterait des meilleurs propriétés anti-vieillessement.

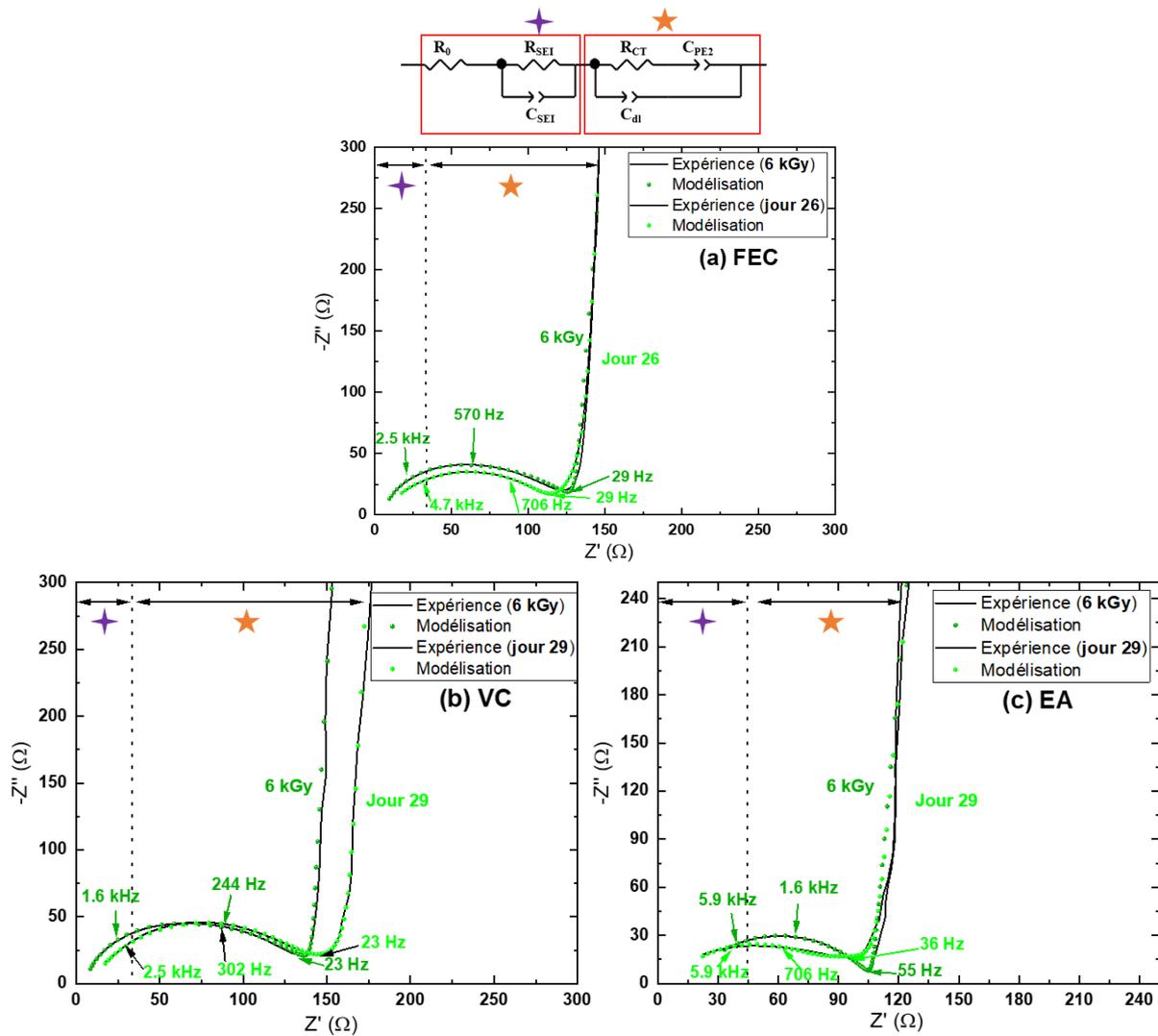


Figure 5.15. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) des piles-boutons symétriques contenant de l'électrolyte en présence de 4% de FEC (a), 4% de VC (b) et 4% EA (c) irradiés à 6 kGy. Les électrolytes utilisés pour le vieillissement calendaire n'ont pas été irradiés. Les circuits équivalents sont représentés au-dessus des spectres. Les modélisations sont représentées par les points verts foncés pour le vieillissement radiolytique et verts clairs pour le vieillissement calendaire.

Tableau 5.11. Valeurs obtenues après la modélisation des spectres d'impédances de la Figure 5.15.

Electrolyte irradié		R_0 (Ω)	$2R_{SEI}$ (Ω)	$\frac{Q_{SEI}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{SEI}}$)	α_{SEI}	$2R_{CT}$ (Ω)	$\frac{Q_{dl}}{2}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{dl}}$)	α_{dl}
Référence	6 kGy	6	107	$4,2 \cdot 10^{-6}$	0,86	153	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,70
	Jour 23	6	104	$4,7 \cdot 10^{-5}$	0,70	164	$5,1 \cdot 10^{-5}$	0,70
FEC	6 kGy	4	30	$2,8 \cdot 10^{-6}$	1,00	101	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,70
	Jour 26	4	24	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,70	112	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,70
VC	6 kGy	5	51	$4,4 \cdot 10^{-6}$	0,96	91	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,72
	Jour 29	9	26	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,70	131	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,75
EA	6 kGy	14	30	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,70	65	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,70
	Jour 29	7	31	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,70	73	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,70

Concernant les résistances de la SEI, les résultats montrent qu'elle est légèrement plus grande après irradiation que lors du vieillissement calendaire, dans le cas de FEC (15 Ω en radiolyse contre 12 Ω en calendaire, Tableau 5.11). Cette différence est très exacerbée dans le cas de VC, puisque la valeur de la résistance de la SEI est environ deux fois supérieure en radiolyse (25,5 Ω contre 13 Ω en calendaire, Tableau 5.11). Une question peut alors se poser : a-t-on atteint des chemins réactionnels supplémentaires en radiolyse ? Ortiz *et al.* ont montré que des espèces étaient formées après des expériences de radiolyse et non en électrochimie, ce qui suggère que la radiolyse permet la formation d'espèces issues de voies de réaction qui sont moins favorisées dans les expériences électrochimiques.¹⁶⁸

De manière intéressante et similairement à l'électrolyte sans additif, un film homogène et dense est formé après irradiation de l'électrolyte ($\alpha_{SEI, FEC} = 1,00$ et $\alpha_{SEI, VC} = 0,96$; Tableau 5.11), tandis que des « patches » de SEI sont plutôt formés lors des expériences de vieillissement calendaire ($Q_{dl} < Q_{SEI}$ et $\alpha_{SEI, FEC} = \alpha_{SEI, VC} = 0,70$; Tableau 5.11). Pour ces deux additifs, les résistances de transfert de charge sont plus grande en calendaire que par radiolyse (50,5 Ω contre 56 Ω en calendaire pour FEC et 45,5 Ω en radiolyse contre 65,5 Ω en calendaire pour VC, Tableau 5.11). Cependant, les fréquences de relaxation des différents phénomènes sont très proches quel que soit le type de vieillissement (Figures 5.14a et 5.14b). Des expériences réalisées par Kalaga *et al.* ont montré que la perte de capacité est élevée lors du vieillissement calendaire de l'électrolyte EC/EMC (3/7 %vol) contenant LiPF_6 (1,2 M).²⁹⁰ En fait, les auteurs suggèrent que la quantité de HF, qui provient des réactions autocatalytiques de LiPF_6 dans l'électrolyte et qui augmente au cours du temps, entraîne la dégradation de la batterie et la diminution de sa durée de vie.^{46,290}

EA présente un comportement différent de celui de FEC et de VC. En effet, les résistances de la SEI sont similaires pour les deux types de vieillissement (15 Ω en radiolyse contre 15,5 Ω en calendaire, Tableau 5.11). Par ailleurs, la couche formée est très hétérogène et/ou poreuse ($\alpha_{SEI, EA} = 0,70$; Tableau

5.11), dans les deux cas. Néanmoins, les fréquences de relaxation des processus de formation de la SEI, de transfert de charge et de la diffusion sont très proches (Figure 5.15c). Encore une fois, les phénomènes de dégradation sont similaires.

Ainsi, quel que soit l'additif utilisé dans l'électrolyte, la radiolyse permet de mimer le vieillissement calendaire de manière très accélérée. Après une irradiation à 6 kGy, ce gain de temps est d'environ 30, quel que soit l'électrolyte (Figure 5.16). En réalité, les seules différences marquantes sont dues à la morphologie de la SEI créée, qui prend la forme de « patches » lors du vieillissement calendaire, alors qu'en radiolyse des couches plus homogènes (couvrantes) sont formées. Comme expliqué précédemment, les cinétiques (et les chemins réactionnels) des phénomènes de vieillissement sont différentes dans les deux cas.

4. Conclusion

Pour conclure, nous avons suivi l'évolution de l'impédance de piles-boutons symétriques avec l'irradiation et le cyclage dans différents électrolytes et additifs ajoutés en faible quantité (4%). Les résultats ont montré que les résistances d'interface (R_{SEI} et R_{CT}) augmentaient avec la dose d'irradiation. Par ailleurs, l'irradiation à une dose relativement faible (2 kGy) a permis la formation d'une couche de passivation dans le cas de l'électrolyte de référence, et d'un dépôt d'espèces chimiques, précurseurs de la SEI, lors de l'ajout d'additifs. Lors d'une irradiation à 6 kGy, la nature de la SEI a évolué avec les additifs, ce qui s'est traduit par des différences de résistance. Dans le cas de VC, elle serait plus polymérique, grâce à la formation de poly(VC) notamment, comme observé le chapitre 4, alors qu'en présence de FEC, les polymères seraient plus réticulés. Cette réticulation modifie l'élasticité de la couche formée, empêchant le passage efficace des ions lithium jusqu'au matériau actif de l'électrode. En effet le transfert de charge est plus affecté en présence de FEC, et augmente fortement avec la dose d'irradiation. Par ailleurs, les différents résultats ont également montré que l'ajout d'EA dans l'électrolyte entraînait la formation d'une SEI composée d'espèces visiblement isolantes, qui provoquent le blocage électronique de la surface et empêchent la diffusion des ions Li^+ jusqu'à l'électrode.

De plus, des expériences ont été réalisées afin de déterminer si la radiolyse permettait d'obtenir des résultats similaires à un vieillissement calendaire des électrolytes. Nous avons montré que les processus de dégradation et les phénomènes de vieillissement sont similaires pour tous les systèmes testés. En fait, au-delà des petites variations de résistances entre les deux modes de dégradation, les seules différences marquantes sont visibles sur le coefficient α_{SEI} , ce qui suggère que la radiolyse (l'irradiation des électrolytes) permet la formation de films plus homogènes (dans les cas de l'électrolyte de référence et lors de l'ajout de FEC et de VC) à la surface de l'électrode, alors que des « patches » de SEI sont plutôt formés lors du vieillissement calendaire, conduisant à une moins bonne couverture de la surface de

l'électrode par les produits de décomposition de l'électrolyte. Néanmoins, les valeurs des fréquences de relaxation des phénomènes en jeu permettent d'affirmer que les espèces qui composent la SEI sont vraisemblablement les mêmes pour les deux types de vieillissement. En fait, les disparités sont notamment dues aux cinétiques qui sont différentes dans les deux cas. La cinétique est beaucoup plus rapide en radiolyse, puisqu'elle permet d'accélérer le vieillissement des électrolytes, dans nos conditions expérimentales, en divisant par un facteur 30 environ la durée des expériences. Le tableau représenté sur la Figure 5.16 permet de mieux rendre compte des différences et des facteurs d'accélération qui existent entre les expériences de vieillissement calendaire et radiolytique. De manière intéressante, certains additifs, comme VC, se démarquent par un ralentissement du vieillissement, ce qui permet de conclure sur ses excellentes propriétés anti-vieillessement. Cependant, il n'existe pas une linéarité dose-temps (Figure 5.16, gauche). En réalité, la Figure 5.16 montre qu'une irradiation de l'électrolyte à 2 kGy est largement suffisante pour tester différents électrolytes.

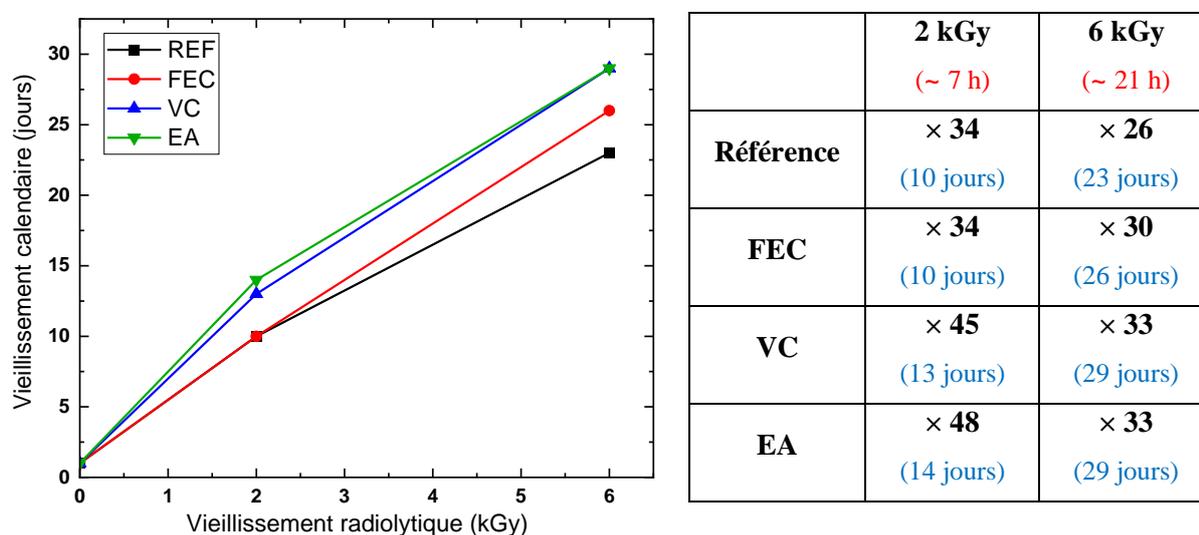


Figure 5.16. A gauche, représentation du temps du vieillissement calendaire en fonction du vieillissement radiolytique (exprimé en dose d'irradiation) des différents électrolytes et additifs utilisés au cours de ce travail. A droite, tableau représentant les facteurs d'accélération des expériences par radiolyse en fonction des systèmes étudiés.

Ainsi, il est possible d'affirmer que la radiolyse permet de mimer le vieillissement calendaire, mais sur des échelles de temps beaucoup plus courtes (Figures 5.16 et 5.17).

Nos résultats ouvrent ainsi la voie à l'utilisation de la chimie sous rayonnement comme technique très efficace pour tester différents électrolytes en un temps réduit et proposer ceux présentant les meilleures propriétés.

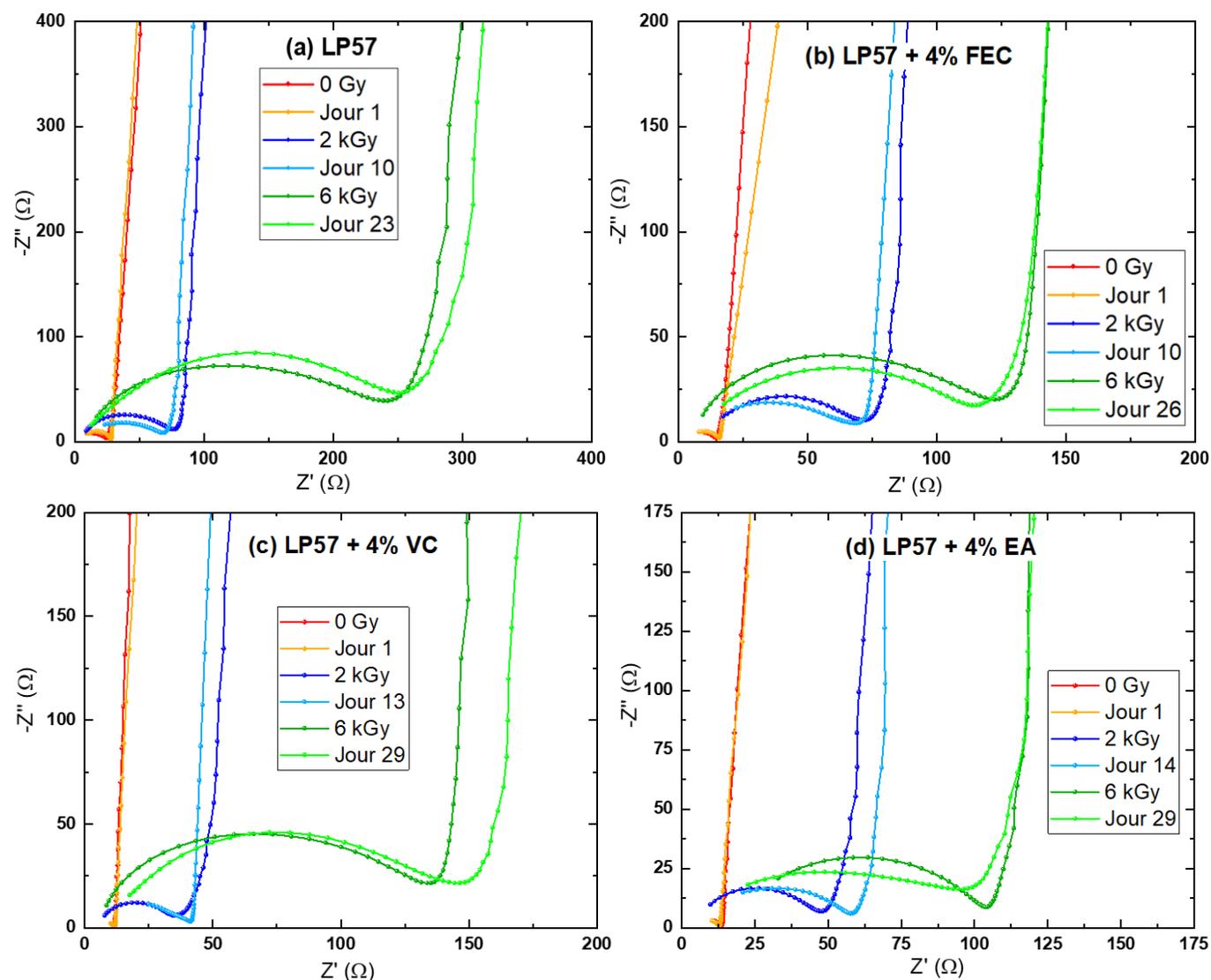


Figure 5.17. Comparaison des vieillissements radiolytiques et calendaires de l'électrolyte (a) de référence (sans additif), (b) contenant FEC, (c) contenant VC et (d) contenant EA.

CHAPITRE 6

SUIVI OPERANDO DU VIEILLISSEMENT D'UNE ELECTRODE DE SILICIUM ET D'UN ELECTROLYTE PAR RADIOLYSE

Une cellule électrochimique a été spécialement développée pour le cyclage, l'irradiation et l'analyse de gaz. Après avoir optimisé la cellule, les premiers résultats ont montré que les performances en cyclage, avec une électrode négative en silicium, étaient correctes au cours des premiers cycles. Des expériences d'irradiation de l'électrolyte seulement ont révélé une diminution des performances électrochimiques dès le premier cycle. Des analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique effectuées en fin de cyclage ont montré des différences morphologiques au niveau des SEI formées lors du cyclage avec de l'électrolyte non-irradié ou irradié à différentes doses. Des analyses XPS réalisées sur chacune des électrodes ont mis en avant de nombreuses similitudes entre les différentes expériences (cyclage, irradiation) concernant les espèces formées dans la SEI, mais aussi des différences, avec la formation de nouvelles espèces notamment. Des analyses de gaz effectuées pendant le cyclage de la cellule, en utilisant de l'électrolyte non-irradié et irradié à différentes doses, ont révélé une augmentation de la production de gaz avec l'irradiation. De manière intéressante, l'irradiation a conduit à la formation de méthane et de monoxyde de carbone, qui n'étaient pas observés lors du cyclage de la cellule avec de l'électrolyte non-irradié.

1. Cellule électrochimique pour le cyclage, l’irradiation et l’analyse de gaz.....	218
1.1. Principe de fonctionnement de la cellule	218
1.2. Optimisation de la cellule.....	218
1.2.1. Compression avec des plaques de PEEK (PolyEtherEtherKetone)	219
1.2.2. Utilisation d’aimants en néodyme.....	220
1.3. Choix des constituants utilisés dans cette étude	221
1.3.1. Choix des électrodes.....	221
1.3.2. Choix de l’électrolyte	223
2. Cyclage de la cellule électrochimique.....	223
2.1. Performance en cyclage de la cellule contenant une électrode de silicium et comparaison avec une cellule de type Swagelok	223
2.2. Analyse par spectroscopie d’impédance	227
2.3. Analyse de la surface de l’électrode négative par XPS	228
2.4. Analyse de gaz.....	231
2.4.1.1. Gaz formés au cours du premier cycle pour différents régimes de charge	231
2.4.2. Gaz produits à l’échelle de la batterie	233
3. Effet de l’irradiation sur les performances électrochimiques et la production de gaz.....	234
3.1. Dosimétrie de Fricke dans la cellule électrochimique	235
3.2. Mesure des rendements radiolytiques	235
3.3. Performance en cyclage après irradiation à différentes doses de l’électrolyte.....	236
3.4. Analyse de la surface des électrodes par XPS.....	240
3.5. Lien entre la production de gaz et la composition et la morphologie de la SEI...244	
4. Conclusion.....	247

La formation de gaz au cours du cyclage, la caractérisation de la SEI, ainsi que l'utilisation de la spectroscopie d'impédance ont très largement contribué à la compréhension des mécanismes de vieillissement au sein des batteries lithium-ion. Néanmoins, toutes ces caractérisations sont pour la plupart réalisées séparément et sans corrélation entre les phénomènes.

Dans ce contexte, une cellule électrochimique permettant des analyses *operando* et *post-mortem* a été développée afin d'identifier d'éventuelles synergies entre les processus. Cette cellule polyvalente, destinée au cyclage, à l'irradiation et à l'analyse de gaz a été développée en collaboration entre le CEA de Saclay et l'Institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN). L'ensemble du développement et des expériences a été effectué en collaboration avec Patrick Soudan, Philippe Moreau et Sarah Olivier-Archambaud.

Il convient de noter que cette cellule présente certaines contraintes, notamment en raison de son grand volume d'électrolyte nécessaire pour l'irradiation. Par conséquent, son comportement en cyclage n'est pas optimal, mais elle permet néanmoins de réaliser un certain nombre de cycles (plusieurs dizaines). Cela est suffisant pour ce travail puisque notre intérêt se porte uniquement sur les phénomènes survenant lors des premiers cycles.

Ainsi, les objectifs de ce chapitre sont les suivants : *i*) optimiser la cellule dans le but de pouvoir réaliser des expériences avec une électrode négative en silicium. Dans cette étape d'optimisation, il est important de déterminer si la cellule, et en particulier le silicium, est capable de résister à quelques cycles de charge et de décharge sans dégradation significative de ses performances. *ii*) Identifier l'influence de l'irradiation de l'électrolyte seulement sur les performances en cyclage. *iii*) Caractériser les phénomènes de vieillissement (irradiation, cyclage) à l'aide de différentes techniques, telles que de la microchromatographie en phase gazeuse (μ -GC) pour l'analyse de gaz au cours du cyclage, et la spectroscopie d'impédance électrochimique pour étudier les différents phénomènes résistifs. *iv*) Caractériser la surface des électrodes de silicium par spectrométrie photoélectronique X (XPS) afin de déterminer les espèces qui composent la SEI formée au cours du cyclage sans ou avec irradiation de l'électrolyte.

1. Cellule électrochimique pour le cyclage, l'irradiation et l'analyse de gaz

1.1. Principe de fonctionnement de la cellule

La cellule permettant les mesures operando est présentée sur la Figure 6.1. Cette cellule doit permettre de réaliser des cyclages, mais également de pouvoir être irradiée. Dans cette dernière configuration, seul l'électrolyte est irradié, et pas les électrodes. Les espèces réactives réagissent ensuite à la surface de(s) électrode(s) par diffusion/convection. Par conséquent, un grand volume (5 mL) d'électrolyte est nécessaire pour satisfaire à ce dernier critère. Comme les ampoules présentées dans le deuxième chapitre, cette cellule est en verre Pyrex dans laquelle deux tiges de tungstène sont fixées pour connecter les électrodes et le potentiostat.

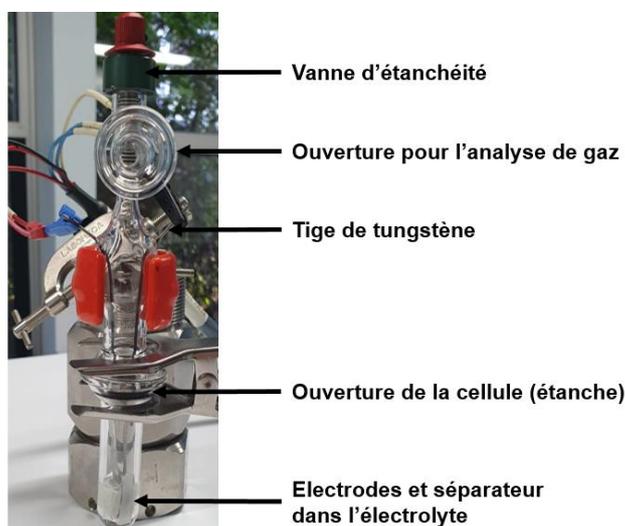


Figure 6.1. Photographie de la cellule développée pour le cyclage, l'irradiation et l'analyse de gaz.

Avant chaque utilisation, la cellule est nettoyée dans l'éthanol, puis séchée dans un four sous vide à 105°C pendant une nuit. De plus, l'étanchéité du système est permise grâce à une vanne métallique (vanne d'étanchéité, Figure 6.1). Cette vanne permet également l'injection des gaz dans les lignes de la micro-GC ou de la GC/MS lors des analyses. Les électrodes sont séparées par un papier Whatman et l'ensemble plonge directement dans l'électrolyte.

De manière similaire au montage en cellule Swagelok et en piles-boutons, il est nécessaire de minimiser la distance entre les électrodes. La principale difficulté dans une telle cellule est de trouver un système de compression suffisant dans un espace réduit. De fait, différents types de compression ont été étudiés et sont présentés dans la section 1.2.

1.2. Optimisation de la cellule

Afin d'éviter tous les problèmes liés à l'utilisation silicium, à savoir variation volumique entraînant la

pulvérisation des particules de silicium, formation d'une SEI instable, pulvérisation des particules (cf. chapitre 1), l'optimisation de la cellule a été réalisée en utilisant une électrode positive à base de NMC 811 provenant de Umicore. La contre-électrode utilisée est du phosphate de fer non-lithié (FePO_4). Ce matériau présente une très bonne efficacité en terme de durée de vie.⁸⁰ Concernant la méthode de compression utilisée, plusieurs tests ont été réalisés. Dans tous les cas, le cyclage galvanostatique a été effectué à un régime de C/5 pour une tension variant entre -0,42 V et 0,88 V. L'électrolyte utilisé était EC/DMC (1/1 v/v) contenant LiPF_6 (1 M) avec 10 % de FEC (LP30 + 10 % FEC).

1.2.1. Compression avec des plaques de PEEK (PolyEtherEtherKetone)

Le premier matériau utilisé pour la compression des électrodes et du séparateur a été le PEEK. La Figure 6.2 montre que le système permet d'atteindre une capacité de $212 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ au premier cycle (courbe en rouge, Figure 6.2b). Etant donné que la capacité spécifique théorique du NMC 811 est d'environ $250 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, ce premier résultat semblait prometteur.⁷²

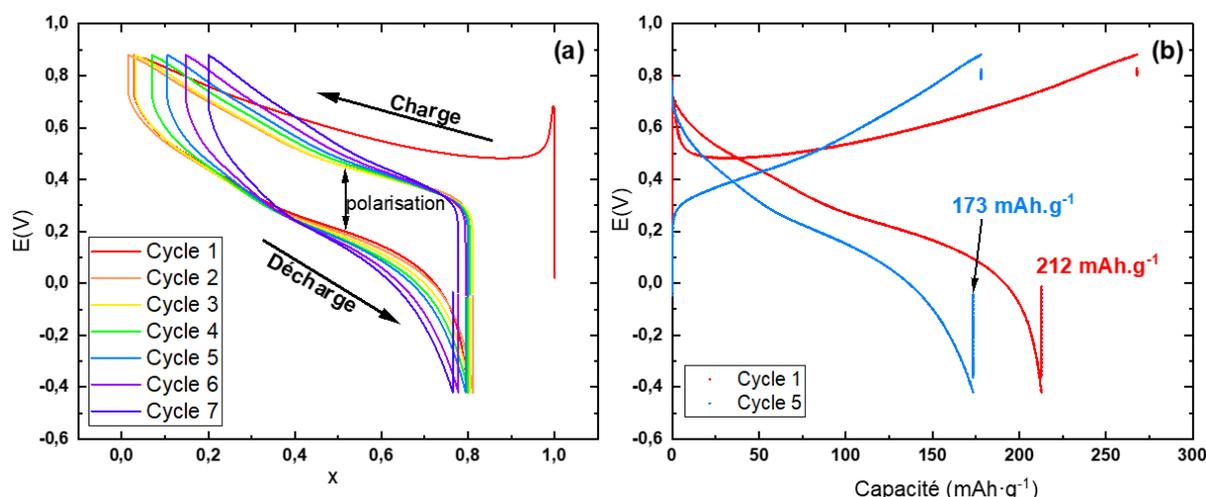


Figure 6.2. (a) Courbes de potentiel en fonction du nombre de lithium (x) échangés entre les deux électrodes comprimées par des plaques en PEEK. (b) Courbes de potentiel en fonction de la capacité au premier et au cinquième cycle.

Toutefois, la polarisation du système est très importante ($\sim 260 \text{ mV}$, Figure 6.2a). Dans une batterie lithium-ion, le phénomène de polarisation se produit aux interfaces électrolyte/électrode et électrode/collecteur de courant.²⁹¹ Lors de la décharge de la batterie, des réactions se produisent aux électrodes, générant un courant électrique. Cependant, divers facteurs peuvent entraîner une résistance supplémentaire à ce courant et ainsi provoquer une polarisation. L'une des principales sources de polarisation est la résistance ohmique, qui est causée par la résistance intrinsèque des matériaux utilisés et également par la résistance de l'électrolyte.²⁹² Une autre source de polarisation correspond à la polarisation dite de « concentration ».²⁹³ En effet, lorsque la batterie se décharge, les ions lithium (Li^+) se déplacent de l'électrode vers l'électrolyte, entraînant une diminution de la concentration de ces ions

près des électrodes, ce qui a pour conséquence une augmentation de la polarisation. Enfin, la polarisation peut également être causée par des réactions chimiques indésirables aux différentes interfaces énumérées ci-dessus. Ces réactions produisent des espèces chimiques qui interfèrent avec le flux d'ions Li^+ . Ainsi, comprendre la polarisation est essentiel pour évaluer les performances de la batterie et optimiser son fonctionnement. Dans la littérature, le phénomène de polarisation est souvent associé à la résistance de polarisation.²⁹⁴

Un autre paramètre à prendre en compte est la rétention de capacité. Ce terme fait référence à l'aptitude d'une batterie à conserver sa capacité au fil des cycles de charge et de décharge. Au fur et à mesure de son utilisation, des processus chimiques complexes se produisent à l'intérieur de la batterie, entraînant une perte de capacité. La rétention de capacité est très souvent exprimée en pourcentage. Elle indique la capacité disponible après un certain nombre de cycles. Elle peut être déterminée de la manière suivante :

$$\text{Rétention de capacité} = \frac{\text{capacité au } x^{\text{ème}} \text{ cycle}}{\text{capacité initiale}} \times 100 \quad \text{Eq. 49}$$

Dans l'expérience réalisée avec le PEEK comme matériau de compression, la rétention de capacité est de 82 % après 5 cycles (Figure 6.2b). Ce résultat montre que le système perd rapidement en capacité. Une diminution rapide de la capacité peut être provoquée par plusieurs facteurs, comme la qualité des matériaux utilisés, les conditions de charge et de décharge, la température d'utilisation (ici la température ambiante) ou encore la polarisation. Nous attribuons ici la perte de capacité à la forte polarisation du système. Afin de réduire la polarisation, l'une des approches que nous avons utilisées a consisté à modifier le mode de compression.

1.2.2. Utilisation d'aimants en néodyme

Afin d'essayer de limiter le phénomène de polarisation et d'obtenir une meilleure rétention de capacité, des aimants en néodyme ont été utilisés à la place du PEEK. Ce développement a été réalisé par Patrick Soudan (IMN, Université de Nantes). Les aimants en néodyme permettent en effet une bonne compression dans un espace restreint.²⁹⁵ Les résultats obtenus avec ce matériau sont présentés sur la Figure 6.3.

L'utilisation de ces aimants permet d'atteindre une capacité de $290 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ au premier cycle (Figure 6.3b), supérieure à celle mesurée dans le cas des matériaux PEEK. Par ailleurs, le système est capable de cycliser plus longtemps et avec une polarisation plus faible ($\sim 100 \text{ mV}$, Figure 6.3a). Ces résultats montrent clairement le rôle que joue le système de compression. La rétention de capacité est également meilleure : elle est égale à 87 % après 5 cycles, 45 % après 10 cycles et 26 % après 15 cycles. Ce mode de compression permet donc d'obtenir un meilleur compromis entre polarisation et rétention de capacité. Par conséquent, les aimants néodyme ont été utilisés dans ce travail.

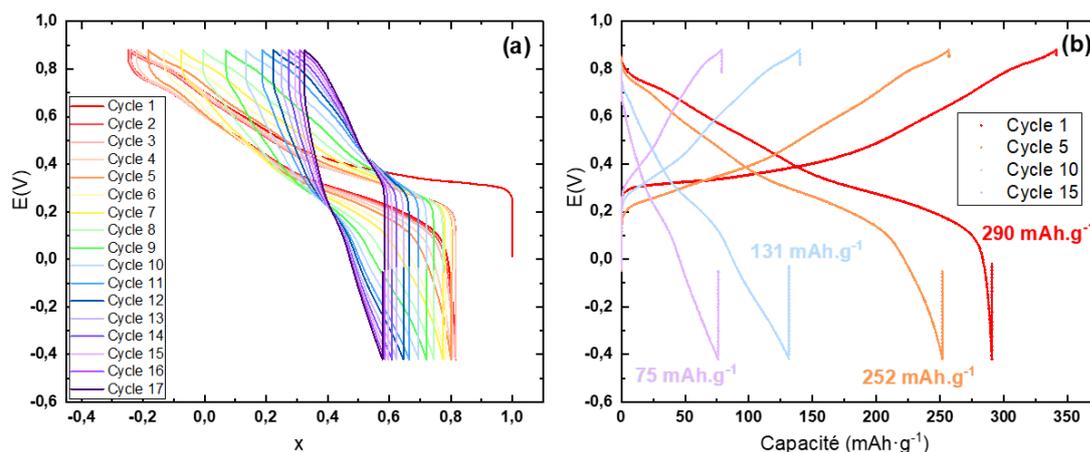


Figure 6.3. (a) Courbes de potentiel en fonction du nombre de lithium (x) échangés entre les deux électrodes comprimées par des aimants en néodyme. (b) Courbes de potentiel en fonction de la capacité après différents cycles.

En fait, la perte de capacité est rapide dans cette cellule. Néanmoins, cela ne pose pas de problème pour les expériences en cyclage avec le silicium puisque nous nous intéressons à ce qui se passe lors des premiers cycles.

1.3. Choix des constituants utilisés dans cette étude

1.3.1. Choix des électrodes

En ce qui concerne l'électrode négative, un matériau à base de silicium a été utilisé. Pour rappel, le silicium présente plusieurs avantages importants. Tout d'abord, il est le deuxième élément le plus abondant sur Terre et il est non-toxique. De plus, il offre une grande capacité spécifique théorique de $3579 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ et présente un potentiel moyen de $0,4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, ce qui réduit considérablement le risque de dépôt de lithium métal à sa surface.

Les électrodes de silicium utilisées dans ce travail ont été optimisées dans le cadre de la thèse de Nassima Kana (IMN, Université de Nantes).²¹⁸ Les particules de silicium utilisées ont un diamètre d'environ 150 nm , ce qui correspond à la taille critique observée par Liu *et al.* en dessous de laquelle les particules ne se fracturent pas lors de l'expansion volumique.¹⁴⁷ La surface spécifique du silicium est de $13,8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Différentes techniques de caractérisation physico-chimique ont montré que le silicium est cristallin (spectroscopie Raman, Figure 6.4a) et qu'il ne contient pas d'impureté organique (analyses ATG, Figure 6.4b).²¹⁸

L'additif conducteur utilisé est constitué de nanofeuillets de graphène, représentant 11 % de la masse totale du silicium. Les nanofeuillets ont une épaisseur de 7 nm , un diamètre de $15 \mu\text{m}$ et une surface spécifique de $120\text{-}150 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. L'acide tannique, considéré comme un polymère de coordination, a été utilisé comme liant lors de la formulation des électrodes. Sa formule chimique est présentée sur la Figure 6.4c. Les images MEB montrent que la distribution de la taille des particules, après formulation des

électrodes, est homogène (Figure 6.4d). Les électrodes présentent une porosité d'environ 45 %. Le collecteur de courant est en cuivre.

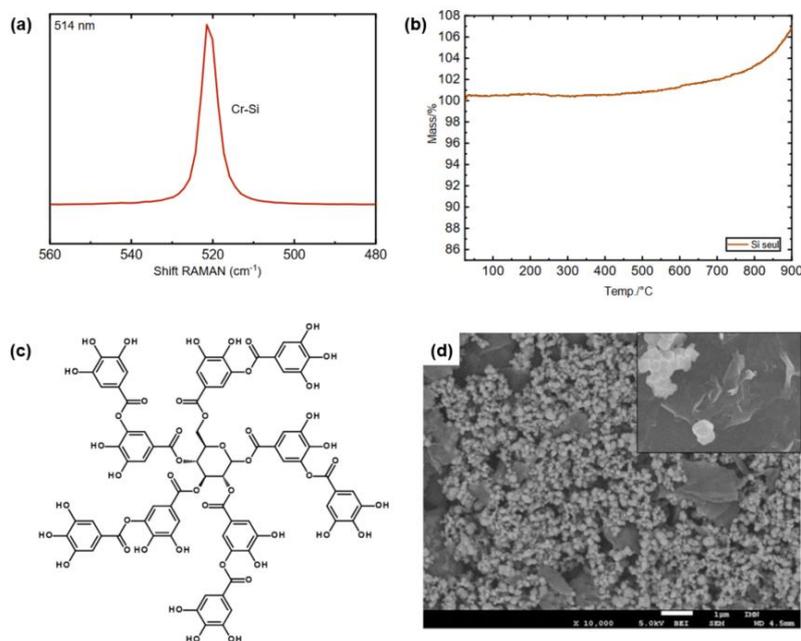


Figure 6.4. (a) Spectre Raman du silicium seul. (b) ATG du silicium (sous air à un flux de 5°C/min). (c) Formule chimique de l'acide tannique. (d) cliché MEB obtenu après formulation de l'électrode. Extrait et adapté de la thèse de Nassima Kana.²¹⁸

Une électrode positive de phosphate de fer lithié (LiFePO₄ ou LFP) a été choisie. En effet, ce matériau présente une très grande stabilité en cyclage.⁷⁶⁻⁷⁹ Les particules de LFP ont un diamètre d'environ 150 nm et sont recouvertes d'une coquille de carbone (~ 2 % en masse). Les particules de LFP ont été fournies par Philippe Moreau (IMN, Université de Nantes).

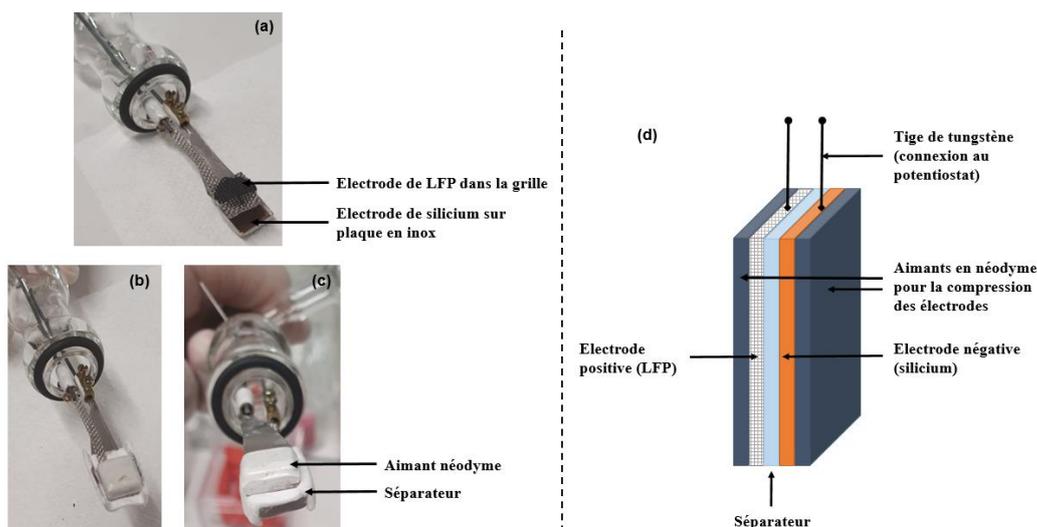


Figure 6.5. Photographies des électrodes utilisées lors du cyclage de la cellule (a), du système de compression du côté de la grille contenant du LFP (b) et du côté de l'électrode de silicium (c). (d) représente un schéma de principe des électrodes et du mode de compression.

Avant le montage de la cellule operando, les électrodes à base de LFP sont ajoutées dans une grille en inox, puis pressées à une pression de 5 tonnes pendant 30 secondes (Figure 6.5a). L'ensemble des électrodes (silicium et LFP), le séparateur, ainsi que les aimants en néodyme sont séchés dans un four Buchi à 90°C pendant une nuit. Une fois séchée, la cellule est montée en boîte à gants.

1.3.2. Choix de l'électrolyte

L'additif principalement utilisé avec une électrode négative en silicium est le carbonate de fluoroéthylène (FEC), car il favorise la formation d'une SEI qui recouvre la surface de l'électrode, améliorant ainsi sa résistance mécanique. De plus, le FEC permet de réduire la polarisation et l'impédance totale du système.²⁸⁰ D'autres études montrent également que l'ajout de FEC permet de réduire la capacité irréversible ainsi qu'une bonne stabilité en cyclage.²⁹⁶ Nous avons donc utilisé l'électrolyte LP30 contenant 10 % de FEC lors des expériences présentées ci-dessous.

Comme mentionné précédemment, cette cellule a également été développée pour des études d'irradiation. Afin d'analyser l'impact du vieillissement de l'électrolyte sur les processus électrochimiques et le fonctionnement global du système, seul l'électrolyte doit être soumis à l'irradiation, et pas les électrodes. Pour cela, il a été nécessaire d'optimiser le volume d'électrolyte utilisé dans la cellule. La quantité optimale pour permettre l'irradiation de l'électrolyte seul s'est avérée être de 5 mL. Par conséquent, nous avons maintenu un volume d'électrolyte équivalent pour toutes les expériences réalisées dans cette cellule électrochimique. Notons que l'ajout d'un tel volume n'est pas optimal pour les expériences d'électrochimie.

2. Cyclage de la cellule électrochimique

2.1. Performance en cyclage de la cellule contenant une électrode de silicium et comparaison avec une cellule de type Swagelok

Le cyclage de la cellule operando est effectué pour des potentiels variant de -2,40 à -3,40 V vs (LFP/FP). FP correspond au phosphate de fer, qui est utilisé lors de la formulation de l'électrode de LFP. Il est important de souligner que des potentiels plus bas peuvent être atteints. Cependant, des expériences préliminaires ont révélé que le dépôt de lithium métal à la surface de l'électrode négative se produisait à partir de -3,42 V vs (LFP/FP). Ainsi, afin d'éviter ce dépôt et donc une diminution encore plus rapide de la capacité de la batterie, nous avons pris la décision de ne pas travailler avec des potentiels inférieurs à -3,40 V vs (LFP/FP).

Afin de comparer les performances en cyclage de la cellule électrochimique, des tests en cellule Swagelok ont été réalisés. Comme mentionné dans le deuxième chapitre, les cellules Swagelok sont des

cellules électrochimiques qui permettent d'atteindre des performances optimales lors du cyclage. Lors du cyclage dans ce type de cellule, le LFP a été remplacé par du lithium métal, puisque la mise en forme du LFP est complexe. De fait, le potentiel choisi pour le cyclage a donc varié entre 0,05 V et 1 V vs Li^+/Li , afin d'éviter le dépôt de lithium métal à la surface de l'électrode de silicium. Contrairement aux expériences dans la cellule électrochimique, la quantité d'électrolyte utilisé dans la cellule Swagelok est de 180 μL .

Dans les deux cas, les régimes de charge sélectionnés pour les expériences ont été les suivants : C/40 pour le premier cycle, où la lithiation complète et la délithiation durent chacune 40 heures ; C/20 pour les trois cycles suivants, et C/10 pour les soixante derniers cycles. Pour le premier cycle, nous avons opté pour un régime de charge plus lent (C/40) afin de favoriser la formation d'une SEI stable et de bonne qualité. Les résultats en cyclage sont présentés sur la Figure 6.6. Il faut noter que le silicium est utilisé comme électrode positive dans ce cas alors que c'est l'électrode négative dans la cellule en verre. Pour faciliter la compréhension, nous utiliserons plus explicitement le terme « lithiation » et celui « délithiation » pour désigner le processus électrochimique pour le silicium.

Les résultats en cyclage mettent en évidence une polarisation significative de la cellule operando (350 mV, Figure 6.6a). Toutefois, La polarisation de la cellule Swagelok est également importante, quoiqu'un peu plus faible (290 mV, Figure 6.6c).

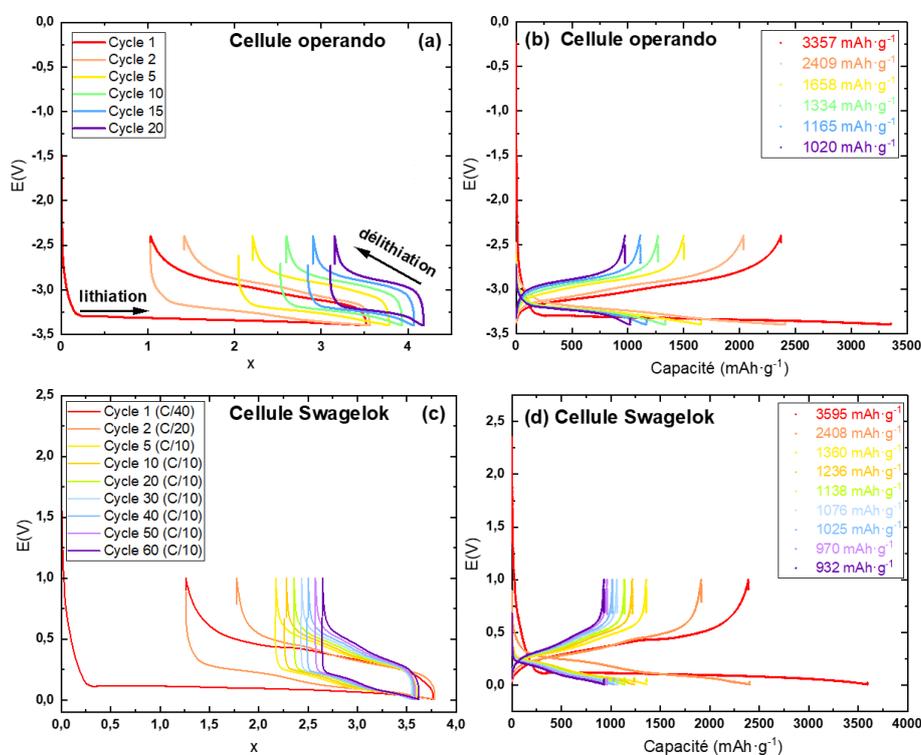


Figure 6.6. Courbes de potentiel en fonction du nombre de lithium (x) échangés entre les deux électrodes pour la cellule operando (a) et pour la cellule Swagelok (c). Courbes de potentiel en fonction de la capacité après différents cycles pour la cellule operando (b) et pour la cellule Swagelok (c). Le code couleur utilisé est le même pour (a) et (b), ainsi que pour (c) et (d).

Il est intéressant de noter que les capacités de la première lithiation sont assez proches pour les deux cellules : $3357 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la cellule operando (Figure 6.6b) et $3595 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la cellule Swagelok (Figure 6.6c). Ces résultats montrent que la capacité de première lithiation de la cellule operando est très correcte, bien qu'elle soit légèrement inférieure à la valeur théorique ($3579 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).

Le Tableau 6.1 et la Figure 6.7 présentent les valeurs de capacité et de rétention de capacité en fonction des cycles et des régimes de charge utilisés pour les deux cellules. Les résultats indiquent qu'une augmentation du régime de charge à partir du deuxième cycle entraîne une accélération de la dégradation, conduisant ainsi à une diminution rapide de la capacité de la batterie et, par conséquent, à une baisse rapide de la rétention de la capacité (67 % au deuxième cycle pour la cellule Swagelok contre 72 % pour la cellule operando). Bien que les valeurs des deux cellules soient assez similaires, la cellule Swagelok permet une durée de cyclage plus longue.

Tableau 6.1. Capacité de décharge (en $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) de la cellule Swagelok et de la nouvelle cellule operando en fonction du régime de charge.

Cycle	Régime de charge	Capacité de décharge en $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (rétention de capacité)	
		Swagelok	Nouvelle cellule operando
1	C/40	3595 (100 %)	3357 (100 %)
2	C/20	2408 (67 %)	2409 (72 %)
5	C/10	1360 (38 %)	1658 (49 %)
10	C/10	1236 (34 %)	1334 (40 %)
15	C/10	1191 (33 %)	1165 (35 %)
20	C/10	1138 (32 %)	1020 (30 %)
30	C/10	1076 (30 %)	/
40	C/10	1025 (29 %)	/
50	C/10	970 (27 %)	/
60	C/10	932 (26 %)	/

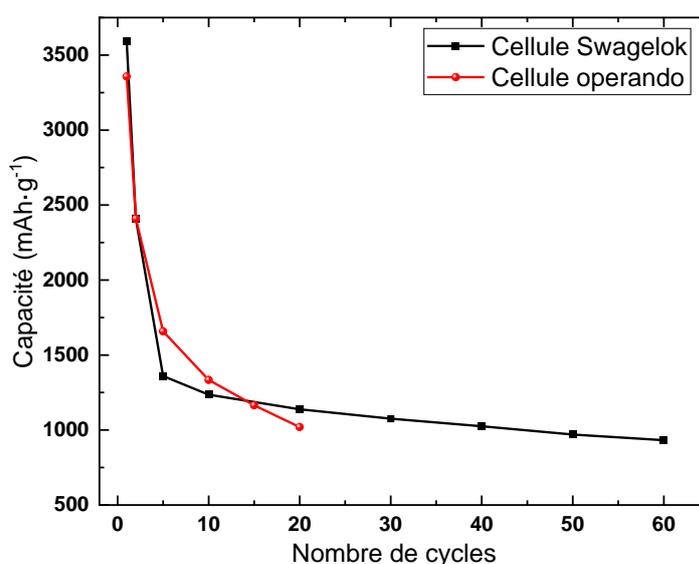


Figure 6.7. Courbe de la capacité en fonction du nombre de cycles pour les deux types de cellule.

À partir du cinquième cycle, le régime de charge choisi est C/10. Une diminution très rapide de la

capacité est une nouvelle fois observée, passant à $1360 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la cellule Swagelok et à $1658 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la cellule operando au cinquième cycle. De manière intéressante, les valeurs de rétention de capacité diminuent de manière moins prononcée au cours des dix premiers cycles lors du cyclage de la cellule operando qu'avec la cellule Swagelok (Tableau 6.1).

Une observation intéressante concernant la cellule Swagelok est que la diminution de la capacité de la batterie entre le dixième et le soixantième cycle (régime de charge constant) est nettement plus lente. Il est intéressant de noter que Vortmman-Westhoven *et al.* ont observé une évolution similaire de la capacité dans leur système de type pouch-cell en fonction du régime de charge choisi.²⁹⁷ Les auteurs ont constaté une diminution significative de la capacité lorsque le régime de charge était plus élevé, ainsi qu'une diminution constante de la capacité lors d'un régime de charge constant. Ces observations ont été attribuées à l'effet du régime de charge sur la distribution des ions lithium. En effet, avec un régime de charge plus lent, une plus grande quantité d'ions lithium est insérée dans la structure du matériau de l'électrode négative.

Bien que les résultats initiaux soient comparables à ceux obtenus avec la cellule Swagelok, la performance de la cellule operando se détériore plus rapidement.²⁹⁸ Après une vingtaine de cycles, la cellule operando présente une capacité très faible, avec une quasi-absence d'échange d'ions Li^+ (Tableau 6.1). Plusieurs raisons peuvent rendre compte de ce phénomène : premièrement, le silicium a subi une contrainte mécanique excessive, du fait d'un changement volumique du silicium (300 %). Cela peut entraîner la pulvérisation des particules de silicium, la formation en continu de la SEI, réduisant considérablement la quantité d'ions lithium pouvant être cyclés, ainsi qu'une perte de contact électrique entre les particules, puis entre les particules et le collecteur de courant, ce qui isole électriquement le silicium. Kamali *et al.* suggèrent que la capacité diminue en raison de l'agrégation des particules sous forme de blocs denses et inactifs.²⁹⁹ Par conséquent, la simple réduction de la taille des particules ne peut pas éliminer efficacement l'effet de la lithiation sur la capacité de l'électrode.^{300,301} Il est possible que dans notre configuration expérimentale, la réduction de la taille des particules de silicium à 150 nm ne soit pas suffisante. Deuxièmement, le système de compression utilisé peut entraîner une polarisation importante du système et/ou ne pas être suffisant pour permettre un cyclage prolongé. Enfin, l'étanchéité du système n'est pas maintenue après plus d'une semaine de cyclage, ce qui entraîne une augmentation de la quantité d'eau et d'oxygène dans le système et accélère le déclin du fonctionnement de la cellule.

En fin de compte, bien que les performances électrochimiques de la cellule operando ne soient pas exceptionnelles, elles restent comparables à celles observées lors des premiers cycles dans la cellule Swagelok (Figure 6.7). Il est important de noter que ces résultats peuvent être également dus à l'utilisation du silicium comme matériau actif et au grand volume d'électrolyte utilisé. Ainsi, toutes les limitations ne peuvent pas être attribuées uniquement à la cellule expérimentale utilisée.

2.2. Analyse par spectroscopie d'impédance

Des analyses par spectroscopie d'impédance ont également été réalisées avant et après le cycle de pré-formation de la SEI (un cycle en C/40). Ces analyses ont été effectuées pour des fréquences variant de 184 kHz à 100 mHz. Les résultats d'impédance sont présentés sur la Figure 6.8 et dans le Tableau 6.2.

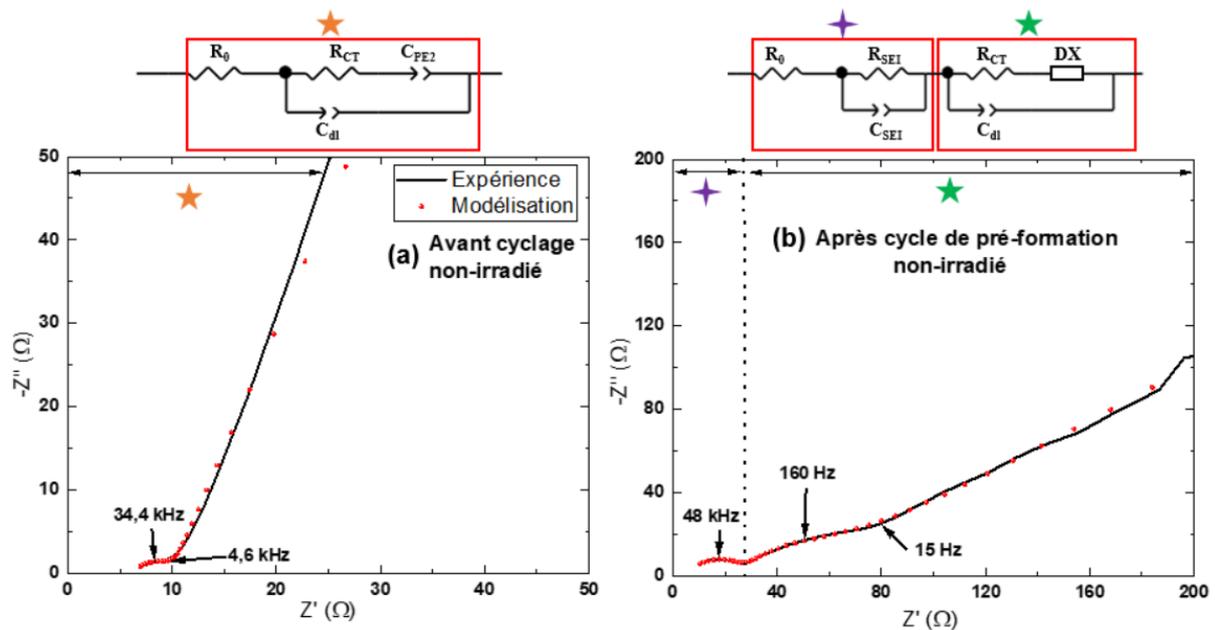


Figure 6.8. Spectres d'impédance avant (a) et après (d) cyclage de la cellule operando.

Avant cyclage, les résultats montrent que la résistance de l'électrolyte est faible (6 Ω , Figure 6.8a et Tableau 6.2.). Cela signifie que la conductivité de l'électrolyte dans la cellule est bonne. De plus, il n'y a pas de formation d'une SEI. La résistance de transfert de charge est également faible (5 Ω , Tableau 6.2.).

Tableau 6.2. Valeurs obtenues après la modélisation des spectres d'impédance de la figure 6.7.

Éléments		R_0 (Ω)	R_{SEI} (Ω)	Q_{SEI} ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{SEI}}$)	α_{SEI}	R_{CT} (Ω)	Q_{dl} ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{dl}}$)	α_{dl}
Non-irradié	Avant cyclage	6	/	/	/	5	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,70
	Après 1 cycle (C/40)	5	22	$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,75	32	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,70

Les analyses EIS, après le cycle de pré-formation, ont été effectuées à la fin de la délithiation. Les résultats indiquent que la résistance de l'électrolyte est similaire à celle obtenue avant cyclage. Cependant, le spectre d'impédance présente deux demi-cercles distincts, qui correspondent aux processus de formation de la SEI et de transfert de charge (Figure 6.8b). De plus, le phénomène de diffusion est caractérisé par un élément de diffusion (DX), suggérant la présence d'un processus de diffusion semi-infini dans le matériau d'électrode. Par ailleurs, la résistance de la SEI est faible (22 Ω ,

Tableau 6.2) et le coefficient $\alpha_{SEI} = 0,75$ indique que la couche formée est poreuse sur la surface de l'électrode négative. La résistance de transfert de charge est également faible (32 Ω , Tableau 6.2). Ainsi, la couche formée semble principalement composée d'éléments conducteurs. Des analyses XPS ont également été réalisées afin de confirmer ou non cette observation.

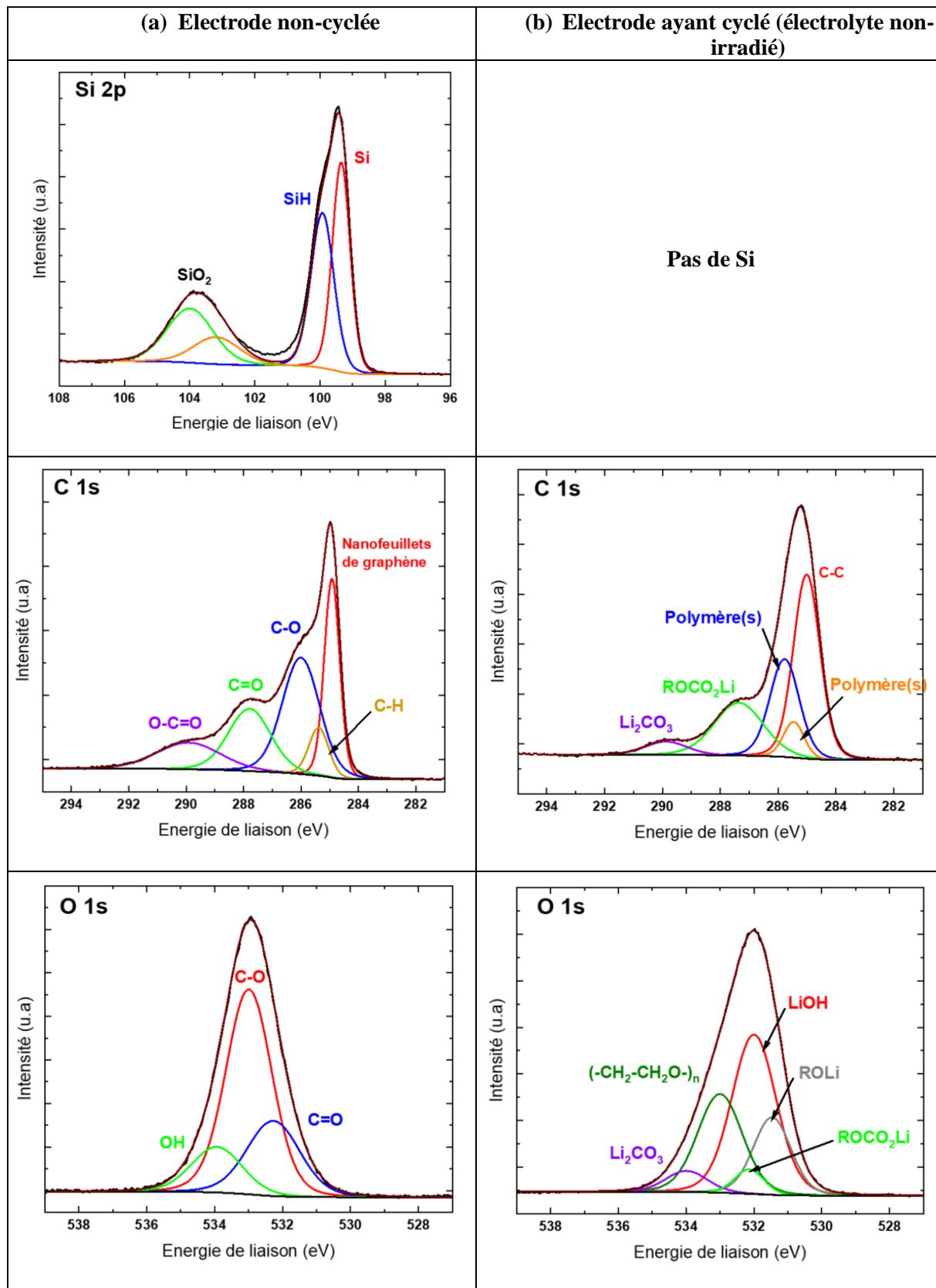
2.3. Analyse de la surface de l'électrode négative par XPS

Les électrodes de silicium ont été analysées par XPS avant et après cyclage. Pour les expériences avant cyclage, les électrodes ont été mises en contact avec l'électrolyte. Après récupération, les électrodes (avant ou après cyclage) ont été nettoyées avec quelques gouttes de DMC (carbonate de diméthyle), présent dans l'électrolyte, afin d'éliminer un maximum de sel de lithium présent sur l'électrode. Ensuite, le solvant a été éliminé à l'aide d'un papier absorbant Kimtech, et les électrodes ont été séchées en boîte à gants pendant plusieurs heures/jours avant les analyses. Les spectres correspondants sont présentés sur la Figure 6.9.

En ce qui concerne le silicium, le spectre présente une bande Si 2p, constituée des trois composantes : la première est attribuée au silicium constitutif de l'électrode à 99,5 eV ($2p_{3/2}$), la deuxième à 99,9 eV ($2p_{1/2}$) qui correspond à SiH, ainsi qu'une autre composante correspondant à l'oxyde de surface (SiO_2) et dont le maximum est situé à 103,8 eV.³⁰² Une observation intéressante est que l'analyse de l'électrode ayant cyclé avec de l'électrolyte non-irradié ne montre aucune bande de silicium. Cela suggère que la surface de l'électrode est entièrement recouverte par une couche (SEI). Cette observation est cohérente avec les analyses par spectroscopie d'impédance décrites ci-dessus.

Au niveau du spectre du carbone (C 1s), plusieurs différences significatives sont observées entre l'électrode qui n'a pas cyclé et celle ayant cyclé. Sur l'électrode non cyclée, le spectre présente plusieurs composantes. La bande fine à 285,0 eV correspond aux nanofeuillets de graphène (carbone conducteur) utilisés lors de la formulation du silicium. Les autres composantes sont attribuées aux liaisons C–H (285,4 eV), C–O (286,0 eV), C=O des carbonates (287,8 eV) et O–C=O des carbonates également (290,0 eV). En revanche, pour l'électrode ayant cyclé, le signal des nanofeuillets de graphène a disparu. À la place, nous observons une contribution à 285,0 eV correspondant à des carbones liés à d'autres atomes de carbone (C–C).^{303,304} Deux autres contributions à environ 285,5 eV et 285,8 eV sont attribuées à la formation d'espèces polymériques.³⁰⁵ Cependant, l'attribution de ces bandes est peu évidente, le poly(oxyde d'éthylène), reporté dans le chapitre 5, ayant été assigné à une composante à 286,5 eV dans la littérature, ne semble pas correspondre à ces espèces.³⁰³ Il est toutefois difficile de proposer une structure des polymères pour le moment. De plus, un composé couramment formé dans la couche SEI, $ROCO_2Li$, est également observé ici à une énergie de liaison de 287,5 eV.³⁰⁶ Enfin, nous observons la présence de Li_2CO_3 , autre espèce couramment formée dans la SEI, à une énergie de liaison

290,0 eV.^{303,307} Les attributions ont été obtenues en croisant les résultats expérimentaux avec les données de l'oxygène et du lithium.



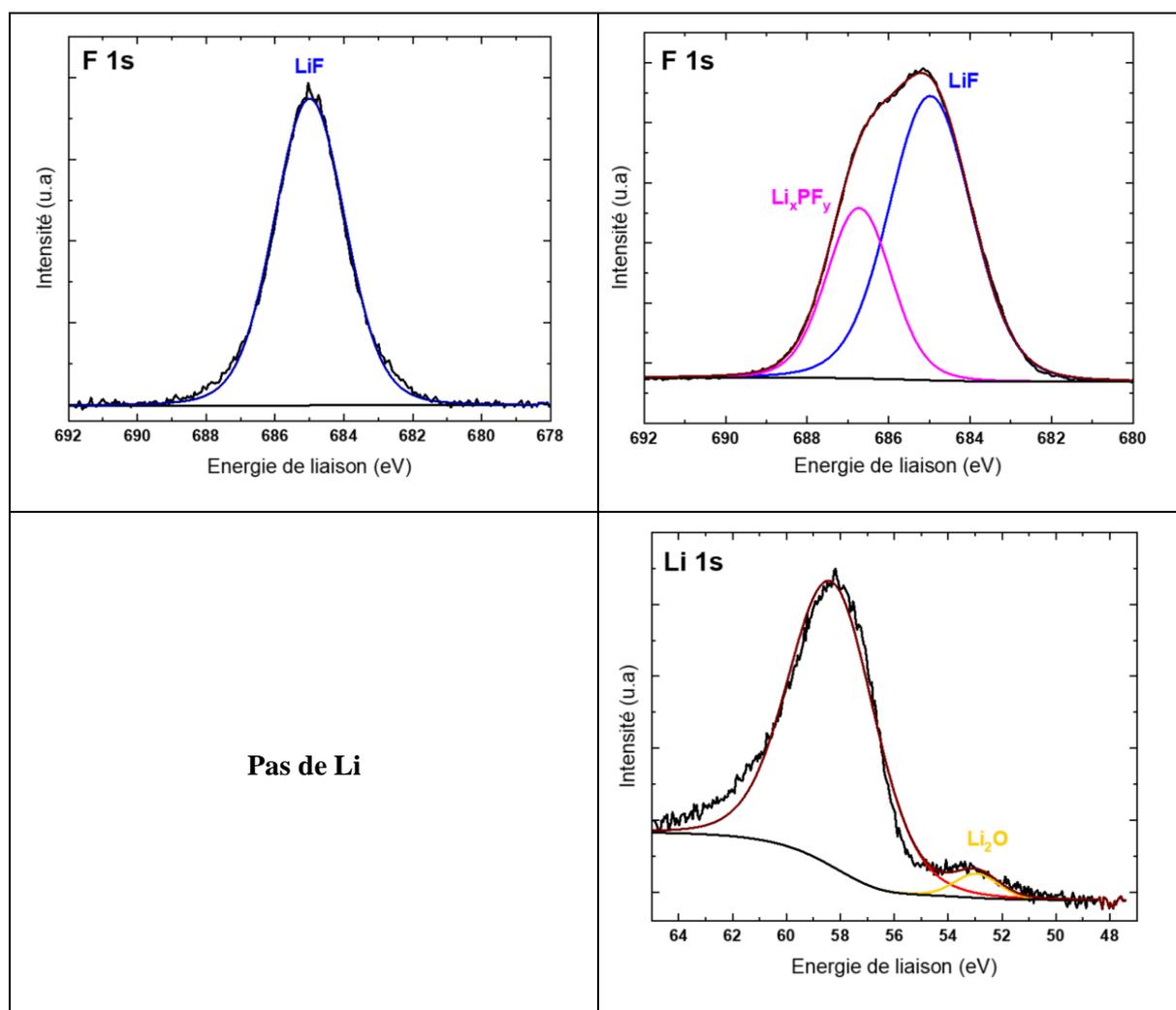


Figure 6.9. Spectres XPS (Si 2p, C 1s, O 1s, F 1s et Li 1s) mesurés sur une électrode de silicium avant cyclage (a, à gauche) et après cyclage (b, à droite). L'enveloppe marron correspond à la modélisation des espèces.

Le spectre de l'oxygène (O 1s) avant cyclage révèle la présence de trois composantes, correspondant aux liaisons C=O (532,0 eV) et C–O (532,9 eV) de l'électrolyte, ainsi qu'à des composés OH attribués à la présence d'eau, même en faible quantité. Il est intéressant de remarquer que ces composés peuvent réagir avec les ions lithium pendant le cyclage, conduisant à la formation d'hydroxyde de lithium (LiOH). Cette contribution est notamment observée à 532,0 eV sur le spectre de l'oxygène obtenu après cyclage.³⁰⁸ De plus, le spectre met également en évidence la formation de ROCO₂Li présentant une énergie de liaison de 532,2 eV.³⁰⁴ Le spectre de l'oxygène suggère également la présence de poly(oxyde d'éthylène) à 533,0 eV,³⁰³ composé dont la signature n'est néanmoins pas reportée sur le spectre carbone. Enfin, la présence de Li₂CO₃ est à nouveau confirmée, car cette espèce présente une contribution à 534,0 eV.³⁰⁵

Avant cyclage, le spectre du fluor présente une seule composante attribuée au fluorure de lithium (LiF) à 685,0 eV.³⁰⁹ Ce composé fluoré peut être associé à la présence de l'additif (FEC) ou du sel de lithium utilisé (LiPF₆). Après cyclage, le spectre du fluor (F 1s) présente un pic large mettant en évidence la

présence de deux composantes distinctes. La première à 685,0 eV correspond toujours à LiF.³⁰⁹ La seconde, avec une énergie de liaison à 686,7 eV, est généralement attribuée à des composés de type Li_xPF_y , qui diffèrent de LiPF_6 .³¹⁰

Il est également intéressant de noter que le cyclage de l'électrode révèle la formation d'espèces observables sur le spectre du lithium. Ce dernier montre la formation d'oxyde de lithium (Li_2O) à 53,0 eV.³⁰⁷ Généralement, ce type de composé est formé lorsque LiOH est présent dans le milieu. Par ailleurs, une autre contribution à 58,5 eV est présente sur le spectre du lithium. Néanmoins, aucune donnée de la littérature ne permet d'attribuer cette composante. Enfin, des analyses XPS du phosphore (P 2p) ont également été réalisées. Toutefois, les résultats n'ont pas été concluants ; c'est pourquoi ils ne sont pas présentés ici.

De manière intéressante, des composés similaires à ceux présents dans la couche SEI et répertoriés dans la littérature sont formés ici (ROCO_2Li , Li_2CO_3 , ROLi , LiF , Li_2O , LiOH ou encore des espèces polymériques).³¹¹ Les analyses montrent en outre que la couche formée à la surface de l'électrode de silicium est uniforme, comme le suggèrent les analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique ($\alpha_{\text{SEI}} = 0,90$). Par la suite, il est également intéressant d'évaluer s'il existe une corrélation entre les performances en cyclage et la production de gaz.

2.4. Analyse de gaz

Les analyses de gaz ont été effectuées exclusivement lors du premier cycle en raison de la mauvaise stabilité en cyclage de la cellule, qui proviennent en l'occurrence des variations de pression à l'intérieur de la cellule lors de la libération des gaz au cours des analyses $\mu\text{-GC}$. Les analyses GC-MS ont été, quant à elles, uniquement effectuées après le cyclage complet de la cellule (~ 20 cycles).

2.4.1. Gaz formés au cours du premier cycle pour différents régimes de charge

L'objectif de cette section est de comparer la production de gaz lors de la première lithiation et de la première délithiation pour différents régimes de charge (C/40 et C/20). En effet, il est bien établi dans la littérature que le premier cycle à un régime de charge faible, généralement C/40, est assimilé au cycle de formation d'une SEI, qui s'accompagne généralement d'une forte production de gaz.¹¹¹

Les résultats de la production de gaz sont représentés sur la Figure 6.10. Les résultats sont principalement présentés sous forme cumulée afin d'être significatifs. Sur les graphes, les modélisations des données expérimentales servent uniquement de guide pour les yeux.

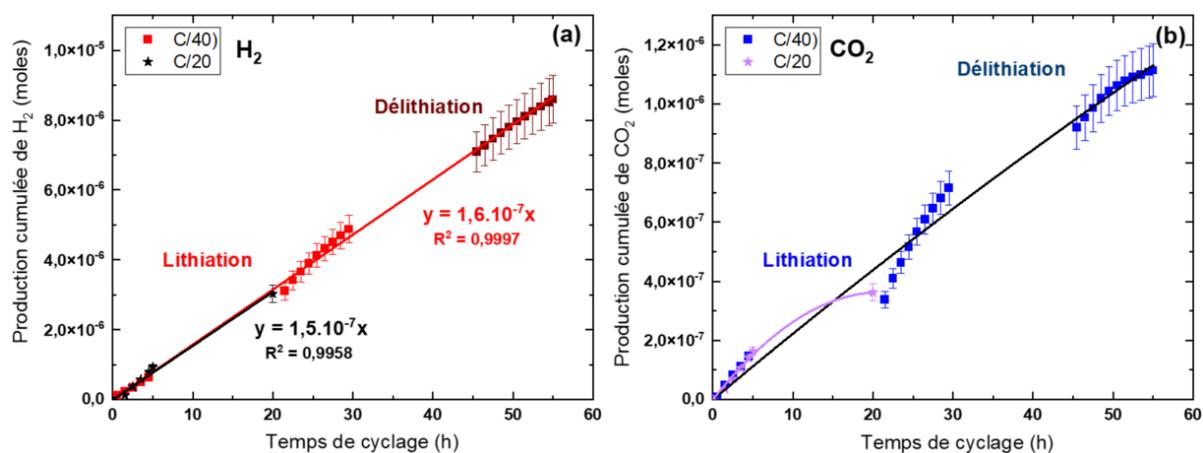


Figure 6.10. Production cumulée de H₂ (a) et de CO₂ (b) lors du cyclage de la cellule operando pour différents régimes de charge. Les carrés rouges et bleus correspondent au cyclage à un régime de charge en C/40 et les étoiles oranges et violettes au cyclage en régime C/20. Les lignes servent de guide pour les yeux.

En ce qui concerne les mesures de production de gaz, il convient de noter en premier lieu la différence du nombre de points expérimentaux entre les deux régimes de charge. En effet, la Figure 6.10 illustre une quantité moindre de points pour le régime en C/20. Le régime C/20 indique que la charge et la décharge sont deux fois plus rapides que celles en C/40. Mais, au-delà de la vitesse, nous avons observé une moins bonne résistance au cyclage lorsque le régime de charge le plus rapide était utilisé. En effet, les différentes analyses ont entraîné des variations de pression à l'intérieur de la cellule, ce qui a affecté le cyclage.

Durant ces expériences avec la μ -GC, les seuls gaz détectés ont été H₂ et CO₂ (Figure 6.10). Aucune formation de CO et de CH₄ n'a été observée, quel que soit le régime de charge appliqué lors des expériences.³¹² La production de H₂ évolue linéairement avec le temps de cyclage pour les deux régimes de charge, et la pente de la droite utilisée pour modéliser les points expérimentaux est identique dans les deux cas, à la barre d'erreur près (Figure 6.10a). De manière intéressante et similairement à nos observations, les travaux de Mattinen *et al.* ont montré que la production de H₂ était également linéaire et qu'elle n'était pas influencée par le régime de charge dans le cas du cyclage d'une cellule contenant une électrode positive de NMC et une électrode négative en graphite.³¹³ Galushkin *et al.* ont, quant à eux, montré que H₂ était produit en plus grande quantité que CO₂ lors du cyclage d'une batterie contenant une électrode négative en silicium.¹¹⁴ La Figure 6.10 montre que la production cumulée de H₂ est supérieure à celle de CO₂, d'un facteur 10 environ. La production de CO₂ n'évolue pas linéairement avec le temps de cyclage (Figure 6.10b). Dans les travaux de Mattinen *et al.*, il a été observé une légère augmentation de la formation de CO₂, après 70 h de cyclage, lorsque le régime de charge était plus rapide.³¹³ Cependant, il est difficile de tirer des conclusions similaires à partir de nos expériences. En effet, la Figure 6.11 montre que la production (immédiate, i.e. non cumulée) de gaz est identique au cours des cinq premières heures de cyclage. Toutefois, des différences auraient pu être visibles après plusieurs heures de cyclage.

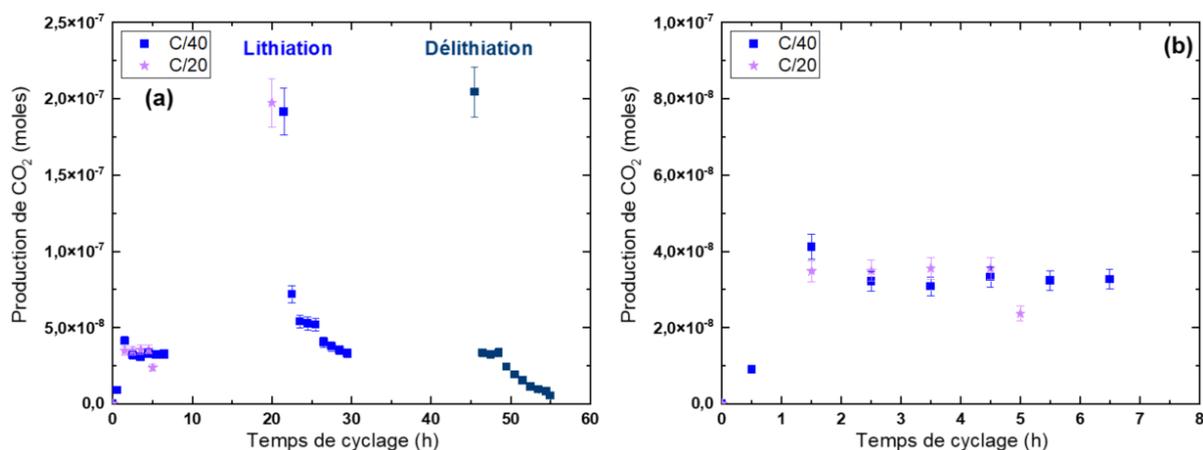


Figure 6.11. (a) Production immédiate de CO₂ lors du cyclage de la cellule operando pour différents régimes de charge. Les carrés bleus correspondent au cyclage à un régime de charge en C/40 et les étoiles violettes au cyclage en C/20. (b) Agrandissement entre 0 et 8 h de la production de CO₂.

Les travaux de ce groupe ont également révélé que la production d'éthylène variait considérablement avec les différents régimes de charge. En effet, plus le régime est rapide, plus la production de C₂H₄ est élevée.³¹³ Néanmoins, il n'est pas possible de quantifier la production de ce composé à l'aide de la μ-GC. Cependant, il a été observé en utilisant la technique GC/MS (*cf.* ci-dessous). En effet, d'autres gaz sont également formés au cours du cyclage des cellules électrochimiques.

2.4.2. Gaz produits à l'échelle de la batterie

Il est important de noter que les analyses GC/MS ont été réalisées après le cyclage complet de la cellule (un cycle en C/40, 3 cycles en C/20 et plusieurs cycles en C/10), indépendamment du régime de charge, afin d'accumuler une quantité maximale de gaz et de pouvoir les analyser de manière adéquate. Les résultats sont présentés sur la Figure 6.12.

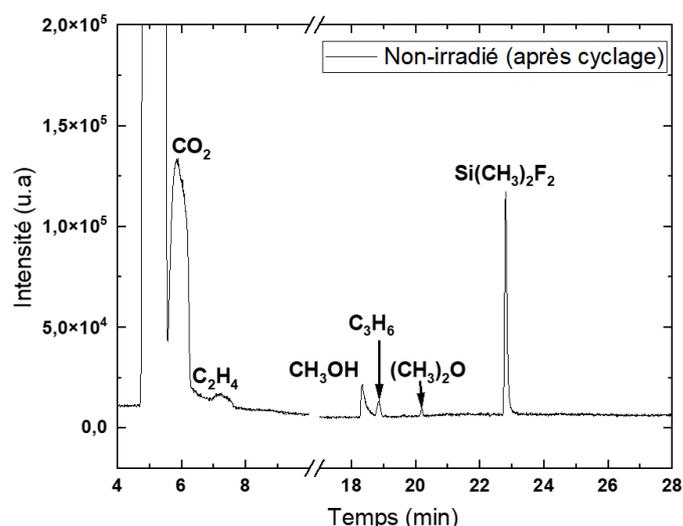


Figure 6.12. Chromatogramme obtenu par GC/MS après cyclage de la cellule.

Il est intéressant de constater que plusieurs gaz se forment après le cyclage de la cellule operando (CO₂,

C_2H_4 , CH_3OH , C_3H_6 , $(CH_3)_2O$ et $Si(CH_3)_2F_2$). Des travaux réalisés par Gachot *et al.* ont observé la formation des mêmes composés lors du cyclage d'une cellule contenant le même électrolyte, mais sans additif.¹²⁷ Ces chercheurs ont également déterminé l'influence de chaque constituant de l'électrolyte sur la formation des composés gazeux. Ils ont conclu que la formation de C_2H_4 provenait principalement de la réduction du carbonate cyclique (EC), tandis que la formation de CH_3OH et de $(CH_3)_2O$ provenait de la réduction du carbonate linéaire (DMC). De plus, la formation de CO_2 est due aux deux solvants. Il est intéressant de noter que la plupart de ces composés (CO_2 , C_2H_4 , $(CH_3)_2O$ et $Si(CH_3)_2F_2$) ont également été observés lors de l'irradiation de l'électrolyte EC/EMC (3/7) contenant $LiPF_6$ (LP57), comme cela a été présenté dans le troisième chapitre de ce manuscrit.

De manière similaire à l'étude en piles-boutons (chapitre 5), nous avons irradié uniquement l'électrolyte directement dans la cellule assemblée afin d'observer les effets sur les performances en cyclage, la formation des gaz et les espèces constituant la SEI.

3. Effet de l'irradiation sur les performances électrochimiques et la production de gaz

Afin d'irradier l'électrolyte uniquement, sans affecter les électrodes, un montage expérimental a été spécialement développé. Une photographie du montage expérimental est présentée sur la Figure 6.13.

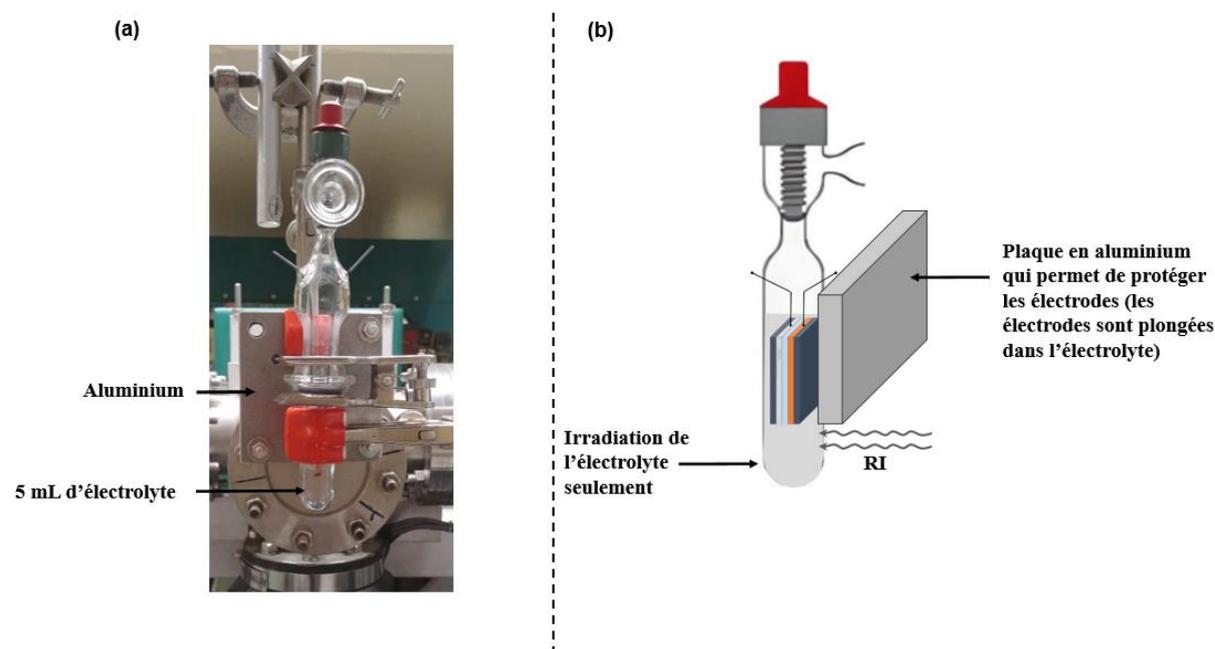


Figure 6.13. (a) Photographie de la cellule contenant 5 mL d'électrolyte positionnée en face d'ALIENOR pour l'irradiation de l'électrolyte seulement. (b) Schéma de principe du montage expérimental.

Afin de protéger les électrodes, une plaque d'aluminium de 5 cm environ de largeur est placée devant la cellule. Ainsi, seul l'électrolyte est exposé au faisceau d'électrons.

3.1. Dosimétrie de Fricke dans la cellule électrochimique

Étant donné que le volume d'électrolyte utilisé est plus élevé que celui irradié par le faisceau d'électrons, des expériences de dosimétrie sont nécessaires pour déterminer la dose reçue par le milieu.¹⁸¹ Environ 1,5 mL d'électrolyte est irradié par le faisceau d'électrons. Par conséquent, avec un volume d'électrolyte de 5 mL, la dose reçue par l'échantillon est nécessairement plus faible. Pour mesurer cette dose, des irradiations ont été réalisées en utilisant 10, 20 et 30 impulsions d'électrons (Figure 6.14).

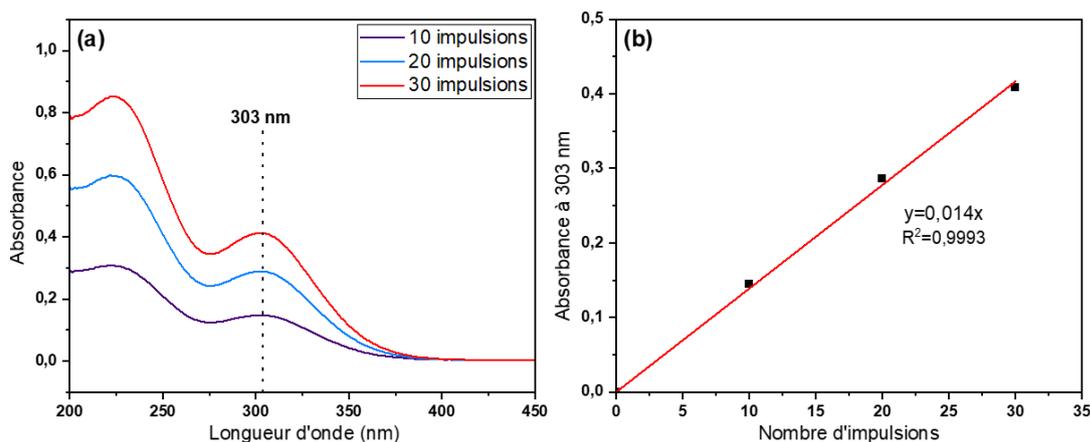


Figure 6.14. (a) Spectres UV-visible des solutions de Fricke irradiées par 10, 20 et 30 impulsions d'électrons. (b) Absorbance à 303 nm en fonction du nombre d'impulsions. L'absorbance évolue linéairement avec le temps. La pente de la droite est de 0,014.

Le débit de dose fourni par l'accélérateur dans cette configuration est de 5,7 Gy/impulsion. Simultanément, une dosimétrie de Fricke a été réalisée en utilisant un volume de 1,5 mL. Les résultats ont révélé que la dose reçue par cet échantillon était de 18,9 Gy/impulsion. Le rapport entre les deux débits de dose ($18,9/5,7 = 3,3$) correspond exactement au rapport des volumes calculé ($5/1,5 = 3,3$). Ainsi, pour évaluer la dose reçue par l'échantillon dans la cellule électrochimique, il est plus pratique de réaliser une dosimétrie de Fricke dans une ampoule "standard" et, ensuite, de déterminer la dose reçue par l'électrolyte dans la cellule électrochimique en utilisant le rapport des volumes. Nous estimons que l'incertitude de mesure pour la détermination de la dose est d'environ 10 %.

3.2. Mesure des rendements radiolytiques

Des expériences d'irradiation ont été menées sur la cellule operando assemblée, comprenant les électrodes, le séparateur et l'électrolyte, dans le but de mesurer les rendements radiolytiques. Les résultats sont présentés sur la Figure 6.15.

De manière similaire au travail réalisé dans le troisième chapitre de ce manuscrit sur l'électrolyte LP57, la quantité de chaque gaz formé évolue linéairement avec la dose. Les rendements radiolytiques, qui représentent la quantité de matière formée par unité d'énergie déposée dans la matière, sont obtenus à

partir de la pente de la droite correspondante. Les valeurs des rendements radiolytiques, notés G , sont directement indiquées sur la Figure 6.15.

De manière intéressante, les rendements radiolytiques obtenus ici sont très similaires à ceux obtenus avec LP57 contenant 6% de FEC comme additif. En effet, il apparaît clairement que CO_2 est le gaz majoritairement produit, avec un rendement radiolytique de $0,355 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ ($0,320 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ pour LP57). De la même façon, H_2 et CO sont formés en quantité similaire ($0,092 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$, contre $0,069 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ pour H_2 et $0,080 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ pour CO avec l'électrolyte LP57), tandis que CH_4 est produit en plus faible quantité ($0,049 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$, contre $0,033 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ pour LP57). Ces résultats suggèrent que tous les gaz sont bien extraits de la cellule et mesurés au cours de cette expérience.

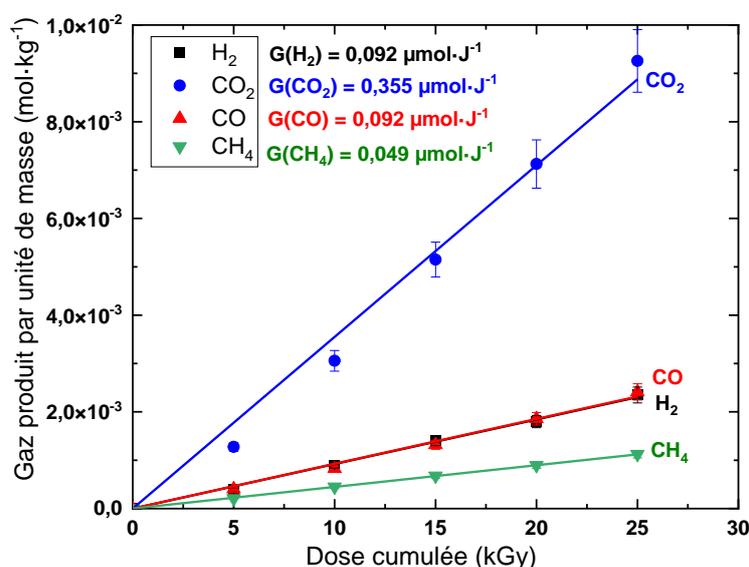


Figure 6.15. Production de H_2 , CO_2 , CO et CH_4 en fonction de la dose d'irradiation de l'électrolyte de référence (EC/DMC contenant 1 M de LiPF_6 et 10% de FEC), mesurée par $\mu\text{-GC}$. Les points correspondent aux données expérimentales. Les rendements radiolytiques, notés G ($\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$), sont donnés. Les expériences ont été réalisées deux fois afin d'assurer la reproductibilité et de fournir des valeurs de rendements radiolytiques précises. L'incertitude est estimée à 7%.

3.3. Performance en cyclage après irradiation à différentes doses de l'électrolyte

Afin de déterminer l'influence de l'irradiation de l'électrolyte sur les performances en cyclage, la SEI formée à la surface du silicium, ainsi que sur les gaz formés, les mêmes expériences que celles présentées ci-dessus ont été réalisées. Les premiers résultats sont donnés sur la Figure 6.16.

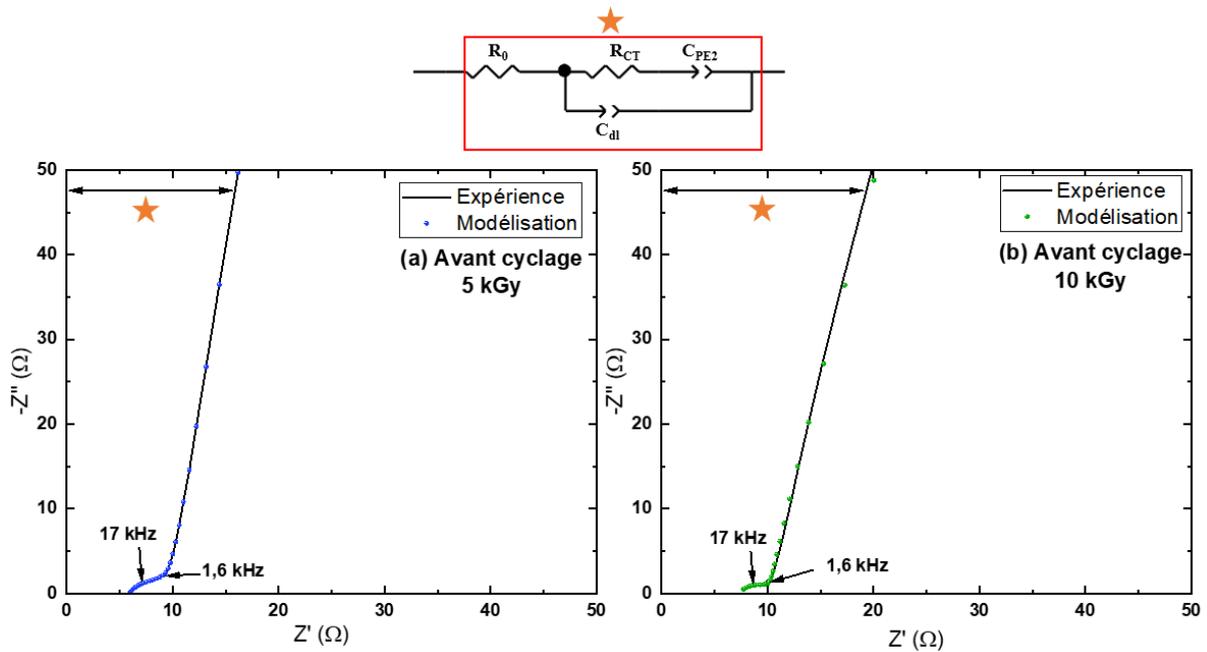


Figure 6.16. Spectres d'impédance obtenus après irradiation à 5 kGy (a) et à 10 kGy (b) de l'électrolyte de la cellule operando. Les résultats ont été obtenus avant cyclage de la cellule.

La comparaison des résultats avant cyclage montre que la valeur de la résistance de l'électrolyte est similaire à celle obtenue dans le cas de la cellule contenant de l'électrolyte non irradié, quelle que soit la dose d'irradiation (5 et 10 kGy, Tableau 6.3). À la différence des résultats obtenus dans les piles-boutons, aucune formation de SEI n'est observée à la surface du silicium après irradiation. De plus, les valeurs des résistances de transfert de charge sont identiques avant et après irradiation de l'électrolyte.

Tableau 6.3. Valeurs obtenues après la modélisation des spectres d'impédance de la Figure 6.16. A titre de comparaison, les données obtenues pour la cellule contenant l'électrolyte non-irradié ont également été ajoutées.

Éléments		R_0 (Ω)	R_{SEI} (Ω)	Q_{SEI} ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{SEI}}$)	α_{SEI}	R_{CT} (Ω)	Q_{dl} ($\Omega^{-1} \cdot \text{rad}^{-\alpha_{dl}}$)	α_{dl}
Non-irradié	Avant cyclage	6	/	/	/	5	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,70
	Après 1 cycle (C/40)	5	22	$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,75	32	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,70
Irradié (5 kGy)	Avant cyclage	6	/	/	/	5	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,70
	Après 1 cycle (C/40)	7	20	$9,9 \cdot 10^{-5}$	0,70	18	$3,4 \cdot 10^{-4}$	0,71
Irradié (10 kGy)	Avant cyclage	7	/	/	/	4	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,70
	Après 1 cycle (C/40)	7	23	$5,7 \cdot 10^{-6}$	0,70	107	$6,6 \cdot 10^{-4}$	0,70

Les résultats des cycles de charge et décharge, les capacités de décharge correspondantes ainsi que les rétentions de capacité sont représentés sur la Figure 6.17. Une observation notable est la diminution de la capacité de décharge initiale après l'irradiation de l'électrolyte de la cellule (Figure 6.17).

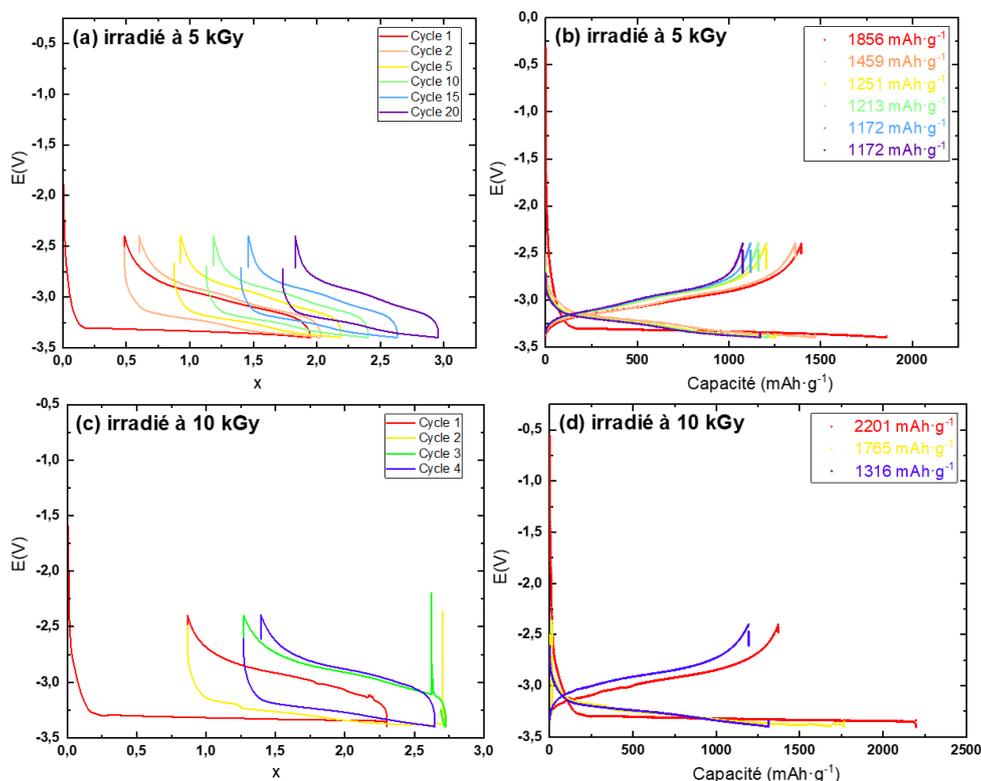


Figure 6.17. Courbes de potentiel en fonction du nombre de lithium (x) échangés entre les deux électrodes, après une irradiation de l'électrolyte à une dose de 5 kGy (a) et 10 kGy (b). Courbes de potentiel en fonction de la capacité après différents cycles (b) et (d).

Il est également intéressant de noter que la cellule irradiée à 10 kGy a cessé de fonctionner après seulement 4 cycles. Des pics de variation de potentiel sont clairement visibles sur la Figure 6.17c.

De manière intéressante, la rétention de capacité au deuxième cycle est remarquable pour les électrolytes irradiés (78 % au deuxième cycle pour l'électrolyte irradié à 5 kGy et 80 % pour celui irradié à 10 kGy, contre 72 % pour l'électrolyte non irradié, Tableau 6.4). De plus, il est intéressant de constater que la capacité de la quinzième décharge pour la cellule irradiée à 5 kGy est équivalente à celle de l'électrolyte non-irradié. De même, la capacité de la vingtième décharge est identique à celle de la quinzième décharge dans le cas d'une irradiation à 5 kGy, ce qui suggère que la cellule n'est pas davantage dégradée. En fait, la capacité initiale de décharge est plus faible après irradiation et la cellule peut même arrêter de fonctionner si la dose est trop importante, même si la rétention de capacité semble meilleure (Figure 6.18). A noter que les piles-boutons ne fonctionnaient plus après une irradiation de l'électrolyte à une dose de 18 kGy (*cf.* chapitre 5).

Tableau 6.4. Influence de l'irradiation sur les capacités de décharge (en $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) de la nouvelle cellule operando, en fonction du régime de charge.

Cycle	Régime de charge	Capacité de décharge en $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (rétention de capacité)		
		Non-irradié	5 kGy	10 kGy
1	C/40	3357 (100 %)	1856 (100 %)	2201 (100 %)
2	C/20	2409 (72 %)	1459 (78 %)	1765 (80 %)
5	C/10	1658 (49 %)	1251 (67 %)	1316 (60 %) Cycle 4
10	C/10	1334 (40 %)	1213 (65 %)	Ne fonctionne plus
15	C/10	1165 (35 %)	1172 (63 %)	
20	C/10	1020 (30 %)	1172 (63 %)	

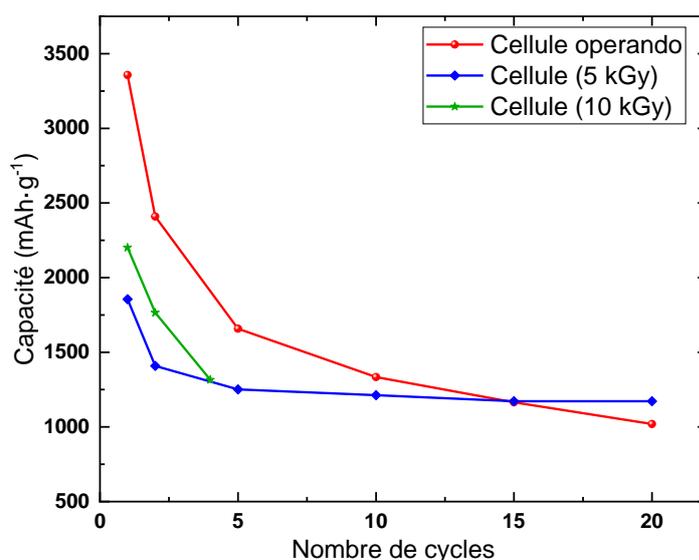


Figure 6.18. Courbes de la capacité en fonction du nombre de cycles pour les électrolytes non-irradié (en rouge) et irradiés à 5 kGy (bleu) et à 10 kGy (vert).

Plusieurs questions se posent alors concernant l'effet de l'irradiation sur la formation de la SEI et le transfert des ions lithium. Est-ce que les espèces qui sont des précurseurs de la SEI se forment, similairement aux résultats observés en piles-boutons, même si les résultats d'impédance ne montrent pas clairement la formation d'un dépôt avant cyclage ? Est-ce que l'irradiation conduit à la formation d'espèces radicalaires qui interagissent avec le transfert des ions lithium, ce qui expliquerait la capacité de la première décharge plus faible ? Est-ce que ces espèces radicalaires favorisent finalement la formation d'une SEI présentant de bonnes propriétés dans le cas d'une irradiation à une dose faible ? Différentes techniques de caractérisation physico-chimique ont été utilisées dans le but de répondre à ces questions.

Après le cycle de pré-formation de la SEI, les résistances de l'électrolyte sont similaires dans les deux cas ($7\ \Omega$ pour les électrolytes irradiés à 5 et 10 kGy, contre $5\ \Omega$ pour l'électrolyte non-irradié, Tableau 6.3). De plus, les résultats montrent que les films formés présentent une valeur résistance de la SEI similaire dans tous les cas ($20\ \Omega$ pour l'électrolyte irradié à 5 kGy, $23\ \Omega$ pour celui irradié à 10 kGy et $22\ \Omega$ pour l'électrolyte non-irradié, Tableau 6.3). Par ailleurs, la surface des SEI formées dans le cas des

électrolytes irradiés est inhomogène et/ou poreuse ($\alpha_{SEI, 5 \text{ kGy}} = 0,70$ et $\alpha_{SEI, 10 \text{ kGy}} = 0,70$), similairement à celle formée avec l'électrolyte non-irradié. De manière intéressante, la résistance de transfert de charge est également plus faible après une irradiation à 5 kGy (18 Ω , contre 32 Ω pour l'électrolyte non-irradié, Tableau 6.3). En revanche, après une irradiation à 10 kGy, la valeur de la résistance de transfert de charge augmente de manière significative (107 Ω , Tableau 6.3).

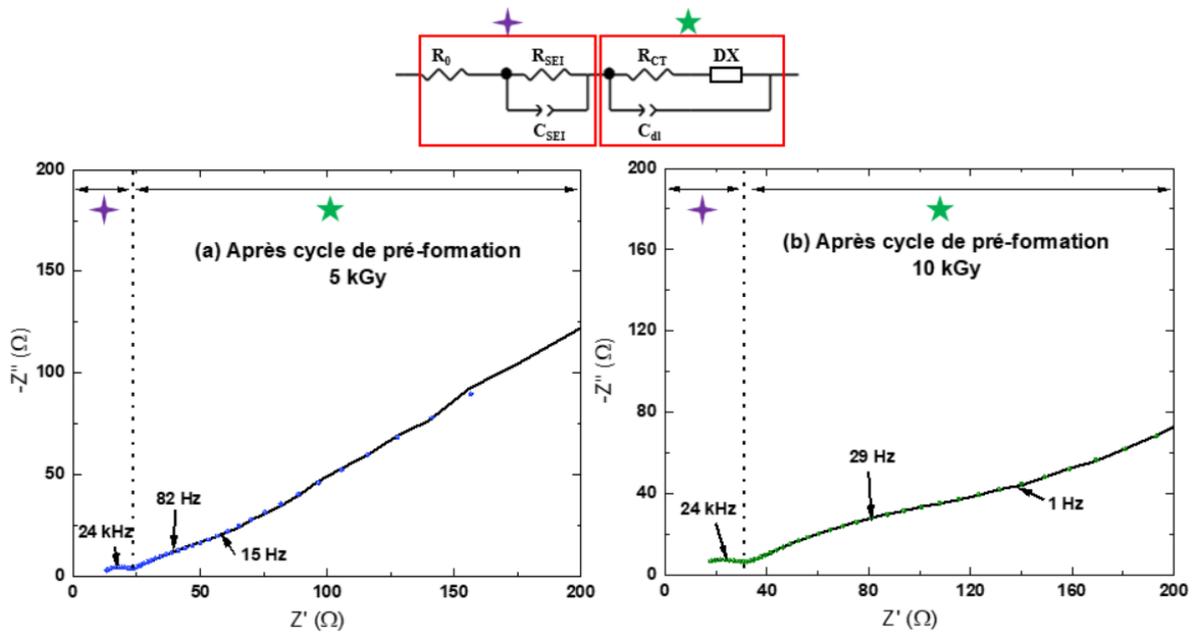
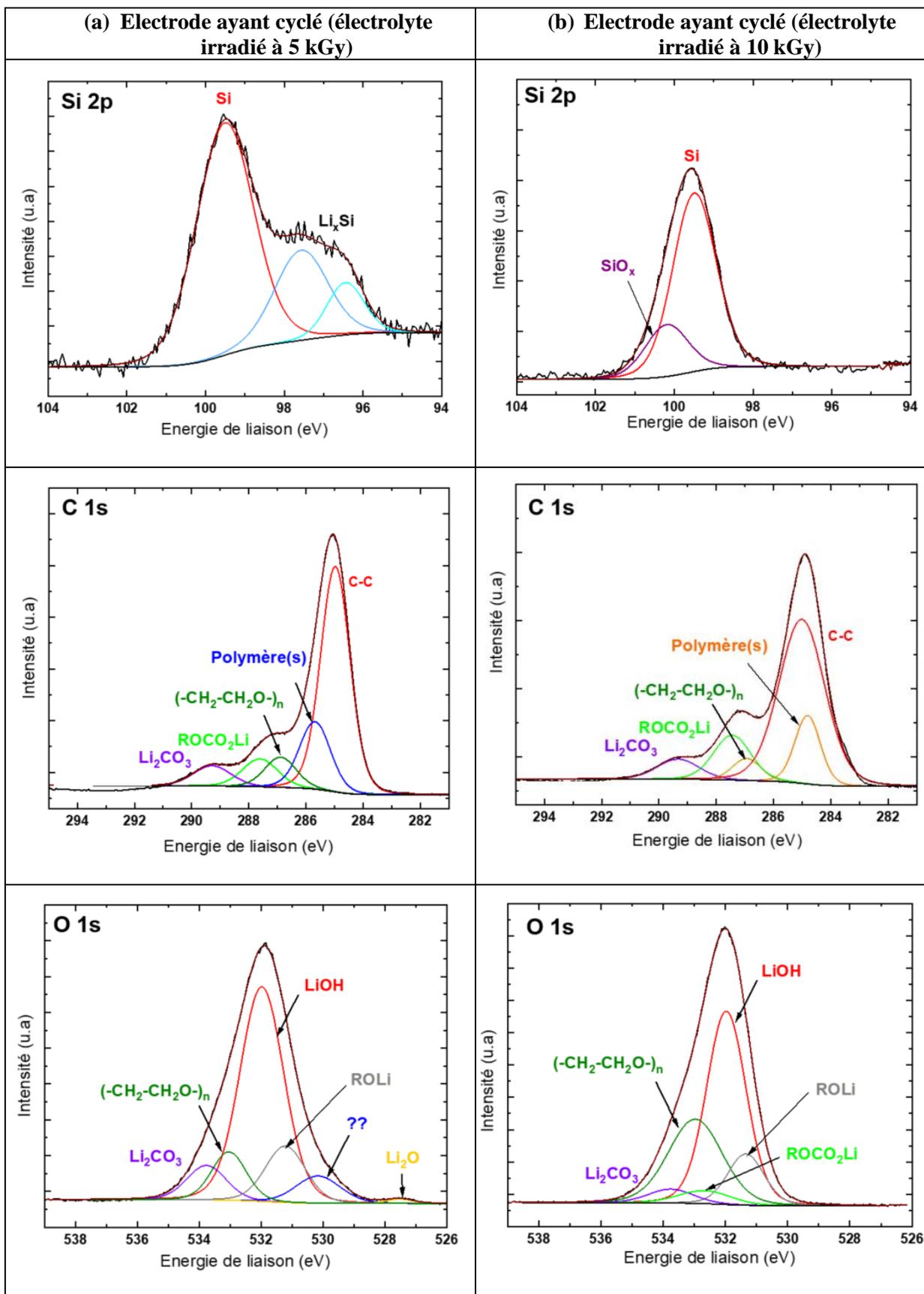


Figure 6.19. Spectres d'impédance obtenus après irradiation à 5 kGy (a) et à 10 kGy (b) de l'électrolyte de la cellule operando. Les résultats ont été obtenus après cyclage de la cellule.

De plus, les fréquences caractéristiques de la SEI après irradiation et cyclage diffèrent, étant de 24 kHz (Figure 6.19) par rapport à 48 kHz (Figure 6.8) dans le cas de l'électrolyte non-irradié. Notons que les différences étaient bien plus faibles dans le cas des expériences réalisées avec les piles-boutons (chapitre 5). Cette différence de fréquence suggère une modification de la composition de la SEI. Des analyses XPS ont été effectuées sur les électrodes négatives à base de silicium afin de caractériser les espèces qui composent les SEI, après plusieurs cycles, dans le cas des électrolytes préalablement irradiés.

3.4. Analyse de la surface des électrodes par XPS

De manière similaire aux analyses effectuées sur l'électrode cyclée avec de l'électrolyte non irradié, des analyses XPS ont été réalisées sur les électrodes ayant subi un cyclage avec l'électrolyte irradié à deux doses différentes. L'objectif était de déterminer s'il existe des similitudes et/ou des différences dans les espèces formées dans la couche SEI. Les résultats sont présentés sur la Figure 6.20.



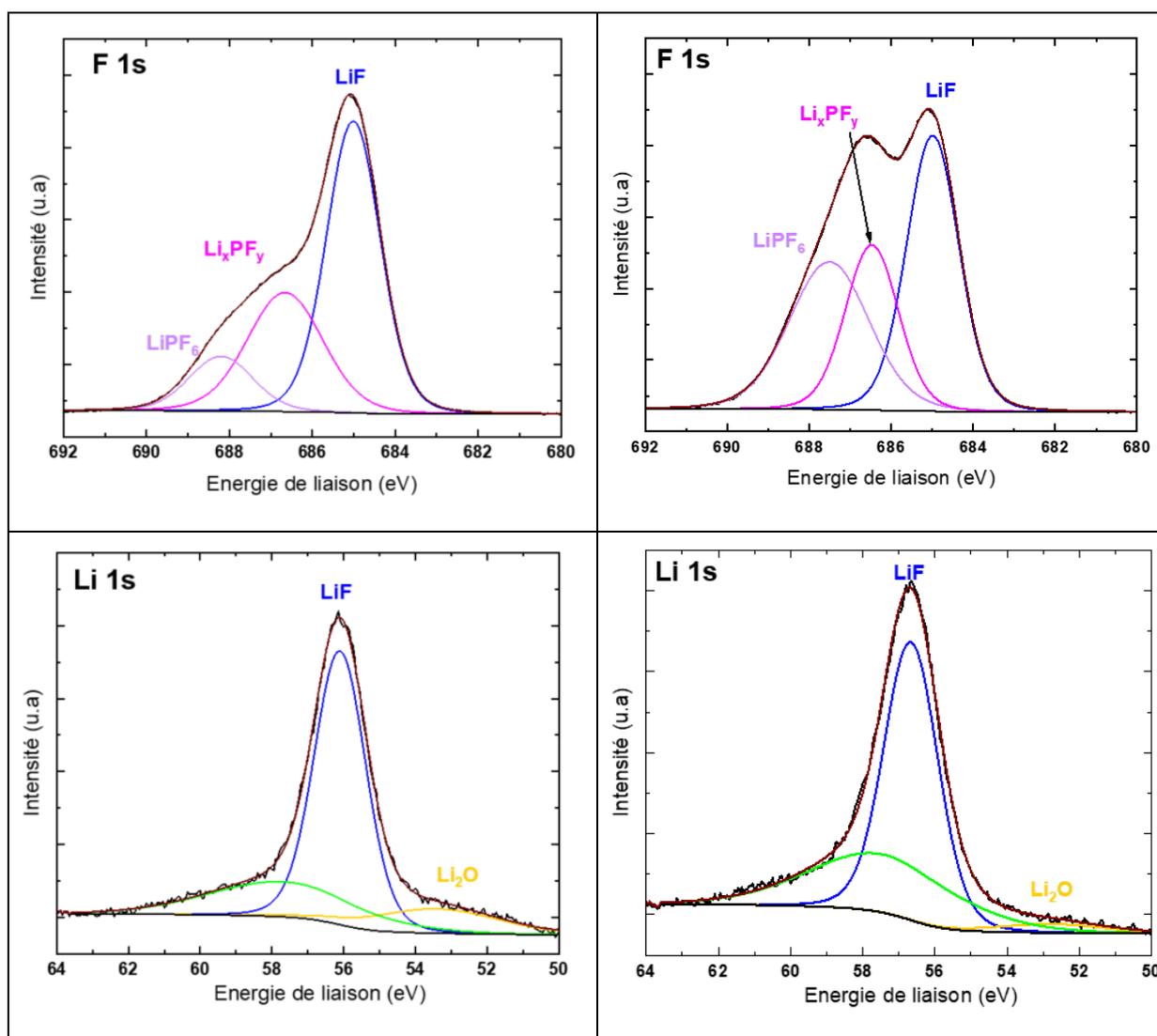


Figure 6.20. Analyses XPS (Si 2p, C 1s, O 1s, F 1s et Li 1s) sur une électrode de silicium après cyclage avec un électrolyte irradié à 5 kGy (a) et 10 kGy (b). L'enveloppe marron correspond à la modélisation des espèces.

Il est intéressant de constater que des signaux faibles de Si 2p sont présents dans les analyses XPS des électrodes ayant été cyclées avec de l'électrolyte irradié, contrairement aux résultats obtenus avec l'électrode en présence d'électrolyte non-irradié. Cette observation est cohérente avec les analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique réalisées sur ces deux électrodes qui ont révélé la présence d'une couche SEI inhomogène et/ou poreuse dans les deux cas après irradiation.

Les spectres du silicium obtenus dans ces analyses présentent des formes différentes et peu communes. Néanmoins, pour les deux électrodes, la composante présentant une énergie de liaison de 99,5 eV correspond au silicium constitutif de l'électrode. Contrairement à l'électrode cyclée dans l'électrolyte non-irradié, les deux électrodes analysées ici ne présentent pas de bandes correspondant à SiO_2 . Dans un premier temps, concernant l'électrode ayant cyclé avec l'électrolyte irradié à 5 kGy, on observe deux composantes à 96,5 eV et 97,5 eV. Cette dernière composante pourrait être attribuée à un alliage formé entre le lithium et le silicium (Li_xSi).³⁰² En revanche, nous n'avons pas encore suffisamment

d'informations pour proposer une structure pour la composante à 96,5 eV. Des analyses de microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET) couplées à des détections spectroscopiques sont actuellement en cours. Elles devraient nous permettre de mieux comprendre cette composition. Concernant l'autre électrode, la composante à 100,5 eV suggère la présence d'un oxyde de silicium (SiO_x), mais cela nécessite également une confirmation supplémentaire.

En ce qui concerne le spectre du carbone, la composition de la SEI est similaire dans les deux cas. À 285,0 eV, nous observons la présence de carbones liés à d'autres carbones (C-C).^{303,304,308} De plus, la formation de polymères est une fois de plus observée, avec une composante à 285,7 eV pour la dose la plus faible (5 kGy)³⁰⁵ et une composante, proche de la référence³⁰⁵ utilisée, à 284,9 eV pour la dose la plus élevée (10 kGy).³⁰⁴ De manière intéressante, la présence de poly(oxyde) d'éthylène ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$)_n est observé ici (à 286,8 eV).^{303,305} Cette présence pourrait expliquer la valeur significative de la résistance de transfert de charge déterminée lors des analyses par spectroscopie d'impédance, avec un polymère qui serait plus réticulé après une irradiation à 10 kGy. De plus, nous pouvons observer la présence de composés de type ROCO_2Li dans les deux cas, avec une énergie de liaison de 287,6 eV pour une irradiation à 5 kGy et 287,5 eV pour une irradiation à 10 kGy.³⁰⁶ Les carbonates de lithium (Li_2CO_3) sont également présents dans la SEI, avec une énergie de liaison de 289,3 eV dans les deux cas.³¹⁴

Les différences des espèces formées sur les deux électrodes sont plus marquées dans le spectre de l'oxygène (O 1s). Tout d'abord, nous observons la présence de l'espèce Li_2O uniquement lorsque l'électrode a cyclé dans l'électrolyte irradié à 5 kGy (527,5 eV).³⁰⁷ Une espèce non identifiée apparaît également à 530,0 eV. L'autre différence concerne la présence d'une composante liée à une espèce du type ROCO_2Li dans le cas d'une irradiation à 10 kGy (532,7 eV).³¹⁵ Les autres espèces présentes dans la couche SEI, telles que ROLi à 531,2 eV, LiOH à 532,0 eV,³⁰⁸ le poly(oxyde) d'éthylène à 533 eV³⁰³ et Li_2CO_3 à 533,8 eV,³⁰⁵ sont présentes dans les deux couches, ainsi que dans la SEI formée avec un électrolyte non-irradié. Ces composés sont des constituants courants de la couche SEI formée lors du cyclage des électrodes. Ainsi, la présence de ces espèces n'est pas directement influencée par l'irradiation ou la dose d'irradiation.

Concernant les spectres du fluor (F 1s), la forme du spectre est très différente dans les deux cas. Néanmoins, les espèces présentes sont identiques pour les deux doses étudiées (LiF à 685,0 eV,³⁰⁹ Li_xPF_y à 686,7 eV et LiPF_6 à 688,2 eV).^{305,316} De manière intéressante, Bongu *et al.* ont montré que l'irradiation d'une suspension de nanoparticules dans un électrolyte contenant FEC entraînait une augmentation des composés fluorés dans la SEI.¹⁷¹ Ces composés solides et inorganiques piègent les ions lithium dans leur structure, ce qui peut une nouvelle fois expliquer l'augmentation drastique de la résistance de transfert de charge dans le cas de l'irradiation à 10 kGy.

En ce qui concerne le spectre du lithium, les espèces formées, sur les électrodes cyclées avec de l'électrolyte irradié à différentes doses, sont identiques. Le spectre du lithium met en évidence la

présence d'oxyde de lithium (Li_2O) à 53,0 eV,³⁰⁷ ainsi que celle de LiF ³⁰⁵ dans la SEI. Une autre composante est également détectée à 58,0 eV. Cependant, pour le moment, nous ne sommes pas en mesure de déterminer la nature précise de cette espèce.

Ces analyses mettent clairement en évidence l'influence du cyclage et/ou de l'irradiation sur les composés formés dans la couche de SEI à la surface du silicium. Les variations observées suggèrent beaucoup de similitudes entre toutes ces expériences (Li_2CO_3 , ROCO_2Li , ROLi , Li_2O ...), mais également des différences (présence de signaux Si 2p dans le cas des électrolytes irradiés) dans la composition et la nature des espèces formées dans la couche SEI en fonction de l'irradiation ou non, et de la dose. Des études complémentaires, comme la microscopie (MET) et des techniques de spectroscopie/spectrométrie (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, EDX ; spectrométrie de pertes d'énergie des électrons, EELS), seront nécessaires pour approfondir notre compréhension de la nature de ces espèces spécifiques et de leur impact sur les performances de l'électrode.

Les mesures de gaz peuvent également fournir des indices sur les réactions chimiques et les processus impliqués dans la formation de la SEI. L'identification et la quantification de ces gaz donnent en effet des informations précieuses sur les réactions chimiques et les processus électrochimiques se déroulant à l'interface électrolyte-électrode

3.5. Lien entre la production de gaz et la composition et la morphologie de la SEI

Dans cette partie, les analyses de gaz sont spécifiquement menées avec un régime de charge en C/40, contrairement aux analyses précédentes (partie 2.3.1.1 de ce chapitre), qui ont été réalisées avec différents régimes de charge sur l'électrolyte non-irradié. Les résultats sont présentés sur la Figure 6.21. La simulation des données expérimentales sert uniquement de guide pour les yeux. Concernant la cellule contenant l'électrolyte irradié à 10 kGy, seules les analyses pendant la lithiation du silicium ont pu être réalisées. Cela est notamment dû à une mauvaise tenue en cyclage de la cellule. Il est important de souligner que des analyses de gaz ont été réalisées après l'irradiation, et que la cellule a été purgée à plusieurs reprises pour éliminer autant de gaz que possible issus de l'irradiation avant cyclage.

La production de H_2 après irradiation de l'électrolyte n'est pas linéaire et diffère de celle observée avec l'électrolyte non-irradié, comme le montre la Figure 6.21a. Clairement, la production de H_2 est plus élevée après une irradiation à une dose plus élevée. Cependant, contrairement aux autres gaz, les productions de H_2 sont les mêmes pour les deux doses après 20 heures de cyclage. Cette observation suggère que l'irradiation de l'électrolyte peut entraîner des réactions spécifiques conduisant à une production accrue de H_2 , mais que ces réactions se stabilisent après un certain temps de cyclage, indépendamment de la dose d'irradiation. Il est possible que les conditions spécifiques pendant le cyclage et la formation de la SEI influencent cette stabilisation.

De surcroît, les résultats indiquent que la production de CO_2 varie fortement avec la dose appliquée à l'électrolyte (Figure 6.21b). La production de CO_2 augmente avec la dose. De manière similaire aux résultats obtenus avec l'électrolyte non-irradié, la production de H_2 est supérieure à celle de CO_2 dans le cas des électrolytes irradiés. Néanmoins, cette différence est bien moins marquée après irradiation.

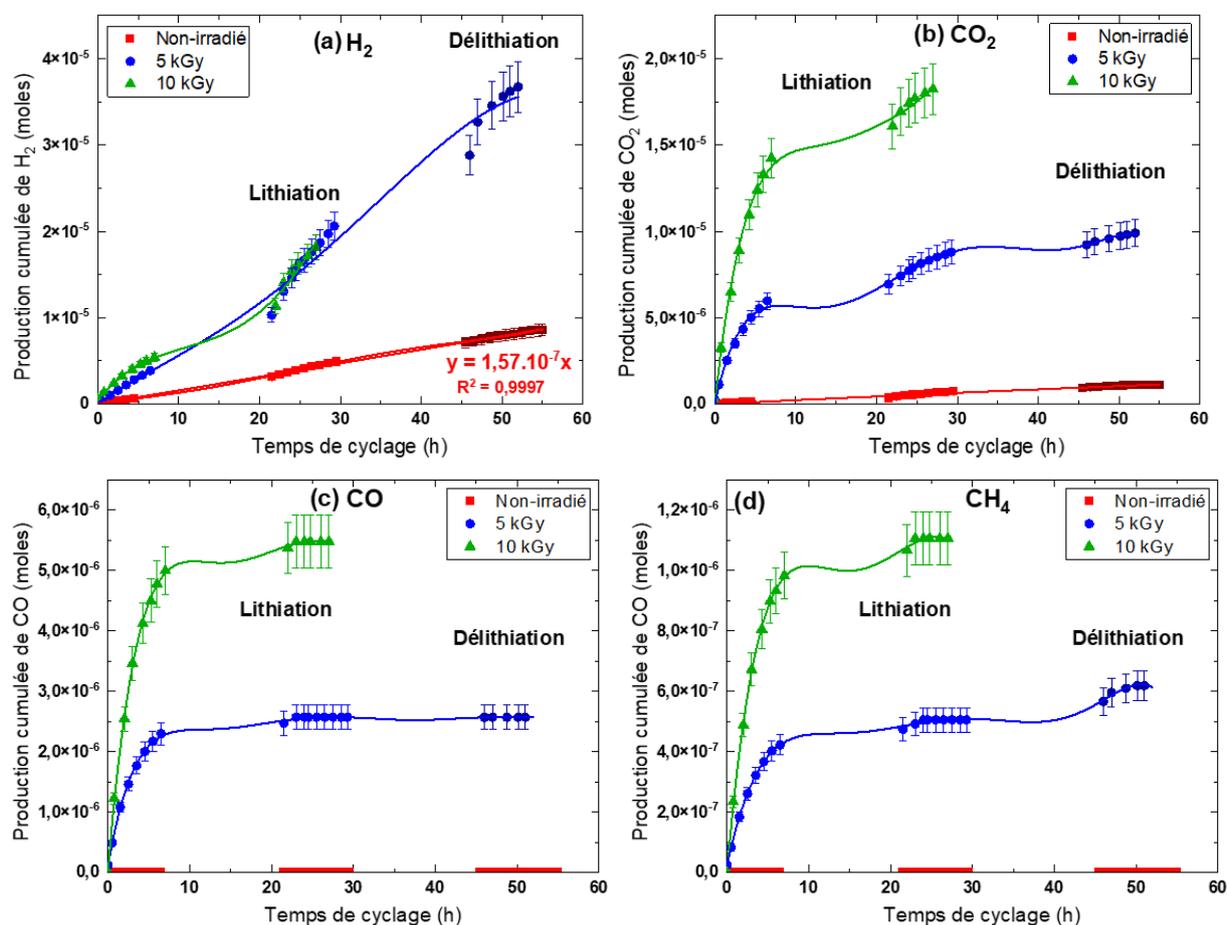


Figure 6.21. Production cumulée de H_2 (a), de CO_2 (b), de CO (c) et de CH_4 (d) lors du cyclage de la cellule operando pour différentes doses d'irradiation de l'électrolyte. Les carrés rouges correspondent à l'électrolyte non-irradié, les points bleus à l'électrolyte irradié à 5 kGy et les triangles verts à celui irradié à 10 kGy. Le premier point expérimental correspond à la valeur obtenue après irradiation de l'électrolyte et avant le début du cyclage. Le premier point correspond à la mesure de gaz après irradiation. La simulation des données expérimentales sert uniquement de guide pour les yeux.

Une observation notable concerne la production de CO et de CH_4 après irradiation (Figures 6.21c et 6.21d). En effet, ces gaz n'étaient pas formés lors du cyclage de la cellule operando avec l'électrolyte non-irradié, mais ils le sont dans la cellule après irradiation. Il est intéressant de noter que la production de CO et de CH_4 , formés initialement par radiolyse, se poursuit principalement pendant les 10 premières heures du cyclage, c'est-à-dire pendant la lithiation du silicium. Cette production est d'autant plus importante que la dose transmise à l'échantillon est importante. Il est possible que des espèces transitoires, formées par radiolyse, réagissent à la surface de l'électrode et la modifient. Ces réactions ne sont pas possibles en pile-bouton puisque l'irradiation de l'électrolyte est réalisée de manière *ex-situ*.

Cela pourrait potentiellement entraîner une SEI qui s'accroche moins à la surface du silicium, avec une composition légèrement différente, comme observé par XPS. Lors de la première lithiation (formation de la SEI), les précurseurs à la surface de l'électrode pourraient contribuer à la formation des quatre gaz détectés. Lors de la délithiation, H_2 est formé en quantité significative et CO_2 et CH_4 dans une moindre mesure (Figure 6.21). Ainsi, la production de CH_4 reprend lorsque la cellule est en délithiation. Plusieurs questions se posent concernant ce phénomène. Il est possible que cette reprise soit due à la recombinaison entre différents radicaux formés pendant l'irradiation de la cellule. Il est également possible que la formation d'une couche de SEI inhomogène et/ou poreuse, dans le cas des cellules irradiées, puisse favoriser la décomposition électrochimique de l'électrolyte et entraîner une libération accrue de gaz. Les pores ou les irrégularités dans la couche de SEI peuvent également servir de sites favorables à la formation et au stockage de bulles de gaz. Cela soulève des interrogations sur les mécanismes complexes qui peuvent être à l'œuvre pendant le cyclage de la cellule et qui pourraient conduire à des réactions inhabituelles ou inattendues.

Tout comme pour la cellule contenant l'électrolyte non irradié, d'autres gaz ont été détectés par GC/MS lors du cyclage de la cellule contenant l'électrolyte irradié à différentes doses. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la Figure 6.22.

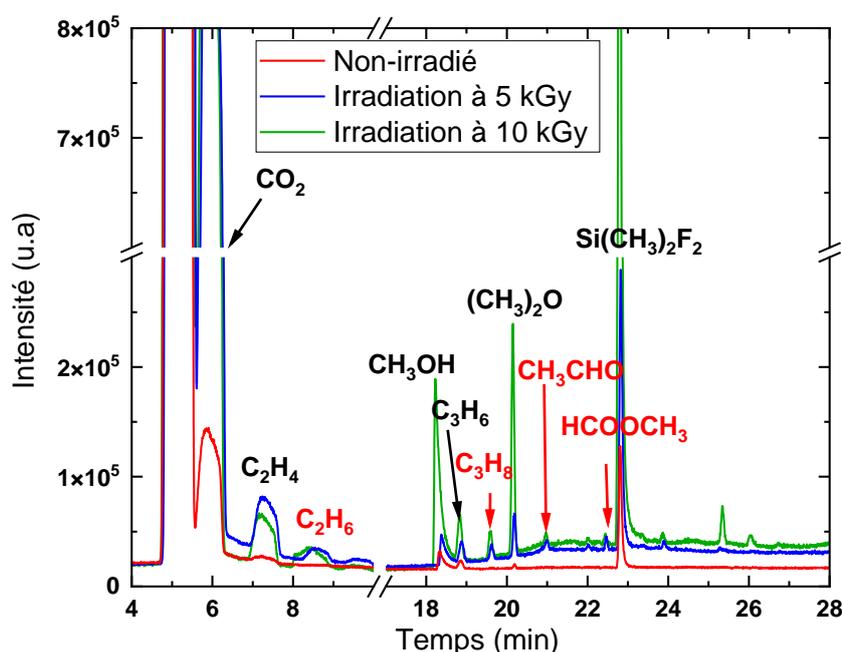


Figure 6.22. Chromatogrammes obtenus par GC/MS après cyclage de la cellule operando contenant de l'électrolyte non-irradié (en rouge), irradié à 5 kGy (en bleu) et à 10 kGy (en vert). Les composés inscrits en rouge correspondent aux gaz produits uniquement lorsque l'électrolyte a été irradié.

Les gaz produits sont les mêmes aux deux doses. La quantité de gaz augmente après une irradiation à 10 kGy par rapport à une irradiation à 5 kGy, même si le cyclage de la cellule a été moins long en raison de sa mauvaise tenue.

Des gaz tels que C_2H_6 , C_3H_8 , CH_3CHO et $HCOOCH_3$, qui n'étaient pas produits lors du cyclage de la cellule contenant l'électrolyte non-irradié, sont formés dans le cas de l'électrolyte irradié. Il est également intéressant de souligner que la formation d'esters a été observée lors d'expériences de GC/MS réalisées sur l'électrolyte LP30 contenu dans une cellule acier inoxydable/Li cyclée à $55^\circ C$.¹²⁷ En fait, ces gaz, excepté CH_3CHO , avaient été identifiés lors de l'irradiation de l'électrolyte LP57 présenté dans le troisième chapitre de ce manuscrit. Ces gaz supplémentaires peuvent être attribués à l'irradiation de l'électrolyte, qui induit des réactions chimiques spécifiques conduisant à la formation de ces composés. Ortiz *et al.* ont également montré que l'irradiation permettait de générer certains composés qui ne sont pas produits lors de tests électrochimiques.¹⁶⁷ Les auteurs ont expliqué cette observation par le fait que les rayonnements ionisants délivrent une quantité élevée d'énergie en un court laps de temps, ce qui permet de mettre en évidence la formation de molécules présentes en faible quantité. Par ailleurs, la radiolyse favorise des réactions radicaux/radicaux par rapport aux expériences d'électrochimie.¹⁶⁷

4. Conclusion

Pour conclure, une cellule a été développée pour le cyclage, l'irradiation, ainsi que pour l'analyse de gaz. Un travail d'optimisation sur le système de compression des électrodes et du séparateur a été nécessaire avant de pouvoir réaliser les expériences sur le silicium. Nous avons finalement opté pour les aimants en néodyme qui permettent une meilleure compression dans un espace réduit, ce qui se traduit par de meilleurs résultats électrochimiques, notamment en termes de polarisation et de rétention de capacité. Après cette partie optimisation, des expériences sur le silicium ont pu être réalisées.

L'objectif était de vérifier dans un premier temps la bonne tenue en cyclage de l'électrode de silicium. Les résultats ont montré que la capacité de la première décharge était très proche de la valeur théorique. Néanmoins, la rétention de capacité diminue rapidement au cours des cycles suivants, et la cellule ne fonctionne quasiment plus après une vingtaine de cycles. Cependant, cela ne constitue pas un problème car notre intérêt se limite aux premiers cycles uniquement.

De plus, des expériences d'irradiation de l'électrolyte (deux doses d'irradiation différentes), sur la cellule montée avec les électrodes, ont également été réalisées. Les résultats ont montré que dans les deux cas, la capacité de la première décharge était largement diminuée par rapport à celle de la cellule non-irradiée, mais que la rétention de capacité était meilleure dans le cas d'une irradiation à 5 kGy, alors que la cellule ne fonctionnait plus après seulement quatre cycles après une irradiation à 10 kGy.

Contrairement aux études menées sur les piles-boutons, il n'a été observé aucune formation de couche de passivation à la surface du silicium avant le cyclage par spectroscopie d'impédance électrochimique. Après cyclage, les analyses ont montré la formation d'une SEI dans tous les cas étudiés (cyclage ou irradiation). Cependant, des différences morphologiques significatives ont été mises en évidence entre les deux cas étudiés. Dans le cas où l'électrolyte n'a pas été irradié, la SEI formée à la surface du silicium

est homogène. En revanche, dans le cas où l'électrolyte a été irradié, la SEI formée à la surface du silicium est inhomogène et/ou poreuse. Cela suggère une irrégularité dans la distribution des espèces formées et la présence de pores ou de structures non uniformes dans la couche.

Les analyses XPS réalisées sur la surface des différentes électrodes de silicium (avant et après cyclage ou irradiation/cyclage) ont mis en avant des similitudes de composition des couches formées, avec notamment la présence d'espèces couramment présentes dans la SEI, telles que : LiF, Li₂CO₃, ROLi, ROCO₂Li, Li₂O et le poly(oxyde) d'éthylène. Cela étant, de nouvelles espèces apparaissent également lorsque l'électrolyte a été irradié au préalable. Des analyses de microscopie en transmission haute résolution sont actuellement en cours et nous permettront probablement de compléter nos observations.

De plus, des analyses de gaz ont été réalisées sur chacune des cellules. Les résultats ont clairement montré que seuls H₂ et CO₂ étaient identifiés par μ -GC lors du cyclage de la cellule non-irradiée. Après irradiation, d'autres gaz, CO et CH₄, sont également produits. Ensuite, lors du cyclage, la formation de gaz est plus élevée après irradiation que sans, et augmente avec la dose. De manière intéressante, la production de CO et de CH₄ s'arrête après une vingtaine d'heures de cyclage et seule la production de CH₄ reprend, pendant la délithiation du silicium.

En réalité, ces résultats mettent en évidence la complexité des réactions qui se produisent lors de l'irradiation de l'électrolyte et lors du cyclage des cellules. Des études plus approfondies seront nécessaires pour comprendre en détail les mécanismes sous-jacents à ces observations et leurs implications sur les performances globales des cellules électrochimiques.

En outre, il serait intéressant d'explorer les performances électrochimiques des cellules contenant des électrolytes irradiés dans différentes conditions de cyclage et de charge, ainsi que d'évaluer leur stabilité à long terme. Cela permettrait de mieux comprendre les effets de l'irradiation sur la capacité, la rétention de capacité, la stabilité en cyclage et d'autres paramètres clés des cellules électrochimiques. En somme, des recherches supplémentaires et des études approfondies sont nécessaires pour obtenir une compréhension complète de l'impact de l'irradiation de l'électrolyte sur les performances des cellules électrochimiques, ce qui pourrait ouvrir de nouvelles voies pour l'amélioration des systèmes de stockage de l'énergie. Ces recherches permettront de mieux appréhender les mécanismes de formation de la SEI et d'optimiser les propriétés des matériaux utilisés dans les batteries lithium-ion.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Les processus de vieillissement au sein des batteries lithium-ion se déroulent généralement lentement, durant plusieurs mois voire des années. Des travaux menés au NIMBE (CEA Saclay) depuis quelques années ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser la radiolyse pour obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels à l'œuvre dans ces systèmes, mais aussi pour étudier le comportement du système de manière accélérée.

Dans un premier temps, nous avons montré que la radiolyse était une méthode très efficace pour cribler rapidement différents électrolytes de batteries lithium-ion. En analysant les produits issus de la décomposition de l'électrolyte EC/EMC (3/7 v/v) contenant LiPF_6 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) contenant divers additifs, nous avons obtenu des résultats similaires à ceux de Dahn *et al.*, le tout après seulement quelques heures d'irradiation, et sans fabrication, ni fonctionnement de cellules électrochimiques.¹³⁷ Plus spécifiquement, nous avons démontré que la mesure du rendement radiolytique de production de dihydrogène (H_2) constituait un critère pertinent pour évaluer la stabilité des électrolytes sur une électrode de graphite, et permettait une comparaison fiable avec les résultats obtenus par des techniques électrochimiques.¹³⁷ Parmi tous les systèmes étudiés, ceux contenant du carbonate de vinylène (VC) et/ou du carbonate de vinyle et d'éthylène (VEC) ont montré les rendements radiolytiques de production de H_2 les plus faibles. Ce comportement a été attribué à la double liaison présente dans la structure de ces deux additifs, qui est capable de piéger des précurseurs de la molécule d'hydrogène. Finalement, ces résultats se sont révélés être très robustes face à différentes conditions expérimentales. Les classements obtenus présentaient en effet les mêmes tendances, quelles que soient la quantité d'eau présente dans l'électrolyte, la fraction volumique des carbonates cycliques et linéaires et la nature du carbonate linéaire.

Toutefois, il est important de noter que la nature du gaz utilisé comme indicateur des processus de dégradation peut être différente selon les conditions expérimentales, c'est-à-dire selon les processus visés, comme l'oxydation ou la réduction par exemple. En fait, cette étude confirme que les additifs jouent un rôle crucial dans les batteries lithium-ion, non seulement pour améliorer la qualité de la SEI formée dès le premier cycle sur l'électrode négative, mais aussi pour réduire la formation de gaz qui peut endommager l'interphase au fil du temps. Des mécanismes réactionnels expliquant la formation des principaux gaz détectés par μ -GC et par GC/MS ont également été proposés. Ces résultats ouvrent ainsi la voie à l'utilisation de la chimie sous rayonnement comme technique efficace et robuste pour un premier criblage de divers électrolytes, afin d'identifier ceux qui sont potentiellement intéressants. De manière intéressante, la radiolyse peut donc être utilisée pour le criblage d'électrolytes en utilisant d'autres critères (la production de CO_2 pour étudier les processus oxydants par exemple) ou dans d'autres systèmes d'intérêts pour le stockage de l'énergie, tels que les batteries tout-solide, les super

condensateurs et même les batteries aqueuses. Cette dernière technologie fait actuellement l'objet de travaux au sein du NIMBE, via l'étude de la stabilité de différentes solutions aqueuses concentrées.

En plus de conduire à une diminution de la production de dihydrogène lorsqu'il est dans l'électrolyte, VC permet également la formation d'une SEI dans laquelle se trouvent des polymères, ce qui lui confère des propriétés mécaniques et physico-chimiques intéressantes. Ainsi, nous avons tenté de comprendre son comportement, notamment grâce à des expériences de radiolyse pulsée effectuées sur la plateforme ELYSE (ICP, Université Paris-Saclay). Ces expériences ont permis de déterminer la nature des premières espèces formées absorbant dans le domaine visible, sur des temps très courts (de la ps à la μ s), lors de l'interaction rayonnement/matière. Des radicaux anions, possédant différentes configurations de la double liaison, sont formés très rapidement, sur l'échelle de temps de la picoseconde. Ce processus est suivi de l'ouverture du cycle du radical anion qui se produit en moins de 150 ns, ouverture qui s'accompagne probablement de l'éjection de petites molécules comme CO ou CO₂. Cette espèce peut ensuite capturer une molécule de VC pour se dimériser. Sur des gammes de temps plus longues, nous avons mis en évidence que VC se comportait différemment selon le type de rayonnement ionisant. Alors qu'il polymérise lors d'une irradiation gamma, il s'oligomériser lors d'une irradiation aux électrons. Ce comportement a été attribué à des différences de longueurs de chaîne cinétique, qui varient fortement avec le débit de dose. Les différentes caractérisations physico-chimiques ont révélé la grande complexité du polymère formé sous irradiation, remettant en question l'idée initiale selon laquelle il serait composé uniquement de motifs de type poly(VC). En réalité, des expériences de RMN du solide ont montré la présence de plusieurs motifs qui existent dans ce polymère, à côté de poly(VC). Cette présence est notamment due à la présence d'eau, même en très faible quantité (<20 ppm), qui réagit avec un radical formé après l'ouverture du cycle du radical anion. Cette réaction, qui est très exothermique entraîne la perte de CO₂ et de CO, conduit à des mécanismes de réaction complexes.

Comme pour VC, l'ajout de VEC dans l'électrolyte permet de diminuer la production de dihydrogène. En fait, la présence d'une double liaison dans sa structure chimique suggère qu'il pourrait, lui aussi, polymériser. De plus, un comportement inhabituel a été observé lors de son irradiation dans l'électrolyte. En effet, contrairement aux autres additifs testés, l'électrolyte change de couleur (il noircit) en présence de VEC. Ce phénomène est intéressant et pourrait être approfondi via des études de radiolyse, à différentes échelles de temps, sur ce composé seul. En comprenant ses effets sur la formation de gaz, ainsi que sur la formation de la SEI, de nouvelles stratégies pourraient être développées afin d'améliorer les performances et la durée de vie des batteries.

Afin de prolonger la durée de vie des systèmes, une autre approche consiste à étudier les propriétés électrochimiques des électrolytes. Les électrolytes jouent un rôle crucial puisqu'ils facilitent la migration des ions entre les électrodes et permettent le transport des charges électriques. En caractérisant les

électrolytes et en analysant leurs résistances, il est possible de mieux appréhender leur stabilité et d'identifier les points critiques qui affectent l'efficacité des batteries. Ainsi, dans le but de comprendre les propriétés électrochimiques de l'électrolyte EC/EMC (3/7 v/v) contenant LiPF_6 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) en présence de 4 % d'additifs différents tels que FEC, VC et EA, à la fois vieillis par radiolyse, avant et après cyclage, nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique pour évaluer les variations de résistance des différents processus (résistance de l'électrolyte, résistance de la SEI et résistance de transfert de charge) se déroulant au sein des piles-boutons symétriques. Les résultats ont montré que les résistances d'interface (résistances de la SEI et du transfert de charge, R_{SEI} et R_{CT}) augmentaient avec la dose d'irradiation. A une dose relativement faible (2 kGy), une couche de passivation est formée dans le cas de l'électrolyte de référence (sans additif), tandis que l'ajout d'additifs entraîne le dépôt d'espèces chimiques qui sont des précurseurs de la SEI. A une dose de 6 kGy, la nature de la SEI évolue pour chacun des additifs, ce qui se traduit par des différences de résistance. En présence de VC, la SEI est de nature plus polymérique. En revanche, en présence de FEC, les polymères formés semblent être davantage réticulés, ce qui peut avoir un impact sur l'élasticité et la flexibilité de la SEI. Cette rigidité accrue peut entraver la diffusion efficace des ions lithium vers l'électrode, affectant ensuite les performances globales de la batterie. L'ajout d'EA dans l'électrolyte conduit à la formation d'une SEI plus isolante, qui bloque électriquement la surface de l'électrode. Cette couche isolante peut empêcher la bonne diffusion des ions lithium jusqu'à l'électrode, entraînant ainsi une résistance accrue dans le système. Ces observations soulignent une fois de plus l'importance de sélectionner soigneusement les additifs. En réalité, ces expériences sont complémentaires de celles effectuées lors du criblage des électrolytes, car elles permettent de mettre en rapport la production de gaz et la résistivité des systèmes.

Des expériences ont également été réalisées pour déterminer si la radiolyse permettait d'obtenir des résultats similaires au vieillissement calendaire des électrolytes. Nous avons montré, pour tous les systèmes testés, que les processus de dégradation et les phénomènes de vieillissement sont similaires dans les deux cas. Mis à part de légères variations de résistance entre les deux modes de dégradation, les différences les plus significatives se situent au niveau du coefficient α_{SEI} , ce qui suggère que l'irradiation des électrolytes permet la formation de films plus homogènes à la surface de l'électrode, tandis que le vieillissement calendaire entraîne la formation de "patches" de SEI qui couvrent moins efficacement la surface de l'électrode. Néanmoins, les valeurs des fréquences de relaxation des phénomènes observés suggèrent que les espèces qui composent la SEI sont vraisemblablement les mêmes pour les deux types de vieillissement. Les disparités observées sont principalement dues aux différentes cinétiques entre les deux cas. La cinétique est beaucoup plus rapide en radiolyse, permettant un vieillissement accéléré des électrolytes, réduisant, dans nos conditions expérimentales, la durée des expériences d'un facteur 30 environ.

Par ailleurs, l'irradiation des piles-boutons entières auraient également pu être intéressante. Cette approche permettrait de simuler des conditions réelles d'utilisation des batteries lithium-ion, où tous les

composants sont exposés, à la fois aux rayonnements ionisants, à condition qu'ils traversent l'entièreté de la pile, mais également en prenant en compte les effets synergiques entre les différentes parties de la batterie. Aussi, cela permettrait d'évaluer l'impact de l'irradiation sur les matériaux d'électrodes et sur la tenue du séparateur. Une autre utilisation de la chimie sous rayonnement pourrait être d'étudier si elle permet de décharger entièrement des piles avant leur recyclage, ce qui présenterait un intérêt majeur en terme de sécurité.

Afin d'identifier d'éventuelles interactions entre tous les processus énumérés précédemment, à savoir production de gaz, phénomènes résistifs, formation d'une SEI et influence de l'irradiation, une cellule électrochimique a été spécialement développée afin de permettre le cyclage, l'irradiation et l'analyse de gaz. L'objectif était de vérifier la stabilité en cyclage d'une électrode de silicium. Les résultats ont montré que la capacité de la première décharge était proche de la valeur théorique. Cependant, la rétention de capacité diminue rapidement au cours des cycles suivants, et la cellule ne fonctionne pratiquement plus après une vingtaine de cycles, dans nos conditions expérimentales. Néanmoins, ces performances, même modestes, sont suffisantes pour ce travail. Des expériences d'irradiation de l'électrolyte uniquement ont été réalisées. Les résultats ont montré que la capacité de la première décharge était considérablement réduite par rapport à celle de la cellule non irradiée. Même si la rétention de capacité est améliorée après une irradiation à 5 kGy, la cellule ne fonctionne plus après seulement quatre cycles suite à une irradiation à 10 kGy, ce qui montre que l'irradiation a globalement des effets délétères sur le fonctionnement de la cellule.

Les analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que, contrairement aux études menées sur les piles-boutons, aucune formation de couche de passivation à la surface du silicium n'a été observée avant le cyclage. Cette différence est attribuée aux réactions induites par les espèces transitoires formées sous radiolyse à la surface de l'électrode, ce qui n'a pas été possible pour les expériences en piles-boutons, puisque l'irradiation de l'électrolyte a, dans ce cas, été réalisée *ex-situ*. Après cyclage, les analyses ont mis en évidence la formation d'une SEI dans tous les cas étudiés. Néanmoins, des variations morphologiques notables ont été observées. Lorsque l'électrolyte n'est pas irradié, une SEI homogène est formée à la surface du silicium. En revanche, dans le cas de l'électrolyte irradié, les SEI sont plutôt inhomogènes et/ou poreuses, suggérant le rôle des réactions induites par les espèces transitoires sous radiolyse à la surface du silicium. Les analyses XPS réalisées sur la surface des différentes électrodes de silicium, avant et après cyclage ou irradiation/cyclage, ont révélé des similitudes dans la composition des couches formées. Des espèces couramment présentes dans la couche de passivation, telles que LiF, Li₂CO₃, RO₂Li, ROCO₂Li, Li₂O et le poly(oxyde) d'éthylène, ont ainsi été détectées. La présence de ces espèces indique la formation d'une couche de passivation similaire à celle observée dans les batteries lithium-ion. Cependant, des différences significatives ont également été observées entre les échantillons non-irradié et irradiés à différentes doses. En particulier, l'apparition de nouvelles espèces chimiques a été détectée, suggérant que des réactions spécifiques se produisent dans

les conditions d'irradiation. Ces nouvelles espèces pourraient résulter de réactions entre les produits de dégradation de l'électrolyte et la surface modifiée par le rayonnement ionisant de l'électrode.

Des analyses de gaz ont été effectuées sur chaque cellule pour étudier les produits de réaction générés lors du cyclage. Les résultats ont révélé que H₂ et CO₂ étaient principalement détectés lors du cyclage de la cellule non irradiée. Cependant, après irradiation, d'autres gaz tels que CO et CH₄ ont également été formés. La production de gaz augmente avec la dose, à l'exception de H₂. Après purge de la cellule suite à l'irradiation, les productions de CO et de CH₄ ont continué lors du cyclage, alors que ces gaz ne sont pas détectés lors du seul cyclage. Ces observations mettent donc en évidence l'effet de l'irradiation sur les produits de réaction générés pendant le cyclage de la cellule. La présence de gaz tels que CO et CH₄ suggère des réactions spécifiques induites par l'irradiation, qui ne se produisent pas dans le cas de la cellule non irradiée. Ces gaz pourraient être dus à des réactions se produisant suite à la modification de la surface de l'électrode sous irradiation. Ces résultats soulignent une nouvelle fois la complexité des réactions qui se produisent lors de l'irradiation de l'électrolyte et du cyclage des cellules électrochimiques.

Finalement, cette cellule polyvalente présente de nombreux avantages pour la compréhension des phénomènes se déroulant au sein des batteries lithium-ion. Elle permet de corréler les processus en cyclage avec les productions de gaz, ce qui offre une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation. De plus, l'accès facile aux électrodes permet des analyses *post-mortem*, ce qui contribue à une meilleure caractérisation des matériaux et des interfaces. Ces résultats préliminaires ouvrent ainsi la voie à de futures études. Ainsi, il serait intéressant de faire varier les conditions expérimentales, en réalisant par exemple une irradiation après la formation de la SEI, afin d'identifier d'éventuels défauts formés et les modifications de propriétés qui en découlent. Une autre approche intéressante serait de réaliser des irradiations couplées au cyclage, c'est-à-dire d'irradier le système simultanément pendant le cyclage, afin d'évaluer l'effet de cette combinaison sur la formation de la SEI et sur les résistances associées. Enfin, l'utilisation d'une nouvelle μ -GC, nouvellement arrivée au laboratoire, et permettant la détection et la quantification de davantage de gaz (hydrocarbures...), et dont le fonctionnement pourra être automatisé, devrait également fournir des informations intéressantes, combiné à l'utilisation de la cellule *operando*.

Ces études supplémentaires contribueront à approfondir notre compréhension des mécanismes de dégradation des batteries lithium-ion, ce qui permettra de développer des stratégies plus efficaces pour améliorer la stabilité et les performances de ces systèmes de stockage de l'énergie.

RÉFÉRENCES

- (1) Rievaj, V.; Synák, F. Does Electric Car Produce Emissions? *Scientific Journal of Silesian University of Technology. Series Transport* **2017**, *94*, 187–197. <https://doi.org/10.20858/sjsutst.2017.94.17>.
- (2) Van Mierlo, J.; Maggetto, G. Fuel Cell or Battery: Electric Cars Are the Future. *Fuel Cells* **2007**, *7* (2), 165–173. <https://doi.org/10.1002/face.200600052>.
- (3) Béziat, E. Le Véritable Coût de La Voiture Électrique. *Le Monde*. February 11, 2019.
- (4) Delacroix, G. Les Batteries Entrent Dans Leur Âge d'or, Portées Par l'avènement Du "Tout-Électrique." *Le Monde*. January 15, 2023. <https://www.lemonde.fr/lmdgft/1/NjE1Nzk2MC1mZ3ZjcnVvYmZrbWs=>.
- (5) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- (6) Zhou, Q.; Ma, J.; Dong, S.; Li, X.; Cui, G. Intermolecular Chemistry in Solid Polymer Electrolytes for High-Energy-Density Lithium Batteries. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (50), 1902029. <https://doi.org/10.1002/adma.201902029>.
- (7) Cekic-Laskovic, I.; von Aspern, N.; Imholt, L.; Kaymaksiz, S.; Oldiges, K.; Rad, B. R.; Winter, M. Synergistic Effect of Blended Components in Nonaqueous Electrolytes for Lithium Ion Batteries. In *Electrochemical Energy Storage*; Eichel, R.-A., Ed.; Topics in Current Chemistry Collections; Springer International Publishing: Cham, 2019; pp 1–64. https://doi.org/10.1007/978-3-030-26130-6_1.
- (8) Yamada, Y.; Yamada, A. Review—Superconcentrated Electrolytes for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), A2406–A2423. <https://doi.org/10.1149/2.0041514jes>.
- (9) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4303–4418. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>.
- (10) Hossain, M. J.; Pawar, G.; Liaw, B.; Gering, K. L.; Dufek, E. J.; van Duin, A. C. T. Lithium-Electrolyte Solvation and Reaction in the Electrolyte of a Lithium Ion Battery: A ReaxFF Reactive Force Field Study. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152* (18), 184301. <https://doi.org/10.1063/5.0003333>.
- (11) Erickson, E. M.; Markevich, E.; Salitra, G.; Sharon, D.; Hirshberg, D.; de la Llave, E.; Shterenberg, I.; Rosenman, A.; Frimer, A.; Aurbach, D. Review—Development of Advanced Rechargeable Batteries: A Continuous Challenge in the Choice of Suitable Electrolyte Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), A2424–A2438. <https://doi.org/10.1149/2.0051514jes>.
- (12) Smart, M. C.; Ratnakumar, B. V.; Surampudi, S. Electrolytes for Low-Temperature Lithium Batteries Based on Ternary Mixtures of Aliphatic Carbonates. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146* (2), 486–492. <https://doi.org/10.1149/1.1391633>.
- (13) Wang, Q.; Sun, J.; Yao, X.; Chen, C. Micro Calorimeter Study on the Thermal Stability of Lithium-Ion Battery Electrolytes. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **2006**, *19* (6), 561–569. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2006.02.002>.
- (14) Ue, M.; Mori, S. Mobility and Ionic Association of Lithium Salts in a Propylene Carbonate-Ethyl Methyl Carbonate Mixed Solvent. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (8), 2577–2581. <https://doi.org/10.1149/1.2050056>.
- (15) Crowther, O.; West, A. C. Effect of Electrolyte Composition on Lithium Dendrite Growth. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155* (11), A806. <https://doi.org/10.1149/1.2969424>.
- (16) Fong, R.; von Sacken, U.; Dahn, J. R. Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (7), 2009–2013. <https://doi.org/10.1149/1.2086855>.
- (17) Salahinejad, M.; Le, T. C.; Winkler, D. A. Capturing the Crystal: Prediction of Enthalpy of Sublimation, Crystal Lattice Energy, and Melting Points of Organic Compounds. *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53* (1), 223–229. <https://doi.org/10.1021/ci3005012>.

-
- (18) Arai, J. Nonflammable Methyl Nonafluorobutyl Ether for Electrolyte Used in Lithium Secondary Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (2), A219. <https://doi.org/10.1149/1.1538224>.
- (19) Jiang, J.; Dahn, J. R. Effects of Solvents and Salts on the Thermal Stability of LiC₆. *Electrochimica Acta* **2004**, *49* (26), 4599–4604. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.014>.
- (20) Kalhoff, J.; Eshetu, G. G.; Bresser, D.; Passerini, S. Corrigendum: Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives. *ChemSusChem* **2015**, *8* (17), 2765–2765. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501066>.
- (21) Haregewoin, A. M.; Wotango, A. S.; Hwang, B.-J. Electrolyte Additives for Lithium Ion Battery Electrodes: Progress and Perspectives. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (6), 1955–1988. <https://doi.org/10.1039/C6EE00123H>.
- (22) Zhang, S. S.; Xu, K.; Jow, T. R. A Thermal Stabilizer for LiPF₆-Based Electrolytes of Li-Ion Cells.
- (23) Wang, X.; Yasukawa, E.; Mori, S. Inhibition of Anodic Corrosion of Aluminum Cathode Current Collector on Recharging in Lithium Imide Electrolytes. *Electrochimica Acta* **2000**, *45* (17), 2677–2684. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00429-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00429-6).
- (24) Peljo, P.; Girault, H. H. Electrochemical Potential Window of Battery Electrolytes: The HOMO–LUMO Misconception. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (9), 2306–2309. <https://doi.org/10.1039/C8EE01286E>.
- (25) Kanamura, K. Anodic Oxidation of Nonaqueous Electrolytes on Cathode Materials and Current Collectors for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of Power Sources* **1999**, *81*–82, 123–129. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00141-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00141-X).
- (26) Kanamura, K.; Umegaki, T.; Ohashi, M.; Toriyama, S.; Shiraishi, S.; Takehara, Z. Oxidation of Propylene Carbonate Containing LiBF₄ or LiPF₆ on LiCoO₂ Thin Film Electrode for Lithium Batteries. *Electrochimica Acta* **2001**, *47* (3), 433–439. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00736-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00736-8).
- (27) An, S. J.; Li, J.; Daniel, C.; Mohanty, D.; Nagpure, S.; Wood, D. L. The State of Understanding of the Lithium-Ion-Battery Graphite Solid Electrolyte Interphase (SEI) and Its Relationship to Formation Cycling. *Carbon* **2016**, *105*, 52–76. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.008>.
- (28) Patil, A.; Patil, V.; Wook Shin, D.; Choi, J.-W.; Paik, D.-S.; Yoon, S.-J. Issue and Challenges Facing Rechargeable Thin Film Lithium Batteries. *Materials Research Bulletin* **2008**, *43* (8–9), 1913–1942. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.08.031>.
- (29) Broussely, M.; Biensan, Ph.; Bonhomme, F.; Blanchard, Ph.; Herreyre, S.; Nechev, K.; Staniewicz, R. J. Main Aging Mechanisms in Li Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2005**, *146* (1–2), 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.172>.
- (30) Agubra, V.; Fergus, J. Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms. *Materials* **2013**, *6* (4), 1310–1325. <https://doi.org/10.3390/ma6041310>.
- (31) Orsini, F.; Pasquier, A. D.; Beaudoin, B.; Tarascon, J. M.; Trentin, M.; Langenhuizen, N.; Beer, E. D.; Notten, P. In Situ Scanning Electron Microscopy ŽSEM/ Observation of Interfaces within Plastic Lithium Batteries. **1998**.
- (32) 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>.
- (33) 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>.
- (34) Aurbach, D.; Levi, M. D.; Levi, E.; Schechter, A. Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (12), 2195–2206. <https://doi.org/10.1021/jp962815t>.
- (35) Williard, N.; Sood, B.; Osterman, M.; Pecht, M. Disassembly Methodology for Conducting Failure Analysis on Lithium–Ion Batteries. *J Mater Sci: Mater Electron* **2011**, *22* (10), 1616–1630. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0452-4>.
- (36) (Youngman) Chusid, O.; Ein Ely, E.; Aurbach, D.; Babai, M.; Carmeli, Y. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Carbon Electrodes in Lithium Battery Electrolyte Systems. *Journal of Power Sources* **1993**, *43* (1–3), 47–64. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80101-T](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80101-T).
-

- (37) Aurbach, D. The Behaviour of Lithium Electrodes in Propylene and Ethylene Carbonate: The Major Factors That Influence Li Cycling Efficiency I.
- (38) Sungjemmenla, Vineeth S. K.; Chhail Bihari Soni; Vipin Kumar; Zhi Wei Seh. Understanding the Cathode–Electrolyte Interphase in Lithium-Ion Batteries. **2022**, *10* (9), 2200421. <https://doi.org/10.1002/ente.202200421>.
- (39) Kawai, H.; Nagata, M.; Kageyama, H.; Tukamoto, H.; West, A. R. 5 V Lithium Cathodes Based on Spinel Solid Solutions $\text{Li}_2\text{Co}_1+\text{XMn}_3\text{XO}_8$: -1, X, . *Electrochimica Acta* **1999**.
- (40) Eshetu, G. G.; Bertrand, J.-P.; Lecocq, A.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Armand, M.; Marlair, G. Fire Behavior of Carbonates-Based Electrolytes Used in Li-Ion Rechargeable Batteries with a Focus on the Role of the LiPF₆ and LiFSI Salts. *Journal of Power Sources* **2014**, *269*, 804–811. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.065>.
- (41) Eshetu, G. G.; Grugeon, S.; Gachot, G.; Mathiron, D.; Armand, M.; Laruelle, S. LiFSI vs. LiPF₆ Electrolytes in Contact with Lithiated Graphite: Comparing Thermal Stabilities and Identification of Specific SEI-Reinforcing Additives. *Electrochimica Acta* **2013**, *102*, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.171>.
- (42) Guyomard, D.; Tarascon, J. M. High Voltage Stable Liquid Electrolytes for $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{204}$ /Carbon Rocking-Chair Lithium Batteries. *Journal of Power Sources* **1995**.
- (43) Tarascon, J. M. New Electrolyte Compositions Stable over the 0 to 5 V Voltage Range and Compatible with the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{204}$ /Carbon Li-Ion Cells.
- (44) Yang, H.; Zhuang, G. V.; Ross, P. N. Thermal Stability of LiPF₆ Salt and Li-Ion Battery Electrolytes Containing LiPF₆. *Journal of Power Sources* **2006**, *161* (1), 573–579. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.058>.
- (45) Ping, P.; Wang, Q.; Sun, J.; Xiang, H.; Chen, C. Thermal Stabilities of Some Lithium Salts and Their Electrolyte Solutions With and Without Contact to a LiFePO₄ Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*.
- (46) Campion, C. L.; Li, W.; Lucht, B. L. Thermal Decomposition of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*.
- (47) Lux, S. F.; Chevalier, J.; Lucas, I. T.; Kostecki, R. HF Formation in LiPF₆-Based Organic Carbonate Electrolytes. *ECS Electrochemistry Letters* **2013**, *2* (12), A121–A123. <https://doi.org/10.1149/2.005312eel>.
- (48) Benmayza, A.; Lu, W.; Ramani, V.; Prakash, J. Electrochemical and Thermal Studies of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ under Fluorinated Electrolytes. *Electrochimica Acta* **2014**, *123*, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.183>.
- (49) Ma, T.; Xu, G.-L.; Li, Y.; Wang, L.; He, X.; Zheng, J.; Liu, J.; Engelhard, M. H.; Zapol, P.; Curtiss, L. A.; Jorne, J.; Amine, K.; Chen, Z. Revisiting the Corrosion of the Aluminum Current Collector in Lithium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (5), 1072–1077. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02933>.
- (50) Myung, S.-T.; Hitoshi, Y.; Sun, Y.-K. Electrochemical Behavior and Passivation of Current Collectors in Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (27), 9891. <https://doi.org/10.1039/c0jm04353b>.
- (51) Peng, C.; Yang, L.; Zhang, Z.; Tachibana, K.; Yang, Y.; Zhao, S. Investigation of the Anodic Behavior of Al Current Collector in Room Temperature Ionic Liquid Electrolytes. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (14), 4764–4772. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.080>.
- (52) Marom, R.; Amalraj, S. F.; Leifer, N.; Jacob, D.; Aurbach, D. A Review of Advanced and Practical Lithium Battery Materials. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (27), 9938. <https://doi.org/10.1039/c0jm04225k>.
- (53) Marom, R.; Haik, O.; Aurbach, D.; Halalay, I. C. Revisiting LiClO₄ as an Electrolyte for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*.
- (54) Paillet, S.; Schmidt, G.; Ladouceur, S.; Fréchette, J.; Barray, F.; Clément, D.; Hovington, P.; Guerfi, A.; Vijh, A.; Cayrefourcq, I.; Zaghbi, K. Power Capability of LiTDI-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *294*, 507–515. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.073>.
- (55) Niedzicki, L.; Karpierz, E.; Bitner, A.; Kasprzyk, M.; Zukowska, G. Z.; Marcinek, M.; Wiczorek, W. Optimization of the Lithium-Ion Cell Electrolyte Composition through the Use of

- the LiTDI Salt. *Electrochimica Acta* **2014**, *117*, 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.134>.
- (56) Zhang, S. S.; Xu, K.; Jow, T. R. Study of LiBF₄ as an Electrolyte Salt for a Li-Ion Battery. *Journal of The Electrochemical Society*.
- (57) Ellis, L. D.; Xia, J.; Louli, A. J.; Dahn, J. R. Effect of Substituting LiBF₄ for LiPF₆ in High Voltage Lithium-Ion Cells Containing Electrolyte Additives. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (8), A1686–A1692. <https://doi.org/10.1149/2.0851608jes>.
- (58) Zhao, Q.; Zhang, Y.; Tang, F.; Zhao, J.; Li, S. Mixed Salts of Lithium Difluoro (Oxalate) Borate and Lithium Tetrafluoroborate Electrolyte on Low-Temperature Performance for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (9), A1873–A1880. <https://doi.org/10.1149/2.0851709jes>.
- (59) Abouimrane, A.; Ding, J.; Davidson, I. J. Liquid Electrolyte Based on Lithium Bis-Fluorosulfonyl Imide Salt: Aluminum Corrosion Studies and Lithium Ion Battery Investigations. *Journal of Power Sources* **2009**, *189* (1), 693–696. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.077>.
- (60) Berhaut, C. L.; Lemordant, D.; Porion, P.; Timperman, L.; Schmidt, G.; Anouti, M. Ionic Association Analysis of LiTDI, LiFSI and LiPF₆ in EC/DMC for Better Li-Ion Battery Performances. *RSC Adv.* **2019**, *9* (8), 4599–4608. <https://doi.org/10.1039/C8RA08430K>.
- (61) Myung, S.-T.; Hitoshi, Y.; Sun, Y.-K. Electrochemical Behavior and Passivation of Current Collectors in Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (27), 9891. <https://doi.org/10.1039/c0jm04353b>.
- (62) Gabryelczyk, A.; Ivanov, S.; Bund, A.; Lota, G. Corrosion of Aluminium Current Collector in Lithium-Ion Batteries: A Review. *Journal of Energy Storage* **2021**, *43*, 103226. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103226>.
- (63) Han, H.-B.; Zhou, S.-S.; Zhang, D.-J.; Feng, S.-W.; Li, L.-F.; Liu, K.; Feng, W.-F.; Nie, J.; Li, H.; Huang, X.-J. Lithium Bis(Fluorosulfonyl)Imide (LiFSI) as Conducting Salt for Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: Physicochemical and Electrochemical Properties. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (7), 3623–3632. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.040>.
- (64) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Materials Today* **2015**, *18* (5), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- (65) Ohzuku, T.; Brodd, R. J. An Overview of Positive-Electrode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2007**, *174* (2), 449–456. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.154>.
- (66) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (Issue 6), 783–789. [https://doi.org/10.1016/0.0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0.0025-5408(80)90012-4).
- (67) Yang, J.; Muhammad, S.; Jo, M. R.; Kim, H.; Song, K.; Agyeman, D. A.; Kim, Y.-I.; Yoon, W.-S.; Kang, Y.-M. In Situ Analyses for Ion Storage Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (20), 5717–5770. <https://doi.org/10.1039/C5CS00734H>.
- (68) Finegan, D. P.; Scheel, M.; Robinson, J. B.; Tjaden, B.; Di Michiel, M.; Hinds, G.; Brett, D. J. L.; Shearing, P. R. Investigating Lithium-Ion Battery Materials during Overcharge-Induced Thermal Runaway: An Operando and Multi-Scale X-Ray CT Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (45), 30912–30919. <https://doi.org/10.1039/C6CP04251A>.
- (69) *Électrode positive: les différentes technologies pour batterie Li-ion*. Wattalps. <https://www.wattalps.com/electrode-positive-batterie-li-ion/?lang=fr>.
- (70) Louli, A. J.; Eldesoky, A.; deGooyer, J.; Coon, M.; Aiken, C. P.; Simunovic, Z.; Metzger, M.; Dahn, J. R. Different Positive Electrodes for Anode-Free Lithium Metal Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2022**, *169* (4), 040517. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac62c4>.
- (71) Ohzuku, T.; makimura, Y. Layered Lithium Insertion Material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry Letters* **2001**, *7* (30), 642–643.
- (72) Phillip, N. D.; Westover, A. S.; Daniel, C.; Veith, G. M. Structural Degradation of High Voltage Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC) Cathodes in Solid-State Batteries and Implications for Next Generation Energy Storage. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (2), 1768–1774. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02230>.

- (73) Rozier, P.; Tarascon, J. M. Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), A2490–A2499. <https://doi.org/10.1149/2.0111514jes>.
- (74) Kasnatscheew, J.; Röser, S.; Börner, M.; Winter, M. Do Increased Ni Contents in $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) Electrodes Decrease Structural and Thermal Stability of Li Ion Batteries? A Thorough Look by Consideration of the Li^+ Extraction Ratio. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (11), 7733–7737. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01440>.
- (75) Bak, S.-M.; Hu, E.; Zhou, Y.; Yu, X.; Senanayake, S. D.; Cho, S.-J.; Kim, K.-B.; Chung, K. Y.; Yang, X.-Q.; Nam, K.-W. Structural Changes and Thermal Stability of Charged $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ Cathode Materials Studied by Combined *In Situ* Time-Resolved XRD and Mass Spectroscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (24), 22594–22601. <https://doi.org/10.1021/am506712c>.
- (76) Ramasubramanian, B.; Sundarrajan, S.; Chellappan, V.; Reddy, M. V.; Ramakrishna, S.; Zaghbi, K. Recent Development in Carbon-LiFePO₄ Cathodes for Lithium-Ion Batteries: A Mini Review. *Batteries* **2022**, *8* (10), 133. <https://doi.org/10.3390/batteries8100133>.
- (77) Liao, L.; Zuo, P.; Ma, Y.; Chen, X.; An, Y.; Gao, Y.; Yin, G. Effects of Temperature on Charge/Discharge Behaviors of LiFePO₄ Cathode for Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2012**, *60*, 269–273. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.041>.
- (78) Koyama, Y.; Uyama, T.; Orikasa, Y.; Naka, T.; Komatsu, H.; Shimoda, K.; Murayama, H.; Fukuda, K.; Arai, H.; Matsubara, E.; Uchimoto, Y.; Ogumi, Z. Hidden Two-Step Phase Transition and Competing Reaction Pathways in LiFePO₄. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (7), 2855–2863. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05000>.
- (79) Kang, F.; Ma, J.; Li, B. Effects of Carbonaceous Materials on the Physical and Electrochemical Performance of a LiFePO₄ Cathode for Lithium-Ion Batteries. *New Carbon Materials* **2011**, *26* (3), 161–170. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(11\)60073-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(11)60073-5).
- (80) Li, Z.; Zhang, D.; Yang, F. Developments of Lithium-Ion Batteries and Challenges of LiFePO₄ as One Promising Cathode Material. *J Mater Sci* **2009**, *44* (10), 2435–2443. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3316-z>.
- (81) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (4), 1188–1194. <https://doi.org/10.1149/1.1837571>.
- (82) Zhang, H.; Yang, Y.; Ren, D.; Wang, L.; He, X. Graphite as Anode Materials: Fundamental Mechanism, Recent Progress and Advances. *Energy Storage Materials* **2021**, *36*, 147–170. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.027>.
- (83) Buqa, H.; Goers, D.; Holzappel, M.; Spahr, M. E.; Novák, P. High Rate Capability of Graphite Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (2), A474. <https://doi.org/10.1149/1.1851055>.
- (84) De las Casas, C.; Li, W. A Review of Application of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anode Material. *Journal of Power Sources* **2012**, *208*, 74–85. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.013>.
- (85) Raccichini, R.; Varzi, A.; Passerini, S.; Scrosati, B. The Role of Graphene for Electrochemical Energy Storage. *Nature Mater* **2015**, *14* (3), 271–279. <https://doi.org/10.1038/nmat4170>.
- (86) Tippmann, S.; Walper, D.; Balboa, L.; Spier, B.; Bessler, W. G. Low-Temperature Charging of Lithium-Ion Cells Part I: Electrochemical Modeling and Experimental Investigation of Degradation Behavior. *Journal of Power Sources* **2014**, *252*, 305–316. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.022>.
- (87) Nishidate, K.; Hasegawa, M. Energetics of Lithium Ion Adsorption on Defective Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2005**, *71* (24), 245418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.245418>.
- (88) Gu, M.; He, Y.; Zheng, J.; Wang, C. Nanoscale Silicon as Anode for Li-Ion Batteries: The Fundamentals, Promises, and Challenges. *Nano Energy* **2015**, *17*, 366–383. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.025>.
- (89) Jeong, G.; Kim, Y.-U.; Kim, H.; Kim, Y.-J.; Sohn, H.-J. Prospective Materials and Applications for Li Secondary Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (6), 1986. <https://doi.org/10.1039/c0ee00831a>.

-
- (90) Wu, H.; Cui, Y. Designing Nanostructured Si Anodes for High Energy Lithium Ion Batteries. *Nano Today* **2012**, *7* (5), 414–429. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.004>.
- (91) Lai, S.-C. Solid Lithium-Silicon Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123* (8), 1196–1197. <https://doi.org/doi:10.1149/1.2133033>.
- (92) Wen, C. J.; Huggins, R. A. Chemical Diffusion in Intermediate Phases in the Lithium-Silicon System. *Journal of Solid State Chemistry* **1981**, *37* (3), 271–278. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90487-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90487-4).
- (93) Moon, J.; Lee, B.; Cho, M.; Cho, K. Ab Initio and Kinetic Monte Carlo Study of Lithium Diffusion in LiSi, Li₂Si₇, Li₃Si₅ and Li₁₅Si₄. *Journal of Power Sources* **2016**, *328*, 558–566. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.092>.
- (94) Xiao, Z.; Wang, C.; Song, L.; Zheng, Y.; Long, T. Research Progress of Nano-Silicon-Based Materials and Silicon-Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J Solid State Electrochem* **2022**, *26* (5), 1125–1136. <https://doi.org/10.1007/s10008-022-05141-x>.
- (95) Li, J.; Dahn, J. R. An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (3), A156. <https://doi.org/10.1149/1.2409862>.
- (96) McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Nix, W. D.; Cui, Y. 25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (36), 4966–4985. <https://doi.org/10.1002/adma.201301795>.
- (97) Obrovac, M. N.; Christensen, L. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7* (5), A93. <https://doi.org/10.1149/1.1652421>.
- (98) Wang, J. W.; He, Y.; Fan, F.; Liu, X. H.; Xia, S.; Liu, Y.; Harris, C. T.; Li, H.; Huang, J. Y.; Mao, S. X.; Zhu, T. Two-Phase Electrochemical Lithiation in Amorphous Silicon. *Nano Lett.* **2013**, *13* (2), 709–715. <https://doi.org/10.1021/nl304379k>.
- (99) Obrovac, M. N.; Krause, L. J. Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (2), A103. <https://doi.org/10.1149/1.2402112>.
- (100) Sarre, G.; Blanchard, P.; Broussely, M. Aging of Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2004**, *127* (1–2), 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.008>.
- (101) Stroe, D.-I.; Swierczynski, M.; Kar, S. K.; Teodorescu, R. Degradation Behavior of Lithium-Ion Batteries During Calendar Ageing—The Case of the Internal Resistance Increase. *IEEE Trans. on Ind. Applicat.* **2018**, *54* (1), 517–525. <https://doi.org/10.1109/TIA.2017.2756026>.
- (102) Vetter, J.; Novák, P.; Wagner, M. R.; Veit, C.; Möller, K.-C.; Besenhard, J. O.; Winter, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Vogler, C.; Hammouche, A. Ageing Mechanisms in Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2005**, *147* (1–2), 269–281. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.006>.
- (103) Redondo-Iglesias, E.; Venet, P.; Pelissier, S. Eyring Acceleration Model for Predicting Calendar Ageing of Lithium-Ion Batteries. *Journal of Energy Storage* **2017**, *13*, 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.06.009>.
- (104) *Enquête nationale transports et déplacements (ENTD) 2008*. Ministère de la transition écologique et de la cohésion des territoires. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/enquete-nationale-transports-et-deplacements-entd-2008>.
- (105) Barcellona, S.; Piegari, L. Effect of Current on Cycle Aging of Lithium Ion Batteries. *Journal of Energy Storage* **2020**, *29*, 101310. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101310>.
- (106) Hahn, S. L.; Storch, M.; Swaminathan, R.; Obry, B.; Bandlow, J.; Birke, K. P. Quantitative Validation of Calendar Aging Models for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2018**, *400*, 402–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.019>.
- (107) Michalak, B.; Sommer, H.; Mannes, D.; Kaestner, A.; Brezesinski, T.; Janek, J. Gas Evolution in Operating Lithium-Ion Batteries Studied In Situ by Neutron Imaging. *Sci Rep* **2015**, *5* (1), 15627. <https://doi.org/10.1038/srep15627>.
- (108) Intan, N. N.; Klyukin, K.; Alexandrov, V. Ab Initio Modeling of Transition Metal Dissolution from the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (22), 20110–20116. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06010>.
- (109) Betz, J.; Brinkmann, J.; Nölle, R.; Lürenbaum, C.; Kolek, M.; Stan, M. C.; Winter, M.; Placke, T. Cross Talk between Transition Metal Cathode and Li Metal Anode: Unraveling Its Influence
-

- on the Deposition/Dissolution Behavior and Morphology of Lithium. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (21), 1900574. <https://doi.org/10.1002/aelm.201900574>.
- (110) Guéguen, A.; Streich, D.; He, M.; Mendez, M.; Chesneau, F. F.; Novák, P.; Berg, E. J. Decomposition of LiPF₆ in High Energy Lithium-Ion Batteries Studied with Online Electrochemical Mass Spectrometry. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (6), A1095–A1100. <https://doi.org/10.1149/2.0981606jes>.
- (111) Rowden, B.; Garcia-Araez, N. A Review of Gas Evolution in Lithium Ion Batteries. *Energy Reports* **2020**, *6*, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.02.022>.
- (112) Metzger, M.; Strehle, B.; Solchenbach, S.; Gasteiger, H. A. Origin of H₂ Evolution in LIBs: H₂ O Reduction vs. Electrolyte Oxidation. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (5), A798–A809. <https://doi.org/10.1149/2.1151605jes>.
- (113) Imhof, R.; Novák, P. In Situ Investigation of the Electrochemical Reduction of Carbonate Electrolyte Solutions at Graphite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (4), 1081–1087. <https://doi.org/10.1149/1.1838420>.
- (114) Galushkin, N. E.; Yazvinskaya, N. N.; Galushkin, D. N. Mechanism of Gases Generation during Lithium-Ion Batteries Cycling. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (6), A897–A908. <https://doi.org/10.1149/2.0041906jes>.
- (115) Xu, K.; von Cresce, A. Interfacing Electrolytes with Electrodes in Li Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (27), 9849. <https://doi.org/10.1039/c0jm04309e>.
- (116) 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>.
- (117) 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>.
- (118) Masamichi Onuki; Shinichi Kinoshita; Yuuichi Sakata; Miwa Yanagidate; Yumiko Otake; Makoto Ue; Masaki Deguchi. Identification of the Source of Evolved Gas in Li-Ion Batteries Using ¹³C-Labeled Solvents. *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, No. 155(11), A794–A797.
- (119) Mogi, R.; Inaba, M.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Ogumi, Z. Study on the Decomposition Mechanism of Alkyl Carbonate on Lithium Metal by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectroscopy. *Journal of Power Sources* **2003**, *119–121*, 597–603. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00302-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00302-1).
- (120) Sloop, S. E.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K. The Role of Li-Ion Battery Electrolyte Reactivity in Performance Decline and Self-Discharge. *Journal of Power Sources* **2003**, *119–121*, 330–337. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00149-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00149-6).
- (121) Bernhard, R.; Metzger, M.; Gasteiger, H. A. Gas Evolution at Graphite Anodes Depending on Electrolyte Water Content and SEI Quality Studied by On-Line Electrochemical Mass Spectrometry. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (10), A1984–A1989. <https://doi.org/10.1149/2.0191510jes>.
- (122) Xiong, D. J.; Petibon, R.; Nie, M.; Ma, L.; Xia, J.; Dahn, J. R. Interactions between Positive and Negative Electrodes in Li-Ion Cells Operated at High Temperature and High Voltage. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (3), A546–A551. <https://doi.org/10.1149/2.0951603jes>.
- (123) Ellis, L. D.; Allen, J. P.; Thompson, L. M.; Harlow, J. E.; Stone, W. J.; Hill, I. G.; Dahn, J. R. Quantifying, Understanding and Evaluating the Effects of Gas Consumption in Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (14), A3518–A3528. <https://doi.org/10.1149/2.0191714jes>.
- (124) Jung, R.; Metzger, M.; Maglia, F.; Stinner, C.; Gasteiger, H. A. Chemical versus Electrochemical Electrolyte Oxidation on NMC111, NMC622, NMC811, LNMO, and Conductive Carbon. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (19), 4820–4825. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01927>.
- (125) Jung, R.; Metzger, M.; Maglia, F.; Stinner, C.; Gasteiger, H. A. Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of LiNi_xMn_yCo_zO₂ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (7), A1361–A1377. <https://doi.org/10.1149/2.0021707jes>.

- (126) Mahne, N.; Renfrew, S. E.; McCloskey, B. D.; Freunberger, S. A. Electrochemical Oxidation of Lithium Carbonate Generates Singlet Oxygen. *Angew Chem Int Ed* **2018**, *57* (19), 5529–5533. <https://doi.org/10.1002/anie.201802277>.
- (127) Gachot, G.; Ribière, P.; Mathiron, D.; Grugeon, S.; Armand, M.; Leriche, J.-B.; Pilard, S.; Laruelle, S. Gas Chromatography/Mass Spectrometry As a Suitable Tool for the Li-Ion Battery Electrolyte Degradation Mechanisms Study. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (2), 478–485. <https://doi.org/10.1021/ac101948u>.
- (128) Seo, J. H.; Park, J.; Plett, G.; Sastry, A. M. Gas-Evolution Induced Volume Fraction Changes and Their Effect on the Performance Degradation of Li-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13* (9), A135. <https://doi.org/10.1149/1.3458649>.
- (129) Iurilli, P.; Brivio, C.; Wood, V. On the Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Characterize and Model the Aging Phenomena of Lithium-Ion Batteries: A Critical Review. *Journal of Power Sources* **2021**, *505*, 229860. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229860>.
- (130) Choi, W.; Shin, H.-C.; Kim, J. M.; Choi, J.-Y.; Yoon, W.-S. Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Sci. Technol* **2020**, *11* (1), 1–13. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00528>.
- (131) Uwe Westerhoff; Kerstin Kurbach; Frank Lienesch; Michael Kurrat. Analysis of Lithium-Ion Battery Models Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Energy Technology* **2016**, *4*, 1620–1630. <https://doi.org/DOI:10.1002/ente.201600154>.
- (132) Leng, Y.; Ge, S.; Marple, D.; Yang, X.-G.; Bauer, C.; Lamp, P.; Wang, C.-Y. Electrochemical Cycle-Life Characterization of High Energy Lithium-Ion Cells with Thick Li(Ni_{0.6} Mn_{0.2} Co_{0.2})O₂ and Graphite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (6), A1037–A1049. <https://doi.org/10.1149/2.0451706jes>.
- (133) Nguyen, C. C.; Lucht, B. L. Comparative Study of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (12), A1933–A1938. <https://doi.org/10.1149/2.0731412jes>.
- (134) Xu, K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (23), 11503–11618. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>.
- (135) Laruelle, S.; Pilard, S.; Guenot, P.; Grugeon, S.; Tarascon, J.-M. Identification of Li-Based Electrolyte Degradation Products Through DEI and ESI High-Resolution Mass Spectrometry. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (8), A1202. <https://doi.org/10.1149/1.1760992>.
- (136) Roth, E. P.; Orendorff, C. J. How Electrolytes Influence Battery Safety. *Interface magazine* **2012**, *21* (2), 45–49. <https://doi.org/10.1149/2.F04122if>.
- (137) Wang, D. Y.; Sinha, N. N.; Petibon, R.; Burns, J. C.; Dahn, J. R. A Systematic Study of Well-Known Electrolyte Additives in LiCoO₂/Graphite Pouch Cells. *Journal of Power Sources* **2014**, *251*, 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.064>.
- (138) Beaulieu, L. Y.; Hatchard, T. D.; Bonakdarpour, A.; Fleischauer, M. D.; Dahn, J. R. Reaction of Li with Alloy Thin Films Studied by In Situ AFM. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (11), A1457. <https://doi.org/10.1149/1.1613668>.
- (139) Graetz, J.; Ahn, C. C.; Yazami, R.; Fultz, B. Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6* (9), A194. <https://doi.org/10.1149/1.1596917>.
- (140) Szczech, J. R.; Jin, S. Nanostructured Silicon for High Capacity Lithium Battery Anodes. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (1), 56–72. <https://doi.org/10.1039/C0EE00281J>.
- (141) Maranchi, J. P.; Hepp, A. F.; Kumta, P. N. High Capacity, Reversible Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6* (9), A198. <https://doi.org/10.1149/1.1596918>.
- (142) Bourderau, S.; Brousse, T.; Schleich, D. M. Amorphous Silicon as a Possible Anode Material for Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **1999**, *81–82*, 233–236. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00194-9).
- (143) Jiang, Z.; Li, C.; Hao, S.; Zhu, K.; Zhang, P. An Easy Way for Preparing High Performance Porous Silicon Powder by Acid Etching Al–Si Alloy Powder for Lithium Ion Battery. *Electrochimica Acta* **2014**, *115*, 393–398. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.123>.
- (144) Li, X.; Gu, M.; Hu, S.; Kennard, R.; Yan, P.; Chen, X.; Wang, C.; Sailor, M. J.; Zhang, J.-G.; Liu, J. Mesoporous Silicon Sponge as an Anti-Pulverization Structure for High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes. *Nat Commun* **2014**, *5* (1), 4105. <https://doi.org/10.1038/ncomms5105>.

- (145) Zhang, X.; Kong, D.; Li, X.; Zhi, L. Dimensionally Designed Carbon-Silicon Hybrids for Lithium Storage. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29* (2), 1806061. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806061>.
- (146) Niu, P.; Asturias-Arribas, L.; Gich, M.; Fernández-Sánchez, C.; Roig, A. Electrochemically Active Thin Carbon Films with Enhanced Adhesion to Silicon Substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (45), 31092–31099. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07347>.
- (147) Liu, X. H.; Zhong, L.; Huang, S.; Mao, S. X.; Zhu, T.; Huang, J. Y. Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation. *ACS Nano* **2012**, *6* (2), 1522–1531. <https://doi.org/10.1021/nn204476h>.
- (148) Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y. High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires. *Nature Nanotech* **2008**, *3* (1), 31–35. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>.
- (149) Ohara, S.; Suzuki, J.; Sekine, K.; Takamura, T. A Thin Film Silicon Anode for Li-Ion Batteries Having a Very Large Specific Capacity and Long Cycle Life. *Journal of Power Sources* **2004**, *136* (2), 303–306. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.014>.
- (150) Thakur, M.; Sinsabaugh, S. L.; Isaacson, M. J.; Wong, M. S.; Biswal, S. L. Inexpensive Method for Producing Macroporous Silicon Particulates (MPSPs) with Pyrolyzed Polyacrylonitrile for Lithium Ion Batteries. *Sci Rep* **2012**, *2* (1), 795. <https://doi.org/10.1038/srep00795>.
- (151) Ge, M.; Fang, X.; Rong, J.; Zhou, C. Review of Porous Silicon Preparation and Its Application for Lithium-Ion Battery Anodes. *Nanotechnology* **2013**, *24* (42), 422001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/42/422001>.
- (152) Lee, K. T.; Cho, J. Roles of Nanosize in Lithium Reactive Nanomaterials for Lithium Ion Batteries. *Nano Today* **2011**, *6* (1), 28–41. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.11.002>.
- (153) Cnr-Itae, I.; Lucia, S. ANTONINO SALVATORE ARICÒ¹, PETER BRUCE², BRUNO SCROSATI^{3*}, JEAN-MARIE TARASCON⁴ AND WALTER VAN SCHALKWIJK⁵. *nature materials* **2005**, *4*.
- (154) Li, H. A High Capacity Nano-Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2* (11), 547. <https://doi.org/10.1149/1.1390899>.
- (155) Ulldemolins, M.; Le Cras, F.; Pecquenard, B.; Phan, V. P.; Martin, L.; Martinez, H. Investigation on the Part Played by the Solid Electrolyte Interphase on the Electrochemical Performances of the Silicon Electrode for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2012**, *206*, 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.095>.
- (156) Etacheri, V.; Haik, O.; Goffer, Y.; Roberts, G. A.; Stefan, I. C.; Fasching, R.; Aurbach, D. Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes. *Langmuir* **2012**, *28* (1), 965–976. <https://doi.org/10.1021/la203712s>.
- (157) Zuo, X.; Wu, J.; Zhao, M.; Wang, C.; Liu, J.; Nan, J. Vinyl Ethylene Carbonate as an Electrolyte Additive for High-Voltage LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O₂/Graphite Li-Ion Batteries. *Ionics* **2016**, *22* (2), 201–208. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1536-6>.
- (158) Michan, A. L.; Parimalam, Bharathy. S.; Leskes, M.; Kerber, R. N.; Yoon, T.; Grey, C. P.; Lucht, B. L. Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Reduction: Understanding Lithium-Ion Battery Electrolyte Additives and Solid Electrolyte Interphase Formation. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (22), 8149–8159. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02282>.
- (159) Vogl, U. S.; Lux, S. F.; Crumlin, E. J.; Liu, Z.; Terborg, L.; Winter, M.; Kostecki, R. The Mechanism of SEI Formation on a Single Crystal Si(100) Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (4), A603–A607. <https://doi.org/10.1149/2.0391504jes>.
- (160) Leung, K.; Rempe, S. B.; Foster, M. E.; Ma, Y.; Martinez del la Hoz, J. M.; Sai, N.; Balbuena, P. B. Modeling Electrochemical Decomposition of Fluoroethylene Carbonate on Silicon Anode Surfaces in Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (3), A213–A221. <https://doi.org/10.1149/2.092401jes>.
- (161) Dalavi, S.; Guduru, P.; Lucht, B. L. Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (5), A642–A646. <https://doi.org/10.1149/2.076205jes>.

- (162) Nie, M.; Lucht, B. L. Role of Lithium Salt on Solid Electrolyte Interface (SEI) Formation and Structure in Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (6), A1001–A1006. <https://doi.org/10.1149/2.054406jes>.
- (163) Li, Q.; Liu, X.; Han, X.; Xiang, Y.; Zhong, G.; Wang, J.; Zheng, B.; Zhou, J.; Yang, Y. Identification of the Solid Electrolyte Interface on the Si/C Composite Anode with FEC as the Additive. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (15), 14066–14075. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22221>.
- (164) Jung, R.; Metzger, M.; Haering, D.; Solchenbach, S.; Marino, C.; Tsiouvaras, N.; Stinner, C.; Gasteiger, H. A. Consumption of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on Si-C Composite Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (8), A1705–A1716. <https://doi.org/10.1149/2.0951608jes>.
- (165) Martin, L.; Martinez, H.; Ulldemolins, M.; Pecquenard, B.; Le Cras, F. Evolution of the Si Electrode/Electrolyte Interface in Lithium Batteries Characterized by XPS and AFM Techniques: The Influence of Vinylene Carbonate Additive. *Solid State Ionics* **2012**, *215*, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.03.042>.
- (166) Winkler, V.; Hanemann, T.; Bruns, M. Comparative Surface Analysis Study of the Solid Electrolyte Interphase Formation on Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries Depending on the Electrolyte Composition: Surface Analysis of SEI Depending on Electrolyte Composition. *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49* (5), 361–369. <https://doi.org/10.1002/sia.6139>.
- (167) Ortiz, D.; Steinmetz, V.; Durand, D.; Legand, S.; Dauvois, V.; Maître, P.; Le Caër, S. Radiolysis as a Solution for Accelerated Ageing Studies of Electrolytes in Lithium-Ion Batteries. *Nat Commun* **2015**, *6* (1), 6950. <https://doi.org/10.1038/ncomms7950>.
- (168) Ortiz, D.; Jiménez Gordon, I.; Baltaze, J.-P.; Hernandez-Alba, O.; Legand, S.; Dauvois, V.; Si Larbi, G.; Schmidhammer, U.; Marignier, J.-L.; Martin, J.-F.; Belloni, J.; Mostafavi, M.; Le Caër, S. Electrolytes Ageing in Lithium-Ion Batteries: A Mechanistic Study from Picosecond to Long Timescales. *ChemSusChem* **2015**, *8* (21), 3605–3616. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500641>.
- (169) Ortiz, D.; Jimenez Gordon, I.; Legand, S.; Dauvois, V.; Baltaze, J.-P.; Marignier, J.-L.; Martin, J.-F.; Belloni, J.; Mostafavi, M.; Le Caër, S. Role of PF6⁻ in the Radiolytical and Electrochemical Degradation of Propylene Carbonate Solutions. *Journal of Power Sources* **2016**, *326*, 285–295. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.122>.
- (170) Varenne, F.; Alper, J. P.; Miserque, F.; Bongu, C. S.; Boulineau, A.; Martin, J.-F.; Dauvois, V.; Demarque, A.; Bouhier, M.; Boismain, F.; Franger, S.; Herlin-Boime, N.; Le Caër, S. *Ex Situ* Solid Electrolyte Interphase Synthesis via Radiolysis of Li-Ion Battery Anode–Electrolyte System for Improved Coulombic Efficiency. *Sustainable Energy Fuels* **2018**, *2* (9), 2100–2108. <https://doi.org/10.1039/C8SE00257F>.
- (171) Bongu, C. S.; Surlblé, 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>.
- (172) *Radiation Chemistry: From Basics to Applications in Material and Life Sciences*; L'actualité chimique; EDP sciences: Les Ulis, 2008.
- (173) Ganghi, N. S.; Rao, D. N. R.; Symons, M. C. R. Radical Cations of Organic Carbonates, Trimethyl Borate and Methyl Nitrate. A Radiation–Electron Spin Resonance Study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1986**, *82* (8), 2367. <https://doi.org/10.1039/f19868202367>.
- (174) Gachot, G.; Grugeon, S.; Jimenez-Gordon, I.; Eshetu, G. G.; Boyanov, S.; Lecocq, A.; Marlair, G.; Pilard, S.; Laruelle, S. Gas Chromatography/Fourier Transform Infrared/Mass Spectrometry Coupling: A Tool for Li-Ion Battery Safety Field Investigation. *Anal. Methods* **2014**, *6* (15), 6120–6124. <https://doi.org/10.1039/C4AY00054D>.
- (175) Torche, F.; El Omar, A. K.; Babilotte, P.; Sorgues, S.; Schmidhammer, U.; Marignier, J.-L.; Mostafavi, M.; Belloni, J. Picosecond Pulse Radiolysis of the Liquid Diethyl Carbonate. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (42), 10801–10810. <https://doi.org/10.1021/jp406856u>.
- (176) Le Caër, S.; Ortiz, D.; Marignier, J.-L.; Schmidhammer, U.; Belloni, J.; Mostafavi, M. Ultrafast Decay of the Solvated Electron in a Neat Polar Solvent: The Unusual Case of Propylene Carbonate. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (1), 186–190. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02668>.

- (177) Shkrob, I. A.; Wishart, J. F.; Abraham, D. P. What Makes Fluoroethylene Carbonate Different? *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (27), 14954–14964. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03591>.
- (178) Shkrob, I. A.; Zhu, Y.; Marin, T. W.; Abraham, D. Reduction of Carbonate Electrolytes and the Formation of Solid-Electrolyte Interface (SEI) in Lithium-Ion Batteries. 1. Spectroscopic Observations of Radical Intermediates Generated in One-Electron Reduction of Carbonates. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (38), 19255–19269. <https://doi.org/10.1021/jp406274e>.
- (179) Malmgren, S.; Ciosek, K.; Hahlin, M.; Gustafsson, T.; Gorgoi, M.; Rensmo, H.; Edström, K. Comparing Anode and Cathode Electrode/Electrolyte Interface Composition and Morphology Using Soft and Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2013**, *97*, 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.010>.
- (180) Titration de Karl Fischer – Détermination de La Teneur En Eau. <https://www.grosseron.com/Assets/Client/images/GROSSERON/Schema/T226529.PDF>.
- (181) H. Fricke; E. J. Hart. In Radiation Dosimetry. *Second Edition ed.* (Eds.: F. H. Attix, W. C. Roesch) Academic press, New York and London **1966**, Vol. 2, 167–232.
- (182) Belloni, J.; Monard, H.; Gobert, F.; Larbre, J.-P.; Demarque, A.; De Waele, V.; Lampre, I.; Marignier, J.-L.; Mostafavi, M.; Bourdon, J. C.; Bernard, M.; Borie, H.; Garvey, T.; Jacquemard, B.; Leblond, B.; Lepercq, P.; Omeich, M.; Roch, M.; Rodier, J.; Roux, R. ELYSE—A Picosecond Electron Accelerator for Pulse Radiolysis Research. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **2005**, *539* (3), 527–539. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.11.006>.
- (183) Schmidhammer, U; Jeunesse, P; Stresing, G; Mostafavi, M. A Broadband Ultrafast Transient Absorption Spectrometer Covering the Range from Near-Infrared (Nir) Down to Green. *Applied Spectroscopy* **2014**, *68*, 1137–1147.
- (184) Pignié, M.-C. Séparation de Charges Induite Par La Courbure Dans Des Nanotubes d'aluminosilicate, Paris-Saclay, 2022.
- (185) Marignier, J.-L.; Torche, F.; Le Caër, S.; Mostafavi, M.; Belloni, J. Picosecond Pulse Radiolysis of Propylene Carbonate as a Solute in Water and as a Solvent. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (9), 2388–2396. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11793>.
- (186) Tauler, R. Multivariate Curve Resolution Applied to Second Order Data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1995**, *30* (1), 133–146. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(95\)00047-X](https://doi.org/10.1016/0169-7439(95)00047-X).
- (187) Ruckebusch, C.; Sliwa, M.; Pernot, P.; de Juan, A.; Tauler, R. Comprehensive Data Analysis of Femtosecond Transient Absorption Spectra: A Review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2012**, *13* (1), 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.10.002>.
- (188) Pernot, P. Sk-Ana: Spectro-Kinetic Analysis. <https://github.com/ppernot/SK-Ana>.
- (189) Le Caër, S. Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation. *Water* **2011**, *3* (1), 235–253. <https://doi.org/10.3390/w3010235>.
- (190) Wang, F.; Schmidhammer, U.; Larbre, J.-P.; Zong, Z.; Marignier, J.-L.; Mostafavi, M. Time-Dependent Yield of the Hydrated Electron and the Hydroxyl Radical in D₂O: A Picosecond Pulse Radiolysis Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (23), 15671–15679. <https://doi.org/10.1039/C8CP02276C>.
- (191) Bockris, J. O.; Nagy, Z. Symmetry Factor and Transfer Coefficient. A Source of Confusion in Electrode Kinetics. *J. Chem. Educ.* **1973**, *50* (12), 839. <https://doi.org/10.1021/ed050p839>.
- (192) Desrues, A. Matériaux composites Si@C nanostructurés pour anodes de batterie Li-ion à haute densité d'énergie. Relations entre structure/morphologie et mécanismes de dégradation.
- (193) Rossmacdonald, J. Note on the Parameterization of the Constant-Phase Admittance Element. *Solid State Ionics* **1984**, *13* (2), 147–149. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(84\)90049-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(84)90049-3).
- (194) Callau, M. Revêtements glissants sans fluor à base de siloxanes : une structuration multi-échelles de polymères dépendante de l'humidité., 2022.
- (195) Haregewoin, A. M.; Wotango, A. S.; Hwang, B.-J. Electrolyte Additives for Lithium Ion Battery Electrodes: Progress and Perspectives. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (6), 1955–1988. <https://doi.org/10.1039/C6EE00123H>.

- (196) Halls, M. D.; Tasaki, K. High-Throughput Quantum Chemistry and Virtual Screening for Lithium Ion Battery Electrolyte Additives. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (5), 1472–1478. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.024>.
- (197) Borodin, O.; Olguin, M.; Spear, C. E.; Leiter, K. W.; Knap, J. Towards High Throughput Screening of Electrochemical Stability of Battery Electrolytes. *Nanotechnology* **2015**, *26* (35), 354003. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/35/354003>.
- (198) Sebastian Brox; Stephan Röser; Tamara Husch; Stephan Hildebrand; Olga Fromm; Martin Korth; Martin Winter; Isidora Cekic-Laskovic. Alternative Single-Solvent Electrolytes Based on Cyanoesters for Safer Lithium-Ion Batteries. **2016**, *9* (13), 1704–1711. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600369>.
- (199) Sendek, A. D.; Yang, Q.; Cubuk, E. D.; Duerloo, K.-A. N.; Cui, Y.; Reed, E. J. Holistic Computational Structure Screening of More than 12 000 Candidates for Solid Lithium-Ion Conductor Materials. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (1), 306–320. <https://doi.org/10.1039/C6EE02697D>.
- (200) Horsthemke, F.; Friesen, A.; Mönnighoff, X.; Stenzel, Y. P.; Grützke, M.; Andersson, J. T.; Winter, M.; Nowak, S. Fast Screening Method to Characterize Lithium Ion Battery Electrolytes by Means of Solid Phase Microextraction – Gas Chromatography – Mass Spectrometry. *RSC Adv.* **2017**, *7* (74), 46989–46998. <https://doi.org/10.1039/C7RA08599K>.
- (201) Hildenbrand, F.; Aupperle, F.; Stahl, G.; Figgmeier, E.; Sauer, D. U. Selection of Electrolyte Additive Quantities for Lithium-Ion Batteries Using Bayesian Optimization. **2022**, *5* (7). <https://doi.org/doi.org/10.1002/batt.202200038>.
- (202) Song, W.; Harlow, J.; Logan, E.; Hebecker, H.; Coon, M.; Molino, L.; Johnson, M.; Dahn, J.; Metzger, M. A Systematic Study of Electrolyte Additives in Single Crystal and Bimodal LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂/Graphite Pouch Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168* (9), 090503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac1e55>.
- (203) Yoshida, H.; Fukunaga, T.; Hazama, T.; Terasaki, M.; Mizutani, M.; Yamachi, M. Degradation Mechanism of Alkyl Carbonate Solvents Used in Lithium-Ion Cells during Initial Charging. *Journal of Power Sources* **1997**, *68* (2), 311–315. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02635-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02635-9).
- (204) Zhang, S. S. A Review on Electrolyte Additives for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2006**, *162* (2), 1379–1394. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.074>.
- (205) Herreyre, S.; Huchet, O.; Barusseau, S.; Pertont, F.; Bodet, J. M.; Biensan, P. New Li-Ion Electrolytes for Low Temperature Applications. *Journal of Power Sources* **2001**, *5*.
- (206) Han, G.-B.; Ryou, M.-H.; Cho, K. Y.; Lee, Y. M.; Park, J.-K. Effect of Succinic Anhydride as an Electrolyte Additive on Electrochemical Characteristics of Silicon Thin-Film Electrode. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (11), 3709–3714. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.142>.
- (207) Parimalam, B. S.; Lucht, B. L. Reduction Reactions of Electrolyte Salts for Lithium Ion Batteries: LiPF₆, LiBF₄, LiDFOB, LiBOB, and LiTFSI. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (2), A251–A255. <https://doi.org/10.1149/2.0901802jes>.
- (208) Liu, J.; Chen, Z.; Busking, S.; Amine, K. Lithium Difluoro(Oxalato)Borate as a Functional Additive for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9* (3), 475–479. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.10.022>.
- (209) Hu, M.; Wei, J.; Xing, L.; Zhou, Z. Effect of Lithium Difluoro(Oxalato)Borate (LiDFOB) Additive on the Performance of High-Voltage Lithium-Ion Batteries. *J Appl Electrochem* **2012**, *42* (5), 291–296. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0398-0>.
- (210) Xu, M.; Zhou, L.; Hao, L.; Xing, L.; Li, W.; Lucht, B. L. Investigation and Application of Lithium Difluoro(Oxalato)Borate (LiDFOB) as Additive to Improve the Thermal Stability of Electrolyte for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (16), 6794–6801. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.050>.
- (211) 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 (LiPO₂F₂) Additive. *RSC Adv.* **2017**, *7* (42), 26052–26059. <https://doi.org/10.1039/C7RA03926C>.

- (212) Wang, C.; Yu, L.; Fan, W.; Liu, J.; Ouyang, L.; Yang, L.; Zhu, M. Lithium Difluorophosphate As a Promising Electrolyte Lithium Additive for High-Voltage Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (6), 2647–2656. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00342>.
- (213) Ma, X.; Arumugam, R. S.; Ma, L.; Logan, E.; Tonita, E.; Xia, J.; Petibon, R.; Kohn, S.; Dahn, J. R. A Study of Three Ester Co-Solvents in Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (14), A3556–A3562. <https://doi.org/10.1149/2.0411714jes>.
- (214) Petibon, R.; Harlow, J.; Le, D. B.; Dahn, J. R. The Use of Ethyl Acetate and Methyl Propanoate in Combination with Vinylene Carbonate as Ethylene Carbonate-Free Solvent Blends for Electrolytes in Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2015**, *154*, 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.084>.
- (215) Puget, M.; Shcherbakov, V.; Denisov, S.; Moreau, P.; Dognon, J.; Mostafavi, M.; Le Caër, S. Reaction Mechanisms of the Degradation of Fluoroethylene Carbonate, an Additive of Lithium-Ion Batteries, Unraveled by Radiation Chemistry. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27* (31), 8185–8194. <https://doi.org/10.1002/chem.202100562>.
- (216) Kim, K.; Park, I.; Ha, S.-Y.; Kim, Y.; Woo, M.-H.; Jeong, M.-H.; Shin, W. C.; Ue, M.; Hong, S. Y.; Choi, N.-S. Understanding the Thermal Instability of Fluoroethylene Carbonate in LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2017**, *225*, 358–368. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.126>.
- (217) Wang, F.; Varenne, F.; Ortiz, D.; Pinzio, V.; Mostafavi, M.; Le Caër, S. Degradation of an Ethylene Carbonate/Diethyl Carbonate Mixture by Using Ionizing Radiation. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (19), 2799–2806. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700320>.
- (218) Kana, N. Optimisation d'électrodes de Silicium Pour Batteries Lithium-Ion : Nouveaux Liants Moléculaires et Revêtements de Coordination, Nantes, 2022.
- (219) Wen, J.; Yu, Y.; Chen, C. A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions. *Mat Express* **2012**, *2* (3), 197–212. <https://doi.org/10.1166/mex.2012.1075>.
- (220) Stenzel, Y.; Horsthemke, F.; Winter, M.; Nowak, S. Chromatographic Techniques in the Research Area of Lithium Ion Batteries: Current State-of-the-Art. *Separations* **2019**, *6* (2), 26. <https://doi.org/10.3390/separations6020026>.
- (221) Leißing, M.; Peschel, C.; Horsthemke, F.; Wiemers-Meyer, S.; Winter, M.; Nowak, S. The Origin of Gaseous Decomposition Products Formed During SEI Formation Analyzed by Isotope Labeling in Lithium-Ion Battery Electrolytes. *Batteries & Supercaps* **2021**, *4* (11), 1731–1738. <https://doi.org/10.1002/batt.202100208>.
- (222) Tasaki, K. Solvent Decompositions and Physical Properties of Decomposition Compounds in Li-Ion Battery Electrolytes Studied by DFT Calculations and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (7), 2920–2933. <https://doi.org/10.1021/jp047240b>.
- (223) Beregovaya, I. V.; Tretyakova, I. S.; Borovkov, V. I. An Updated View of Primary Ionization Processes in Polar Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12* (47), 11573–11577. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c03388>.
- (224) Metzger, M.; Sicklinger, J.; Haering, D.; Kavakli, C.; Stinner, C.; Marino, C.; Gasteiger, H. A. Carbon Coating Stability on High-Voltage Cathode Materials in H₂O-Free and H₂O-Containing Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (7), A1227–A1235. <https://doi.org/10.1149/2.0461507jes>.
- (225) Shitaw, K. N.; Yang, S.; Jiang, S.; Huang, C.; Sahalie, N. A.; Nikodimos, Y.; Weldeyohannes, H. H.; Wang, C.; Wu, S.; Su, W.; Hwang, B. J. Decoupling Interfacial Reactions at Anode and Cathode by Combining Online Electrochemical Mass Spectroscopy with Anode-Free Li-Metal Battery. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (6), 2006951. <https://doi.org/10.1002/adfm.202006951>.
- (226) Xing, L.; Li, W.; Wang, C.; Gu, F.; Xu, M.; Tan, C.; Yi, J. Theoretical Investigations on Oxidative Stability of Solvents and Oxidative Decomposition Mechanism of Ethylene Carbonate for Lithium Ion Battery Use. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (52), 16596–16602. <https://doi.org/10.1021/jp9074064>.
- (227) Tebbe, J. L.; Fuerst, T. F.; Musgrave, C. B. Degradation of Ethylene Carbonate Electrolytes of Lithium Ion Batteries via Ring Opening Activated by LiCoO₂ Cathode Surfaces and Electrolyte Species. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (40), 26664–26674. <https://doi.org/10.1021/acsaami.6b06157>.

- (228) Berkes, B. B.; Schiele, A.; Sommer, H.; Brezesinski, T.; Janek, J. On the Gassing Behavior of Lithium-Ion Batteries with NCM523 Cathodes. *J Solid State Electrochem* **2016**, *20* (11), 2961–2967. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3362-9>.
- (229) Hall, D. S.; Self, J.; Dahn, J. R. Dielectric Constants for Quantum Chemistry and Li-Ion Batteries: Solvent Blends of Ethylene Carbonate and Ethyl Methyl Carbonate. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (39), 22322–22330. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06022>.
- (230) Jonas Henschel; Christoph Peschel; Sven Klein; Fabian Horsthemke; Martin Winter; Sascha Nowak. Clarification of Decomposition Pathways in a State-of-the-Art Lithium Ion Battery Electrolyte through ¹³C-Labeling of Electrolyte Components. **2020**, *59* (15), 6128–6137. <https://doi.org/10.1002/anie.202000727>.
- (231) Kim, K.; Ma, H.; Park, S.; Choi, N.-S. Electrolyte-Additive-Driven Interfacial Engineering for High-Capacity Electrodes in Lithium-Ion Batteries: Promise and Challenges. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (5), 1537–1553. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c00468>.
- (232) Ponrouch, A.; Monti, D.; Boschini, A.; Steen, B.; Johansson, P.; Palacín, M. R. Non-Aqueous Electrolytes for Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (1), 22–42. <https://doi.org/10.1039/C4TA04428B>.
- (233) Park, K. H.; Bai, Q.; Kim, D. H.; Oh, D. Y.; Zhu, Y.; Mo, Y.; Jung, Y. S. Design Strategies, Practical Considerations, and New Solution Processes of Sulfide Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (18), 1800035. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800035>.
- (234) Balducci, A. Electrolytes for High Voltage Electrochemical Double Layer Capacitors: A Perspective Article. *Journal of Power Sources* **2016**, *326*, 534–540. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.029>.
- (235) Ming, J.; Cao, Z.; Wu, Y.; Wahyudi, W.; Wang, W.; Guo, X.; Cavallo, L.; Hwang, J.-Y.; Shamim, A.; Li, L.-J.; Sun, Y.-K.; Alshareef, H. N. New Insight on the Role of Electrolyte Additives in Rechargeable Lithium Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (11), 2613–2622. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b01441>.
- (236) Yuan, J.; Qin, N.; Lu, Y.; Jin, L.; Zheng, J.; Zheng, J. P. The Effect of Electrolyte Additives on the Rate Performance of Hard Carbon Anode at Low Temperature for Lithium-Ion Capacitor. *Chinese Chemical Letters* **2022**, *33* (8), 3889–3893. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.11.062>.
- (237) Aurbach, D.; Gamolsky, K.; Markovsky, B.; Gofer, Y.; Schmidt, M.; Heider, U. On the Use of Vinylene Carbonate (VC) as an Additive to Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2002**, *47* (9), 1423–1439. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00858-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00858-1).
- (238) Ota, H.; Sakata, Y.; Inoue, A.; Yamaguchi, S. Analysis of Vinylene Carbonate Derived SEI Layers on Graphite Anode. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (10), A1659. <https://doi.org/10.1149/1.1785795>.
- (239) El Ouatani, L.; Dedryvère, R.; Siret, C.; Biensan, P.; Reynaud, S.; Iratçabal, P.; Gonbeau, D. The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156* (2), A103. <https://doi.org/10.1149/1.3029674>.
- (240) Grugeon, S.; Jankowski, P.; Cailieu, D.; Forestier, C.; Sannier, L.; Armand, M.; Johansson, P.; Laruelle, S. Towards a Better Understanding of Vinylene Carbonate Derived SEI-Layers by Synthesis of Reduction Compounds. *Journal of Power Sources* **2019**, *427*, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.061>.
- (241) Väli, R.; Jänes, A.; Lust, E. Vinylene Carbonate as Co-Solvent for Low-Temperature Mixed Electrolyte Based Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (6), A851–A857. <https://doi.org/10.1149/2.0541606jes>.
- (242) Bartolotti, L. J.; Flurchick, K. *An Introduction to Density Functional Theory*; Reviews in computational chemistry; 2009; Vol. 7.
- (243) Mostafavi, M.; Dey, G. R.; François, L.; Belloni, J. Transient and Stable Silver Clusters Induced by Radiolysis in Methanol. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (43), 10184–10194. <https://doi.org/10.1021/jp014257a>.
- (244) Smets, G.; Hayashi, K. Kinetics of Polymerization of Vinylene Carbonate. *J. Polym. Sci.* **1958**, *29* (119), 257–274. <https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202911919>.

- (245) Field, N. D.; Schaeffgen, J. R. High Molecular Weight Poly(Vinylene Carbonate) and Derivatives. *J. Polym. Sci.* **1962**, *58* (166), 533–543. <https://doi.org/10.1002/pol.1962.1205816630>.
- (246) Ding, L.; Li, Y.; Li, Y.; Liang, Y.; Huang, J. Polymerization of Vinylene Carbonate as Well as Aminolysis and Hydrolysis of Poly(Vinylene Carbonate). *European Polymer Journal* **2001**, *37* (12), 2453–2459. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00145-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00145-8).
- (247) Chai, J.; Liu, Z.; Ma, J.; Wang, J.; Liu, X.; Liu, H.; Zhang, J.; Cui, G.; Chen, L. In Situ Generation of Poly (Vinylene Carbonate) Based Solid Electrolyte with Interfacial Stability for LiCoO₂ Lithium Batteries. *Adv. Sci.* **2017**, *4* (2), 1600377. <https://doi.org/10.1002/advs.201600377>.
- (248) Suarez, S.; Nassif, X.; Ferroni, A. Applications of MALDI-TOF Technology in Clinical Microbiology. *Pathologie Biologie* **2015**, *63* (1), 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.patbio.2014.10.002>.
- (249) Pines, A.; Gibby, M. G.; Waugh, J. S. Proton-enhanced NMR of Dilute Spins in Solids. *The Journal of Chemical Physics* **1973**, *59* (2), 569–590. <https://doi.org/10.1063/1.1680061>.
- (250) Fung, B. M.; Khitrin, A. K.; Ermolaev, K. An Improved Broadband Decoupling Sequence for Liquid Crystals and Solids. *Journal of Magnetic Resonance* **2000**, *142* (1), 97–101. <https://doi.org/10.1006/jmre.1999.1896>.
- (251) Jin, Y.; Kneusels, N.-J. H.; Marbella, L. E.; Castillo-Martínez, E.; Magusin, P. C. M. M.; Weatherup, R. S.; Jónsson, E.; Liu, T.; Paul, S.; Grey, C. P. Understanding Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Based Electrolytes for Si Anodes in Lithium Ion Batteries with NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (31), 9854–9867. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03408>.
- (252) Leifer, N.; Smart, M. C.; Prakash, G. K. S.; Gonzalez, L.; Sanchez, L.; Smith, K. A.; Bhalla, P.; Grey, C. P.; Greenbaum, S. G. ¹³C Solid State NMR Suggests Unusual Breakdown Products in SEI Formation on Lithium Ion Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (5), A471–A480. <https://doi.org/10.1149/1.3559551>.
- (253) Ashfaq, A.; Clochard, M.-C.; Coqueret, X.; Dispenza, C.; Driscoll, M. S.; Ulański, P.; Al-Sheikhly, M. Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation. *Polymers* **2020**, *12* (12), 2877. <https://doi.org/10.3390/polym12122877>.
- (254) Defoort, B.; Larnac, G.; Coqueret, X. Electron-Beam Initiated Polymerization of Acrylate Compositions 4: Effects of Pulsed Irradiation Parameters on Curing Kinetics. *Radiation Physics and Chemistry* **2001**, *62* (1), 47–53. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(01\)00421-2](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00421-2).
- (255) Barner-Kowollik, C.; Russell, G. Chain-Length-Dependent Termination in Radical Polymerization: Subtle Revolution in Tackling a Long-Standing Challenge. **2009**, *34*, 1211–1259.
- (256) Nie, M.; Demeaux, J.; Young, B. T.; Heskett, D. R.; Chen, Y.; Bose, A.; Woicik, J. C.; Lucht, B. L. Effect of Vinylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate on SEI Formation on Graphitic Anodes in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (13), A7008–A7014. <https://doi.org/10.1149/2.0021513jes>.
- (257) Petibon, R.; Aiken, C. P.; Sinha, N. N.; Burns, J. C.; Ye, H.; VanElzen, C. M.; Jain, G.; Trussler, S.; Dahn, J. R. Study of Electrolyte Additives Using Electrochemical Impedance Spectroscopy on Symmetric Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (1), A117–A124. <https://doi.org/10.1149/2.005302jes>.
- (258) Eddahech, A.; Briat, O.; Vinassa, J.-M. Performance Comparison of Four Lithium-Ion Battery Technologies under Calendar Aging. *Energy* **2015**, *84*, 542–550. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.03.019>.
- (259) Tian, N.; Wang, Y.; Chen, J.; Fang, H. On Parameter Identification of an Equivalent Circuit Model for Lithium-Ion Batteries. In *2017 IEEE Conference on Control Technology and Applications (CCTA)*; IEEE: Mauna Lani Resort, HI, USA, 2017; pp 187–192. <https://doi.org/10.1109/CCTA.2017.8062461>.
- (260) Kurc, B.; Pięłowska, M. An Influence of Temperature on the Lithium Ions Behavior for Starch-Based Carbon Compared to Graphene Anode for LIBs by the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). *Journal of Power Sources* **2021**, *485*, 229323. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229323>.
- (261) Barai, A.; Chouchelamane, G. H.; Guo, Y.; McGordon, A.; Jennings, P. A Study on the Impact of Lithium-Ion Cell Relaxation on Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of Power Sources* **2015**, *280*, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.097>.

- (262) Zhu, P.; Gastol, D.; Marshall, J.; Sommerville, R.; Goodship, V.; Kendrick, E. A Review of Current Collectors for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2021**, *485*, 229321. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229321>.
- (263) Guo, L.; Thornton, D. B.; Koronfel, M. A.; Stephens, I. E. L.; Ryan, M. P. Degradation in Lithium Ion Battery Current Collectors. *J. Phys. Energy* **2021**, *3* (3), 032015. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ac0c04>.
- (264) Jüttner, K.; Lorenz, W. J.; Paatsch, W. The Role of Surface Inhomogeneities in Corrosion Processes-Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) on Different Aluminium Oxide Films. *Corrosion Science* **1989**, *29* (2–3), 279–288. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90036-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90036-X).
- (265) Zhang, S. S.; Xu, K.; Jow, T. R. EIS Study on the Formation of Solid Electrolyte Interface in Li-Ion Battery. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (8–9), 1636–1640. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.137>.
- (266) Abraham, D. P.; Furczon, M. M.; Kang, S.-H.; Dees, D. W.; Jansen, A. N. Effect of Electrolyte Composition on Initial Cycling and Impedance Characteristics of Lithium-Ion Cells. *Journal of Power Sources* **2008**, *180* (1), 612–620. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.047>.
- (267) Peled, E.; Golodnitsky, D.; Ulus, A.; Yufit, V. Effect of Carbon Substrate on SEI Composition and Morphology. *Electrochimica Acta* **2004**, *50* (2–3), 391–395. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.130>.
- (268) Huang, W.; Attia, P. M.; Wang, H.; Renfrew, S. E.; Jin, N.; Das, S.; Zhang, Z.; Boyle, D. T.; Li, Y.; Bazant, M. Z.; McCloskey, B. D.; Chueh, W. C.; Cui, Y. Evolution of the Solid–Electrolyte Interphase on Carbonaceous Anodes Visualized by Atomic-Resolution Cryogenic Electron Microscopy. *Nano Lett.* **2019**, *19* (8), 5140–5148. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01515>.
- (269) Allagui, A.; Freeborn, T. J.; Elwakil, A. S.; Maundy, B. J. Reevaluation of Performance of Electric Double-Layer Capacitors from Constant-Current Charge/Discharge and Cyclic Voltammetry. *Sci Rep* **2016**, *6* (1), 38568. <https://doi.org/10.1038/srep38568>.
- (270) Kallel, A. Y.; Petrychenko, V.; Kanoun, O. State-of-Health of Li-Ion Battery Estimation Based on the Efficiency of the Charge Transfer Extracted from Impedance Spectra. *Applied Sciences* **2022**, *12* (2), 885. <https://doi.org/10.3390/app12020885>.
- (271) Bouayad, H.; Wang, Z.; Dupré, N.; Dedryvère, R.; Foix, D.; Franger, S.; Martin, J.-F.; Boutafa, L.; Patoux, S.; Gonbeau, D.; Guyomard, D. Improvement of Electrode/Electrolyte Interfaces in High-Voltage Spinel Lithium-Ion Batteries by Using Glutaric Anhydride as Electrolyte Additive. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (9), 4634–4648. <https://doi.org/10.1021/jp5001573>.
- (272) Heidrich, B.; Pritzlaff, L.; Börner, M.; Winter, M.; Niehoff, P. Comparative X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the SEI and CEI in Three Different Lithium Ion Cell Formats. *J. Electrochem. Soc.* **2022**, *169* (3), 030533. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac5c08>.
- (273) Adenusi, H.; Chass, G. A.; Passerini, S.; Tian, K. V.; Chen, G. Lithium Batteries and the Solid Electrolyte Interphase (SEI)—Progress and Outlook. *Advanced Energy Materials* **2023**, *13* (10), 2203307. <https://doi.org/10.1002/aenm.202203307>.
- (274) 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>.
- (275) Grolleau, S.; Baghdadi, I.; Gyan, P.; Ben-Marzouk, M.; Duclaud, F. Capacity Fade of Lithium-Ion Batteries upon Mixed Calendar/Cycling Aging Protocol. *WEVJ* **2016**, *8* (2), 339–349. <https://doi.org/10.3390/wevj8020339>.
- (276) Cai, W.-F.; Chen, K.-C. Influence of the Calendar Aging on the Cycle Aging of LiNiMnCoO₂ Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168* (12), 120525. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac405a>.
- (277) Ali, H.; Beltran, H.; Lindsey, N. J.; Pecht, M. Assessment of the Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries for a Long-Term—Space Missions. *Front. Energy Res.* **2023**, *11*, 1108269. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2023.1108269>.
- (278) Boyle, D. T.; Huang, W.; Wang, H.; Li, Y.; Chen, H.; Yu, Z.; Zhang, W.; Bao, Z.; Cui, Y. Corrosion of Lithium Metal Anodes during Calendar Ageing and Its Microscopic Origins. *Nat Energy* **2021**, *6* (5), 487–494. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00787-9>.

- (279) Pritzl, D.; Solchenbach, S.; Wetjen, M.; Gasteiger, H. A. Analysis of Vinylene Carbonate (VC) as Additive in Graphite/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (12), A2625–A2635. <https://doi.org/10.1149/2.1441712jes>.
- (280) Xu, C.; Lindgren, F.; Philippe, B.; Gorgoi, M.; Björefors, F.; Edström, K.; Gustafsson, T. Improved Performance of the Silicon Anode for Li-Ion Batteries: Understanding the Surface Modification Mechanism of Fluoroethylene Carbonate as an Effective Electrolyte Additive. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (7), 2591–2599. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00339>.
- (281) Wang, F.-M.; Rick, J. Synergy of Nyquist and Bode Electrochemical Impedance Spectroscopy Studies to Commercial Type Lithium Ion Batteries. *Solid State Ionics* **2014**, *268*, 31–34. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.09.023>.
- (282) Yohannes, Y. B.; Lin, S. D.; Wu, N.-L.; Hwang, B.-J. SEI Grown on MCMB-Electrode with Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Additives as Probed by In Situ DRIFTS. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (13), A2741–A2748. <https://doi.org/10.1149/2.0071913jes>.
- (283) Bordes, A.; Eom, K.; Fuller, T. F. The Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive Content on the Formation of the Solid-Electrolyte Interphase and Capacity Fade of Li-Ion Full-Cell Employing Nano Si–Graphene Composite Anodes. *Journal of Power Sources* **2014**, *257*, 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.144>.
- (284) He, H.; Wang, Y.; Li, M.; Qiu, J.; Wen, Y.; Chen, J. Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive on the Low-Temperature Performance of Lithium-Ion Batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2022**, *925*, 116870. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116870>.
- (285) Zheng, X.; Fang, G.; Pan, Y.; Li, Q.; Wu, M. Synergistic Effect of Fluoroethylene Carbonate and Lithium Difluorophosphate on Electrochemical Performance of SiC-Based Lithium-Ion Battery. *Journal of Power Sources* **2019**, *439*, 227081. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227081>.
- (286) Soto, F. A.; Ma, Y.; Martinez De La Hoz, J. M.; Seminario, J. M.; Balbuena, P. B. Formation and Growth Mechanisms of Solid-Electrolyte Interphase Layers in Rechargeable Batteries. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (23), 7990–8000. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03358>.
- (287) Spotte-Smith, E. W. C.; Kam, R. L.; Barter, D.; Xie, X.; Hou, T.; Dwaraknath, S.; Blau, S. M.; Persson, K. A. Toward a Mechanistic Model of Solid-Electrolyte Interphase Formation and Evolution in Lithium-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7* (4), 1446–1453. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.2c00517>.
- (288) Petibon, R.; Aiken, C. P.; Ma, L.; Xiong, D.; Dahn, J. R. The Use of Ethyl Acetate as a Sole Solvent in Highly Concentrated Electrolyte for Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2015**, *154*, 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.093>.
- (289) Kamikawa, Y.; Amezawa, K.; Terada, K. First-Principles Study on the Mechanical Properties of Polymers Formed by the Electrochemical Reduction of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (37), 19937–19944. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04878>.
- (290) Kalaga, K.; Rodrigues, M.-T. F.; Trask, S.; Shkrob, I. A.; Abraham, D. P. Calendar-Life versus Cycle-Life Aging of Lithium-Ion Cells with Silicon-Graphite Composite Electrodes. *Electrochimica Acta* **2018**, *280*, 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.101>.
- (291) Zheng, J.; Lu, J.; Amine, K.; Pan, F. Depolarization Effect to Enhance the Performance of Lithium Ions Batteries. *Nano Energy* **2017**, *33*, 497–507. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.02.011>.
- (292) Qiu, C.; He, G.; Shi, W.; Zou, M.; Liu, C. The Polarization Characteristics of Lithium-Ion Batteries under Cyclic Charge and Discharge. *J Solid State Electrochem* **2019**, *23* (6), 1887–1902. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04282-w>.
- (293) Nyman, A.; Zavalis, T. G.; Elger, R.; Behm, M.; Lindbergh, G. Analysis of the Polarization in a Li-Ion Battery Cell by Numerical Simulations. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (11), A1236. <https://doi.org/10.1149/1.3486161>.
- (294) Chang, Y.-C.; Jong, J.-H.; Fey, G. T.-K. Kinetic Characterization of the Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (6), 2033. <https://doi.org/10.1149/1.1393481>.
- (295) Bochenkov, B.; Lutz, S. A Review of Modern Materials of Permanent Magnets. In *Proceedings. The 8th Russian-Korean International Symposium on Science and Technology, 2004. KORUS 2004.*; IEEE: Tomsk, Russia, 2004; Vol. 1, pp 201–203. <https://doi.org/10.1109/KORUS.2004.1555319>.

-
- (296) Feng, K.; Li, M.; Ghorbani Kashkooli, A.; Xiao, X.; Cai, M.; Chen, Z. Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications. *Nano-Micro small* **2018**, *14* (1702737). <https://doi.org/DOI: 10.1002/sml.201702737>.
- (297) Vortmann-Westhoven, B.; Winter, M.; Nowak, S. Where Is the Lithium? Quantitative Determination of the Lithium Distribution in Lithium Ion Battery Cells: Investigations on the Influence of the Temperature, the C-Rate and the Cell Type. *Journal of Power Sources* **2017**, *346*, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.028>.
- (298) Yu, X. Releasing Oxygen from the Bulk. *Nat Energy* **2021**, *6* (6), 572–573. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00834-5>.
- (299) Kamali, A. R.; Fray, D. J. Review on Carbon and Silicon Based Materials as Anode Materials for Lithium Ion Batteries.
- (300) Kasavajjula, U.; Wang, C.; Appleby, A. J. Nano- and Bulk-Silicon-Based Insertion Anodes for Lithium-Ion Secondary Cells. *Journal of Power Sources* **2007**, *163* (2), 1003–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.084>.
- (301) Ng, S.-H.; Wang, J.; Wexler, D.; Konstantinov, K.; Guo, Z.-P.; Liu, H.-K. Highly Reversible Lithium Storage in Spheroidal Carbon-Coated Silicon Nanocomposites As Anodes for Lithium-Ion Batteries. **2006**, *118* (41), 7050–7053. <https://doi.org/DOI: 10.1002/ange.200601676>.
- (302) Radvanyi, E.; De Vito, E.; Porcher, W.; Jouanneau Si Larbi, S. An XPS/AES Comparative Study of the Surface Behaviour of Nano-Silicon Anodes for Li-Ion Batteries. *J. Anal. At. Spectrom.* **2014**, *29* (6), 1120–1131. <https://doi.org/10.1039/C3JA50362C>.
- (303) Andersson, A. M.; Henningson, A.; Siegbahn, H.; Jansson, U.; Edström, K. Electrochemically Lithiated Graphite Characterised by Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Power Sources* **2003**, *119–121*, 522–527. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00277-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00277-5).
- (304) Bar-Tow, D.; Peled, E.; Burstein, L. A Study of Highly Oriented Pyrolytic Graphite as a Model for the Graphite Anode in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc* **1999**, *146* (3), 824–832.
- (305) Andersson, A. M.; Edström, K. Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (10), A1100. <https://doi.org/10.1149/1.1397771>.
- (306) Zhao, L.; Watanabe, I.; Doi, T.; Okada, S.; Yamaki, J. TG-MS Analysis of Solid Electrolyte Interphase (SEI) on Graphite Negative-Electrode in Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2006**, *161* (2), 1275–1280. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.045>.
- (307) Morigaki, K.; Ohta, A. Analysis of the Surface of Lithium in Organic Electrolyte by Atomic Force Microscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Scanning Auger Electron Microscopy. *Journal of Power Sources* **1998**, *76* (2), 159–166. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00151-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00151-7).
- (308) Kanamura, K.; Shiraishi, S.; Tamura, H.; Takehara, Z. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Analysis and Scanning Electron Microscopic Observation of the Lithium Surface Immersed in Nonaqueous Solvents. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141* (9), 2379–2385. <https://doi.org/10.1149/1.2055129>.
- (309) 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>.
- (310) Shin, H.; Park, J.; Han, S.; Sastry, A. M.; Lu, W. Component-/Structure-Dependent Elasticity of Solid Electrolyte Interphase Layer in Li-Ion Batteries: Experimental and Computational Studies. *Journal of Power Sources* **2015**, *277*, 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.120>.
- (311) Pereira-Nabais, C.; Światowska, J.; Chagnes, A.; Ozanam, F.; Gohier, A.; Tran-Van, P.; Cojocar, C.-S.; Cassir, M.; Marcus, P. Interphase Chemistry of Si Electrodes Used as Anodes in Li-Ion Batteries. *Applied Surface Science* **2013**, *266*, 5–16. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.165>.
- (312) Schiele, A.; Breitung, B.; Mazilkin, A.; Schweidler, S.; Janek, J.; Gumbel, S.; Fleischmann, S.; Burakowska-Meise, E.; Sommer, H.; Brezesinski, T. Silicon Nanoparticles with a Polymer-Derived Carbon Shell for Improved Lithium-Ion Batteries: Investigation into Volume Expansion, Gas Evolution, and Particle Fracture. *ACS Omega* **2018**, *3* (12), 16706–16713. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02541>.
-

- (313) Mattinen, U.; Klett, M.; Lindbergh, G.; Wreland Lindström, R. Gas Evolution in Commercial Li-Ion Battery Cells Measured by on-Line Mass Spectrometry – Effects of C-Rate and Cell Voltage. *Journal of Power Sources* **2020**, *477*, 228968. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228968>.
- (314) Eshkenazi, V.; Peled, E.; Burstein, L.; Golodnitsky, D. XPS Analysis of the SEI Formed on Carbonaceous Materials. *Solid State Ionics* **2004**, *170* (1–2), 83–91. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00107-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00107-3).
- (315) Zhuang, G.; Chen, Y.; Ross, P. N. The Reaction of Lithium with Dimethyl Carbonate and Diethyl Carbonate in Ultrahigh Vacuum Studied by X-Ray Photoemission Spectroscopy. *Langmuir* **1999**, *15* (4), 1470–1479. <https://doi.org/10.1021/la980454y>.
- (316) Edström, K.; Herstedt, M.; Abraham, D. P. A New Look at the Solid Electrolyte Interphase on Graphite Anodes in Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2006**, *153* (2), 380–384. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.062>.

PUBLICATIONS ET CONGRES

Publications :

- Levieux-Souid, Y., Martin, J. F., Moreau, P., Herlin-Boime, N., & Le Caër, S. (2022). Radiolysis of Electrolytes in Batteries: A Quick and Efficient Screening Process for the Selection of Electrolyte-Additive Formulations. *Small Methods*, 6(10), 2200712.
<https://doi.org/10.1002/smt.202200712>
- Bernard, L., Jouhara, A., Quarez, E., Levieux-Souid, Y., Le Caër, S., Tran-Van, P., Renault, S., & Poizot, P. (2022). Influence of Polymorphism on the Electrochemical Behavior of Dilithium (2, 3-Dilithium-oxy)-terephthalate vs. Li. *Inorganics*, 10(5), 62.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10050062>

Congrès :

Présentations orales :

- **Journée Batterie Lithium Ile de France** – conférence nationale – campus de Thiais (CNRS) – *Criblage d'électrolytes par radiolyse.*
- **ICIP, 3rd International Conference on Ionizing Processes** – conférence internationale – web conference – *Radiolysis for the screening of lithium-ion batteries electrolytes.*
- **R³C, 2nd Rencontre Rayonnement Radio-Chimie** – Nice – *Criblage d'électrolytes de batterie lithium-ion par radiolyse.*

Poster :

- **GFECI, Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion** – Biarritz – *Radiolysis of electrolytes in batteries : a quick and efficient screening process for the selection of electrolyte-additive formulations*