UNIVERSITÉ FRANÇOIS – RABELAIS DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

Laboratoire Physicochimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E) – Université François-Rabelais de Tours

THÈSE présentée par :

Christopher L. BERHAUT

soutenue le : **09 décembre 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université François – Rabelais de Tours**

Discipline/ Spécialité : Chimie-physique / Electrochimie

Propriétés de transport des sels de lithium LiTDI et LiFSI

Application à la formulation d'électrolytes optimisés pour batteries Li-ion

THÈSE dirigée par :

Mme. ANOUTI Mérièm	Professeur, Université François Rabelais, Tours
M. LEMORDANT Daniel	Professeur (émérite), Université François Rabelais, Tours

RAPPORTEURS :

M. JUDEINSTEIN Patrick	Directeur de Recherche CNRS, IRAMIS, CEA, Saclay
M. MAILLEY Pascal	Directeur de Recherche LETI-DTBS, CEA, Grenoble

---

JURY :

Mme. ANOUTI Mérièm	Professeur, Université François Rabelais, Tours
M. BERNARD Patrick	Directeur de Recherche adjoint, SAFT, Bordeaux
M. JUDEINSTEIN Patrick	Directeur de Recherche CNRS, IRAMIS, CEA, Saclay
M. LEMORDANT Daniel	Professeur (émérite), Université François Rabelais, Tours
M. MAILLEY Pascal	Directeur de Recherche LETI-DTBS, CEA, Grenoble
M. ROSSO Michel	Directeur de Recherche CNRS, Ecole Polytechnique, Palaiseau
M. SCHMIDT Grégory	Chef de Projet Batterie Li-ion, Arkéma, Lyon
Mme. TIMPERMAN Laure	Maitre de Conférences, Université François Rabelais, Tours

A mes parents Katy et Pascal,

mes frères Iain et Maël,

qui ont découvert la différence entre une pile et une batterie

et à mes grands-parents

Remerciements

Trois ans. Trois ans se sont écoulés depuis le début de ce doctorat au moment où j'écris cette page. Au final, un mémoire de plusieurs dizaines de pages, la connaissance parfaite de tous les morceaux de *L'Empire Contre-Attaque*, composés par John Williams, et de nombreux souvenirs. D'ailleurs, si l'on me demandait de mettre sur papier chacun de ces derniers, je n'obtiendrais pas un mémoire mais un livre de recollections n'ayant rien à envier, en termes de poids par exemple, au manuscrit que vous tenez entre vos mains aujourd'hui. L'objet de cette partie n'est bien sûr pas de vous parler de mes souvenirs au risque de sombrer dans une réminiscence et de m'y perdre. Non, cela demanderait trop de temps et beaucoup trop de papier et les deux sont d'argent. L'intérêt de cette partie est pour moi de remercier les personnes que j'ai rencontrées au cours de ces trois dernières années, les personnes qui ont permis la réalisation de ce projet et les personnes qui m'ont soutenu ou qui ont tout simplement rendu cette période plaisante.

C'est ainsi que je tiens tout d'abord à remercier, au sein de l'Université François-Rabelais de Tours, mes directeurs de thèse Mérièm Anouti et Daniel Lemordant pour leur temps, leur expertise et pour les discussions très intéressantes que nous avons eu au cours de ces trois années. Je remercie également Laure Timperman qui m'a aidé à gravir les obstacles rencontrés. Après tout, j'ai monté la Dune du Pilas (oui, je me souviens très bien du LiBD 2015) ! Merci à tous les trois d'avoir toujours pris le temps d'éclaircir les zones les plus sombres de l'électrochimie fondamentale, notamment en ce qui concerne la batterie bien sûr. Merci aussi à *Lea*, blanche comme un linge et assoiffée comme nul autre, qui a participé à toutes mes expériences pendant ces trois dernières années et qui a été rejoint par sa sœur *Pea* en fin de thèse. Je tiens également à remercier le groupe Arkema sans lequel cette thèse CIFRE n'aurait pas eu lieu. En effet, sans son financement et son LiTDI « *Lea* », il aurait été difficile d'envisager un projet portant sur les propriétés de transport du sel de lithium LiTDI ! Au sein d'Arkema, je remercie mon encadrant industriel Grégory Schmidt pour son optimisme concernant mes résultats, pour avoir partagé son expertise dans le domaine de la batterie Li-ion et pour son aide tout au long de la thèse. Je remercie également Alexandra Anne, chargée de gestion du personnel au siège social d'Arkema, qui a répondu à toutes mes questions non scientifiques ces trois dernières années.

Je tiens à remercier tout particulièrement Patrice Porion pour ses explications concernant la RMN à gradient de champ pulsé au cours de journées lors desquelles je fus invité sur le site du CNRS d'Orléans et pour toutes les mesures de coefficients d'autodiffusion qu'il a réalisé. Mesures sans lesquelles une bonne partie de cette thèse n'aurait pas été possible.

Je remercie ensuite Patrick Judeinstein et Pascal Mailley d'avoir accepté de juger mon travail et d'en avoir été les rapporteurs ainsi que Patrick Bernard et Michel Rosso pour leur intérêt concernant mes travaux et pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Toutes les personnes citées ci-dessus ont participé à mon projet d'une façon ou d'une autre. Que ce soit en me suivant, en me corrigeant ou encore en me jugeant, toutes ont permis la réalisation de ce dernier. Mais, il aurait été très difficile – voire impossible ! – de terminer aussi bien cette thèse sans l'aide et le soutien involontaire de plusieurs personnes. Me voilà arrivé au passage le plus délicat de la rédaction de ce mémoire de thèse. Bien que non mécontent de ma transition, je me retrouve bloqué et ne sais, au moment où j'écris cette phrase, absolument pas comment procéder. Il y a tant à dire de chaque personne que j'aimerais ancrer dans ces pages !

Je remercie bien sûr tous les doctorants et employés du PCM2E et tout particulièrement ceux avec qui j'ai passé le plus de temps, ceux avec qui j'ai vécu de nombreux évènements – dont certains vont bientôt être cités – et ceux avec qui je me suis lié d'amitié. Adrien Mery – ou devrais-je plutôt dire aujourd'hui Dr A. Mery ? –mon éternel rival à la fameuse partie de Dame de Pique de la pause méridienne (je suis d'ailleurs encore en tête du classement à l'heure où j'écris avec une nouvelle victoire à mon nom !), avec qui j'ai longuement discuté du « conflit Israélo-palestinien ». C'est avec Adrien ainsi que Flavien Ivol, que j'ai parcouru les restaurants les plus fins au cours d'un voyage gastronomique s'étendant sur plusieurs mois. Un voyage que nous avions commencé avec le célèbre (en soirées !) pape Vénère I^{er} du nom, alias Erwan Coadou. L'être le plus « expressif » de mes années de thèse. Surtout sur le sujet de « l'administration » et de la société. La société n'est-elle d'ailleurs pas ce qu'une bonne partie de Dame de Pique reflète ? Après avoir mentionné Vénère I^{er}, je ne peux quand même pas ne pas parler de notre cher petit Nervé ! Simon Sayah, un homme « sombre et ténébreux » qui sait comment concrétiser une amitié. Ma première paire de chaussures tourangelles peut en attester. Toujours dans les joueurs s'affrontant tous les midis sans relâche pour le cœur de la Dame, je remercie Baokou « BK » Xiong dont l'amitié ne remonte qu'au 1er novembre 2015. Oui, d'après elle – c'est un peu fort ça BK ! – nous ne pouvions pas la voir avant. Comme Simon, BK donne beaucoup de son temps afin d'aider les autres, permanents comme non-permanents, et je la remercie tout particulièrement pour son aide via l'utilisation de ses nombreux contacts au sein des commerciaux du laboratoire. Des fois je me demande si je méritais ton aide BK. Souviens-toi de cette journée au laboratoire avec Marina où les phénomènes de transfert de charge dans une batterie Li-ion ne furent pas le seul sujet discuté (pour changer !). Ah, Marina Porcher. Nous n'avons toujours pas trouvé le temps de faire nôtre fraisier ! Et ce n'était pas par manque de fraises ! En effet, nous sommes très rapidement passés de la nourriture à un autre centre d'intérêt commun : les livres ! Et pas n'importe lesquels. Je crois qu'un de mes plus gros succès ces trois dernières années a été de te faire découvrir les intrigues de *Castelcerf*, imaginées par Robin Hobb, à travers les

yeux de ce cher *Fitzchevalerie Loinvoyant*. Ne t'en fais pas, au moment où j'écris il ne te reste plus que sept jours au bout desquels, tu auras finalement réussi à achever ton Dragon. Pour terminer, il me reste à parler des deux premières personnes que j'ai rencontré à mon arrivée à Tours : Safia Benhattab, qui m'est apparue tout d'abord comme vivant dans sa bulle et Victor Chaudoy, qui – je ne dirais pas à quoi j'ai pensé en le voyant la première fois ! – est devenu mon premier pote à Tours. Tous deux m'ont « obligé » à être présent à un évènement. L'une à la braderie de Tours où elle avait de nombreux vêtements à acheter et l'autre à une compétition de vélo cross où l'on peut se demander si seule la performance en scelle des coureurs est jugée. Mais tous deux sont à l'origine de ma si bonne insertion au laboratoire et dans la nouvelle ville qu'était pour moi Tours.

Je pense avoir présenté toutes les personnes en la présence desquelles j'ai passé autant de moments inoubliables. Je ne peux d'ailleurs pas terminer ma partie « remerciements » sans au moins citer quelque uns de ces moments ! Souvenez-vous des nombreuses soirées apéro chez Adrien devant d'anciens concerts de *Metallica* ou de *Iron Maiden*, ou encore des soirées que l'on a passé dans le centre historique de Tours à voguer du McCool à la Cabane ou du Canadian au Buck. Des soirées qui, parfois, ont pu prendre des tournures inattendues et même inexplicables. Souvenez-vous de la sublime mandale délivrée à Simon lors d'une soirée de débauche et de bonne musique ! Souvenez-vous de la « promenade » de 5 heures de ce dernier – 5 heures pendant lesquelles il a erré dans le labyrinthe de ruelles qu'est Tours pour l'ivrogne, tout en découvrant (et en se battant contre !) les effets de la gravité sur un corps – après une soirée au Puzzle où j'ai malencontreusement détruit une machine à carte bleu suite à mon désarroi concernant le prix indiqué. Souvenez-vous également du voyage inattendu de Damien Brault, surement le thésard le plus altruiste du bâtiment de chimie, qui s'est retrouvé dans un train à Orléans après une soirée au cours de laquelle une tong d'Adrien a mystérieusement disparu. Aujourd'hui, celle-ci n'a toujours pas été retrouvée. Ce sont ces évènements ainsi que tous les autres – restaurants, brasseries, raclettes, soirées *OSS117*… – qui ont rendu ces trois dernières années inoubliables. Merci donc à vous tous pour ces moments !

Jusqu'à présent j'ai beaucoup parlé de boisson ou de nourriture mais pas tous mes soirs ne leur étaient consacrés. Au contraire ! L'escalade et le tennis ont occupé la grande majorité de mon temps libre. Je remercie d'ailleurs Coralie, avec qui je suis passé de la pratique du tennis en loisir sur un terrain oublié derrière l'hôpital Trousseau à une pratique en club à Chambray-les-Tours, ainsi que Carlos, José et Vincent avec qui je grimpe à Touraine Escalade et avec qui j'ai réalisé mes premières grandes voies dans les gorges de la Jonte au cours d'un weekend magnifique.

Je souhaite aussi remercier mes amis de plus longue date, Franck, Sophie, Yan, Hélène, Hugo, Alexandre et Florent que j'ai rencontrés lors de mes années à l'Ecole de Chimie de Montpellier pour leur soutien et pour les weekends à Paris.

Finalement, je tiens à remercier spécialement toute ma famille de m'avoir soutenu dans toutes mes entreprises et d'avoir cru en moi et qui continuent encore aujourd'hui. Je remercie mes parents Katy et Pascal, sans qui je n'aurais littéralement pas pu réaliser ce travail (et pas grand-chose d'autre d'ailleurs !) et sans qui je ne serais pas qui je suis aujourd'hui. Je remercie mes frères, Iain le grimpeur et Maël le tennisman, qui, dès le premier instant où je leur ai dit que je « travaille sur les batteries » n'ont cessé de me sortir des « Dr. Pile » ou des « Pile ou face, tu perds la face ! ». Au final, je me dis que eux aussi croient en moi mais à leur façon.

Je vous remercie aussi, lecteurs, pour avoir lu cette partie car, après tout, si j'ai écrit cette dernière ce n'est pas par formalité ou parce que cela se fait, mais pour ancrer à une époque le nom de personnes que je juge importantes et certains évènements clés dont d'autres découlent. Qui sait ? Peut-être que lire cette section de mon mémoire de thèse dans quelques années me permettra de me remémorer la plupart des expériences que j'ai vécues au cours de mes trois ans à Tours.

Christopher Logan Berhaut

Tours, le 7 décembre 2016

Résumé

La plupart des batteries Li-ion aujourd'hui utilisent des électrolytes à base de $LiPF_6$ un sel de lithium connu pour son instabilité chimique au-delà de 60 °C car il se dégrade en libérant PF_5 et LiF. En présence de traces d'eau il génère en plus des composés phosphorylés et du HF qui peut être dommageable à la fois pour les performances et pour le vieillissement de l'accumulateur. Plusieurs sels sont candidats au remplacement de $LiPF_6$, notamment ceux basés sur les anions fluorosulfonylazanides et les anions de Hückel. Ce travail concerne l'étude des propriétés physico-chimiques et de transport des électrolytes à base de 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazolure de lithium (LiTDI) et bis(fluorosulfonyl)azanide de lithium (LiFSI) pour une utilisation au sein d'accumulateurs de type Li-ion.

Dans ce travail il a d'abord été montré que LiTDI n'est que faiblement dissocié dans les mélanges de carbonates d'alkyle utilisés dans les batteries Li-ion tels que le binaire EC/DMC ce qui limite sa conductivité. Pour pouvoir remédier à cet inconvénient, une étude des phénomènes de solvatation et d'associations ioniques a été menée et a conduit à proposer un mélange ternaire de solvants (EC/GBL/MP) dans lequel LiTDI est plus dissocié. Le mélange ternaire proposé améliore à la fois les propriétés de transport et les caractéristiques thermiques de l'électrolyte sans compromettre le domaine de stabilité chimique et électrochimique. Enfin, le nouvel électrolyte EC/GBL/MP contenant LiTDI, a été testé en accumulateurs dans les conditions opératoires usuelles (régime C/10 et température ambiante) et sévères (régime 10C et des températures allant de -20 °C à 60 °C). Le problème de corrosion de l'aluminium de LiFSI a aussi été pris en compte. Un électrolyte prometteur à base d'un mélange LiTDI/LiFSI montrant de meilleures performances que chaque sel utilisé séparément dans EC/DMC a été présenté. Les conclusions de cette thèse prouvent que LiTDI ou LiFSI peuvent être utilisés comme sels de lithium dans les électrolytes pour accumulateurs Li-ion.

Mots clés : LiTDI, LiFSI, sel de lithium, électrolyte, propriétés de transport, interfaces, SEI, graphite, électrode NMC, batterie lithium-ion.

Abstract

Most of the Li-ion batteries used in electrical devices contain a solution of $LiPF_6$ in alkylcarbonate solvents with the risk of releasing PF_5 at elevated temperatures and HF in the presence of water. Several salts are candidates for the replacement of $LiPF_6$, including those based on fluorosulfonylazanide and Hückel anions. This work concerns the study of physicochemical and transport properties of lithium 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazolide (LiTDI) and lithium bis(fluorosulfonyl)azanide (LiFSI) based electrolytes and their use in Li-ion battery.

First it was revealed that LiTDI is only weakly dissociated in alkylcarbonate mixtures used in Li-ion batteries such as EC/DMC which limits its conductivity. To overcome this disadvantage, a study of the solvation phenomena and of ionic association within the electrolytes was conducted. This study led to a ternary mixture of solvents (EC/GBL/MP) in which LiTDI is more dissociated. This new solvent mixture improves both the transport properties and the thermal stability of the LiTDI based electrolyte without compromising its chemical and electrochemical stability. Finally, the new LiTDI in EC/GBL/MP electrolyte was tested in NMC/graphite batteries under normal (C/10 rate and room temperature) and severe (10C rate and temperatures varying from - 20 ° C to 60 °C) operating conditions. The aluminium corrosion problem encountered by LiFSI based electrolytes was taken into account and a LiTDI/LiFSI salt mixture based electrolyte showing promising results was presented. The findings of this thesis show that LiTDI or LiFSI can be used as lithium salts in electrolytes for Li-ion batteries.

Keywords: LiTDI, LiFSI, lithium salt, electrolyte, transport properties, SEI, graphite, NMC, Li-ion battery.

Table des matières

Résumé ..... **xiii**
Abstract ..... **xv**
Table des matières ..... **xvii**
Liste des figures ..... **xxiii**
Liste des tableaux ..... **xxxi**
Introduction générale **1**
Chapitre I. Etat de l'art **5**

I.1. L'accumulateur au lithium 5

I.1.1. Généralités 5
I.1.2. La batterie lithium métal 6
I.1.3. La batterie lithium-ion (Li-ion) 9

I.2. L'électrolyte 10

I.2.1. Généralités 10
I.2.2. Evolution et composants de l'électrolyte 11

I.2.2.1. Le sel de lithium 11

I.2.2.1.1. Les sels de lithium dérivés d'acides de Lewis 13
I.2.2.1.2. Les azanides 15
I.2.2.1.3. Anions complexant 17
I.2.2.1.4. Les anions de Hückel 17

I.2.2.2. Solvants utilisés dans les mélanges électrolytiques pour batteries au lithium 19

I.2.2.2.1. Du PC à l'utilisation d'éthers 21
I.2.2.2.2. L'intérêt de l'utilisation du carbonate d'éthylène et formation de la SEI 23
I.2.2.2.3. Les formulations d'électrolytes à base de EC 26

I.2.2.2.3.1. Les carbonates linéaires 26
I.2.2.2.3.2. Autres solvants utilisés 26
I.2.2.2.3.3. Les mélanges ternaires et quaternaires de solvants 28

I.2.2.3. Les additifs 30

I.2.2.3.1. Additifs de formation de la SEI 31
I.2.2.3.2. Passivation de l'aluminium 33

I.3. Travaux futurs ou en cours de développement 33

I.3.1. Les liquides ioniques (LI) 33
I.3.2. Les « Deep Eutectiques Solvent » (DES) 33
I.3.3. Le Li-air et le Li-S 34
I.3.4. La batterie Sodium-ion (Na-ion) 35

I.4. Conclusion 36
I.5. Références 38

Chapitre II. Propriétés de transport de LiTDI et LiFSI dans EC/DMC (1 :1 en masse) 45

II.1. Introduction 45
II.2. Conductivités et viscosités de LiTDI et LiFSI dans EC/DMC comparées à celles de $LiPF_6$, LiTFSI et LiFAP 46

II.2.1. Partie expérimentale 46
II.2.2. Influence de la concentration en sel sur le couple (σ, η) 47

II.2.2.1. Interprétation des résultats de conductivité et de viscosité 47
II.2.2.2. Description de l'évolution de la conductivité par l'équation de Casteel-Amis .. 50

II.2.3. Influence de la température sur le couple (σ, η) 51

II.2.3.1. Evolution de la conductivité et de la viscosité en fonction de la température 52
II.2.3.2. Modélisation du couple (σ, η) et énergies d'activation 53

II.2.4. Estimation du rayon de solvatation de Li^+ via l'équation de Jones-Dole-Kaminsky pour LiTDI et LiFSI 56

II.3. Autodiffusion des espèces présentes dans l'électrolyte mesurée par RMN à gradient de champ pulsé 59

II.3.1. Conditions expérimentales 60
II.3.2. Influence de la concentration en sel de lithium sur les coefficients d'autodiffusion .. 60
II.3.3. Influence de la température sur les coefficients d'autodiffusion : détermination de l'énergie d'activation de diffusion 61
II.3.4. Nombre de transport cationique et rayon de solvatation effectif déterminés via les coefficients d'autodiffusion 64

II.3.4.1. Nombre de transport cationique du lithium (t^+) 64

II.3.4.1.1. t^+ calculé à partir des coefficients d'autodiffusion (t^+_{RMN}) 64
II.3.4.1.2. t^+ calculé en utilisant la méthode de Bruce et Vincent (t^+_{BV}) 67

II.3.4.2. Seconde estimation du rayon de solvatation effectif des ions lithium à l'aide des coefficients d'autodiffusion 69

II.4. Détermination du coefficient de dissociation des paires d'ions 71

II.4.1. A l'aide de la règle de Walden 71

II.4.1.1. La règle de Walden, classique et fractionnaire 71
II.4.1.2. Ionicité des électrolytes 72
II.4.1.3. Calcul du coefficient de dissociation α_D 73

II.4.2. La loi de Nernst-Einstein 76
II.4.3. Conclusion 77

II.5. Etude de la solvatation de LiTDI, LiFSI, LiTFSI, $LiPF_6$ et LiFAP 78

II.5.1. Présentation des structures de solvatations : CIP, SIP et SSIP 78
II.5.2. Structure des paires d'ions comportant un cation lithium 80

II.6. Conclusion 82
II.7. Références 83

Chapitre III. Formulation d'un mélange de solvants spécifique à LiTDI 85

III.1. Introduction 85
III.2. Recherche d'un mélange de solvants adapté à LiTDI 85

III.2.1. Etude de différents solvants 85
III.2.2. Choix des solvants EC, GBL et MP 89

III.3. Propriétés physico-chimiques des mélanges xEyGzM et stabilité thermique 90

III.3.1. Domaine de stabilité thermique des mélanges xEyGzM 91
III.3.2. Stabilité thermique de l'électrolyte LiTDI-EGM 93

III.3.2.1. Domaine de stabilité thermique des électrolytes 93
III.3.2.2. Variation des capacités calorifiques massiques en fonction de la molalité en sel de lithium 94

III.4. Propriétés de transport de LiTDI-EGM 95

III.4.1. Choix du mélange EGM 95

III.4.1.1. Mesure de la permittivité relative des mélanges xEyGzM 95

III.4.1.1.1. Méthode employée 95

III.4.1.1.2. Résultats 97

III.4.1.2. Conductivité et viscosité des mélanges xEyGzM 97

III.4.1.3. Conclusion 98

III.4.2. Conductivité de LiTDI dans EGM 99

III.4.2.1. EGM : un mélange de solvants adapté à LiTDI et LiFSI 99

III.4.2.2. LiTDI-EGM, un électrolyte intéressant (σ,η) à faible température 100

III.4.2.3. Modélisation du couple (σ,η) et énergies d'activation de LiTDI-xEyGzM 102

III.4.2.3.1. Effet de la composition du solvant sur les énergies d'activation Ea_σ et Ea_η 102

III.4.2.3.2. Effet de la concentration et de la nature du sel sur Ea_σ et Ea_η 103

III.4.2.4. Détermination des paramètres de Casteel-Amiss de LiTDI dans EGM 105

III.4.2.5. 1ère estimation du rayon de solvatation du lithium dans EGM : Equation de Jones-Dole-Kaminsky 106

III.4.3. Diffusion des noyaux ^{1}H, ^{7}Li et ^{19}F dans l'électrolyte LiTDI-EGM 108

III.4.3.1. RMN ^{1}H du mélange EGM sans et en présence de LiTDI 108

III.4.3.2. Influence de la température sur l'autodiffusion du cation et de l'anion 109

III.4.3.2.1. 2nde estimation du rayon de solvatation du lithium 109

III.4.3.2.2. Détermination de l'énergie d'activation relative à la diffusion 111

III.4.3.3. Influence de la concentration sur l'autodiffusion 112

III.4.4. Détermination de la dissociation de LiTDI dans EGM 114

III.4.4.1. Calcul des coefficients de dissociation de LiTDI dans EGM 114

III.4.4.2. Influence de la composition xEyGzM sur la dissociation de LiTDI 115

III.4.5. Nombre de transport cationique du lithium t^+ 117

III.4.5.1. Application de la méthode de Bruce et Vincent 117

III.4.5.2. Exploitation des coefficients d'autodiffusion de LiTDI dans EGM 118

III.5. Stabilité électrochimique de l'électrolyte LiTDI-EGM sur électrode de platine 119
III.6. Conclusion 120
III.7. Références 122

Chapitre IV. Systèmes demi-piles et accumulateurs en présence d'électrolytes additivés 125

IV.1. Introduction 125
IV.2. Etude de la passivation de l'aluminium et de la SEI sur graphite 126

IV.2.1. Protection de l'aluminium 126

IV.2.1.1. Partie expérimentale 126
IV.2.1.2. LiTDI, un sel ne corrodant pas l'aluminium 127
IV.2.1.3. LiFSI, un sel corrodant l'acier et l'aluminium 130
IV.2.1.4. Utilisation d'autres sels de lithium comme agents passivant 131
IV.2.1.5. Formulation d'un électrolyte à base de LiTDI et LiFSI 132
IV.2.1.6. Performance en accumulateur NMC/graphite de *f*-LiFSI/LiTDI-EC/DMC + 2%FEC 134

IV.2.2. Etude de la SEI : interface électrode graphite/électrolyte 135

IV.2.2.1. Mesures d'impédances 136
IV.2.2.2. Observation de la SEI par MEB et caractérisation EDX à l'état délithié 138
IV.2.2.3. Evolution des impédances de l'électrode de graphite lithiée 140

IV.3. Tests de puissance à température ambiante 143

IV.3.1. Utilisation de LiTDI-EC/DMC sans additif 143
IV.3.2. Procédure expérimentale 144
IV.3.3. Demi-pile graphite/lithium 144
IV.3.4. Demi-pile NMC/lithium 146
IV.3.5. Accumulateur NMC/graphite 148
IV.3.6. Etude des différents mélanges xEyGzM en accumulateurs 151
IV.3.7. Utilisation de VC et de LiDFOB 152
IV.3.8. Conclusion 154

IV.4. Tests de puissance à basse température (-20 °C) 156

IV.4.1. Fonctionnement à -20 °C 156
IV.4.2. Retour à température ambiante 158

IV.5. Tests de puissance à haute température (60 °C) 158

IV.5.1. Fonctionnement à 60 °C 159
IV.5.2. Retour à température ambiante 160

IV.6. Tests de durabilité en système complet 161
IV.7. Conclusion 162
IV.8. Références 163

Conclusion générale 165
Communications 169

Liste des figures

Figure I.1. Diagramme simplifié comparant différentes technologies d'accumulateurs dont les accumulateurs au lithium métallique et au lithium ion selon leur densité d'énergie volumique et spécifique. 6

Figure I.2. Principe de fonctionnement d'une batterie Lithium (décharge de la batterie : lithiation de l'électrode positive). 7

Figure I.3. Apparition de lithium « mort » au sein de la batterie lithium métallique. 8

Figure I.4. Principe de fonctionnement de batterie Li-ion (graphite/$LiCoO_2$), (décharge de la batterie : lithiation de l'électrode positive). 9

Figure I.5. Réactions des acides de Lewis BF_3 et PF_5 avec le fluorure. 13

Figure I.6. $1^{ère}$ et 2^{nde} lithiation d'une électrode de graphite en présence de $LiPF_6$ à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC. 24

Figure I.7. Représentation simplifiée de la SEI se formant à la surface d'une électrode de graphite. 24

Figure I.8. Réduction du EC lors de la formation de la SEI à la surface du graphite 25

Figure I.9. Premier cycle de charge/décharge d'une électrode de graphite en présence d'un électrolyte LiX à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC et réduction de l'additif FEC. 31

Figure I.10. Polymérisation radicalaire d'un alcène. 32

Figure II.1. Formules topologiques et noms des sels de lithium étudiés. 45

Figure II.2. Conductivité de LiTDI, $LiPF_6$, LiFSI, LiTFSI et LiFAP dans EC/DMC à 25 °C en fonction de la concentration en sel. 47

Figure II.3. Viscosité de LiTDI, $LiPF_6$, LiFSI et LiTFSI dans EC/DMC à 25 °C en fonction de la concentration en sel. 49

Figure II.4. Conductivité de LiTDI dans EC/DMC en fonction de la concentration en sel à 0 °C, 25 °C, 50 °C et 80 °C. 49

Figure II.5. Conductivité expérimentale (symboles pleins) et ajustement par l'équation de Casteel-Amis (symboles vides) de LiTDI, $LiPF_6$, LiTFSI et LiFSI dans EC/DMC à 25 °C en fonction de la concentration. 51

Figure II.6. Conductivité de LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP, LiFSI et LiTFSI à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC en fonction de la température. 52

Figure II.7. Viscosité de LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP, LiFSI et LiTFSI dans EC/DMC à 1 $mol.L^{-1}$ en fonction de la température..... 53

Figure II.8. Influence de la température sur la conductivité (a) et la viscosité (b) des sels LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP et LiFSI à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC. 54

Figure II.9. Influence de la température sur le produit $W = \sigma.\eta$ de LiX (X=TDI, PF_6, FAP, FSI ou TFSI) à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC. 56

Figure II.10. Variation de la viscosité relative (η_r-1) en fonction de la concentration en LiTDI (a.) et LiFSI (b.) dans EC/DMC à plusieurs températures. 57

Figure II.11. Variation du rayon de solvatation effectif du lithium, calculé à l'aide l'équation de Jones-Dole-Kaminsky et de la relation d'Einstein, pour les électrolytes à base de LiTDI, LiFSI, $LiPF_6$ et LiTFSI en fonction de la température..... 58

Figure II.12. Variation des coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li, ^{19}F et ^{1}H présents dans les électrolytes LiTDI (a) et LiFSI (b) dans EC/DMC en fonction de la concentration en sel à 25 °C. 60

Figure II.13. Variations des coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li et ^{19}F présents dans LiX (X=TDI, PF_6, FAP et FSI) à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC en fonction de l'inverse de la température. 62

Figure II.14. Regroupement des coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li et ^{19}F dans les électrolytes LiX (X=TDI, PF_6, FAP et FSI) à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC en fonction de l'inverse de la température. 62

Figure II.15. $D(7Li)D(7Li) + D(19F)$ en fonction de la concentration en sel pour les électrolytes à base de LiTDI et de LiFSI à 25 °C. 65

Figure II.16. $D(7Li)D(7Li) + D(19F)$ en fonction de la température pour LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP et LiFSI à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC. 66

Figure II.17. Courbe de chronoampérométrie réalisée à 10 mV obtenue dans le cas de LiTDI à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC. 67

Figure II.18. Variations du nombre de transport cationique t^{+}_{BV} de LiTDI et LiFSI dans EC/DMC à 25 °C calculé par la méthode de Bruce et Vincent modifiée. 68

Figure II.19. Influence de la température sur le rayon de solvatation effectif des ions lithium calculé à l'aide du coefficient d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li. 70

Figure II.20. Diagramme de classification des électrolytes à base de LiX (X = TDI, PF_6, FAP, TFSI ou FSI) dans EC/DMC selon leur ionicité entre 20 °C et 80 °C. 72

Figure II.21. Conductivité molaire à dilution infinie de LiTDI dans EC/DMC à différentes températures. 74

Figure II.22. Evolution du pourcentage de dissociation, calculé à l'aide de la règle de Walden, des sels de lithium dans EC/DMC en fonction de leur concentration à 25 °C. 75

Figure II.23. Evolution du pourcentage de dissociation des sels de lithium à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC calculé à l'aide de la règle de Walden en fonction de la température. 76

Figure II.24. Influence de la température sur les coefficients de dissociation de LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP et de LiFSI dans EC/DMC calculés à l'aide de l'équation de Nernst-Einstein. 77

Figure II.25. Schéma représentant les différentes structures de paires d'ions : a) paires d'ions de contact (CIP), b) les paires d'ions partageant une molécule de solvant (SIP) et c) paires d'ions séparés par le solvant (S_2IP). 79

Figure II.26. Logarithme népérien de la constante d'association en fonction de l'inverse de la température. 81

Figure III.1. Formules topologiques des molécules de solvants testés. 86

Figure III.2. Exemple de sphère de solvatation de Hansen pour un polyester [10]. 89

Figure III.3. Thermogrammes DSC des mélanges (a.) EGM, 2EGM, E2GM, EG2M et (b.) EC/DMC obtenus avec un balayage de 2 °C.min^{-1}. 92

Figure III.4. Thermogrammes DSC des électrolytes LiTDI-EGM et LiTDI-EC/DMC obtenus avec une vitesse de balayage de 2 °C.min^{-1}. 93

Figure III.5. Variation de la capacité calorifique massique à 25°C de LiTDI-EGM, LiTDI-EC/DMC, $LiPF_6$-EC/DMC et LiFSI-EC/DMC en fonction de la molalité. 94

Figure III.6. Dispositif (Swagelok® 2 électrodes) utilisé pour mesurer la capacité du condensateur formé par une couche mince de liquide entre deux électrodes métalliques. 96

Figure III.7. Allure du diagramme de Nyquist obtenu ici dans le cas du mélange 2EGM..... 96

Figure III.8. Conductivités (a.) des électrolytes LiTDI à 1 mol.L^{-1} dans xEyGzM et viscosités (b.) de ces électrolytes et des mélanges sans sel. Les conductivités et viscosités de LiTDI dans EC/DMC ainsi que les conductivités de $LiPF_6$ dans EC/DMC sont représentées à titre de comparaison..... 98

Figure III.9. Conductivités de LiTDI, LiFSI et de $LiPF_6$ dans EGM (symboles pleins) comparées à celles des mêmes sels de lithium dans EC/DMC (symboles vides)..... 99

Figure III.10. Variation des viscosités extrapolées à -40 °C des électrolytes LiTDI-EC/DMC et LiTDI-EGM et de leur mélange de solvants respectif en fonction de la température (Insert : valeurs entre 0 °C et 80 °C)..... 100

Figure III.11. Variation de la conductivité de LiTDI-EGM à plusieurs températures en fonction de la concentration en sel. 101

Figure III.12. Comportement de type Arrhenius de la conductivité et de la viscosité de LiTDI-EGM. 102

Figure III.13. Variations des énergies d'activation relatives à la conductivité (a) et à la viscosité (b) en fonction de x_{sel} pour les électrolytes LiTDI-EGM, LiTDI-EC/DMC et $LiPF_6$-EC/DMC. 103

Figure III.14. Conductivité expérimentale et ajustement par l'équation de Casteel-Amis de LiTDI-EGM à 25°C en fonction de la concentration..... 105

Figure III.15. (η_r-1) en fonction de la concentration en LiTDI dans EGM à plusieurs températures. 106

Figure III.16. Variation du rayon de solvatation effectif du lithium dans LiTDI-EGM et LiTDI-EC/DMC, calculé à l'aide l'équation de Jones-Dole-Kaminsky et de la relation d'Einstein, en fonction de la température. 107

Figure III.17. (a) RMN ^{1}H du mélange ternaire EGM : (ppm, chloroforme-D) δ 4,45 (H_1, s, 4H) ; 4,26 (H_2, t, 2H) ; 3,57 (H_7, s, 3H) ; 2,40 (H_4, t, 2H) ; 2,27-2,13 (H_3, H_6, m, 4H) ; 1,03 (H_5, t, 3H). (b) RMN ^{1}H de l'électrolyte LiTDI-EGM : (ppm, acétone-D) δ 4,56 (H_1, s, 4H) ; 4,30 (H_2, t, 2H) ; 3,60 (H_7, s, 3H) ; 2.43 (H_4, t, 2H) ; 2,32-2,18 (H_3, H_6, m, 4H) ; 1,05 (H_5, t, 3H)..... 109

Figure III.18. Influence de la température sur le rayon de solvatation effectif des ions lithium calculé à l'aide du coefficient d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li..... 110

Figure III.19. Variations des coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li et ^{19}F présents dans LiTDI à 1 mol.L^{-1} dans EGM (symboles pleins) et dans EC/DMC (symboles vides) en fonction de l'inverse de la température..... 111

Figure III.20. Variation des coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li, ^{19}F et ^{1}H présents dans les électrolytes LiTDI (a) et LiFSI (b) dans EGM et dans EC/DMC (c et d, tracé rouge) en fonction de la concentration en sel à 25 °C (inserts c et d : zoom des coefficients d'autodiffusion entre 1,7 mol.L^{-1} et 1,8 mol.L^{-1})..... 113

Figure III.21. Evolution du pourcentage de dissociation de LiTDI dans EGM ainsi que dans EC/DMC en fonction de sa concentration, calculé à l'aide de la règle de Walden (symboles pleins) et de l'équation de Nernst-Einstein (symboles vides) à 25 °C. 114

Figure III.22. Variation de la dissociation de LiTDI à 1 mol.L^{-1} dans les différents mélanges xEyGzM en fonction de la température. 115

Figure III.23. Logarithme népérien de la constante d'association en fonction de l'inverse de la température pour les électrolytes LiTDI-EGM, LiTDI-2EGM et LiTDI-EC/DMC..... 116

Figure III.24. Variations du nombre de transport cationique t^{+}_{BV} de LiTDI dans EGM et dans EC/DMC en fonction de la concentration et de la température, calculé par la méthode de Bruce et Vincent. 117

Figure III.25. Variation de $D(7Li)D(7Li) + D(19F)$ en fonction de la concentration en sel dans le mélange EGM à 25°C (a) et de la température lorsque la concentration est de 1 mol.L^{-1} (b). ... 118

Figure III.26. Schéma d'un système à trois électrodes où les disques métalliques (10mm ø) sont en platine. 119

Figure III.27. Voltammogramme du premier cycle d'une électrode de platine dans LiTDI-EGM+2%FEC et LiTDI-EC/DMC+2%FEC entre 0,01 V et 5 V à 1 mV.s^{-1}. Le potentiel à circuit ouvert initial est de 3,0 V..... 120

Figure IV.1. Schéma représentant le montage d'une pile bouton dont l'électrode négative est le graphite et l'électrode positive une NMC. 125

Figure IV.2. Collecteurs de courant en acier inoxydable avant et après 5 cycles de CV à 0,2 mV.s^{-1} entre 2 V et 4,7 V en présence de LiFSI-EC/DMC+2%FEC. 126

Figure IV.3. Voltammogrammes des deux premiers cycles d'une électrode d'aluminium dans LiTDI-EGM+2%FEC entre 2 V et 4,7 V à 0,2 mV.s^{-1}. Le potentiel à circuit ouvert initial est de 3,1 V. 127

Figure IV.4. 1er (gauche) et 10ème (droite) cycle de CV d'une électrode d'aluminium entre 2 V et 4,7 V à 0,2 mV.s^{-1} pour les électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC. 128

Figure IV.5. Imagerie MEB d'un disque d'aluminium après deux balayages entre 2 V et 4,7 V vs. Li^+/Li à 0,2 mV.s^{-1} en présence de LiTFSI-EC/DMC+2%FEC [a. (x 52) et b. (x 1000)] et d'un disque d'aluminium après quatre balayages toutes choses égales par ailleurs en présence de LiTDI-EGM+2%FEC [c. (x 200) et d. (x 500)] ou en présence de $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC [e. (x 200) et f. (x 1000)]. 129

Figure IV.6. Spectre EDX de la surface du disque d'aluminium après quatre balayages entre 2 V et 4,7 V vs. Li^+/Li à 0,2 mV.s^{-1} en présence de LiTDI-EGM+2%FEC. Les pics C, O et Al correspondant respectivement à une détection d'atomes de carbone, d'oxygène et d'aluminium. 130

Figure IV.7. Imagerie MEB d'un disque d'aluminium après 2 cycles entre 2 V et 4,7 V vs. Li^+/Li à 0,2 mV.s^{-1} en présence de LiFSI-EC/DMC+2%FEC à deux grossissements [(x 200) et (x 1000)]. 130

Figure IV.8. Voltammogrammes du premier et du dixième cycle d'une électrode d'aluminium dans LiFSI-EC/DMC+2%FEC à 0,2 mV.s^{-1} entre 2 V et 4,7 V. 131

Figure IV.9. Voltammogrammes du premier et du dixième cycle d'une électrode d'aluminium dans LiFSI-EC/DMC + 2 % en masse de (a) LiTDI, (b) $LiPF_6$, (c) $LiBF_4$ et (d) LiBOB. 132

Figure IV.10. Conductivité à 25 °C du mélange LiFSI/LiTDI-EC/DMC en fonction du pourcentage de LiTDI. 133

Figure IV.11. Chronoampérométries à 4,2 V et 4,4 V pendant 5 heures des électrolytes LiTDI/LiFSI dans EC/DMC en système Al/Li. Le pourcentage indiqué est celui de LiTDI. 134

Figure IV.12. 1er et 10ème cycles de CV des électrolytes LiFSI/LiTDI e : 25/75 (a) et f : 10/90 (b). .. 134

Figure IV.13. Capacités de décharge à différents régimes (a) et efficacités coulombiques (b) d'accumulateurs NMC/graphite contenant les électrolytes LiFSI-EC/DMC+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC et f-LiFSI/LiTDI-EC/DMC+2%FEC. 135

Figure IV.14. 1er cycle de voltammétrie cyclique sur graphite en présence de LiTDI-EGM+2%FEC. 136

Figure IV.15. Diagramme de Nyquist d'une électrode de graphite lithiée, en présence de LiTDI-EGM+2%FEC. 137

Figure IV.16. Observation au microscope électronique à balayage de la surface d'une électrode de graphite vierge. 138

Figure IV.17. Observation au microscope électronique à balayage de la surface d'une électrode de graphite après trois cycles de charge/décharge en C/24 en présence de LiTDI-EGM+2%VC (a et b), de LiTDI-EGM+2%FEC (c et d) et de $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC (e et f)..... 139

Figure IV.18. Spectre EDX d'une zone libre de « filaments » de la surface de l'électrode de graphite ayant été utilisée en présence de LiTDI-EGM+2%FEC..... 140

Figure IV.19. Schéma de l'interface graphite/électrolyte [18]..... 140

Figure IV.20. Résistances de l'électrolyte, au transfert de charges et de la SEI d'une électrode de graphite ayant travaillé en présence de LiTDI-EGM, LiTDI-EC/DMC contenant 2 % de FEC ou de VC, et en présence de $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC. 141

Figure IV.21. Capacités de décharge d'une électrode de graphite en présence de LiTDI-EC/DMC et $LiPF_6$-EC/DMC sans additif de formation de SEI en fonction du régime de décharge dans un système demi-pile face au lithium métallique. 143

Figure IV.22. Allure du processus de Charge (lithiation)/Décharge (délithiation) d'une électrode de graphite jusqu'en 2D dans le cas de l'électrolyte LiTDI-EGM+2%FEC (a) et variation des efficacités coulombiques sur graphite pour chaque électrolyte (b). 144

Figure IV.23. Capacités de décharge (delithiation) du graphite de demi-piles Gr/Li en présence des électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC, $LiPF_6$-EGM+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC en fonction du cycle..... 145

Figure IV.24. Surcapacité observée dans le cas de l'utilisation d'électrolytes à base de $LiPF_6$ en demi-pile graphite/Li. 146

Figure IV.25. Allure du processus de Charge (délithiation)/Décharge (lithiation) d'une électrode NMC jusqu'en 5D dans le cas de l'électrolyte LiTDI-EGM+2%FEC (a) et variation des efficacités coulombiques sur NMC pour chaque électrolyte testé (b)..... 147

Figure IV.26. Capacités de décharge de l'électrode NMC de demi-piles NMC/Li en présence des électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC, $LiPF_6$-EGM+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC en fonction du cycle..... 148

Figure IV.27. Allure du processus de Charge (délithiation)/Décharge (lithiation) de l'électrode NMC d'un accumulateur NMC/graphite jusqu'en 10D dans le cas de l'électrolyte LiTDI-EGM+2%FEC (a) et variation des efficacités coulombiques sur NMC pour chaque électrolyte (b)..... 149

Figure IV.28. Hystérésis aux régimes de décharge D/24 et 10D pour un accumulateur NMC/graphite (a) et schéma de l'effet de la résistance interne sur la restitution du courant (b). 150

Figure IV.29. Capacités de décharge de l'électrode NMC d'accumulateurs NMC/graphite en présence des électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC, $LiPF_6$-EGM+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC en fonction du cycle..... 151

Figure IV.30. (a) Capacités de décharge de l'électrode NMC d'accumulateurs NMC/graphite en présence des électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-2EGM+2%FEC et LiTDI-EG2M+2%FEC et (b) efficacités coulombiques en fonction du cycle. 152

Figure IV.31. Capacités de décharge obtenues d'une électrode de graphite en demi-pile face au lithium (a), d'une électrode NMC en demi-pile face au lithium (b), et d'une électrode NMC en accumulateur NMC/graphite en fonction du nombre de cycle et du régime de décharge en présence de LiTDI-EGM+2%Add (Add = FEC, VC et LiDFOB). 153

Figure IV.32. Capacités moyennes de décharge du graphite (a), de l'électrode NMC (b) en demi-piles face au lithium et de l'électrode NMC en accumulateur NMC/graphite (c) en fonction du régime de décharge. 155

Figure IV.33. Capacités de décharge à différents régimes et efficacités coulombiques de l'électrode NMC obtenues à -20 °C avec (a et b) formation de la SEI à -20 °C et (c et d) formation de la SEI à température ambiante. 157

Figure IV.34. Courbes de charge/décharge à -20°C (a) et à température ambiante (b) dans le cas de LiTDI-EGM+2%FEC. 157

Figure IV.35. Capacités de décharge à différents régimes (a) et efficacités coulombiques (b) de l'électrode NMC obtenues à température ambiante après cyclage à -20 °C. 158

Figure IV.36. Capacités de décharge à différents régimes et efficacités coulombiques de l'électrode NMC obtenues à 60 °C sans la formation de la SEI à température ambiante (a et b) et avec formation de la SEI à température ambiante (c et d). 159

Figure IV.37. Capacités de décharge à différents régimes (a) et efficacités coulombiques (b) de l'électrode NMC obtenues à température ambiante après cyclage à 60 °C. 160

Figure IV.38. Test de longévité à un régime C d'accumulateurs NMC/graphite en présence des électrolytes LiTDI-EC/DMC+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC (a) et LiTDI-EGM+2%FEC et LiTDI-EGM+2%VC (b). 161

Liste des tableaux

Tableau I.1. Quelques sels de lithium, leurs potentiels de réduction $E_{réd}$ et d'oxydation E_{ox} dans EC/DMC et leur conductivité $\sigma_{25°C}$ à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC (1 :1) à 25 °C. 11

Tableau I.2. Sels de lithium dérivés de l'imidazole. 19

Tableau I.3. Propriétés physiques de solvants cycliques et acycliques couramment utilisés dans la formulation des électrolytes pour batterie [14, 74]. 20

Tableau I.4. D'autres solvants utilisés en tant que base d'électrolytes. 28

Tableau I.5. Récapitulatif des mélanges présentés. 30

Tableau I.6. Quelques exemples d'additifs de formation de SEI. 32

Tableau I.7. Le sodium comparé au lithium [110, 141-143]. 36

Tableau II.1. Valeur de la conductivité maximum σ_{max} de LiX (X = TDI, PF_6, FAP[1], FSI et TFSI) et de la concentration C_m à laquelle elle est obtenue à 25 °C. 48

Tableau II.2. Valeurs des paramètres de l'équation de Casteel-Amis pour LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP, LiTFSI et LiFSI dans EC/DMC à 25°C. 50

Tableau II.3. Paramètres d'ajustement d'Arrhenius pour la conductivité et la viscosité des électrolytes à base de LiTDI, LiFSI, $LiPF_6$ et LiFAP et à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC avec R^2 le coefficient de corrélation. 54

Tableau II.4. Valeurs du coefficient B de l'équation de Jones-Dole-Kaminsky (Eq. II.8') et du rayon de solvatation effectif ($r_{s,eff}$) du lithium pour LiTDI et LiFSI ainsi que pour $LiPF_6$ et LiTFSI dans EC/DMC calculé à l'aide de la relation d'Einstein et de l'équation de Jones-Dole-Kaminsky. .. 59

Tableau II.5. Paramètres d'ajustement suivant un comportement de type Arrhenius des coefficients d'autodiffusion des espèces possédant le noyau ^{7}Li ou ^{19}F dans les électrolytes LiX (X=TDI, FSI, PF_6 et FAP) à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC et masse molaire (M) des sels de lithium. R^2 est le coefficient de corrélation de l'ajustement. 63

Tableau II.6. Valeur de t^+_{RMN} de LiTDI et LiFSI obtenue par extrapolation à dilution infinie. 66

Tableau II.7. Nombre de transport cationique du lithium de LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP et LiFSI dans EC/DMC obtenu via la méthode de Bruce et Vincent et par RMN-PGSE. 69

Tableau II.8. Récapitulatif des valeurs et de la variation du rayon de solvatation effectif des ions lithium obtenu via l'équation de Stokes-Einstein et l'équation de Jones-Dole-Kaminsky (JDK) couplée à la relation d'Einstein. 70

Tableau II.9. Valeur du paramètre de découplage pour chaque sel étudié. 73

Tableau II.10. Valeurs des conductivités molaires à dilution infinie de LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP, LiTFSI et de LiFSI à 25 °C, 50 °C, 60 °C et 80 °C. 74

Tableau II.11. Valeurs de l'enthalpie $\Delta_{IP}H^0$ et de l'entropie $\Delta_{IP}S^0$ standards d'association des ions libres des sels LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP, LiTFSI et LiFSI dans EC/DMC. 80

Tableau III.1. Propriétés des solvants purs testés : moment dipolaire μ, permittivité relative ε_r T_{fus} et $T_{éb}$ ainsi que les conductivités σ ($mS.cm^{-1}$) et viscosités η (mPa.s) de LiTDI à 1 $mol.L^{-1}$ dans le solvant Lorsque LiTDI n'est pas soluble à 1 $mol.L^{-1}$ dans le solvant il est noté < 1$mol.L^{-1}$ et le surnageant est caractérisé. 87

Tableau III.2. Température de fusion (T_{fus}), température d'ébullition ($T_{éb}$), densité sans sel à 25 °C (d_{25}), viscosité sans sel à 25 °C (η_{25}), permittivité relative (ε_r) et conductivité à 25 °C en présence de LiTDI à 1 $mol.L^{-1}$ (σ_{LiTDI}) des mélanges EGM, 2EGM, E2GM et EG2M. 91

Tableau III.3. Permittivités relatives des mélanges xEyGzM. 97

Tableau III.4. Valeurs des énergies d'activation de la conductivité (Ea_σ) et de la viscosité (Ea_η) des électrolytes à base de LiTDI à 1 $mol.L^{-1}$ obtenues par ajustement des résultats expérimentaux de conductivité et de viscosité par l'équation d'Arrhenius. R correspond au coefficient de corrélation des droites. 103

Tableau III.5. Valeurs de Ea_σ^0, Ea_σ^{sel}, Ea_η^0 et Ea_η^{sel}. 104

Tableau III.6. Valeurs des paramètres de l'équation de Casteel-Amis pour LiTDI-EGM à 25 °C. Les résultats concernant LiTDI-EC/DMC et $LiPF_6$-EC/DMC ont été ajoutés à titre de comparaison. 105

Tableau III.7. Valeurs des paramètres B et D de l'équation de Jones-Dole-Kaminsky appliquée à LiTDI-EGM et valeurs du rayon de solvatation effectif ($r_{s,eff}$) du lithium à plusieurs températures. R est le coefficient de corrélation de l'ajustement. 107

Tableau III.8. Comparaison des rayons de solvatation effectifs des ions lithium des électrolytes LiTDI-EGM et LiTDI-EC/DMC calculés à partir de deux méthodes différentes : Stokes-Einstein et Jones-Dole-Kaminsky (JDK)/Einstein. 110

Tableau III.9. Valeurs des énergies d'activation $Ea_d(^7Li)$ et $Ea_d(^{19}F)$ pour les électrolytes LiTDI-EGM et LiTDI-EC/DMC. R correspond au coefficient de corrélation. 112

Tableau III.10. Valeurs de $\Delta_{IP}S^0$ et $\Delta_{IP}H^0$ des ions libres des électrolytes LiTDI-EGM, LiTDI-2EGM et LiTDI-EC/DMC. 117

Tableau III.11. Valeurs de t^+_{RMN} de LiTDI et LiFSI dans EGM et EC/DMC obtenues par extrapolation à dilution infinie..... 118

Tableau IV.1. Composition, en pourcentages molaires, des électrolytes LiFSI/LiTDI-EC/DMC à 1 $mol.L^{-1}$ en lithium testés et leur conductivité à 25 °C..... 133

Tableau IV.2. Valeurs après stabilisation des résistances de l'électrolyte, au transfert de charge et de la SEI lorsque FEC est l'additif utilisé. 142

Tableau IV.3. Pourcentage de capacité irréversible par rapport à la capacité de charge (lithiation du graphite, délithiation de l'électrode NMC) initiale jusqu'au $4^{ème}$ cycle au sein des demi-piles graphite/Li, NMC/Li et d'accumulateurs NMC/graphite. 155

Introduction générale

La technologie lithium-ion a connu un véritable essor ces dernières années en particulier dans les applications portables. Cependant, dans un monde connaissant une augmentation des systèmes de production d'énergies renouvelables (les usines marémotrices, les centrales hydroélectriques, les fermes éoliennes terrestres et marines, les fermes hydroliennes et houlomotrices, les parcs solaires etc.) ainsi qu'une électrification progressive des systèmes de transports urbains, il devient urgent d'imaginer une nouvelle génération de batteries. Celle-ci devra présenter des densités d'énergie plus importantes afin de stocker cette énergie produite et pour respecter les cahiers des charges des applications à plus grande échelle telles que les véhicules électriques ou hybrides par exemple.

Le 5 mars 2014 le groupe chimique Arkema, premier chimiste français né en octobre 2004 de la réorganisation de la branche chimique Atofina du groupe pétrolier Total, et l'Institut de recherche d'Hydro-Québec (IREQ), reconnu pour sa contribution au développement de batteries lithium-ion (LiB), signent un partenariat de Recherche et Développement pour élaborer un nouvel électrolyte plus sûr et moins couteux, destiné aux batteries des véhicules électriques. Puis, le 9 juillet 2015 Arkema et Hydro-Québec créent un laboratoire commun pour le développement de LiB les plaçant comme *« chef de file dans le développement de technologies pour batteries de pointe »* (Karim Zaghib, directeur Stockage et conversion d'énergie à l'IREQ). Arkema était déjà connu en particulier pour ses matériaux hautes performances tels que les fluoropolymères Kynar® dont font partie les résines polyfluorures de vinylidène (PVDF) Kynar®. Le PVDF Kynar® constitue une gamme de matériau optimisée (grande stabilité électrochimique, chimique et thermique et une excellente adhérence aux électrodes) pour des applications au sein de LiB en tant que liant d'électrodes positives ou séparateurs microporeux. Actuellement, le pôle chimie d'Arkema développe de nouveaux sels de lithium dédiés à la formulation d'une nouvelle génération d'électrolytes pour LiB et ambitionne d'améliorer la durée de vie et la sécurité de ces dernières, qui utilisent aujourd'hui des électrolytes à base de $LiPF_6$, un sel de lithium connu pour son instabilité chimique au-delà de 60 °C. A cette température ce sel se dégrade en libérant du fluorure de lithium (LiF) et du pentafluorophosphate (PF_5), un acide de Lewis très agressif. En présence de traces d'eau, il génère en plus des composés phosphorylés, tels que POF_3, et du fluorure d'hydrogène (HF), un acide extrêmement corrosif qui peut être dommageable à la fois pour les performances, pour le vieillissement de l'accumulateur et plus généralement pour la sécurité en cas de dommage à la batterie.

« Grâce à sa haute densité d'énergie, la technologie lithium-ion est en train de s'imposer comme la principale technologie d'accumulateur. Des efforts doivent maintenant être accomplis pour améliorer la qualité et la sécurité des batteries, tout en augmentant leur densité d'énergie et leur durée de vie »

Thierry Le Hénaff

Président-directeur général d'Arkéma

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'université François Rabelais de Tours et la société Arkema sous la forme d'une thèse CIFRE et vise donc à trouver un remplaçant à $LiPF_6$ à la fois plus sûr et, pour le moins, aussi efficace. Plusieurs sels sont candidats au remplacement de $LiPF_6$, comme ceux basés sur les anions fluorosulfonylazanides et les anions de Hückel avec en particulier le 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolure de lithium (LiTDI) et le bis(fluorosulfonyl)azanide de lithium (LiFSI) tous deux produits par Arkema. LiTDI est un nouveau sel synthétisé pour la première fois par Leszek Niedzicki et Michel Armand en 2008 et dont l'anion, dit « de Hückel » de par la délocalisation de sa charge négative sur l'ensemble de l'hétérocycle, est un dérivé de l'imidazole. LiFSI, breveté en 1995 par Christopher Michot et Michel Armand, est un sel connu depuis longtemps mais qui suscite aujourd'hui un intérêt renouvelé comme sel de lithium pour LiB de par sa forte conductivité dans les mélanges de carbonates d'alkyle.

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de LiTDI et de LiFSI pour pouvoir ensuite mieux formuler de nouveaux électrolytes pouvant rivaliser avec le standard actuel qui est $LiPF_6$ dissous dans un mélange de carbonates d'alkyle.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une introduction bibliographique sur l'évolution des composants de l'électrolyte pour batteries lithium et lithium-ion depuis les années 1950 à aujourd'hui. Les principaux sels de lithium utilisés depuis 1950 seront passés en revue et leurs avantages et inconvénients mis en lumière. Les solvants et mélanges de solvants choisis pour la formulation d'électrolytes seront présentés en fonction des nécessités liées principalement au type, au matériau et au potentiel de charge des électrodes employées et de l'application visée.

Le second chapitre sera une étude approfondie des propriétés physico-chimiques et de transport (conductivité, viscosité, nombre de transport cationique et autodiffusion des espèces présentes dans l'électrolyte) de LiTDI et LiFSI dans un mélange binaire de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle (EC/DMC). Ces deux sels seront comparés dans le même mélange de solvants à d'autres sels de lithium cités dans la littérature, dont $LiPF_6$. La solvatation des différents sels de lithium sera discutée. En particulier, le rayon de solvatation effectif des ions lithium sera déterminé à l'aide des équations de *Jones-Dole-Kaminsky* et de *Stokes-Einstein*. De même, une étude de l'association ionique sera réalisée au travers de la règle de *Walden* et de l'équation de *Nernst-Einstein*, dans le mélange EC/DMC. Une attention particulière sera accordée à LiTDI de par sa conductivité plus faible dans les mélanges de carbonates d'alkyle.

Dans le troisième chapitre, la formulation d'un nouveau mélange de solvants plus adapté à LiTDI que le binaire EC/DMC sera abordée. Les propriétés de transport et les caractéristiques thermiques de LiTDI et de LiFSI dans ce mélange seront comparées à celles de $LiPF_6$ dans EC/DMC. Ce chapitre traitera, comme le chapitre précédent, des aspects fondamentaux de solvatation, de rayons hydrodynamiques, d'autodiffusion des ions, d'association ionique et de nombre de transport cationique. Ces données seront mises à profit pour cerner les interactions ions-solvant ou inter-ioniques et aideront à trouver les formulations les plus avantageuses de ces nouveaux électrolytes.

Le quatrième chapitre traitera, dans un premier temps, de l'étude des interfaces aluminium/électrolyte et graphite/électrolyte. Il sera notamment montré que l'utilisation de LiFSI comme sel de lithium dans un électrolyte pour batterie Li-ion nécessite un agent de protection de l'aluminium, métal utilisé comme collecteur de courant pour les électrodes positives. LiTDI ne corrodant pas l'aluminium, des électrolytes à base de mélanges binaires de sels LiTDI/LiFSI seront alors examinés. En ce qui concerne l'interface graphite/électrolyte, la morphologie de la SEI formée à sa surface sera observée par microscope électronique à balayage et caractérisée en termes de résistivité en fonction du sel de lithium et du mélange de solvants utilisés. Une seconde partie concernera l'étude en dispositifs demi-pile et accumulateurs NMC/graphite des électrolytes à base de LiTDI dans les conditions opératoires usuelles (régime C/10 et température ambiante) et sévères (régime 10C et des températures allant de -20 °C à 60 °C). Les résultats obtenus seront comparés à ceux relatifs à l'électrolyte de référence $LiPF_6$ dans EC/DMC.

Enfin, une conclusion générale résumera les résultats principaux de cette thèse tout en offrant de nouvelles perspectives.

Chapitre I. Etat de l'art

I.1. L'accumulateur au lithium

I.1.1. Généralités

Les accumulateurs électriques sont des dispositifs permettant la conversion réversible d'énergie contrairement aux piles qui ne peuvent pas être rechargées une fois déchargées. Mais, si la première pile appelée pile voltaïque et inventée par Alessandro Volta apparait en 1800 suivie de près des piles Daniell et Leclanché en 1836 et 1866 respectivement, il faut attendre 1859 pour le premier accumulateur. Ce dernier, inventé par Gaston Planté, est l'accumulateur au plomb équipant aujourd'hui encore la majorité des véhicules thermiques. Ces dispositifs sont destinés à stocker de l'énergie électrique sous la forme d'énergie chimique grâce à des réactions électrochimiques réversibles. Malgré leurs faibles coûts, les accumulateurs au plomb possèdent de faibles énergies et puissances spécifiques dues notamment à leur poids. De nouveaux types d'accumulateurs ont donc été recherchés afin d'augmenter la densité d'énergie pouvant être obtenue [1]. Cette densité d'énergie fait partie de grandeurs, listées ci-dessous, utilisées afin de caractériser un accumulateur électrochimique :

- La cyclabilité caractérise la durée de vie d'un dispositif électrochimique et s'exprime en nombre de cycles de charge/décharge.
- La capacité électrique caractérise la quantité d'électricité stockée dans le système et s'exprime en ampère-heure (Ah).
- L'efficacité coulombique est le rapport entre la quantité d'électricité stockée et celle restituée. Elle traduit la perte d'électricité au cours d'un cycle charge/décharge et s'exprime généralement en pourcentage.
- La densité d'énergie donne l'énergie stockée dans le système et est égale à la capacité électrique multipliée par la tension moyenne sous laquelle le système restitue l'électricité stockée. La densité d'énergie est généralement donnée par unité de masse ou de volume (Figure I.1) et s'exprime en Wattheure par kilogramme ($Wh.kg^{-1}$) ou en Wattheure par litre ($Wh.L^{-1}$).
- La densité de puissance spécifique (ou volumique) représente la quantité d'énergie fournie par unité de masse ou de volume de cellule ou d'électrode en un temps donné et s'exprime en Watt par kilogramme ($W.kg^{-1}$) ou litre ($W.L^{-1}$).

Plusieurs types d'accumulateurs sont présentés dans la Figure I.1 en fonction de leur densité d'énergie. Ces derniers, mis à part l'accumulateur nickel-cadmium (Ni-Cd) due à sa toxicité, sont aujourd'hui produits et commercialisés.

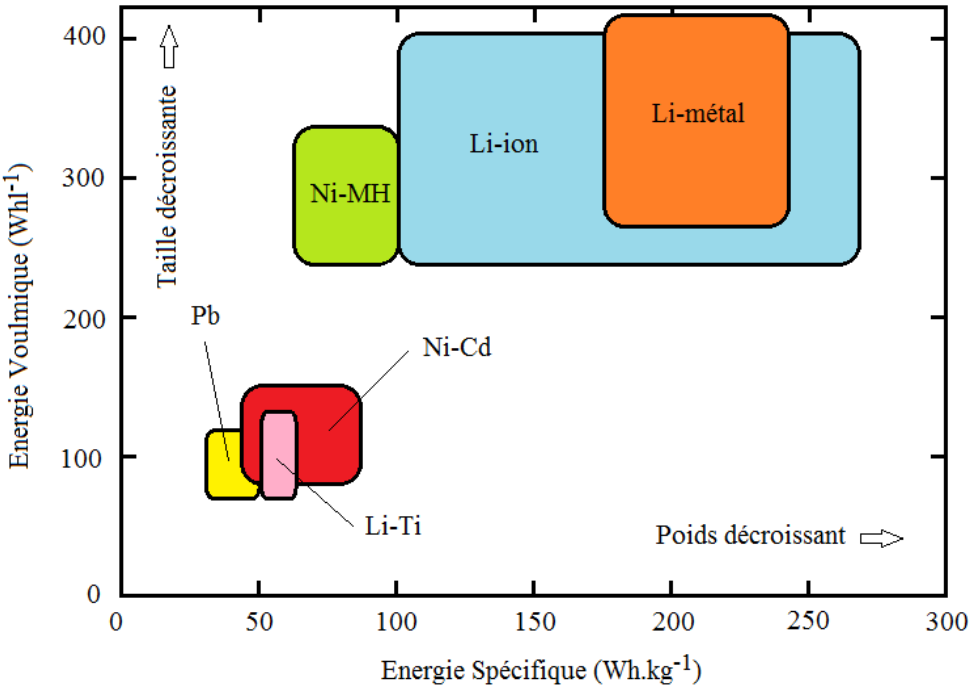


Figure I.1. Diagramme simplifié comparant différentes technologies d'accumulateurs dont les accumulateurs au lithium métallique et au lithium ion selon leur densité d'énergie volumique et spécifique.

Comme le montre la Figure I.1 les accumulateurs au lithium font partie des dispositifs électrochimiques les plus petits et légers permettant leur utilisation dans de nombreux domaines où ces caractéristiques sont nécessaires tels que le spatial, l'aéronautique, les applications militaires et tout ce qui est appareil portable.

I.1.2. La batterie lithium métal

Les années 1960 voient arriver les premiers accumulateurs au lithium métallique et leur première commercialisation a lieu en 1977 [2]. Le lithium, de par sa faible masse volumique (0,534 $g.cm^{-3}$ à 20 °C), sa stabilité en présence de nombreux solvants anhydres, sa très grande capacité spécifique (3,86 $Ah.g^{-1}$) [3] et parce qu'il s'agit du métal ayant le plus bas potentiel électrochimique (-3,04 V vs. ESH), a suscité un grand intérêt pour la conception d'accumulateurs électriques. Comme son nom l'indique la batterie au lithium utilise le lithium métallique en tant qu'électrode négative (Figure I.2) du fait de son bas potentiel. Face à cette électrode négative de lithium, les premiers modèles de batteries au lithium métallique utilisent des électrodes positives constituées de chalcogénures de métaux de transition tels que TiS_2 [4] ou $NbSe_x$ avec x = 2, 3, 4 ou 4,5 [5]. Ces chalcogénures ont ensuite été remplacés par des

matériaux d'insertion à base d'oxydes métalliques tels que V_2O_5 et MoO_3 ainsi que les dioxydes de métaux types « rutiles » MO_2 (M = Co, Mn, Ti par exemple) [6]. Ces oxydes métalliques ont rapidement été adoptés par tous du fait de leurs plus hauts potentiels de travail compris entre 3,5 V et 4 V vs. Li^+/Li, presque deux fois plus grands que celui de $LiTiS_2$, et leurs plus importantes densités énergétiques théoriques [7]. Ces matériaux d'électrodes sont d'ailleurs encore utilisés aujourd'hui dans des accumulateurs.

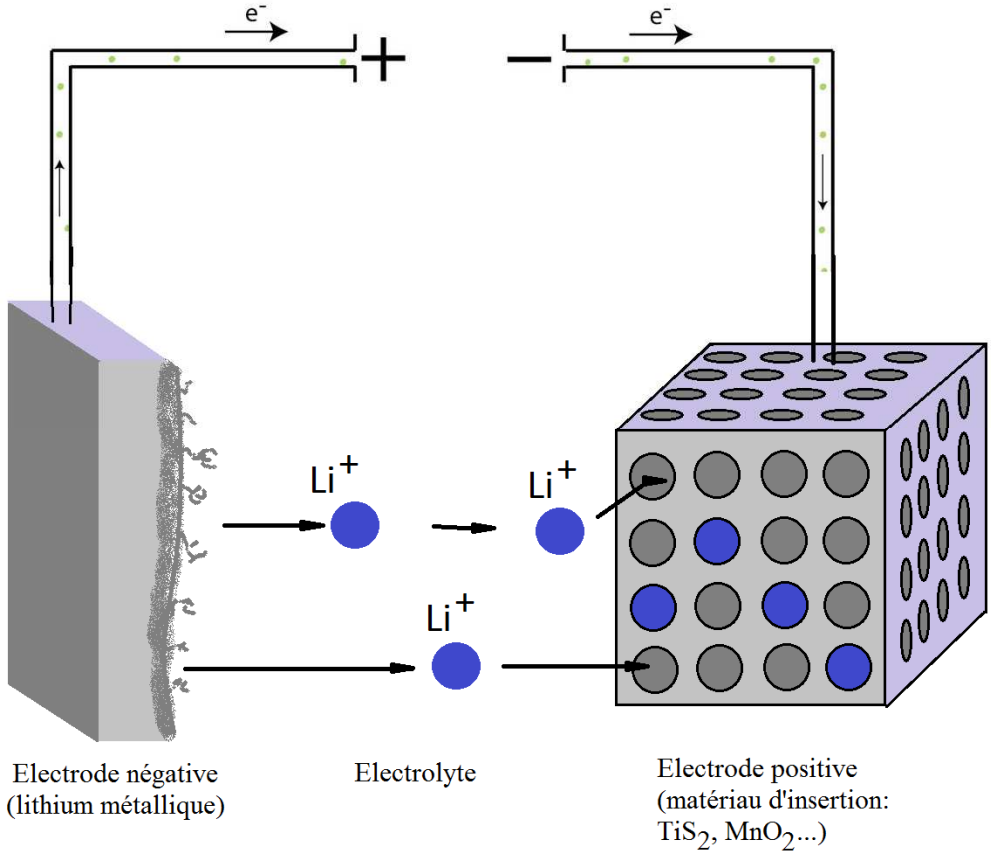


Figure I.2. Principe de fonctionnement d'une batterie Lithium (décharge de la batterie : lithiation de l'électrode positive).

Cependant, ce type d'accumulateur se heurte très rapidement à des soucis en termes de durabilité et de sécurité. Lors de la délithiation de l'électrode positive, un dépôt hétérogène (Figure I.3) de lithium et d'espèces issues de la décomposition de l'électrolyte se forme à la surface de l'électrode négative. Il a alors été observé qu'une dégradation de l'interface lithium/électrolyte a lieu menant à des pertes de lithium utilisable et donc à des pertes de capacité [8]. Lors de l'utilisation des premières batteries lithium métallique dans des dispositifs militaires celles-ci nécessitaient une capacité en lithium 7 fois supérieure à celle de l'électrode positive afin de pouvoir tenir un minimum de 30 cycles et donc une grande quantité de lithium métallique à cause du lithium « mort » généré au cours des cycles. L'autre souci majeur est une déposition dendritique de lithium métallique sur l'électrode négative lors du cyclage ce qui pose des problèmes de sécurité. Ces dendrites peuvent croitre jusqu'à perforer le séparateur causant un court-

circuit pouvant mener à un emballement thermique au sein de l'accumulateur. Du fait des piètres performances de ce type d'accumulateurs, dès 1980 de nouvelles voies sont explorées telles que le lithium-ion et le lithium-polymère, une variante du Li-métal où le sel de lithium se retrouve figé dans un film polymérique prévenant la croissante dendritique à la surface du lithium.

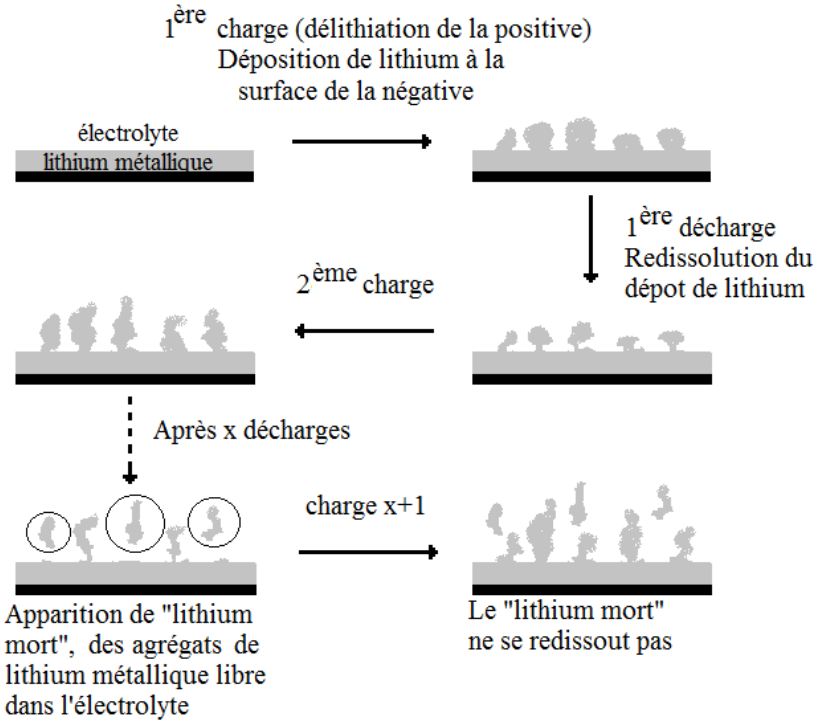


Figure I.3. Apparition de lithium « mort » au sein de la batterie lithium métallique.

Néanmoins, aujourd'hui encore, comme la capacité spécifique du lithium métallique vaut près de 10 fois celle offerte par le graphite, matériau actuellement utilisé en tant qu'électrode négative, des recherches sont faites sur de nouveaux électrolytes et systèmes, tels que les batteries Lithium-Souffre (Li-S), lithium métal polymère ou Lithum-Air permettant l'utilisation du lithium métallique sans risque de croissance de dendrites [3, 9]. Les batteries Li-Air font par exemple appel à des séparateurs céramiques. Les batteries Li-S et Li-air seront présentées plus en détail dans la partie I.3.

A titre d'exemple de l'utilisation actuelle d'accumulateurs Li-métal, la Bluecar, conçue, designée et fabriquée en série respectivement par le groupe français international de transport et de logistique Bolloré et les entreprises italiennes Pininfarina et CECOMP a été choisie ici. Cette dernière utilise l'électricité comme seule source d'énergie. Grâce à une batterie lithium métal polymère de BatScap, maintenant BlueSolutions, pouvant délivrer une puissance maximale de 50 kW la Bluecar possède une autonomie de plus de 250 km en ville ou de 150 km en zone extra urbaine avec une seule charge et pourrait monter à des vitesses supérieures à 130 $km.h^{-1}$ si elle n'était pas limitée électroniquement.

I.1.3. La batterie lithium-ion (Li-ion)

En 1985 le chercheur japonais Akira Yoshino et son équipe montent la première batterie lithium-ion [10] en utilisant le $LiCoO_2$, découvert par John Goodenough et Koichi Mizushima en 1979 [7], en tant qu'électrode positive et un matériau carboné en tant que négative. L'électrolyte utilisé lors de cette découverte est le tertrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$) à 1 $mol.L^{-1}$ dans le carbonate de propylène (PC). La batterie Li-ion repose sur le concept « rocking chair » décrit par Michel Armand en 1980 [11]. Les deux électrodes sont faites de matériaux d'insertion et le lithium est transféré réversiblement de l'une à l'autre. Mais ce n'est qu'en 1990 qu'est commercialisée par Sony la première batterie Li-ion [12]. La Figure I.4 schématise le déplacement des ions et des électrons ainsi que les réactions d'oxydoréduction ayant lieu au niveau des électrodes lors de la décharge d'une batterie Li-ion.

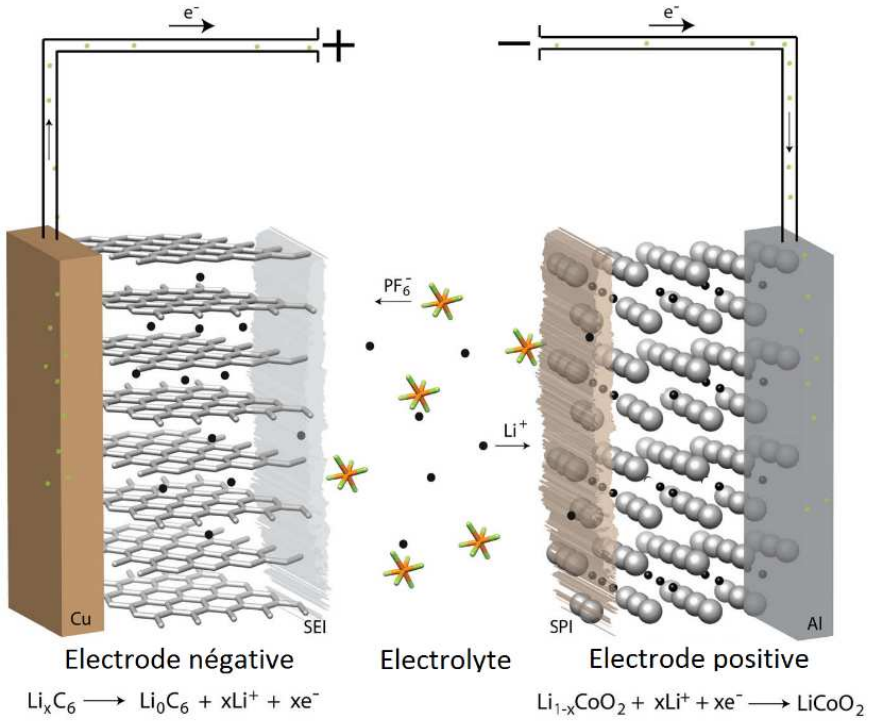


Figure I.4. Principe de fonctionnement de batterie Li-ion (graphite/$LiCoO_2$), (décharge de la batterie : lithiation de l'électrode positive).

Lors de la décharge du dispositif électrochimique, le lithium, s'étant inséré entre les plans de l'électrode négative lors de la charge, est oxydé sous l'influence de la différence de potentiel entres les bornes du dispositif libérant ainsi un électron. Les cations Li^+ quittent alors l'électrode négative et se retrouvent solvatés par les molécules de solvant de l'électrolyte. Les ions Li^+ solvatés vont alors diffuser vers l'électrode positive. Le lithium constitutif de l'électrode se réduit alors en captant des électrons. Le dispositif produit alors un courant électrique. Il est bien-sûr important que les électrodes choisies possèdent une capacité spécifique élevée et permettent une insertion rapide et réversible du lithium. Les

électrodes ne sont cependant pas les seules composantes de la batterie sur lesquelles reposent les performances de cette dernière. L'électrolyte, qui sera examiné par la suite, doit impérativement répondre à certaines exigences. Une de ces exigences est sa capacité à former une couche de passivation de forte conductivité ionique et perméable aux ions lithium sur l'électrode négative de graphite notamment afin d'empêcher l'intercalation de molécules de solvant entres les plans graphitiques. En effet, une telle insertion pourrait mener à une exfoliation du graphite. Cette couche de passivation nommée SEI (Solid Electrolyte Interphase) sera vue plus en détail dans la partie I.2.2.2.2. Une couche de passivation se forme également à la surface de l'électrode positive. Différente en nature de la SEI et donc nommée SPI [13] (Solid polymer interphase) celle-ci ne sera pas discutée ni étudiée dans ce travail.

Afin d'illustrer l'utilisation actuelle des batteries lithium-ion tout en restant dans le domaine de l'automobile, les voitures électriques haut-de-gamme construites par Tesla Motors sont prises ici comme exemple. Parmi ces dernière la Tesla Roadster permet une autonomie pouvant aller jusqu'à 340 km en fonction de son utilisation. Son énergie est délivrée par un bloc de batteries contenant 6831 cellules lithium-ion avec de nombreux modules de sécurité pouvant lancer une coupure instantanée des circuits haute tension en cas d'accident.

I.2. L'électrolyte

I.2.1. Généralités

Le mélange électrolytique ou électrolyte est un constituant majeur de tout dispositif électrochimique et il va de soi que son étude et son développement sont tout aussi indispensables que ceux des matériaux formant les diverses électrodes négatives et positives. En effet, situé en « sandwich » entre ces dernières, l'électrolyte formulé doit être adapté au couple d'électrodes choisi pour un fonctionnement optimal du dispositif électrochimique. De façon générale, un électrolyte est le mélange homogène d'un sel dans un solvant ou un mélange de plusieurs solvants. A ce mélange peuvent être ajoutés des additifs spécifiques. Il peut également s'agir d'un sel dissout dans un polymère : on parle alors d'électrolytes solides. L'électrolyte assure le transfert de charge par diffusion-migration des ions entre les deux électrodes.

Plusieurs conditions doivent être réunies pour que l'électrolyte soit utilisable sur une longue durée [14]: (1) l'électrolyte doit posséder une conductivité ionique la plus haute possible [15] afin de ne pas limiter la puissance du dispositif électrochimique, en particulier lors de décharges rapides ; (2) il doit posséder une fenêtre électrochimique large pour limiter toute dégradation trop importante et la génération de gaz à la surface des électrodes ; (3) les constituants de l'électrolyte : sel de lithium, molécules de solvant et additifs éventuels, doivent être inerte vis-à-vis de tout autre constituant du dispositif ; (4) l'électrolyte doit être stable thermiquement sur toute la gamme de température de fonctionnement de la batterie : il ne doit pas connaître de changement de phase sur cette gamme ; (5) l'électrolyte doit avoir de bonnes propriétés mouillantes vis-à-vis du séparateur et des électrodes utilisés dans le dispositif ; (6) et enfin, il

est important, aujourd'hui, que l'électrolyte soit peu inflammable, non nocif pour l'environnement et le moins cher possible.

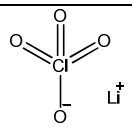
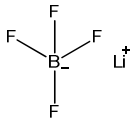
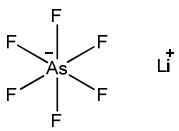
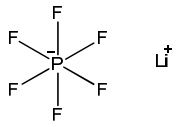
I.2.2. Evolution et composants de l'électrolyte

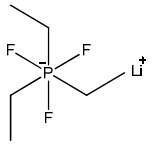
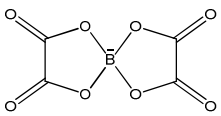
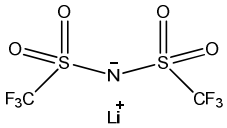
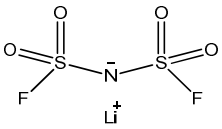
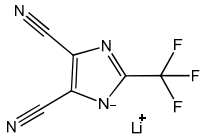
De nombreuses recherches centrées sur l'électrolyte ont été effectuées entre 1970 et 1980 suite aux limites de cyclabilité des batteries au lithium métallique, dans le but de s'affranchir de la croissance de dendrites. Le passage au Li-ion n'a pas pour autant mis fin à ces recherches. Depuis, une multitude d'électrolytes ont été formulés et analysés en se focalisant plus sur le mélange de solvants que sur le sel de lithium. En effet, comme l'a montré Jeff Dahn et son équipe en formulant 150 électrolytes différents à partir de 27 solvants organiques anhydres et seulement 5 sels de lithium [15], le nombre de solvants organiques utilisables dépasse largement celui des sels de lithium adaptés.

I.2.2.1. Le sel de lithium

Le transfert de charge dans l'électrolyte est assuré par les ions lithium. Idéalement, le sel de lithium doit donc respecter les conditions suivantes : (1) le sel doit pouvoir se dissoudre complétement dans le mélange de solvants et y être totalement dissocié et, (2) l'anion doit être stable vis-à-vis du lithium métallique ou des électrodes négatives et positives. Les sels de lithium les plus couramment utilisés sont présentés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1. Quelques sels de lithium, leurs potentiels de réduction $E_{réd}$ et d'oxydation E_{ox} dans EC/DMC et leur conductivité $\sigma_{25°C}$ à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC (1 :1) à 25 °C.

Sel de lithium	Structure	$E_{réd}$ (V)	E_{ox} (V)	$\sigma_{25°C}$ (mS.cm^{-1})
Lithium perchlorate **$LiClO_4$**		< 0	> 5,1 [16]	8,4 [17]
Lithium tetrafluoroborate **$LiBF_4$**		< 0	> 6 [18]	4,9 [19]
Lithium hexafluoroarsenate **$LiAsF_6$**		≈ 1,15 [20]	> 5	11.1 [19]
Lithium hexafluorophosphate **$LiPF_6$**		< 0 [21]	≈ 5,2 [18, 22]	10,7 [17]

Lithium tris(pentafluoroethane)-trifluorophosphate **LiFAP**		< 0	≈ 5,5 [22, 23]	7,6 [24]
Lithium bis(oxalate)borate **LiBOB**		1.6	4.5	/
Lithium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)azanide **LiTFSI**		< 0	5,8 [18]	9,8 [24]
Lithium bis(fluorosulfonyl)azanide **LiFSI**		< 0	≈ 5 [25]	12,3
Lithium 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl) imidazolide **LiTDI**		< 0	4,7 [26]	6,8 [24]

$LiClO_4$ se dissocie convenablement dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) et permet à l'électrolyte d'avoir une bonne conductivité (8,4 $mS.cm^{-1}$ à 25°C). Ce sel est électrochimiquement stable dans EC/DMC jusqu'à 5,1 V vs. Li^+/Li au moins [16]. De plus, contrairement à $LiPF_6$ et $LiBF_4$, $LiClO_4$ ne forme pas de fluorure d'hydrogène (HF), un gaz incolore très corrosif, par hydrolyse de l'anion en présence d'humidité [27]. Malgré ces avantages, l'ion perchlorate est un fort oxydant et de ce fait, peut réagir violemment avec de nombreuses espèces organiques dans des conditions de haute température ou de haute densité de courant [21, 28]. De plus l'ion perchlorate est goitrogène (favorise l'apparition de goitres) et toxique, aussi bien pour l'Homme que pour l'environnement, ainsi qu'explosif, rendant son utilisation en industrie difficilement envisageable. Néanmoins, du fait de son faible coût, $LiClO_4$ reste encore aujourd'hui un sel utilisé en recherche, en particulier dans la formulation d'électrolytes solides, tels que le poly(éthylène oxyde) (PEO)-$LiClO_4$ et le poly(alcool vinylique) (PVA)-$LiClO_4$, pour supercondensateur tout solide [29-31].

Mis à part le perchlorate, les anions des sels de lithium reportés Tableau I.1 peuvent être regroupés dans trois familles : les anions issus d'une réaction entre un acide et une base de Lewis, les anions complexant et les anions azanides. Une quatrième famille offrant de nouveaux anions prometteurs pour une utilisation en batterie lithium ion a vu le jour plus récemment. Il s'agit des anions de Hückel qui seront développés plus tard.

I.2.2.1.1.Les sels de lithium dérivés d'acides de Lewis

Les sels $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiPF_6$ et LiFAP – un dérivé de $LiPF_6$ commercialisé initialement par Merck [22]– possèdent un anion obtenu lors de la réaction d'un acide de Lewis – une espèce possédant une lacune électronique correspondant à un orbital atomique vacant et donc susceptible de capter un doublet d'électrons – avec la base de Lewis F^- comme indiqué Figure I.5. Ces dérivés d'acides de Lewis sont stables en présence de solvants organiques dans des conditions normales de température et de pression.

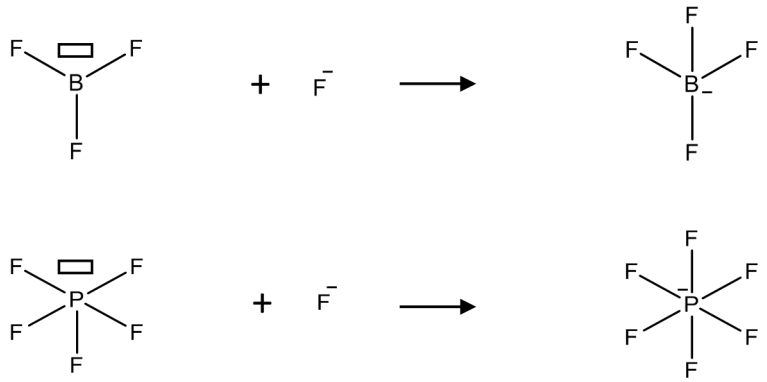


Figure I.5. Réactions des acides de Lewis BF_3 et PF_5 avec le fluorure.

Même si moins toxique que $LiAsF_6$, $LiBF_4$ a suscité moins d'intérêt que les sels $LiAsF_6$ et $LiPF_6$ dès les premières recherches faites sur les électrolytes le contenant. En effet, $LiBF_4$ possède une plus faible conductivité en milieu organique [19] due à une plus faible dissociation des paires d'ions que $LiPF_6$, par exemple, dans EC/DMC et dans d'autres milieux organiques [32]. De plus, de moins bonnes efficacités coulombiques lors de cycles charges/décharges en batterie lithium furent observées en 1978 dans le cas de $LiBF_4$ par rapport à $LiAsF_6$ [33, 34]. Malgré ces inconvénients, ce sel est électrochimiquement stable dans EC/DMC jusqu'à plus de 5,1 V vs. Li^+/Li [16] et sa présence dans l'électrolyte en tant que sel primaire ou additif empêche la corrosion de l'aluminium en permettant la formation d'une mince couche de passivation à sa surface [35]. Cette dernière caractéristique est importante l'aluminium étant le métal servant de collecteur de courant pour la plupart des électrodes positives commerciales.

Contrairement à $LiBF_4$ et comme signalé ci-dessus, $LiAsF_6$ présente non seulement une haute conductivité dans EC/DMC, proche de celle de $LiPF_6$, mais a largement été étudié dans les années 1970 dissout dans plusieurs éthers dont le tétrahydrofurane (THF) et le diméthoxyéthane (DME) et ce jusqu'en 1990 [20, 33]. Ces mélanges électrolytiques de $LiAsF_6$ et d'éthers ont permis d'obtenir en moyenne des efficacités coulombiques supérieures à 95 % lors de cyclages de batteries lithium. Etant stable électrochimiquement jusqu'à un potentiel supérieur à 5 V vs. Li^+/Li dans des carbonates d'alkyle comme le carbonate de diéthyle (DEC) [36], le $LiAsF_6$ pourrait encore aujourd'hui être employé en présence des électrodes positives commerciales dont le plateau d'insertion du lithium est situé entre 4 V

et 5 V vs. Li^+/Li. Par contre, il a été observé que l'anion AsF_6^- se réduit en AsF_3 à la surface du lithium métallique vers 1,15 V vs. Li^+/Li lors des premiers cycles de fonctionnement d'une cellule carbone vitreux/lithium métallique selon l'équation réactionnelle présentée ci-dessous [20].

$$AsF_6^- + 2e^- \rightarrow AsF_3 + 3F^-$$

L'arsenic à l'état d'oxydation (III) est beaucoup plus toxique que As(V) rendant toute application commerciale de dispositif à base de ce sel impossible [20]. Comme $LiClO_4$, $LiAsF_6$ reste toutefois utilisé en recherche dans la formulation d'électrolytes solides pour dispositifs électrochromiques par exemple [37, 38].

$LiPF_6$ est le sel le plus utilisé aujourd'hui alors qu'il n'était vu que comme prometteur il y a 26 ans [15]. C'est en effet le premier sel de lithium à avoir été commercialisé lors de la sortie de la première génération de batteries Li-ion [39]. Le lithium hexafluorophosphate possède une haute conductivité à température ambiante (10,7 $mS.cm^{-1}$) dans EC/DMC mais celle-ci reste néanmoins légèrement plus faible que celle de $LiAsF_6$ dans le même mélange de solvants. En effet, la constante de dissociation K_d des paires d'ions de $LiPF_6$ est plus faible que celle de $LiAsF_6$ dans un même mélange de carbonates mais plus grande que celle de $LiBF_4$ comme présenté ci-dessous [24, 40, 41].

$$K_d\ (LiBF_4) < K_d\ (LiClO_4) < K_d\ (LiPF_6, LiFAP) < K_d\ (LiAsF_6, LiTFSI)$$

$LiPF_6$ a également rendu possible la formulation d'électrolytes stables à des potentiels supérieurs à 5 V et inférieurs à 0 V vs. Li^+/Li. Lorsque Sony a commercialisé la première génération de batteries Li-ion l'électrode positive utilisée était $LiCoO_2$ [39]. La désinsertion et l'insertion du lithium dans cette dernière est réalisée à 4 V vs. Li^+/Li, un potentiel très proche de celui auquel se dégradaient la plupart des électrolytes. Dans l'optique d'utiliser des électrodes à fort potentiel d'oxydation, un obstacle avant 1994, Tarascon et Guyomard ont présenté un mélange électrolytique stable entre 0 V et ≈ 5,2 V vs. Li^+/Li : $LiPF_6$ dans EC/DMC [21]. Un autre avantage non négligeable du sel $LiPF_6$ est sa capacité à passiver et donc protéger l'aluminium [42]. Mais ce sel possède également des inconvénients tels qu'une stabilité thermique médiocre au-dessus de 60 °C et une instabilité en présence de traces d'eau menant à la formation de HF. L'hydrolyse de l'acide de Lewis PF_5 est présentées ci-dessous [43, 44].

$$LiPF_6 \rightarrow LiF + PF_5$$

$$PF_5 + H_2O \rightarrow 2HF + POF_3$$

POF_3 peut ensuite être hydrolysé successivement tout en continuant à former du HF selon les réactions suivantes [45] :

$$POF_3 + H_2O \rightarrow POF_2(OH) + HF$$

$$POF_2(OH) + H_2O \rightarrow POF(OH)_2 + HF$$

$$POF(OH)_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HF$$

Ce sont ces inconvénients, sources de risques, qui poussent, aujourd'hui encore, les chercheurs et industriels à trouver un remplaçant à $LiPF_6$. Malgré cela, $LiPF_6$ est le sel de lithium qui respecte le mieux, de part ses qualités, les conditions citées en début de partie d'où son utilisation depuis 1991.

LiFAP est un fluoroalkylphosphate dont la structure correspond à l'anion PF_6^- avec trois atomes de fluor substitués par trois groupements fluoroalkyle : ($Li[(C_2F_5)_3PF_3]$). LiFAP est le fruit de recherches réalisées au début des années 2000 visant à trouver un sel pouvant remplacer $LiPF_6$. Schmidt *et al.* [22] ont rapporté dans leurs travaux que LiFAP possède une stabilité anodique légèrement meilleure que celle de $LiPF_6$ (Tableau I.1) ainsi qu'une meilleure résistance à l'hydrolyse et donc une meilleure stabilité en présence d'eau, ce qui pourrait être expliqué par la présence des groupements fluoroalkyles accepteurs d'électrons. Ces groupements sont responsables de l'abaissement de l'énergie de l'HOMO (l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie). LiFAP, contrairement à $LiPF_6$, ne libèrerait donc pas de HF en présence d'eau [22, 46]. En termes de conductivité, même si celle de $LiPF_6$ reste plus haute dans un mélange de carbonates, elle ne rend pas pour autant celle de LiFAP inintéressante. En effet, à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC σ_{LiFAP} = 8,2 $mS.cm^{-1}$. Enfin, en termes de performances électrochimiques, de meilleures capacités ont été obtenues lors de l'utilisation de LiFAP sur le graphite (électrode négative) et sur le $LiMn_2O_4$ (électrode positive) par rapport à $LiPF_6$. Ces dernières peuvent être probablement expliquées par une contamination de la surface des électrodes par le HF dans le cas de $LiPF_6$ [23]. Malgré ses avantages évidents, la production de LiFAP est couteuse et le risque d'émission de HF par combustion n'est pas négligeable rendant sa commercialisation en dispositif Li-ion difficile.

I.2.2.1.2.Les azanides

Le sel LiTFSI (ou officiellement le : LiTFSA : lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)azanide en anglais) appelé improprement lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, synthétisé par Foropoulos et DesMarteau apparait en 1984 [47] et est commercialisé au début des années 1990 par 3M Corporation. Contrairement aux sels vus jusqu'à présent, l'anion $TFSI^-$ porte une charge négative délocalisée, c'est-à-dire que le doublet d'électrons libres peut se retrouver aussi bien sur l'atome d'azote que sur l'ensemble des atomes d'oxygène. Très facile à solubiliser et ayant une grande constante de dissociation des paires d'ions, LiTFSI permet d'obtenir de très hautes conductivités dans des mélanges de carbonates d'alkyle (9,8 $mS.cm^{-1}$ dans EC/DMC à 25°C) par exemple. C'est d'ailleurs pour cette raison que le sel LiTFSI est très utilisé dans des formulations de liquides ioniques et d'électrolytes polymères [48, 49]. LiTFSI est également stable à haute température et électrochimiquement stable entre 0 V et 5,8 V vs. Li^+/Li [16, 18]. Par contre, corrodant l'aluminium, aucune application pratique en batterie Li-ion avec

un électrolyte liquide l'utilisant n'a été encore commercialisée. Néanmoins, des travaux ont dernièrement été réalisés afin d'empêcher cette corrosion en ajoutant par exemple du lithium difluoro(oxalato)borate (LiDFOB) [50] un sel discuté lors de la partie I.2.2.1.3. Les performances d'un mélange $LiTFSI_{0.6}LiDFOB_{0.4}$ à 1 $mol.L^{-1}$ dans un mélange EC/EMC (EMC : carbonate d'éthylméthyle) (4 : 6 en masse) au sein d'un système demi-pile $Li/LiFePO_4$ rivalisent avec celles de $LiPF_6$ à 1 $mol.L^{-1}$ dans ce même mélange [50]. Il avait été observé initialement, que la capacité de ce système diminuait lors de l'utilisation de LiTFSI seul à 1 $mol.L^{-1}$ toujours dans le même mélange de carbonates. Cet effet synergique, même s'il n'est pas encore bien compris, est prometteur pour l'avenir des batteries Li-ion et est aujourd'hui toujours étudié par différents groupes de recherche. De plus LiDFOB permet la formation, à bas potentiel, d'une couche de passivation protective SEI stable et peu résistive sur la surface du graphite rendant probablement l'utilisation de $LiTFSI_{0.6}LiDFOB_{0.4}$ possible sans risque d'exfoliation.

De la même famille, le lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) (officiellement nommé lithium bis(fluorosulfonyl)azanide en anglais) breveté en 1995 par Christopher Michot, Michel Armand (Hydro-Quebec) et leur équipe [51] et déjà apprécié dans la formulation de liquides ioniques de par ses performances dans ces derniers [52, 53], suscite aujourd'hui un intérêt pour d'éventuelles applications en batteries Li-ion. Jusqu'à présent il a été montré que LiFSI pur a une température de fusion de 145°C et reste stable thermiquement jusqu'à 200 °C. Des analyses ATG (analyse thermogravimétrique) ont montré que LiFSI commence à se décomposer au-delà de 200 °C avec une perte de masse d'environ 3 % à 300 °C [25, 43]. Sa conductivité dans des mélanges de carbonates d'alkyle surpasse celles de sels plus anciens tels que $LiBF_4$, $LiClO_4$ et LiTFSI mais également celle du sel le plus utilisé, $LiPF_6$ [43]. Par exemple, à 1 $mol.L^{-1}$ dans un mélange EC/EMC σ_{LiFSI} = 9,73 $mS.cm^{-1}$ alors que σ_{LiPF6} = 9,33 $mS.cm^{-1}$ [25]. Un autre avantage de LiFSI par rapport à $LiPF_6$ est sa meilleure résistance à l'hydrolyse. LiFSI rivalise non seulement avec $LiPF_6$ de par ses propriétés de transport mais également par ces performances dans des cellules de type $LiCoO_2$/graphite [25]. En effet, Han *et al.* ont montré que l'utilisation de LiFSI plutôt que $LiPF_6$ permet d'obtenir des capacités légèrement meilleures avec une meilleure efficacité coulombique. Tous les avantages de LiFSI font de ce sel le remplaçant idéal de $LiPF_6$. $LiBF_4$ n'est pas assez conducteur dû à sa faible dissociation, $LiClO_4$ est trop toxique et instable hors des conditions normales de température et de pression, $LiAsF_6$ est trop toxique, LiFAP est bien trop couteux et libérerait de grandes quantités de HF en cas d'explosion et de feu, LiTFSI corrode l'aluminium, utilisé en tant que collecteur de courant, et LiBOB (ci-dessous) n'est pas assez soluble dans les mélanges de carbonates d'alkyle. Cependant, la production de LiFSI très pur est complexe, faisant de ce sel un produit actuellement chère, et un reste de réactifs comme LiCl à l'état de trace (≈ 50 ppm) peut rendre se sel corrosif vis-à-vis de l'aluminium [25, 54]. LiFSI pur est donc un sel très prometteur et sera utilisé et analysé dans cette thèse.

I.2.2.1.3.Anions complexant

En raison des inconvénients de $LiPF_6$: sa stabilité thermique médiocre et sa sensibilité aux traces d'eau, de nouveaux sels de lithium sans atomes de fluor furent également développés menant à une nouvelle famille d'anions au début des années 2000 : les anions complexant [55]. Le premier membre de cette famille est le lithium bis(oxalato)borate (LiBOB), dérivé de l'anion tétrahydroxyborate $B(OH)_4^-$ et breveté par Chemetall en 2003 [56]. Le LiBOB est stable à haute température permettant un fonctionnement de dispositifs à 60 °C et comme le $LiPF_6$ il passive l'aluminium [57]. Développé en tant que potentiel remplaçant de $LiPF_6$, le LiBOB est stable électrochimiquement ente 1,6 V et ≈ 4,5 V vs. Li^+/Li [55, 58]. Cependant, à cause d'une solubilité limitée (≈ 0,8 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC), LiBOB présente une faible conductivité rendant son utilisation, seul, inintéressante. Des études ont donc été menées afin de combiner les avantages de $LiPF_6$, sel à haute conductivité due à une bonne dissociation dans les mélanges de carbonates d'alkyle, mais instable à haute température, et de LiBOB, stable à haute température mais difficile à solubiliser. Il a été montré qu'avec un mélange électrolytique EC/EMC ayant une concentration en lithium de 1 $mol.L^{-1}$ dont un optimum de LiBOB situé entre 0,1 $mol.L^{-1}$ et 0,25 $mol.L^{-1}$ les performances en termes de capacité à 55 °C sont meilleures que celles obtenues avec $LiPF_6$ seul dans le même mélange de solvants [59]. D'autres études ont rapporté que le LiBOB ainsi que le LiDFOB, trouvé plus récemment (2010 [60]), permettent la formation d'une SEI stable à la surface du graphite (électrode négative). En se réduisant à la surface du graphite à partir d'un potentiel de 1,6 V vs. Li^+/Li et jusqu'à ≈ 0,5 V vs. Li^+/Li le LiBOB forme une SEI stable et opérationnelle même si épaisse [58] alors que celle formée par LiDFOB est moins épaisse et moins résistive ce qui conduit à une meilleure rétention de capacité [61-63].

I.2.2.1.4.Les anions de Hückel

Toujours dans l'optique de trouver une alternative à $LiPF_6$, une nouvelle famille de sels de lithium, dont l'anion est un dérivé de l'imidazole, est synthétisée en 2008 par Leszek Niedzicki et Michel Armand et un brevet concernant cette synthèse est déposé en 2009 [26, 64]. Les sels lithium 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolide (LiTDI), lithium 4,5-dicyano-2-(pentafluoroéthyl)imidazolide (LiPDI), lithium 4,5-dicyano-2-(n-heptafluoropropyl)imidazolide (LiHDI) et le lithium 5,6-dicyano-2-(trifluorométhyl)benzimidazolide (LiTDBI), reportés dans le Tableau I.2, ont la particularité d'avoir un anion composé d'un hétérocycle azoté sur lequel est délocalisée la charge négative d'où leur nom de sels de Hückel. Contrairement à $LiPF_6$, ces sels de lithium sont stables au-delà de 200 °C [26, 65] et stables chimiquement [66] : ils ne craignent pas la présence d'humidité et ne relâchent pas de HF. Un autre avantage pratique de ces sels est leur capacité à passiver l'aluminium [26, 65, 66]. En revanche, la stabilité électrochimique des électrolytes les utilisant est limitée par le potentiel d'oxydation des anions de Hückel proche de 4,7 V vs. Li^+/Li et leur conductivité reste faible par rapport aux autres sels tels que $LiPF_6$, LiTFSI et LiFSI mais est néanmoins suffisamment élevée pour une utilisation dans des dispositifs

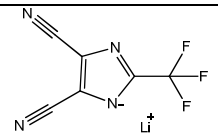
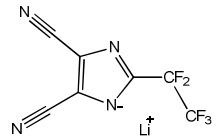
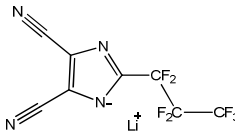
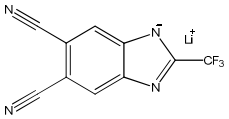
électrochimiques de stockage d'énergie dont le plateau d'insertion du lithium de l'électrode négative n'excède pas 4,5 V [67, 68]. LiTDI, le principal sel étudié dans cette thèse, est particulièrement intéressant du fait de sa conductivité plus élevée (6,8 $mS.cm^{-1}$ à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC à 25 °C) et de la simplicité de sa méthode de préparation [69]. La première a d'ailleurs été étudiée de façon approfondie par Niedzicki à différentes concentrations dans 9 mélanges (binaires, ternaires et quaternaires) de solvants [70] dans le but de trouver un milieu permettant au sel LiTDI de rivaliser en conductimétrie avec $LiPF_6$. A travers ces travaux, Niedzicki a montré que le mélange binaire EC/DMC (1 :1 en masse) permettait d'obtenir la meilleure conductivité.

En plus d'une étude des propriétés physiques et chimiques, des tests électrochimiques ont été menés sur LiTDI dans un mélange EC/DEC (3 :7 en volume) au sein de systèmes demi-piles $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC) / Li, $LiCoO_2$ (LCO) / Li, $LiMn_2O_4$ (LMO) / Li, $LiFePO_4$ (LFP) / Li, graphite / Li et $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) / Li ainsi que dans des systèmes complets en pouch-cell (NMC / LTO et LFP / LTO) par Sabrina Paillet *et al*. [65, 68]. Les résultats sont prometteurs et montrent que la rétention de capacité dans le cas de LiTDI n'est que légèrement inférieure à celle mesurée en présence de $LiPF_6$. Cette équipe de recherche montre également qu'il est nécessaire d'ajouter un additif à l'électrolyte afin d'aider la formation d'une SEI stable lorsque le graphite est utilisé en tant qu'électrode négative sous peine de subir une perte de capacité plus importante à haut régime.

LiTDI est également utilisé dans la recherche de nouvelles formulations d'électrolytes polymères à base de PEO pour batteries Li-ion. Electrochimiquement stables jusqu'à 4,3 V vs. Li^+/Li, l'électrolyte polymère PEO-LiTDI possède, en présence d'additifs tels que des nanoparticules de TiO_2 ou de plastifiants comme le succinonitruile (SN) ou carbonate d'éthylène pour abaisser le taux de cristallinité du PEO, une conductivité ionique pouvant monter jusqu'à $2{,}8 \times 10^{-2}$ $mS.cm^{-1}$ (avec 30 % en masse de SN) à température ambiante (23 °C) et est stable jusqu'à 250 °C [71, 72]. Au vu de ces résultats positifs une utilisation de ce type d'électrolyte polymère en batterie Li-ion est possible.

Globalement LiTDI semble présenter les caractéristiques d'un sel de lithium utilisable en batterie Li-ion et sera l'objet d'une étude approfondie dans cette thèse.

Tableau I.2. Sels de lithium dérivés de l'imidazole.

Sel de lithium	Structure	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Conductivité dans EC/DMC à 25 °C ($mS.cm^{-1}$)	Stabilité thermique (°C)	Potentiel d'oxydation vs. Li^+/Li* (V)
LiTDI [24, 66]		191.9	6.8	250	4.7
LiPDI [26, 66]		241.9	6.3	250	4.7
LiHDI [26]		291.9	NA (2.5 dans PC [73])	209	4.8
LiTDBI [67]		241.9	≈ 1.27	270	4.7

* dissout dans un solvant ou un mélange de solvants organiques

I.2.2.2. Solvants utilisés dans les mélanges électrolytiques pour batteries au lithium

Afin de formuler un électrolyte respectant les conditions cités plus haut le (ou les) solvant(s) choisi(s) doivent respecter au minimum les critères suivants :

(1) Le solvant doit pouvoir dissoudre le sel de lithium utilisé jusqu'à obtenir une concentration adéquate et est donc, en règle générale, choisi en fonction de son pouvoir solvatant. Parmi les solvants non-aqueux seuls ceux possédant des groupements basiques au sens de Lewis tels que les groupes carbonyles (C=O), éthers (-O-) et nitriles (C≡N) peuvent dissoudre suffisamment de sel pour atteindre une concentration en générale de 1 $mol.L^{-1}$.

(2) Le solvant doit permettre la meilleure dissociation possible du sel de lithium afin d'augmenter le nombre d'espèces chargées dans l'électrolyte et donc la conductivité de ce dernier. Sa constante diélectrique relative ou permittivité relative (ε_r) doit être suffisamment élevée (> 30).

(3) Il doit posséder une faible viscosité (η^0) de façon à ne pas limiter la diffusion des espèces ioniques (< 5 mPas).

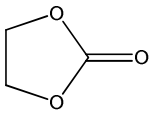
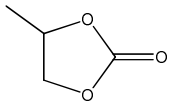
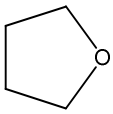
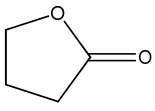
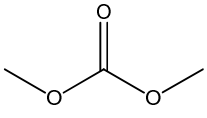
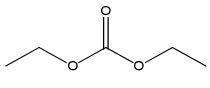
(4) Comme pour le sel de lithium, les molécules de solvant doivent être inertes vis-à-vis de tous les composants du dispositif (matériaux d'électrodes, collecteurs de courant, séparateur, sel de lithium et boitier de cellule).

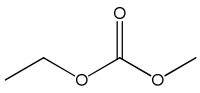
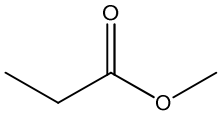
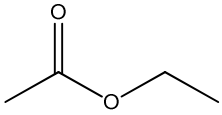
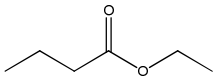
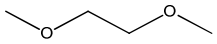
(5) Le solvant doit être stable sur la gamme de potentiel et de température de fonctionnement du dispositif. Il doit en particulier y rester liquide.

(6) Dans le contexte environnemental actuel, le solvant devrait être non toxique pour l'Homme et pour l'environnement ainsi qu'avoir un coût faible.

Quelques-uns des solvants organiques cycliques et acycliques les plus utilisés aujourd'hui sont présentés dans le Tableau I.3 avec certaines de leurs propriétés physiques. Parmi ceux-là se trouvent des carbonates d'alkyle, des éthers et des esters.

Tableau I.3. Propriétés physiques de solvants cycliques et acycliques couramment utilisés dans la formulation des électrolytes pour batterie [14, 74].

Solvant **(abréviation)**	Structure	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	T_{fusion} (°C)	$T_{ébullition}$ (°C) **(Point d'éclair)**	Viscosité η (mPa.s) à 25 °C	Moment dipolaire (*D*)	ε_r à 25 °C
Carbonate d'éthylène **(EC)**		88	36	248 **(160)**	1,92*	4,87	89,8
Carbonate de propylène **(PC)**		102	-49	242 **(132)**	2,51 2,30*	4,98	64,9
Tétrahydrofurane **(THF)**		72	-108	66 **(-17)**	0,46	1,75	7,2
γ-butyrolactone **(GBL)**		86	-44	204 **(97)**	1,70	4,12	39,0
Carbonate de diméthyle **(DMC)**		90	5	95 **(18)**	0,60	0,76	3,1
Carbonate de diéthyle **(DEC)**		118	-74	126 **(31)**	0,75	0,96	2,8

Carbonate d'éthylméthyle **(EMC)**		104	-55	110 **(23)**	0,65	0,89	3,0
Propanoate de méthyle **(MP)**		88	-88	80 **(-2)**		1,80	5,4
Ethanoate d'éthyle **(EA)**		88	-84	77 **(-3)**	0,43	1,88	6,0
Butanoate d'éthyle **(EB)**		116	-93	120 **(19)**	0,61	1,74	5,1
1,2-diméthoxyéthane **(DME)**		90	-58	93 **(0)**	0,45	1,71	7,2

* mesuré à 40°C [75].

Les solvants utilisés couramment aujourd'hui au sein de batteries aussi bien en recherche qu'en industrie n'ont pas été choisis au hasard mais après de nombreuses études visant à obtenir les propriétés désirées. Les parties I.2.2.2.1 à I.2.2.2.3 présentent l'évolution du choix des solvants utilisés dans la formulation d'électrolytes pour batteries lithium métal puis lithium ion au cours du temps.

I.2.2.2.1.Du PC à l'utilisation d'éthers

Dès 1958 William Sydney Harris montre que les esters cycliques EC, PC et GBL sont des solvants appropriés pour une utilisation dans des dispositifs électrochimiques grâce à leurs propriétés avantageuses telles qu'une haute constante diélectrique relative (ε_r), une grande stabilité chimique et thermique, un bon effet solvatant pour de nombreux sels et enfin, une faible toxicité [76]. Suivant ces recherches, le PC devient rapidement le solvant le plus utilisé pour les électrolytes au sein de batteries lithium métal du fait de sa plus haute polarité et surtout pour la large gamme de température sur laquelle il reste liquide (de -49 °C à 242 °C) [77]. Mais, à cause d'une efficacité coulombique faible lors de cyclages notamment due à une croissance dendritique de lithium pouvant menée à un court-circuit, l'intérêt porté au PC, et aux autres esters en général, s'amoindri au fur et à mesure des années.

Les éthers apparaissent alors comme une alternative au PC grâce à leurs plus faibles viscosités (≈ 0,5 mPa.s pour le THF ou le DME à 25 °C) par rapport à celle du PC (≈ 2,5 mPa.s à 25 °C) – conduisant à de plus hautes conductivités ioniques des électrolytes – et surtout grâce aux meilleures efficacités obtenues lors de cyclages. Par exemple, en 1978 Koch et Young obtiennent une efficacité coulombique

de 88 % au bout de 6 cycles en utilisant comme électrolyte 1 mol.L^{-1} de $LiAsF_6$ dans le THF entre une électrode de travail en nickel et une contre électrode de lithium [33]. Les solvants éthérés sont également moins réactifs vis-à-vis du lithium métallique ce qui réduit notamment le risque de croissance dendritique à sa surface [9]. Mais, il a aussi été observé que l'électrolyte se détériorait après une période plus ou moins importante à 71 °C et que le lithium se retrouvait alors corrodé traduisant une stabilité thermique très limité de ces solvants. Des problèmes de rétention de capacité ont également été mis en évidence lors de l'utilisation d'électrolytes à base d'éthers. En effet, en utilisant un électrolyte constitué de $LiAsF_6$ dissout dans un mélange de THF et de 2-méthyle-tetrahydrofurane, Abraham *et al*. ont mis en évidence une chute de capacité allant de 40 % à 62 %, suivant l'utilisation ou non d'un additif, après seulement 100 cycles de charge/décharge dans un système Li/TiS_2 [78, 79]. De plus, le faible risque de formation de dendrites offert par les solvants éthérés n'existe plus après un cyclage prolongé [80]. Aurbach et Granot ont montré que le cyclage du lithium métallique en présence de 1 mol.L^{-1} d'un sel de lithium tel que $LiAsF_6$ ou LiTFSI dans le DME, par exemple, résultait en de faibles efficacités coulombiques dues à la formation d'alcoolates de lithium (ROLi) se déposant à la surface de l'électrode de lithium [81]. Finalement, il a également été remarqué que les éthers possèdent une plus faible stabilité en oxydation par rapport aux esters cycliques. Des tests électrochimiques réalisés sur platine montrent que le THF s'oxyde dès 4 V vs. Li^+/Li alors que le PC est stable jusqu'à 5 V vs. Li^+/Li [82]. De plus, un ajout d'éther dans un électrolyte à base de PC abaisse son potentiel d'oxydation [83]. En résumé, les nombreux inconvénients liés à l'utilisation d'électrolytes à base de solvants éthérés ainsi que la volonté d'utiliser de nouvelles électrodes positives d'insertion/désinsertion du lithium à haut potentiel tels que le $LiCoO_2$ ou $LiMnO_2$ (4 à 5 V vs. Li^+/Li) ont relancé l'intérêt initialement suscité par les esters cycliques en particulier pour leur stabilité électrochimique et notamment leur plus haut potentiel d'oxydation.

L'utilisation d'éthers dans la formulation d'électrolytes n'est pas pour autant devenu désuète. Alors que la croissance de dendrites de lithium intervient lors de cyclages longs en présence d'électrolytes éthérés, Jiangfeng Qian et son équipe ont démontré que l'utilisation d'électrolytes très concentrés en sel de lithium (LiFSI à 4 mol.L^{-1} minimum) et composés de solvants éthérés permet le cyclage d'une électrode négative de lithium métallique à haut régime de courant avec une efficacité allant jusqu'à 99,1 % et sans croissance de dendrites [3]. Par exemple, en utilisant le LiFSI à 4 mol.L^{-1} dissout dans le 1,2-diméthoxyéthane (DME) un système Li/Li a pu être cyclé à 10 mA.cm^{-2} pour plus de 6000 cycles. Ces résultats prometteurs ont été expliqués par le fait qu'une grande concentration en sel dissocié offre une grande quantité d'ions lithium accessibles ainsi que de meilleures interactions soluté-solvant. Ces meilleures interactions sont alors responsables d'une diminution de la quantité de solvant et d'anions pouvant être réduit.

I.2.2.2.2.L'intérêt de l'utilisation du carbonate d'éthylène et formation de la SEI

En plus de leur plus grande stabilité en oxydation c'est l'apparition du concept de batterie « rocking chair » [11] qui suscite à nouveau l'intérêt porté aux esters cycliques. L'expression « rocking chair (fauteuil à bascule) » fait référence au transfert réversible d'ions Li^+ d'un matériau d'insertion négatif à un matériau d'insertion positif. Ce concept est celui appliqué dans la batterie Li-ion actuelle. L'électrode négative de lithium métallique est alors remplacée par des matériaux carbonés d'insertion comme le graphite par exemple. Le PC redevient alors le principal solvant dans la recherche et la formulation de nouveaux électrolytes pour les raisons vues précédemment et pour sa stabilité jusqu'à 5 V vs. Li^+/Li en oxydation et cela malgré sa tendance à exfolier le graphite. Le PC est d'ailleurs un des solvants utilisés dans la première génération de batteries Li-ion commercialisées en 1990 par Sony au contact d'une électrode positive Li_xCoO_2 et d'une électrode négative d'insertion carbonée [12].

Dans l'optique d'améliorer les électrolytes, EC est également étudié. En effet d'après le Tableau I.3, sa viscosité est proche de celle du PC et sa permittivité relative est supérieure : $\varepsilon_r(EC) = 89,8$ et $\varepsilon_r(PC) = 64,9$ à 25 °C. Mais à cause de sa haute température de fusion (36 °C), EC est beaucoup plus utilisé en tant que co-solvant que comme solvant unique même si le mélange de EC avec un sel abaisse cette température de fusion et permet l'obtention d'un liquide. Au début des années 1970, les chercheurs Scrosati et Pistoia l'utilisaient déjà en tant que co-solvant avec le PC et seul en présence de sel en batterie lithium ion [75]. Ils rapportent alors que l'utilisation du EC permet l'obtention de meilleures conductivités. Par exemple, une solution à 1 $mol.L^{-1}$ de $LiClO_4$ dans le PC possède une conductivité de 5,6 $mS.cm^{-1}$ alors que celle dans l'EC à 0,85 $mol.L^{-1}$ est de 7,87 $mS.cm^{-1}$. Malgré cela, son utilisation n'est apparue que bien plus tard.

C'est en 1990, au commencement des recherches sur la batterie Li-ion, que le EC est préféré au PC et devient un solvant incontournable dans la formulation de la majorité des mélanges électrolytiques utilisés en présence de graphite. Comme indiqué sur la Figure I.6, le lithium ne commence à s'insérer dans le graphite qu'à partir de 0,25 V vs. Li^+/Li. En étudiant les effets du solvant sur les premières décharges (lithiation de l'électrode carbonée) d'un système Li/graphite en présence de $LiAsF_6$ à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC, PC et un mélange EC/PC (1 : 1) les chercheurs Fong et Dahn ont montré que cette insertion n'a pas lieu dans le cas où le PC est utilisé en tant que solvant unique car le potentiel ne descend pas en dessous du potentiel de réduction du PC proche de 0,8 V vs. Li^+/Li [84, 85]. Cette observation s'explique par une exfoliation des feuillets du graphite à partir de 0,8 V vs. Li^+/Li pendant la première décharge. Ils mettent alors en évidence l'intérêt de l'utilisation du EC. En effet, il permet de former, par réduction (Figure I.6), une couche de passivation stable et perméable au lithium seulement à la surface de l'électrode de graphite ce qui n'est pas le cas lorsque le PC est utilisé seul [84].

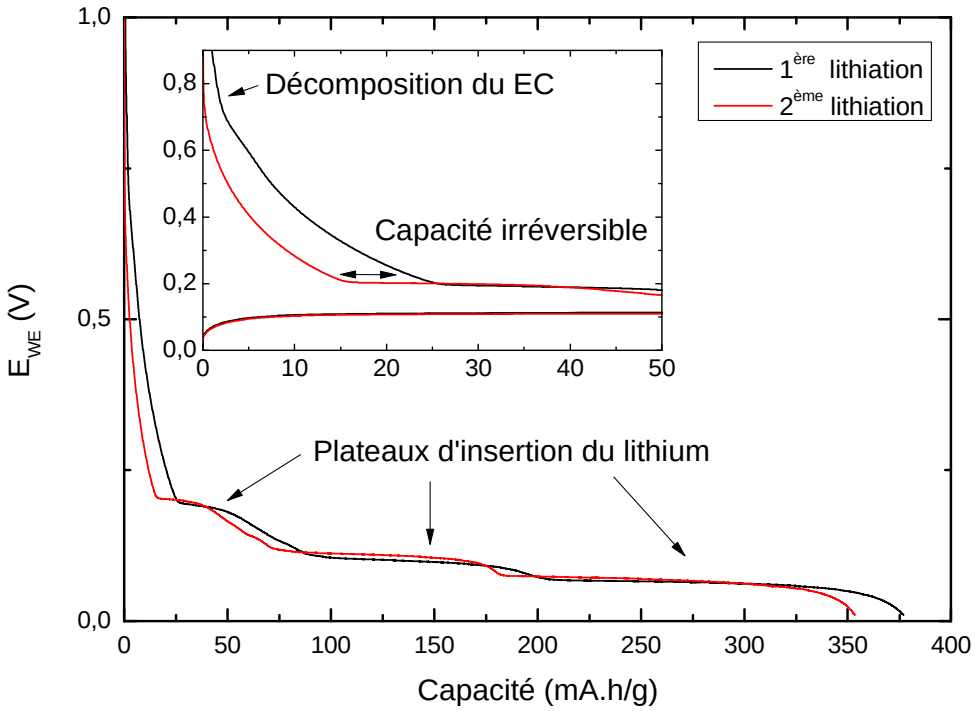


Figure I.6. 1ère et 2nde lithiation d'une électrode de graphite en présence de $LiPF_6$ à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC.

Cette couche de passivation stable est un facteur important dans la conception de batteries Li-ion dont l'électrode négative est le graphite. Le potentiel en circuit ouvert d'un système Li/graphite est proche de 3 V vs. Li^+/Li. Lors de la première lithiation du graphite des réactions de décomposition de l'électrolyte se produisent vers 0,8 V vs. Li^+/Li, lorsqu'aucun additif n'est ajouté, formant une couche de passivation d'une épaisseur de quelques nanomètres (5 à 50 nm) à la surface de l'électrode de graphite (Figure I.6). La quantité d'électrolyte décomposée est proportionnelle à la surface à recouvrir et lorsque l'électrode a été entièrement passivée ces réactions de décomposition s'arrêtent. Cette couche de passivation a été nommée SEI par Peled parce qu'elle est perméable aux ions mais électriquement isolante et est formée de plusieurs phases comme présenté Figure I.7 [86].

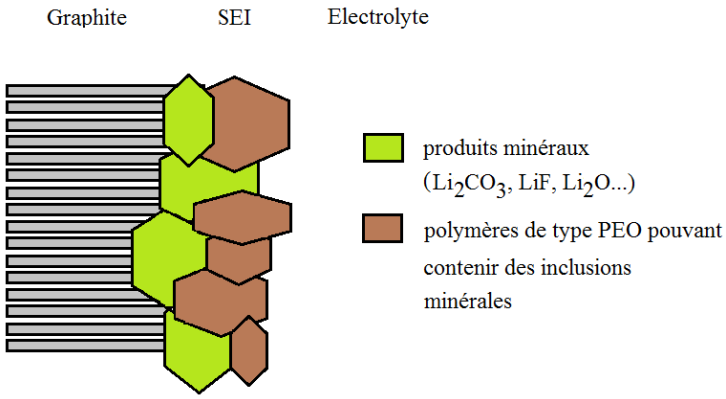


Figure I.7. Représentation simplifiée de la SEI se formant à la surface d'une électrode de graphite.

Peled, Golodnitsky et Ardel proposent en 1997 un model en « mosaïque » [87] pour décrire la SEI. Celui-ci, plus complexe et plus complet que la version simplifiée présentée Figure I.7, présente la SEI comme un ensemble de microrégions électriquement isolantes et de natures chimiques différentes allant des espèces minérales telles que Li_2O, LiF ou Li_2CO_3 déposées directement en tant que première couche à la surface du graphite ou incluses dans des dépôts de polymères de type PEO formant une seconde couche plus proche de l'électrolyte. La Figure I.8 illustre la réduction supposée des molécules de EC, inspirée de celle du PC [88], en espèces participant à la formation de la SEI.

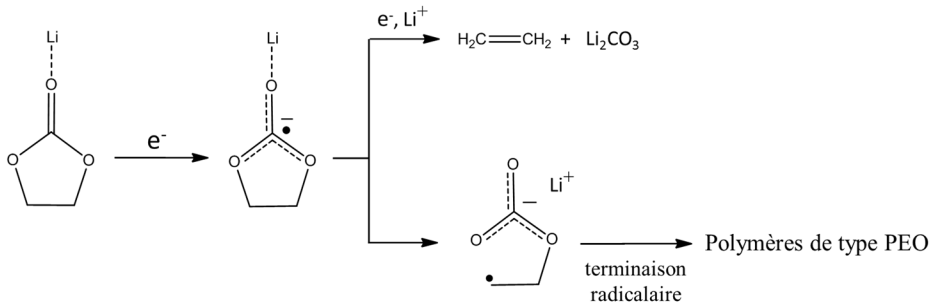


Figure I.8. Réduction du EC lors de la formation de la SEI à la surface du graphite.

Une fois une SEI stable formée, elle assure une bonne réversibilité des cycles de lithiation/délithiation et une bonne rétention de capacité. Le EC seul n'assure cependant pas toujours la formation d'une SEI stable. Celle-ci peut alors être trop épaisse et/ou trop résistive selon le sel de lithium et les co-solvants utilisés. Pour pallier à cela des additifs de formation de SEI sont ajoutés au mélange électrolytique (voir partie I.2.2.3.1).

Avec l'utilisation préférentielle du graphite en tant qu'électrode négative et pour les raisons vu ci-dessus, EC devient le solvant incontournable dans la majorité des électrolytes liquides. Mais, il a été montré récemment par Jeff Dahn et son équipe lors du congrès IMLB de 2016 à Chicago (Illinois, Etats-Unis) que EC ne serait pas aussi bénéfique qu'il avait été pensé lors de l'utilisation d'électrodes à hauts potentiels d'oxydation (> 5 V vs. Li^+/Li) et serait même la cause de problèmes auxquels sont confrontées les cellules à haut potentiel tels que la chute de la capacité à haut régime de courant [89]. Par conséquent, de nouveaux électrolytes sans EC sont en cours de recherche. Par exemple, les performances, en termes de capacités, de $LiPF_6$ à 1 $mol.L^{-1}$ dans un mélange MP/VC (95 :5 en masse), où VC signifie carbonate de vinylène, sont meilleures que celles obtenues avec le même sel dans EC/EMC + 2 % VC, particulièrement à faible température (-14 °C) [90]. Ces résultats sont très récents et méritent plus d'approfondissement. Comme LiTDI possède un potentiel d'oxydation de 4,7 V vs. Li^+/Li EC sera toujours vu comme essentiel.

I.2.2.2.3.Les formulations d'électrolytes à base de EC

I.2.2.2.3.1. Les carbonates linéaires

Les carbonates cycliques EC et PC mentionnés précédemment possèdent une importante permittivité relative mais également une viscosité élevée (Tableau I.3). Pour pallier à cette forte viscosité, des recherches ont été menées sur des mélanges à base de EC et d'éthers comme DME et THF [91, 92] mais, comme il a été vu précédemment, ces derniers peuvent être oxydés à des potentiels en-dessous de 4 V vs. Li^+/Li et donc ne peuvent pas être utilisés avec les électrodes positives 4 V faites d'oxydes de métaux ($LiCoO_2$, $LiNiO_2$) [93, 94]. Contrairement aux carbonates cycliques, les carbonates linéaires tels que DMC, EMC ou DEC présentent une faible permittivité relative mais aussi une faible viscosité et une plus grande stabilité électrochimique. C'est en 1994 que Tarascon et Guillomard présentent une formulation électrochimiquement stable jusqu'à au moins 5,1 V vs. Li^+/Li. Il s'agit du mélange EC/DMC (1 :1) [21]. DMC a un potentiel d'oxydation supérieur à 5,1 V vs. Li^+/Li et peut être mélangé au EC sans problèmes de miscibilité pour donner un mélange de solvants liquide à température ambiante de faible viscosité. Ce mélange binaire est très rapidement devenu populaire et l'est encore aujourd'hui au moins en recherche [24, 43, 66, 95]. Pour les applications industrielles, d'autres mélanges à base de EC sont utilisés tel que EC/DEC/DMC [23] où l'ajout d'un co-solvant comme DEC, EMC et même PC permettant une utilisation à plus basses températures est indispensable.

I.2.2.2.3.2. Autres solvants utilisés

D'autres solvants et mélanges de solvants sont étudiés au début des années 2000 dans un but de rechercher de nouveaux électrolytes plus sûrs, possédant surtout une grande fenêtre de stabilité électrochimique et pouvant en particulier être utilisés en présence d'électrodes à haut potentiel (≈ 5 V) de type $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_2$ (4,5 V vs. Li^+/Li). Plusieurs de ces solvants sont présentés dans le Tableau I.4.

Parmi ces solvants, les sulfones et les esters tels que le sulfolane (SL), l'isopropylméthyle sulfone (iPMS), EA et le méthyle isobutyrate (MiB) ont été étudiés. Le mélange SL/EA (1 : 1 en volume) présente une bonne stabilité en oxydation mais possède un potentiel de réduction d'environ 1 V vs. Li^+/Li nécessitant la présence d'additifs de formation de SEI, comme le VC, pour empêcher sa décomposition en continue à la surface de l'électrode négative [96]. D'autres sulfones ont été synthétisées par Xu et Angell : le 3,3,3-trifluoropropyl-méthyle sulfone (FPMS), l'éthyl-*iso*-butyle sulfone (EiBS), l'éthyl-*sec*-butyle sulfone (EsBS), l'éthyl-*iso*-propyle sulfone EiPS et l'éthylméthtyle sulfone (EMS) [97]. Ces derniers montrent que la capacité d'une sulfone à former une SEI stable à la surface d'une électrode de graphite dépend de sa structure. En effet, seules FPMS, EiBS et EsBS permettent la formation de cette couche de passivation. L'EMS et l'EiPS se réduisent à un potentiel proche de 0,5 V vs. Li^+/Li avant l'insertion du lithium. De plus, il est montré que le FPMS qui est partiellement fluoré permet la formation d'une SEI plus conductrice vis-à-vis du lithium. Cela peut être

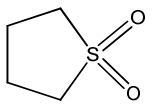
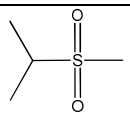
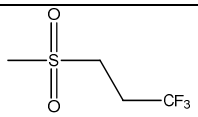
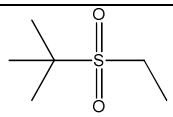
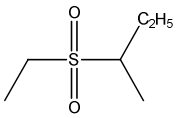
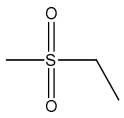
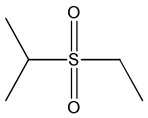
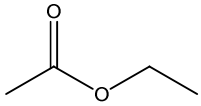
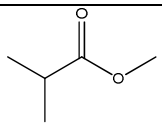
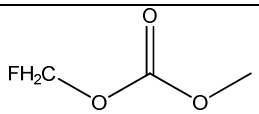
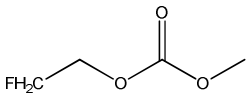
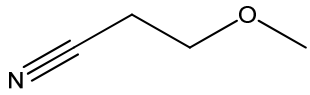
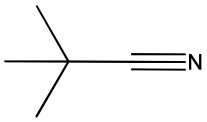
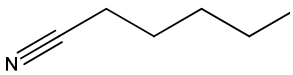
expliqué par la présence d'espèces fluorées comme LiF dans la SEI. Par contre, les conductivités obtenues restent faibles par rapport à celles obtenues dans les mélanges de carbonates d'alkyle.

Les solvants fluorés possèdent des viscosités plus importantes et ont des potentiels de réduction généralement plus faibles que leurs équivalents non fluorés ce qui les rend particulièrement intéressants en tant qu'additifs. Parmi ces solvants le carbonate de fluorométhylméthyle (FMMC) [DMC monofluoré] et le carbonate de fluoroéthylméthyle (FEMC) ont été étudiés [98, 99]. Ces carbonates de fluoroalkyles forment par réduction une SEI homogène à la surface d'électrodes négatives en graphite et, en tant que co-solvants, mélangés au EC dans des proportions molaires (1 : 1), permettent un cyclage au sein de batteries avec de bonnes efficacités coulombiques.

Les nitriles ont été étudiés avec, en particuliers, l'acétonitrile (ACN) et le 3-méthoxypropionitrile (MPN). MPN permet en présence de 1 $mol.L^{-1}$ de LiTFSI une bien meilleure rétention de capacité à haut régime de courant comparé au mélange EC/DMC et ACN [100]. En effet, dans un système $LiCoO_2/Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), la capacité en régime 10C obtenue avec l'électrolyte LiTFSI-MPN est d'environ 120 $mA.h.g^{-1}$ alors qu'avec LiTFSI-EC/DMC elle n'est que d'environ 30 $mA.h.g^{-1}$. Cet écart a été expliqué par un rapide transfert de charge aux interfaces électrolyte/électrodes, rendu possible par MPN. ACN lui-même n'est pas stable en présence de lithium et ne passive pas le graphite mais, ce solvant reste néanmoins compatible avec l'électrode LTO. L'adiponitrile a aussi été testé comme solvant et en tant que co-solvant mélangé à EC et DMC à cause de son incompatibilité avec le graphite. Les électrolytes résultants son stable à hauts potentiels (≈ 6 V vs. Li^+/Li), empêchent la corrosion de l'aluminium jusqu'à 4,4 V vs. Li^+/Li à température ambiante, permettent une bonne rétention de capacité mais sont plus visqueux (≈ 9 mPa.s) et moins conducteurs (3,4 $mS.cm^{-1}$) [101].

La gamma-butyrolactone (GBL), une lactone (Tableau I.3), a également été vue comme potentiellement intéressante de par sa viscosité plus faible que celles du EC et du PC (1,70 mPa.s à 25°C), sa température de solidification basse (-44 °C), sa température d'ébullition élevée (204 °C) et sa constante diélectrique relative élevée (ε_{GBL} = 39 à 25 °C) [74]. De ce fait son utilisation permet une meilleure solubilisation du sel de lithium et l'obtention de meilleures conductivités. Par exemple, le maximum de solubilité du LiBOB, qui est difficile à solubiliser dans les mélanges classiques d'électrolytes tels que EC/DEC (saturé dès 0,8 $mol.L^{-1}$ de LiBOB), est de 2,5 $mol.L^{-1}$ dans GBL [102]. Par contre, il a été observé que GBL se réduit de façon importante à la surface d'électrodes négatives (graphite ou lithium) formant une SEI très résistive et que cette dernière est la cause d'une baisse des performances en batterie [103]. Il est possible d'ajouter des additifs de formation de SEI comme le EC ou le VC (I.2.2.3.1) à l'électrolyte afin de limiter la perte de capacité engendrée, mais aucune formulation parfaite n'a encore été découverte [104].

Tableau I.4. D'autres solvants utilisés en tant que base d'électrolytes.

Sulfones			
 Sulfolane **SL**	 Isopropylméthyle sulfone **iPMS**	 3,3,3-trifluoropropyl-méthyle sulfone **FPMS**	 Ethyl-*iso*-butyle sulfone **EiBS**
 Ethyl-*sec*-butyle sulfone **EsBS**	 Ethylméthtyle sulfone **EMS**	 Ethyl-*iso*-propyle sulfone **EiPS**	
Esters			
 Ethanoate d'éthyle **EA**	 Méthyle isobutyrate **MiB**		
Carbonates fluorés			
 Carbonate de fluorométhylméthyle **FMMC**	 Carbonate de fluoroéthylméthyle **FEMC**		
Nitriles			
 3-méthoxypropionitrile **MPN**	 Acétonitrile **ACN**	 Adiponitrile **ADN**	

I.2.2.2.3.3. Les mélanges ternaires et quaternaires de solvants

Des groupes tels que le Jet Propulsion Laboratory (JPL), Polystor, la SAFT et Yardney se sont lancés activement, dès la fin des années 1990, dans l'élaboration de nouvelles batteries Li-ion pouvant fonctionner à des températures descendant jusqu'à -60 °C. Pour cela la combinaison de trois ou quatre solvants et leurs proportions ont été longuement étudiées. Combiner plusieurs solvants permet généralement d'obtenir un mélange où s'additionnent leurs avantages : une plus haute température d'ébullition, une plus faible température de fusion, une plus faible viscosité, de plus grandes dissolution et dissociation etc. Cependant, les propriétés d'un mélange complexe ne reflètent pas toujours les

propriétés des solvants pris séparément. Un des exemples les plus flagrant est celui de LiF un sel de lithium peu soluble dans EC, PC et DMC mais très soluble dans le mélange EC/PC/DMC (1 : 1 : 3). Trouver les bonnes proportions pour un mélange demande donc de nombreux essais.

Les applications spatiales nécessitent des batteries pouvant fonctionner pendant au moins 30 000 cycles avec une perte de capacité de 10 à 30 % maximum, pour les satellites, et à des températures pouvant descendre à -30 °C pour les sondes planétaires et inférieures à -60 °C pour les pénétrateurs (sondes s'enfonçant dans la surface d'une planète ou lune pour en analyser les propriétés physiques et chimiques). Sollicité par la NASA, le JPL a identifié l'électrolyte ternaire $LiPF_6$ à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DEC/DMC (33 : 33 : 34) en 1997 [105, 106]. Cet électrolyte présente de bonnes conductivités de -40 °C (1 $mS.cm^{-1}$) à 23 °C (≈ 10 $mS.cm^{-1}$) et permet de très bonnes performances dans des cellules Li-ion de taille AA (batteries LR6). Smart *et al.* ont ensuite cherché à développer des batteries Li-ion pouvant fonctionner à des températures inférieures à -20 °C à des régimes de cyclage rapides (supérieures à C/2). Leur idée principale a été de réduire la viscosité des électrolytes à base de EC afin d'augmenter leurs conductivités à très faibles températures en utilisant en particulier des esters [107, 108]. Ont alors été formulés les électrolytes quaternaires $LiPF_6$ à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DEC/DMC/X (1 : 1 : 1 : 1) ou X = éthanoate de méthyle (MA), EA, EB, GBL et DME. Ces électrolytes offrent une conductivité supérieure à 0,5 $mS.cm^{-1}$ à -60 °C et de 10 $mS.cm^{-1}$ à 23 °C et sont compatibles avec le graphite malgré une très haute résistance de polarisation de ce dernier observée à -20 °C dans le cas de l'utilisation des acétates MA et EA. Mais, d'après le JPL, cet inconvénient peut être anticipé lors de la conception de cellule $LiCoO_2$/graphite.

D'autres électrolytes ternaires à base d'un mélange initial de $LiPF_6$ à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC sont proposés tels que $LiPF_6$ à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC/EMC (1 : 1 : 1) [109]. Bien que les conductivités de $LiPF_6$ dans EC/DMC soient légèrement supérieures à celle dans EC/DMC/EMC au-dessus de -20 °C, l'ajout de EMC permet d'abaisser la température de solidification de l'électrolyte de -30 °C à -50 °C environ ce qui n'est pas négligeable. EMC avait déjà été utilisé en tant que solvant et co-solvant dans des mélanges binaires pour sa basse température de solidification (-55 °C) [110] et également parce qu'il a été observé que le graphite y est plus stable que dans le DEC ou le DMC, utilisés en tant que mono-solvants, et en présence desquels le lithium a des difficultés à s'insérer [111]. Le mélange ternaire EC/PC/DMC (1 ; 1 ; 3) est peut-être le mélange le plus connu et qui a été le plus utilisé. L'ajout de PC permet comme EMC d'abaisser la température de solidification de l'électrolyte mais aussi d'en augmenter le pouvoir dissociant. Afin de conserver une conductivité correct à faible température et de ne pas limiter la diffusion des ions lithium lors de cyclage en batterie la quantité de DMC a été montée à $3/5^{ème}$ du volume total.

Tableau I.5. Récapitulatif des mélanges présentés.

Mélange	Avantage vs. EC/DMC	T_{fus} (°C)	$T_{éb}$ (°C)	$\sigma_{25°C}$ / $\sigma_{-40°C}$ ($mS.cm^{-1}$)*
EC/DMC (1 : 1)	/	≈ -30	≈ 90	10.7/Solide
EC/PC/DMC (1 : 1 : 3)	PC : haute ε et faible T_{fus}. Permet une meilleure dissociation du sel et une plus basse température de solidification de l'électrolyte.		≈ 90	11/NA
EC/DMC/EMC (1 : 1 : 1)	EMC : faible T_{fus}. Permet une plus basse température de solidification de l'électrolyte. Le graphite est plus stable dans le EMC que dans DMC et DEC.	≈ -50	≈ 90	10.2/1
EC/DEC/DMC (1 : 1 : 1)	DEC : plus faible T_{fus} que EMC et PC. Permet une plus basse température de solidification de l'électrolyte.	-40	≈ 90	10/1
EC/DEC/DMC/X (1 : 1 : 1 : 1)	DEC : Permet une plus basse température de solidification de l'électrolyte MA, EA, EB, GBL et DME : augmente la fluidité de l'électrolyte permettant une meilleure mobilité du lithium (meilleure conductivité) notamment à très faible température	< -60	> 70	> 10/≈ 3

* en présence de $LiPF_6$ à 1 $mol.L^{-1}$

I.2.2.3. Les additifs

Comme il a été mentionné précédemment, certains sels comme LiTFSI ou LiFSI n'offrent, en milieu alkylcarbonate, aucune protection aux collecteurs de courant faits en aluminium qui se corrodent alors sous l'influence du potentiel à partir de 3,5 V vs. Li^+/Li. En ce qui concerne le graphite, certains solvants, comme le PC, peuvent se co-intercaler entre les feuillets avec les ions lithium qu'ils solvatent causant son exfoliation par dégagement de gaz lors de leur réduction et d'autres encore se réduisent formant des SEI trop résistives ou peu stables. La présence d'additifs, dont certains sont présentés ci-dessous, au sein du mélange électrolytique apparait alors comme nécessaire. Il existe bien sûr des additifs à autres effets

comme les additifs retardateurs de flammes (triméthyle phosphate [112]), les additifs augmentant la solvatation du lithium ou la mouillabilité du séparateur (tensioactifs [113]) etc.

I.2.2.3.1. Additifs de formation de la SEI

Le carbonate de vinylène (VC) et le carbonate de fluoroéthylène (FEC) sont deux solvants organiques couramment utilisés en tant qu'additifs aidant à la formation d'une SEI stable [114, 115]. Ces additifs possèdent un potentiel de réduction légèrement plus haut que celui des solvants de l'électrolyte (≈ 1,2 V vs. Li^+/Li au lieu de 0,8 V vs. Li^+/Li pour EC et PC par exemple). De ce fait, ils se réduiront avant ces solvants, comme cela est montré dans le cas du FEC Figure I.9, en formant des espèces insolubles qui recouvreront en un premier film de protection la surface de l'électrode de graphite désactivant ainsi son activité catalytique [116]. Cette activité catalytique est responsable de la production de gaz par réduction d'espèces en H_2 et CO_2 par exemple. Les additifs de formation de SEI permettent donc non seulement de faciliter la formation d'une SEI stable mais de réduire la quantité de gaz formée lors du fonctionnement de la cellule.

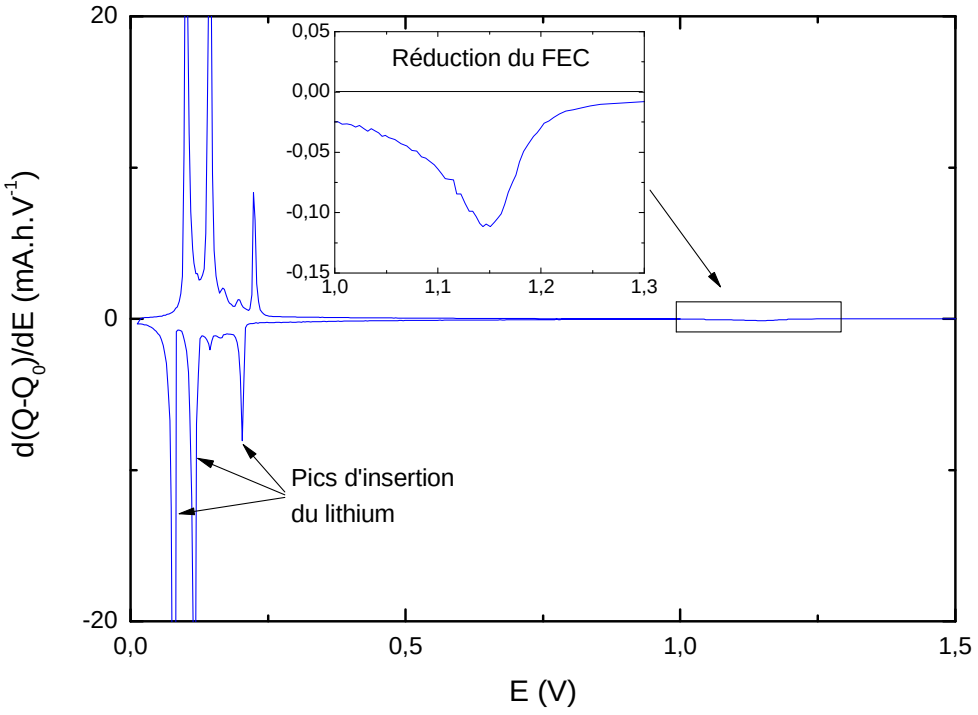


Figure I.9. Premier cycle de charge/décharge d'une électrode de graphite en présence d'un électrolyte LiX à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC et réduction de l'additif FEC.

Ils permettent également de réduire la capacité irréversible observable lors de la formation de la couche de passivation. Comme son nom l'indique cette dernière est perdue et doit être la plus faible possible [117].

Ces additifs peuvent être groupés en deux familles, les additifs présentant un groupement vinyle et les additifs hétérocycliques à cycle tendu (5 chaînons). Pour être efficaces ces additifs doivent être réductibles. Les additifs vinyliques, comme le VC par exemple, possèdent au moins une double liaison C = C permettant une polymérisation radicalaire suivant la formation d'un radical anionique par réduction comme décrit Figure I.10 :

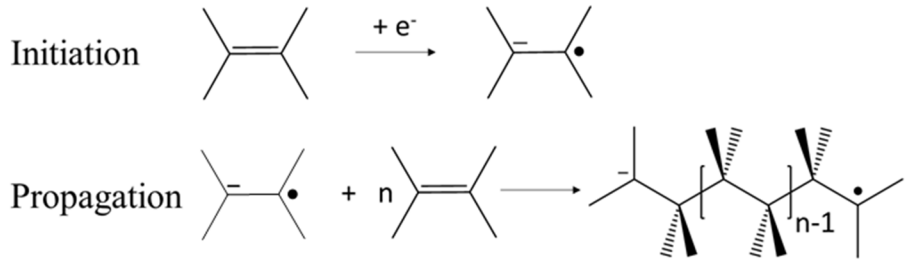


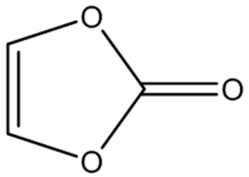
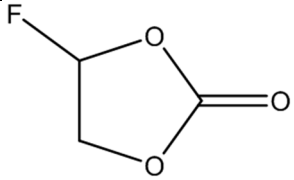
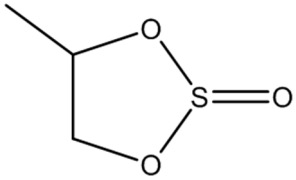
Figure I.10. Polymérisation radicalaire d'un alcène.

La polymérisation se termine par la réaction des macro-radicaux anioniques entres eux ou avec les espèces présentes dans l'électrolyte générant un produit insoluble du type PEO et/ou PEC (polyéthylène carbonate) se déposant à la surface de l'électrode.

Les additifs hétérocycliques à cycle tendu, quant à eux, suivent un processus de réduction qui comporte une étape d'ouverture du cycle suivie de réactions radicalaires complexes qui conduisent à la formation d'un polymère insoluble et de divers produits minéraux comme le Li_2CO_3. Le mécanisme est similaire à celui présenté en Figure I.8.

D'autres additifs potentiels ont été testés tels que les solvants soufrés, phosphorés et fluorés [118-120]. Parmi les solvants soufrés, le propylène sulfite (PS), un additif hétérocyclique, permet la formation d'un film de protection par réduction à la surface de l'électrode négative. Ajouté en petite quantité, PS empêche la co-intercalation du PC entre les feuillets du graphite évitant ainsi son exfoliation [121]. Un ajout de fluoroéthers ou de fluoroesters permet d'accroitre la capacité du graphite à faible température (0°C à -10°C). Cette observation a été expliquée par la possible présence et incorporation d'inclusions minérales dans la SEI de LiF issus de la décomposition des fluoroéthers ou des fluoroesters. La diffusion du lithium de l'électrolyte au graphite serait alors facilitée par ces inclusions [122].

Tableau I.6. Quelques exemples d'additifs de formation de SEI.

		
Carbonate de vinylène VC	Carbonate de fluoroéthylène FEC	Propylène sulfite PS

Certain sels de lithium sont également capables de former un film protecteur par réduction à la surface du graphite. Le LiBOB et le LiDFOB vu précédemment en font partie [61, 62].

I.2.2.3.2.Passivation de l'aluminium

Certains sels de lithium comme $LiPF_6$ ou LiTDI ne corrode pas l'aluminium mais au contraire le passive ou laisse la couche d'oxyde d'aluminium déjà présente inchangée. A l'inverse, d'autres sels comme LiTFSI ou LiFSI lorsque ce dernier n'est pas complétement pure n'offrent aucune protection à l'aluminium qui finit par se dissoudre à haut potentiel (≈ 3 V vs. Li^+/Li) dans l'électrolyte. Comme l'aluminium est aujourd'hui utilisé comme collecteur de courant sur un grand nombre d'électrodes positives commerciales, les mélanges électrolytiques utilisant les sels le corrodant nécessitent l'utilisation d'un additif dont le rôle est de protéger l'aluminium. Song *et al*. ont montré qu'ajouter un sel de lithium passivant l'aluminium comme $LiBF_4$ à un électrolyte corrodant normalement l'aluminium permet de protéger le métal. En effet, ils ont pu montrer par analyse infra-rouge que la couche de passivation formée contient des liaisons B-F témoignant de l'action du $LiBF_4$ [35]. De même, un ajout de $LiPF_6$ permet de protéger l'aluminium en formant une couche de passivation stable de AlF_3 à sa surface [42, 116]. Les sels LiBOB et LiDFOB [50] sont également capables de passiver l'aluminium. Zhang *et al*. ont d'ailleurs utilisé le LiBOB dans leur électrolyte à base de LiFSI afin de supprimer la corrosion du collecteur de courant de l'électrode positive induite par l'anion FSI^- [57]. Certains solvants comme l'adiponitrile permettent également de limiter la corrosion de l'aluminium [101]. Il existe donc un grand choix d'additifs de protection de l'aluminium mais il est nécessaire de connaitre les autres effets qu'ils peuvent avoir ailleurs. Par exemple, il a été vu que le LiBOB permet également la formation d'une SEI épaisse contrairement au LiDFOB.

I.3. Travaux futurs ou en cours de développement

I.3.1. Les liquides ioniques (LI)

Les liquides ioniques, ou sels possédant une température de fusion inférieure à la température ambiante, représentent une famille de fluides intéressante pour des applications en batterie Li-ion grâce à une grande stabilité thermique, chimique et électrochimique, leur faible pression de vapeur saturante et leur résistance au feu. Malgré ces propriétés avantageuses, les LI (N-butyl-N-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ou bis(fluorosulfonyl)imide : $PY_{14}TFSI$ ou $PY_{14}FSI$ par exemple) possèdent une grande viscosité et une faible conductivité par rapport aux électrolytes classiques à base de carbonates [123, 124].

I.3.2. Les « Deep Eutectiques Solvent » (DES)

Les mélanges de solvants à eutectique profond (DES) sont obtenus par le mélange d'un composé ionique tel que le nitrate de lithium $LiNO_3$, un sel de lithium, ou le bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide

sulfonium (S_{111}TFSI) [125], un liquide ionique aprotique, et d'un composé moléculaire comme le N-méthylacétamide (Mac) ou le formamide. Etant thermiquement et chimiquement stables ainsi que peu volatiles, ces électrolytes peuvent être utilisés à des températures allant de 60 °C à 120 °C et possèdent un point de fusion bien inférieur à celui des composés de départ. Ces deux observations rendent les DES tout particulièrement intéressants pour une utilisation en accumulateurs [126] ou supercondensateurs [127] nécessitant de hautes températures de fonctionnement auxquelles les solvants organiques classiques seraient inadaptés. De plus, les DES ont une bonne résistance à l'oxydation, avec une fenêtre électrochimique supérieure à 4.7 V sur platine, et ont la particularité de passiver l'aluminium. Même ceux utilisant le sel de lithium LiTFSI, qui a été décrit plus haut comme corrosif envers ce métal dans les mélanges de solvants classiques. Concernant l'utilisation en dispositifs électrochimiques de ces électrolytes, il a été montré par exemple que le DES Mac-LiTFSI avec une fraction molaire x(Li) = 0,2 est compatible avec les électrodes LFP et LTO et permet dans le système LFP/LTO l'obtention de capacités raisonnables à haut régime de courant (> 100 mA.h.g^{-1} au régime C à 25 °C) avec une efficacité coulombique proche de 99 % et pourrait présenter des résultats similaires à 60 °C et même à 80 °C [126]. En effet, les propriétés de transport se voient nettement améliorées en passant de 25 °C à 80 °C. A titre d'exemple, la conductivité de Mac-LiTFSI x(Li) = 0.2 passe de ≈ 1 mS.cm^{-1} à ≈ 8 mS.cm^{-1} et sa viscosité de > 100 mPa.s à ≈ 19 mPa.s.

I.3.3. Le Li-air et le Li-S

Même avec le développement de nouvelles électrodes de hautes capacités à base d'alliages [128, 129] comme, par exemple, le silicium dont l'alliage le plus riche en lithium donne une capacité théorique de 4200 mA.h.g^{-1} ou l'étain (capacité théorique : 994 mA.h.g^{-1}), les batteries Li-ion se rapprochent du maximum de densité d'énergie qu'elles peuvent fournir. En effet, cette densité d'énergie est limitée par la capacité des matériaux d'insertion utilisés (≈ 300 mA.h.g^{-1}). Comme il a été mentionné plus haut, l'étude de nouveaux électrolytes et systèmes permettant l'utilisation du lithium métallique sans risque de croissance de dendrites est encore aujourd'hui d'actualité [3, 9]. La capacité spécifique du lithium métallique vaut près de 10 fois celle offerte par le graphite tout en restant inférieur à celle du silicium. Les batteries Lithium-Soufre [130, 131] ou Lithum-Air font partie de ces systèmes utilisant une électrode de lithium métallique [132]. Actuellement leur densité d'énergie ne dépasse pas celle du Li-ion.

La batterie Li-S a une densité d'énergie théorique comprise entre 950 W.h.kg^{-1} et 1700 W.h.kg^{-1} alors que celle d'une batterie Li-ion (C/$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$) est plus proche de 410 W.h.kg^{-1} [131]. Néanmoins, le Li-S est confronté à deux problèmes : le caractère isolant et insoluble du sulfure de lithium [133] et la solubilité au contraire des polysulfures qui jouent le rôle de navettes et qui sont formées au cours du cyclage [134].

La batterie Li-air intéresse particulièrement l'industrie de l'automobile pour leur développement de nouveaux véhicules électriques nécessitant des batteries rechargeables à haute capacité. En effet, sa densité d'énergie spécifique théorique est équivalente à celle de l'essence (≈ 11 860 W.h.kg^{-1}). Dans son état chargé il s'agit de l'énergie spécifique du lithium métallique et de l'O_2 présent dans l'air et non porté par la batterie : 11 400 W.h.kg^{-1}, et dans son état déchargé l'énergie spécifique correspond à celle du Li_2O_2 : 3548 W.h.kg^{-1} [135]. Comme pour la batterie Li-S, le développement de la batterie Li-air dépend de plusieurs facteurs tels que la formulation d'électrolytes stables. En effet il a été observé que les carbonates régulièrement utilisés dans la formulation d'électrolytes pour batteries Li-ion ne sont pas stables en présence d'électrodes de O_2 comme le α-MnO_2. Les alkyles amides acycliques comme le N,N-diméthylacetamide sont une des seules familles de solvants ne se dégradant pas à la surface de ces électrodes mais il a été montré qu'ils ne permettent malheureusement pas la formation d'une SEI stable à la surface du lithium sans l'utilisation d'un sel de lithium « constructeur » de SEI : le $LiNO_3$ [136]. D'autres types de solvants prometteurs en batteries Li-O_2 sont en cours d'études tels que les liquides ioniques [137] et les électrolytes à base d'éthers comme le tetraéthylène glycol diméthyle éther [138].

I.3.4. La batterie Sodium-ion (Na-ion)

Les premiers travaux effectués sur les électrolytes pour batteries Na-ion remontent aux années 1990 mais ne commencent à prendre de l'ampleur et de l'importance qu'à partir de 2010 avec l'apparition d'une nouvelle crainte. Après l'inquiétude liée à un éventuel tarissement des réserves de carburants fossiles c'est la crainte que les réserves limitées de lithium ne puissent pas répondre à une demande toujours croissante [139] qui justifie le besoin de se tourner vers de nouveaux systèmes de stockage d'énergie tels que les batteries Na-ion. En effet, il a été observé par Komaba *et al.* en 2011 que le coût du lithium a pratiquement doublé depuis 1991 [140]. Les gisements de lithium étant principalement localisés en Amérique du Sud (70 % des réserves mondiales) le marché des batteries Li-ion repose sur une importation importante des matières premières [141]. Le sodium a été vu comme un substituant possible du lithium de par ses réserves quasi-intarissables (le rapport des réserves Li/Na = 1/1000) et donc un coût beaucoup plus faible mais pour une capacité théorique inférieure au tiers de celle du lithium (Tableau I.7) [142].

Bien qu'il existe déjà des batteries Na sur le marché, tels que les batteries Na-S, celles-ci utilisent un électrolyte céramique ($NaAl_{11}O_{17}$) nécessitant des températures de fonctionnement proches de 300°C (ZEBRA) [141]. Un des soucis principaux dans la conception de batteries Na-ion, fonctionnant à température ambiante, est la formulation d'électrolytes au sodium ayant à la fois une conductivité correcte et permettant la formation d'une SEI stable perméable aux ions Na^+ à la surface de l'électrode négative (carbone dur). Il a été observé que les mélanges ternaires EC/PC/DMC (σ_{NaClO4} ≈ 9.7 mS.cm^{-1} et η_{NaClO4} ≈ 3.5 mPa.s) et EC/PC/DME (σ_{NaClO4} ≈ 11.2 mS.cm^{-1} et η_{NaClO4} ≈ 3.1 mPa.s) permettent les meilleures conductivités et les plus faibles viscosités mais que seul le mélange EC/PC/DMC permet

l'obtention de hautes capacités à des régimes de courant allant de C/20 à 20C avec seulement ≈ 25 % de perte. Les systèmes $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ (électrode positive)/ Carbone dur (électrode négative) montrent en présence de cet électrolyte une bonne rétention de capacité sur plus de 120 cycles avec une efficacité coulombique de 98,5 % et avec un potentiel maximum de travail de 3,65 V vs. Na^+/Na [144]. Les électrolytes à base de liquides ioniques, ayant une fenêtre de stabilité électrochimique plus importante que les solvants organiques, commencent également à être testés dans le but d'utiliser des métaux de transition (Ni, Co et Mn), dont le potentiel redox est supérieur à 4 V vs. Na^+/Na, en tant que constituant d'électrodes positives (*eg*. $Na_{0.45}Ni_{0.22}Co_{0.11}Mn_{0.66}O_2$) pour batteries Na-ion [145].

Tableau I.7. Le sodium comparé au lithium [110, 141-143].

	Li^+	Na^+
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	6,9	23,0
T_{fus} (°C)	180,5	97,7
E^0 (V vs. ESH)	-3,04	-2,71
Capacité spécifique théorique de l'électrode métallique ($mA.h.g^{-1}$)	3861	1166
Conductivité molaire de MPF_6 dans EC/DMC à T_{amb} (1 ; 1)	10,7	6,5
Conductivité molaire de $MClO_4$ dans PC à T_{amb}	5,6	6,4

En plus de l'abondance du sodium et son prix avantageux, les résultats de son utilisation dans des dispositifs électrochimiques de stockage d'énergie sont encourageants et continuent d'être améliorés rendant une substitution future de ces systèmes aux batteries Li-ion possible [146]. Mais grâce aux avancés faites sur le recyclage du lithium, qui de par sa basse température de fusion et la très faible solubilité dans l'eau des autres constituants d'électrodes et d'électrolytes (carbonates, phosphates, fluorures etc.), est relativement simple à récupérer [139], une utilisation en appoint dans des systèmes électriques stationnaires est plus probable.

I.4. Conclusion

Dans tout type de batterie, qu'elle soit au lithium ou lithium-ion, l'électrolyte joue un rôle de premier plan. S'il ne détermine pas la quantité d'électricité stockée, il contrôle la puissance et l'énergie qui peut

être délivrée par le système. En effet, c'est ce dernier qui fait le lien entre les divers composants de la batterie par l'intermédiaire des interfaces qui doivent présenter la plus faible résistance possible aux transferts ioniques. Une partie de ce travail sera d'ailleurs consacrée à l'étude des SEI et plus généralement de interface graphite/électrolytes.

Au travers des années de nombreuses études ont été faites sur le choix des solvants utilisés et sur les sels de lithium. Comme nous avons pu le voir au cours de cette partie, beaucoup d'efforts sont réalisés dans le but de trouver un remplaçant au sel de lithium le plus utilisé aujourd'hui : $LiPF_6$. Ce dernier respecte au mieux les caractéristiques recherchées dans un sel de lithium pour batterie lithium ion avec, entre autres : une bonne dissociation, conductivité et viscosité en milieu alkylcarbonate, une capacité à passiver l'aluminium et un haut potentiel d'oxydation de l'anion. Cependant $LiPF_6$ est instable en présence d'humidité et à haute température induisant un risque de dégagement de HF, un gaz très corrosif, lors de la perforation ou de l'échauffement du système l'utilisant. Dans le contexte environnemental actuel de tels risques sont à éviter ce qui explique pourquoi tant de sels de lithium tels que LiFAP, LiTFSI, LiBOB, LiFSI et LiTDI ont été synthétisés et caractérisés au cours des dernières années. Ce travail de thèse se focalise essentiellement sur le sel novateur LiTDI ainsi que sur le sel plus ancien et déjà plus connu LiFSI. Ces deux sels sont vus comme prometteurs pour l'avenir des batteries lithium ion ainsi que comme de possibles substituants au $LiPF_6$. Une étude de leurs avantages et inconvénients est donc primordiale.

Concernant les solvants, deux principaux objectifs ont été la raison de l'utilisation préférentielle actuelle des carbonates cycliques à grande permittivité relative et des carbonates acycliques à faibles viscosité. Le premier est la nécessité d'adapter le mélange électrolytique à des électrodes repoussant toujours un peu plus les potentiels de fonctionnement des batteries. En effet, bien que leurs faibles viscosités ainsi que leur capacité à offrir une haute conductivité au mélange soient intéressantes, les éthers s'oxydent à des potentiels proches de 4 V rendant leur utilisation en présence d'électrodes tels que la NMC difficile. Le second est l'envi de continuer à améliorer toujours plus les propriétés de transport des électrolytes. Une meilleure dissociation du sel et une meilleure conductivité en solution de ce dernier offre un plus grand nombre de transport de charge et donc une plus grande puissance à la batterie, notamment à haut régime de charge/décharge. Il est en effet intéressant de pouvoir chargée une batterie en un temps le plus court possible et/ou de lui faire restituer son énergie également en une durée courte afin de bénéficier d'une grande puissance. Dans cette thèse, différents mélanges de solvants ont été testés dans le but d'améliorer les propriétés de transport de LiTDI. L'électrolyte obtenu a ensuite été testé en pile bouton et comparé à l'électrolyte de référence ici : $LiPF_6$ dans EC/DMC.

I.5. Références

[1] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, Nature, 414 (2001) 359-367.
[2] M.S. Whittingham, History, Evolution, and Future Status of Energy Storage, Proceedings of the IEEE, 100 (2012) 1518-1534.
[3] J. Qian, W.A. Henderson, W. Xu, P. Bhattacharya, M. Engelhard, O. Borodin, J.-G. Zhang, High rate and stable cycling of lithium metal anode, Nat Commun, 6 (2015).
[4] M.S. Whittingham, Chalcogenide battery, Google Patents, 1977.
[5] J.N. Carides, D.W. Murphy, Equilibrium Properties of Lithium/Niobium Selenide, Nonaqueous Secondary Cells, J. Electrochem. Soc., 124 (1977) 1309-1312.
[6] D.W. Murphy, F.J. Di Salvo, J.N. Carides, J.V. Waszczak, Topochemical reactions of rutile related structures with lithium, Materials Research Bulletin, 13 (1978) 1395-1402.
[7] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, LixCoO2 (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density, Materials Research Bulletin, 15 (1980) 783-789.
[8] M. Odziemkowski, D.E. Irish, An Electrochemical Study of the Reactivity at the Lithium Electrolyte/Bare Lithium Metal Interface: II . Unpurified Solvents, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1546-1555.
[9] M.S. Park, S.B. Ma, D.J. Lee, D. Im, S.G. Doo, O. Yamamoto, - A highly reversible lithium metal anode, Sci Rep, 4 (2014).
[10] A. Yoshino, The Birth of the Lithium-Ion Battery, Angewandte Chemie International Edition, 51 (2012) 5798-5800.
[11] M. Armand, Intercalation Electrodes, in: D.W. Murphy, J. Broadhead, B.C.H. Steele (Eds.) Materials for Advanced Batteries, Plenum Press, New York, 1980, pp. 145-161.
[12] Y. Nishi, H. Azuma, A. Omaru, Non aqueous electrolyte cell, Google Patents, 1990.
[13] J.G. Thevenin, R.H. Muller, Impedance of Lithium Electrodes in a Propylene Carbonate Electrolyte, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 273-280.
[14] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, Chemical Review, 104 (2004) 4303-4417.
[15] J.T. Dudley, D.P. Wilkinson, G. Thomas, R. LeVae, S. Woo, H. Blom, C. Horvath, M.W. Juzkow, B. Denis, P. Juric, P. Aghakian, J.R. Dahn, Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries, Journal of Power Sources, 35 (1991) 59-82.
[16] D. Guyomard, J.M. Tarascon, High voltage stable liquid electrolytes for Li1+xMn2O4/carbon rocking-chair lithium batteries, Journal of Power Sources, 54 (1995) 92-98.
[17] M.H. Schmidt, U.; Kuehner, A.; Oesten, R.; Jungnitz, M.;, N.S. Ignat'ev, P. J. , Power Sources (2001) 97-98
[18] S.A. Delp, O. Borodina, M. Olguin, C.G. Eisner, J.L. Allen, T.R. Jow, Importance of Reduction and Oxidation Stability of High Voltage Electrolytes and Additives, Electrochimica Acta, (2016).
[19] D. Linden, Handbook of Batteries Third Edition, McGraw-Hill2002.
[20] C. Nanjundiah, J.L. Goldman, L.A. Dominey, V.R. Koch, Electrochemical Stability of LiMF6 (M = P , As , Sb) in Tetrahydrofuran and Sulfolane, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2914-2917.
[21] J.M. Tarascon, D. Guyomard, New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the Li1+xMn2O4/carbon Li-ion cells, Solid State Ionics, 69 (1994) 293-305.
[22] M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignat'ev, P. Sartori, Lithium fluoroalkylphosphates: a new class of conducting salts for electrolytes for high energy lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 97–98 (2001) 557-560.
[23] M.D.L. J. S. Gnanaraj, Y. Gofer, D. Aurbach, M. Schmidt, LiPF3„CF2CF3…3 : A Salt for Rechargeable Lithium Ion Batteries, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) A445-A454.
[24] C.L. Berhaut, P. Porion, L. Timperman, G. Schmidt, D. Lemordant, M. Anouti, LiTDI as electrolyte salt for Li-ion batteries: transport properties in EC/DMC, Electrochimica Acta, 180 (2015) 778-787.

[25] H.-B. Han, S.-S. Zhou, D.-J. Zhang, S.-W. Feng, L.-F. Li, K. Liu, W.-F. Feng, J. Nie, H. Li, X.-J. Huang, M. Armand, Z.-B. Zhou, Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties, Journal of Power Sources, 196 (2011) 3623-3632.
[26] L. Niedzicki, G.Z. Żukowska, M. Bukowska, P. Szczeciński, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Armand, S. Panero, B. Scrosati, M. Marcinek, W. Wieczorek, New type of imidazole based salts designed specifically for lithium ion batteries, Electrochimica Acta, 55 (2010) 1450-1454.
[27] D. Aurbach, Y. Ein-Eli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, H. Yamin, The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries II. Graphite electrodes, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 2882-2890.
[28] R. Jasinski, S. Carroll, Thermal Stability of a Propylene Carbonate Electrolyte, J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 218-219.
[29] N.R. Chodankar, D.P. Dubal, A.C. Lokhande, C.D. Lokhande, Ionically conducting PVA–LiClO4 gel electrolyte for high performance flexible solid state supercapacitors, Journal of Colloid and Interface Science, 460 (2015) 370-376.
[30] A.M. Rocco, R.P. Pereira, Solid electrolytes based on poly(ethylene oxide)/poly(4-vinyl phenol-co-2-hydroxyethyl methacrylate) blends and LiClO4, Solid State Ionics, 279 (2015) 78-89.
[31] S. Das, A. Ghosh, Effect of plasticizers on ionic conductivity and dielectric relaxation of PEO-LiClO4 polymer electrolyte, Electrochimica Acta, 171 (2015) 59-65.
[32] Y. Aihara, K. Sugimoto, W.S. Price, K. Hayamizu, Ionic conduction and self-diffusion near infinitesimal concentration in lithium salt-organic solvent electrolytes, The Journal of Chemical Physics, 113 (2000) 1981-1991.
[33] V.R. Koch, J.H. Young, The Stability of the Secondary Lithium Electrode in Tetrahydrofuran-Based Electrolytes, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 1371-1377.
[34] Y. Matsuda, M. Morita, K.i. Takata, Solvent Mixing Effects on the Electrode Characteristics of Secondary Li / TiS2 Cells, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 1991-1995.
[35] S.-W. Song, T.J. Richardson, G.V. Zhuang, T.M. Devine, J.W. Evans, Effect on aluminum corrosion of LiBF4 addition into lithium imide electrolyte; a study using the EQCM, Electrochimica Acta, 49 (2004) 1483-1490.
[36] E. Plichta, S. Slane, M. Uchiyama, M. Salomon, D. Chua, W.B. Ebner, H.W. Lin, An Improved Li / Li x CoO2 Rechargeable Cell, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 1865-1869.
[37] L.C. Rodrigues, M.M. Silva, M.J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, Preliminary characterisation of LiAsF6 hybrid polymer electrolytes for electrochromic devices, Electrochimica Acta, 57 (2011) 52-57.
[38] Q. Liu, B. Peng, M. Shen, B. Hu, Q. Chen, Polymer chain diffusion and Li+ hopping of poly(ethylene oxide)/LiAsF6 crystalline polymer electrolytes as studied by solid state NMR and ac impedance, Solid State Ionics, 255 (2014) 74-79.
[39] K. Ozawa, Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO2 and carbon electrodes: the LiCoO2/C system, Solid State Ionics, 69 (1994) 212-221.
[40] M. Ue, Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ-Butyrolactone, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 3336-3342.
[41] A. Batkowska, G. Szymański, L. Werblan, Conductivities of lithium salts in a mixed solvent: comparison of conductance equations for their analysis, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 287 (1990) 229-238.
[42] W.K.P. Behl, E. J. J. , Stability of Aluminum in Low-Temperature Lithium-Ion Battery Electrolytes, (1999).
[43] G.G. Eshetu, S. Grugeon, G. Gachot, D. Mathiron, M. Armand, S. Laruelle, LiFSI vs. LiPF6 electrolytes in contact with lithiated graphite: Comparing thermal stabilities and identification of specific SEI-reinforcing additives, Electrochimica Acta, 102 (2013) 133-141.
[44] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 3809-3820.

[45] M. Ishikawa, S.-i. Machino, M. Morita, Electrochemical control of a Li metal anode interface: improvement of Li cyclability by inorganic additives compatible with electrolytes, Journal of Electroanalytical Chemistry, 473 (1999) 279-284.
[46] J.S. Gnanaraj, M.D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, M. Schmidt, LiPF3 (CF 2 CF 3) 3 : A Salt for Rechargeable Lithium Ion Batteries, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) A445-A454.
[47] J. Foropoulos, D.D. DesMarteau, Synthesis, properties, and reactions of bis((trifluoromethyl)sulfonyl) imide, (CF3SO2)2NH, Inorganic Chemistry, 23 (1984) 3720-3723.
[48] M. Tokur, H. Algul, S. Ozcan, T. Cetinkaya, M. Uysal, M.O. Guler, H. Akbulut, Stability effect of polymer-based additives on EMITFSI-LiTFSI electrolyte in lithium-air battery, Solid State Ionics, 286 (2016) 51-56.
[49] M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, Influence of crystalline complexes on electrical properties of PEO:LiTFSI electrolyte, Electrochimica Acta, 53 (2007) 1518-1526.
[50] F. Li, Y. Gong, G. Jia, Q. Wang, Z. Peng, W. Fan, B. Bai, A novel dual-salts of LiTFSI and LiODFB in LiFePO4-based batteries for suppressing aluminum corrosion and improving cycling stability, Journal of Power Sources, 295 (2015) 47-54.
[51] C. Michot, M. Armand, J.Y. Sanchez, Y. Choquette, M. Gauthier, Ionic conducting material having good anticorrosive properties, Google Patents, 1999.
[52] E. Paillard, Q. Zhou, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, Electrochemical and Physicochemical Properties of PY[sub 14]FSI-Based Electrolytes with LiFSI, J. Electrochem. Soc., 156 (2009) A891.
[53] H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, Fast cycling of Li/LiCoO2 cell with low-viscosity ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide [FSI]−, Journal of Power Sources, 160 (2006) 1308-1313.
[54] M. Kerner, N. Plylahan, J. Scheers, P. Johansson, Thermal stability and decomposition of lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) salts, RSC Advances, 6 (2016) 23327-23334.
[55] W. Xu, C.A. Angell, Weakly Coordinating Anions, and the Exceptional Conductivity of Their Nonaqueous Solutions, Electrochemical and Solid-State Letters, 4 (2001) E1-E4.
[56] U. Wietelmann, U. Lischka, M. Wegner, Lithium bisoxalatoborate, the production thereof and its use as a conducting salt, Google Patents, 2003.
[57] L. Zhang, L. Chai, L. Zhang, M. Shen, X. Zhang, V.S. Battaglia, T. Stephenson, H. Zheng, Synergistic effect between lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) and lithium bis-oxalato borate (LiBOB) salts in LiPF6-based electrolyte for high-performance Li-ion batteries, Electrochimica Acta, 127 (2014) 39-44.
[58] K. Xu, S. Zhang, T.R. Jow, Formation of the Graphite/Electrolyte Interface by Lithium Bis(oxalato)borate, Electrochemical and Solid-State Letters, 6 (2003) A117-A120.
[59] D.-T. Shieh, P.-H. Hsieh, M.-H. Yang, Effect of mixed LiBOB and LiPF6 salts on electrochemical and thermal properties in LiMn2O4 batteries, Journal of Power Sources, 174 (2007) 663-667.
[60] M.H. Fu, K.L. Huang, S.Q. Liu, J.S. Liu, Y.K. Li, Lithium difluoro(oxalato)borate/ethylene carbonate + propylene carbonate + ethyl(methyl) carbonate electrolyte for LiMn2O4 cathode, Journal of Power Sources, 195 (2010) 862-866.
[61] Q. Wu, W. Lu, M. Miranda, T.K. Honaker-Schroeder, K.Y. Lakhsassi, D. Dees, Effects of lithium difluoro(oxalate)borate on the performance of Li-rich composite cathode in Li-ion battery, Electrochemistry Communications, 24 (2012) 78-81.
[62] M.D. Bhatt, C. O'Dwyer, Solid electrolyte interphases at Li-ion battery graphitic anodes in propylene carbonate (PC)-based electrolytes containing FEC, LiBOB, and LiDFOB as additives, Chemical Physics Letters, (2014).
[63] Y. An, P. Zuo, X. Cheng, L. Liao, G. Yin, The effects of LiBOB additive for stable SEI formation of PP13TFSI-organic mixed electrolyte in lithium ion batteries, Electrochimica Acta, 56 (2011) 4841-4848.
[64] M. Bukowska, P. Szczecinski, W. Wieczorek, L. Nidzicki, B. Scrosati, S. Panero, P. Reale, M. Armand, S. LARUELLE, S. Grugeon, Pentacyclic anion salt and use thereof as an electrolyte, Google Patents, 2010.

[65] S. Paillet, G. Schmidt, S. Ladouceur, J. Fréchette, F. Barray, D. Clément, P. Hovington, A. Guerfi, A. Vijh, I. Cayrefourcq, K. Zaghib, Power capability of LiTDI-based electrolytes for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 294 (2015) 507-515.
[66] L. Niedzicki, S. Grugeon, S. Laruelle, P. Judeinstein, M. Bukowska, J. Prejzner, P. Szczeciński, W. Wieczorek, M. Armand, New covalent salts of the 4V class for Li batteries, Journal of Power Sources, 196 (2011) 8696-8700.
[67] L. Niedzicki, P. Oledzki, A. Bitner, M. Bukowska, P. Szczecinski, Benzimidazole-derived anion for lithium-conducting electrolytes, Journal of Power Sources, 306 (2016) 573-577.
[68] S. Paillet, G. Schmidt, S. Ladouceur, J. Fréchette, F. Barray, D. Clément, P. Hovington, A. Guerfi, A. Vijh, I. Cayrefourcq, K. Zaghib, Determination of the electrochemical performance and stability of the lithium-salt, lithium 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl) imidazolide, with various anodes in Li-ion cells, Journal of Power Sources, 299 (2015) 309-314.
[69] G. Schmidt, M. FLASQUE, Method for preparing pentacyclic anion salt, Google Patents, 2013.
[70] L. Niedzicki, E. Karpierz, A. Bitner, M. Kasprzyk, G.Z. Zukowska, M. Marcinek, W. Wieczorek, Optimization of the lithium-ion cell electrolyte composition through the use of the LiTDI salt, Electrochimica Acta, 117 (2014) 224-229.
[71] A.R. Polu, H.-W. Rhee, D.K. Kim, New solid polymer electrolytes (PEO20–LiTDI–SN) for lithium batteries: structural, thermal and ionic conductivity studies, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26 (2015) 8548-8554.
[72] A.R. Polu, H.-W. Rhee, Effect of TiO2 nanoparticles on structural, thermal, mechanical and ionic conductivity studies of PEO12–LiTDI solid polymer electrolyte, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (2016).
[73] L. Niedzicki, M. Kasprzyk, K. Kuziak, G.Z. Żukowska, M. Marcinek, W. Wieczorek, M. Armand, Liquid electrolytes based on new lithium conductive imidazole salts, Journal of Power Sources, 196 (2011) 1386-1391.
[74] Y. Marcus, Ion solvation, Wiley1985.
[75] G. Pistoia, M.D. Rossi, B. Scrosati, Study of the Behavior of Ethylene Carbonate as a Nonaqueous Battery Solvent, J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 500-502.
[76] W.S. Harris, Electrochemical studies in cyclic esters, (1958).
[77] R. Jasinski, High-energy batteries, Plenum Press, New York, 1967.
[78] K.M. Abraham, D.M. Pasquariello, F.J. Martin, Mixed Ether Electrolytes for Secondary Lithium Batteries with Improved Low Temperature Performance, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 661-666.
[79] K.M. Abraham, J.L. Goldman, D.L. Natwig, Characterization of Ether Electrolytes for Rechargeable Lithium Cells, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 2404-2409.
[80] S.S. Flandrois, B. , Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries, Carbon 37 (1999) 165-180.
[81] D. Aurbach, E. Granot, The study of electrolyte solutions based on solvents from the “glyme” family (linear polyethers) for secondary Li battery systems, Electrochimica Acta, 42 (1997) 697-718.
[82] S.A. Campbell, C. Bowes, R.S. McMillan, The electrochemical behaviour of tetrahydrofuran and propylene carbonate without added electrolyte, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 284 (1990) 195-204.
[83] P. Arora, White, R. E., Doyle, M., Capacity Fade mechanisms and Side Reactions inLithium-Ion Batteries, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 3647-3667.
[84] R. Fong, U. von Sacken, J.R. Dahn, Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 2009-2013.
[85] M. Dahbi, F. Ghamouss, M. Anouti, D. Lemordant, F. Tran-Van, Electrochemical lithiation and compatibility of graphite anode using glutaronitrile/dimethyl carbonate mixtures containing LiTFSI as electrolyte, J Appl Electrochem, 43 (2013) 375-385.
[86] E. Peled, The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 2047-2051.
[87] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) L208-L210.

[88] D. Aurbach, M.L. Daroux, P.W. Faguy, E. Yeager, Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 1611-1620.
[89] J. Dahn, Electrolytes without Ethylene Carbonate for High Voltage NMC/Graphite Li-ion cells, IMLB 2016Chicago, Illinois, 2016.
[90] R. Petibon, J. Harlow, D.B. Le, J.R. Dahn, 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, 154 (2015) 227-234.
[91] M. Arakawa, S.i. Tobishima, T. Hirai, J.i. Yamaki, Ethylene Carbonate/2-Methyltetrahydrofuran Electrolyte for Li/Amorphous V 2 O 5 - P 2 O Secondary Batteries, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 1527-1528.
[92] S. Subbarao, D.H. Shen, F. Deligiannis, C.K. Huang, G. Halpert, Advances in ambient temperature secondary lithium cells, Journal of Power Sources, 29 (1990) 579-587.
[93] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries, Journal of Power Sources, 165 (2007) 491-499.
[94] J.R. Dahn, U. von Sacken, M.W. Juzkow, H. Al-Janaby, Rechargeable LiNiO2 / Carbon Cells, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 2207-2211.
[95] A.C. Chu, J.Y. Josefowicz, G.C. Farrington, Electrochemistry of Highly Ordered Pyrolytic Graphite Surface Film Formation Observed by Atomic Force Microscopy, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 4161-4169.
[96] Y. Watanabe, S.-i. Kinoshita, S. Wada, K. Hoshino, H. Morimoto, S.-i. Tobishima, Electrochemical properties and lithium ion solvation behavior of sulfone–ester mixed electrolytes for high-voltage rechargeable lithium cells, Journal of Power Sources, 179 (2008) 770-779.
[97] K. Xu, C.A. Angell, Sulfone-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) A920-A926.
[98] N. Nanbu, S. Watanabe, M. Takehara, M. Ue, Y. Sasaki, Electrolytic characteristics of fluoromethyl methyl carbonate for lithium rechargeable batteries, Journal of Electroanalytical Chemistry, 625 (2009) 7-15.
[99] N.T. M. Takehara, N. Nanbu, M. Ue, Y. Sasaki, Physical and Electrolytic Properties of Fluoroethyl Methyl Carbonate Electrochemistry, 71 (2003) 1201-1204.
[100] Q. Wang, S.M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, 3-Methoxypropionitrile-Based Novel Electrolytes for High-Power Li-Ion Batteries with Nanocrystalline Li4Ti5 O 12 Anode, J. Electrochem. Soc., 151 (2004) A1598-A1603.
[101] Y. Abu-Lebdeh, I. Davidson, High-Voltage Electrolytes Based on Adiponitrile for Li-Ion Batteries, J. Electrochem. Soc., 156 (2009) A60-A65.
[102] J.-y. Huang, X.-j. Liu, X.-l. Kang, Z.-x. Yu, T.-t. Xu, W.-h. Qiu, Study on γ-butyrolactone for LiBOB-based electrolytes, Journal of Power Sources, 189 (2009) 458-461.
[103] D. Aurbach, Identification of Surface Films Formed on Lithium Surfaces in γ-Butyrolactone Solutions: I . Uncontaminated Solutions, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 1606-1610.
[104] S.-c. Kinoshita, M. Kotato, Y. Sakata, M. Ue, Y. Watanabe, H. Morimoto, S.-i. Tobishima, Effects of cyclic carbonates as additives to γ-butyrolactone electrolytes for rechargeable lithium cells, Journal of Power Sources, 183 (2008) 755-760.
[105] M.C. Smart, C.K. Huang, B.V. Ratnakumar, S. Surampudi, Proceedings of the Intersocity Energy Conversion Engineering Conference (IECEC)Honalulu, Hawaii, 1997.
[106] M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, C.K. Huang, S. Surampudi, SAE Aerospace Power Systems Conference Proceedings P-322, 1998, pp. 7-14.
[107] M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, S. Surampudi, Development of High Conductivity Lithium-ion Electrolytes for Low Temperature Cell Applications, Jet Propulsion Lab., California Inst. of Tech., Pasadena, CA United States, 1998.
[108] B.V. Ratnakumar, M.C. Smart, C.K. Huang, D. Perrone, S. Surampudi, S.G. Greenbaum, Lithium ion batteries for Mars exploration missions, Electrochimica Acta, 45 (2000) 1513-1517.

[109] E.J. Plichta, W.K. Behl, A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 88 (2000) 192-196.
[110] M. Ue, S. Mori, Mobility and Ionic Association of Lithium Salts in a Propylene Carbonate-Ethyl Methyl Carbonate Mixed Solvent, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 2577-2581.
[111] Y. Ein-Eli, S.R. Thomas, V. Koch, D. Aurbach, B. Markovsky, A. Schechter, Ethylmethylcarbonate, a Promising Solvent for Li-Ion Rechargeable Batteries, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) L273-L277.
[112] X. Wang, E. Yasukawa, S. Kasuya Nonflammable Trimethyl Phosphate Solvent-Containing Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: I. Fundamental Properties, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) A1058-A1065.
[113] K. Abe, T. Kuwata, Non-aqueous electrolytic solution and lithium secondary battery using the same, Google Patents, 2007.
[114] D. Aurbach, J.S. Gnanaraj, W. Geissler, M. Schmidt, Vinylene Carbonate and Li Salicylatoborate as Additives in LiPF3 (CF 2 CF 3) 3 Solutions for Rechargeable Li-Ion Batteries, J. Electrochem. Soc., 151 (2004) A23-A30.
[115] H.A. Wilhelm, C. Marino, A. Darwiche, L. Monconduit, B. Lestriez, Significant electrochemical performance improvement of TiSnSb as anode material for Li-ion batteries with composite electrode formulation and the use of VC and FEC electrolyte additives, Electrochemistry Communications, 24 (2012) 89-92.
[116] S.S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 162 (2006) 1379-1394.
[117] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries, Electrochimica Acta, 47 (2002) 1423-1439.
[118] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J.S. Gnanaraj, H.-J. Kim, Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review, Electrochimica Acta, 50 (2004) 247-254.
[119] E. Krämer, R. Schmitz, S. Passerini, M. Winter, C. Schreiner, 1-Fluoropropane-2-one as SEI-forming additive for lithium-ion batteries, Electrochemistry Communications, 16 (2012) 41-43.
[120] R. Wagner, S. Brox, J. Kasnatscheew, D.R. Gallus, M. Amereller, I. Cekic-Laskovic, M. Winter, Vinyl sulfones as SEI-forming additives in propylene carbonate based electrolytes for lithium-ion batteries, Electrochemistry Communications, 40 (2014) 80-83.
[121] G.H. Wrodnigg, T.M. Wrodnigg, J.O. Besenhard, M. Winter, Propylene sulfite as film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries, Electrochemistry Communications, 1 (1999) 148-150.
[122] T. Nakajima, K.-i. Dan, M. Koh, T. Ino, T. Shimizu, Effect of addition of fluoroethers to organic solvents for lithium ion secondary batteries, Journal of Fluorine Chemistry, 111 (2001) 167-174.
[123] E. Paillard, Q. Zhou, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, Electrochemical and Physicochemical Properties of PY14FSI -Based Electrolytes with LiFSI, J. Electrochem. Soc., 156 (2009) A891-A895.
[124] D.R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases, The Journal of Physical Chemistry B, 103 (1999) 4164-4170.
[125] X. Baokou, M. Anouti, Physical Properties of a New Deep Eutectic Solvent Based on a Sulfonium Ionic Liquid as a Suitable Electrolyte for Electric Double-Layer Capacitors, The Journal of Physical Chemistry C, 119 (2015) 970-979.
[126] B. A, J. Menne S Fau - Jacquemin, A. Jacquemin J Fau - Balducci, M. Balducci A Fau - Anouti, A. M, - Deep eutectic solvents based on N-methylacetamide and a lithium salt as suitable electrolytes for lithium-ion batteries, Phys Chem Chem Phys, 15 (2013) 20054-20063.
[127] W. Zaidi, A. Boisset, J. Jacquemin, L. Timperman, M. Anouti, Deep Eutectic Solvents Based on N-Methylacetamide and a Lithium Salt as Electrolytes at Elevated Temperature for Activated Carbon-Based Supercapacitors, The Journal of Physical Chemistry C, 118 (2014) 4033-4042.
[128] P. CM, H. Kim Jh Fau - Kim, H.-J. Kim H Fau - Sohn, S. HJ, - Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries, Chem Soc Rev, 39 (2010) 3115-3141.

[129] W.-J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 196 (2011) 13-24.
[130] W. Hu, H. Zhang, M. Wang, H. Zhang, C. Qu, Tri-modal mesoporous carbon/sulfur nanocomposite for high performance Li-S battery, Electrochimica Acta, 190 (2016) 322-328.
[131] X. Ji, L.F. Nazar, Advances in Li-S batteries, Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 9821-9826.
[132] P.G. Bruce, Freunberger, S.A., Hardwick, L.J., Tarascon, J.-M, LigO 2 and LigS batteries with high energy storage, Nature Materials, 11 (2012) 19-29.
[133] LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY, 3rd ed., McGRAW-HILL, INC., New-York, 1985.
[134] R.D. Rauh, F.S. Shuker, J.M. Marston, S.B. Brummer, Formation of lithium polysulfides in aprotic media, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 39 (1977) 1761-1766.
[135] B.D.M. A.C. Luntz, Nonaqueous Li−Air batteries: a status report, Chem Rev, 114 (2014) 11721–11750.
[136] G.V.C. Bryantsec, D. Addison, A rechargeable Li–O2 battery using a lithium nitrate/N,N-dimethylacetamide electrolyte, J Am Chem Soc, 135 (2013) 2076–2079.
[137] A. Khan, C. Zhao, Enhanced performance in mixture DMSO/ionic liquid electrolytes: Toward rechargeable Li –O2 batteries, Electrochemistry Communications, 49 (2014) 1-4.
[138] A.A. Uludağ, M. Tokur, H. Algul, T. Cetinkaya, M. Uysal, H. Akbulut, High stable Li-air battery cells by using PEO and PVDF additives in the TEGDME/LiPF6 electrolytes, International Journal of Hydrogen Energy, 41 (2016) 6954-6964.
[139] J.-M. Tarascon, Is lithium the new gold?, Nat Chem, 2 (2010) 510-510.
[140] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries, Advanced Functional Materials, 21 (2011) 3859-3867.
[141] K.K. N. Yabuuchi, M. Dahbi, S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries, Chem Rev, 114 (2014) 11636–11682.
[142] K. Vignarooban, R. Kushagra, A. Elango, P. Badami, B.E. Mellander, X. Xu, T.G. Tucker, C. Nam, A.M. Kannan, Current trends and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries, International Journal of Hydrogen Energy, 41 (2016) 2829-2846.
[143] A. Bhide, J. Hofmann, A. Katharina Durr, J. Janek, P. Adelhelm, Electrochemical stability of non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries and their compatibility with Na0.7CoO2, Phys. Chem. Chem. Phys., 16 (2014) 1987-1998.
[144] A. Ponrouch, R. Dedryvere, D. Monti, A.E. Demet, J.M. Ateba Mba, L. Croguennec, C. Masquelier, P. Johansson, M.R. Palacin, Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization, Energy Environ. Sci., 6 (2013) 2361-2369.
[145] L.G. Chagas, D. Buchholz, L. Wu, B. Vortmann, S. Passerini, Unexpected performance of layered sodium-ion cathode material in ionic liquid-based electrolyte, Journal of Power Sources, 247 (2014) 377-383.
[146] M. Sawicki, L.L. Shaw, Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries, RSC Advances, 5 (2015) 53129-53154.

Chapitre II. Propriétés de transport de LiTDI et LiFSI dans EC/DMC (1 :1 en masse)

II.1. Introduction

Le lithium 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolure (LiTDI) est relativement récent (2008) par rapport aux sels plus connus comme $LiPF_6$, LiFAP, LiTFSI et LiFSI. Caractériser ses propriétés physico-chimiques est donc indispensable afin de comprendre quels sont ses avantages et ses inconvénients au sein de systèmes électrochimiques tels que les batteries Li-ion. Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés de transports (conductivité, viscosité et diffusivité) de LiTDI dans le mélange binaire EC/DMC (1 : 1 en masse). Ce mélange a été choisi pour cette étude du fait du grand nombre de travaux ayant été réalisés sur celui-ci. Afin de bien mettre en évidence les points positifs et les limites de LiTDI celui-ci est comparé dans le même milieu à LiFSI, un sel de lithium également étudié avec précision dans cette thèse sous sa forme purifiée, ainsi qu'à LiFAP, LiTFSI et $LiPF_6$, qui est le sel de référence choisi pour ce projet. La formule topologique ainsi que le nom, et l'abréviation, de chacun des sels utilisés est rappelé Figure II.1.

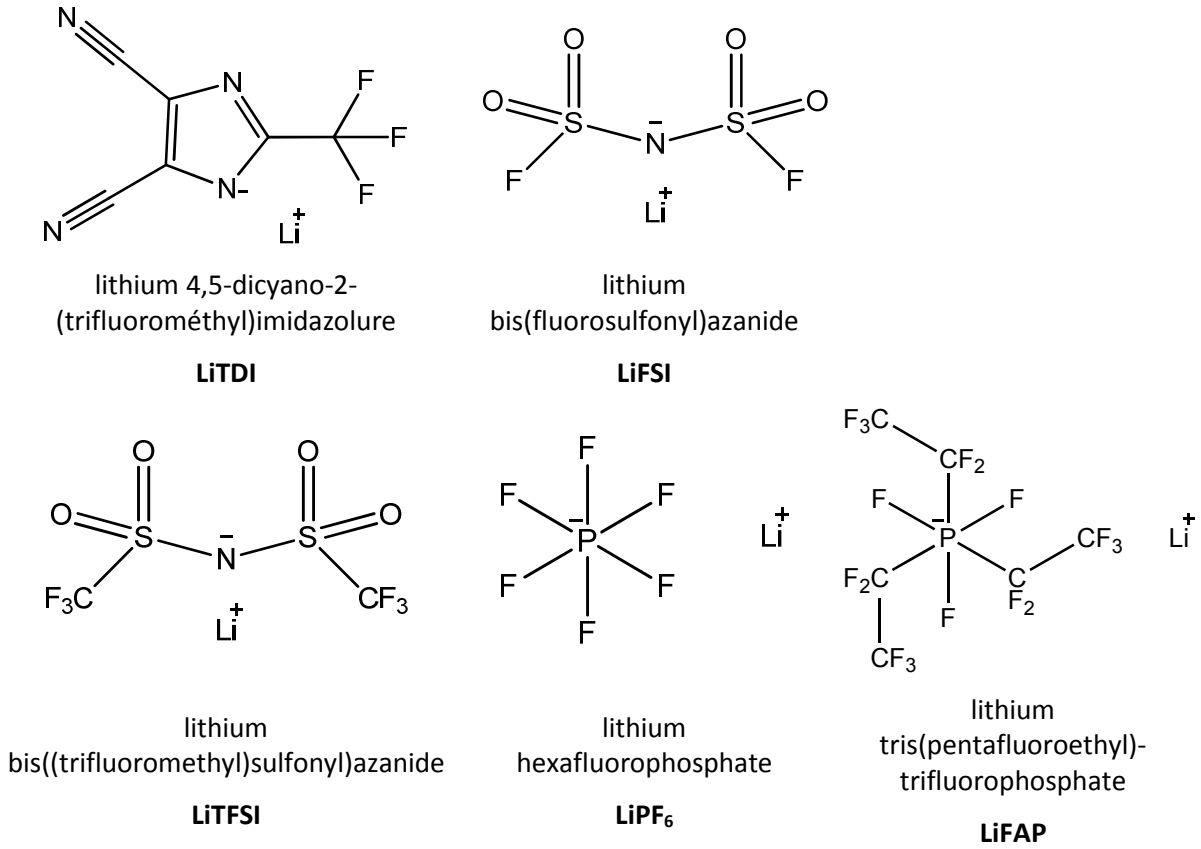


Figure II.1. Formules topologiques et noms des sels de lithium étudiés.

Dans un premier temps, l'influence de la température et de la concentration en sel sur les propriétés de transport seront analysées. Les mesures de conductivité, de viscosité ainsi que les valeurs des coefficients d'autodiffusion seront ensuite exploitées afin d'estimer le nombre de transport cationique des électrolytes d'intérêt, le rayon de solvatation des ions lithium dans chacun d'entre eux et le coefficient de dissociation de chaque sel de lithium dans EC/DMC. Enfin, la solvatation des ions sera discutée en fonction des observations précédentes.

II.2. Conductivités et viscosités de LiTDI et LiFSI dans EC/DMC comparées à celles de $LiPF_6$, LiTFSI et LiFAP

La conductivité et la viscosité sont deux des grandeurs parmi les plus importantes pour caractériser un électrolyte et dépendent de la nature du sel dissout, de sa concentration et de la température du milieu. La conductivité de l'électrolyte correspond à l'aptitude des ions porteurs de charges à se déplacer librement, permettant ainsi le passage d'un courant électrique. La viscosité, quant à elle, correspond à la résistance que présente le fluide à l'écoulement et à la mobilité des porteurs de charges. L'électrolyte idéal est donc un électrolyte à la fois très conducteur et très fluide.

II.2.1. Partie expérimentale

Les sels de lithium LiTDI et LiFSI ont été fournis par Arkema. $LiPF_6$, LiTFSI et LiFAP ont été achetés respectivement chez Fluorochem, Solvionic et Merck. Hormis l'électrolyte LiFAP-EC/DMC, acheté déjà formulé et utilisé tel qu'il a été reçu, les autres électrolytes ont été préparés par ajout de sel dans le binaire EC/DMC lui-même préparé par pesée, en boite à gants. Les solvants EC et DMC de haute pureté (> 99 %) ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Afin de réduire au maximum le taux d'eau un sachet dessicant a été introduit dans chaque flacon d'électrolyte et ces derniers laissés 48h avant d'être utilisés. Le taux d'eau des échantillons a été mesuré à l'aide d'un coulomètre de type Karl-Fisher. LiTDI est un sel très hygroscopique et a dû être séché sous vide à 120°C avant d'être conservé en boite à gants. Malgré cela, son taux d'eau a toujours été mesuré autour de 100 ppm. Tous les autres électrolytes ont présenté des taux inférieurs à 20 ppm.

Durant ces travaux de thèse, les mesures de conductivité ont été réalisées à l'aide de deux instruments différents. Le premier est un conductimètre Crison (GLP 31) multifréquences (1000-5000 Hz). Les températures de mesures ont été fixées par un bain thermostaté JULABO avec une précision de 0,2 °C. Avant chaque mesure, la cellule de conductivité a été étalonnée en utilisant des étalons de KCl à trois concentrations différentes. Le deuxième instrument est un conductimètre BioLogic multivoies composé d'un module de mesure d'impédances (MCM 10) connecté à un module de Peltier (WTSH 10) permettant des mesures de conductivité entre -40 °C et 150 °C. Les cellules de mesure, constituées

d'électrodes parallèles en platine, ont été remplies et fermées en boite à gants protégeant ainsi les échantillons d'une exposition à l'air et à toutes traces d'humidité.

Les mesures de viscosité ont été effectuées entre 20 °C et 80 °C à l'aide d'un densimètre Anton Parr (model 60/602, Anton Parr, France) couplé à un viscosimètre à bille (Lovis 2000/ME, Anton Parr, France) permettant la mesure de la viscosité cinématique. La température de chaque module est contrôlée avec une incertitude de ± 0,02 °C. Le densimètre a été préalablement étalonné à l'aide d'un étalon d'eau desionisée prévu à cet effet et avec de l'air sec à pression atmosphérique. De l'eau desionisée a été utilisée pour étalonner le viscosimètre. Les incertitudes de mesures de viscosité et de densité sont inférieures à 0,01 mPa.s et 5.10^{-5} g.cm^{-3} respectivement.

II.2.2. Influence de la concentration en sel sur le couple (σ, η)

II.2.2.1. Interprétation des résultats de conductivité et de viscosité

L'évolution de la conductivité des sels de lithium LiTDI, $LiPF_6$, LiFSI et LiTFSI en fonction de leur concentration dans le mélange binaire EC/DMC à 25 °C est présentée Figure II.2. Les résultats de conductivité en fonction de la concentration concernant LiFAP à 25 °C dans EC/DMC ont été relevés de la littérature [1].

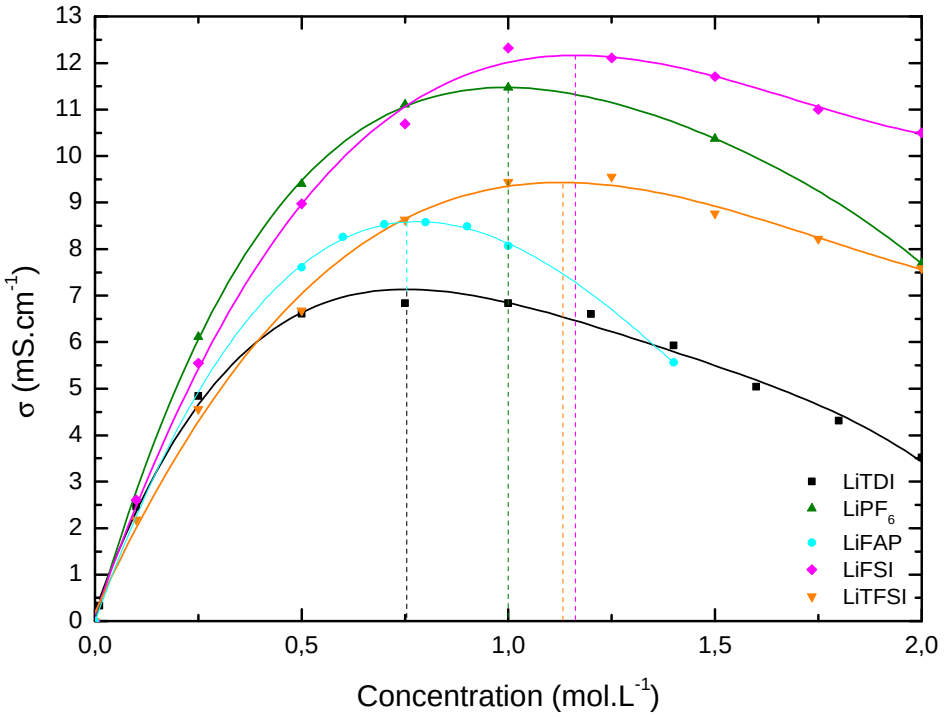


Figure II.2. Conductivité de LiTDI, $LiPF_6$, LiFSI, LiTFSI et LiFAP dans EC/DMC à 25 °C en fonction de la concentration en sel.

Pour chacun des sels, la conductivité augmente avec la concentration jusqu'à atteindre un maximum σ_{max} puis décroit jusqu'à la limite de solubilité du sel. Dans EC/DMC à 25 °C, le maximum de conductivité pour LiTDI est atteint pour une concentration C_m de 0,75 mol.L^{-1} alors que ce maximum est obtenu à 1,00 mol.L^{-1}, 1,13 mol.L^{-1} et 1,16 mol.L^{-1} pour $LiPF_6$, LiTFSI et LiFSI respectivement. Ignat'ev *et al.* ont rapporté que dans le cas de LiFAP la conductivité optimale dans EC/DMC est obtenue pour une concentration en sel de 0,75 mol.L^{-1} [1]. D'autre part, l'allure des « cloches » obtenues pour chaque famille de sel est assez caractéristique. Les sels de lithium LiFSI et LiTFSI présentent des maxima proches et des pentes après maximum similaires, tandis que les deux sels de fluorophosphates, $LiPF_6$ et LiFAP, montrent des pentes de conductivité après maximum bien plus importantes. Finalement, il peut être noté que LiFSI présente dans le binaire EC/DMC une conductivité plus avantageuse que les autres sels étudiés. Les valeurs du maximum de conductivité pour chaque sel sont présentées Tableau II.1.

Tableau II.1. Valeur de la conductivité maximum σ_{max} de LiX (X = TDI, PF_6, FAP[1], FSI et TFSI) et de la concentration C_m à laquelle elle est obtenue à 25 °C.

	LiTDI	LiFSI	$LiPF_6$	LiFAP	LiTFSI
σ_{max} (mS.cm^{-1})	6,8	12,3	11,4	8,6	9,4
C_m (mol.L^{-1})	0,75	1,16	1,00	0,75	1,13

Le maximum de conductivité est obtenu quand l'accroissement de la viscosité de l'électrolyte l'emporte sur celui du nombre de porteurs de charges [2, 3]. Dans un premier temps, l'ajout de sel se traduit par une augmentation du nombre d'ions libres en solution et donc de la conductivité de l'électrolyte. Puis, à une concentration proche de C_m la viscosité augmente fortement comme il peut être observé Figure II.3, où l'évolution de la viscosité des sels de lithium dans EC/DMC a été tracée en fonction de la concentration. Par ailleurs, à forte concentration en sel, l'association en paires d'ions devient croissante ce qui limite aussi la conductivité. En effet, la mobilité ionique au sein des électrolytes à base de LiTDI et de LiFAP devient limitante bien avant celles des électrolytes à base de $LiPF_6$, LiFSI et LiTFSI. Niedzicki *et al.* ont démontré qu'au-delà d'une concentration massique de 0,63 mol.L^{-1} (près de 0,75 mol.L^{-1}) le pourcentage d'ions libres en solution passe en dessous de celui de paires d'ions et de plus gros agrégats [4]. Cette observation explique pourquoi le maximum de conductivité de LiTDI est atteint à une plus faible concentration que $LiPF_6$ par exemple.

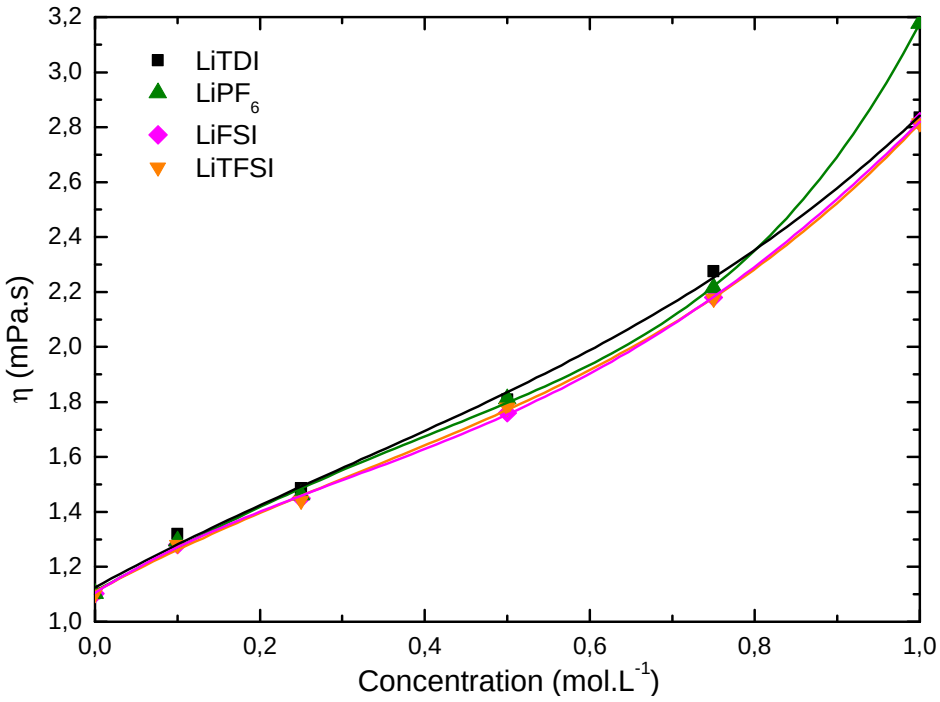


Figure II.3. Viscosité de LiTDI, $LiPF_6$, LiFSI et LiTFSI dans EC/DMC à 25 °C en fonction de la concentration en sel.

La Figure II.4 représente l'influence de la température sur la concentration C_m. Un décalage de C_m vers de plus hautes concentrations est observable lors de l'augmentation de la température. Ce phénomène est le résultat de l'augmentation de la fluidité du milieu avec la température.

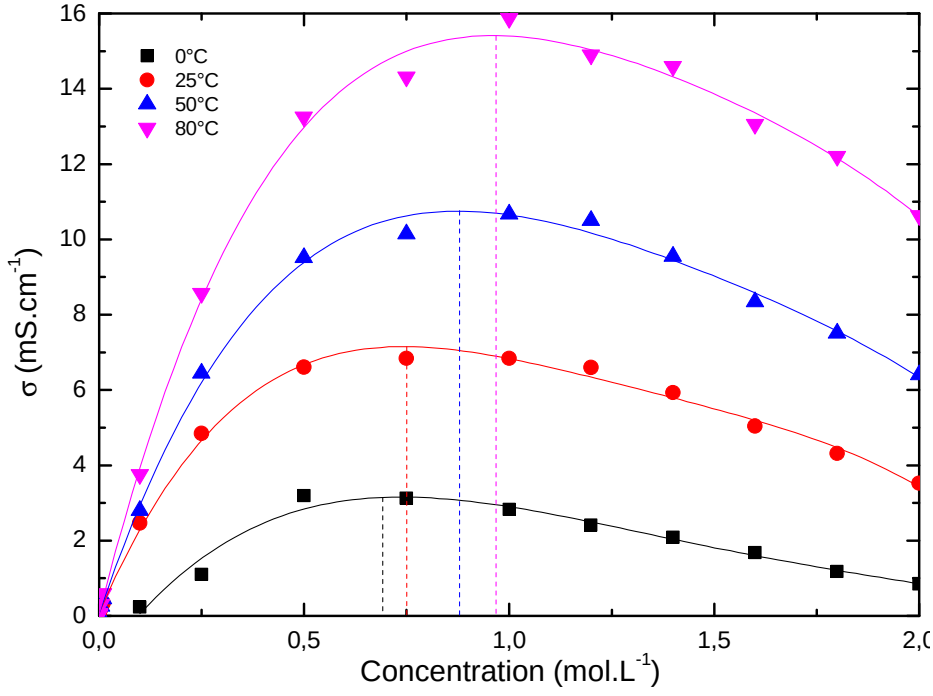


Figure II.4. Conductivité de LiTDI dans EC/DMC en fonction de la concentration en sel à 0 °C, 25 °C, 50 °C et 80 °C.

Savoir comment la conductivité d'un électrolyte évolue en fonction de la concentration est utile pour leur formulation. L'utilisation de modèles empiriques comme l'équation de Casteel-Amis permet alors, avec un minimum de résultats expérimentaux, d'estimer la conductivité d'un électrolyte en fonction de la concentration.

II.2.2.2. Description de l'évolution de la conductivité par l'équation de Casteel-Amis

Casteel et Amis ont proposé en 1972 une équation à quatre variables *a, b, c* et *d* permettant de décrire l'évolution de la conductivité d'un électrolyte en fonction de sa concentration en sel [5]. Cette équation a depuis été nommée équation de Casteel-Amiss et a été largement employée pour prédire la conductivité de nombreux électrolytes sur une large gamme de concentration [6-10]. L'équation de Casteel-Amis a été donnée sous deux formes équivalentes. La première forme fait intervenir les quatre variables *a,b,c* et *d* (Eq. II.1):

$$\sigma = C^a \exp(-bC^2 + cC + d) \qquad \text{Eq. II.1.}$$

avec σ et C la conductivité et la concentration en sel de l'électrolyte à une même température. La seconde expression de l'équation de Casteel-Amis ne fait intervenir que deux variables *a* et *b* et utilise les valeurs de la conductivité maximum atteint par l'électrolyte σ_{max} et la concentration C_{max} en sel à laquelle elle est obtenue (Eq. II.2):

$$\sigma = \sigma_{max} \left(\frac{C}{C_{max}}\right)^a exp\left[-bC_{max}{}^2 \left(\frac{C}{C_{max}} - 1\right)^2 - a\left(\frac{C}{C_{max}} - 1\right)\right] \qquad \text{Eq. II.2.}$$

Les paramètres *a* et *b* pour LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP, LiTFSI et LiFSI ont été déterminés en ajustant au mieux l'équation de Casteel-Amis telle qu'elle est exprimée Eq. II.2 connaissant les valeurs de C_{max} et σ_{max} pour chacun d'entre eux (Tableau II.1). Leurs valeurs ont été regroupées dans le Tableau II.2 et les courbes de conductivité en fonction de la concentration ainsi que leur ajustement par l'équation de Casteel-Amis sont présentées Figure II.5.

Tableau II.2. Valeurs des paramètres de l'équation de Casteel-Amis pour LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP, LiTFSI et LiFSI dans EC/DMC à 25°C.

	σ_{max} (mS.cm^{-1})	C_{max} (mol.L^{-1})	*a*	*b* (L^2.mol^{-2})
LiTDI	6,8	0,75	0,7	0,10
$LiPF_6$	11,4	1,00	0,9	0,12
LiFAP	8,6	0,75	1,6	0,10
LiTFSI	9,4	1,13	0,9	0,05
LiFSI	12,3	1,16	1,1	-0,05

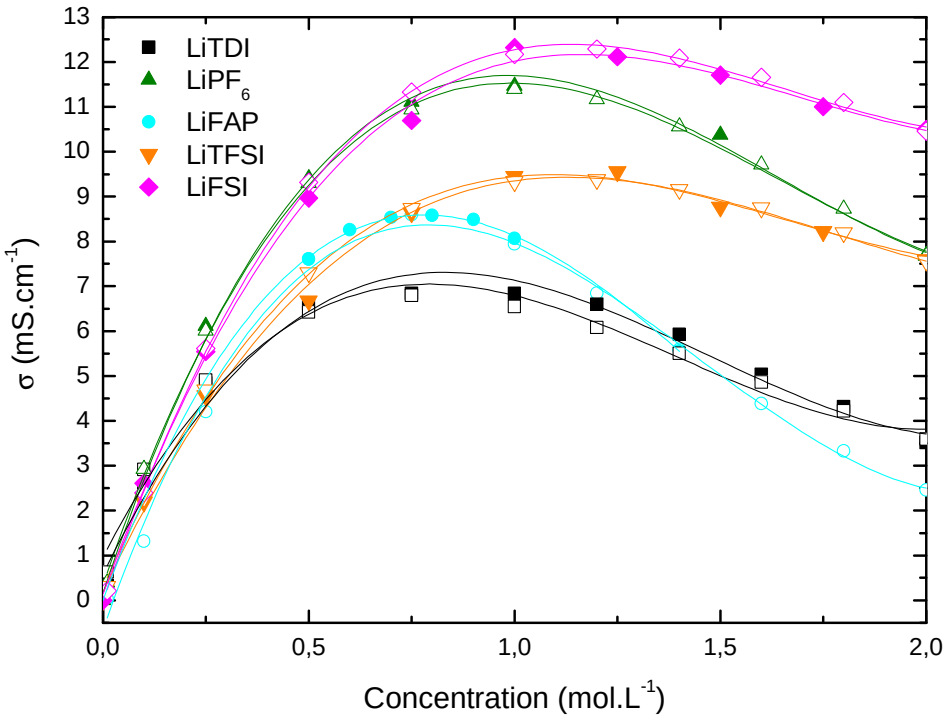


Figure II.5. Conductivité expérimentale (symboles pleins) et ajustement par l'équation de Casteel-Amis (symboles vides) de LiTDI, $LiPF_6$, LiTFSI et LiFSI dans EC/DMC à 25 °C en fonction de la concentration.

Le traitement des données expérimentales de conductivité via l'équation Eq. II.2 a montré que le paramètre *b* influence principalement l'ajustement au-delà de la conductivité maximale alors que le paramètre *a* influence l'ajustement à faibles concentrations. Dans tous les cas, *b* a été trouvé bien inférieur à *a* et peut être négligé lorsque la concentration ne dépasse pas C_{max}. D'autre part, lorsque la concentration en sel dépasse celle à laquelle est obtenue le maximum de conductivité, l'erreur sur la conductivité calculée via l'équation de Casteel-Amis croit [6]. Néanmoins, en connaissant tous les paramètres de cette équation il est désormais possible de déterminer les conductivités situées de chaque côté de la conductivité maximale de chaque électrolyte et d'estimer la conductivité qu'auraient ces électrolytes à très haute concentration s'il n'y avait aucune saturation en sel.

II.2.3. Influence de la température sur le couple (σ, η)

La température joue un rôle important dans le fonctionnement d'une batterie. Il est donc impératif de savoir comment sont modifiées les propriétés de transport, en particulier la conductivité et la viscosité, de l'électrolyte employé lors d'une variation de température.

II.2.3.1. Evolution de la conductivité et de la viscosité en fonction de la température

L'évolution de la conductivité de LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP, LiFSI et LiTFSI à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC est exposée Figure II.6. Parmi les sels étudiés ici, LiTDI présente la plus faible conductivité (6,8 mS.cm^{-1} à 25 °C) et LiFSI la plus haute (12,3 mS.cm^{-1} à 25 °C) suivi de près par $LiPF_6$ (11,5 mS.cm^{-1} à 25 °C).

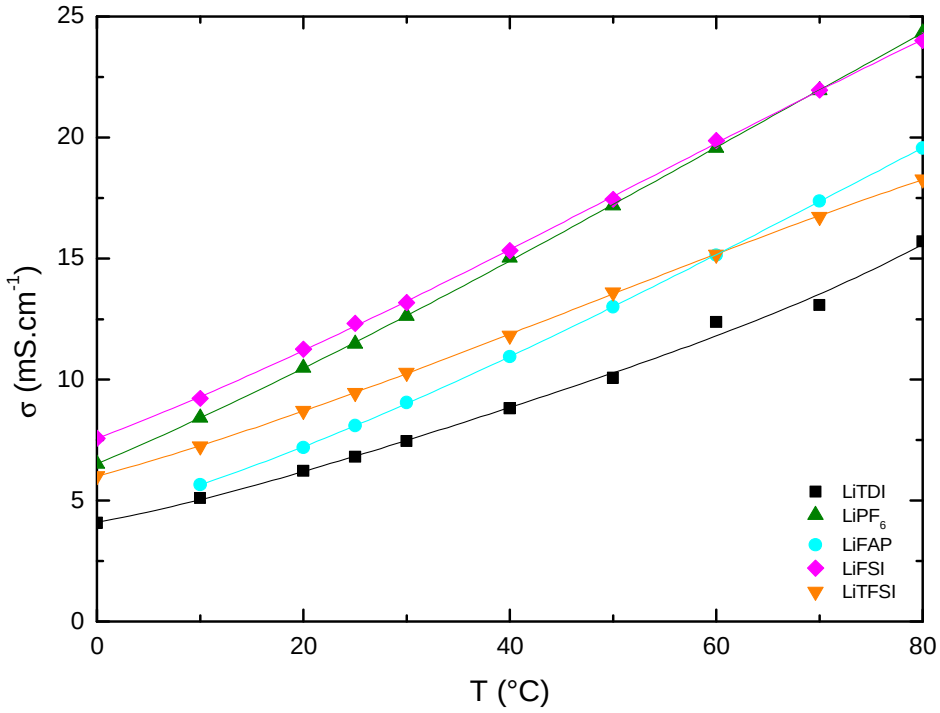


Figure II.6. Conductivité de LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP, LiFSI et LiTFSI à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC en fonction de la température.

Les viscosités de chaque sel sont données Figure II.7. en fonction de la température. L'électrolyte à base de LiTDI présente une viscosité proche de celles de LiTFSI et de LiFSI, qui sont similaires, et plus faible que les électrolytes à base de $LiPF_6$ et de LiFAP. Ceci est dû à plusieurs facteurs :

(i) la délocalisation de la charge négative de l'anion de Hückel TDI^- rend les interactions électrostatiques entres les ions de charges opposées plus faibles que celles existantes entre Li^+ et PF_6^- ou FAP^- où la charge négative est localisée [11].

(ii) la forme plate de l'anion TDI^- limite la friction entre celui-ci et les molécules de solvant contrairement à la forme sphérique de PF_6^- et asymétrique de FAP^- responsable d'une augmentation des forces de cisaillement au sein de l'électrolyte, principalement dans le cas de FAP^-.

(iii) d'après Niedzicki *et al.* [4] LiTDI forme une proportion importante d'espèces neutres telles que des paires d'ions ou sous forme d'espèces faiblement chargées telles que les ions triples

[$Li(TDI)_2^-$, Li_2TDI^+] et des agrégats ioniques, générant moins d'interactions entre espèces chargées.

Cette dernière observation est en accord avec la plus faible conductivité de LiTDI par rapport à LiTFSI et LiFSI dans EC/DMC. LiTFSI et LiFSI possèdent également des anions avec une charge négative délocalisée expliquant leur faible viscosité par rapport à LiFAP et $LiPF_6$. De plus, leurs structures linéaires leur permettent un meilleur passage entre molécules de solvant au sein de l'électrolyte [12].

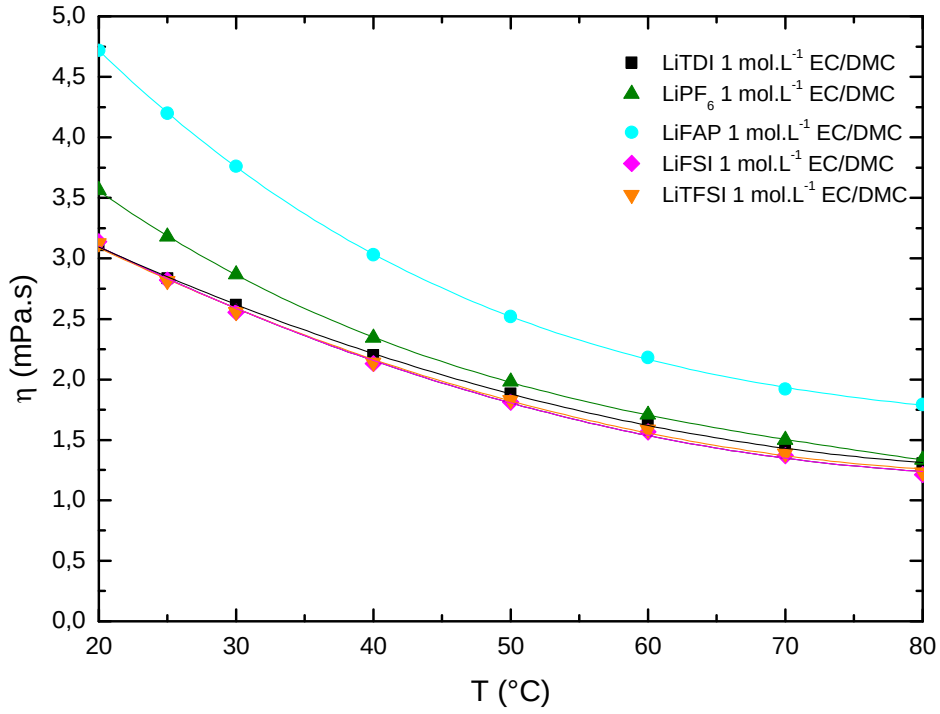


Figure II.7. Viscosité de LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP, LiFSI et LiTFSI dans EC/DMC à 1 $mol.L^{-1}$ en fonction de la température.

II.2.3.2. Modélisation du couple (σ, η) et énergies d'activation

Lorsqu'une grandeur telles que la viscosité ou la conductivité varie en fonction de la température selon l'équation Eq. II.3. ou Eq. II.4. respectivement, celle-ci respecte la loi empirique d'Arrhenius énoncée par le scientifique suédois Svante August Arrhenius en 1889.

$$\eta = \eta_0 exp\frac{1}{R}\left[\frac{Ea_\eta}{T}\right] \quad \text{Eq. II.3.}$$

$$\sigma = \sigma_0 exp\frac{1}{R}\left[\frac{-Ea_\sigma}{T}\right] \quad \text{Eq. II.4.}$$

où Ea_η et Ea_σ sont les énergies d'activation relatives à la viscosité et à la conductivité et η_0 et σ_0 des constantes pré exponentielles qui n'ont pas de signification physique. Les énergies d'activation ($J.mol^{-1}$) représentent l'énergie à apporter au système chimique par élévation de la température pour, dans le

cas présent, diminuer et augmenter respectivement la viscosité et la conductivité de ce système. *R* est la constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Comme le montre la Figure II.8, le logarithme népérien de la conductivité et de la viscosité évolue linéairement en fonction de l'inverse de la température entre 20 °C et 80 °C pour LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP et LiFSI.

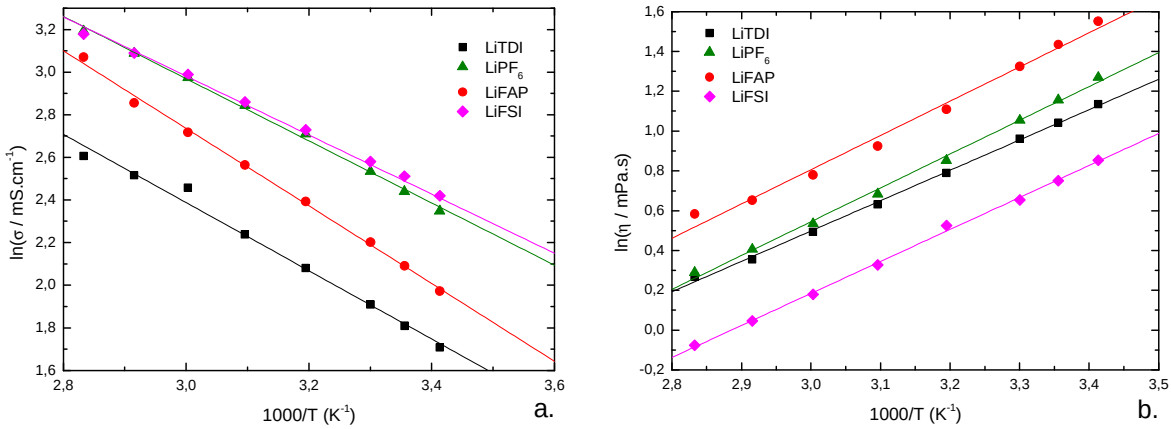


Figure II.8. Influence de la température sur la conductivité (a) et la viscosité (b) des sels LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP et LiFSI à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC.

Chaque électrolyte présente donc bien un comportement de type Arrhenius entre 20 °C et 80 °C. Les énergies d'activations Ea_η et Ea_σ ainsi que les constantes η_0 et σ_0 obtenues sont présentées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3. Paramètres d'ajustement d'Arrhenius pour la conductivité et la viscosité des électrolytes à base de LiTDI, LiFSI, $LiPF_6$ et LiFAP et à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC avec R^2 le coefficient de corrélation.

Conductivité	σ_0 ($mS.cm^{-1}$)	Ea_σ ($kJ.mol^{-1}$) ±0,5	R^2
LiTDI	1324	13,6	0,9948
LiFSI	1292	11,6	0,9965
$LiPF_6$	1545	12,1	0,9986
LiFAP	3630	15,1	0,9986

Viscosité	η_0 (mPa.s)	Ea_η (kJ.mol^{-1}) ±0,5	R^2
LiTDI	0,017	14,1	0,9992
LiFSI	0,009	13,4	0,9979
$LiPF_6$	0,011	14,1	0,9984
LiFAP	0,013	14,3	0,9947

D'après les valeurs de Ea_σ, une augmentation de conductivité demande théoriquement moins d'énergie pour les sels $LiPF_6$ et LiFSI que pour LiTDI ou LiFAP. Une augmentation de température aura donc pour effet d'agrandir l'écart entre la conductivité de $LiPF_6$ et celle de LiTDI, par exemple. Cette observation est en accord avec les résultats de conductivité en fonction de la température présentés Figure II.6. Par exemple, la différence de conductivité entre $LiPF_6$ et LiTDI à 25 °C est de 4,66 mS.cm^{-1} et celle à 80 °C de 8,63 mS.cm^{-1}. D'après la Figure II.7, présentant la viscosité des électrolytes en fonction de la température, l'ordre attendu des énergies d'activation était : Ea_η(LiFAP) < Ea_η($LiPF_6$) < Ea_η(LiTDI) ≈ Ea_η(LiFSI) ≈ Ea_η(LiTFSI) mais ce n'est pas le cas. En effet, les valeurs de Ea_η sont toutes similaires. Les variations en fonction de la température de la viscosité et de la conductivité des électrolytes ne peuvent donc pas être décrites par la loi d'Arrhenius seule. En effet, ces grandeurs ne dépendent pas que de la température.

Le produit *W* de la conductivité et de la viscosité (Eq. II.5.), nommé produit de Walden, et son évolution en fonction de la température représente l'interdépendance de la conductivité et de la viscosité d'une solution ionique:

$$W = \sigma.\eta \qquad \text{Eq. II.5.}$$

Puis en utilisant les expressions données par les équations Eq. II.3. et Eq. II.4. l'égalité suivante est obtenue :

$$W = \sigma.\eta = \sigma_0\eta_0 \exp\frac{1}{R}\left(\left[\frac{-Ea_\sigma}{T}\right] + \left[\frac{Ea_\eta}{T}\right]\right) \qquad \text{Eq. II.6.}$$

Dans le cas de LiTDI et de LiFAP $Ea_\sigma \approx Ea_\eta$. Cela signifie que *W* est indépendant de la température. Pour ces électrolytes la conductivité ne dépend donc que de la viscosité et inversement. Les variations de *W* en fonction de la température sont représentées Figure II.9 pour les cinq électrolytes.

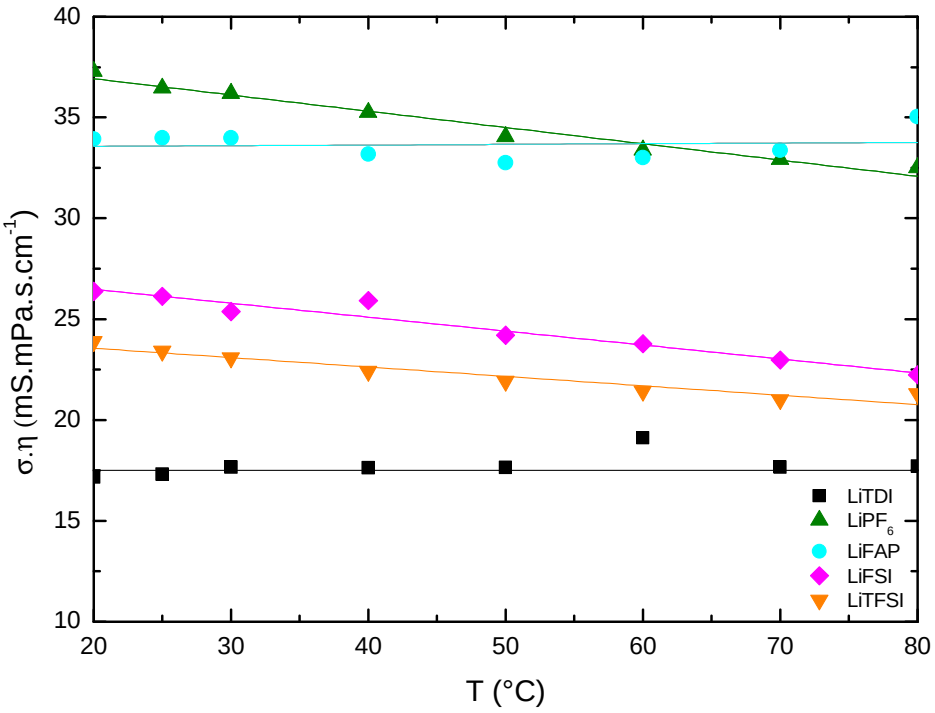


Figure II.9. Influence de la température sur le produit W = σ.η *de LiX (X=TDI, PF_6, FAP, FSI ou TFSI) à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC.*

Il sera expliqué par la suite que le produit de Walden est directement lié à la dissociation du sel [13]. En conséquence, il est possible de prévoir que les dissociations de LiTDI et de LiFAP ne dépendront pas ou peu de la température contrairement à celles de $LiPF_6$, LiFSI et de LiTFSI dans EC/DMC.

II.2.4. Estimation du rayon de solvatation de Li^+ via l'équation de Jones-Dole-Kaminsky pour LiTDI et LiFSI

En 1929, Grinnell Jones et Malcolm Dole [14] montrent que la viscosité relative de solutions de concentrations en sel inférieures à 0,2 mol.L^{-1} peut s'écrire de la façon suivante :

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{C} + BC \qquad \text{Eq. II.7.}$$

où $\eta_r = \eta/\eta^0$, η^0 et C sont la viscosité relative, la viscosité du solvant pur, et la concentration en sel. A et B sont des constantes représentant respectivement les interactions ion-ion à longues distances et les interactions soluté-solvant à courtes distances. Puis en 1957, Kaminsky [17] propose l'équation de Jones-Dole-Kaminsky (Eq. II.8) pour permettre l'ajustement de la viscosité à des concentrations plus élevées (1 à 3 mol.L^{-1} maximum). Celle-ci est couramment citée dans la littérature [12, 15, 16].

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{C} + BC + DC^2 \qquad \text{Eq. II.8.}$$

où D est une constante [18] qui représenterait les interactions structurelles soluté-solvant à courtes distances [19]. Pour des concentrations inférieures à 0,1 mol.L^{-1}, le terme DC^2 est négligeable par rapport

au reste de l'équation mais à partir de 1 mol.L^{-1} celui-ci devient dominant ce qui est en accord avec l'allure des courbes présentées dans le graphe de la Figure II.3.

Une estimation du rayon de solvatation des ions lithium dans EC/DMC peut être obtenue en adaptant la relation d'Einstein relative à la viscosité de sphères dures en solution [20], donnée par l'équation Eq. II.9, à l'équation de Jones-Dole-Kaminsky (Eq. II.8.). Le rayon de solvatation effectif $r_{s,eff}$ (Eq. II.9'.) correspond au rayon d'une sphère solide ayant le même impact sur la viscosité que le sel de lithium solvaté.

$$B = 2.5\left[\frac{4}{3}\pi r_{s,eff}^{3} N_A\right] \qquad \text{Eq. II.9.}$$

$$r_{s,eff} = \sqrt[3]{\frac{3}{10\pi N_A}B} \qquad \text{Eq. II.9'.}$$

où B est la constante de l'équation de Jones-Dole-Kaminsky représentant les interactions soluté-solvant à courtes distance et N_A le nombre d'Avogadro (6,022 x 10^{23} mol^{-1}).

Pour des concentrations supérieures 0,1 mol.L^{-1} le terme A$\sqrt{C}$ peut être considéré comme négligeable [21]. Eq. II.8. peut alors être écrite de la façon suivante :

$$\eta_r = 1 + BC + DC^2 \qquad \text{Eq. II.8'.}$$

La viscosité relative de LiTDI et de LiFSI dans EC/DMC a été tracée en fonction de la concentration en sel Figure II.10 à plusieurs températures. Les équations des courbes obtenues respectent parfaitement l'expression donnée Eq. II.8'. (R^2 = 0,9999 pour chaque courbe).

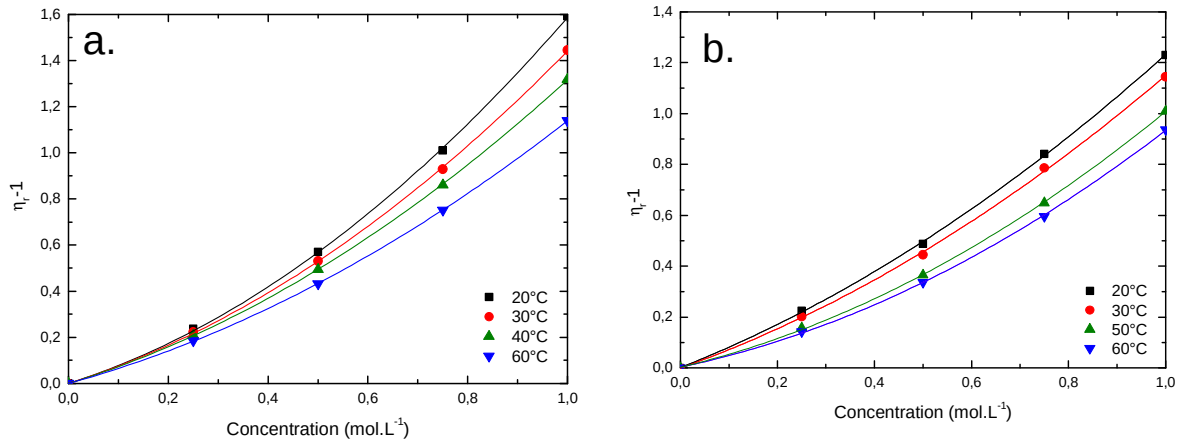


Figure II.10. Variation de la viscosité relative (η_r-1) en fonction de la concentration en LiTDI (a.) et LiFSI (b.) dans EC/DMC à plusieurs températures.

Les valeurs des constantes B ainsi que celles de $r_{s,eff}$, calculées en utilisant l'équation Eq. II.8' pour les électrolytes à base de LiTDI, LiFSI, $LiPF_6$ et LiTFSI, ont été regroupées dans le Tableau II.4. Le rayon $r_{s,eff}$ a été tracé en fonction de la température pour chacun d'entre eux Figure II.11. La constante D, dont la valeur n'est pas donnée ici, diminue lorsque la température augmente dans tous les cas. Cette forte dépendance à la température était prévisible car la constante D correspond aux interactions structurelles et une élévation de la température augmente l'agitation thermique au sein de l'électrolyte impactant ces interactions.

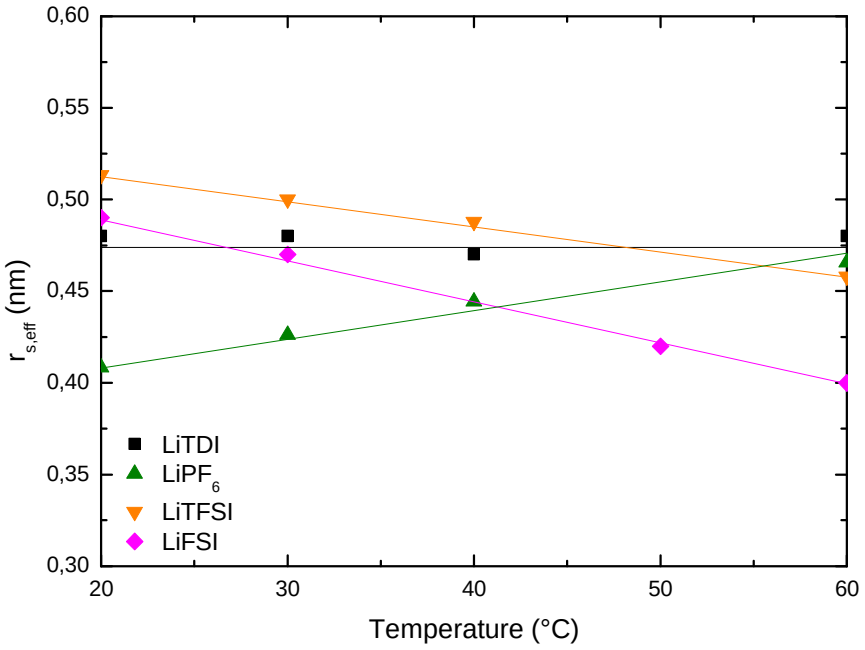


Figure II.11. Variation du rayon de solvatation effectif du lithium, calculé à l'aide l'équation de Jones-Dole-Kaminsky et de la relation d'Einstein, pour les électrolytes à base de LiTDI, LiFSI, $LiPF_6$ et LiTFSI en fonction de la température.

D'après les résultats obtenus, la constante B ne varie que très peu entre 20 °C et 60 °C dans le cas de LiTDI et connait au contraire une forte croissance dans le cas de $LiPF_6$ et une forte décroissance dans le cas de LiFSI et LiTFSI. Cela se traduit par un rayon de solvatation effectif constant sur cette gamme de température pour LiTDI tandis que celui-ci croit pour $LiPF_6$ et décroit dans les cas de LiTFSI et LiFSI. La raison proviendrait de la nature de l'anion : par exemple, $TFSI^-$ et FSI^-, dont les structures ne diffèrent que par la substitution d'un atome de fluor à chaque groupement $–CF_3$, possèdent une structure linéaire leur permettant d'occuper plus facilement de petits volumes libres entre les molécules de solvant contrairement à l'anions plan TDI^- et l'anion sphérique PF_6^- plus volumineux.

Tableau II.4. Valeurs du coefficient B de l'équation de Jones-Dole-Kaminsky (Eq. II.8') et du rayon de solvatation effectif ($r_{s,eff}$) du lithium pour LiTDI et LiFSI ainsi que pour $LiPF_6$ et LiTFSI dans EC/DMC calculé à l'aide de la relation d'Einstein et de l'équation de Jones-Dole-Kaminsky.

	T (°C)	B ($L.mol^{-1}$)	$r_{s,eff}$ (nm)
LiTDI	20	0,69	0,48
	30	0,68	0,48
	40	0,66	0,47
	60	0,66	0,47
LiFSI	20	0,75	0,49
	30	0,68	0,47
	50	0,45	0,42
	60	0,40	0,40
$LiPF_6$	20	0,43	0,41
	30	0,49	0,43
	40	0,55	0,45
	60	0,64	0,47
LiTFSI	20	0,85	0,51
	30	0,79	0,50
	40	0,73	0,49
	60	0,61	0,46

II.3. Autodiffusion des espèces présentes dans l'électrolyte mesurée par RMN à gradient de champ pulsé

L'autodiffusion des espèces présentes dans l'électrolyte, cation, anion et molécules de solvant, a été mesurée par Résonnance Magnétique Nucléaire à gradient de champ pulsé (RMN-PGSE) [22-25]. Trois noyaux différents ont été sélectionnés pour suivre la diffusion des espèces en solution : les noyaux ^{7}Li, ^{19}F et ^{1}H. Ainsi, il a été possible de distinguer la diffusion des espèces contenant du lithium, de celles contenant du fluor ou de l'hydrogène (molécules de solvant) respectivement. Contrairement aux mesures de conductivité qui ne prennent en compte que la migration des espèces chargées, la RMN-PGSE permet l'étude de la diffusion de toutes les espèces comprenant le noyau étudié, par l'application d'un champ magnétique, et pas seulement les espèces chargées. De ce fait, la diffusion mesurée du noyau ^{7}Li dans

l'électrolyte à base de LiTDI, par exemple, correspond à la moyenne des diffusions des cations Li^+ libres solvatés, des paires d'ions Li^+TDI^-, des triplets et de tous les plus gros agrégats contenant au moins un noyau ^7Li.

Les coefficients d'autodiffusion *D(^{7}Li), D(^{19}F)* et *D(^{1}H)* ont été mesurés en fonction de la concentration pour les électrolytes LiTDI et LiFSI dans EC/DMC et en fonction de la température pour les électrolytes LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP et LiFSI dans EC/DMC.

II.3.1. Conditions expérimentales

Les mesures de RMN à gradient de champ pulsé ont été réalisées au laboratoire ICMN (Interface, Confinement, Matériaux et Nanostructures) sur le site du CNRS d'Orléans par le Dr. Patrice Porion à l'aide d'un spectromètre RMN Brucker DSX100 possédant un aimant supraconducteur de 2,35 T et équipé d'une sonde Micro5 (Brucker) sans système de verrouillage. Les fréquences de résonnance de Larmor sont 100,00 MHz, 38,86 MHz et 94,08 MHz pour les noyaux ^{1}H, ^{7}Li et ^{19}F respectivement. Afin de déterminer les énergies d'activation relative à la diffusion, les coefficients de diffusion ont été mesurés sur un intervalle de température allant de 20 °C à 80 °C avec une précision de ± 1 °C et un pas de 5 °C. Les échantillons ont été préparés et scellés dans des tubes de verre en boite à gants. Avant chaque acquisition, les échantillons ont été laissés à la température de mesure pendant une durée de 30 min afin d'être dans un état d'équilibre thermique.

II.3.2. Influence de la concentration en sel de lithium sur les coefficients d'autodiffusion

La diffusivité à 25 °C des différentes espèces présentes dans LiTDI-EC/DMC et LiFSI-EC/DMC est représentée en fonction de la concentration Figure II.12.

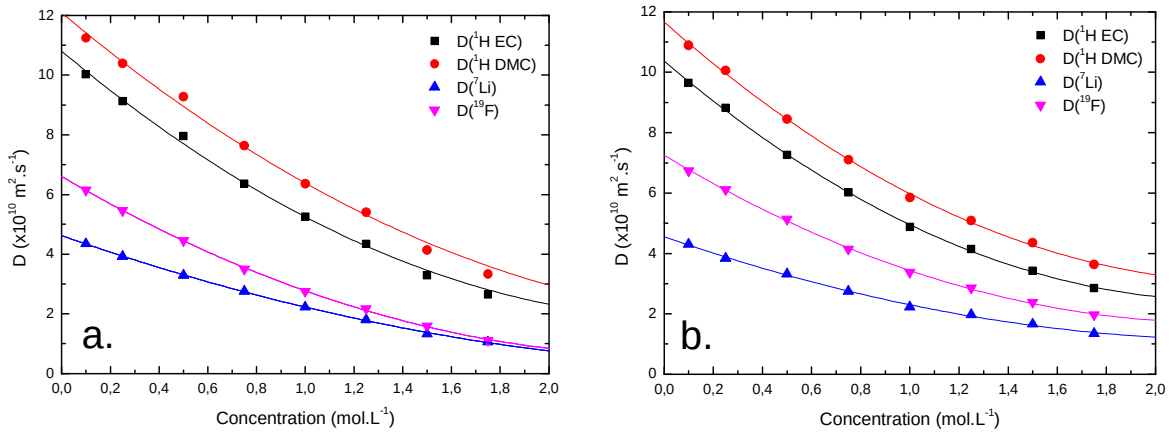


Figure II.12. Variation des coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li, ^{19}F et ^{1}H présents dans les électrolytes LiTDI (a) et LiFSI (b) dans EC/DMC en fonction de la concentration en sel à 25 °C.

Différencier la diffusivité du DMC de celle du EC est rendu possible grâce à l'écart existant entre le déplacement chimique des quatre protons équivalents de la molécule de EC et celui des 6 protons équivalents de la molécule de DMC. Les coefficients d'autodiffusion du EC et du DMC ne dépendent pas de l'anion présent en solution. En émettant l'hypothèse que seul EC solvate les cations Li^+ [26], la plus faible autodiffusion du EC par rapport au DMC peut être expliquée par le fait qu'il s'agisse de la moyenne entre celle des molécules de EC libre et celle des EC solvatant le lithium dont l'autodiffusion est plus faible. Il est intéressant de noter que le coefficient de diffusion des noyaux ^{19}F tend à égaliser celui des noyaux ^{7}Li lorsque la concentration augmente. Dans le cas de LiTDI $D(^{7}Li) = D(^{19}F)$ dès 1,75 $mol.L^{-1}$ alors qu'ils restent encore différents à 2 $mol.L^{-1}$ pour LiFSI. Cette égalité signifie que toutes les espèces possèdent à la fois le noyau ^{7}Li et le noyau ^{19}F et donne une indication sur l'état de dissociation du sel dans EC/DMC. Dès 1,75 $mol.L^{-1}$ les ions Li^+ font majoritairement partie de paires d'ions, de triplets ou d'agrégats chargés plus gros. Ceci justifie la conductivité non nulle de l'électrolyte à cette concentration en sel. LiTDI est donc moins dissocié dans EC/DMC que LiFSI.

II.3.3. Influence de la température sur les coefficients d'autodiffusion : détermination de l'énergie d'activation de diffusion

Les coefficients d'autodiffusion mesurés par RMN-PGSE des espèces comprenant un noyau ^{7}Li ou ^{19}F dans les électrolytes à bases de LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP et LiFSI sont présentés Figure II.13 en fonction de l'inverse de la température.

Afin de mieux apprécier les différences entre sels de lithium, les quatre graphiques de la Figure II.13 ont été regroupés Figure II.14. Il est notable que les espèces contenant l'anion diffusent différemment d'un sel à l'autre contrairement à la diffusion des espèces contenant le lithium. Par exemple, dans le cas de l'électrolyte à base de $LiPF_6$, le coefficient d'autodiffusion à 75 °C des noyaux ^{7}Li ($D(^{7}Li)$ = 5,17 x 10^{-10} $m^2.s^{-1}$) est 1,6 fois plus faible que celui des noyaux ^{19}F ($D(^{19}F)$ = 8,19 x 10^{-10} $m^2.s^{-1}$) alors que pour l'électrolyte à base de LiFAP les deux noyaux diffusent similairement ($D(^{7}Li)$ = 4,75 x 10^{-10} $m^2.s^{-1}$ ≈ $D(^{19}F)$). La diffusivité de l'anion dépend principalement de sa masse molaire : $D(PF_6^-) \geq D(FSI^-) > D(TDI^-) > D(FAP^-)$ et $M(PF_6^-) < M(FSI^-) < M(TDI^-) < M(FAP^-)$. Les masses molaires des différents sels de lithium ont été reportés dans le Tableau II.5.

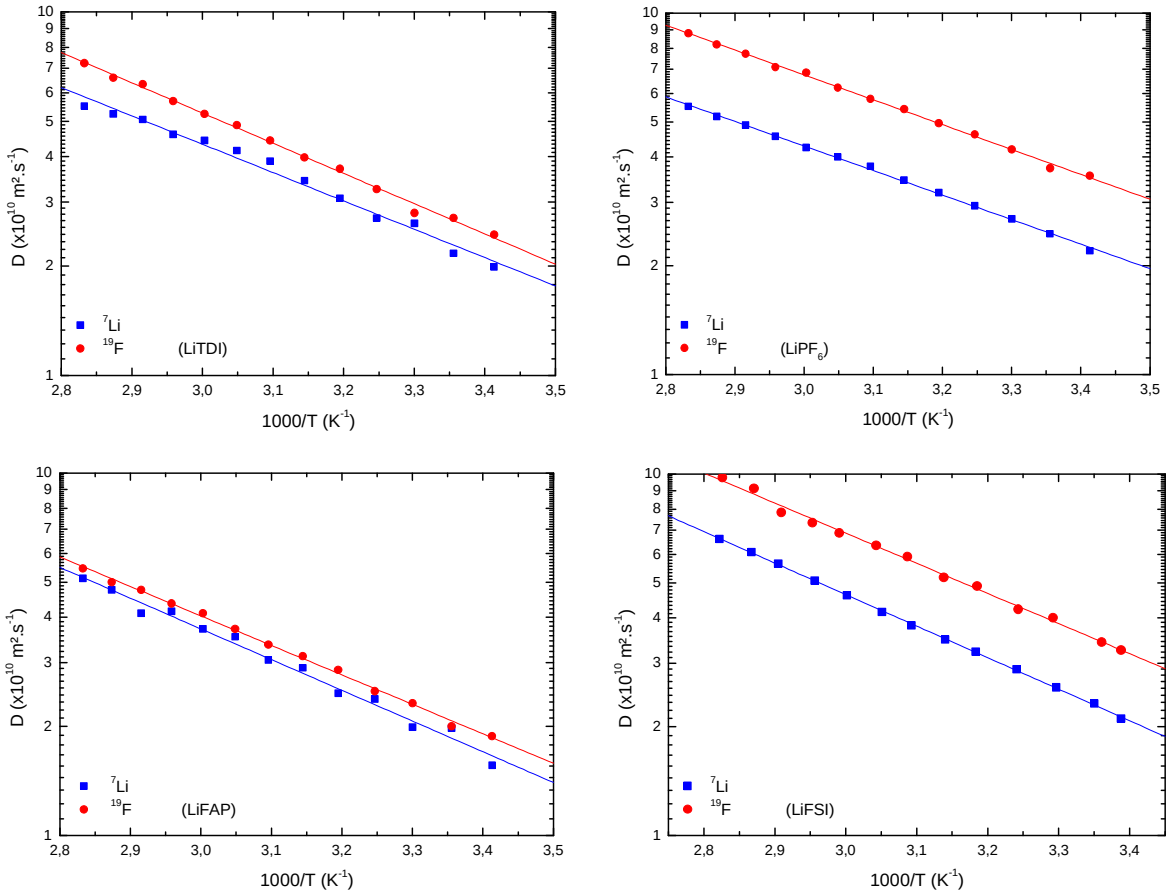


Figure II.13. Variations des coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li et ^{19}F présents dans LiX (X=TDI, PF_6, FAP et FSI) à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC en fonction de l'inverse de la température.

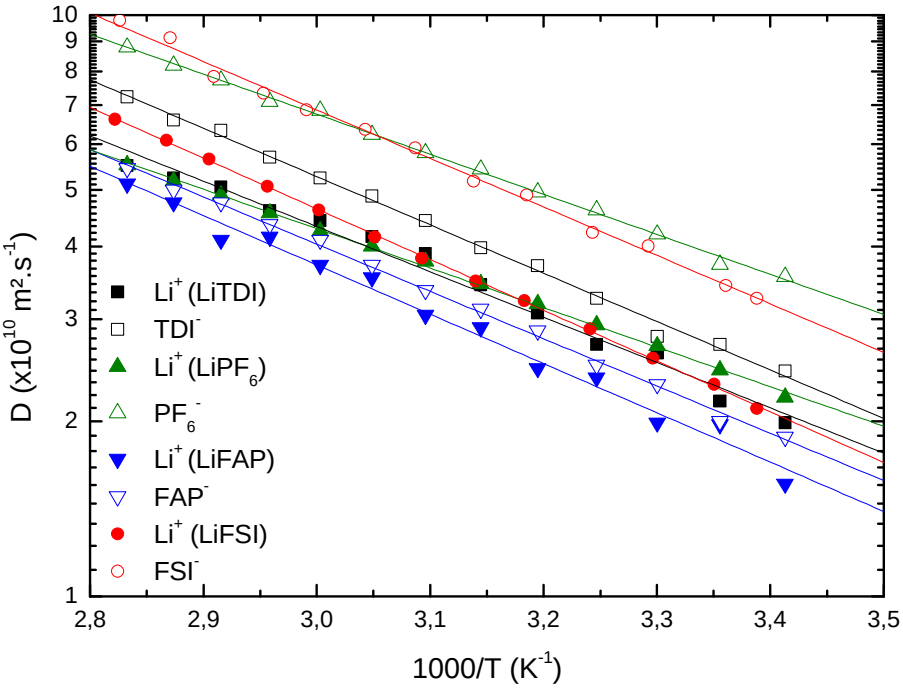


Figure II.14. Regroupement des coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li et ^{19}F dans les électrolytes LiX (X=TDI, PF_6, FAP et FSI) à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC en fonction de l'inverse de la température.

De même que pour la conductivité et la viscosité, l'énergie d'activation relative à la diffusion des espèces contenant du lithium ($Ea_d(^7Li)$) et celle des espèces contenant l'anion ($Ea_d(^{19}F)$) peuvent être obtenues. En effet, d'après la Figure II.13 les variations des coefficients de diffusion en fonction de l'inverse de la température présentent un comportement de type Arrhenius et peuvent être ajustées en conséquence selon l'équation Eq. II.9.

$$D(T) = D_0 exp\frac{1}{R}\left[\frac{-Ea_d}{T}\right] \qquad \text{Eq. II.10.}$$

où D_0 est un paramètre pré exponentiel sans signification physique. Les valeurs de $Ea_d(^7Li)$ et de $Ea_d(^{19}F)$ obtenues sont présentées dans le Tableau II.5. Deux observations peuvent être faites. La première est que pour $LiPF_6$, LiFSI et LiFAP $Ea_d(^7Li) \approx Ea_d(^{19}F)$ alors que dans le cas de LiTDI $Ea_d(^7Li) < Ea_d(^{19}F)$. Une augmentation de température favorisera donc plus la diffusion des espèces contant du lithium que celles contenant l'anion TDI^-. La seconde observation est la dépendance des énergies d'activation à l'anion. En effet les sels ayant un « gros » anion tels que TDI^-, FSI^- et FAP^-, un anion PF_6^- dont trois groupes $-(CF_2-CF_3)$ ont été substitués à trois des atomes de fluor, possèdent des énergies d'activation supérieures à celles de $LiPF_6$. Néanmoins, ni la masse molaire, ni l'augmentation des forces de Van der Waals et donc de la viscosité ne sont directement responsables car Ea_d (LiFSI) ≈ Ea_d (LiFAP) alors que M(LiFSI) < M(LiFAP) et η(LiFSI) < η(LiFAP). Le problème est ici comlexe à analyser car il fait intervenir de trop nombreux paramètres.

Tableau II.5. Paramètres d'ajustement suivant un comportement de type Arrhenius des coefficients d'autodiffusion des espèces possédant le noyau ^7Li ou ^{19}F dans les électrolytes LiX (X=TDI, FSI, PF_6 et FAP) à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC et masse molaire (M) des sels de lithium. R^2 est le coefficient de corrélation de l'ajustement.

	M (g.mol^{-1})	Noyaux	$10^8 D_0$ (m².s^{-1})	Ea_d (kJ.mol^{-1}) ± 0,5	R²
LiTDI	191,9	^{7}Li	7,0	14,1	0,9886
		^{19}F	15,2	15,6	0,9981
LiFSI	187,0	^{7}Li	19,6	16,7	0,9998
		^{19}F	23,6	16,2	0,9957
$LiPF_6$	151,9	^{7}Li	4,7	13,0	0,9989
		^{19}F	8,5	13,4	0,9996
LiFAP	237,9	^{7}Li	13,0	16,3	0,9928
		^{19}F	11,1	15,8	0,9975

II.3.4. Nombre de transport cationique et rayon de solvatation effectif déterminés via les coefficients d'autodiffusion

Le nombre de transport cationique (t^+) et une nouvelle estimation du rayon de solvatation effectif ($r_{Li,eff}$) des ions lithium, la première ayant été obtenue via les mesures de viscosité (partie II.2.4), ont été calculés à partir des valeurs des coefficients d'autodiffusion.

II.3.4.1. Nombre de transport cationique du lithium (t^+)

Lors de la caractérisation d'un électrolyte, il est intéressant de calculer le nombre de transport cationique afin de séparer les contributions respectives des différents porteurs de charges à la conductivité totale. Ici, en supposant que seuls les ions libres participent à la conductivité de l'électrolyte, les porteurs de charges sont le cation Li^+ et son anion. Lors de la formulation d'électrolytes pour une application Li-ion, il faut prendre en considération le nombre de transport cationique en plus de sa conductivité. Ce paramètre traduit la facilité (ou au contraire la difficulté) avec laquelle les ions Li^+ sont transportés d'un coté à l'autre du système. Une valeur élevée de t^+ permettra, par exemple, d'envisager une application en puissance. Dans le cas contraire, même si la solution électrolytique est conductrice (parfois grâces aux autres porteurs de charge), cela ne signifie pas que l'électrolyte soit le mieux adapté au transport des ions Li^+, critère déterminant dans une batterie Li-ion.

II.3.4.1.1. t^+ calculé à partir des coefficients d'autodiffusion (t^+_{RMN})

t^+_{RMN} est calculé pour LiTDI et LiFSI en fonction de la concentration et pour LiTDI, $LiPF_6$, LiFSI et LiFAP en fonction de la température à l'aide de l'équation Eq. II.11 et en utilisant les valeurs de $D(^7Li)$ au lieu de D^+ et $D(^{19}F)$ au lieu de D^-.

$$t^+_{RMN} = \frac{D^+}{D^+ + D^-} \qquad \text{Eq. II.11.}$$

où D^+ et D^- sont respectivement les coefficients d'autodiffusion du cation et de l'anion libres.

Cette équation repose sur le fait de considérer les ions libres or, il a été montré précédemment (Figure II.12) que les sels LiTDI et LiFSI ne sont pas complétement dissociés dans EC/DMC. Les variations de $\frac{D(^7Li)}{D(^7Li)+D(^{19}F)}$ en fonction de la concentration en sel pour les électrolytes à base de LiTDI et de LiFSI sont tracées Figure II.15.

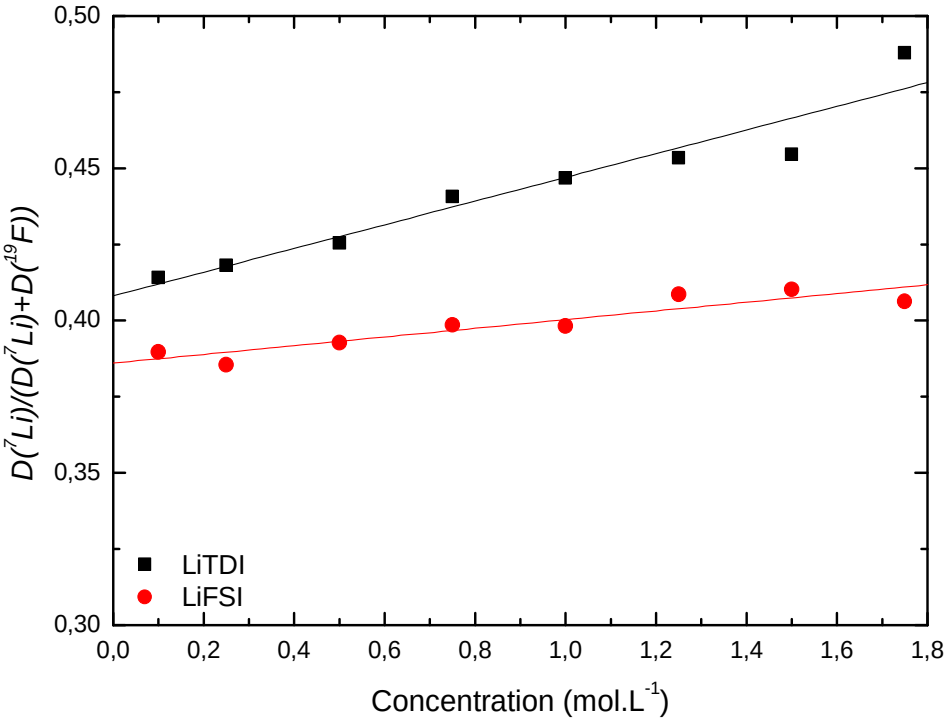


Figure II.15. $\frac{D(^7Li)}{D(^7Li)+D(^{19}F)}$ *en fonction de la concentration en sel pour les électrolytes à base de LiTDI et de LiFSI à 25 °C.*

La Figure II.15 peut être expliquée à l'aide de l'équation Eq. II.12 :

$$\frac{D(^7Li)}{D(^7Li)+D(^{19}F)} = \frac{D^+ + D(sel)}{D^+ + D^- + 2D(sel)} \qquad \text{Eq. II.12.}$$

où *D(sel)* correspond au coefficient de diffusion de toutes les espèces possédant à la fois le noyau ^{7}Li et ^{19}F telles que les paires d'ions et les agrégats. Lorsque la concentration augmente D^+ et D^- diminuent et *D(sel)* augmente jusqu'à ce que $\frac{D(^7Li)}{D(^7Li)+D(^{19}F)}$ = 0,50. A cette valeur, le sel se retrouve complétement associé en solution. C'est le cas de LiTDI vers 1,75 mol.L^{-1} dans EC/DMC comme cela a été montré à partir de la Figure II.12. Les droites tracées en fonction de la concentration Figure II.15 peuvent malgré tout être extrapolées, l'ordonnée à l'origine correspondant au rapport $\frac{D(^7Li)}{D(^7Li)+D(^{19}F)}$ à dilution infinie. Ainsi, comme dans un état de dilution infinie le sel est complétement dissocié, il est possible d'écrire l'égalité suivante et d'en déduire la valeur de t^+_{RMN} (Tableau II.6).

$$\lim_{C \to 0} \frac{D(^7Li)}{D(^7Li) + D(^{19}F)} = \frac{D^+}{D^+ + D^-} = t^+$$

Tableau II.6. Valeur de t^+_{RMN} de LiTDI et LiFSI obtenue par extrapolation à dilution infinie.

	LiTDI	LiFSI
t^+_{RMN}	0,41	0,39

La pente des droites du graphe présenté Figure II.15 dépend de l'état de dissociation du sel de lithium à une concentration donnée. En effet, moins le sel est dissocié, plus la valeur de *D(sel)* est grande et donc plus la pente est importante. Ici encore LiTDI montre une dissociation plus faible que LiFSI dans EC/DMC. Afin d'étudier l'effet de la température sur le nombre de transport cationique le rapport $\frac{D(^7Li)}{D(^7Li)+D(^{19}F)}$ a été tracé en fonction de la température pour les différents sels à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC (Figure II.16). Il apparait clairement que t^+ ne dépend pas de la température du milieu. De plus, si le sel est suffisamment dissocié à 1 mol.L^{-1} et donc la pente de la droite $\frac{D(^7Li)}{D(^7Li)+D(^{19}F)}$ = f(C) faible, il est possible d'écrire que $\frac{D(^7Li)}{D(^7Li)+D(^{19}F)} \approx t^+_{RMN}$. C'est le cas de LiFSI ($\frac{D(^7Li)}{D(^7Li)+D(^{19}F)}$ = 0,40 pour une concentration en LiFSI de 1 mol.L^{-1}). C'est également le cas de $LiPF_6$ et de LiFAP dont l'état de dissociation sera donné par la suite.

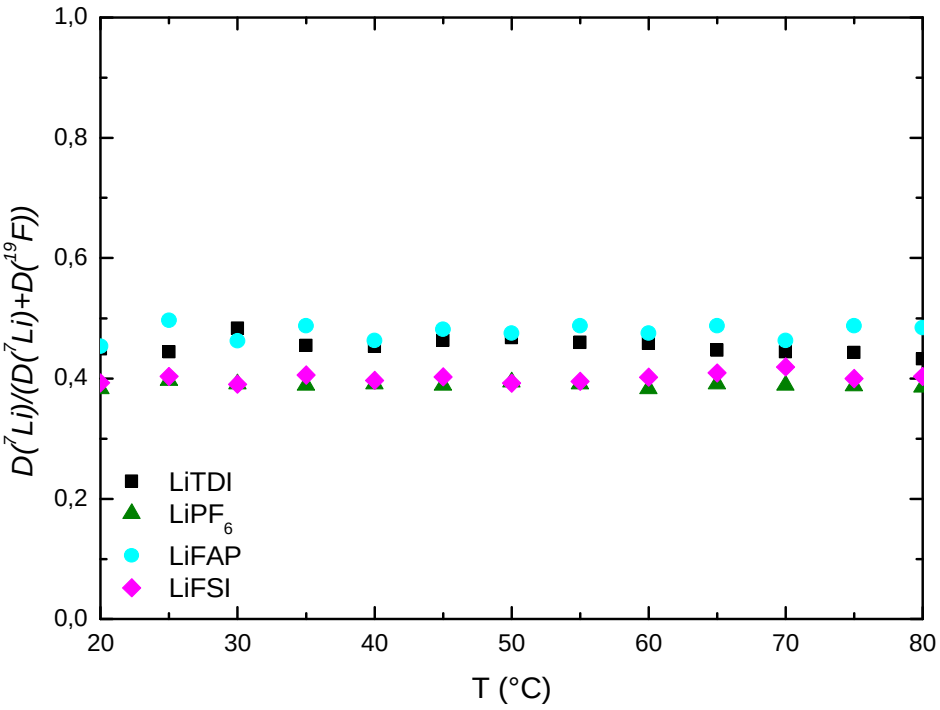


Figure II.16. $\frac{D(^7Li)}{D(^7Li)+D(^{19}F)}$ en fonction de la température pour LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP et LiFSI à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC.

II.3.4.1.2. t^+ calculé en utilisant la méthode de Bruce et Vincent (t^+_{BV})

La méthode de mesure du nombre de transport cationique utilisée ici est dérivée de celle introduite par Bruce et Vincent [27] mais comporte des modifications. Le montage comporte une pile bouton dont les deux électrodes sont des disques de lithium séparés par un filtre Whatman de la plus faible épaisseur possible afin que l'état stationnaire puisse être atteint en une dizaine de minutes. Cela permet d'éviter que les mesures ne soient perturbées par des courants de convection, ce qui arrive inévitablement si l'expérience dure 1 heure ou plus.

La méthode elle-même repose sur la détermination des valeurs du courant électrique transporté par l'anion et le cation au temps initial et de celui transporté par les cations Li^+ seuls à l'état stationnaire, soit :

$$t^+_{BV} = \frac{i_s}{i_0} \qquad \text{Eq. II.13.}$$

où i_s est le courant transporté par le cation à l'état stationnaire, et i_0 le courant au temps initial défini par l'application d'un potentiel V (10 mV). Le courant initial i_0, difficile à mesurer directement par suite des effets capacitifs peut cependant être calculé par $i_0 = \frac{V}{Re}$ où Re correspond à la résistance électrique du dispositif, mesurée par spectrométrie d'impédance.

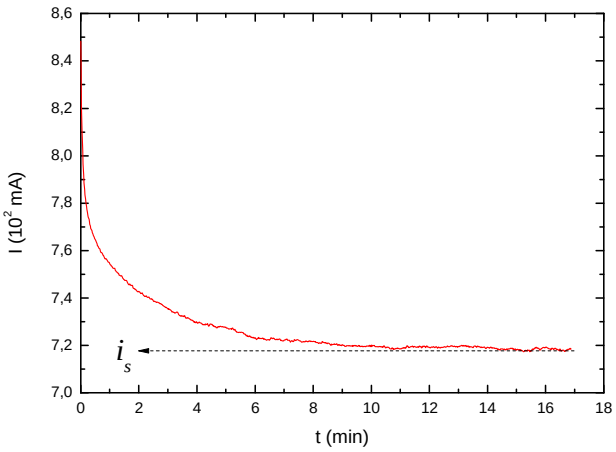


Figure II.17. Courbe de chronoampérométrie réalisée à 10 mV obtenue dans le cas de LiTDI à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC.

Le mode opératoire est le suivant : l'impédance de la cellule est mesurée en appliquant un potentiel A.C. de V = 10 mV dans un intervalle de fréquence allant de 500 kHz à 50 mHz. Une chronoampérométrie est ensuite réalisée en appliquant un potentiel de 10 mV jusqu'à ce que le courant du système atteigne un état stationnaire à i_s (Figure II.17). L'état stationnaire est considéré comme atteint lorsque la variation du courant devient inférieure à 1 % sur une durée de 20 min.

t^+_{BV} a été calculé grâce à cette méthode pour LiTDI et LiFSI à différentes concentrations en sel dans EC/DMC (Figure II.18). Il peut être remarqué que cette méthode se rapproche plus du fonctionnement réel d'un accumulateur et qu'il serait aussi possible d'employer des électrodes symétriques à insertion comme $LiFePO_4$ au lieu de disques de lithium.

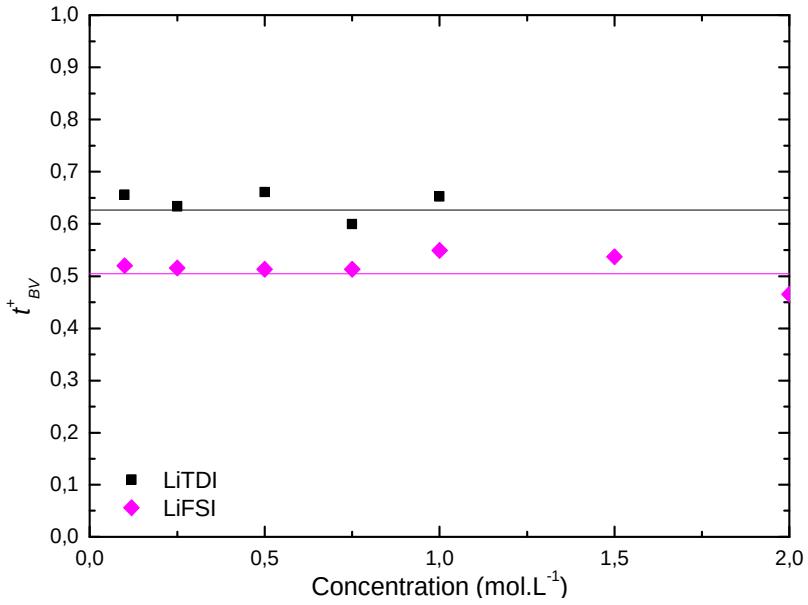


Figure II.18. Variations du nombre de transport cationique t^+_{BV} *de LiTDI et LiFSI dans EC/DMC à 25 °C calculé par la méthode de Bruce et Vincent modifiée.*

Les valeurs de t^+ obtenue par cette méthode sont plus fortes que celles déterminée par RMN (obtenu via les coefficients d'autodiffusion) mais il apparait ici clairement que t^+ ne dépend pas de la concentration en sel. La différence existante entre les valeurs calculées via RMN-PGSE et celles calculées par la méthode de Bruce-Vincent modifiée s'explique par le fait que, dans cette dernière méthode, seule la migration des espèces chargées est prise en compte, alors que lors de l'application d'un champ magnétique, l'espèce n'a pas besoin d'être chargée pour pouvoir diffuser. La méthode de Bruce et Vincent est plus représentative des phénomènes de migration dans un système électrochimique tel qu'une batterie. Les valeurs de t^+ calculées à 25 °C à l'aide des deux méthodes ont été regroupées pour faciliter leur comparaison dans le Tableau II.7.

Tableau II.7. Nombre de transport cationique du lithium de LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP et LiFSI dans EC/DMC obtenu via la méthode de Bruce et Vincent et par RMN-PGSE.

	t^+_{BV} (± 0,05)	t^+_{RMN}
LiTDI	0,62	0,41
$LiPF_6$	0,43	0,40
LiFAP	0,54	0,50
LiFSI	0,51	0,39

II.3.4.2. Seconde estimation du rayon de solvatation effectif des ions lithium à l'aide des coefficients d'autodiffusion

Dans le but de déterminer de façon la plus précise possible le rayon de solvatation des ions lithium des différents sels dans EC/DMC, celui-ci donnant une indication sur le type de solvatation de Li^+, une deuxième méthode a été employée. Le rayon de solvatation effectif des ions lithium ($r_{Li,eff}$) qui prend en compte toutes les espèces contenant du lithium peut être évalué à partir du coefficient d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li par application de l'équation de Stokes-Einstein (Eq. II.14).

$$D = \frac{kT}{C} \qquad \text{Eq. II.14.}$$

où C et k sont le coefficient de traînée et la constante de Boltzmann (1,3806 x 10^{-23} $kg.m^2.s^{-2}.K^{-1}$). Il est considéré ici que les espèces contenant du lithium sont sphériques de rayon effectif $r_{Li,eff.}$ D'après la loi de Stokes le coefficient de traînée est $C = 6\pi\eta r_{Li,eff}$ pour une sphère. Ainsi, il est possible d'écrire l'équation Eq. II.14 sous la forme suivante :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_{Li\,eff}} \qquad \text{Eq. II.14'.}$$

L'effet de la température sur $r_{Li,eff}$ est présenté Figure II.19.

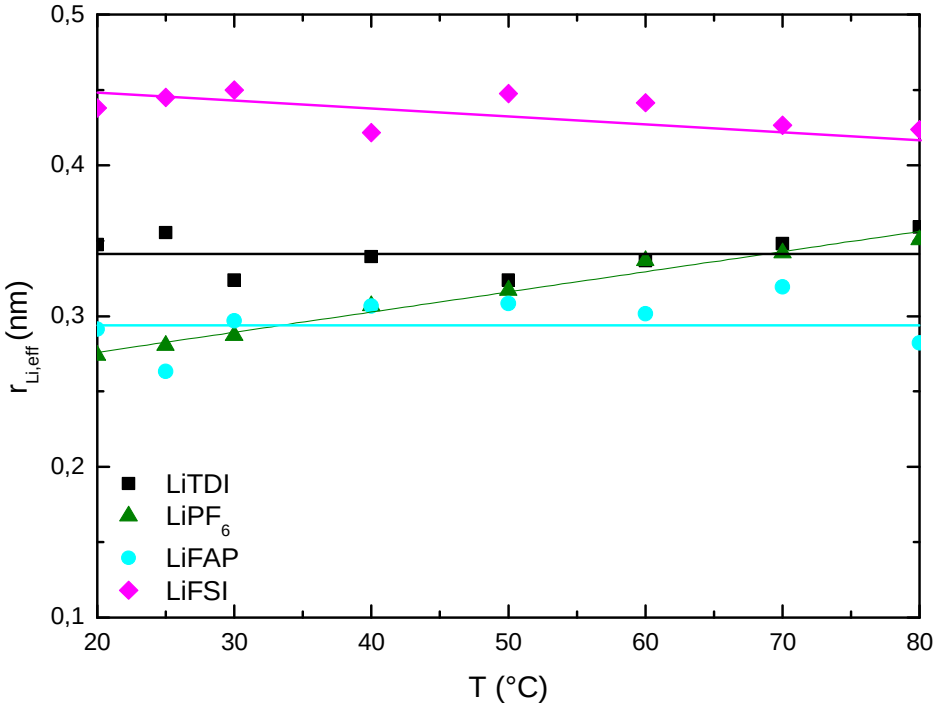


Figure II.19. Influence de la température sur le rayon de solvatation effectif des ions lithium calculé à l'aide du coefficient d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li.

Les rayons de solvatation effectifs $r_{Li,eff}$, obtenus en utilisant l'équation de Stokes-Einstein peuvent être comparés à ceux obtenus précédemment en utilisant l'équation de Jones-Dole-Kaminsky couplée à la relation d'Einstein (Figure II.11) à l'aide des valeurs regroupées dans le Tableau II.8 à 20 °C et 80 °C.

Tableau II.8. Récapitulatif des valeurs et de la variation du rayon de solvatation effectif des ions lithium obtenu via l'équation de Stokes-Einstein et l'équation de Jones-Dole-Kaminsky (JDK) couplée à la relation d'Einstein.

	$r_{Li,eff}$ (nm) Stokes-Einstein		$r_{s,eff}$ (nm) JDK/Einstein	
	20 °C	80 °C	20 °C	80 °C
LiTDI	0,34	0,34	0,47	0,47
$LiPF_6$	0,27	0,36	0,41	0,47
LiFAP	0,29	0,29	/	/
LiTFSI	/	/	0,51	0,46
LiFSI	0,45	0,41	0,49	0,40

Les valeurs du rayon de solvatation effectif obtenues à l'aide de l'équation de Jones-Dole-Kaminsky sont plus élevées que celles obtenues via les coefficients d'autodiffusion de 24 % à 34 % dans les cas de LiTDI et $LiPF_6$ et de 2 % à 8 % dans le cas de LiFSI. Dans les deux cas, il a été supposé que le lithium et sa couche de solvatation sont inscrits dans une sphère dure ayant un impact équivalent sur la viscosité. Il n'est donc pas possible de dire quelle estimation est la plus proche de la réalité. Seule une idée de la taille de cette sphère de solvatation est possible. Néanmoins, les deux méthodes sont en accord concernant l'évolution du rayon de solvatation effectif des ions lithium suite à une augmentation de la température du milieu. Dans le cas de LiTDI le rayon de solvatation effectif des ions lithium ne dépend pas de la température contrairement à celui de Li^+ présent dans les électrolytes à base de $LiPF_6$, LiTFSI et LiFSI. Celui-ci diminue avec la température dans le cas de LiFSI, et de LiTFSI par extrapolation, et augmente dans le cas de $LiPF_6$. Cette évolution dépend de la nature de l'anion et du type de solvatation du sel. Ce dernier sera discuté plus tard. Les anions de LiTFSI et LiFSI étant de structures similaires, il est logique que l'évolution du rayon de solvatation des ions lithium soit la même. Par conséquent, il aurait été logique également que celui des ions lithium en présence de FAP^- décroisse, lors d'une augmentation de température, car sa structure est proche de celle de PF_6^-. Ce n'est cependant pas le cas. Le rayon de solvatation des ions lithium dans le cas de LiFAP est indépendant de la température d'après les résultats obtenus via l'équation de Jones-Dole-Kaminsky. LiFAP et $LiPF_6$ ne partageraient pas la même structure de solvatation malgré leur similarité. La solvatation du lithium dans EC/DMC pour chacun des sels sera étudiée plus loin.

II.4. Détermination du coefficient de dissociation des paires d'ions

Les propriétés de transports telles que la conductivité, la viscosité et l'autodiffusion dépendent toutes de l'état de dissociation du sel de lithium dans son solvant et peuvent être utilisées pour déterminer le coefficient de dissociation α_D.

II.4.1. A l'aide de la règle de Walden

II.4.1.1. La règle de Walden, classique et fractionnaire

La règle de Walden classique [28] est une règle empirique proposée par Paul Walden (1863-1957) qui indique que le produit de la conductivité molaire Λ ($mS.cm^2.mol^{-1}$) et de la viscosité η (mPa.s) est constant pour un même composé ionique dans des solvants différents. Toutefois, l'indépendance au solvant du produit $\Lambda.\eta$ n'est vraie qu'à dilution infini lorsque les associations ioniques sont négligeables et que la concentration en sel n'impacte pas elle-même la viscosité [29].

La règle de Walden est relativement bien adaptée lors de l'étude de solutions aqueuses et de nombreuses solutions organiques ioniques, mais ce n'est pas le cas concernant les liquides ioniques. Pour les liquides

« fragiles » qui ont une température de transition vitreuse, il a été proposé par Austin Angell, une expression faisant intervenir un exposant fractionnaire (Eq. II.15) ν dit de découplage [30-33] :

$$\Lambda.\eta^{\nu} = \text{constante} \qquad \text{Eq. II.15.}$$

Le paramètre de couplage, compris entre 0 et 1, dépend de la nature des ions en solution. Il est principalement utilisé dans la caractérisation d'électrolytes et liquides fragiles [34]. ν peut être obtenu à l'aide d'un diagramme de classification (Figure II.20) des solutions ioniques selon leur ionicité.

II.4.1.2. Ionicité des électrolytes

L'ionicité correspond au caractère ionique d'un sel dans un milieu. L'ionicité d'un mélange ionique peut être observée en traçant un diagramme de classification des solutions ioniques basé sur la règle de Walden classique. Dans ce type de diagramme, la mobilité des ions au sein de l'électrolyte représentée par Λ, la conductivité molaire ionique ($S.cm^2.mol^{-1}$), est tracée en fonction de la fluidité η^{-1} ($Poise^{-1}$ ou 10^{-2} x $mPa^{-1}.s^{-1}$) de l'électrolyte, cette dernière étant liée aux interactions électrostatiques. L'ionicité $\ln(\Lambda) = f[\ln(\eta^{-1})]$ des sels de lithium LiTDI, LiFSI, $LiPF_6$ et LiFAP est présentée Figure II.20.

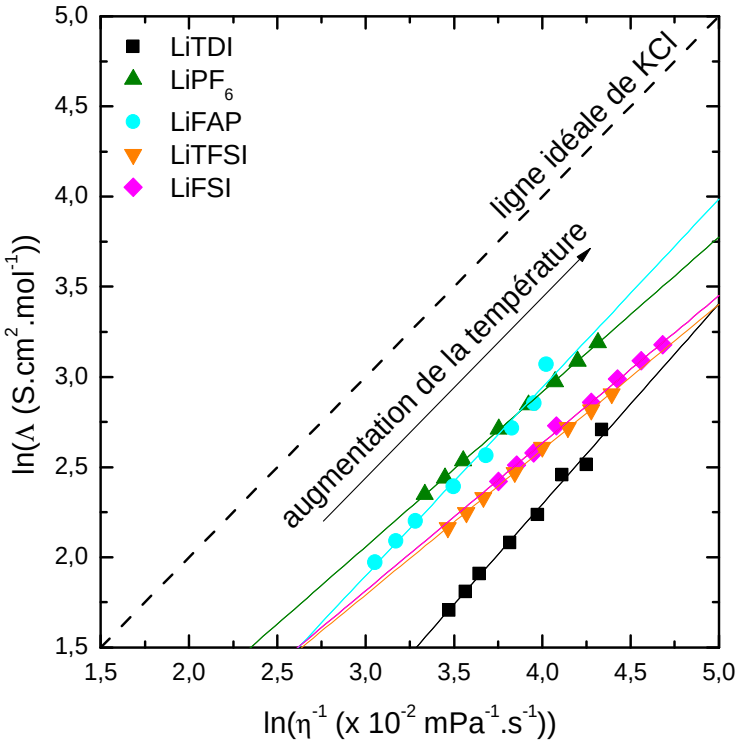


Figure II.20. Diagramme de classification des électrolytes à base de LiX (X = TDI, PF_6, FAP, TFSI ou FSI) dans EC/DMC selon leur ionicité entre 20 °C et 80 °C.

La première bissectrice (ligne en pointillés) représente le cas idéal d'une solution ionique considérée complétement dissociée telle qu'une solution de chlorure de potassium (KCl). Les électrolytes et verres se situant au-dessus de cette droite sont désignés comme super-ioniques et possèdent un mécanisme de

transport par saut de type Grotthuss [31, 33, 35, 36]. Les quatre électrolytes étudiés se situent ici en-dessous de la ligne idéale. Ces derniers peuvent donc être répertoriés parmi les solutions d'ionicité « faibles » ce qui signifie que tous les porteurs de charge potentiels ne sont pas disponibles à la conduction et qu'une partie se trouve donc dans un état associé. Plus la droite représentant un électrolyte est proche de la droite idéale et plus les ions présents sont dans un état dissocié. Ainsi $LiPF_6$ et LiFAP sont ici les sels les plus dissociés dans EC/DMC et LiTDI le moins dissocié ce qui confirme les observations précédentes. La pente des droites obtenues correspond au paramètre de découplage ν reporté, pour chaque électrolyte, dans le Tableau II.9.

Tableau II.9. Valeur du paramètre de découplage pour chaque sel étudié.

	LiTDI	$LiPF_6$	LiFAP	LiTFSI	LiFSI
ν	1,0	0,9	1,0	0,8	0,8

Les électrolytes à base de LiTDI et de LiFAP respectent la loi de Walden Λ.η = constante car ν = 1. En ce qui concerne ceux à base de $LiPF_6$, LiTFSI et LiFSI il sera considéré par la suite que leur paramètre de découplage est suffisamment proche de l'unité pour également respecter la règle de Walden. En effet, il a été remarqué que les valeurs du coefficient dissociation calculé en tenant compte de ν sont très proches de celles calculées en considérant que ν = 1.

II.4.1.3. Calcul du coefficient de dissociation α_D

Le coefficient de dissociation α_D d'un sel dans un solvant se calcule à partir de la règle de Walden par l'équation Eq. II.16 car toute espèce ionique se trouve dans un état complétement dissocié à dilution infinie.

$$\frac{\Lambda\,\eta}{\Lambda^{\circ}\eta^{\circ}} = \alpha_D \qquad \text{Eq. II.16.}$$

avec Λ^0 et η^0 la conductivité molaire à dilution infinie et la viscosité du solvant pur. La valeur de Λ^0 est obtenue en extrapolant aux faibles concentrations l'équation de Debye-Hückel-Onsager (Eq. II.17) donnant Λ en fonction de √C (Figure II.21).

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - S\sqrt[2]{C} \qquad \text{Eq. II.17.}$$

S est une constante.

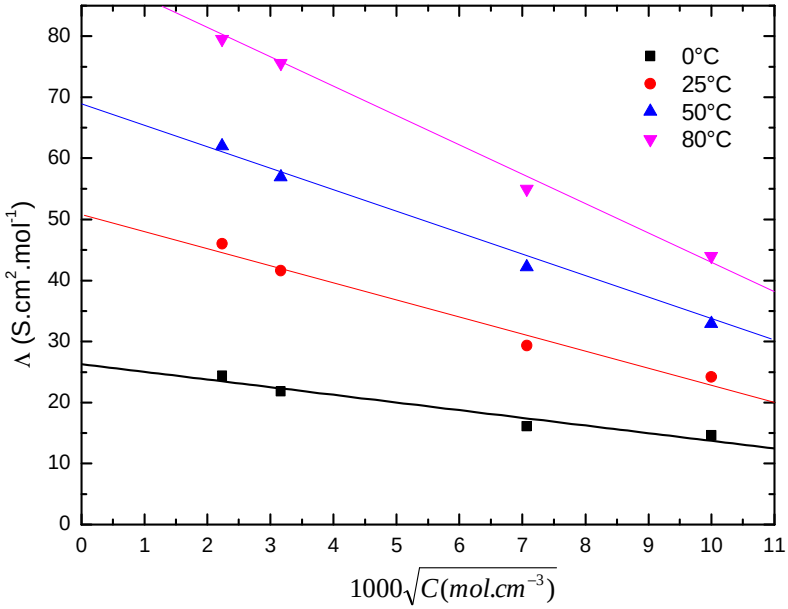


Figure II.21. Conductivité molaire à dilution infinie de LiTDI dans EC/DMC à différentes températures.

Pour chacun des sels de lithium étudiés ici, les valeurs de Λ^0 à 25 °C, 50 °C, 60 °C et 80 °C ont été reportées dans le Tableau II.10.

Tableau II.10. Valeurs des conductivités molaires à dilution infinie de LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP, LiTFSI et de LiFSI à 25 °C, 50 °C, 60 °C et 80 °C.

Température		25 °C	50 °C	60 °C	80 °C
Λ^0 (10^{-4} x $S.m^2.mol^{-1}$)	LiTDI	50,5	68,9	76,6	92,2
	LiFSI	43,5	59,2	65,5	78,8
	LiTFSI	37,9	51,7	57,5	69,1
	$LiPF_6$	49,4	63,7	79,4	85,7
	LiFAP	42,3	57,5	65,0	85,6

A partir de ces valeurs de Λ^0, les coefficients de dissociation α_D de chaque sel étudié ont été calculés. La variation de α_D en fonction de la concentration est présentée Figure II.22.

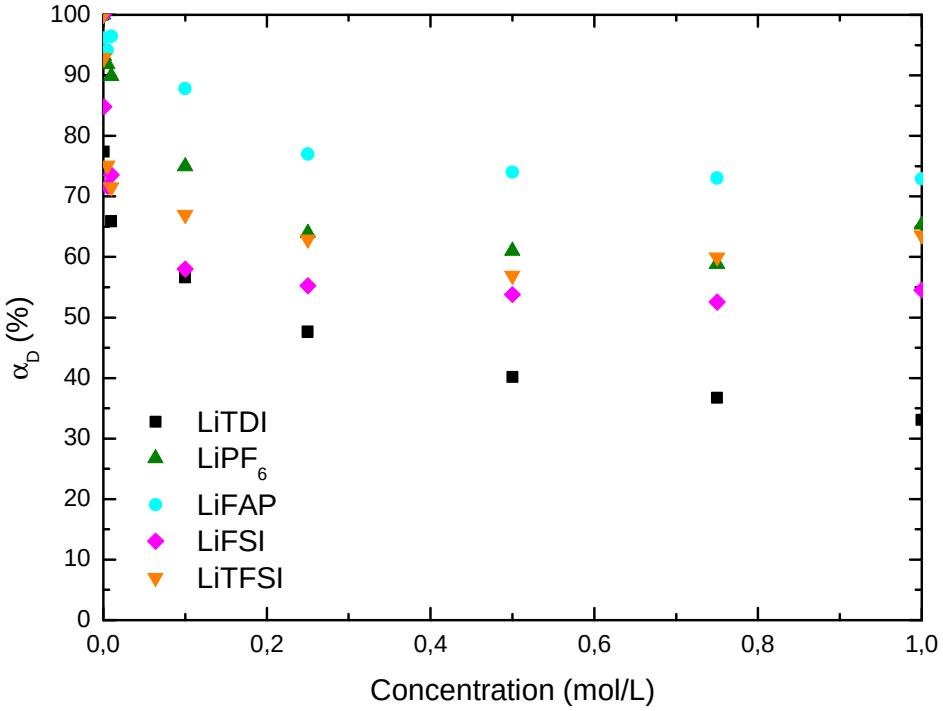


Figure II.22. Evolution du pourcentage de dissociation, calculé à l'aide de la règle de Walden, des sels de lithium dans EC/DMC en fonction de leur concentration à 25 °C.

D'après la Figure II.22, une dissociation totale n'est obtenue qu'à très basse concentration (C ≈ 0,0001 $mol.L^{-1}$) ce qui est loin d'être intéressant et optimal pour un électrolyte. Comme prévu par l'étude de l'ionicité des différents électrolytes et les variations des coefficients d'autodiffusion en fonction de la concentration, LiTDI est le sel de lithium le plus faiblement dissocié avec un taux de dissociation de seulement 31 % à 1 $mol.L^{-1}$dans EC/DMC à 25 °C. Pour une même concentration en sel et une même température, le coefficient de dissociation est de 55 %, 63 %, 65 % et de 72 % pour respectivement LiFSI, LiTFSI, $LiPF_6$ et LiFAP.

L'influence de la température sur le coefficient de dissociation a également été étudiée et les résultats sont présentés Figure II.23.

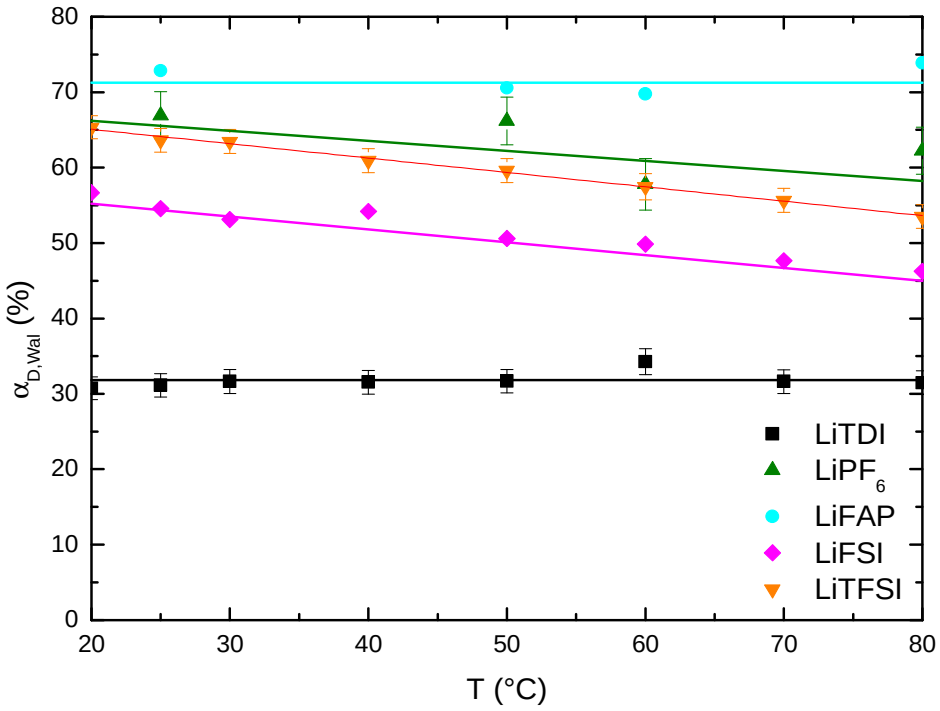


Figure II.23. Evolution du pourcentage de dissociation des sels de lithium à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC calculé à l'aide de la règle de Walden en fonction de la température.

Les coefficients de dissociation de LiTDI et de LiFAP dans le mélange EC/DMC ne dépendent pas de la température. En revanche ceux de $LiPF_6$, LiTFSI et LiFSI montrent que lors d'une élévation de la température l'équilibre au sein de l'électrolyte se déplace vers l'association des ions libres. Pour ces trois sels de lithium, environ 1 % à 2 % des ions libres s'associent tous les 10 °C. Ce phénomène sera étudié plus en détail dans la partie traitant le type de solvatation des sels utilisés ici.

II.4.2. La loi de Nernst-Einstein

Une autre façon de déterminer le coefficient de dissociation d'un sel est d'utiliser les coefficients d'autodiffusion des espèces cationiques et anioniques [37]:

$$\alpha_D = \frac{\Lambda}{\Lambda^{NE}} \qquad \text{Eq. II.18.}$$

avec Λ la conductivité molaire mesurée expérimentalement et Λ^{NE} la conductivité molaire donnée par l'équation de Nernst-Einstein (Eq. II.19.).

$$\Lambda^{NE} = \frac{F^2}{RT}(D^+ + D^-) \qquad \text{Eq. II.19.}$$

avec F la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits (8,314 J.K^{-1}), D^+ et D^- les coefficients d'autodiffusion du lithium et de l'anion respectivement (m^2.s^{-1}) et T la température (K).

Pour simplifier, il est supposé ici, que pour chaque sel $D(^7Li)$ et $D(^{19}F)$ sont suffisamment proches de D^+ et D^- respectivement afin de pouvoir calculer α_D en utilisant l'équation Eq.19'.

$$\Lambda^{NE} = \frac{F^2}{RT}(D(^7Li) + D(^{19}F)) \qquad \text{Eq. II.19'.}$$

L'influence de la température sur les coefficients de dissociation calculés en utilisant les équations Eq. II.18 et Eq. II.19' est présentée Figure II.24.

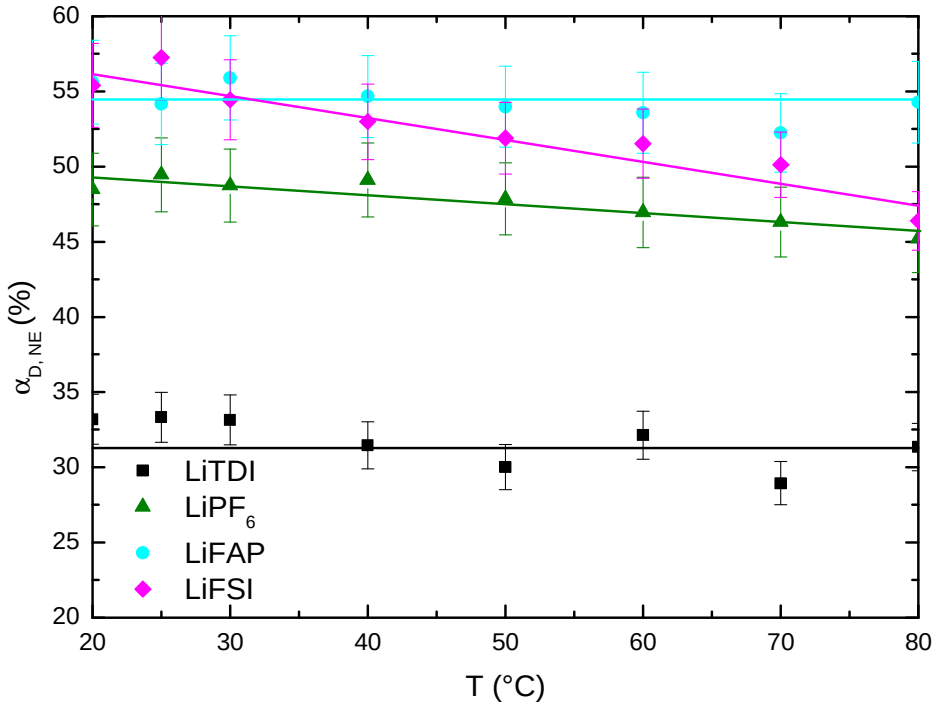


Figure II.24. Influence de la température sur les coefficients de dissociation de LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP et de LiFSI dans EC/DMC calculés à l'aide de l'équation de Nernst-Einstein.

En ce qui concerne l'évolution du coefficient de dissociation lors d'une élévation de la température, les résultats présentés Figure II.24 sont en accord avec ceux obtenus en utilisant la règle de Walden (Figure II.23). Les ions libres s'associent lorsque la température augmente pour les électrolytes à base de $LiPF_6$ et de LiFSI. En revanche, les valeurs de α_D obtenues ici diffèrent de celles obtenues à l'aide de la loi de Walden particulièrement dans les cas de $LiPF_6$ et LiFAP ce qui peut être attribué à l'hypothèse simplificatrice qui a permis le calcul.

II.4.3. Conclusion

Le coefficient de dissociation de LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP et de LiFSI dans EC/DMC a été estimé à l'aide de deux méthodes. La première repose sur l'utilisation de la règle de Walden, qui considère que le produit de la conductivité molaire d'un électrolyte et de sa viscosité est une constante indépendante du solvant. La seconde méthode utilise également les valeurs de conductivité molaire mais repose ici sur

les coefficients d'autodiffusion des espèces cationiques et anioniques $D(^{7}Li)$ et $D(^{19}F)$ qui ont été supposés proches de D^+ et D^- respectivement pour chaque température. Cette hypothèse n'est cependant pas acceptable car elle conduit à de fortes divergences dans les valeurs de α_D obtenues, en particulier pour $LiPF_6$ et LiFAP. Pour être plus juste, il faudrait mesurer les coefficients d'autodiffusion $D(^{7}Li)$ et $D(^{19}F)$ à différentes concentrations en sel (0,1 $mol.L^{-1}$ à 1 $mol.L^{-1}$) pour chaque température (20 °C à 80 °C) afin de pouvoir tracer Λ^{NE} en fonction de $\sqrt{C}$ selon l'équation de Debye-Hückel-Onsager pour obtenir, à chaque température, la conductivité molaire à dilution infinie de Nernst-Einstein par extrapolation. La règle de Walden apparait donc comme la méthode la plus fiable pour estimer le coefficient de dissociation qui décroit dans l'ordre suivant :

$$LiFAP > LiPF_6 > LiFSI > LiTDI$$

Cependant, les résultats obtenus suivant les deux méthodes sont en accord pour ce qui concerne l'évolution du coefficient de dissociation avec la température.

II.5. Etude de la solvatation de LiTDI, LiFSI, LiTFSI, $LiPF_6$ et LiFAP

Les interactions ion-ion et ion-solvant gouvernent les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte telles que sa conductivité, sa viscosité et le nombre de transport. Ici, le but est de discuter du type de solvatation des paires d'ions à l'aide des observations précédentes.

II.5.1. Présentation des structures de solvatations : CIP, SIP et SSIP

Le coefficient de dissociation des sels de lithium LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP, LiTFSI et LiFSI, qui reste strictement inférieur à 1 dans le domaine de concentration étudié, démontre l'existence de paires d'ions et/ou d'agrégats supérieurs dans chaque électrolyte. La Figure II.25 illustre trois structures de paires d'ions différentes : les paires d'ions de contact ou *contact ion-pairs* CIP (M^+X^-), les paires d'ions partageant une molécule de solvant ou *solvent shared ion-pairs* SIP (M^+SX^-) et enfin les paires d'ions séparées par le solvant ou *solvent seperated ion-pairs* S_2IP (M^+SSX^-), M^+, X^- et S représentant respectivement le cation métallique, l'anion et une molécule de solvant. Au sein de solvants (ou mélanges de solvants) à faibles permittivités relatives, l'existence de dimères $(M^+X^-)_2$, de triplets ($M^+{}_2X^-$ et $M^+X^-{}_2$) et d'agrégats plus gros est possible [38, 39].

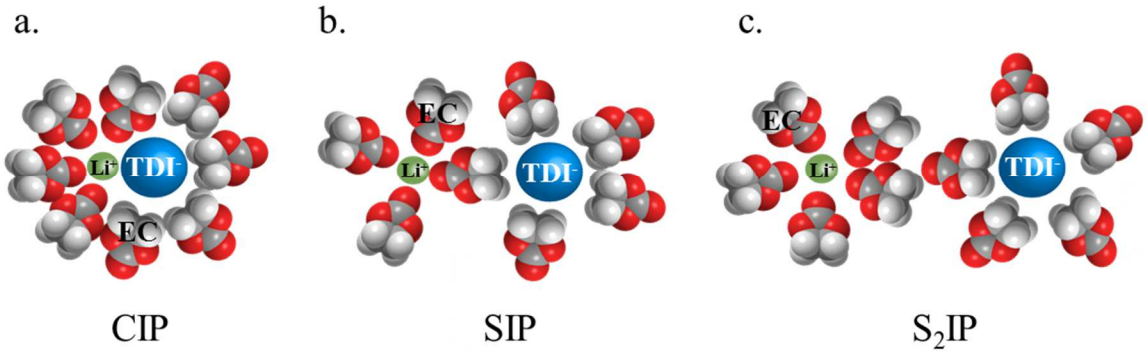


Figure II.25. Schéma représentant les différentes structures de paires d'ions : a) paires d'ions de contact (CIP), b) les paires d'ions partageant une molécule de solvant (SIP) et c) paires d'ions séparés par le solvant (S_2IP).

Le nombre de paires d'ions et leur structure peut changer avec la taille des ions, la nature du solvant et la température. Les paramètres thermodynamiques décrivant l'association des ions sont l'énergie libre ($\Delta_{IP}G$), l'enthalpie ($\Delta_{IP}H$) et l'entropie ($\Delta_{IP}S$) d'association, le quotient réactionnel (Q_r) et la constante d'association (K_{IP}) dont la relation est donnée par l'équation Eq. II.20.

$$\Delta_{IP}G = \Delta_{IP}H - T\Delta_{IP}S = RT\ln(Q_r/K_{IP}) \quad \text{Eq. II.20.}$$

L'enthalpie d'association peut s'écrire comme la somme des enthalpies électriques (ΔH_{el}) et de solvatation (ΔH_{sol}) :

$$\Delta_{IP}H = \Delta H_{el} + \Delta H_{sol} \quad \text{Eq. II.21.}$$

De même, l'entropie d'association peut s'écrire comme la somme de l'entropie et de l'entropie de solvatation :

$$\Delta_{IP}S = \Delta S + \Delta S_{sol} \quad \text{Eq. II.22.}$$

Le processus d'association menant à la formation de CIP ou SIP est généralement endothermique ($\Delta_{IP}H > 0$ J.mol^{-1}). Etant un phénomène exothermique, l'énergie coulombique générée lors de l'association de deux espèces de charges opposées contribue négativement ($\Delta H_{el} < 0$ J.mol^{-1}) à l'enthalpie d'association $\Delta_{IP}H$. Néanmoins, durant l'association, le champ électrique autour des ions maintenant appareillés est réduit libérant une certaine quantité de molécules de solvant, solvatant initialement les ions libres. Ce phénomène correspond à l'opposé d'une solvatation et est donc un phénomène grandement endothermique qui tend à dominer l'enthalpie électrique.

Une solution contenant des ions associés est plus ordonnée qu'une solution d'ions dissociés. L'entropie s'oppose donc à l'association de paires d'ions : $\Delta S < 0$ J.K^{-1}.mol^{-1}. Par contre le départ d'une molécule de solvant de la couche de solvatation du cation ou de l'anion contribue positivement à l'entropie de

solvatation ($\Delta S_{sol} > 0$ J.K^{-1}.mol^{-1}) résultant généralement en une entropie d'association positive et élevée. Dans le cas de CIP et de SIP, $\Delta_{IP}H \geq 0$ J.mol^{-1} et $\Delta_{IP}S > 0$ J.K^{-1}.mol^{-1} donc, d'après l'équation Eq. II.20, $Q_r < K_{IP}$ ce qui signifie que lors d'une élévation de la température l'équilibre se déplacera dans le sens de la formation de paires d'ions. Au contraire, si la solvatation est de type S_2IP alors aucune molécule de solvant ne quitte la première couche de solvatation d'ions s'appareillant résultant en une enthalpie et une entropie d'association négatives. Par conséquent, d'après l'équation Eq. II.20, le nombre d'ions libres augmentera avec une élévation de la température si les paires d'ion ont une structure S_2IP.

II.5.2. Structure des paires d'ions comportant un cation lithium

La connaissance du coefficient de dissociation de chaque sel de lithium dans EC/DMC permet le calcul de leur constante d'association K_{IP} (Eq. II.23), constante d'équilibre de la réaction d'association $Li^+ + X^- \rightarrow LiX$. Cette dernière peut ensuite être exprimée à l'aide de la relation de Gibbs-Helmholtz en fonction de la température en faisant intervenir l'enthalpie $\Delta_{IP}H^0$ et l'entropie $\Delta_{IP}S^0$ standards d'association (Eq. II.24).

$$K_{IP} = \frac{(1-\alpha_D)}{\alpha_D{}^2 C} \qquad \text{Eq. II.23.}$$

$$R ln(K_{IP}) = \Delta_{IP}S^0 - \frac{1}{T}\Delta_{IP}H^0 \qquad \text{Eq. II.24.}$$

avec R la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}) et T la température (K). Rln(K_{IP}) a été tracé en fonction de l'inverse de la température (Figure II.26) et les valeurs de $\Delta_{IP}H^0$ et de $\Delta_{IP}S^0$ obtenues respectivement par le calcul des pentes et par extrapolation des droites à une température infinie ont été rassemblées Tableau II.11.

Tableau II.11. Valeurs de l'enthalpie $\Delta_{IP}H^0$ et de l'entropie $\Delta_{IP}S^0$ standards d'association des ions libres des sels LiTDI, $LiPF_6$, LiFAP, LiTFSI et LiFSI dans EC/DMC.

	$\Delta_{IP}H^0$ (kJ.mol^{-1})	$\Delta_{IP}S^0$ (J.mol^{-1}.K^{-1})
LiTDI	≈ 0	15,9
$LiPF_6$	5,72	17,4
LiFAP	≈ 0	-4,8
LiTFSI	9,55	30,8
LiFSI	8,23	30,8

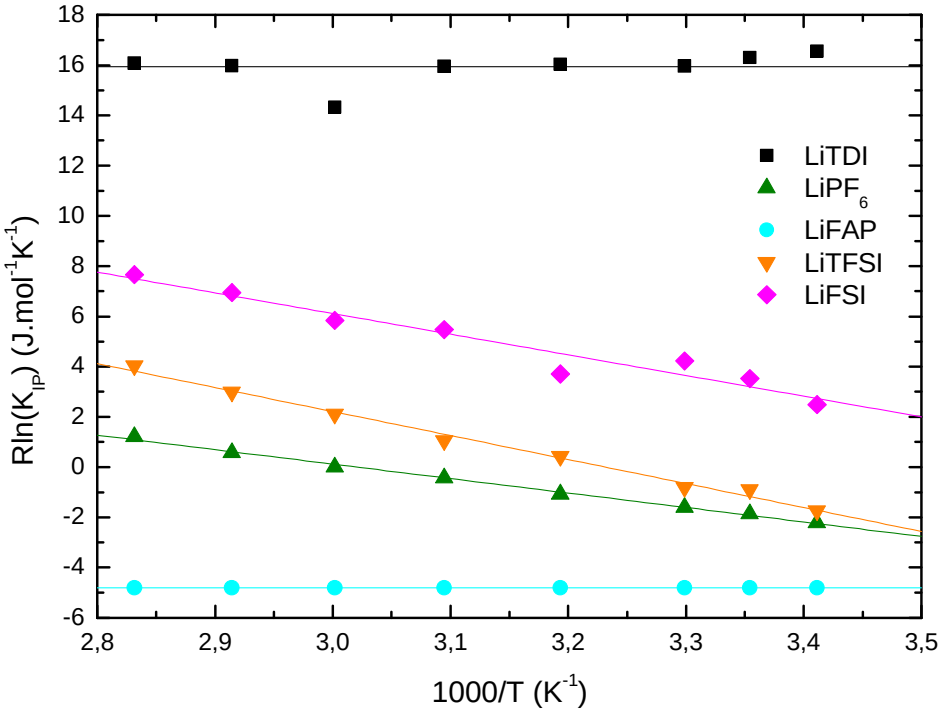


Figure II.26. Logarithme népérien de la constante d'association en fonction de l'inverse de la température.

L'association des ions libres en paires d'ions est un processus endothermique dans le cas des électrolytes à base de $LiPF_6$, LiFSI et LiTFSI et d'enthalpie pratiquement nulle dans le cas de LiTDI et LiFAP. En milieu polaire une structure de type CIP peut être exclue car elle exigerait une désolvatation du cation lithium. Les structures les plus probables sont donc de type SIP et S_2IP, la seconde devant être plus sensible aux variations de température du fait de la moindre énergie d'interaction coulombienne. Une valeur positive de l'enthalpie de formation de paires d'ions indique que la contribution du à la désolvatation est supérieure à l'énergie libérée par interaction coulombienne. La formation de paires d'ions de type SIP apparaît alors la plus probable. Dans le cas où cette enthalpie est nulle, il y une compensation exacte entre ces deux contributions. Une structure de type S_2IP serait ici plus probable. En effet, dans le cas de SIP l'enthalpie de solvatation est prédominante. Sa compensation par l'enthalpie électrique signifie qu'elle est faible et donc qu'il n'y a pas, ou peu, de perte de molécules de solvant lors d'une association. Cependant, la valeur de $\Delta_{IP}S^0$, également positive, sauf dans le cas de LiFAP, est en accord avec une perte de solvatation des ions (les anions selon toute probabilité).

Par ailleurs, le rayon de solvatation effectif des ions lithium est une moyenne entre les ions lithium libres et ceux engagés dans des paires d'ions ou agrégats. Selon la proportion d'ions libres et d'espèces associées, une diminution du rayon effectif avec la température pourra être observée si des SIP se forment, et une invariabilité du rayon si l'état d'association ne varie pas avec la température et si des S_2IP se forment car aucune molécule solvatante n'est perdue pendant l'association dans ce cas.

Les cations et anions présents dans les solutions de LiFSI et LiTFSI dans EC/DMC s'associent lorsque la température augmente et la valeur du rayon de solvatation effectif des ions lithium décroit avec cette élévation. Ces observations, ainsi que les valeurs d'enthalpie et d'entropie standards d'association les concernant, indiquent que les cations et anions de ces deux sels s'associeraient selon une structure de type SIP. LiTDI et LiFAP, quant à eux, formeraient des S_2IP car le rayon de solvatation des ions lithium dans leur cas reste constant lors d'une augmentation de la température. Cependant, une augmentation de la dissociation des paires d'ions est attendue dans le cas de S_2IP lorsque la température augmente, ce qui n'est pas le cas ici. Les observations précédentes ne suffisent donc pas pour conclure précisément sur la structure de solvatation de LiTDI et LiFAP dans EC/DMC.

$LiPF_6$ présente un comportement particulier. En effet, le rayon de solvatation effectif des ions lithium s'accroît avec la température mais la dissociation régresse. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une transformation d'une partie minoritaire des SIP en S_2IP avec la température, le nombre total de paires d'ions augmentant.

II.6. Conclusion

Les propriétés de transport de LiTDI et de LiFSI ont été étudiées et comparées à celles des sels $LiPF_6$, LiFAP et LiTFSI dans le mélange binaire EC/DMC (1 : 1 en masse). LiTDI à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/DMC présente une conductivité correcte (6,8 $mS.cm^{-1}$ à 25 °C) bien qu'elle soit la plus faible parmi les cinq sels utilisés. La cause de sa plus faible conductivité a été expliquée par sa dissociation limitée dans EC/DMC. En effet, dans ce mélange de solvant le coefficient de dissociation a été estimé à environ 0,31 pour une concentration de 1 $mol.L^{-1}$ alors qu'il est trouvé supérieur à 0,50 à 25 °C pour les autres sels de lithium à une même concentration. Cela signifie que seulement 31 % des espèces présentes dans l'électrolyte à base de LiTDI sont des ions libres. Les autres espèces seraient des paires d'ions, des triplets ou de plus gros agrégats tels qu'il a été démontré par Niedzicki [4] malgré le fait que l'anion TDI^- ait une charge délocalisée réduisant logiquement les interactions électrostatiques cation-anion. La dissociation limitée de LiTDI peut poser un problème pour une utilisation en batterie. En effet, un plus faible pourcentage d'ions libres signifie une plus faible quantité de porteurs de charge nécessaire au fonctionnement du système. Le chapitre suivant portera en particulier sur cet inconvénient de LiTDI, et tentera d'y remédier en recherchant un mélange plus dissociant pour LiTDI.

II.7. Références

[1] M.S. N. Ignat'ev, A. Kuehner,, V.H. U. Heider, R. Oesten, Synthesis of New Li-Fluoroalkyl-Phosphates (LiFAP) for the Application in Li-Ion Batteries, Merck KGaA, (2000).
[2] P.M. Richardson, A.M. Voice, I.M. Ward, Pulsed-Field Gradient NMR Self Diffusion and Ionic Conductivity Measurements for Liquid Electrolytes Containing LiBF4 and Propylene Carbonate, Electrochimica Acta, 130 (2014) 606-618.
[3] M.S. Ding, T. Richard Jow, How Conductivities and Viscosities of PC-DEC and PC-EC Solutions of LiBF4 , LiPF6 , LiBOB, Et4 NBF 4 , and Et4 NPF 6 Differ and Why, J. Electrochem. Soc., 151 (2004) A2007-A2015.
[4] L. Niedzicki, E. Karpierz, A. Bitner, M. Kasprzyk, G.Z. Zukowska, M. Marcinek, W. Wieczorek, Optimization of the lithium-ion cell electrolyte composition through the use of the LiTDI salt, Electrochimica Acta, 117 (2014) 224-229.
[5] J.F.C.a.E.S. AMIS, Specific Conductance of Concentrated Solutions of Magnesium Salts inWater-Ethanol System Journal of Chemical andEngineering Data, 17 (1972) 55-59.
[6] M.S. Ding, Casteel−Amis Equation: Its Extension from Univariate to Multivariate and Its Use as a Two-Parameter Function, Journal of Chemical & Engineering Data, 49 (2004) 1469-1474.
[7] A. Wahab, S. Mahiuddin, Isentropic Compressibility, Electrical Conductivity, Shear Relaxation Time, Surface Tension, and Raman Spectra of Aqueous Zinc Nitrate Solutions, Journal of Chemical & Engineering Data, 49 (2004) 126-132.
[8] J. Barthel, H. Krienke, R. Neueder, M.F. Holovko, The role of ion-aggregate formation in the calculation of physical properties of electrolyte solutions, Fluid Phase Equilibria, 194–197 (2002) 107-122.
[9] A.M. Christie, L. Christie, C.A. Vincent, Selection of new Kynar-based electrolytes for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 74 (1998) 77-86.
[10] J. Barthel, R. Buestrich, E. Carl, H.J. Gores, A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes: II. Conductivity of Lithium Organoborates in Dimethoxyethane and Propylene Carbonate, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 3565-3571.
[11] L. Niedzicki, S. Grugeon, S. Laruelle, P. Judeinstein, M. Bukowska, J. Prejzner, P. Szczeciński, W. Wieczorek, M. Armand, New covalent salts of the 4V class for Li batteries, Journal of Power Sources, 196 (2011) 8696-8700.
[12] Y.R. Dougassa, J. Jacquemin, L. El Ouatani, C. Tessier, M. Anouti, Viscosity and Carbon Dioxide Solubility for LiPF6, LiTFSI, and LiFAP in Alkyl Carbonates: Lithium Salt Nature and Concentration Effect, The Journal of Physical Chemistry B, 118 (2014) 3973-3980.
[13] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant, M. Anouti, Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF6 electrolytes for electrochemical storage, Journal of Power Sources, 196 (2011) 9743-9750.
[14] G. Jones, M. Dole, The Viscosity of Aqueous Solutions of Strong Electrolytes with Special Reference to Barium Chloride, Journal of the American Chemical Society, 51 (1929) 2950-2964.
[15] N. Martinus, D. Crawford, D. Sinclair, C.A. Vincent, The extended jones—dole equation, Electrochimica Acta, 22 (1977) 1183-1187.
[16] K.G. Lawrence, A. Sacco, A. De Giglio, A. Dell'Atti, Ionic contributions to the viscosity B coefficients of the Jones-Dole equation. Part 5.-Acetonitrile, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 85 (1989) 23-32.
[17] M. Kaminsky, Z. Phys, Chem. , 12 (1957) 206.
[18] P. Porion, Y.R. Dougassa, C. Tessier, L. El Ouatani, J. Jacquemin, M. Anouti, Comparative study on transport properties for LiFAP and LiPF6 in alkyl-carbonates as electrolytes through conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements, Electrochimica Acta, 114 (2013) 95-104.
[19] A. Hammadi, D.C. Champeney, Ion−Solvent Interactions of Some Alkali Halides in Glycerol from Density and Viscosity Data, Journal of Chemical & Engineering Data, 43 (1998) 1004-1008.
[20] D.G. Thomas, Transport characteristics of suspension: VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles, Journal of Colloid Science, 20 (1965) 267-277.
[21] A.A. M. M. Lencka, S. J. Sanders, and R. D. Young, Modeling Viscosity of Multicomponent Electrolyte Solutions, International Journal of Thermphysics, 19 (1998).

[22] V.P. Ananikov, Characterization of Molecular Systems and Monitoring of Chemical Reactions in Ionic Liquids by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Chemical Reviews, 111 (2011) 418-454.
[23] B. Blümich, P. T. Callaghan. Principles of nuclear magnetic resonance microscopy. Oxford University Press, Oxford, 1993, 492 pp, £25. ISBN 0 198 53997 5, Magnetic Resonance in Chemistry, 33 (1995) 322-322.
[24] E.O. Stejskal, J.E. Tanner, Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient, The Journal of Chemical Physics, 42 (1965) 288-292.
[25] J.E. Tanner, Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies, The Journal of Chemical Physics, 52 (1970) 2523-2526.
[26] K. Xu, A. Von Cresce, Li+-Solvation Structure Directs Interphasial Processes on Graphitic Anodes, ECS Transactions, 41 (2012) 187-193.
[27] P.G. Bruce, C.A. Vincent, Steady State Current Flow in Solid Binary Electrolyte Cells, Journal of Electroanalytic Chemistry 225 (1987) 1-17.
[28] P.Z. Walden, Physik Chem. , 55 (1906) 207 and 246.
[29] D. John, Walden's rule, 'Oxford University Press'.
[30] C.A. Angell, Fast ion motion in glassy and amorphous materials, Solid State Ionics, 9 (1983) 3-16.
[31] C. Austen Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, Ionic Liquids: Past, present and future, Faraday Discussions, 154 (2012) 9-27.
[32] M.P. Longinotti, H.R. Corti, Fractional Walden rule for electrolytes in supercooled disaccharide aqueous solutions, J Phys Chem B, 113 (2009) 5500-5507.
[33] W.X. Masahiro Yoshizawa, and C. Austen Angell, Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ′pKa from Aqueous Solutions, Journal of American Chemical Society, 125 (2003) 15411-15419.
[34] W. Xu, E.I. Cooper, C.A. Angell, Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities, The Journal of Physical Chemistry B, 107 (2003) 6170-6178.
[35] M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, Y. Dridi, H. Galiano, D. Lemordant, Synthesis and Characterization of New Pyrrolidinium Based Protic Ionic Liquids. Good and Superionic Liquids, The Journal of Physical Chemistry B, 112 (2008) 13335-13343.
[36] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H.J. Gores, Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot†, Journal of Chemical & Engineering Data, 55 (2009) 1784-1788.
[37] Y. Aihara, K. Sugimoto, W.S. Price, K. Hayamizu, Ionic conduction and self-diffusion near infinitesimal concentration in lithium salt-organic solvent electrolytes, The Journal of Chemical Physics, 113 (2000) 1981-1991.
[38] M. Bachelin, P. Gans, J.B. Gill, Spectrochemistry of solutions. Part 24.-Li, Na, K and BuN thiocyanates in methanol: infrared spectroscopic evidence for ion pairing and hydrogen bonding, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 88 (1992) 3327-3330.
[39] P. Gans, J.B. Gill, P.J. Longdon, Spectrochemistry of solutions. Part 21.-Inner- and outer-sphere complexes of lithium with thiocyanate in acetonitrile solutions, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 85 (1989) 1835-1839.

Chapitre III. Formulation d'un mélange de solvants spécifique à LiTDI

III.1.Introduction

Le sel de lithium LiTDI est peu dissocié dans les mélanges de carbonates d'alkyle communément utilisés. Cela a été observé dans le cas du mélange EC/DMC au cours du chapitre précédent et confirmé dans les travaux de Niedzicki *et al.* dans lesquels les faibles conductivités de LiTDI dans de tels mélanges ont été reportées [1]. Cette faible dissociation (31 % dans EC/DMC) par rapport aux sels $LiPF_6$, LiFAP, LiTFSI et LiFSI, tous dissociés à plus de 50 % dans EC/DMC, limite considérablement le nombre de porteurs de charges présents dans l'électrolyte et pourrait à terme avoir un effet négatif sur les performances, telles que la puissance d'une batterie utilisant ce sel. Il est donc important de trouver un mélange plus efficace que le binaire EC/DMC pour solubiliser et mieux dissocier LiTDI.

Les carbonates d'alkyle tels que EC et PC sont connus pour être favorables à la dissociation de $LiPF_6$ [2-7] mais sont-ils les solvants les plus adaptés au sel LiTDI ? D'autres solvants, comme les amides, éthers, esters, lactones, nitriles et phosphates, pourraient être des candidats potentiels. Dans ce chapitre plusieurs familles de solvants ont été testées en choisissant un à trois candidats par famille. Ces derniers ont été sélectionnés en fonction de leur moment dipolaire (μ) et de leur permittivité relative (ε_r) ou d'autres critères comme leurs températures d'ébullition ($T_{éb}$) et de fusion (T_{fus}). La première partie de ce chapitre concernera ainsi l'étude de ces solvants purs en présence de LiTDI et il y sera justifié le choix de seulement trois (S_1, S_2 et S_3), retenus parmi la vingtaine de solvants testés (Tableau III.1) pour la formulation d'un nouveau mélange. Le reste de ce chapitre sera dédié à l'étude des propriétés de transport des mélanges $S_1/S_2/S_3$ (x : y : z, en masse), notés plus simplement $xS_1yS_2zS_3$, sélectionnés. Les formules topologiques ainsi que les noms et abréviations des solvants testés sont reportés Figure III.1. Par la suite, les électrolytes LiTDI-$xS_1yS_2zS_3$ seront examinés plus en détail avec en particulier l'étude de l'effet de la nature et de la composition des solvants sélectionnés sur la conductivité, la viscosité et le taux de dissociation de LiTDI. Les résultats obtenus seront comparés à ceux de LiTDI-EC/DMC et de $LiPF_6$-EC/DMC étudiées dans le chapitre précédent.

III.2.Recherche d'un mélange de solvants adapté à LiTDI

III.2.1. Etude de différents solvants

Afin de formuler un électrolyte plus conducteur que LiTDI-EC/DMC, les conductivités et les viscosités à 25 °C de plusieurs solvants, issus de différentes familles, ont été mesurées en présence de

LiTDI à une concentration de 1 mol.L^{-1}. Comme l'un des principaux inconvénients de LiTDI dans EC/DMC est sa faible dissociation, ces derniers ont été sélectionnés en partie pour leur moment dipolaire et leur permittivité relative. Les résultats de cette étude sont présentés Tableau III.1. Chacun de ces solvants a été fourni par Sigma-Aldrich avec une pureté supérieure à 99 %.

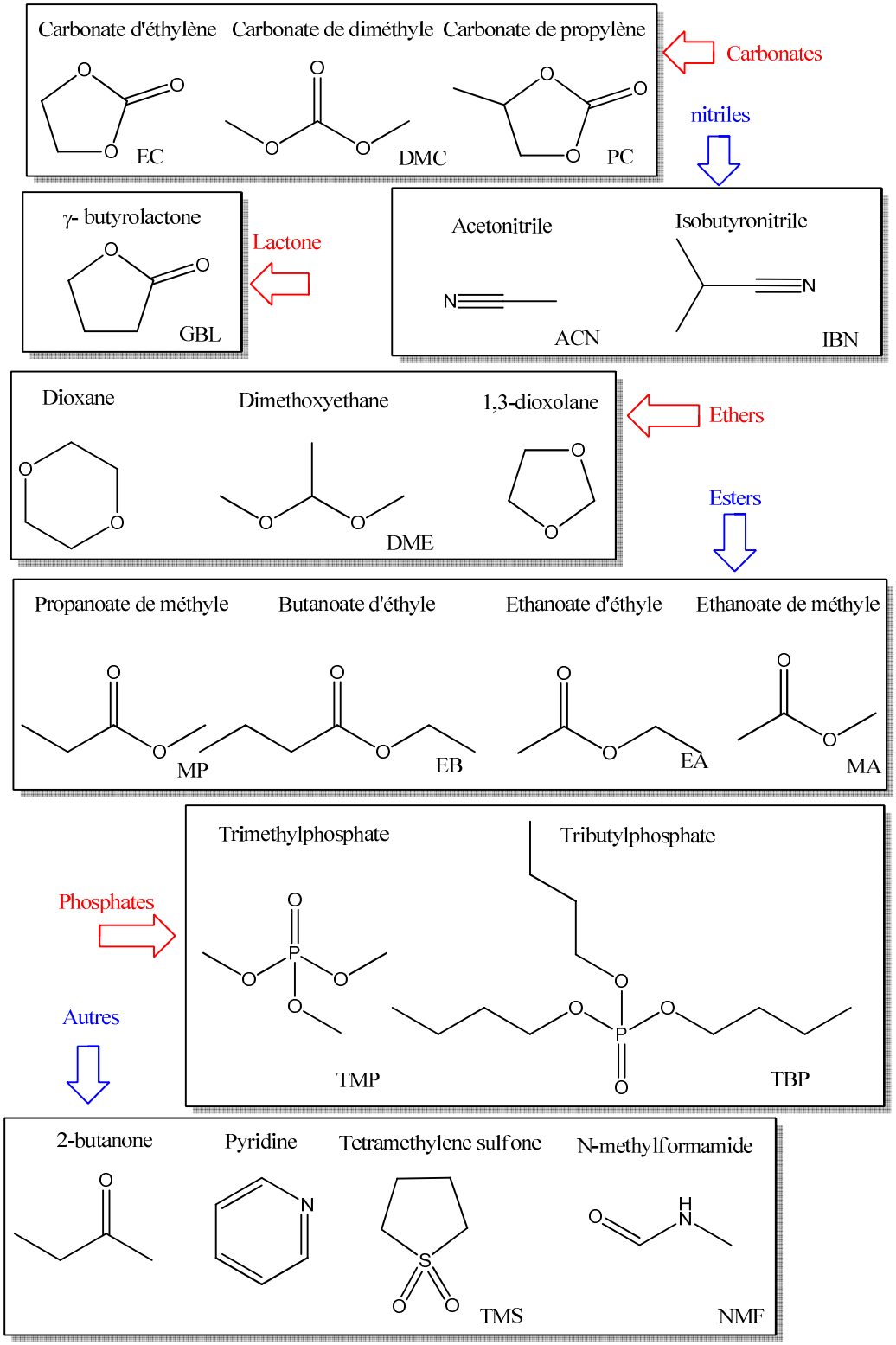


Figure III.1. Formules topologiques des molécules de solvants testés.

Tableau III.1. Propriétés des solvants purs testés : moment dipolaire μ, permittivité relative ε_r T_{fus} et $T_{éb}$ ainsi que les conductivités σ (mS.cm^{-1}) et viscosités η (mPa.s) de LiTDI à 1 mol.L^{-1} dans le solvant Lorsque LiTDI n'est pas soluble à 1 mol.L^{-1} dans le solvant il est noté < 1mol.L^{-1} et le surnageant est caractérisé.

Famille	Solvants	μ (D)	ε_r	T_{fus} (°C)	$T_{éb}$ (°C)	Solubilité	η	σ
Carbonates	EC	4,87	90	36	248	oui	5,814*	4.33
	DMC	0,9	3,1	5	95	< 1mol.L^{-1}	/	1,90
	PC	4,98	65	-49	242	< 1mol.L^{-1}	/	3,20
Lactone	GBL	4,12	39	-44	204	oui	3,062	7,66
Nitriles	ACN	3,44	37,5	-48	81	< 1mol.L^{-1}	/	19,49
	IBN	3,57	36	-57	165	oui**	2,248	4,80
Ethers	dioxane	0,45	2,2	11,8	101,3	insoluble		
	DME	1,71	7,2	-58	93	oui	0,916	14,55
	1,3-dioxolane	1,5	7,13	-95	75	insoluble		
Esters	MP	1,80	5,4	-88	80	oui	0,992	4,77
	EB	1,74	5,1	-93	120	oui	1,740	2,00
	EA	1,88	6	-83,6	77,1	insoluble		
	MA	1,61	7,3	-98	58	oui	0,699	9,60
Phosphates	TMP	3,02	22,3	-46	197,2	oui		5,96
	TBP	3,07	8,05	-80	289	oui**	34,390	1,70
Sulfone	TMS	4,81	43,3	28,5	287,3	oui	28,160	1,60
Amine	Pyridine	2,37	12,3	-41,6	115,3	oui	1,704	11,90
Amide	NMF	3,86	182,4	-3,8	180	oui	2,908	9,19
Cétones	Butanone	3,3	18,5	-86,7	79,51	oui	0,798	17,60

* à 30 °C.

** la dissolution de LiTDI a été réalisée à 50°C.

/ : Expérience pas réalisée à ce moment.

La solubilité d'un composé ionique est liée aux interactions que peuvent avoir les ions avec les molécules de solvant : force de van der Waals, interaction par liaison hydrogène et interaction acide-base de Lewis mais est pas liée directement à la permittivité relative. En effet, le PC et les nitriles, bien

qu'ils aient des ε_r élevées, ne permettent pas, sans l'apport d'énergie, de solubiliser LiTDI. De plus, aucune corrélation entre la solvatation de LiTDI et famille de solvants ne peut être faite car, par exemple, les esters tels que MA, MP ou EB solubilisent LiTDI facilement alors que EA, lui, ne permet pas de le dissoudre. De même, en considérant les conductivités les plus élevées obtenues, correspondant alors aux milieux les plus dissociants : la butanone (σ = 17,60 mS.cm^{-1}), le DME (σ = 14,55 mS.cm^{-1}) et l'ACN (σ = 19,45 mS.cm^{-1}), aucun lien ne peut être établi directement entre famille de solvants et dissociation du sel. Il serait plus judicieux, pour mieux comprendre la corrélation entre paramètres de solubilité et nature de solvant, de chercher les paramètres de solubilité de Hansen-Hildebrand et d'établir un espace de Hansen, un espace à trois dimensions (δ_D, δ_p, δ_H) [8, 9].

Le paramètre de solubilité global d'une substance a été défini par Joël Hildebrand pendant la première moitié du XX^{ème} siècle comme étant la racine carrée de l'énergie de cohésion par unité de volume de cette substance, soit :

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{V}(\Delta H_v - RT)}$$

où V, ΔH_v, T et R sont respectivement le volume molaire, l'enthalpie de vaporisation, la température et la constante des gaz parfaits.

Dans les années 1960, Charles Hansen a eu l'idée de scinder ce paramètre global en trois composantes principales δ_D, δ_p et δ_H liées, respectivement, aux interactions dispersives de London (interaction entre dipôles induits), polaires de Keesom (interactions entre dipôles permanents) et par liaisons hydrogènes et telles que $\delta = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2}$. Ces trois composantes permettent à Hansen d'obtenir un espace à trois dimensions dans lequel toutes les substances liquide ou solide peuvent être localisées. En connaissant les paramètres de solvatation de Hansen du composé étudié et ceux de solvants dans lesquels celui-ci est soluble, il est possible de définir une sphère de solubilité dont le centre correspond aux paramètres de solvatation de Hansen du composé visé. Le volume de la sphère doit contenir tous les solvants pouvant solubiliser ce composé, les non-solvants se situant hors de la sphère (Figure III.2). La puissance de la méthode de Hansen vient de la possibilité de prévoir les paramètres de solubilité d'un mélange de solvants sachant que ces derniers sont proportionnels aux fractions volumiques des constituants du mélange. Il est donc possible d'estimer la position de n'importe quel mélange de solvants non testé dont les paramètres de ses constituants sont connus dans l'éspace de Hansen et de prévoir son efficacité à solubiliser le composé étudié. Cependant, dans ce modèle, les liaisons de van der Waals de type Debye (interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit) sont négligées car celles-ci sont souvent faibles par rapport aux autres contributions. Cela peut conduire à un certain nombre d'anomalies (de l'ordre de 10 à 20 %). Un liquide situé dans la sphère de solubilité n'est donc pas toujours solvant

du composé. Ce risque est d'autant plus élevé que le solvant testé se rapproche de la zone limite de la sphère. De plus, cette méthode est limitée car ne s'applique généralement pas aux composés ioniques, substances dans lesquelles les interactions coulombiennes jouent un rôle primordial. En effet, les paramètres de solubilité de Hansen ne permettent de décrire que la solvatation de substances et non la dissociation de sels.

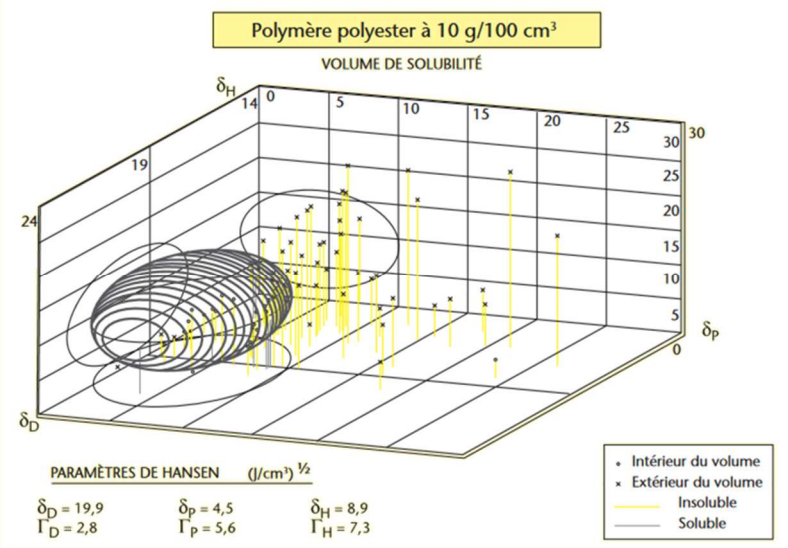


Figure III.2. Exemple de sphère de solvatation de Hansen pour un polyester [10].

Dans le cas de composés ioniques, cette méthode n'est donc applicable que lorsque le composé se trouve sous forme de paires d'ions non dissociées ou d'agrégats non chargés dans les solvants étudiés. Néanmoins, cette méthode reste intéressante dans l'étude et la recherche de solvants non dissociants mais pouvant avoir d'autres propriétés intéressantes telles qu'une fluidité élevée, des températures de vaporisation ou de fusion pratiques ou une stabilité électrochimique attractive. Une fois des solvants sélectionnés de cette manière, la dissociation ionique des agrégats neutres peut être réalisée par ajout d'un solvant supplémentaire présentant une permittivité relative élevée et donc un fort pouvoir dissociant.

Ce raisonnement a été l'inspiration dans l'élaboration du mélange ternaire décrit au paragraphe suivant, mais il n'était pas dans les objectifs de ce travail de faire une étude complète utilisant les paramètres de Hansen.

III.2.2. Choix des solvants EC, GBL et MP

L'utilisation d'électrolytes à base de LiTDI au sein d'accumulateurs Li-ion avec une électrode négative en graphite et une électrode positive constituée d'oxydes de métaux de transition telle que le $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC) demande le respect de certains critères. Ainsi, les nitriles et en particulier ACN, connu pour son incompatibilité avec le graphite, ne conviennent pas. De même, les éthers, dont

les potentiels d'oxydation sont voisins de 4 V vs. Li^+/Li et donc trop proches du potentiel de charge d'une électrode NMC (4,3 V vs. Li^+/Li), ont été éliminés. Le TMP, TBP et TMS présentent des viscosités trop élevées en présence de sel ce qui risquerait de causer une chute de capacité à régimes de cyclage élevés. Malgré les conductivités élevées atteintes par LiTDI à 1 $mol.L^{-1}$ dans le NMF, la pyridine ou la butanone, ces solvants ont été écartés en raison de leur toxicité (NMF et pyridine) et de la tautomérie céto-énolique de la butanone qui pourrait nuire aux performances en accumulateur, du fait de la présence probable d'alcool dans l'électrolyte.

GBL a été retenue en raison de son effet dissociant mis en évidence par sa haute permittivité relative, sa polarité élevée, sa faible viscosité et les hautes conductivités qui caractérisent ses solutions en présence de sels de lithium [11-14]. Sa haute température d'ébullition et basse température de fusion sont également attractives. Cependant, GBL n'a pas encore été utilisée dans une cellule commerciale exceptée en combinaison avec $LiBF_4$ à cause de la SEI très résistive qu'elle forme en présence de $LiPF_6$, nuisant aux performances de la batterie [15]. EC a été choisi comme co-solvant en partie pour sa haute polarité et sa grande permittivité relative, déterminante dans la dissociation de LiTDI, et surtout pour son aptitude à former une SEI stable [16]. EC présente une température d'ébullition élevée (Tableau III.1) mais également une température de fusion supérieure à l'ambiante (36 °C). MP a donc été retenu pour sa fluidité et sa température de fusion basse. Ces trois solvants composent les mélanges ternaires EC/GBL/MP (x : y : z en masse) qui seront notés par la suite xEyGzM.

III.3.Propriétés physico-chimiques des mélanges xEyGzM et stabilité thermique

Les propriétés physico-chimiques des solvants EC, GBL, et MP [17, 18] ainsi que celles des mélanges obtenus en variant les proportions relatives des trois solvants : EGM, 2EGM, E2GM et EG2M ont été regroupées dans le Tableau III.2. Celles du mélange EC/DMC ont également été présentées à titre de comparaison. Il peut être remarqué, d'après le Tableau III.2, que parmi les combinaisons xEyGzM analysées, celle qui présente le meilleur compromis entre la viscosité, la conductivité en présence de sel, la permittivité relative et la température de fusion est le mélange EGM. Néanmoins, le mélange EG2M présente un couple (σ, η) très intéressant bien que sa permittivité relative soit la plus faible des mélanges xEyGzM testés. Les variations de la conductivité et de la viscosité pour chacun des mélanges xEyGzM seront cependant analysées afin d'affiner le choix du mélange optimisé.

Tableau III.2. Température de fusion (T_{fus}), température d'ébullition ($T_{éb}$), densité sans sel à 25 °C (d_{25}), viscosité sans sel à 25 °C (η_{25}), permittivité relative (ε_r) et conductivité à 25 °C en présence de LiTDI à 1 mol.L^{-1} (σ_{LiTDI}) des mélanges EGM, 2EGM, E2GM et EG2M.

	T_{fus} (°C)	$T_{éb}$ (°C)	d_{25}	η_{25} (mPa.s)	ε_r	σ_{LiTDI} (mS.cm^{-1})
EGM	**-49**	**132**	**1,16**	**1,08**	**58 ± 5**	**8,32**
2EGM	-35	137	1,18	1,15	65 ± 5	7,38
E2GM	/	141	1,14	1,05	46 ± 5	8,02
EG2M	/	128	1,08	0,747	38 ± 5	8,34
EC/DMC	**-23**	**135**	**1,20**	**1,10**	**43 ± 5**	**6,81**

III.3.1. Domaine de stabilité thermique des mélanges xEyGzM

Ce paragraphe concerne les propriétés thermiques des mélanges xEyGzM. Les mesures ont été effectuées par calorimétrie différentielle à balayage ou DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) à l'aide d'une DSC 4000 PerkinElmer. Les échantillons ont subi systématiquement deux balayages. Initialement à 30 °C, les échantillons ont dans un premier temps été refroidis jusqu'à -40 °C puis chauffés jusqu'à 70 °C avant d'être de nouveau refroidis à -60 °C et finalement chauffés jusqu'à atteindre 150 °C. Chaque balayage a été réalisé à 2 °C.min^{-1} et suivi d'un isotherme de 1 min. Les domaines de stabilité thermique des mélanges xEyGzM ainsi que celui de EC/DMC sont donnés par les thermogrammes présentés Figure III.3.

Le mélange EC/DMC reste liquide entre -20 °C et légèrement plus de 130 °C. A cause de la présence d'une plus grande quantité de EC, le mélange 2EGM présente une température de fusion de -35 °C au lieu de -50 °C pour EGM. Cependant, 2EGM a une plus forte température d'ébullition. Les mélanges E2GM et EG2M, quant à eux, restent liquide jusqu'à au moins -60 °C grâce à leur faible teneur en EC, mais c'est le mélange EG2M qui doit avoir la plus faible température de fusion du fait de sa teneur en MP plus importante. Une proportion plus importante de MP réduit également la température d'ébullition. En ne prenant en compte que le domaine de stabilité thermique des mélanges il apparait que le mélange E2GM serait le plus intéressant.

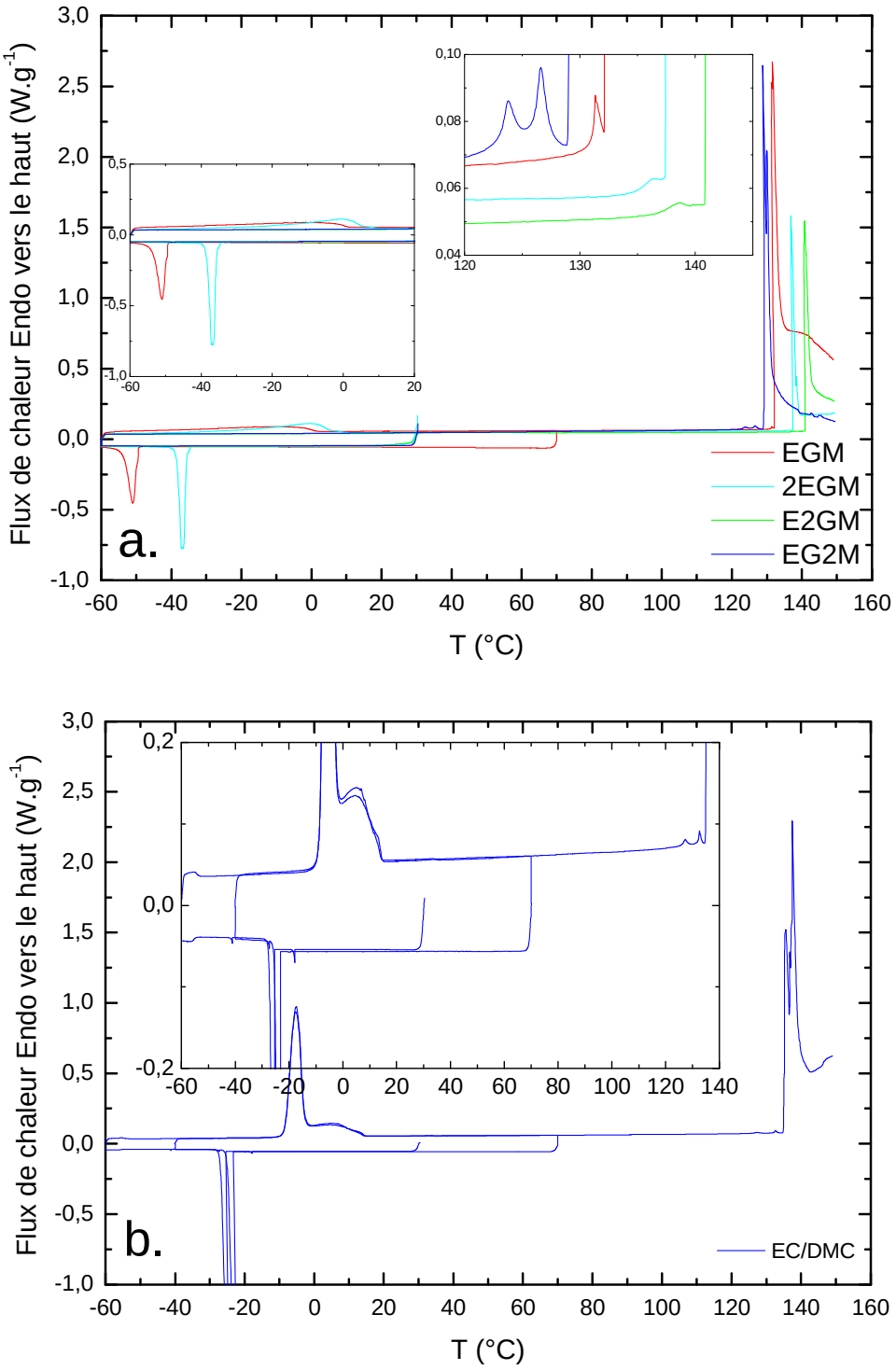


Figure III.3. Thermogrammes DSC des mélanges (a.) EGM, 2EGM, E2GM, EG2M et (b.) EC/DMC obtenus avec un balayage de 2 °C.min^{-1}.

III.3.2. Stabilité thermique de l'électrolyte LiTDI-EGM

Dans un premier temps, une étude du domaine de stabilité thermique a été réalisée afin d'identifier tout changement de phase possible entre -60 °C et 150 °C des électrolytes LiTDI-EGM, LiTDI-EC/DMC et $LiPF_6$-EC/DMC. Puis, dans un second temps, la variation des capacités calorifiques massiques c_p ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) de chacun de ces électrolytes a été étudiée en fonction de la molalité m ($mol_{sel}.kg_{solvant}^{-1}$) en sel.

III.3.2.1. Domaine de stabilité thermique des électrolytes

Les analyses DSC entre -60 °C et 150 °C des électrolytes LiTDI-EGM et LiTDI-EC/DMC sont présentées Figure III.4. Les résultats concernant $LiPF_6$-EC/DMC, non présentés ici, sont identiques à ceux de LiTDI-EC/DMC le domaine de stabilité thermique dépendant principalement du solvant sur cette gamme de température.

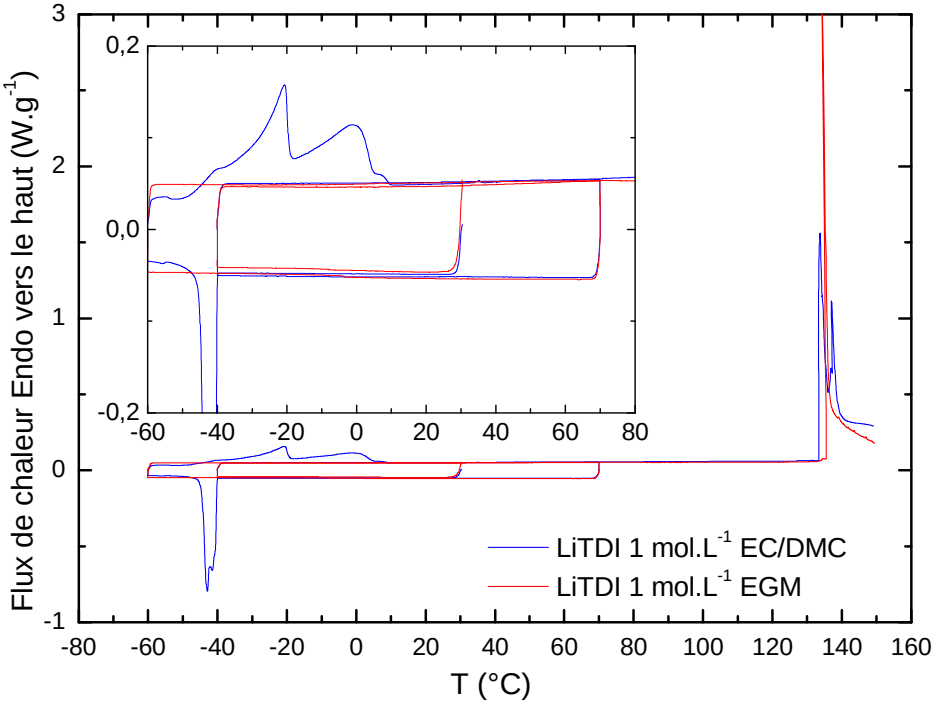


Figure III.4. Thermogrammes DSC des électrolytes LiTDI-EGM et LiTDI-EC/DMC obtenus avec une vitesse de balayage de 2 °C.min^{-1}.

Les deux électrolytes présentés ici (ainsi que $LiPF_6$-EC/DMC) peuvent supporter des températures allant jusqu'à 130 °C environ. Au-delà, les électrolytes s'évaporent causant la rupture de la capsule DSC par augmentation de la pression. LiTDI-EGM apparait néanmoins comme légèrement plus stable à haute température. Cela est dû à une présence plus faible en solvants volatiles, MP et DMC ayant des températures d'ébullition inférieures à 100 °C. Malgré sa volatilité, MP, en plus de la présence de GBL, permet une bonne tenue de l'électrolyte LiTDI-EGM à très faible température. En effet, aucun

changement de phase n'est observé pour ce dernier à -60 °C suggérant une stabilité à de plus basses températures alors que LiTDI-EC/DMC connait une solidification dès -40 °C.

III.3.2.2. Variation des capacités calorifiques massiques en fonction de la molalité en sel de lithium

En utilisant les thermogrammes DSC d'un électrolyte et en faisant varier la molalité en sel de ce dernier il est possible de déterminer sa capacité calorifique massique et d'en étudier la variation à une température fixée. La Figure III.5 représente cette variation à 25 °C.

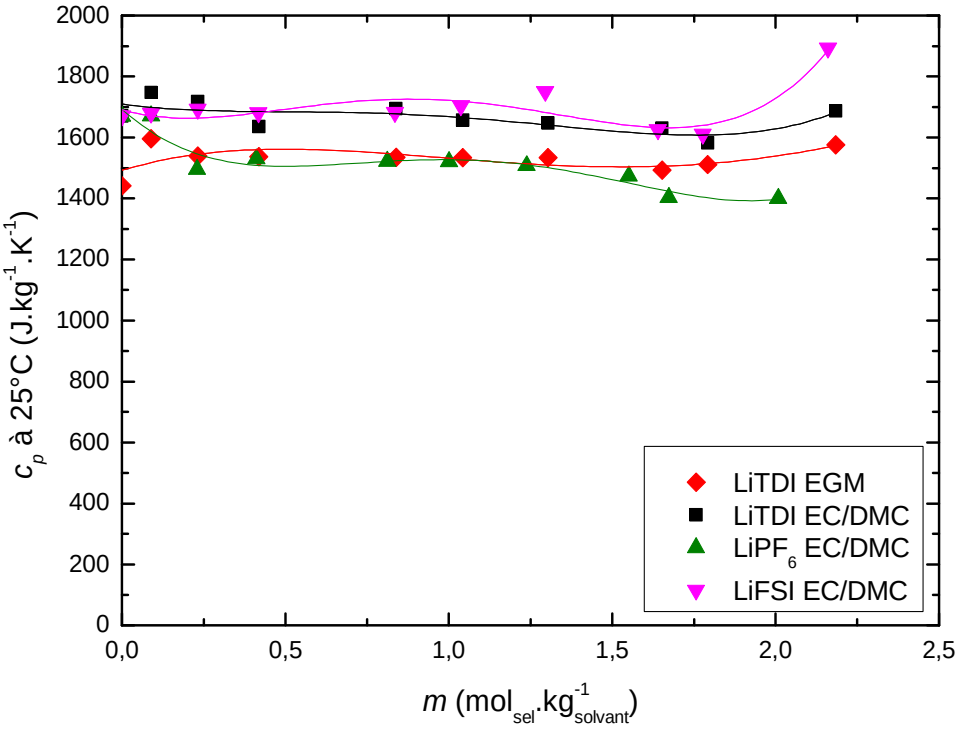


Figure III.5. Variation de la capacité calorifique massique à 25°C de LiTDI-EGM, LiTDI-EC/DMC, $LiPF_6$-EC/DMC et LiFSI-EC/DMC en fonction de la molalité.

La capacité calorifique massique s'exprime de la façon suivante : $c_p = \frac{\delta Q}{dT}$ où δQ correspond à la quantité d'énergie à apporter, à pression constante, à l'unité de masse du liquide pour élever sa température de ΔT. Un électrolyte ayant une capacité thermique élevée offre donc une plus grande sécurité car il est capable d'absorber plus de chaleur avant de s'emballer thermiquement. Concernant les électrolytes à base de EC/DMC, il est notable que leur capacité calorifique reste constante avant de croitre à haute molalité dans le cas de LiTDI et de LiFSI alors qu'elle décroit avec l'augmentation de la quantité de sel lorsque $LiPF_6$ est utilisé. Cette observation va dans le sens de la plus grande stabilité thermique des sels LiTDI et LiFSI par rapport à $LiPF_6$ [19-21]. De par la présence de EC et de GBL, deux solvants ayant une température d'ébullition élevée et donc offrant une meilleure stabilité thermique à l'électrolyte, une

capacité calorifique plus élevée était attendue pour le mélange EGM par rapport à EC/DMC mais ce n'est pas le cas car à 25 °C c_p(EC/DMC) ≈ 1670 J.kg^{-1}.K^{-1} et c_p(EGM) ≈ 1440 J.kg^{-1}.K^{-1}.

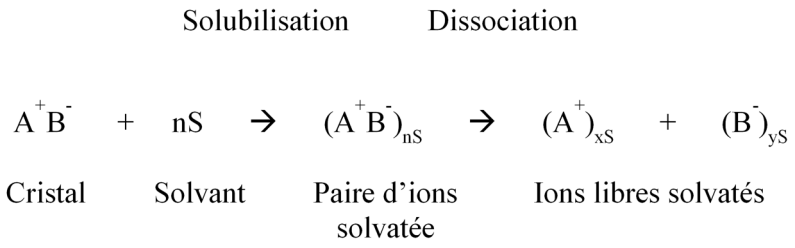
En conclusion, l'électrolyte LiTDI-EGM présente une capacité calorifique moins élevée que celle de LiTDI-EC/DMC mais reste liquide entre -60 °C et 130 °C alors que l'utilisation du mélange binaire de solvants EC/DMC n'est pas stable à l'état liquide dans un aussi large domaine de température. Les propriétés de transport de LiTDI-EGM à faible et haute températures seront étudiées dans la partie suivante.

III.4.Propriétés de transport de LiTDI-EGM

III.4.1. Choix du mélange EGM

III.4.1.1. Mesure de la permittivité relative des mélanges xEyGzM

La permittivité relative, ou constante diélectrique, est une grandeur très utile à connaitre pour formuler de nouveaux électrolytes. En effet, celle-ci permet d'avoir une idée du caractère dissociant du solvant. En règle générale, un solvant ayant une permittivité relative supérieur à 30 comme le EC permet de mieux dissocier un sel selon :



L'étape de solubilisation est liée aux interactions électrostatiques ion-dipôles et de van der Waals (polaires et dispersives) auxquelles s'ajoutent des interactions spécifiques (liaisons hydrogène et acide-base de Lewis) entre les ions du cristal et les molécules de solvants.

III.4.1.1.1. Méthode employée

Les permittivités relatives des mélanges xEyGzM et de EC/DMC ont été obtenues à l'aide de mesures d'impédances. Un petit volume (≈ 0,1 mL) du mélange à analyser est versé dans un système Swagelok® à deux électrodes en boite à gants afin d'obtenir une couche mince (e = 0.8 mm) de liquide pressée entre les deux pistons en acier inoxydable tel que présenté Figure III.6.

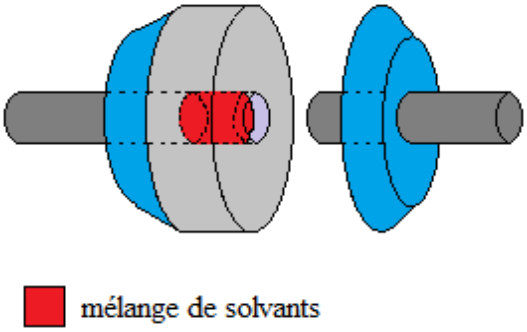


Figure III.6. Dispositif (Swagelok® 2 électrodes) utilisé pour mesurer la capacité du condensateur formé par une couche mince de liquide entre deux électrodes métalliques.

Les mesures d'impédances ont été réalisées en utilisant un potentiostat BioLogic VMP3. Un signal sinusoïdal d'amplitude 10 mV a été appliqué aux bornes du dispositif avec une fréquence allant de 500 MHz à 100 mHz. Les diagrammes de Nyquist, dont un est présenté Figure III.7 dans le cas du mélange 2EGM, ont été tracés avec 50 points par décade afin de rendre leur ajustement le plus précis possible.

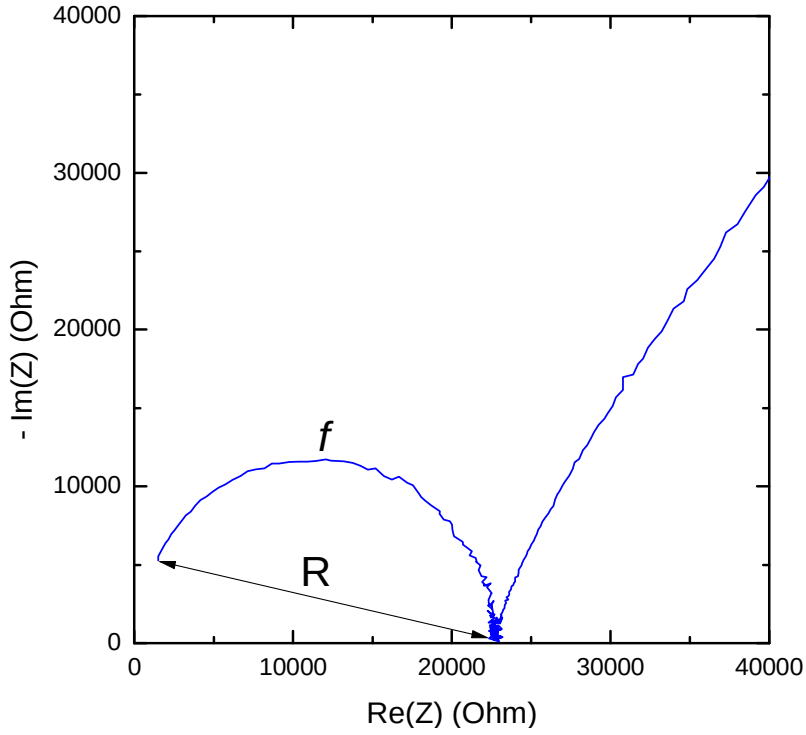


Figure III.7. Allure du diagramme de Nyquist obtenu ici dans le cas du mélange 2EGM.

La capacité *C* du mélange peut alors être déduite du diagramme de Nyquist obtenu via l'équation III.1 connaissant la valeur de la résistance R du mélange (diamètre du demi-cercle) et de la fréquence *f* au point le plus haut du demi-cercle.

$$C = \frac{1}{2\pi R f} \qquad \text{Eq. III.1}$$

Les permittivités ε et permittivités relatives ε_r sont ensuite calculées selon les équations III.2 et III.3.

$$\varepsilon = C\frac{e}{S} \quad \text{Eq. III.2}$$

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad \text{Eq. III.3}$$

avec *e* l'épaisseur du film de liquide (m), *S* la surface des électrodes (m^2), *C* la capacité du condensateur (F) et ε_0 la permittivité du vide (8,854187 x 10^{-12} $F.m^{-1}$).

III.4.1.1.2. Résultats

Les valeurs des permittivités relatives obtenues pour chacun des mélanges xEyGzM sont reportées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Permittivités relatives des mélanges xEyGzM.

Mélange	EGM	2EGM	E2GM	EG2M
ε_r (±5)	58	65	46	38

La permittivité relative permet d'avoir accès au critère de dissociabilité du solvant. En effet, selon la loi de Coulomb, qu'elle soit appliquée aux interactions entre ions, dipôles ou dipôles induits, plus ε_r est grande, plus la force électrostatique entre les ions est faible et plus ils se dissocient facilement. Des trois solvants utilisés, EC possède la permittivité relative la plus élevée et MP la plus basse (Tableau III.2) justifiant l'ordre suivant des mélanges en fonction de leur permittivité relative décroissante :

2EGM > EGM > E2GM > EG2M

III.4.1.2. Conductivité et viscosité des mélanges xEyGzM

Les conductivités ainsi que les viscosités des mélanges xEyGzM en présence de LiTDI à 1 $mol.L^{-1}$ ont été mesurées en fonction de la température et comparées systématiquement à celles des électrolytes LiTDI-EC/DMC et $LiPF_6$-EC/DMC. Les résultats sont présentées Figure III.8.a et b.

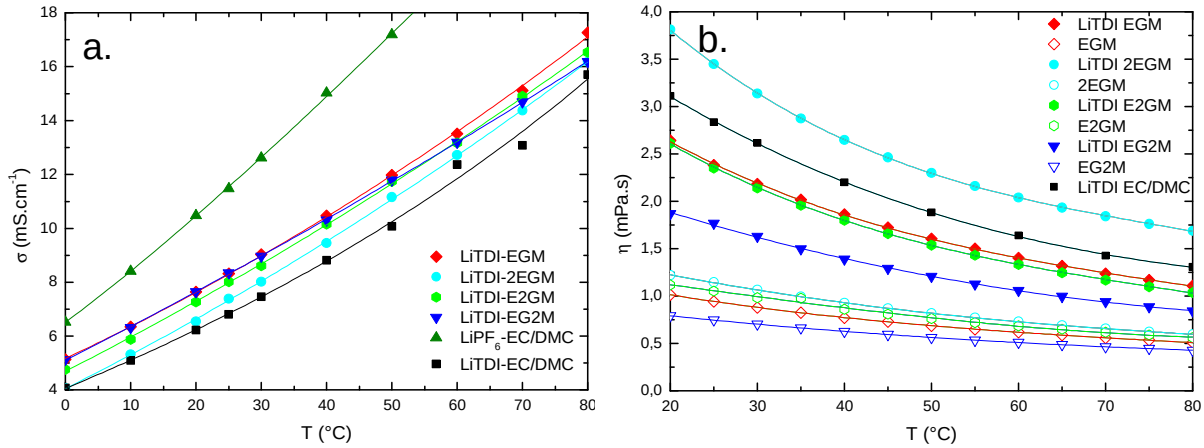


Figure III.8. Conductivités (a.) des électrolytes LiTDI à 1 mol.L^{-1} dans xEyGzM et viscosités (b.) de ces électrolytes et des mélanges sans sel. Les conductivités et viscosités de LiTDI dans EC/DMC ainsi que les conductivités de $LiPF_6$ dans EC/DMC sont représentées à titre de comparaison.

Les conductivités des électrolytes LiTDI-xEyGzM sont plus faibles par rapport à celles de $LiPF_6$-EC/DMC (11,47 mS.cm^{-1} à 25 °C). Cependant, une nette amélioration peut être observée lors du passage du mélange binaire EC/DMC au mélange ternaire EGM pour LiTDI. En effet, d'une valeur de 6,8 mS.cm^{-1} dans EC/DMC, la conductivité d'une solution de LiTDI à 1 mol.L^{-1} à 25 °C monte à 8,5 mS.cm^{-1} dans EGM. Sur toute la gamme de température étudiée, l'électrolyte LiTDI-EGM permet l'obtention de meilleures conductivités suivi de près par LiTDI-E2GM et LiTDI-EG2M. Dans le cas de LiTDI-2EGM, la plus haute viscosité due à la plus grande quantité de EC dans le mélange – presque égale au double de celle dans LiTDI-EG2M – pose un problème à basse température : la conductivité chute avec la solidification de l'électrolyte. La Figure III.8.b. montre clairement l'effet fluidifiant qu'apporte une plus grande quantité de MP alors qu'une plus grande quantité de GBL, également peu visqueux, ne semble pas avoir d'effet notoire.

III.4.1.3. Conclusion

Des électrolytes à base de xEyGzM, LiTDI-2EGM possède la plus faible conductivité à cause de sa plus forte viscosité. De plus, sa forte teneur en EC empêche son utilisation à des températures plus faibles que -35 °C. L'électrolyte LiTDI-EG2M possède une haute conductivité et la viscosité la plus faible (1,76 mPa.s à 25 °C) de tous les électrolytes à base de xEyGzM testés. En plus de cela, LiTDI-EG2M ne connait aucun changement de phase entre -60 °C et 128 °C. Il peut donc être considéré comme stable sur ce domaine de température. Cependant, sa plus grande quantité en MP, dont la température d'ébullition est de 80 °C, par rapport aux autres électrolytes pourrait poser des problèmes de surpression au sein de piles-boutons par vaporisation lors de cyclages longs à haute température. C'est pourquoi le mélange EGM a été choisi. En plus de sa conductivité, égale à celle de LiTDI-EG2M à température inférieure à 25 °C et plus élevée au-delà, LiTDI-EGM est liquide entre -60 °C et 130 °C et son mélange de solvant EGM possède, après 2EGM, la permittivité relative la plus élevée. Malgré une viscosité plus

haute (2,38 mPa.s à 25 °C) que celle de LiTDI-EG2M, celle-ci reste néanmoins moins élevée que celle de LiTDI-EC/DMC (2,83 mPa.s à 25 °C).

III.4.2. Conductivité de LiTDI dans EGM

III.4.2.1. EGM : un mélange de solvants adapté à LiTDI et LiFSI

Les conductivités de LiTDI, LiFSI et de $LiPF_6$ à 1 mol.L^{-1} dans EGM ont été mesurées en fonction de la température. Les résultats expérimentaux sont présentés Figure III.9.

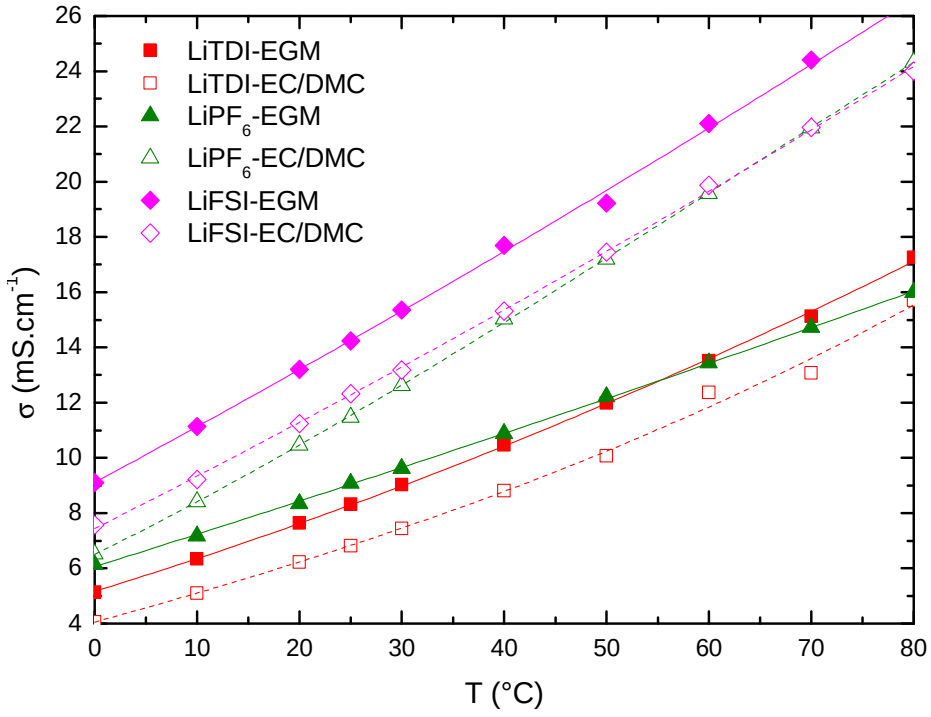


Figure III.9. Conductivités de LiTDI, LiFSI et de $LiPF_6$ dans EGM (symboles pleins) comparées à celles des mêmes sels de lithium dans EC/DMC (symboles vides).

Grâce à sa permittivité relative élevée (58 ± 5) et à sa faible viscosité en présence de LiTDI à 1 mol.L^{-1} (2,4 mPa.s à 25 °C), le mélange EGM permet d'obtenir des conductivités plus élevées pour LiTDI (8,5 mS.cm^{-1} à 25 °C) que les mélanges ayant déjà été utilisés en présence de ce sel de lithium tels que EC/DMC (6,8 mS.cm^{-1}) [22], 3EC/7DEC (3,39 mS.cm^{-1}) [23] ou 8EC/16DMC/1DME (6,13 mS.cm^{-1}) [1]. DEC et DME signifient respectivement carbonate de diethyle et dimethoxyethane. Cependant, malgré une augmentation non négligeable de la conductivité de LiTDI en utilisant le mélange EGM celle-ci reste bien inférieure à celle de $LiPF_6$-EC/DMC (11,47 mS.cm^{-1}). Le mélange EGM permet également d'obtenir de meilleures conductivités dans le cas de LiFSI. De 12,32 mS.cm^{-1} à 25 °C dans EC/DMC celle-ci passe à 14,23 mS.cm^{-1} dans EGM. Au contraire, la conductivité de $LiPF_6$ est réduite lorsque EGM est utilisé. De plus, l'écart entre les conductivités du sel dans EGM et EC/DMC, presque constant dans les cas de LiFSI et de LiTDI, croit dans le cas de $LiPF_6$ lorsque la température augmente.

L'effet positif de EGM sur la mobilité des sels LiTDI et LiFSI et son effet négatif sur celle de $LiPF_6$ est encore incompris mais pourrait être la conséquence d'une solvatation différente.

Bien que l'électrolyte LiFSI-EGM semble intéressant le reste de ce chapitre se focalisera principalement sur LiTDI.

III.4.2.2. LiTDI-EGM, un électrolyte intéressant (σ,η) à faible température

Le viscosimètre et le conductimètre utilisés, cités dans le chapitre II, ne permettent pas techniquement de descendre en dessous de 0 °C et -40 °C respectivement. Une approximation de la viscosité qu'auraient les électrolytes à base de LiTDI est néanmoins possible par extrapolation (Figure III.10).

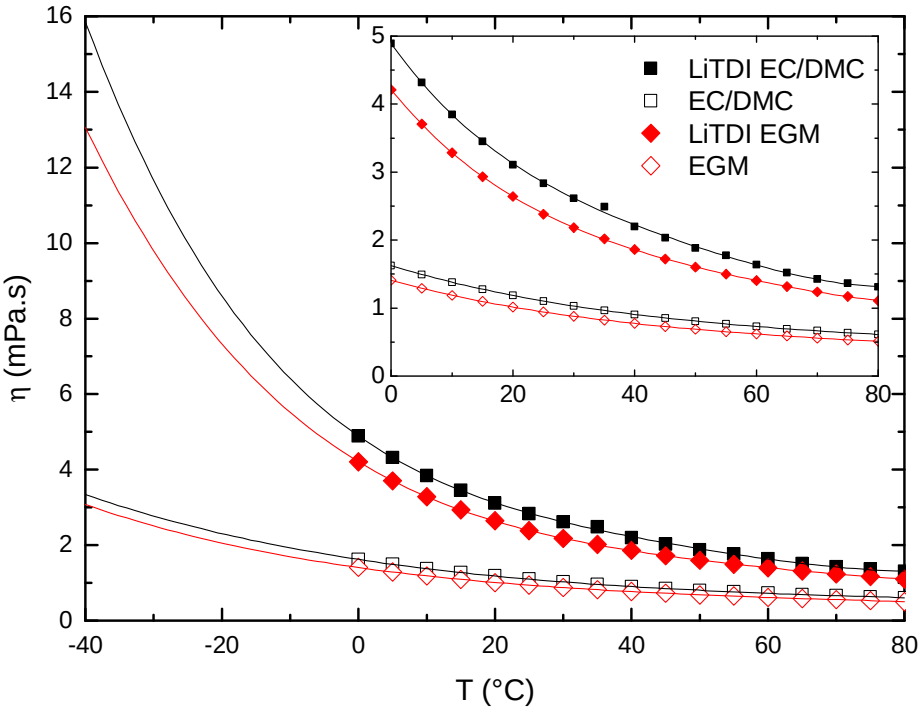


Figure III.10. Variation des viscosités extrapolées à -40 °C des électrolytes LiTDI-EC/DMC et LiTDI-EGM et de leur mélange de solvants respectif en fonction de la température (Insert : valeurs entre 0 °C et 80 °C).

La viscosité de LiTDI-EGM est légèrement plus faible que celle de LiTDI-EC/DMC en raison d'une plus faible teneur en EC, le solvant le plus visqueux du mélange. Afin d'estimer la viscosité qu'aurait ces deux électrolytes à base de LiTDI à basse température, les courbes ont été extrapolées jusqu'à -40 °C. De cette manière, il peut être suggéré que les viscosités de LiTDI-EGM et de LiTDI-EC/DMC seraient proches de 13 mPa.s et de 16 mPa.s respectivement à -40 °C. Ces viscosités restent très faibles par rapport à celles de liquides ioniques utilisés à température ambiante par exemple [24] et restent donc intéressantes.

La conductivité de l'électrolyte LiTDI-EGM est présentée Figure III.11 en fonction de la concentration en LiTDI de -40 °C à 80 °C.

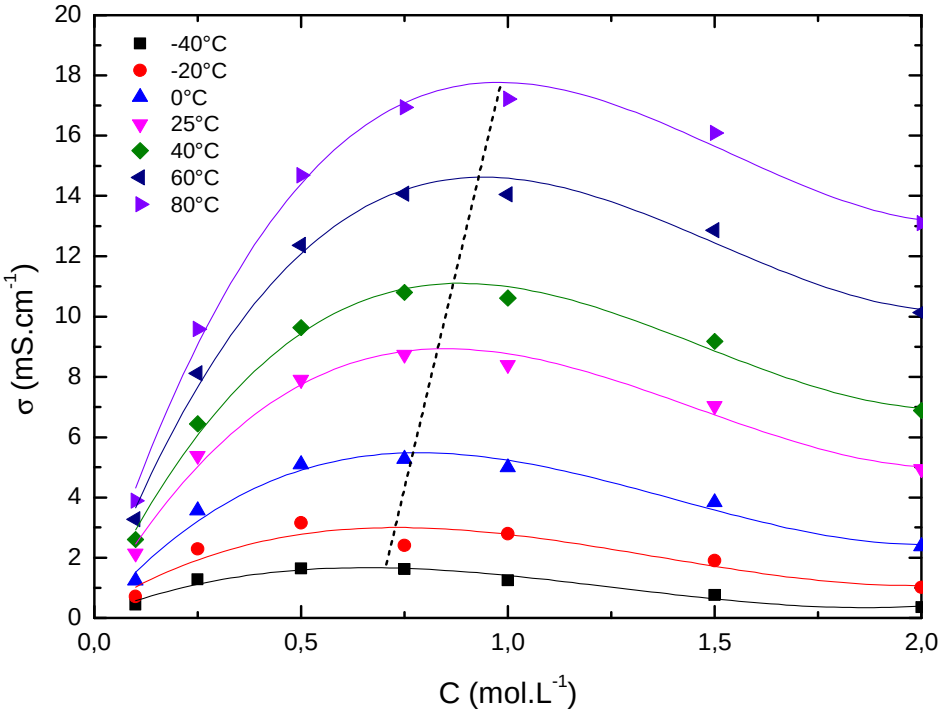


Figure III.11. Variation de la conductivité de LiTDI-EGM à plusieurs températures en fonction de la concentration en sel.

A chaque température, la conductivité croit jusqu'à atteindre un maximum qui tend à se décaler vers les plus hautes concentrations lorsque la température augmente. Ce phénomène est une conséquence directe de l'augmentation de la fluidité de l'électrolyte avec la température. De plus, la concentration à laquelle est obtenu le maximum de conductivité se trouve, pour chaque température, légèrement plus importante que celle observée lors de l'utilisation de EC/DMC à ces mêmes températures (chapitre II, Figure II.4). Cela signifie qu'un plus grand nombre de porteurs de charge peut être dissout dans EGM avant que la mobilité ionique de l'électrolyte ne devienne limitante face à sa viscosité. Il est également intéressant de noter que LiTDI-EGM possède une haute conductivité à basse température (1,65 $mS.cm^{-1}$ à -40 °C) faisant de cet électrolyte un candidat intéressant pour les applications à basses températures. A titre de comparaison, $LiPF_6$ dans un mélange EC/DEC/DMC/MA a une conductivité d'environ 2 $mS.cm^{-1}$ à -40 °C [25].

III.4.2.3. Modélisation du couple (σ,η) et énergies d'activation de LiTDI-xEyGzM

III.4.2.3.1. Effet de la composition du solvant sur les énergies d'activation Ea_σ et Ea_η

Comme pour LiTDI-EC/DMC, les conductivités et les viscosités des électrolytes à base de LiTDI à 1 mol.L^{-1} dans les mélanges xEyGzM ont un comportement de type Arrhenius entre 20 °C et 80 °C. Les résultats expérimentaux de conductivité et de viscosité de LiTDI-EGM ont été tracés selon les équations Eq. II.3 et Eq. II.4 et les droites obtenues sont présentées Figure III.12. Les énergies d'activation Ea_σ et Ea_η sont rapportées dans le Tableau III.4.

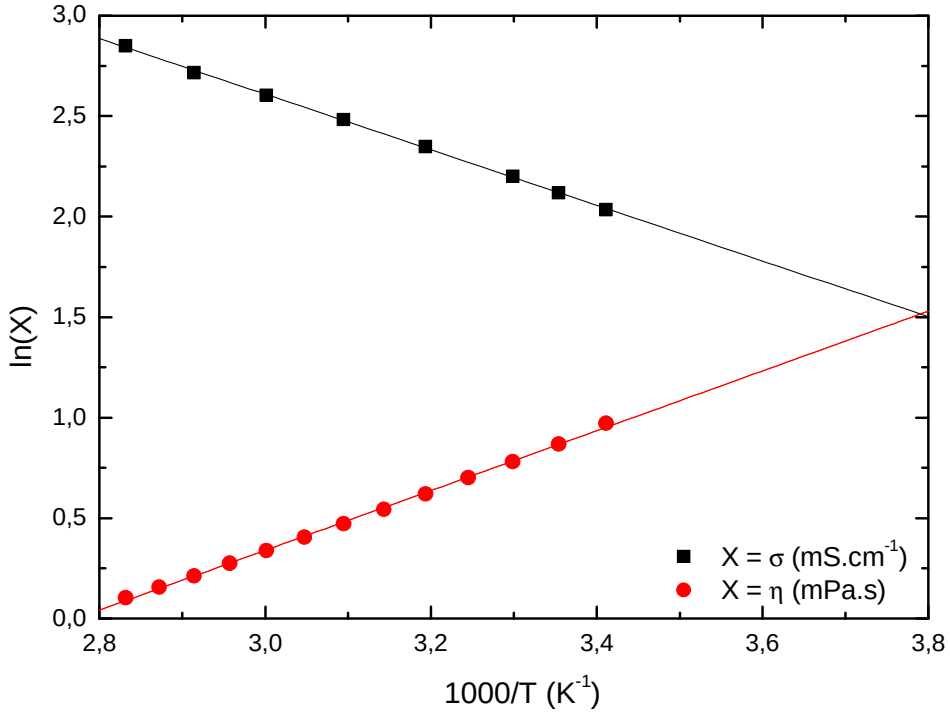


Figure III.12. Comportement de type Arrhenius de la conductivité et de la viscosité de LiTDI-EGM.

Mis à part LiTDI-2EGM, les valeurs de Ea_σ et Ea_η sont similaires pour les électrolytes LiTDI-xEyGzM et, comme pour LiTDI-EC/DMC, $Ea_\sigma \approx Ea_\eta$. Cela signifie que le produit de Walden W = σ.η est indépendant de la température ce qui était attendu. En comparant les énergies d'activation obtenues pour LiTDI-EGM à celles obtenues pour LiTDI-EC/DMC, il peut être noté que les premières sont plus basses signifiant théoriquement que lors d'une augmentation de température la conductivité et la viscosité de LiTDI-EGM augmentera et diminuera respectivement de façon plus importante que celles de LiTDI-EC/DMC continuant ainsi à rendre ce mélange ternaire plus intéressant que EC/DMC pour LiTDI. En comparant les résultats expérimentaux de conductivité en fonction de la température (Figure III.8), il peut être remarqué cependant que la conductivité de $LiPF_6$-EC/DMC croit plus rapidement que celle de

LiTDI-xEyGzM avec la température. Concernant l'électrolyte LiTDI-2EGM, Ea_σ est différent de Ea_η ce qui implique que le produit de Walden dépend donc de la température.

Tableau III.4. Valeurs des énergies d'activation de la conductivité (Ea_σ) et de la viscosité (Ea_η) des électrolytes à base de LiTDI à 1 mol.L^{-1} obtenues par ajustement des résultats expérimentaux de conductivité et de viscosité par l'équation d'Arrhenius. R correspond au coefficient de corrélation des droites.

	Ea_σ (kJ.mol^{-1}) ± 0.5	Ea_η (kJ.mol^{-1}) ± 0.5	R^2 (σ/η)
LiTDI-EGM	**11,9**	**12,4**	**0,998/0,9990**
LiTDI-2EGM	13,6	11,6	0,995/0,993
LiTDI-E2GM	12,4	13,2	0,997/0,9991
LiTDI-EG2M	11,4	11,7	0,996/0,9994
LiTDI-EC/DMC	**13,6**	**14,1**	**0,995/0,9992**

III.4.2.3.2. Effet de la concentration et de la nature du sel sur Ea_σ et Ea_η

Ayant mesuré les conductivités et les viscosités de LiTDI dans EC/DMC et dans EGM ainsi que de $LiPF_6$ dans EC/DMC (à titre de référence) de 0 °C à 80 °C à plusieurs concentrations en sel, il a été possible d'obtenir à l'aide de l'équation d'Arrhenius la valeur des énergies d'activation Ea_σ et Ea_η pour chaque concentration. Les variations de Ea_σ et Ea_η ont été tracées en fonction de la fraction molaire en sel (x_{sel}) et sont présentées Figure III.13.

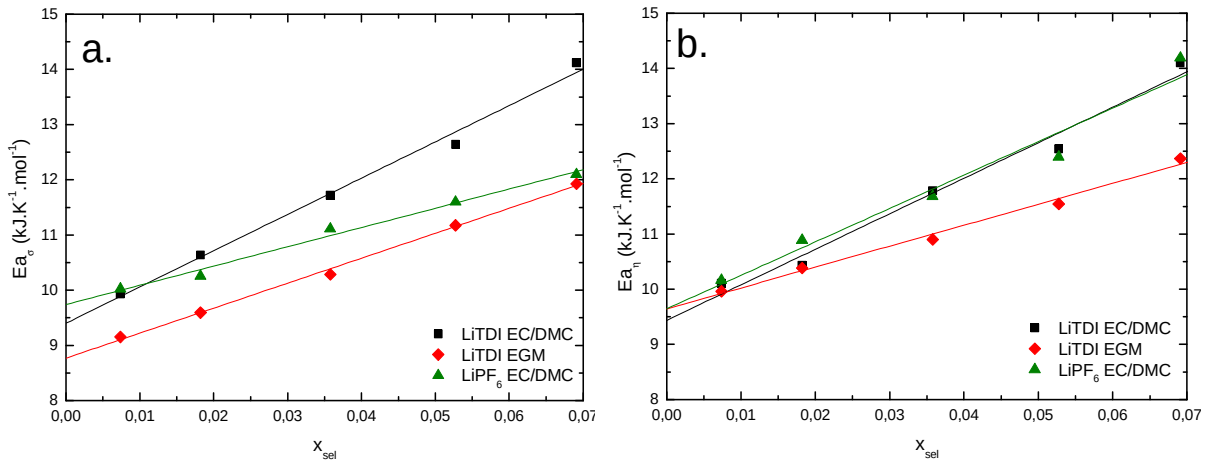


Figure III.13. Variations des énergies d'activation relatives à la conductivité (a) et à la viscosité (b) en fonction de x_{sel} pour les électrolytes LiTDI-EGM, LiTDI-EC/DMC et $LiPF_6$-EC/DMC.

D'après la Figure III.13 les énergies Ea_σ et Ea_η peuvent s'écrire sous forme d'équations linéaires comme cela a été montré par Alexandre Chagnes *et al.* [14] :

$$Ea_\sigma = Ea_\sigma^{0} + x_{sel} Ea_\sigma^{sel} \quad \text{Eq. III.4.}$$

$$Ea_\eta = Ea_\eta^{0} + x_{sel} Ea_\eta^{sel} \quad \text{Eq. III.5.}$$

où Ea_σ^0, Ea_σ^{sel}, Ea_η^0 et Ea_η^{sel} sont respectivement la contribution du solvant pur à l'énergie d'activation relative à la conductivité lorsque les interactions coulombiennes sont nulles, l'énergie molaire relative aux interactions ioniques ou contribution du sel à l'énergie d'activation, l'énergie d'activation relative à la viscosité du solvant pur, et la contribution du sel à l'énergie d'activation relative à la viscosité. Les valeurs obtenues graphiquement de ces grandeurs ont été regroupées dans le Tableau III.5.

Tableau III.5. Valeurs de Ea_σ^0, Ea_σ^{sel}, Ea_η^0 et Ea_η^{sel}.

	Ea_σ^0 (± 0,2) (kJ.K^{-1}.mol^{-1})	Ea_σ^{sel} (± 3) (kJ.mol^{-1})	Ea_η^0 (± 0,2) (kJ.K^{-1}.mol^{-1})	Ea_η^{sel} (± 3) (kJ.mol^{-1})
LiTDI-EGM	8,8	45,2	9,6	37,9
LiTDI-EC/DMC	9,4	65,7	9,4	64,4
$LiPF_6$-EC/DMC	9,7	34,9	9,6	60,6

Les contributions du mélange de solvants pur à l'énergie d'activation relative à la conductivité et à celle relative à la viscosité sont proches. Mesurées à dilution infinie, ces énergies représentent les interactions d'une mole d'ions libres « non chargés ». En effet, les distances séparant les anions des cations sont alors considérées comme trop grandes pour que les interactions coulombiennes aient lieux. La contribution de EGM pur peut également être considérée comme similaire à celle de EC/DMC pur leurs valeurs de Ea_σ^0 et de Ea_η^0 étant proches. Concernant les contributions des sels aux deux énergies d'activation, $Ea_\sigma^{sel} \approx Ea_\eta^{sel}$ dans le cas des électrolytes à base de LiTDI alors que pour $LiPF_6$-EC/DMC $Ea_\sigma^{sel} < Ea_\eta^{sel}$ ce qui est était attendu. En effet, il a été montré dans le chapitre II que produit de Walden dépend de la température dans le cas de $LiPF_6$-EC/DMC contrairement à LiTDI qui contribue à Ea_σ et Ea_η de façon équivalente dans les deux mélanges de solvants. Il est également intéressant de noter que les énergies sont moins importantes dans le cas de EGM ce qui est en accord avec la meilleure conductivité et la plus faible viscosité de LiTDI observées dans ce mélange par rapport à celles de LiTDI dans EC/DMC.

III.4.2.4. Détermination des paramètres de Casteel-Amiss de LiTDI dans EGM

Les paramètres *a* et *b* de l'équation de Casteel-Amiss, permettant d'ajuster au mieux la conductivité en fonction de la concentration en LiTDI dans EGM (Figure III.14) puis ensuite d'estimer la conductivité qu'aurait l'électrolyte à une concentration, ont été recherchés et sont rapportés dans le Tableau III.6.

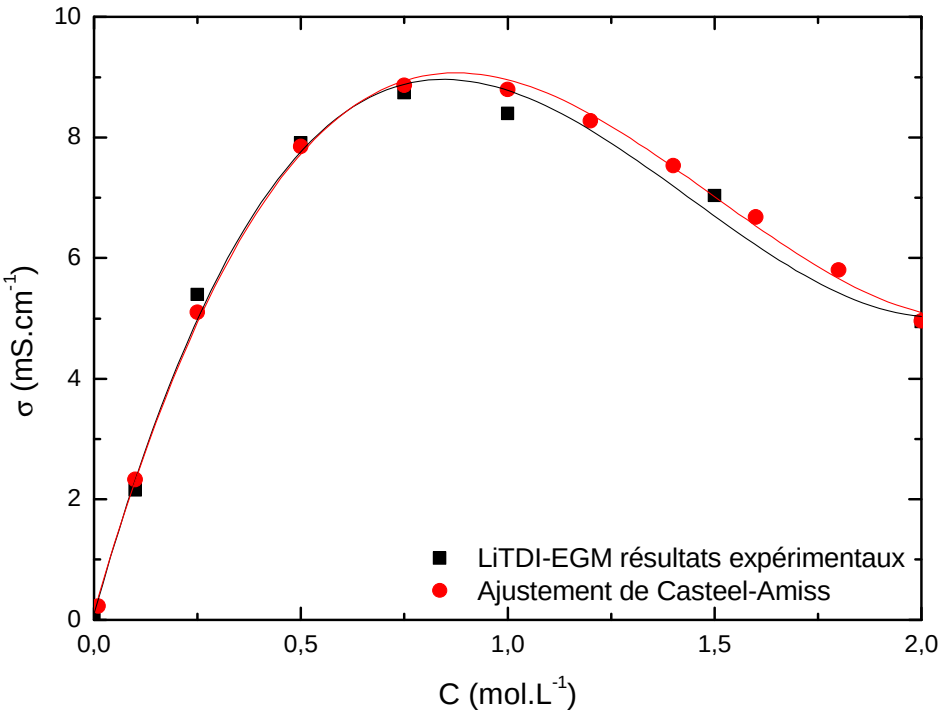


Figure III.14. Conductivité expérimentale et ajustement par l'équation de Casteel-Amis de LiTDI-EGM à 25°C en fonction de la concentration.

Grâce à l'équation de Casteel-Amiss et ses paramètres *a* et *b* il est possible de prédire de façon précise les conductivités de LiTDI-EGM pour des concentrations inférieures à 1 mol.L^{-1}. Mais, comme il a été observé dans le chapitre II, l'erreur sur la prédiction devient plus importante lorsque la concentration devient supérieure à celle à laquelle la conductivité maximale est obtenue. La conductivité peut néanmoins être estimée.

Tableau III.6. Valeurs des paramètres de l'équation de Casteel-Amis pour LiTDI-EGM à 25 °C. Les résultats concernant LiTDI-EC/DMC et $LiPF_6$-EC/DMC ont été ajoutés à titre de comparaison.

	σ_{max} (mS.cm^{-1})	C_{max} (mol.L^{-1})	*a*	*b* (L^2.mol^{-2})
LiTDI-EGM	8,9	0,85	1,05	0,10
LiTDI-EC/DMC	6,8	0,75	0,70	0,10
$LiPF_6$-EC/DMC	11,4	1,00	0,90	0,12

En comparant les valeurs sélectionnées pour les paramètres *a* et *b* de chacun des électrolytes figurant dans le Tableau III.6, il apparait que ces paramètres ne dépendent ni du mélange de solvant utilisé ni du sel de lithium. A un électrolyte correspond un couple de paramètres *a* et *b*.

III.4.2.5. 1ère estimation du rayon de solvatation du lithium dans EGM : Equation de Jones-Dole-Kaminsky

Afin d'obtenir une première approximation du rayon de solvatation effectif des ions lithium dans le mélange EGM, l'influence de la concentration sur la viscosité de l'électrolyte a été étudiée. La Figure III.15 présente la variation de la viscosité relative ajustée selon l'équation de Jones-Dole-Kaminsky vue précédemment (Eq. II.8') en fonction de la concentration à différentes températures. Comme il a été précisé dans le chapitre II (II.2.4), le rayon de solvatation effectif des ions lithium, estimé à partir des valeurs de viscosité, correspond au rayon de la sphère dure ayant le même impact sur la viscosité que le sel de lithium solvaté.

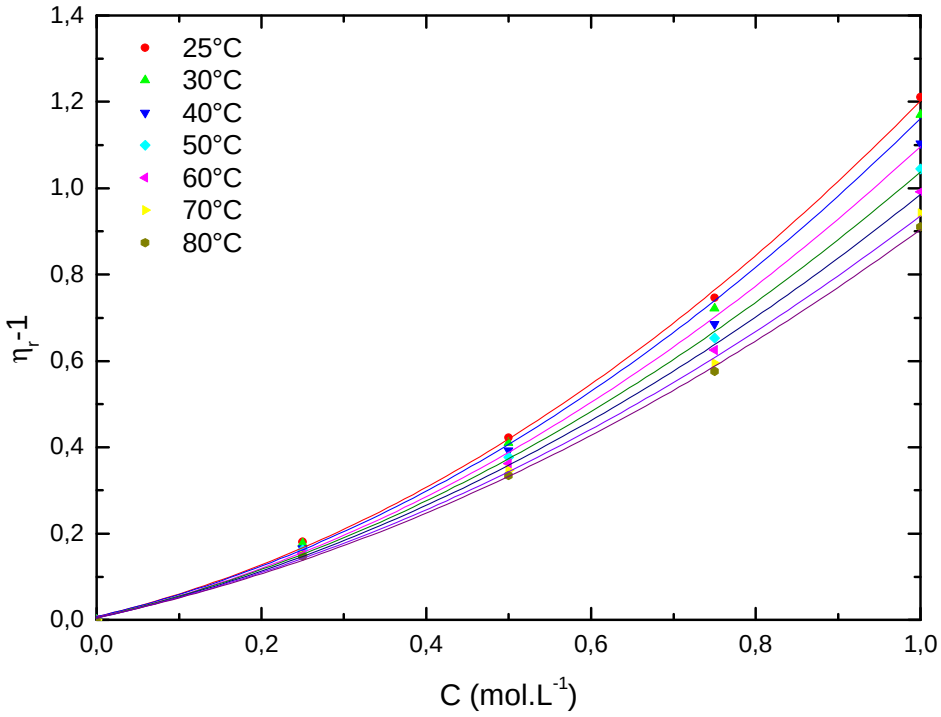


Figure III.15. (η_r-1) en fonction de la concentration en LiTDI dans EGM à plusieurs températures.

Les paramètres B et D de l'équation de Jones-Dole-Kaminsky ont alors été déterminés à chacune des températures utilisées et le rayon de solvatation $r_{s,eff}$ calculé suivant l'équation Eq. II.9'. Les valeurs numériques sont regroupées dans le Tableau III.7.

Tableau III.7. Valeurs des paramètres B et D de l'équation de Jones-Dole-Kaminsky appliquée à LiTDI-EGM et valeurs du rayon de solvatation effectif ($r_{s,eff}$) du lithium à plusieurs températures. R est le coefficient de corrélation de l'ajustement.

T (°C)	B ($L.mol^{-1}$)	D ($L^2.mol^{-2}$)	$r_{s,eff}$ (nm)	R^2
25	0,453	0,742	0,42	0,9990
30	0,443	0,710	0,41	0,998
40	0,438	0,653	0,41	0,9990
50	0,439	0,593	0,41	0,9990
60	0,434	0,547	0,41	0,9990
70	0,423	0,508	0,41	0,9990
80	0,411	0,489	0,40	0,9990

Pour mieux en apprécier les variations, la dépendance à la température du rayon de solvatation effectif des ions lithium présents dans l'électrolyte LiTDI-EGM est tracée Figure III.16. Afin de discuter de ces résultats ceux concernant LiTDI-EC/DMC, vu au cours du chapitre précédent, y sont rappelés.

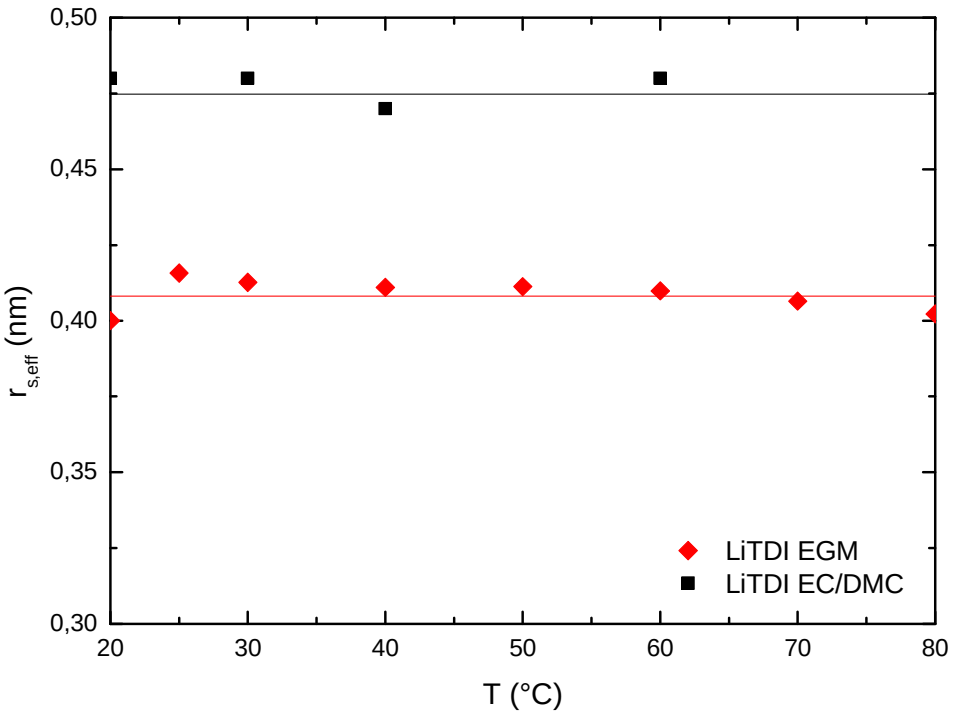


Figure III.16. Variation du rayon de solvatation effectif du lithium dans LiTDI-EGM et LiTDI-EC/DMC, calculé à l'aide l'équation de Jones-Dole-Kaminsky et de la relation d'Einstein, en fonction de la température.

Comme pour le lithium au sein de LiTDI-EC/DMC le rayon de solvatation de celui présent dans LiTDI-EGM reste constant sur l'intervalle de température étudié ici : 20 °C à 80 °C. La différence se situe dans la valeur du rayon. Ce dernier est plus faible d'environ 0,06 nm dans le cas de LiTDI-EGM. Ceci est peut être le résultat d'une sphère de solvatation de composition différente entre les deux électrolytes mais aussi d'une meilleure dissociation permise par le mélange ternaire. En effet, étant plus dissociés dans EGM moins de cations Li^+ seront en contact avec un anion TDI^-, plus volumineux qu'une molécule de EC, que dans EC/DMC et comme $r_{s,eff}$ est la moyenne de tous les rayons de solvatation des ions lithium présents il en résulte une valeur plus faible dans le cas de LiTDI-EGM.

III.4.3. Diffusion des noyaux ^1H, ^7Li et ^{19}F dans l'électrolyte LiTDI-EGM

Dans cette partie, et dans un premier temps, le rayon de solvatation effectif du lithium $r_{Li,eff}$ a été de nouveau estimé en utilisant cette fois les coefficients d'autodiffusion du lithium dans EGM. Puis, l'énergie d'activation à la diffusion des espèces contenant du lithium ($Ea_d(^7Li)$) et celle des espèces contenant l'anion ($Ea_d(^{19}F)$) ont été calculées pour LiTDI dans EGM et comparées à celles calculées dans le chapitre II en utilisant EC/DMC. Enfin, les coefficients d'autodiffusion du lithium, du fluor et de l'hydrogène dans EGM ont été comparés à ceux dans EC/DMC en fonction de la concentration en LiTDI. Pour cela, l'autodiffusion des noyaux ^7Li, ^{19}F et ^1H a été suivie par RMN à gradient de champ pulsé après qu'une RMN du proton du mélange EGM ait été réalisée afin de déterminer les déplacements chimiques de chacun des solvants.

III.4.3.1. RMN ^1H du mélange EGM sans et en présence de LiTDI

Les analyses de RMN du proton du mélange EGM et de l'électrolyte LiTDI-EGM ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker-Avance 300 (300 MHz ^1H). Les déplacements chimiques sont donnés en δ (ppm) le tétraméthylsilane étant la référence standard interne à 0 ppm. Les spectres sont présentés Figure III.17.

Il est intéressant de noter que le pic correspondant aux quatre protons équivalents du EC, sortant à 4,45 ppm dans le mélange EGM, se retrouve décalé de 0,11 ppm vers la gauche (4,56 ppm) dans l'électrolyte LiTDI-EGM alors que les pics RMN correspondant aux autres molécules ne voient leur déplacement chimique augmenter que de 0,04 ppm. Cela pourrait être dû à la solvatation préférentielle du lithium par une partie de EC présent dans le mélange. Le cation lithium, étant peu volumineux et possédant un nuage électronique de petite taille, réduit par la perte d'un électron, est un acide dur. Li^+ est donc susceptible d'attirer les électrons présents dans la molécule d'EC appauvrissant d'avantage les protons en électrons et déplaçant donc le signal RMN ^1H vers la gauche.

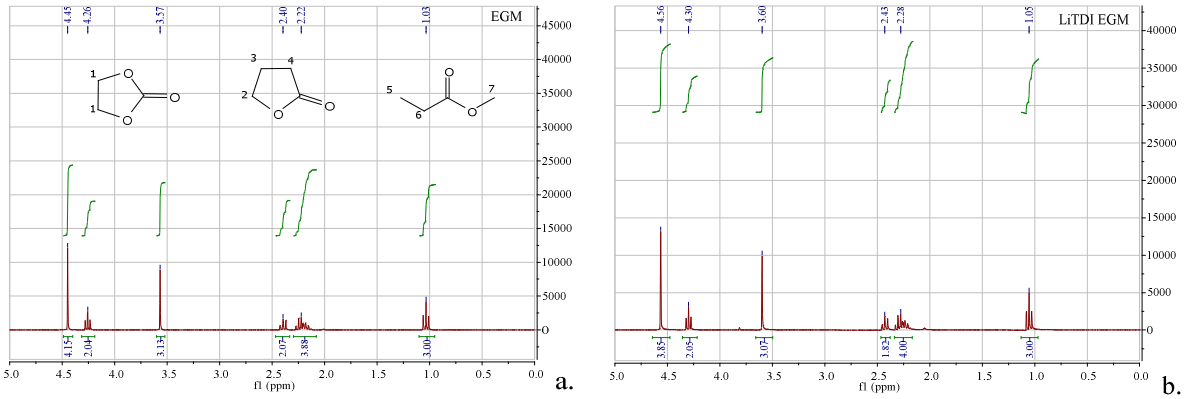


Figure III.17. (a) RMN ^{1}H du mélange ternaire EGM : (ppm, chloroforme-D) δ4,45 (H_1, s, 4H) ; 4,26 (H_2, t, 2H) ; 3,57 (H_7, s, 3H) ; 2,40 (H_4, t, 2H) ; 2,27-2,13 (H_3, H_6, m, 4H) ; 1,03 (H_5, t, 3H). (b) RMN ^{1}H de l'électrolyte LiTDI-EGM : (ppm, acétone-D) δ4,56 (H_1, s, 4H) ; 4,30 (H_2, t, 2H) ; 3,60 (H_7, s, 3H) ; 2.43 (H_4, t, 2H) ; 2,32-2,18 (H_3, H_6, m, 4H) ; 1,05 (H_5, t, 3H).

III.4.3.2. Influence de la température sur l'autodiffusion du cation et de l'anion

III.4.3.2.1. 2nde estimation du rayon de solvatation du lithium

Comme il a été expliqué dans la partie 3.4.2 du chapitre II, le rayon de solvatation effectif du lithium $r_{Li,eff}$ peut être estimé en utilisant l'équation de Stokes-Einstein (Eq. II.13') rappelée ci-dessous :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_{Li\,eff}} \qquad \text{Eq. II.14'.}$$

Puisque l'équation de Stokes-Einstein fait intervenir les coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li, le rayon estimé ici correspond à la moyenne de tous les rayons des sphères englobant toutes les espèces différentes contenant du lithium et diffusant en moyenne à D(^{7}Li). Il va donc de soi que cette estimation est moins proche de la réalité que celle obtenue à partir de l'équation de Jones-Dole-Kaminsky (paragraphe III.4.2.5) lorsque le sel de lithium n'est pas complétement dissocié. Cependant, comme cela a été remarqué dans le chapitre II, les deux méthodes sont en accord en ce qui concerne les variations en fonction de la température du rayon de solvatation effectif estimé. Celles-ci sont présentées Figure III.18.

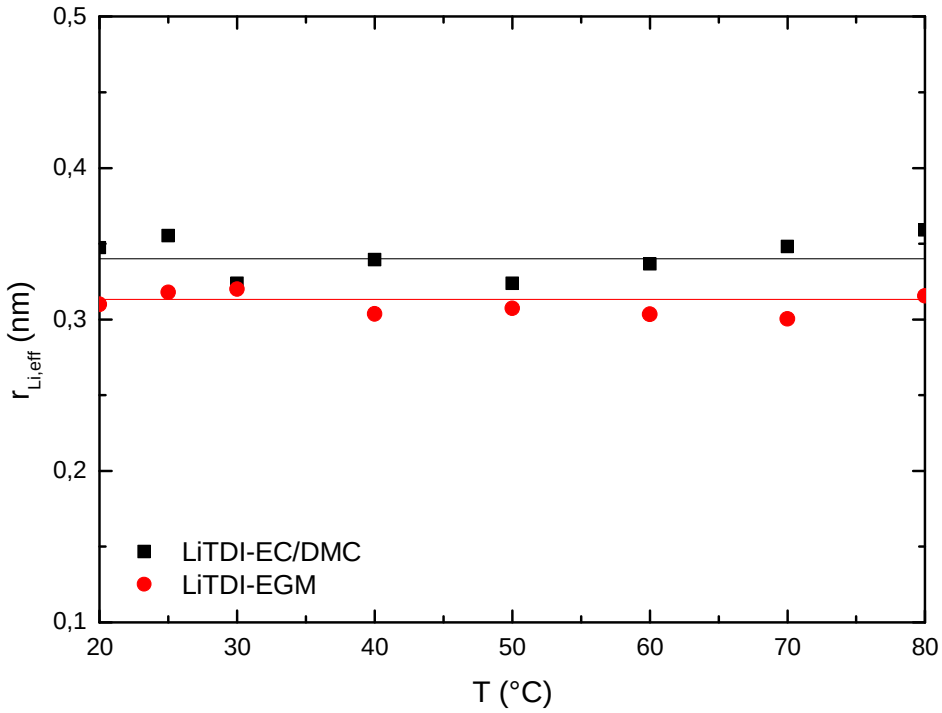


Figure III.18. Influence de la température sur le rayon de solvatation effectif des ions lithium calculé à l'aide du coefficient d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li.

Comme cela était attendu, $r_{Li,eff}$, dans le cas de LiTDI-EGM, ne dépend pas non plus de la température. D'après les coefficients d'autodiffusion mesurés et l'équation de Stokes-Einstein, le lithium posséderait une sphère de solvatation plus faible de 0,03 nm dans EGM que dans EC/DMC. Les valeurs moyennes du rayon de solvatation effectif des ions lithium, calculées à partir de l'équation de Jones-Dole-Kaminsky couplée à la relation d'Einstein (partie III.4.2.5) et en utilisant l'équation de Stokes-Einstein, ont été regroupées dans le Tableau III.8.

Tableau III.8. Comparaison des rayons de solvatation effectifs des ions lithium des électrolytes LiTDI-EGM et LiTDI-EC/DMC calculés à partir de deux méthodes différentes : Stokes-Einstein et Jones-Dole-Kaminsky (JDK)/Einstein.

	$r_{Li,eff}$ (nm) Stokes-Einstein	$r_{s,eff}$ (nm) JDK/Einstein	Ecart (%)
LiTDI-EGM	0,31	0,42	26
LiTDI-EC/DMC	0,34	0,47	28

Pour les deux électrolytes à base de LiTDI, la valeur obtenue de $r_{s,eff}$ est supérieure à celle de $r_{Li,eff}$. Un écart de 28 % environ d'une méthode à l'autre peut être remarqué. Il avait déjà été observé pour les sels $LiPF_6$ et LiFSI dans le chapitre II. 3.4.2 que $r_{Li,eff} < r_{s,eff}$ à toutes températures et ici encore cette différence

ne peut être expliquée que par la différence des relations utilisées. Néanmoins, l'utilisation de l'équation de Jones-Dole-Kaminsky couplée à la relation d'Einstein permet l'obtention d'un rayon de solvatation se rapprochant plus de la réalité. En effet, cette méthode ne repose que sur l'hypothèse que le lithium et sa couche de solvatation sont inscrits dans une sphère dure alors que, pour rigoureusement appliquer l'équation de Stokes-Einstein, il faudrait se placer dans le cas idéal où le sel de lithium est complétement dissocié ce qui n'est pas le cas dans les électrolytes étudiés dans ce travail. La combinaison de ces deux méthodes permet cependant de déterminer un intervalle dans lequel serait compris le rayon de solvatation des ions lithium $r_{sol,Li}$ selon le mélange de solvant utilisé : $r_{sol,Li} \in [r_{Li,eff} ; r_{s,eff}]$.

Concernant EGM comme mélange de solvants, les deux méthodes sont en accord et indiquent que le rayon de solvatation du lithium est plus faible dans le mélange ternaire. Cette diminution du $r_{sol,Li}$ pourrait être liée à une meilleure dissociation de LiTDI dans EGM que dans EC/DMC comme il a été expliqué dans la partie III.4.2.5. Cette hypothèse sera vérifiée par la suite.

III.4.3.2.2. Détermination de l'énergie d'activation relative à la diffusion

Un autre moyen d'étudier l'influence que peut avoir EGM sur LiTDI est la comparaison des énergies d'activation, ici de diffusion, mesurées dans EGM et de celles obtenues dans EC/DMC. L'évolution en fonction de l'inverse de la température des coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li et ^{19}F au sein de l'électrolyte LiTDI-EGM ainsi que dans LiTDI-EC/DMC est présentée Figure III.19.

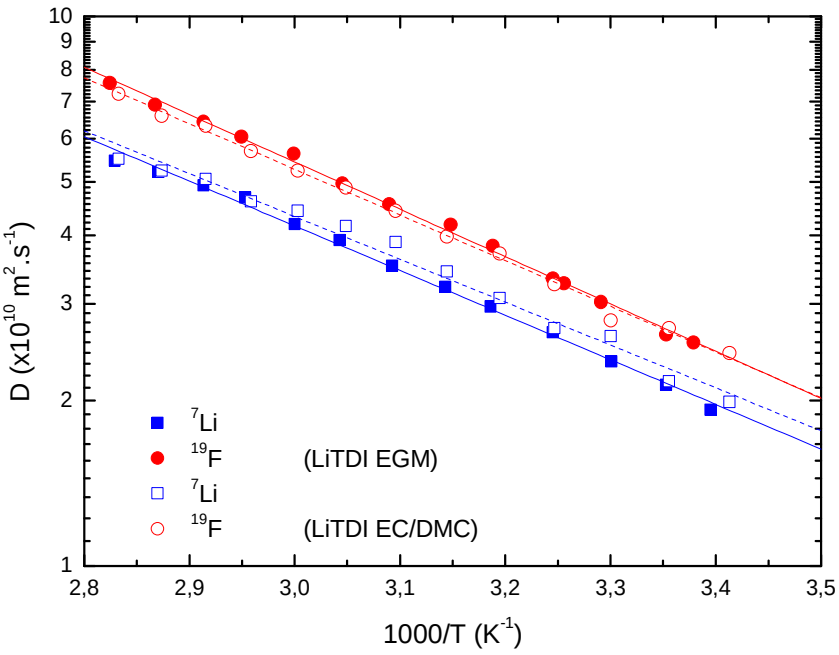


Figure III.19. Variations des coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li et ^{19}F présents dans LiTDI à 1 mol.L^{-1} dans EGM (symboles pleins) et dans EC/DMC (symboles vides) en fonction de l'inverse de la température.

Les diffusions, en fonction de l'inverse de la température, des espèces contenant les noyaux ^{7}Li et ^{19}F présentent dans LiTDI-EGM, comme pour LiTDI-EC/DMC, un comportement de type Arrhenius. Les énergies d'activation relatives à la diffusion des espèces contenant du lithium ($Ea_d(^{7}Li)$) et des espèces contenant l'anion ($Ea_d(^{19}F)$) peuvent donc être calculées.

Tableau III.9. Valeurs des énergies d'activation $Ea_d(^{7}Li)$ et $Ea_d(^{19}F)$ pour les électrolytes LiTDI-EGM et LiTDI-EC/DMC. R correspond au coefficient de corrélation.

	Noyaux	Ea_d (kJ.mol^{-1}) ± 0,5	R^2
LiTDI-EGM	^{7}Li	15,0	0,996
	^{19}F	16,2	0,997
LiTDI-EC/DMC	^{7}Li	14,1	0,988
	^{19}F	15,6	0,998

Les énergies d'activation relatives à la diffusion des deux noyaux étudiés ici sont sensiblement égales d'un électrolyte à l'autre. Il peut néanmoins être observé Figure III.19 que l'écart entre la droite correspondant à l'évolution des coefficients d'autodiffusion des espèces contenant le noyaux ^{7}Li et celle correspondant à l'évolution des coefficients d'autodiffusion des espèces contenant le noyau ^{19}F est plus important dans le cas de l'électrolyte LiTDI-EGM. Dans le cas où LiTDI se trouverait dans un état complétement associé, les coefficients d'autodiffusion du lithium seraient égaux à ceux du fluor à toutes températures. L'écart légèrement plus important observé dans le cas de LiTDI-EGM signifie donc que LiTDI s'y trouve dans un état légèrement plus dissocié que dans l'électrolyte LiTDI-EC/DMC.

III.4.3.3. Influence de la concentration sur l'autodiffusion

Dans cette partie, l'impact du passage du mélange EC/DMC au ternaire EGM sur les coefficients d'autodiffusion du lithium et du fluor au sein des électrolytes à base de LiTDI est étudié en fonction de la concentration en sel. Comme EGM est également un solvant adapté à LiFSI (partie III.4.2.1), l'autodiffusion du lithium et du fluor a également été étudiée en fonction de la concentration dans le cas de ce sel de lithium dans EC/DMC et EGM. Les coefficients d'autodiffusion des espèces lithiées et fluorées présentes dans LiTDI-EGM et LiFSI-EGM à 25 °C sont présentées en fonction de la concentration Figure III.20 a et b. Afin de rendre la comparaison possible, ces résultats ont été tracés aux côtés de leurs homologues dans EC/DMC Figure III.20 c et d.

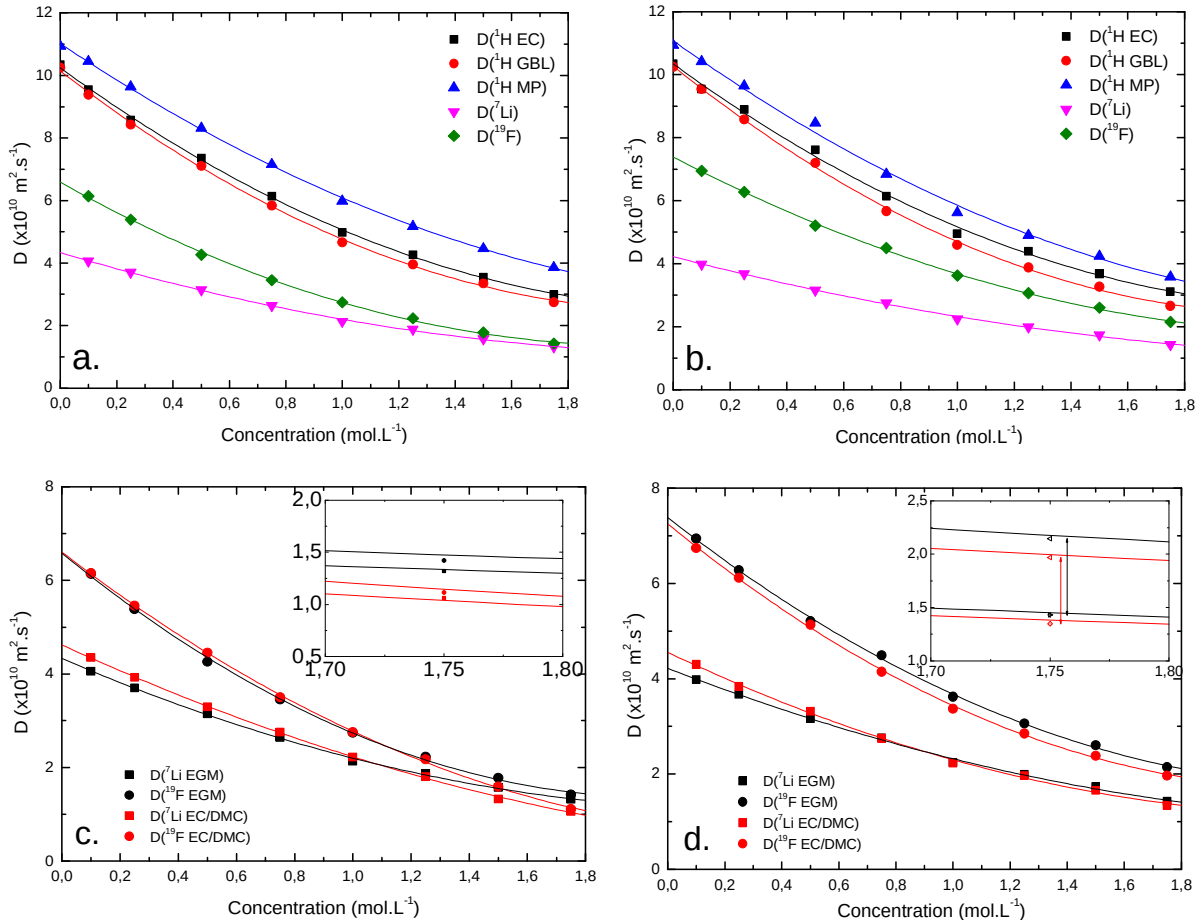


Figure III.20. Variation des coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li, ^{19}F et ^{1}H présents dans les électrolytes LiTDI (a) et LiFSI (b) dans EGM et dans EC/DMC (c et d, tracé rouge) en fonction de la concentration en sel à 25 °C (inserts c et d : zoom des coefficients d'autodiffusion entre 1,7 mol.L^{-1} et 1,8 mol.L^{-1}).

Comme dans le cas de EC/DMC, il est possible de différencier la diffusivité de EC, de GBL et de MP présents dans le mélange EGM grâce à la différence du déplacement chimique de leurs protons (Figure III.17). Il est d'ailleurs intéressant de noter, Figure III.20 a et b, que dans les deux cas GBL et EC ont une diffusivité similaire, ce qui peut être expliqué par la participation de ces deux solvants à la solvatation du lithium contrairement au MP qui diffuse plus rapidement.

Concernant les autodiffusions des espèces contenant les noyaux ^{7}Li et ^{19}F, celles-ci tendent encore à s'égaliser dès 1,75 mol.L^{-1} dans le cas de LiTDI-EGM signifiant que le sel se trouve à cette concentration dans un état fortement associé. Cependant, en regardant l'écart existant entre les coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li et ^{19}F de LiTDI dans EGM et dans EC/DMC (Figure III.20 c), celui-ci est légèrement plus grand à haute concentration dans EGM ce qui est la conséquence d'une meilleure dissociation de LiTDI dans ce mélange ternaire. Une augmentation de l'écart entre les coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li et ^{19}F lors du passage de EC/DMC à EGM est également observable

dans le cas de LiFSI ce qui peut, là aussi, traduire un léger accroissement de la dissociation du sel dû à l'utilisation du mélange EGM.

III.4.4. Détermination de la dissociation de LiTDI dans EGM

D'après les résultats de conductivité, les mesures de rayons de solvatation effectif des ions lithium et la différence entre les coefficients d'autodiffusion des espèces contenant les noyaux ^{7}Li et ^{19}F, le mélange ternaire de solvants EGM permet une meilleure dissociation du sel de lithium LiTDI que le mélange binaire EC/DMC. Afin de vérifier ce fait, le coefficient de dissociation de LiTDI dans EGM a été déterminé en fonction de la concentration en sel et de la température en utilisant les deux méthodes vues dans le chapitre II : la loi de Walden [26], qui nécessite les valeurs expérimentales de conductivité et de viscosité ainsi que la conductivité molaire a dilution infinie du sel étudié, et l'équation de Nernst-Einstein [27] utilisant les coefficients d'autodiffusion du cation et de l'anion.

III.4.4.1. Calcul des coefficients de dissociation de LiTDI dans EGM

Les coefficients de dissociation (exprimés en pourcentages) de LiTDI dans EGM déterminés via la loi de Walden et l'équation de Nernst-Einstein sont présentés en fonction de la concentration en sel Figure III.21. Afin de mieux apprécier l'effet bénéfique du mélange ternaire, les résultats obtenus pour EC/DMC sont aussi reportés sur le même graphe.

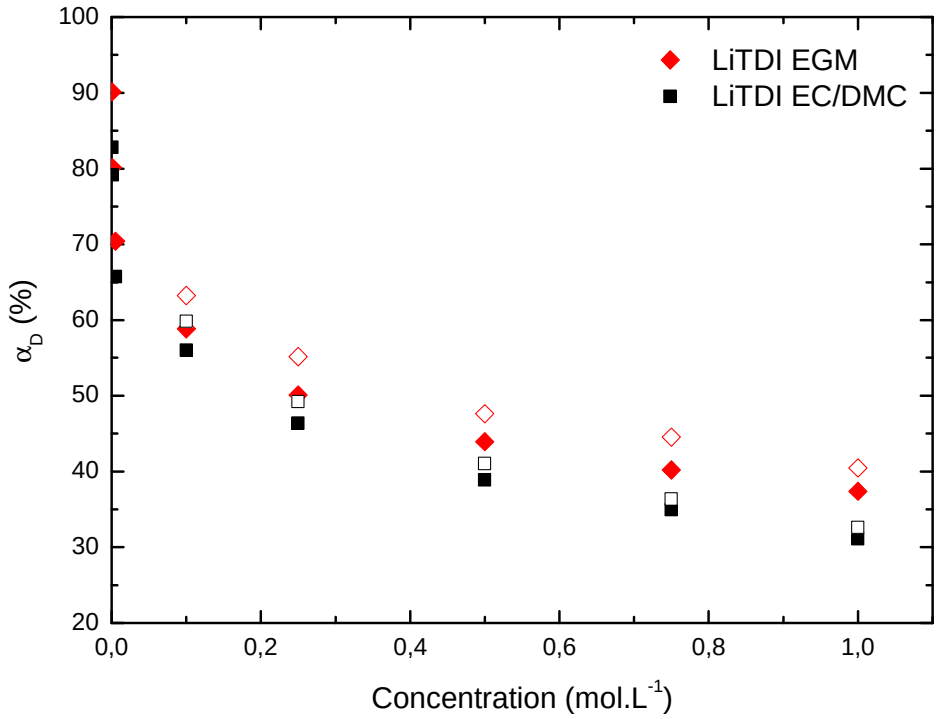


Figure III.21. Evolution du pourcentage de dissociation de LiTDI dans EGM ainsi que dans EC/DMC en fonction de sa concentration, calculé à l'aide de la règle de Walden (symboles pleins) et de l'équation de Nernst-Einstein (symboles vides) à 25 °C.

Les coefficients de dissociation de LiTDI obtenus par les deux méthodes sont en bon accord et montrent que le mélange EGM permet une meilleure dissociation de ce sel de lithium. Le coefficient de dissociation passe de 31 % dans EC/DMC à 38 % dans EGM. Cet accroissement net de la dissociation peut provenir d'une solvatation différente des cations Li^+ en plus du pouvoir dissociant (ε_r(EGM) > ε_r(EC/DMC)) plus important du mélange ternaire. En effet, lors de la comparaison des déplacements chimiques sur les spectres RMN ^{1}H (Figure III.17) avant et après ajout de LiTDI, il a été remarqué que le lithium est principalement solvaté par les molécules de EC. D'autre part, d'après l'étude de l'évolution des coefficients d'autodiffusion des espèces présentes dans LiTDI-EGM (Figure III.20), GBL, diffusant similairement au EC, doit également participer à la solvatation des ions lithium. Malgré tout la dissociation de LiTDI reste bien inférieure à celle pouvant être observée dans le cas de $LiPF_6$ (65 % à 25 °C) et LiFSI (55 % à 25 °C) dans EC/DMC.

III.4.4.2. Influence de la composition xEyGzM sur la dissociation de LiTDI

Bien que le mélange EGM ait été principalement destiné à un usage en accumulateur, l'impact de la composition des mélanges xEyGzM sur la dissociation de LiTDI a été étudié afin de mettre en évidence les facteurs pouvant conduire à une meilleure dissociation. Les variations du coefficient de dissociation de LiTDI en fonction de la température dans chacun des mélanges ternaires sont représentées Figure III.22. Comme prévu par le calcul des énergies d'activation Ea_σ et Ea_η, ce dernier est indépendant de la température, sauf dans le cas de LiTDI-2EGM.

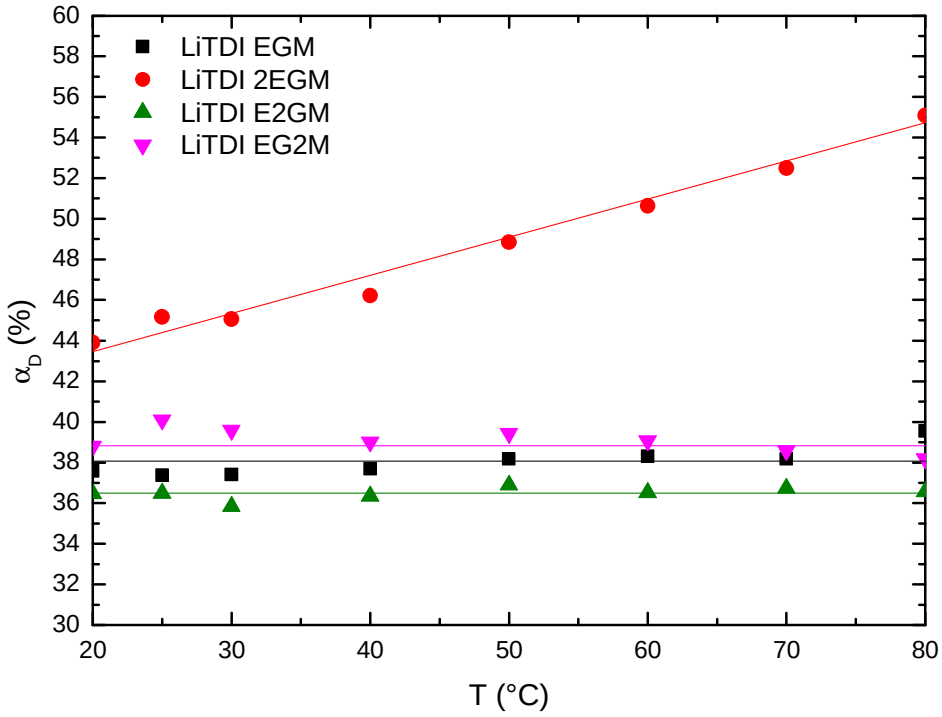


Figure III.22. Variation de la dissociation de LiTDI à 1 mol.L^{-1} dans les différents mélanges xEyGzM en fonction de la température.

A l'instar de LiTDI dans le mélange EGM, le coefficient de dissociation α_D du sel reste constant sur l'intervalle de température dans les cas de E2GM et de EG2M. De plus, ces trois mélanges ternaires : EGM, E2GM et EG2M permettent une dissociation du sel LiTDI similaire comprise entre 37 % et 39 %. Au contraire, dans le cas de LiTDI-2EGM, α_D augmente linéairement avec la température. De 44 % à 20 °C la dissociation de LiTDI monte à 55 % à 80 °C. Lorsqu'une plus grande quantité de EC, dont la haute permittivité relative augmente celle du mélange, est présente, la structure de solvatation des cations Li^+ change. En effet, d'après la Figure III.23, représentant la variation de $R\ln(K_{IP})$ en fonction de l'inverse de la température, et le Tableau III.10, où sont rapportées les valeurs de l'enthalpie ($\Delta°H_{IP}$) et de l'entropie ($\Delta°S_{IP}$) standards d'association pour LiTDI-EGM, LiTDI-2EGM et LiTDI-EC/DMC, à titre de comparaison, les valeurs de $\Delta°H_{IP}$ et $\Delta°S_{IP}$ sont négatives dans le cas de l'électrolyte LiTDI-2EGM. Le signe négatif de ces deux grandeurs thermodynamiques est caractéristique d'une solvatation de type S_2IP ce qui est en accord avec le fait que la dissociation de LiTDI dans 2EGM augmente avec la température. Cet électrolyte, de par sa capacité à dissocier LiTDI quand la température s'élève, sera par la suite testé en système électrochimique en parallèle à LiTDI-EGM. Ce dernier ainsi que LiTDI-E2GM et LiTDI-EG2M partagent la même structure de solvatation que LiTDI-EC/DMC.

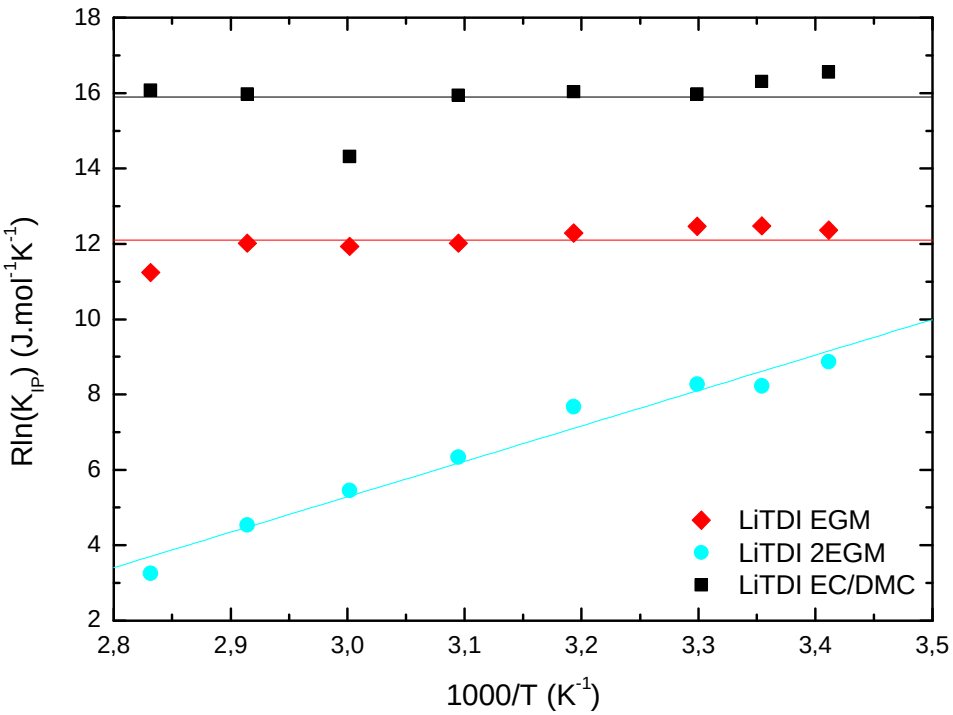


Figure III.23. Logarithme népérien de la constante d'association en fonction de l'inverse de la température pour les électrolytes LiTDI-EGM, LiTDI-2EGM et LiTDI-EC/DMC.

Tableau III.10. Valeurs de $\Delta_{IP}S^0$ et $\Delta_{IP}H^0$ des ions libres des électrolytes LiTDI-EGM, LiTDI-2EGM et LiTDI-EC/DMC.

	$\Delta_{IP}H^0$ (kJ.mol^{-1})	$\Delta_{IP}S^0$ (J.mol^{-1}.K^{-1})
LiTDI-EGM	≈ 0	12,1
LiTDI-2EGM	-9,4	-22,9
LiTDI-EC/DMC	≈ 0	15,9

III.4.5. Nombre de transport cationique du lithium t^+

Les méthodes employées pour calculer le nombre de transport cationique de Li^+ dans cette partie ont été présentées dans le chapitre précédent au cours de la partie II.3.4.1.

III.4.5.1. Application de la méthode de Bruce et Vincent

Le nombre de transport cationique de LiTDI dans EGM a été calculé en utilisant la méthode de Bruce et Vincent [28] à température ambiante sur un intervalle de concentrations allant de 0,01 mol.L^{-1} à 2 mol.L^{-1} dans un premier temps, puis de -20 °C à 60 °C, la concentration en sel étant fixée à 1 mol.L^{-1}. Les résultats sont présentés Figure III.24 a et b.

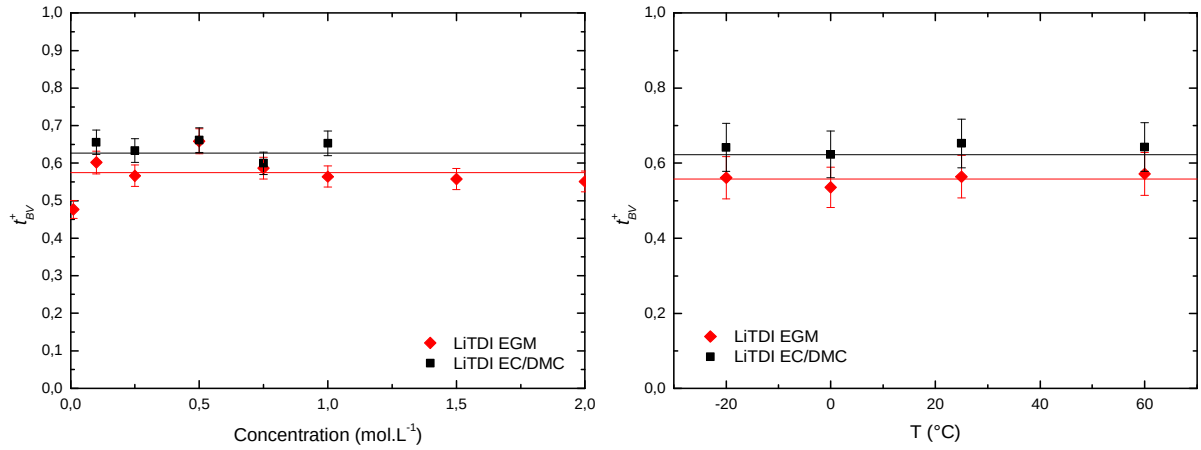


Figure III.24. Variations du nombre de transport cationique t^+_{BV} de LiTDI dans EGM et dans EC/DMC en fonction de la concentration et de la température, calculé par la méthode de Bruce et Vincent.

Le nombre de transport cationique de LiTDI ne dépend ni de la concentration ni de la température que ce soit dans EC/DMC ou dans EGM. De plus, étant donné la proximité des résultats obtenus en utilisant les deux électrolytes à base de LiTDI, il est difficile de conclure quant à la supériorité de l'un ou l'autre de ces électrolytes en termes de transport cationique. Néanmoins, celui-ci reste, pour les deux électrolytes à base de LiTDI, supérieur à celui de $LiPF_6$-EC/DMC plus proche de 0,4.

III.4.5.2. Exploitation des coefficients d'autodiffusion de LiTDI dans EGM

Les variations de $\frac{D(^7Li)}{D(^7Li)+D(^{19}F)}$ en fonction de la concentration en sel pour les électrolytes LiTDI-EGM et LiFSI-EGM sont tracées en fonction de la concentration et de la température Figure III.25. a et b. Comme cela a été expliqué dans la partie II.3.4.1.1 du chapitre II, le nombre de transport t^+, qui ne dépend pas de la concentration en sel d'après la Figure III.24 ci-dessus, est obtenu par extrapolation à dilution infinie des droites $\frac{D(^7Li)}{D(^7Li)+D(^{19}F)}$ = f(C).

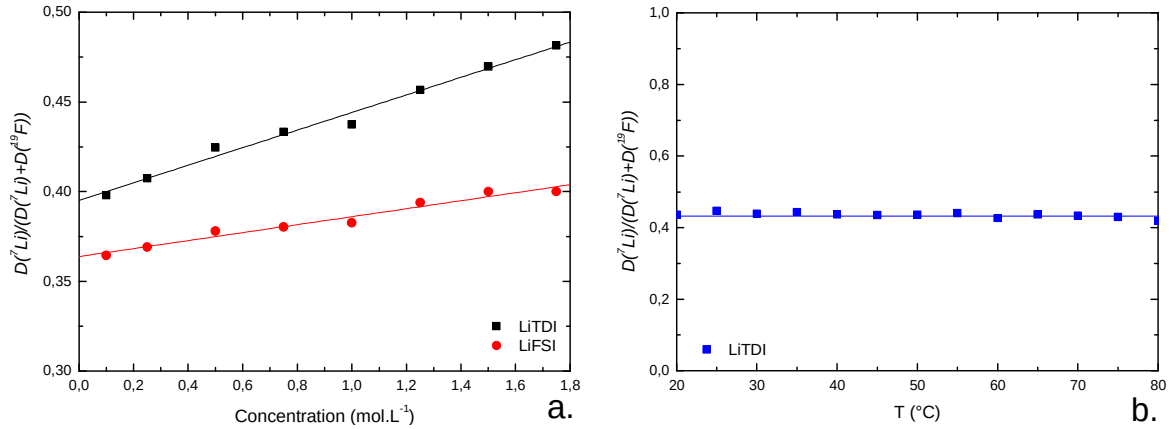


Figure III.25. Variation de $\frac{D(^7Li)}{D(^7Li)+D(^{19}F)}$ en fonction de la concentration en sel dans le mélange EGM à 25°C (a) et de la température lorsque la concentration est de 1 mol.L^{-1} (b).

La Figure III.25.b montre que le rapport $\frac{D(^7Li)}{D(^7Li)+D(^{19}F)}$, et donc que le nombre de transport cationique du lithium, ne dépendent pas de la température, ce qui est en accord avec les résultats obtenus via la méthode de Bruce et Vincent. Les valeurs extrapolées de t^+_{RMN} pour LiFSI et LiTDI dans EGM sont présentées Tableau III.11.

Tableau III.11. Valeurs de t^+_{RMN} de LiTDI et LiFSI dans EGM et EC/DMC obtenues par extrapolation à dilution infinie.

	Solvant	LiTDI	LiFSI
t^+_{RMN}	EGM	0,39	0,36
	EC/DMC	0,41	0,39

En conclusion, le nombre de transport cationique t^+ de LiTDI et de LiFSI dans les mélanges EC/DMC et EGM ne dépendent ni de la concentration en sel ni de la température du milieu. Encore une fois il a été remarqué que les valeurs de t^+ diffèrent selon la méthode employée. En effet, dans le chapitre II des valeurs plus faibles de t^+ avaient été trouvées par utilisation des coefficients d'autodiffusion par rapport à l'application de la méthode de Bruce et Vincent pour chacun des sels étudiés. Il peut également être

remarqué, dans le cas des électrolytes à base de LiTDI, que celles mesurées à l'aide de la méthode de Bruce et Vincent sont 1,5 fois plus importantes dans EGM et dans EC/DMC que celles obtenues en utilisant les coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{7}Li et ^{19}F. Malgré ces différences de valeurs, les deux méthodes sont relativement en accord concernant le fait que t^{+} se retrouve très légèrement réduit lorsque le mélange EGM est utilisé plutôt que EC/DMC, ce qui a aussi été observé dans le cas de LiFSI. Ceci est dû au coefficient d'autodiffusion plus faible (Figure III.20) du lithium dans EGM par rapport à EC/DMC pour des concentrations inférieures ou égales à 1 mol.L^{-1}. La méthode de Bruce et Vincent, qui a lieu sous polarisation, est cependant plus proche du fonctionnement réel d'un accumulateur que la méthode RMN.

III.5. Stabilité électrochimique de l'électrolyte LiTDI-EGM sur électrode de platine

Les fenêtres électrochimiques des électrolytes ont été réalisées en utilisant un système Swagelok® trois électrodes, schématisé ci-dessous, avec un fil mince de lithium en guise d'électrode de référence. L'électrode de travail et la contre électrode sont deux disques de platine. Le système a été cyclé à 1 mV.s^{-1} entre 0,01 V et 5 V vs. Li^{+}/Li à l'aide d'un potentiostat MPG2 de BioLogic.

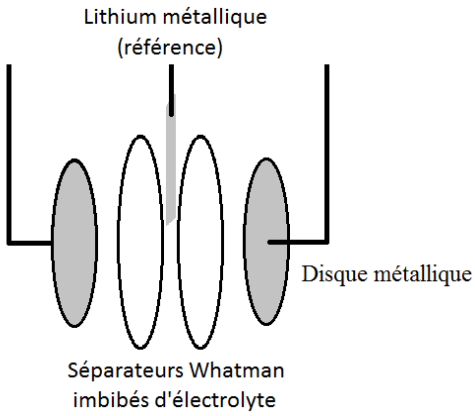


Figure III.26. Schéma d'un système à trois électrodes où les disques métalliques (10mm ø) sont en platine.

Afin de se placer dans les mêmes conditions que lors des tests en demi-piles ou en accumulateurs (développés dans le chapitre IV), un additif, ici le carbonate de fluoroethylène (FEC) à 2 % en masse, est ajouté aux électrolytes. Les concentrations en sels restent les mêmes : 1 mol.L^{-1}. Les fenêtres électrochimiques de LiTDI-EGM+2%FEC et LiTDI-EC/DMC+2%FEC obtenues par voltammétrie cyclique sont présentées Figure III.27.

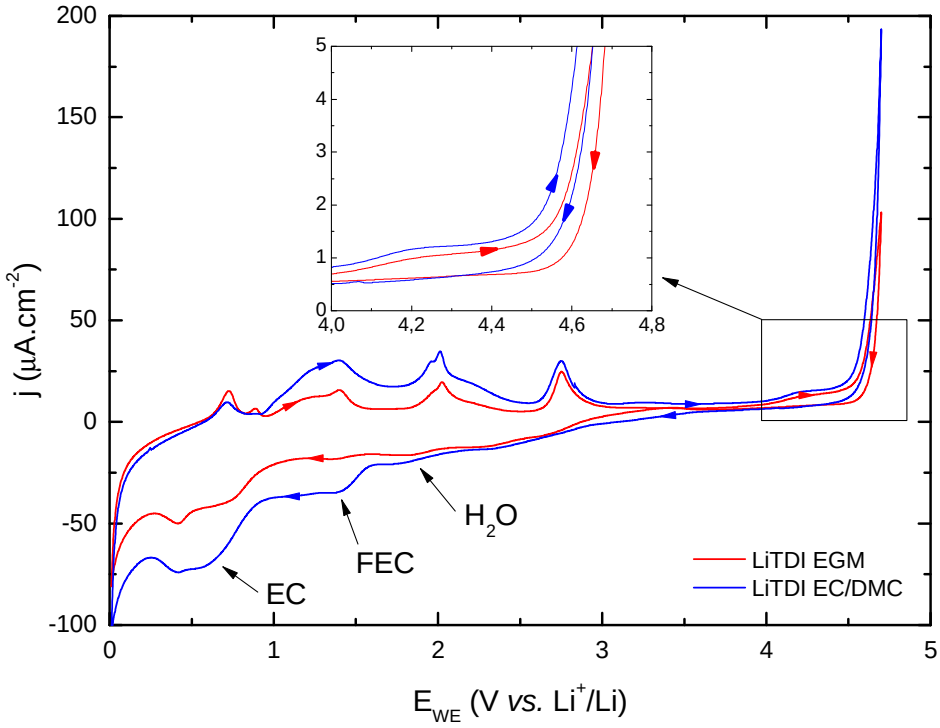


Figure III.27. Voltammogramme du premier cycle d'une électrode de platine dans LiTDI-EGM+2%FEC et LiTDI-EC/DMC+2%FEC entre 0,01 V et 5 V à 1 mV.s^{-1}. Le potentiel à circuit ouvert initial est de 3,0 V.

Le mélange EC/DMC étant stable électrochimiquement au-delà de 5 V [7], ces résultats montrent que l'anion TDI$^-$ s'oxyde à un potentiel de 4,5 V vs. Li$^+$/Li environ comme cela a été reporté par Niedzicki *et al.* en 2011 [20]. Cela signifie que peu importe le solvant ou le mélange de solvants utilisé pour LiTDI l'électrolyte sera toujours limité à 4,5 V. Cependant, il est notable que le mélange EGM augmente d'environ 100 mV le potentiel à partir duquel l'oxydation de l'anion débute (4,6 V), augmentant d'autant la fenêtre électrochimique de l'électrolyte LiTDI-EGM+2%FEC. Les pics de réduction observés à 1,9 V, 1,5 V et 0,8 V vs. Li$^+$/Li correspondent respectivement aux traces d'eau dans LiTDI, qui est difficile à sécher totalement, à l'additif FEC et au EC [16]. Le FEC, qui est un additif de formation de SEI, va se réduire avant les autres espèces présentes dans l'électrolyte et favorisera donc la formation d'une couche de passivation à la surface d'une électrode de graphite.

III.6.Conclusion

Dans ce chapitre, plusieurs solvants organiques, sélectionnés pour leur moment dipolaire, leur permittivité relative et leurs températures de fusion et d'ébullition, ont été testés en présence de LiTDI dans le but de formuler un nouvel électrolyte ayant une viscosité plus faible que celle de EC/DMC, une large gamme de températures d'utilisation et surtout, permettant d'augmenter le taux de dissociation de LiTDI qui est trop faible dans EC/DMC. A partir des mesures de conductivité et de viscosité des solutions de LiTDI à 1 mol.L^{-1}, les solvants suivants ont été sélectionnés pour le mélange ternaire

optimisé : (i) le carbonate d'éthylène, connu pour sa capacité à protéger le graphite et sa grande permittivité relative, (ii) la γ-butyrolactone ayant une basse température de fusion et une haute température d'ébullition ainsi qu'une haute permittivité relative, et (iii) le propanoate de méthyle, très peu visqueux et dont la température de fusion est plus basse que celle de la GBL. Après avoir étudié les propriétés de transport de LiTDI dans plusieurs mélanges composés de ces trois solvants, il est apparu que le mélange EGM (1 : 1 : 1, en masse) présentait les meilleures caractéristiques. Grâce à une permittivité relative plus importante ($\varepsilon_{r,EGM}$ = 58, $\varepsilon_{r,EC/DMC}$ = 43) le mélange EGM permet une augmentation du taux de dissociation du sel (38 %) par rapport à celui dans le mélange binaire EC/DMC (31 %) et donc une augmentation de la conductivité de LiTDI. De plus, sa viscosité plus faible contribue aussi à l'accroissement de la conductivité. Le même phénomène a été observé dans le cas de LiFSI, car la conductivité de de LiFSI (1 mol.L^{-1}) passe de 12,32 mS.cm^{-1} dans EC/DMC à 14,23 mS.cm^{-1} dans EGM. EGM apparait donc comme un mélange de solvants adapté à LiTDI et LiFSI.

Comme EC/DMC, le mélange EGM en présence du sel LiTDI ne se vaporise pas avant 130 °C. De plus, de par l'ajout de MP et de GBL, l'électrolyte LiTDI-EGM ne connait pas de changement de phase entre 130 °C et -60 °C et conserve une conductivité supérieure à 1 mS.cm^{-1} à -40 °C faisant de LiTDI-EGM un électrolyte intéressant pour des applications à basses températures. L'électrolyte LiTDI-EGM+2%FEC, qui reste liquide sur un plus large intervalle de température que LiTDI-EC/DMC, permet aussi de repousser à 4,6 V le potentiel d'oxydation de l'anion TDI^-.

Le mélange formulé « sur mesure » pour le sel de lithium LiTDI est supérieur de par ses propriétés de transport, sa stabilité thermique et sa stabilité électrochimique aux mélanges à base de carbonates d'alkyle comme EC/DMC. Cependant, cela ne signifie pas qu'il ne soit pas possible de trouver un mélange encore meilleur. En effet, de nombreux solvants disponibles commercialement n'ont pas encore été testés.

Il reste désormais à déterminer si les propriétés physico-chimiques avantageuses que présente LiTDI-EGM lui confèrent un avantage significatif par rapport à LiTDI-EC/DMC lors d'une étude en accumulateurs et si la stabilité thermique de cet électrolyte peut être exploitée électrochimiquement.

III.7.Références

[1] L. Niedzicki, E. Karpierz, A. Bitner, M. Kasprzyk, G.Z. Zukowska, M. Marcinek, W. Wieczorek, Optimization of the lithium-ion cell electrolyte composition through the use of the LiTDI salt, Electrochimica Acta, 117 (2014) 224-229.
[2] M.S. Ding, T. Richard Jow, How Conductivities and Viscosities of PC-DEC and PC-EC Solutions of LiBF4 , LiPF6 , LiBOB, Et4 NBF 4 , and Et4 NPF 6 Differ and Why, J. Electrochem. Soc., 151 (2004) A2007-A2015.
[3] G.G. Eshetu, In-depth safety-focused investigation of electrolytes used in lithium ion batteries with a focus on the role of salts, LiPF6 and LiFSI, (2010).
[4] G.G. Eshetu, S. Grugeon, G. Gachot, D. Mathiron, M. Armand, S. Laruelle, LiFSI vs. LiPF6 electrolytes in contact with lithiated graphite: Comparing thermal stabilities and identification of specific SEI-reinforcing additives, Electrochimica Acta, 102 (2013) 133-141.
[5] P. Porion, Y.R. Dougassa, C. Tessier, L. El Ouatani, J. Jacquemin, M. Anouti, Comparative study on transport properties for LiFAP and LiPF6 in alkyl-carbonates as electrolytes through conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements, Electrochimica Acta, 114 (2013) 95-104.
[6] Y.R. Dougassa, J. Jacquemin, L. El Ouatani, C. Tessier, M. Anouti, Viscosity and Carbon Dioxide Solubility for LiPF6, LiTFSI, and LiFAP in Alkyl Carbonates: Lithium Salt Nature and Concentration Effect, The Journal of Physical Chemistry B, 118 (2014) 3973-3980.
[7] J.M. Tarascon, D. Guyomard, New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the Li1+xMn2O4/carbon Li-ion cells, Solid State Ionics, 69 (1994) 293-305.
[8] C.M. Hansen, Hansen Solubility Parameters, A User's Handbook (second edition), CRC Press, (2007).
[9] H. Launay, C.M. Hansen, K. Almdal, Hansen solubility parameters for a carbon fiber/epoxy composite, Carbon, 45 (2007) 2859-2865.
[10] P. de Lanty, Paramètres de solubilité, OCL, 12 (2005) 299-301.
[11] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, Chemical Review, 104 (2004) 4303-4417.
[12] J.-y. Huang, X.-j. Liu, X.-l. Kang, Z.-x. Yu, T.-t. Xu, W.-h. Qiu, Study on γ-butyrolactone for LiBOB-based electrolytes, Journal of Power Sources, 189 (2009) 458-461.
[13] D. Belov, D.-T. Shieh, GBL-based electrolyte for Li-ion battery: thermal and electrochemical performance, Journal of Solid State Electrochemistry, 16 (2012) 603-615.
[14] A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. LiClO4 in γ-butyrolactone: the quasi lattice approach, Electrochimica Acta, 46 (2001) 1783-1791.
[15] S.-c. Kinoshita, M. Kotato, Y. Sakata, M. Ue, Y. Watanabe, H. Morimoto, S.-i. Tobishima, Effects of cyclic carbonates as additives to γ-butyrolactone electrolytes for rechargeable lithium cells, Journal of Power Sources, 183 (2008) 755-760.
[16] R. Fong, U. von Sacken, J.R. Dahn, Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 2009-2013.
[17] Y. Marcus, Ion solvation, Wiley1985.
[18] C.R.a.T. Welton, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 4th edition ed., Wiley-VCH2011.
[19] S. Paillet, G. Schmidt, S. Ladouceur, J. Fréchette, F. Barray, D. Clément, P. Hovington, A. Guerfi, A. Vijh, I. Cayrefourcq, K. Zaghib, Power capability of LiTDI-based electrolytes for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 294 (2015) 507-515.
[20] L. Niedzicki, S. Grugeon, S. Laruelle, P. Judeinstein, M. Bukowska, J. Prejzner, P. Szczeciñski, W. Wieczorek, M. Armand, New covalent salts of the 4V class for Li batteries, Journal of Power Sources, 196 (2011) 8696-8700.
[21] H.-B. Han, S.-S. Zhou, D.-J. Zhang, S.-W. Feng, L.-F. Li, K. Liu, W.-F. Feng, J. Nie, H. Li, X.-J. Huang, M. Armand, Z.-B. Zhou, Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties, Journal of Power Sources, 196 (2011) 3623-3632.
[22] C.L. Berhaut, P. Porion, L. Timperman, G. Schmidt, D. Lemordant, M. Anouti, LiTDI as electrolyte salt for Li-ion batteries: transport properties in EC/DMC, Electrochimica Acta, 180 (2015) 778-787.

[23] S. Paillet, G. Schmidt, S. Ladouceur, J. Fréchette, F. Barray, D. Clément, P. Hovington, A. Guerfi, A. Vijh, I. Cayrefourcq, K. Zaghib, Determination of the electrochemical performance and stability of the lithium-salt, lithium 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl) imidazolide, with various anodes in Li-ion cells, Journal of Power Sources, 299 (2015) 309-314.
[24] E. Paillard, Q. Zhou, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, Electrochemical and Physicochemical Properties of PY[sub 14]FSI-Based Electrolytes with LiFSI, J. Electrochem. Soc., 156 (2009) A891.
[25] M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, S. Surampudi, Development of High Conductivity Lithium-ion Electrolytes for Low Temperature Cell Applications, Jet Propulsion Lab., California Inst. of Tech., Pasadena, CA United States, 1998.
[26] P.Z. Walden, Physik Chem. , 55 (1906) 207 and 246.
[27] Y. Aihara, K. Sugimoto, W.S. Price, K. Hayamizu, Ionic conduction and self-diffusion near infinitesimal concentration in lithium salt-organic solvent electrolytes, The Journal of Chemical Physics, 113 (2000) 1981-1991.
[28] P.G. Bruce, C.A. Vincent, Steady State Current Flow in Solid Binary Electrolyte Cells, Journal of Electroanalytic Chemistry 225 (1987) 1-17.

Chapitre IV. Systèmes demi-piles et accumulateurs en présence d'électrolytes additivés

IV.1. Introduction

Au cours de ce chapitre les électrolytes à base de LiTDI et de LiFSI sont testés au sein de demi-piles, où la contre électrode est le lithium métallique, et d'accumulateurs, ces dernières étant schématisées Figure IV.1.

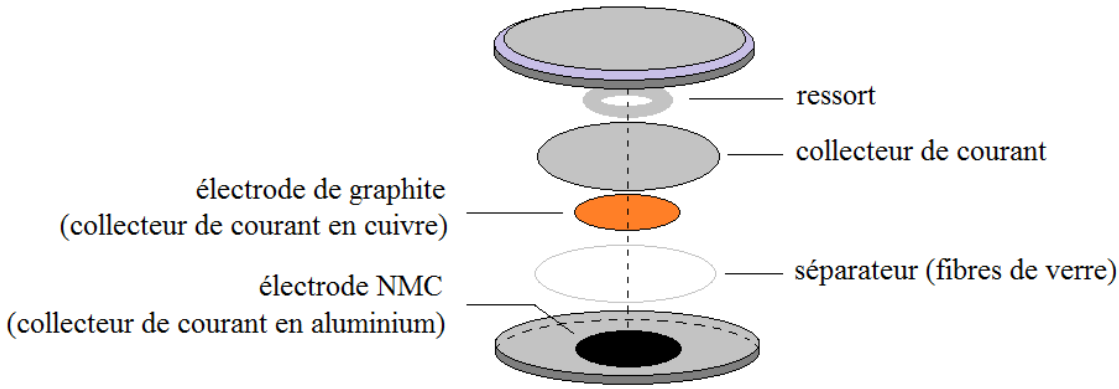


Figure IV.1. Schéma représentant le montage d'une pile bouton dont l'électrode négative est le graphite et l'électrode positive une NMC.

L'aluminium sert de collecteur de courant sur un grand nombre d'électrodes commerciales notamment pour son coût bas et sa légèreté. Le graphite quant à lui est le matériau d'électrode négative le plus couramment utilisé aujourd'hui, et ce depuis l'apparition des premières batteries Li-ion, du fait sa capacité théorique respectable de 372 $mA.h.g^{-1}$ – la capacité réversible pouvant être obtenue se situant entre 280 $mA.h.g^{-1}$ et 360 $mA.h.g^{-1}$ selon le traitement thermique, la morphologie, la microstructure et la cristallinité du graphite – de son potentiel proche de celui du lithium et également pour son faible prix. Il est donc indispensable que l'électrolyte utilisé soit non corrosif vis-à-vis de l'aluminium et qu'il soit capable de protéger le graphite lithié en permettant la formation d'une SEI stable dès sa première lithiation. Il va de soi qu'un électrolyte ne respectant pas ces conditions entrainera une perte de capacité rapide de la batterie par la dégradation continue de l'électrolyte à la surface du graphite ou du collecteur de courant en aluminium. Pour ces raisons, la première partie de ce chapitre concerne les interfaces électrode ou collecteur de courant/électrolyte en commençant par l'interface aluminium/électrolyte contenant LiTDI, LiFSI ou un mélange de sels de lithium puis, par l'interface graphite/électrolyte où se forme la couche de passivation (SEI). Sauf indication du contraire, les électrolytes utilisés au cours de

ce chapitre sont constitués de 1 mol.L^{-1} de sel et d'un additif de formation de SEI : le carbonate de fluoroethylène (FEC) à 2 % en masse. De même, les potentiels ici seront par rapport au lithium.

IV.2. Etude de la passivation de l'aluminium et de la SEI sur graphite

IV.2.1. Protection de l'aluminium

IV.2.1.1. Partie expérimentale

Les tests de corrosion de l'aluminium dans le cas des électrolytes à base de LiTDI ont été réalisés en utilisant un système Swagelok® trois électrodes, schématisé ci-dessous, avec un mince fil de lithium en guise d'électrode de référence. L'électrode de travail et la contre électrode sont deux disques d'aluminium. Les voltammétries cyclique (CV) ont été réalisées entre 2 V et 4,7 V avec un balayage de 0,2 mV.s^{-1} à l'aide d'un potentiostat MPG2 de BioLogic.

Le LiFSI corrodant à haut potentiel l'acier inoxydable (Figure IV.2) dont sont faits les ressorts, collecteurs de courant et pistons des systèmes swagelok®, les tests de corrosion de l'aluminium en présence de LiFSI ont dû être réalisés en pile bouton face au lithium en recouvrant toute la surface cathodique de la pile par un film d'aluminium pour éviter tout contact entre l'électrolyte et l'acier.

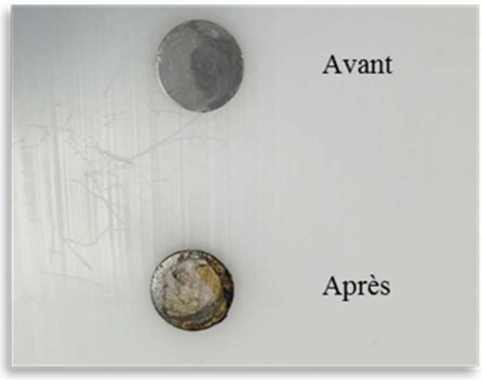


Figure IV.2. Collecteurs de courant en acier inoxydable avant et après 5 cycles de CV à 0,2 mV.s^{-1} entre 2 V et 4,7 V en présence de LiFSI-EC/DMC+2%FEC.

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) et les analyses dispersives en énergie ou « EDX » (Energy Dispersive X-Ray spectrometry) ont été réalisées à l'aide d'un instrument Ziess ultra+.

IV.2.1.2. LiTDI, un sel ne corrodant pas l'aluminium

Il a déjà été montré que LiTDI, dans EC/DMC ou EC/DEC, ne corrode pas l'aluminium mais que celui-ci le passiverai ou laisserai la couche native d'oxyde d'aluminium (AlOOH, Al_2O_3 hydratée) intacte [1-3]. La Figure IV.3 prouve qu'utiliser le mélange EGM ne modifie en rien les observations précédentes. Un début de corrosion de l'aluminium peut être observé au premier cycle en voltammétrie à 3,8 V mais l'aluminium est ensuite passivé et aucun signal, autre que l'oxydation de l'électrolyte, n'est observé au second cycle.

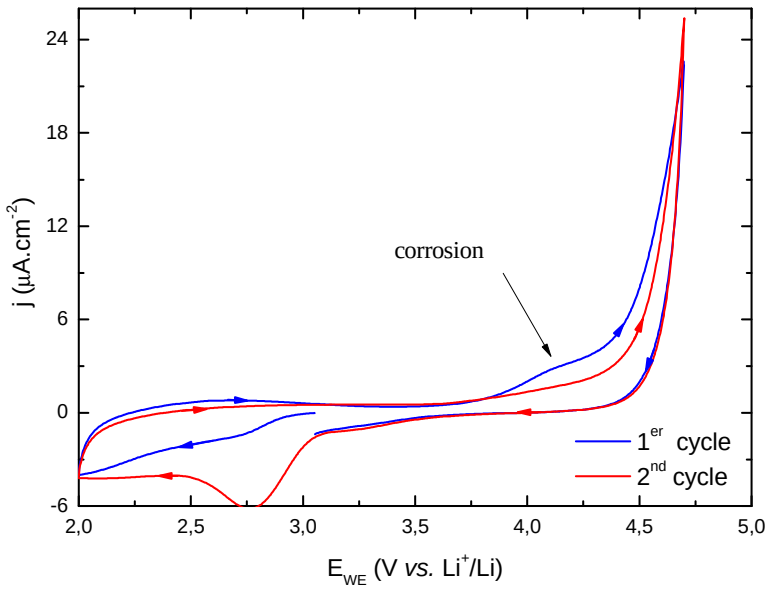


Figure IV.3. Voltammogrammes des deux premiers cycles d'une électrode d'aluminium dans LiTDI-EGM+2%FEC entre 2 V et 4,7 V à 0,2 mV.s^{-1}. Le potentiel à circuit ouvert initial est de 3,1 V.

La Figure IV.4 permet de comparer l'électrolyte LiTDI-EGM+2%FEC à LiTDI-EC/DMC+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC. Comme cela a été observé sur platine dans le chapitre III, l'anion TDI^- est l'espèce limitant le domaine de stabilité électrochimique à environ 4,5 V mais, l'utilisation du mélange EGM déplace de 200 millivolts environ le potentiel auquel s'oxyde l'aluminium lors du premier cycle. En effet, en présence de EGM cette oxydation débute à 3,6 V alors qu'en présence de EC/DMC celle-ci commence à 3,4 V. Le potentiel d'oxydation de l'anion TDI^- en présence de EGM est également déplacé à 4,6 V comme il avait été observé sur platine. Le pic de corrosion observé en présence de $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC est beaucoup moins marqué et contrairement aux électrolytes à base de LiTDI ceux à base de $LiPF_6$ sont stables à des potentiels allant au-dessus de 5 V [4] en fonction des solvants utilisés. Dans tous les cas la corrosion de l'aluminium s'arrête dès le second cycle.

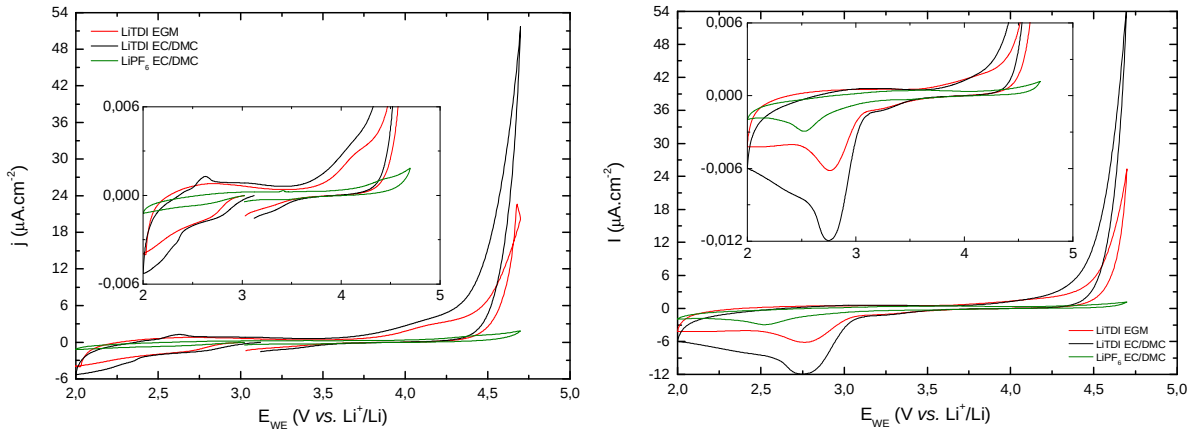


Figure IV.4. 1^er^ (gauche) et 10^ème^ (droite) cycle de CV d'une électrode d'aluminium entre 2 V et 4,7 V à 0,2 mV.s^-1^ pour les électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC.

L'impact sur l'aluminium de LiTDI a ensuite été observé par MEB puis comparé à celui de LiTFSI, un sel connu pour sa capacité à corroder ce métal, ainsi qu'à celui de $LiPF_6$. Les images de la surface des disques en aluminium obtenues sont présentées Figure IV.5. Celles-ci montrent clairement que, comme avec $LiPF_6$, l'aluminium ne se retrouve pas percé de trous en présence de LiTDI. Cependant, les marques observable Figure IV.5.d suggèrent que l'aluminium subit initialement une légère corrosion en présence de LiTDI ce qui est en accord avec les voltammogrammes présentés Figure IV.3. Ce n'est pas le cas en présence de $LiPF_6$. A l'inverse, et comme attendu, la surface du disque d'aluminium se retrouve criblée de trous plus ou moins gros après seulement deux cycles dans le cas de LiTFSI. $LiPF_6$ permet la formation d'une couche de AlF_3 sur la couche d'oxyde d'aluminium déjà présente [5]. Afin d'essayer de comprendre ce qui se passe à la surface de l'aluminium en présence de LiTDI, celle-ci a été analysée par EDX (Figure IV.6). Seulement trois pics sont observables : le carbone (Kα = 0,277 keV), l'oxygène (Kα = 0,525 keV) et l'aluminium (Kα = 1,486 keV). La barre verticale indique l'énergie à laquelle sortirait l'azote (Kα = 0,392 keV). Le fluor quant à lui sortirait à une énergie de Kα = 0,677 keV. Malheureusement, l'analyse EDX ne permet pas de caractériser une surface mais un volume d'où l'amplitude très importante du pic correspondant à l'élément Al. Il n'a donc pas été possible de conclure quant à la participation de l'anion TDI^- dans la formation d'un film de protection à la surface du disque. En effet, si c'était le cas alors le pic de l'azote ou celui du fluor de TDI^- se retrouveraient noyés dans le bruit du signal étant donnée la faible épaisseur du film de protection. Une analyse par spectrométrie de photoélectrons induits ou « XPS » à la surface de l'aluminium le permettrait peut-être.

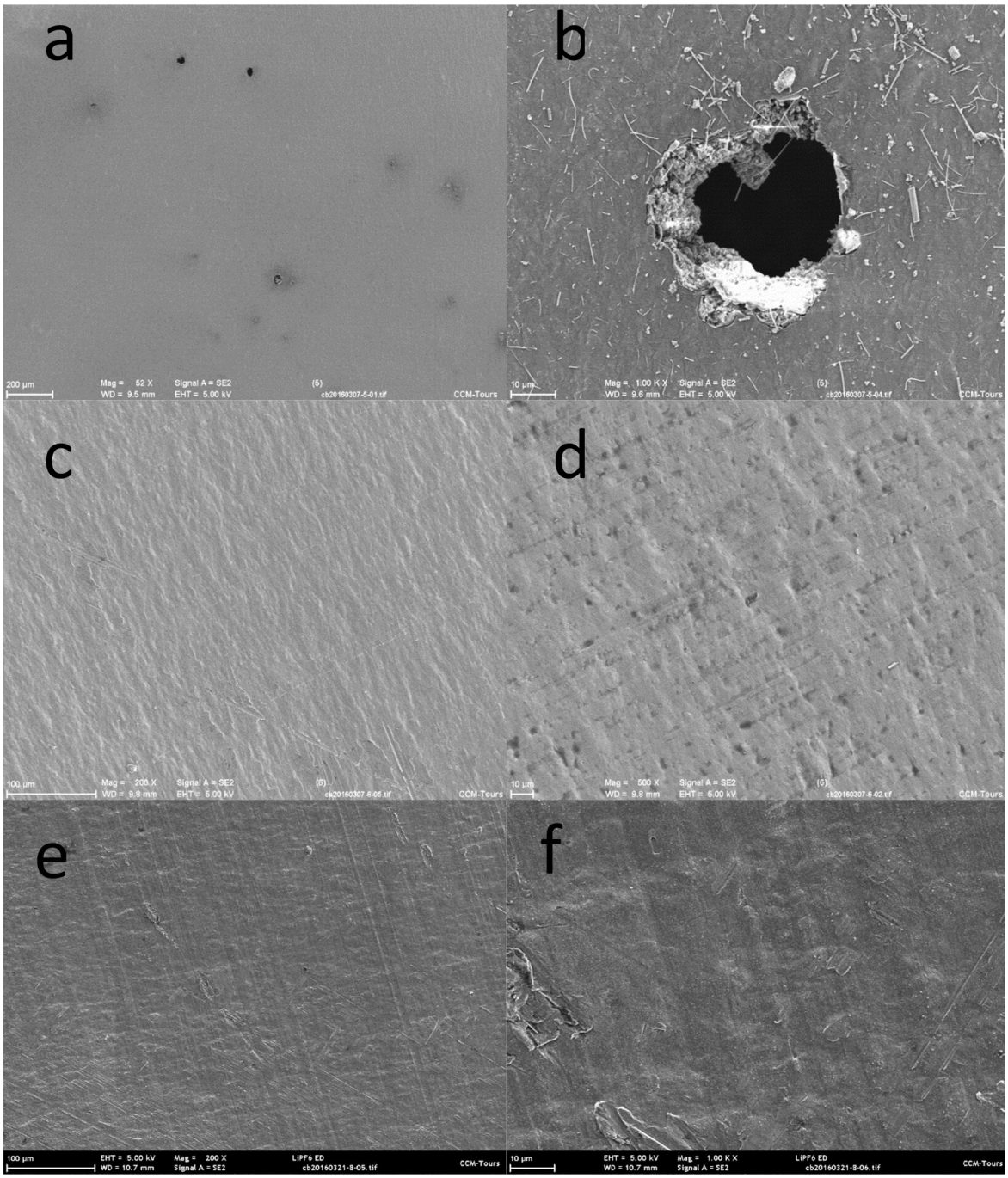


Figure IV.5. Imagerie MEB d'un disque d'aluminium après deux balayages entre 2 V et 4,7 V vs. Li^+/Li à 0,2 $mV.s^{-1}$ en présence de LiTFSI-EC/DMC+2%FEC [a. (x 52) et b. (x 1000)] et d'un disque d'aluminium après quatre balayages toutes choses égales par ailleurs en présence de LiTDI-EGM+2%FEC [c. (x 200) et d. (x 500)] ou en présence de $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC [e. (x 200) et f. (x 1000)].

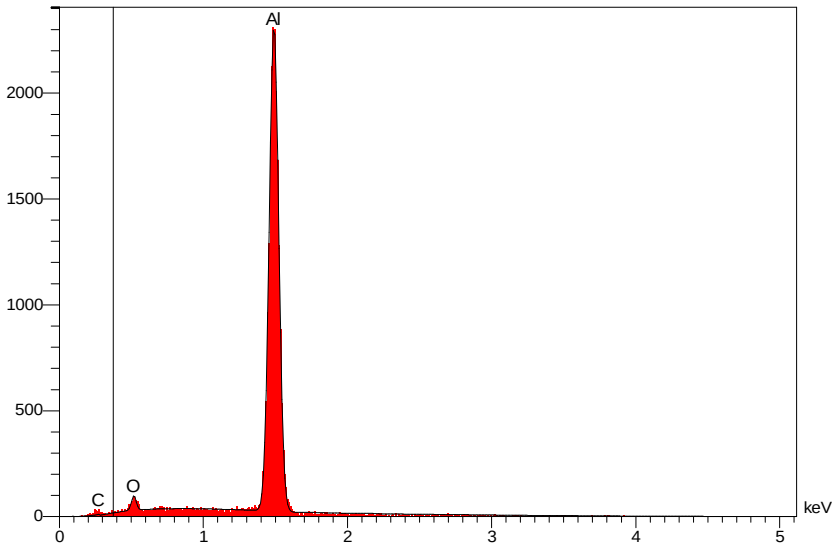


Figure IV.6. Spectre EDX de la surface du disque d'aluminium après quatre balayages entre 2 V et 4,7 V vs. Li^+/Li à 0,2 $mV.s^{-1}$ en présence de LiTDI-EGM+2%FEC. Les pics C, O et Al correspondant respectivement à une détection d'atomes de carbone, d'oxygène et d'aluminium.

IV.2.1.3. LiFSI, un sel corrodant l'acier et l'aluminium

LiFSI corrode l'acier inoxydable et l'aluminium. La Figure IV.7 donne un aperçu de la surface d'un disque d'aluminium après deux CV entre 2 V et 4,7 V à 0,2 $mV.s^{-1}$ en présence de LiFSI-EC/DMC+2%FEC. Le premier et le dixième cycle de voltammétrie cyclique obtenus d'une pile bouton Al/Li en présence de LiFSI-EC/DMC+2%FEC sont présentés Figure IV.8.

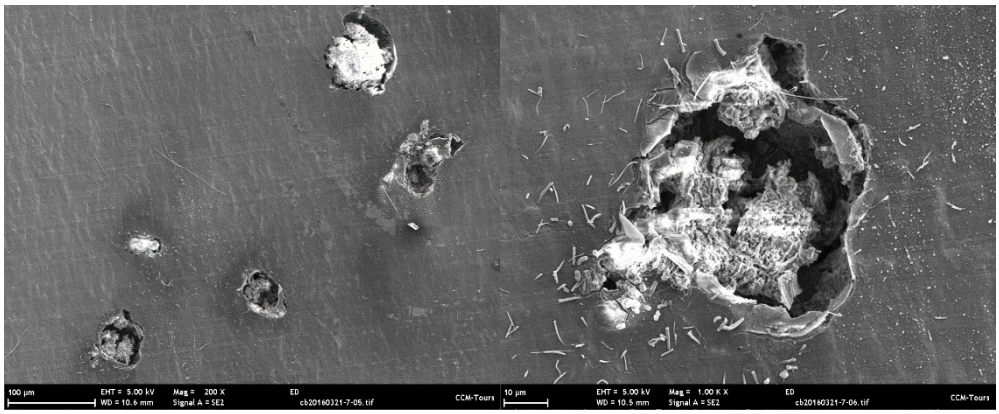


Figure IV.7. Imagerie MEB d'un disque d'aluminium après 2 cycles entre 2 V et 4,7 V vs. Li^+/Li à 0,2 $mV.s^{-1}$ en présence de LiFSI-EC/DMC+2%FEC à deux grossissements [(x 200) et (x 1000)].

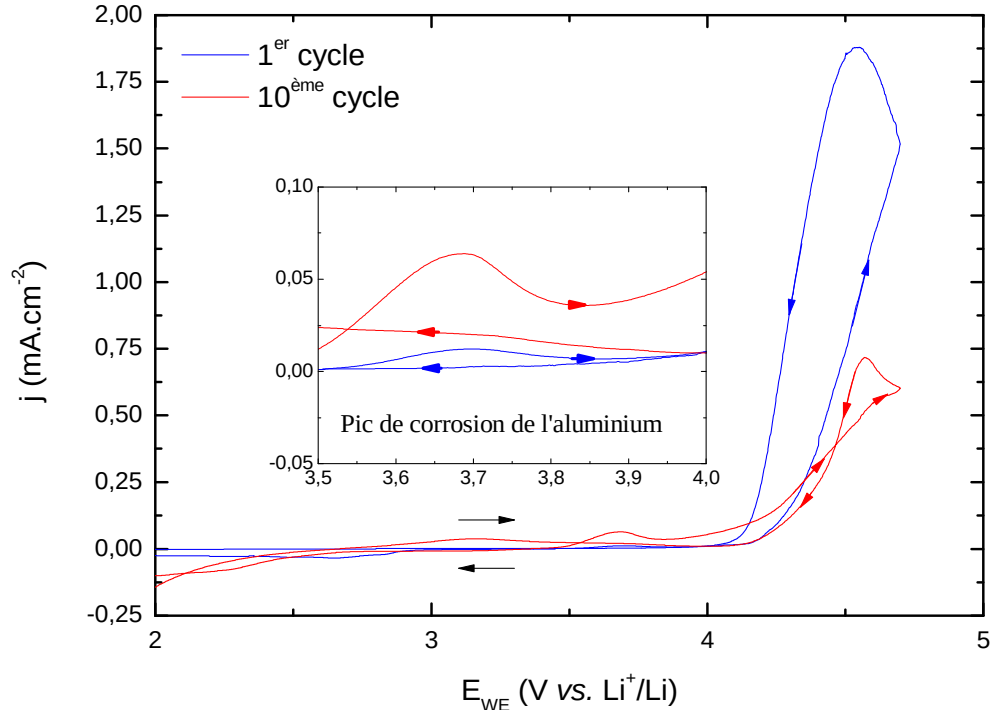


Figure IV.8. Voltammogrammes du premier et du dixième cycle d'une électrode d'aluminium dans LiFSI-EC/DMC+2%FEC à 0,2 mV.s^{-1} entre 2 V et 4,7 V.

Plusieurs groupes de recherche ont déjà mis en évidence l'effet corrosif de LiFSI sur l'aluminium [6-8] sous polarisation. D'après leurs résultats, celui-ci a lieu entre 3,3 V et 3,8 V selon la synthèse employée pour le sel. Dans ce travail, le sel LiFSI utilisé est synthétisé par Arkéma et présente la plus haute pureté possible aujourd'hui. Néanmoins, un pic d'oxydation correspondant à la corrosion de l'aluminium est visible à 3,7 V. Cependant, il n'est pas certain que ce soit le sel LiFSI, lui-même, qui soit responsable de la corrosion. Il pourrait s'agir malgré tout d'impuretés résiduelles de la synthèse telles que les ions chlorures.

IV.2.1.4. Utilisation d'autres sels de lithium comme agents passivant

Les sels de lithium $LiPF_6$ [9, 10], $LiBF_4$ [11], LiBOB et LiDFOB [12] sont connus pour leur capacité à passiver l'aluminium. Chacun d'entre eux, ainsi que LiTDI, ont donc été testés en tant qu'agents passivant à 5 % en masse dans un électrolyte LiFSI à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC. Il a cependant été remarqué que le LiDFOB est très peu soluble dans une solution de LiFSI à 1 mol.L^{-1} dans EC/DMC. Les résultats obtenus dans le cas des autres agents de passivation sont présentés Figure IV.9.a, b, c et d.

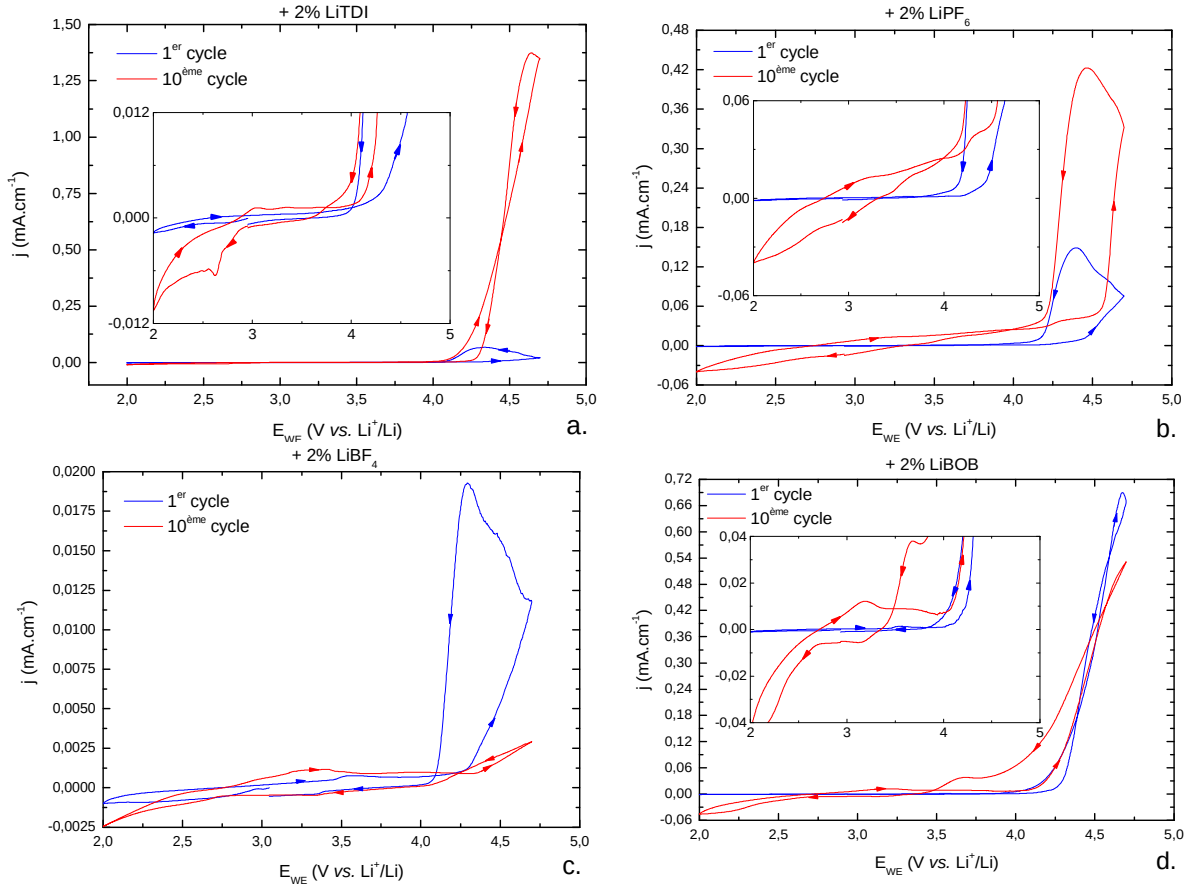


Figure IV.9. Voltammogrammes du premier et du dixième cycle d'une électrode d'aluminium dans LiFSI-EC/DMC + 2 % en masse de (a) LiTDI, (b) $LiPF_6$, (c) $LiBF_4$ et (d) LiBOB.

Dans tous les cas, l'électrolyte continue de corroder l'aluminium. Cette corrosion est un problème majeur de LiFSI et est la cause des faibles capacités de décharge obtenues en accumulateur comme il sera vu plus loin.

IV.2.1.5. Formulation d'un électrolyte à base de LiTDI et LiFSI

Afin de réaliser un électrolyte majoritairement composé de LiFSI dans EC/DMC conservant une haute conductivité et ne corrodant pas l'aluminium, le sel LiTDI a été utilisé en tant que second sel de l'électrolyte. Pour cela, plusieurs mélanges LiFSI/LiTDI dans EC/DMC à concentration totale en ions lithium de 1 $mol.L^{-1}$ et à proportion variable des deux sels ont été préparés. Cependant, les résultats de la partie précédente (IV.2.1.4) ainsi que les premiers tests de cette partie ont montré que la quantité nécessaire en LiTDI à ajouter pour protéger l'aluminium dépasse largement celle d'un simple additif (qui est de quelques pourcents en général). En effet, il a déjà été remarqué dans la littérature qu'ajouter seulement 0,2 $mol.L^{-1}$ de LiFSI à un électrolyte contenant déjà 1 $mol.L^{-1}$ de $LiPF_6$, un sel connu pour sa capacité à protéger l'aluminium, n'empêche pas la corrosion de se produire [13]. L'objectif de cette étude a donc été changé et est devenu la recherche d'un électrolyte composé de deux sels ayant, dans EC/DMC, une meilleure conductivité que LiTDI seul. Les pourcentages molaires en sel et la conductivité mesurée à 25°C des différents mélanges testés sont précisés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Composition, en pourcentages molaires, des électrolytes LiFSI/LiTDI-EC/DMC à 1 mol.L^{-1} en lithium testés et leur conductivité à 25 °C.

Electrolytes	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*
$\%_{LiTDI}$	2	10	25	50	75	90	98
$\%_{LiFSI}$	98	90	75	50	25	10	2
σ (mS.cm^{-1})	12,22	11,56	10,55	9,05	7,80	7,20	6,62

Il a été remarqué que la conductivité du mélange évolue linéairement avec le pourcentage en LiTDI ou LiFSI (Figure IV.10). Celle-ci est bornée par la conductivité de LiFSI-EC/DMC et celle de LiTDI-EC/DMC.

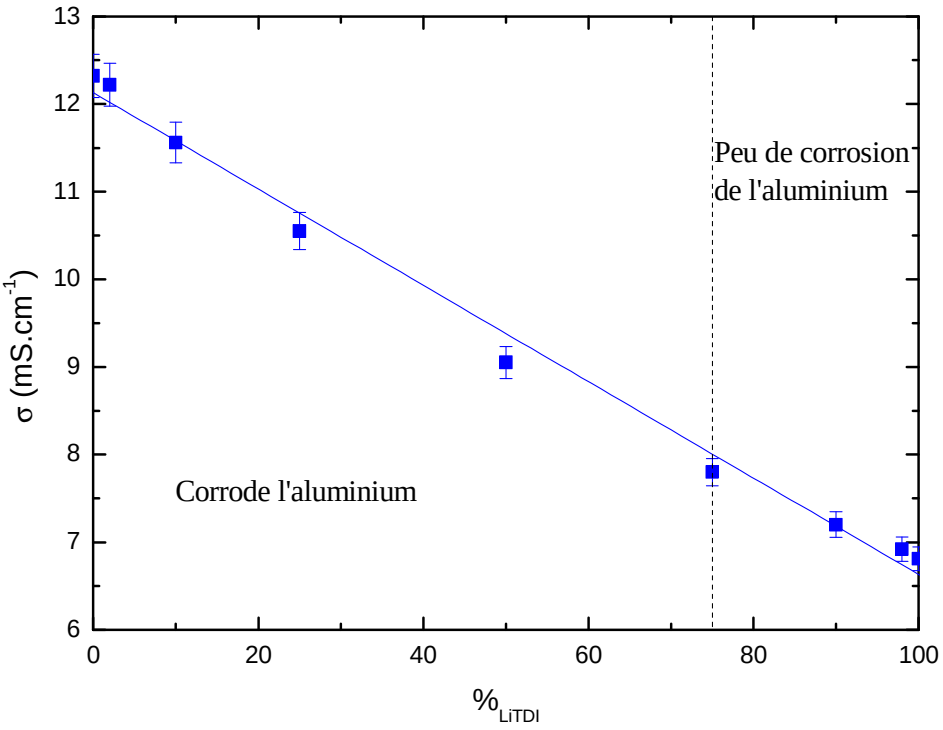


Figure IV.10. Conductivité à 25 °C du mélange LiFSI/LiTDI-EC/DMC en fonction du pourcentage de LiTDI.

Pour réaliser les tests de corrosion, une chronoampérométrie (Figure IV.11) de chacun des électrolytes a été réalisée dans un premier temps en fixant le potentiel de l'électrode d'aluminium à 4,2 V et à 4,4 V pendant 5 heures.

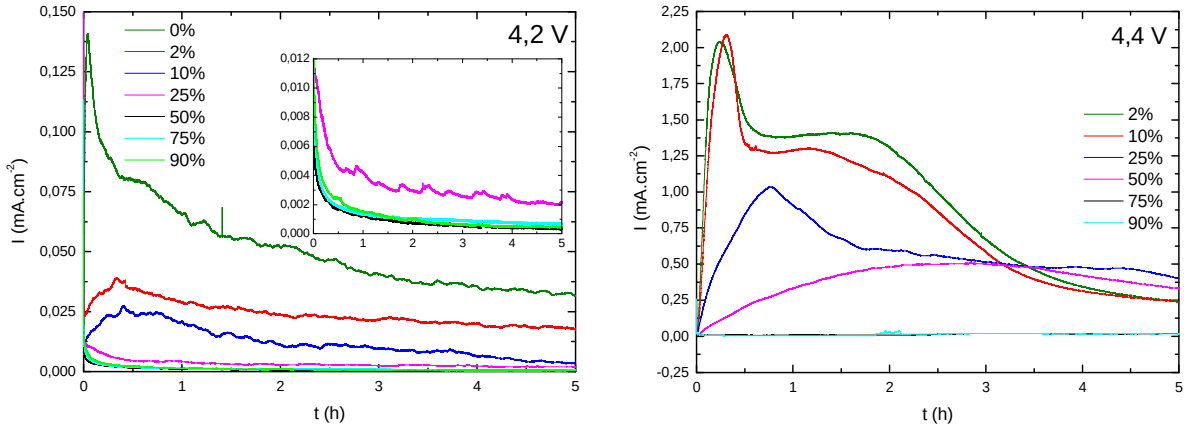


Figure IV.11. Chronoampérométries à 4,2 V et 4,4 V pendant 5 heures des électrolytes LiTDI/LiFSI dans EC/DMC en système Al/Li. Le pourcentage indiqué est celui de LiTDI.

Comme le montrent les graphes de la Figure IV.11, seuls les électrolytes ayant un pourcentage en LiTDI supérieur ou égale à 75 % ne corrodent pas l'aluminium car l'intensité du courant qui parcourt les piles boutons Al/Li utilisant ces mélanges tend rapidement vers 0 mA lorsque un potentiel de 4,2 V et de 4,4 V leur est appliqué. Des voltammétries cycliques de ces mêmes électrolytes ont ensuite été effectuées et ont montré que seuls les électrolytes dont le pourcentage en LiTDI est strictement supérieur à 75 % permettent d'éviter la corrosion de l'aluminium (Figure IV.12).

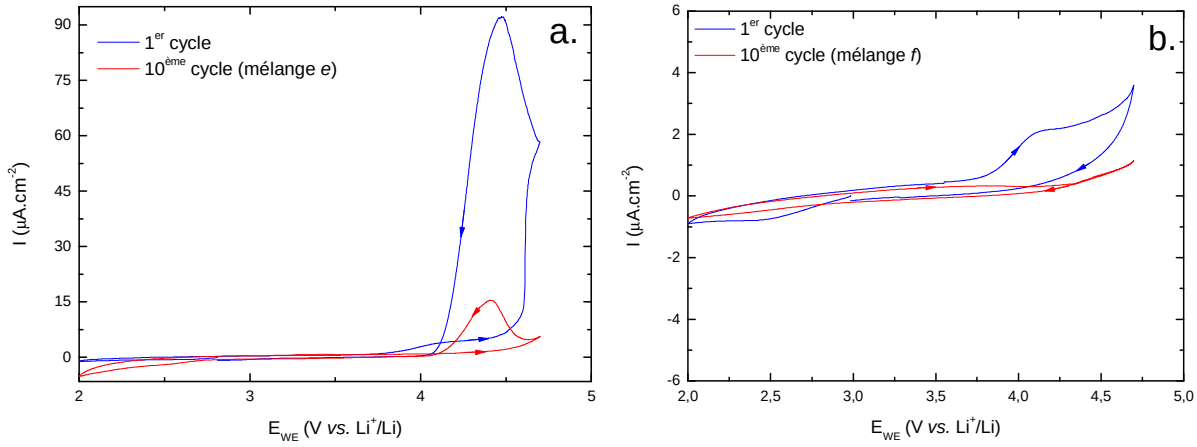


Figure IV.12. 1er et 10ème cycles de CV des électrolytes LiFSI/LiTDI e *: 25/75 (a) et* f *: 10/90 (b).*

Le mélange *f* dont la quantité de matière en lithium est composée à 10 % de LiFSI et 90 % de LiTDI a donc été sélectionné pour être testé en système complet.

IV.2.1.6. Performance en accumulateur NMC/graphite de *f*-LiFSI/LiTDI-EC/DMC + 2%FEC

Les capacités de décharge obtenues à différents régimes d'un accumulateur utilisant l'électrolyte *f*-LiFSI/LiTDI-EC/DMC+2%FEC sont présentées ci-dessous avec celles d'accumulateurs ayant été cyclés aux mêmes régimes en présence de LiFSI-EC/DMC+2%FEC et de LiTDI-EC/DMC-2%FEC.

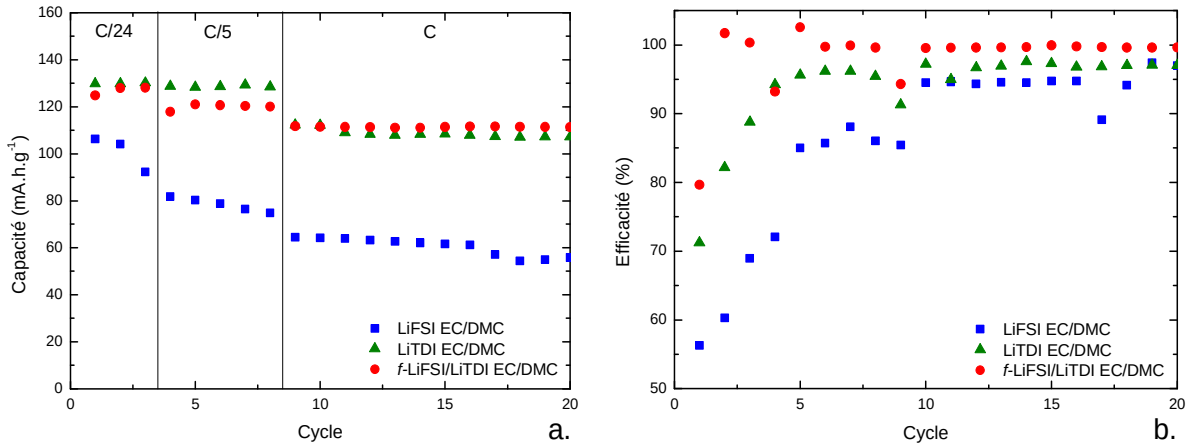


Figure IV.13. Capacités de décharge à différents régimes (a) et efficacités coulombiques (b) d'accumulateurs NMC/graphite contenant les électrolytes LiFSI-EC/DMC+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC et f*-LiFSI/LiTDI-EC/DMC+2%FEC.*

D'après les graphes ci-dessus, utiliser un mélange 90/10 de LiTDI/LiFSI à 1 mol.L^{-1} en lithium dans EC/DMC permet d'obtenir des capacités de décharge à régime élevé (C) légèrement meilleures que celles obtenues avec LiTDI seul et avec une meilleure efficacité coulombique. En effet, au régime C cette dernière est supérieure à 99,5 % alors qu'elle est de 97 % lorsque LiTDI-EC/DMC+2%FEC est l'électrolyte. Le fait d'ajouter LiFSI augmente le nombre d'ions lithium disponibles dans l'électrolyte. Il peut être remarqué que lorsque LiFSI est utilisé en tant qu'unique sel de lithium dans un électrolyte sans agent de passivation, les capacités obtenues sont faibles.

En conclusion, cette étude montre que si LiTDI passive l'aluminium, cette protection n'est pas suffisamment efficace pour faire de ce sel un agent passivant comme $LiBF_4$ ou $LiPF_6$ car il a fallu une quantité proche de 90 % en LiTDI dans le mélange LiFSI/LiTDI pour empêcher la corrosion. Cela suggère même que LiTDI ne passive pas l'aluminium mais ne fait que laisser inchangée la couche native d'alumine déjà présente à la surface de l'aluminium. Combiner une portion de LiFSI à hauteur de 10 % au LiTDI dans un électrolyte dont la concentration en lithium est de 1 mol.L^{-1} permet néanmoins d'augmenter le nombre de porteurs de charge présent. Cela résulte en une augmentation de la conductivité de l'électrolyte, par rapport à LiTDI-EC/DMC+2%FEC, ainsi que des capacités de décharge à régimes élevés sans poser un problème de corrosion du collecteur de courant en aluminium lorsqu'il est utilisé dans un accumulateur NMC/graphite.

IV.2.2. Etude de la SEI : interface électrode graphite/électrolyte

Comme il a été vu dans le chapitre I, la SEI joue un rôle important dans la durée de vie d'une batterie. Elle protège à la fois l'électrode de graphite contre l'insertion de molécules de solvant pouvant causer son exfoliation, et l'électrolyte d'une dégradation continue à bas potentiel ce qui mène à une fin de vie prématurée de la batterie et à une augmentation de la pression interne due à la formation de gaz. Le

solvant EC et l'additif FEC se réduisent à des potentiels respectivement égaux à 0,8 V et 1,5 V sur platine. Le graphe de la Figure IV.14 permet l'observation de la réduction du FEC sur le graphite autour de 1,15 V. Une couche de passivation se forme à la surface du graphite lors de sa première lithiation suite à des réactions radicalaires complexes dont la première étape est l'ouverture du cycle du FEC, menant à la formation de polymères insolubles et de produits organiques et minéraux.

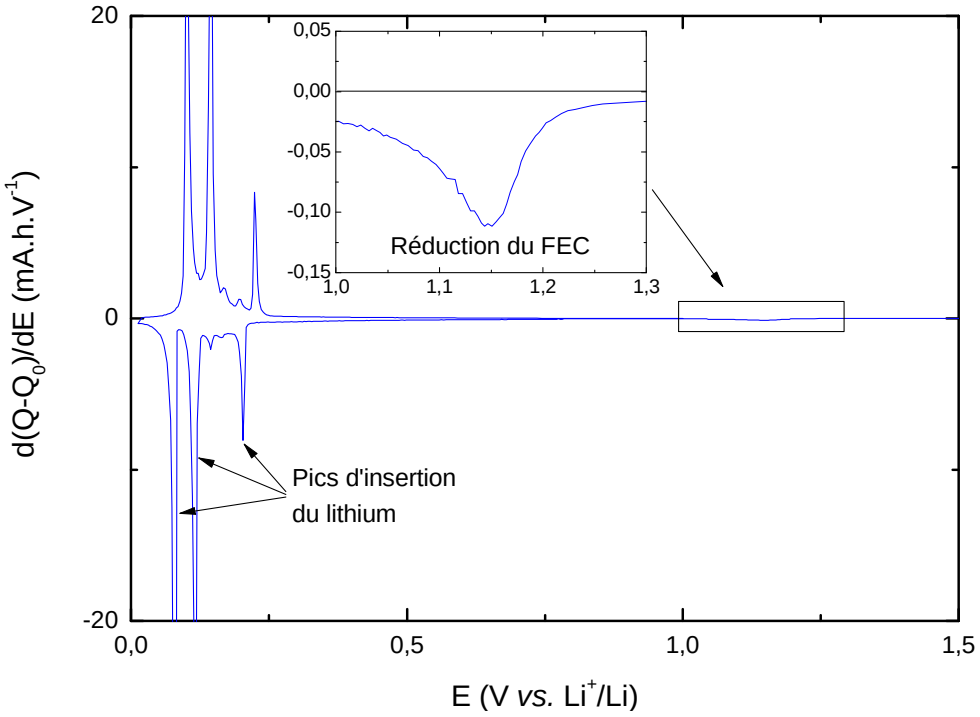


Figure IV.14. 1er cycle de voltammétrie cyclique sur graphite en présence de LiTDI-EGM+2%FEC.

Les pics situés à 0,20 V, 0,11 V et 0,08 V vs. Li^+/Li correspondent respectivement aux trois étapes d'insertion du lithium dans le graphite correspondant aux composés LiC_{18}, LiC_{12} et LiC_6 [14, 15]. Ces potentiels d'insertion du lithium ont été trouvés égaux pour les trois électrolytes étudiés ici : LiTDI-EGM, LiTDI-EC/DMC et $LiPF_6$-EC/DMC en présence de 2 % en masse de FEC ou de VC. Dans cette étude, les caractéristiques de la SEI seront étudiées en fonction du sel utilisé, du mélange de solvant choisi et de l'additif utilisé.

IV.2.2.1. Mesures d'impédances

Afin d'étudier la SEI formée par chacun des trois électrolytes (LiTDI-EGM, LiTDI-EC/DMC et $LiPF_6$-EC/DMC) des systèmes Swagelok® à trois électrodes ont été utilisés. Le graphite a servi dans tous les cas d'électrode de travail et l'électrode positive NMC de contre électrode. Afin de n'observer que l'évolution de l'impédance de l'électrode de graphite, une électrode de référence de lithium métallique a été utilisée. Le FEC et le carbonate de vinylène (VC) ont été utilisés séparément en tant qu'additifs de formation de SEI à 2 % en masse dans chaque électrolyte. La morphologie de la SEI a pu être observée au MEB pour chacun des électrolytes. Les SEI observées ont toutes été formées à la surface

de l'électrode de graphite en réalisant trois cycles de charge/décharge au régime C/24. Les Swagelok® ont ensuite été démontés et l'électrode de graphite a été rincée avec du DMC en boite à gants et séchée avant son observation au microscope.

Les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées au cours de plusieurs cycles de charge/décharge en C/10 entre 1 V et 0,01 V à l'état lithié du graphite (E = 0,01 V) en appliquant une tension alternative d'amplitude 10 mV autour du potentiel de la référence (lithium) sur un intervalle de fréquence allant de 500 kHz à 10 mHz. Les résultats ont été obtenus sous la forme de diagrammes de Nyquist tels que celui présenté Figure IV.15.

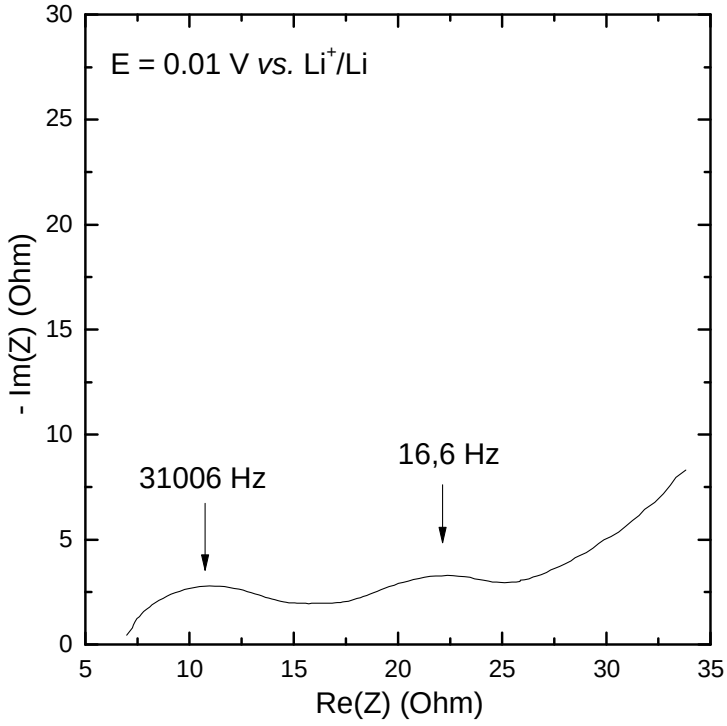


Figure IV.15. Diagramme de Nyquist d'une électrode de graphite lithiée, en présence de LiTDI-EGM+2%FEC.

L'intersection du premier demi-cercle avec l'axe des abscisses correspond à la résistance de l'électrolyte. Le premier arc à haute fréquence (31 kHz) correspond à l'interface (SEI) graphite/électrolyte et le second (16,6 Hz) à la résistance de transfert de charge couplée à la capacité de double couche.

Les cyclages galvanostatiques et mesures d'impédances ont été effectués à l'aide d'un potentiostat VMP3 de Biologic.

IV.2.2.2. Observation de la SEI par MEB et caractérisation EDX à l'état délithié

Les images obtenues à deux grossissements différents (x 10000 et x 30000) dans le cas de LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-EGM+2%VC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC sont regroupées dans la Figure IV.17. Afin de mieux apprécier les modifications de morphologie dues à la formation de la SEI, la surface d'une électrode de graphite vierge est présentée au grossissement x 10000 Figure IV.16.

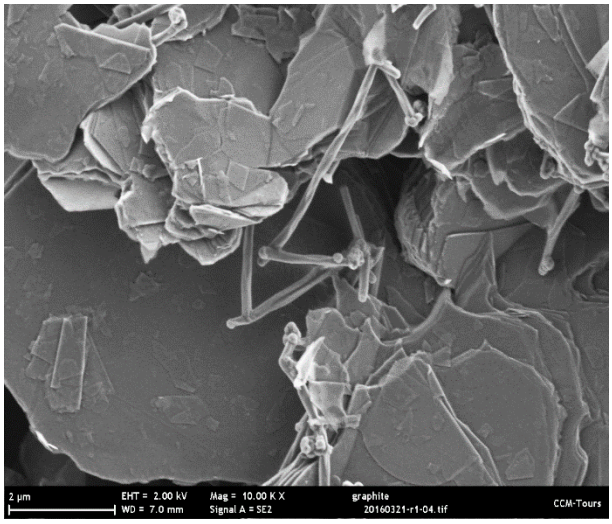


Figure IV.16. Observation au microscope électronique à balayage de la surface d'une électrode de graphite vierge.

Des « filaments » sont observables sur toutes les images de graphite. Il s'agit de nanotubes de graphite ajoutés lors de la préparation de l'électrode afin d'augmenter sa conductivité. En comparant les images a, c et e de la Figure IV.17 et celle de la Figure IV.16, il est facile de remarquer la différence de texture de la surface de l'électrode après formation de la SEI. Cette texture diffère également en fonction de l'électrolyte employé. En effet, après trois cycles de charge/décharge en présence de LiTDI-EGM+2%FEC la SEI a une apparence granuleuse (c et d) alors que celles formées en présence de LiTDI-EGM+2%VC (a et b) ou de $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC (e et f) ont une texture beaucoup plus lisse. Ces observations suggèrent que la morphologie de la SEI dépend à la fois du sel et de l'additif utilisé. Des analyses EDX ont été faites sur chacune de ces surfaces. Cependant, comme il peut être vu sur le spectre Figure IV.18, l'analyse se heurte au même problème que lors de l'étude de la surface protégée de disques d'aluminium. L'épaisseur de la SEI étant faible par rapport à l'épaisseur traversée par le faisceau d'électrons, les éléments la constituant se retrouvent « noyés » dans le bruit. Seul le carbone et l'oxygène peuvent être distingués facilement ce qui est en accord avec les études XPS qui montrent que la SEI est constituée de produits minéraux tels que Li_2CO_3, de produits organiques tels que les carbonates d'alkyle de lithium et les alkoxides de lithium et de polymères proche du PEO (polyoxide d'éthylène) [16, 17]. Ici, aucune trace d'azote (ou de phosphore dans le cas de $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC) n'a été observée. Un pic correspondant au fluor ($K\alpha$ = 0,677 keV) pourrait correspondre au groupement CF_3 de l'anion

TDI^- car il est également observable sur le spectre EDX de l'électrode de graphite ayant été utilisée en présence de LiTDI-EGM+2%VC. Cependant, l'analyse EDX n'est pas suffisamment précise pour conclure à une éventuelle participation de l'anion TDI^- dans la composition de la SEI.

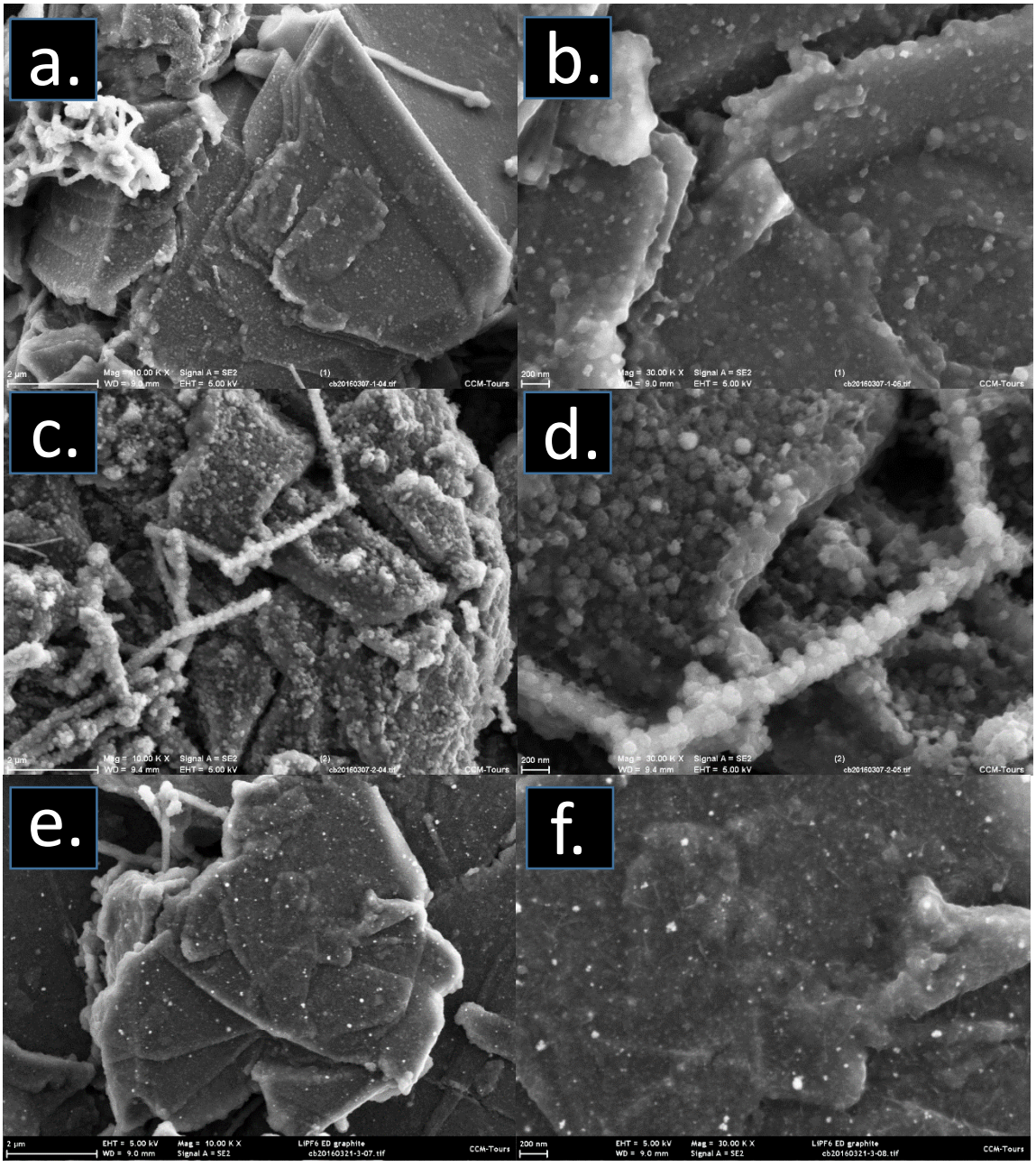


Figure IV.17. Observation au microscope électronique à balayage de la surface d'une électrode de graphite après trois cycles de charge/décharge en C/24 en présence de LiTDI-EGM+2%VC (a et b), de LiTDI-EGM+2%FEC (c et d) et de $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC (e et f).

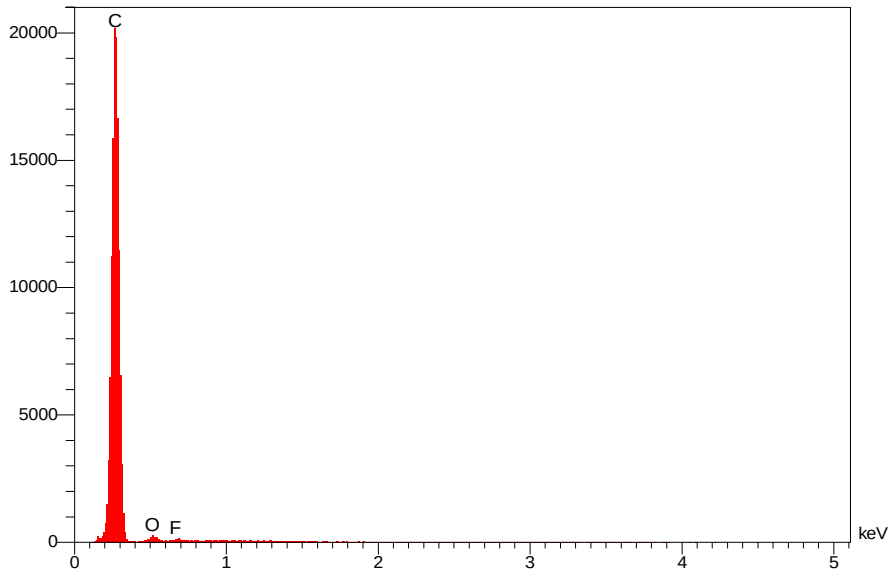


Figure IV.18. Spectre EDX d'une zone libre de « filaments » de la surface de l'électrode de graphite ayant été utilisée en présence de LiTDI-EGM+2%FEC.

IV.2.2.3. Evolution des impédances de l'électrode de graphite lithiée

La SEI doit pouvoir protéger l'électrode de graphite tout en étant perméable aux ions lithium et sans limiter la performance de la batterie. Celle-ci doit donc être stable et la moins résistive possible. L'interface graphite/électrolyte peut être schématisée comme ci-dessous (Figure IV.19).

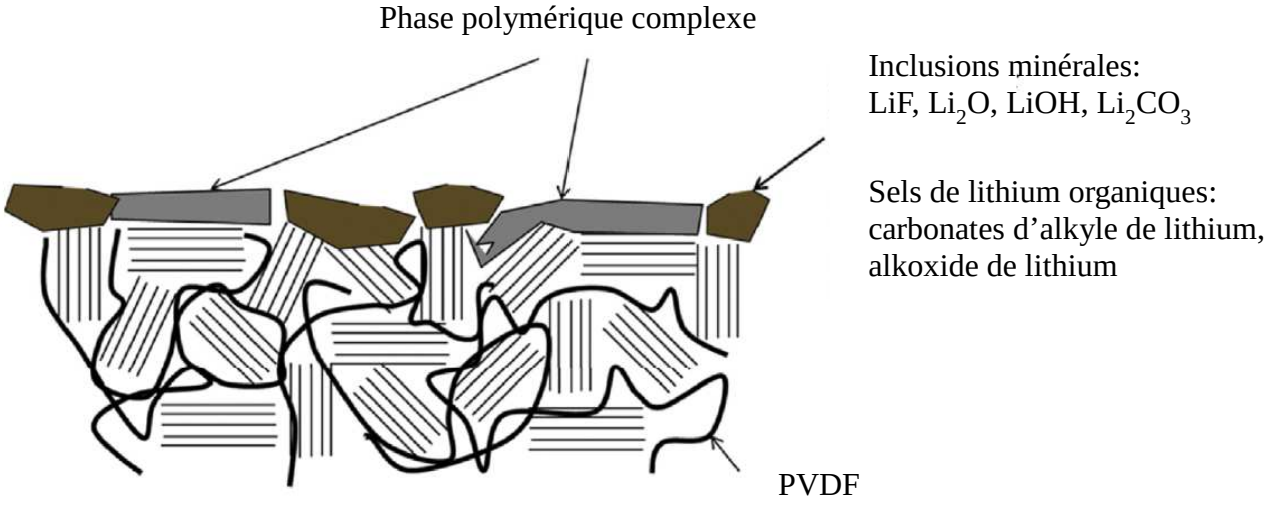


Figure IV.19. Schéma de l'interface graphite/électrolyte [18].

Dès la première lithiation du graphite la SEI est formée et continuera de s'épaissir pendant plusieurs cycles. Les résistances d'électrolytes, d'interface (SEI) et de transfert de charge sont obtenues en modélisant les courbes de Nyquist, par un circuit équivalent, non présenté ici, formé par des éléments

résistance/capacitance en série. Les valeurs de résistances sont représentées en fonction du nombre de cycle de charge/décharge effectué sur les graphes de la Figure IV.20.

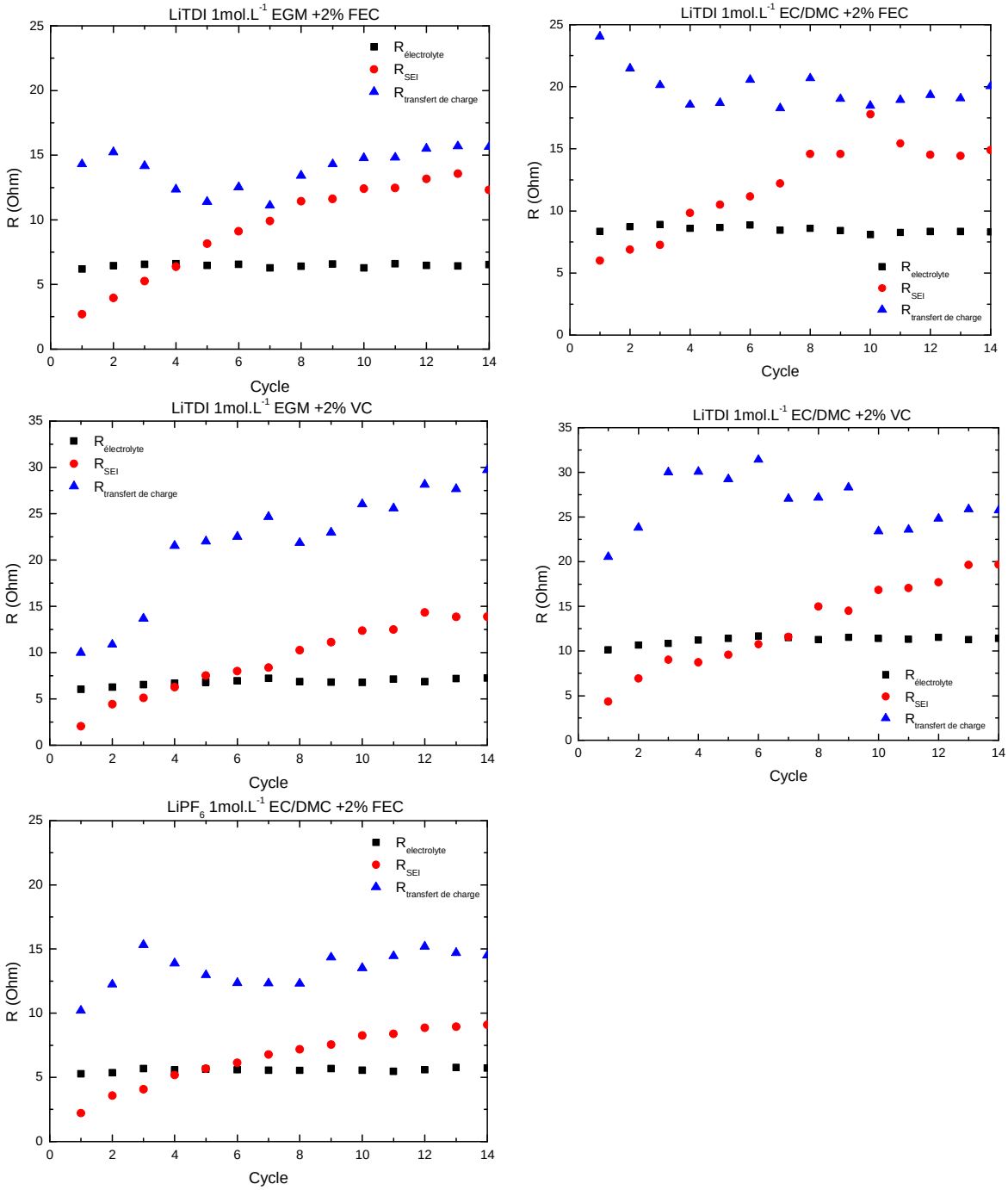


Figure IV.20. Résistances de l'électrolyte, au transfert de charges et de la SEI d'une électrode de graphite ayant travaillé en présence de LiTDI-EGM, LiTDI-EC/DMC contenant 2 % de FEC ou de VC, et en présence de LiPF$_6$-EC/DMC+2%FEC.

Lorsque l'additif de formation de SEI utilisé est FEC les allures des résultats obtenus pour chacun des électrolytes sont similaires. Les résistances au transfert de charge et de l'électrolyte ont tendance à être stables de cycle en cycle alors que celle de la SEI croit jusqu'à atteindre une asymptote horizontale.

D'après les résultats obtenus, la résistance de la SEI se stabilise après une quinzaine de cycles charge/décharge. Par comparaison des valeurs des résistances mesurées, dont les valeurs après stabilisation ont été regroupées dans le Tableau IV.2, il apparait que l'électrolyte LiTDI-EGM+2%FEC est plus proche de $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC que de LiTDI-EC/DMC+2%FEC. Ces deux électrolytes montrent des résistances $R_{électrolyte}$ et $R_{transfert\ de\ charge}$ faibles proches de 6 Ohm et 15 Ohm respectivement alors qu'elles sont plus proches de 8 Ohm et de 20 Ohm, respectivement, dans le cas de LiTDI-EC/DMC+2%FEC. La plus faible résistance de la SEI est obtenue lors de l'utilisation de $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC. Malgré cela, LiTDI-EGM+2%FEC permet la formation d'une SEI plus stable et moins résistive que son homologue dans EC/DMC. Comme la résistance de la SEI semble indépendante du mélange de solvant choisi, la valeur plus importante de cette dernière par rapport à celle mesurée dans le cas de $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC pourrait être la conséquence de la participation de LiTDI dans la formation de la SEI. En effet, il sera vu plus loin (IV.3.3) que sans additif pour limiter sa réduction, LiTDI cause la formation d'une SEI résistive et surement épaisse considérant la capacité irréversible alors mesurée.

Tableau IV.2. Valeurs après stabilisation des résistances de l'électrolyte, au transfert de charge et de la SEI lorsque FEC est l'additif utilisé.

Electrolyte	$R_{électrolyte}$ (Ohm)	$R_{transfert\ de\ charge}$ (Ohm)	R_{SEI} (Ohm)
LiTDI-EGM+2%FEC	6,5	15,7	13,6
LiTDI-EC/DMC+2%FEC	8,3	20,0	15,1
$LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC	5,8	14,9	9,2

Lorsque le VC est utilisé plutôt que le FEC dans les électrolytes à base de LiTDI, celui-ci n'affecte ni la résistance de l'électrolyte ni celle de la SEI ce qui ne donne pas d'explication quant à la différence de morphologie, occasionnée par l'utilisation de l'un ou de l'autre de ces additifs observée Figure IV.17. Par contre, la résistance au transfert de charge se trouve multipliée par deux dans le cas de LiTDI-EGM lorsque le VC est utilisé et une augmentation similaire de cette résistance a été également observée dans le cas de LiTDI-EC/DMC.

IV.3. Tests de puissance à température ambiante

IV.3.1. Utilisation de LiTDI-EC/DMC sans additif

Lors des premiers tests de puissance de cette thèse en présence de LiTDI, plusieurs demi-piles utilisant le graphite comme électrode de travail et le lithium métallique comme contre électrode avaient été préparées en utilisant les électrolytes LiTDI-EC/DMC et $LiPF_6$-EC/DMC formulés sans additifs. Les capacités de décharge aux régimes D/24, D/10 et D/5 obtenues sont présentées dans la Figure IV.21.

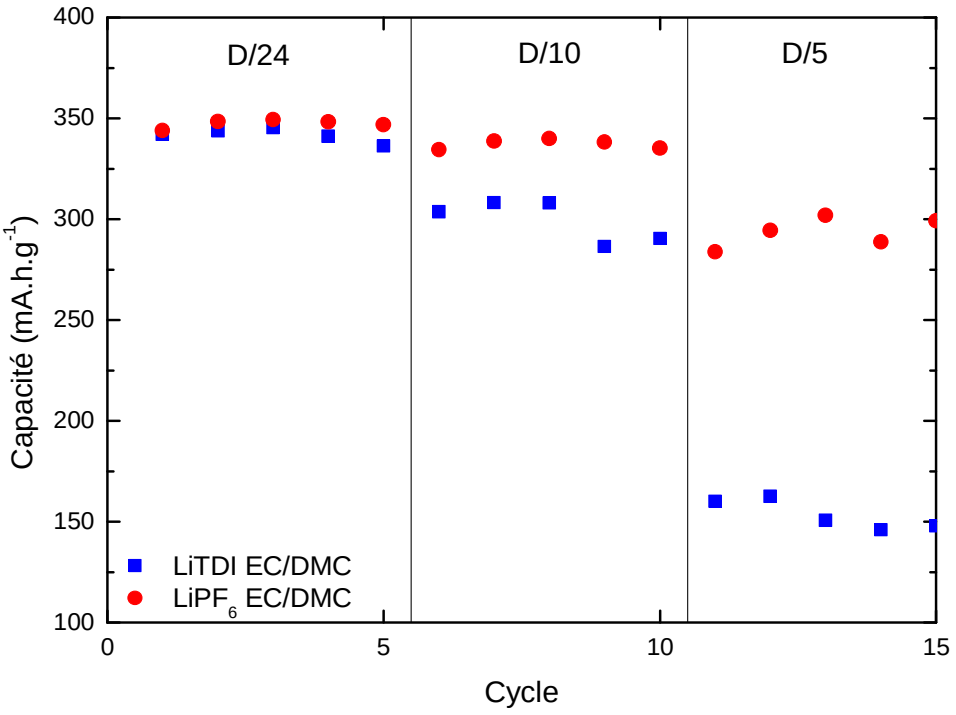


Figure IV.21. Capacités de décharge d'une électrode de graphite en présence de LiTDI-EC/DMC et $LiPF_6$-EC/DMC sans additif de formation de SEI en fonction du régime de décharge dans un système demi-pile face au lithium métallique.

Sans additif dans l'électrolyte, la capacité du graphite en présence de LiTDI-EC/DMC chute de plus de 50 % de la capacité initiale lors du passage d'un régime en D/24 à un régime en D/5 alors qu'avec $LiPF_6$-EC/DMC la chute de capacité n'est que de 16 %. De plus, les capacités irréversibles obtenues en présence de LiTDI-EC/DMC varient entre 50 $mA.h.g^{-1}$ et 70 $mA.h.g^{-1}$. Cela signifierait que LiTDI participe à la formation d'une SEI résistive limitant le passage des cations Li^+ lorsque le régime de décharge est accéléré. Un additif de formation de SEI tel que FEC ou VC est donc nécessaire à la formulation des électrolytes à base de LiTDI.

IV.3.2. Procédure expérimentale

Les variations des capacités de décharge (délithiation du graphite ou lithiation de l'électrode positive) de demi-piles graphite/Li et $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC)/Li ont été étudiées en fonction du régime de cyclage en présence des électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC, $LiPF_6$-EGM+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC, choisi pour référence. Les bornes de potentiels ont été fixées à 0,01 V et 1 V lors de l'étude de l'électrode de graphite et à 4,3 V et 3 V pour la NMC. Le régime de charge croit de C/24 à C/5 sur les neuf premiers cycles puis est fixé à C/5 pour le reste du cyclage. Les régimes de décharge varient de D/24 à 6D. Chaque test a été réalisé plusieurs fois et les différences observées entre les différents électrolytes ou mélanges de solvants utilisés ont été prouvés reproductibles. En plus de la capacité par cycle de chaque pile, l'efficacité coulombique (*Eff*) ainsi que la capacité irréversible (IR) ont été déterminées à partir des équations ci-dessous :

$$Eff_n = \frac{Q_{D,n}}{Q_{C,n}} \qquad \text{Eq. IV.1}$$

$$IR_{n+1} = \frac{100(Q_{C.n} - Q_{C.n+1})}{Q_{C.i}} \qquad \text{Eq. IV.2}$$

où $Q_{C,i}$, $Q_{C,n}$ et $Q_{D,n}$ sont respectivement la capacité de charge initiale, la capacité de charge au cycle *n* et la capacité de décharge au cycle *n*. Après avoir caractérisé les électrodes négative et positive séparément, les électrolytes ont été testés au sein de systèmes complets NMC/graphite. L'évolution de la capacité de la NMC a alors été observée en fonction du cycle et du régime de décharge du système de la même façon que pour les demi-piles.

IV.3.3. Demi-pile graphite/lithium

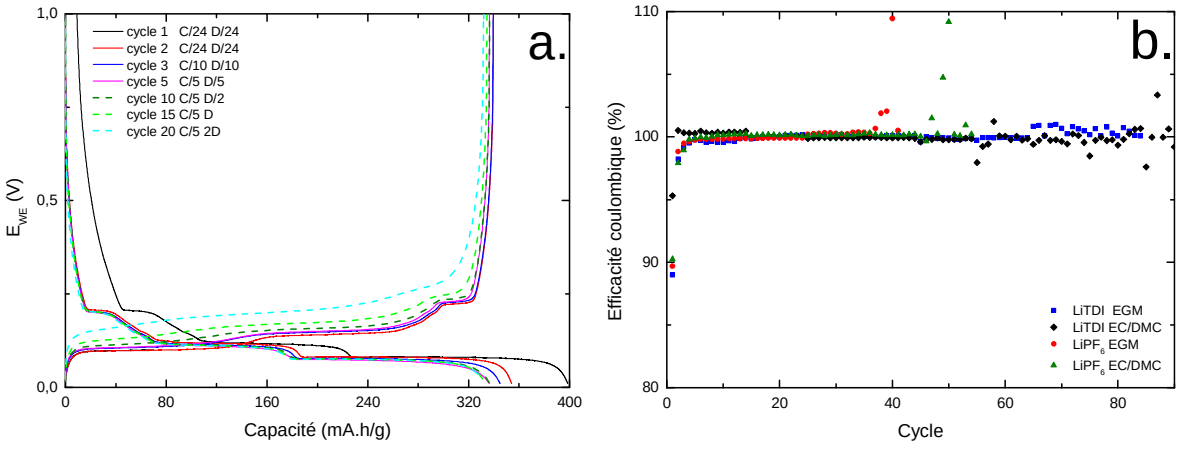


Figure IV.22. Allure du processus de Charge (lithiation)/Décharge (délithiation) d'une électrode de graphite jusqu'en 2D dans le cas de l'électrolyte LiTDI-EGM+2%FEC (a) et variation des efficacités coulombiques sur graphite pour chaque électrolyte (b).

L'allure des courbes de charge/décharge du graphite ainsi que les efficacités coulombiques pour chaque électrolyte utilisé ici sont données ci-dessus.

Jusqu'à un régime de décharge en 1 heure (1D), les plateaux correspondant aux différents stades d'intercalation du graphite (0,08 V, 0,11 V et 0,20 V) sont bien définis lors de sa délithiation à régime lent mais, deviennent difficiles à discerner à un régime plus rapide (>C/5, D/2). De plus, la résistance interne du système, caractérisée par la chute de potentiel lors du passage de charge à décharge, augmente rapidement à partir du régime D/2. Cela a été observé pour chacun des électrolytes testés et sera expliqué plus loin (partie IV.3.5). La délithiation du graphite devient donc de plus en plus difficile lorsque la vitesse de délithiation (ou régime de décharge) est augmentée. Ce phénomène est cependant réversible car lors d'un retour à régime lent, la capacité initiale et la faible chute de potentiel sont retrouvées. L'essentiel de la capacité irréversible perdue dans le cas de LiTDI-EGM+2%FEC a lieu au premier cycle et est de 46 mA.h.g^{-1}. La Figure IV.22.b montre que pour chaque électrolyte l'efficacité coulombique reste proche de 100 % sauf pour les électrolytes à base de $LiPF_6$ (voir plus loin). Les capacités de décharge du graphite en demi-pile sont données par cycle et en fonction du régime de décharge sur le graphique Figure IV.23 pour chacun des électrolytes testés.

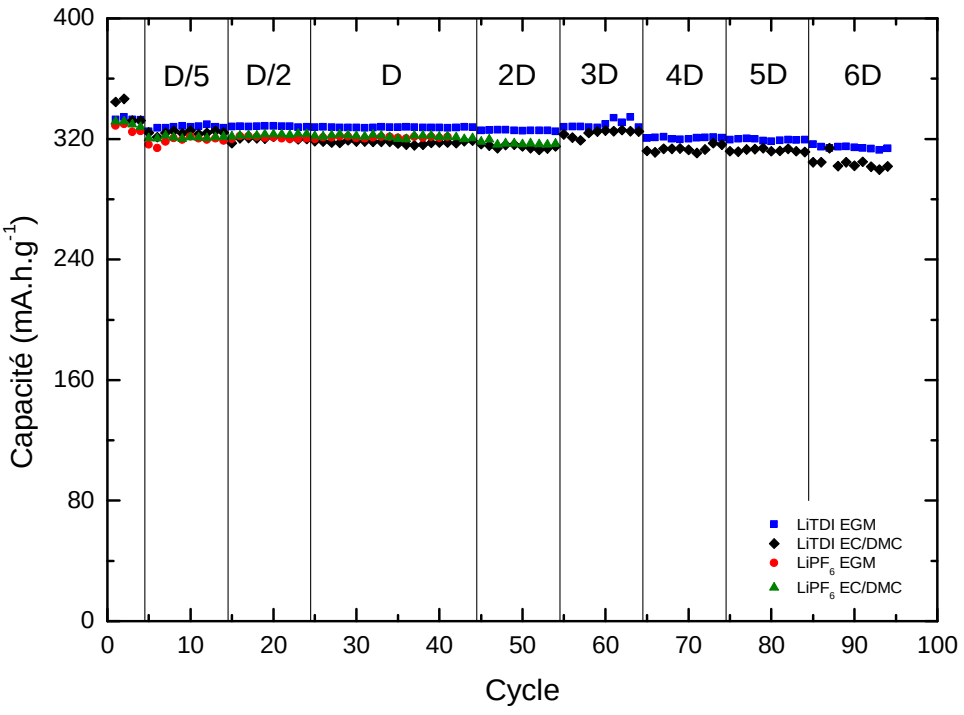


Figure IV.23. Capacités de décharge (delithiation) du graphite de demi-piles Gr/Li en présence des électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC, $LiPF_6$-EGM+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC en fonction du cycle.

Au sein de demi-piles graphite/Li les électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC et LiTDI-EC/DMC+2%FEC permettent l'obtention de capacités voisines de 320 mA.h.g^{-1} jusqu'en 6D. Dans le cas des électrolytes

à base de $LiPF_6$ il n'a pas été possible de dépasser le régime de décharge 2D. Au-delà, une surcapacité de décharge croissante a été observée. Celle se traduit par un prolongement anormal du plateau correspondant au stade à 0,2 V (Figure IV.24) ce qui conduit à des capacités de décharge supérieure à celles de la charge et donc à une efficacité coulombique aberrante, supérieure à 300 %!

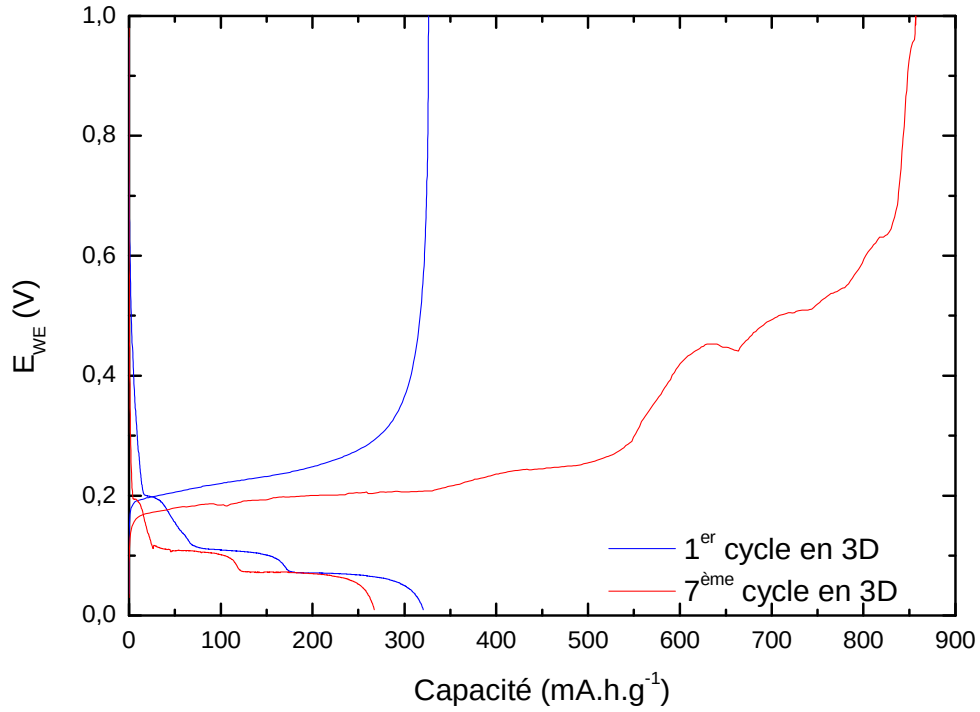


Figure IV.24. Surcapacité observée dans le cas de l'utilisation d'électrolytes à base de $LiPF_6$ en demi-pile graphite/Li.

Ce problème pourrait être la conséquence de court-circuits partiels internes à la pile dus à la formation de dendrites entre le graphite et la contre électrode de lithium métallique. En effet, le plateau important à 0,2 V lors de la délithiation du graphite correspondrait alors à la redissolution de lithium déposé à la surface du graphite durant sa lithiation. Ce phénomène n'a pas été observé en présence d'électrolytes à base de LiTDI.

IV.3.4. Demi-pile NMC/lithium

L'allure des courbes de charge/décharge de l'électrode NMC ainsi que les efficacités coulombiques pour chaque électrolyte utilisé ici sont présentées Figure IV.25.

D'après la Figure IV.25.a, l'électrode NMC présente une capacité irréversible lors des deux premiers cycles de charge/décharge. Cette capacité irréversible est due à deux phénomènes décrits dans la littérature : la restructuration de la NMC ainsi que la formation d'une couche passivation à sa surface [19, 20]. Malgré cela, les capacités réversibles atteintes sont proches de la capacité théorique d'une électrode NMC : 150 $mA.h.g^{-1}$. Comme pour l'électrode de graphite, une augmentation réversible de la

chute de potentiel lors du changement de régime de charge à décharge peut être observée lorsque le régime de décharge devient supérieur à D/2. Celle-ci est due à l'augmentation de la résistance interne du système et probablement à l'augmentation de la résistance de la couche de passivation de la NMC.

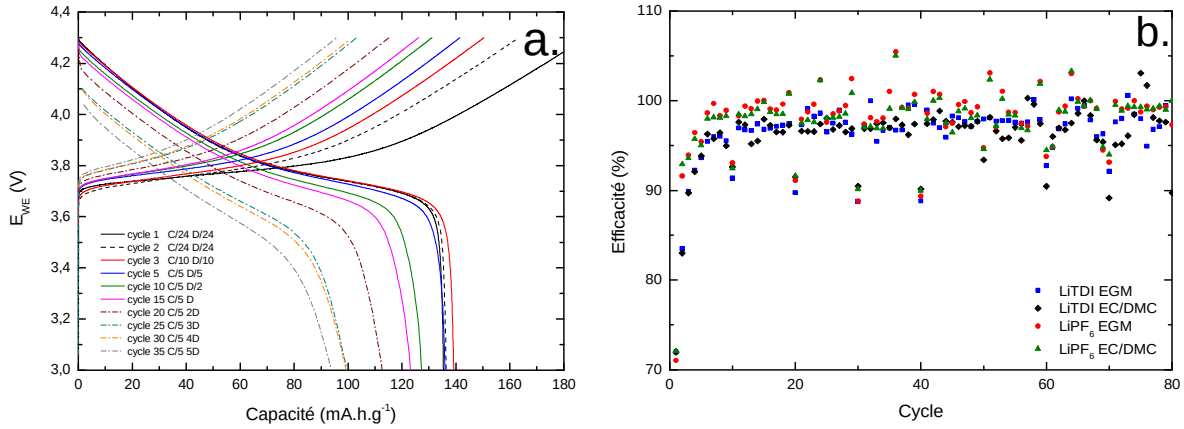


Figure IV.25. Allure du processus de Charge (délithiation)/Décharge (lithiation) d'une électrode NMC jusqu'en 5D dans le cas de l'électrolyte LiTDI-EGM+2%FEC (a) et variation des efficacités coulombiques sur NMC pour chaque électrolyte testé (b).

Le graphe de la Figure IV.25.b présente une efficacité coulombique beaucoup moins constante en fonction du nombre de cycle pour chaque électrolyte utilisé qu'il a été observé dans le cas de l'électrode de graphite. Après environ 10 cycles, l'efficacité coulombique mesurée atteint une valeur moyenne comprise entre 96 % et 100 %. Ces résultats suggèrent que les pertes de capacités observées plus tard en système complet NMC/graphite sont une conséquence directe de cette efficacité fluctuante. Les capacités de décharge de l'électrode NMC en demi-pile face au lithium sont données par cycle et en fonction du régime de décharge Figure IV.26 pour les quatre électrolytes testés.

Au vu des résultats, les capacités de décharge mesurées de l'électrode positive dépendent plus du régime appliqué que celles de l'électrode de graphite. En effet, à chaque accroissement de la vitesse de décharge correspond une chute de la capacité de l'électrode NMC. Cependant, celle-ci est entièrement restituée lors d'un retour à un régime plus lent. Des électrolytes testés, LiTDI-EGM+2%FEC permet la meilleure rétention de capacité jusqu'en régime 6D. A ce régime 66,7 %, 56,8 % et 64,4 % de la capacité initiale de la NMC est conservée respectivement pour LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC. Les performances supérieures des demi-piles utilisant l'électrolyte LiTDI-EGM+2%FEC sont liées aux meilleures propriétés de transport de cet électrolyte. Il peut être remarqué cependant que sur NMC les performances de $LiPF_6$-EGM+2%FEC sont similaires à celle de son homologue utilisant EC/DMC contrairement à ce qui avait été observé sur graphite.

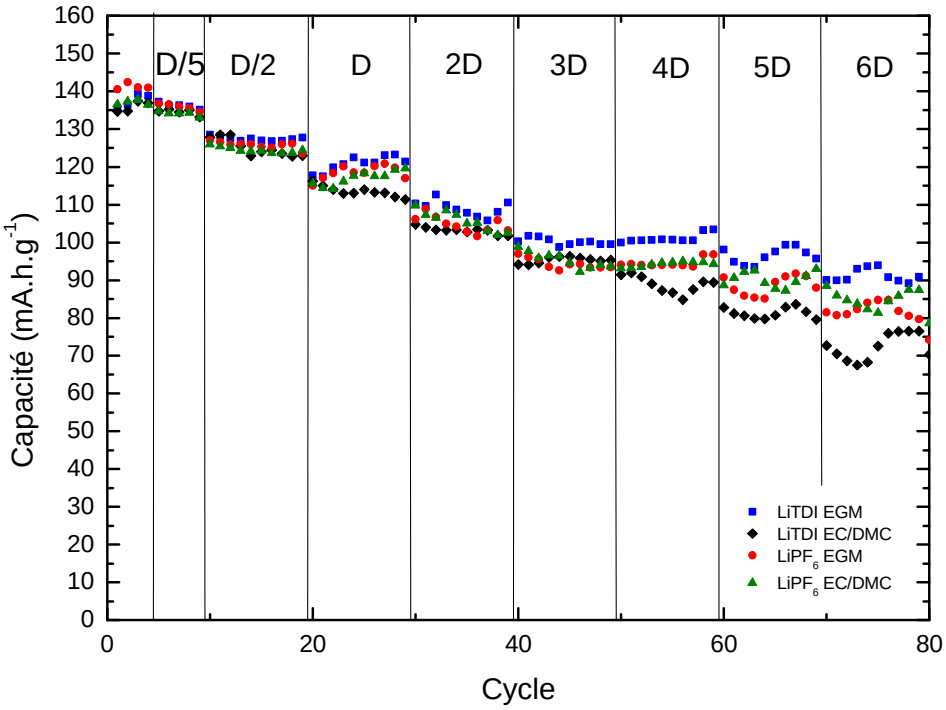


Figure IV.26. Capacités de décharge de l'électrode NMC de demi-piles NMC/Li en présence des électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC, $LiPF_6$-EGM+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC en fonction du cycle.

IV.3.5. Accumulateur NMC/graphite

Après avoir étudié les demi-piles graphite/Li et NMC/Li contenant les électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC, $LiPF_6$-EGM+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC, il est apparu nécessaire d'effectuer les mêmes tests en accumulateur. Comme le potentiel de l'électrode de graphite reste voisin de 0,1 V les bornes de potentiels ont été fixées à 3 V pour la décharge et 4,2 V pour la charge. La capacité maximale pouvant être obtenue pour le graphite utilisé ici (330 $mA.h.g^{-1}$) étant 2,35 fois plus importante que celle pouvant être obtenue par la NMC (140 $mA.h.g^{-1}$) les électrodes ont été découpées de façon à avoir une masse de matière active 2,2 fois plus importante sur la NMC que sur l'électrode de graphite afin que la NMC soit bien l'électrode limitante. L'allure des courbes de charge/décharge de l'électrode NMC au sein d'un accumulateur NMC/graphite ainsi que les efficacités coulombiques mesurées pour chaque électrolyte utilisé ici sont présentées Figure IV.27.

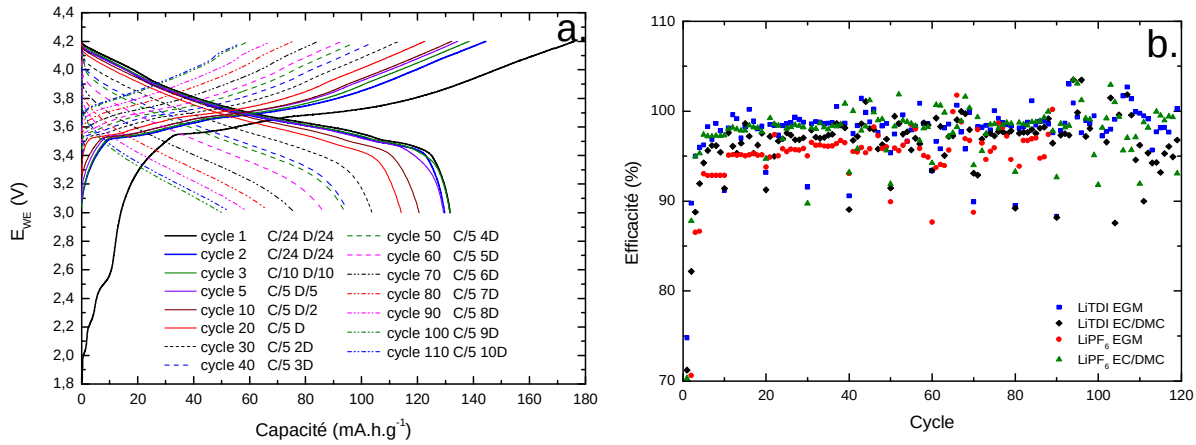


Figure IV.27. Allure du processus de Charge (délithiation)/Décharge (lithiation) de l'électrode NMC d'un accumulateur NMC/graphite jusqu'en 10D dans le cas de l'électrolyte LiTDI-EGM+2%FEC (a) et variation des efficacités coulombiques sur NMC pour chaque électrolyte (b).

En observant l'allure de la charge de l'accumulateur il est possible de discerner les plateaux caractéristiques des stades d'intercalation du graphite. Lors de la première délithiation de l'électrode NMC, la capacité irréversible observée correspond à la fois à la formation de la SEI sur le graphite et à la restructuration de la NMC. Puis, dès le second cycle la capacité irréversible s'annule. Comme il a été observé dans le cas des électrodes de graphite et NMC seules, la chute de potentiel entre la charge et la décharge reste constante jusqu'au régime D/5 puis augmente au-delà. Cette chute de potentiel dépend de la résistance interne de l'accumulateur et du courant appliqué. Compte tenu de la mobilité réduite des ions dans l'électrolyte, qui est un milieu visqueux, et dans la matière active des électrodes, une résistance de polarisation peut apparaître lorsque la densité de courant s'accroît. Cette résistance de polarisation va contribuer à accroître la résistance interne de l'accumulateur. Plus la résistance interne augmente et plus la différence entre le potentiel moyen de charge et le potentiel moyen de décharge augmente ce qui contribue à une perte d'énergie importante. La Figure IV.28.a. permet de comparer un cycle à bas régime (C/24) à un cycle à régime plus rapide (10C). La chute de potentiel se traduit graphiquement par l'apparition d'une hystérésis [21]. L'impact de la résistance interne peut être schématisé par la Figure IV.28.b. Une faible résistance interne permet à la batterie de fournir une grande quantité de courant sur demande alors qu'une haute résistance bloquera, de façon croissante avec le régime de décharge, le passage de ce courant, causant la chute de potentiel et un échauffement de la batterie.

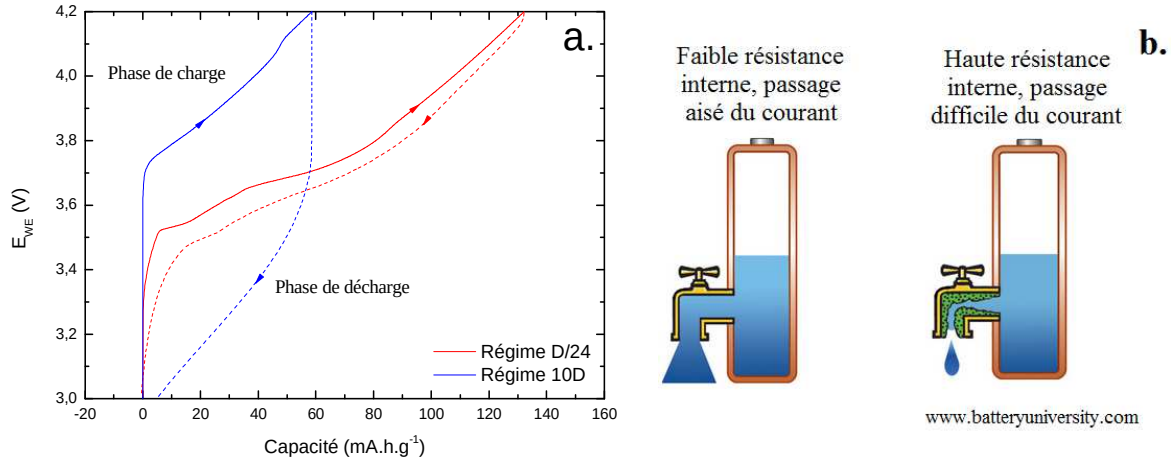


Figure IV.28. Hystérésis aux régimes de décharge D/24 et 10D pour un accumulateur NMC/graphite (a) et schéma de l'effet de la résistance interne sur la restitution du courant (b).

D'après les résultats obtenus en demi-pile, l'électrode positive NMC est plus sujette à polarisation aux régimes de décharge élevés que l'électrode de graphite (Figure IV.23 et Figure IV.26). En effet, la capacité restituée de cette dernière décroit de façon progressive avec l'augmentation du régime de décharge alors qu'elle reste constante au moins jusqu'au régime 6D pour le graphite. Ce serait donc l'électrode positive qui serait la cause principale du phénomène de polarisation. Concernant les efficacités de l'accumulateur, celles-ci présentent les mêmes fluctuations entre 96 % et 100 % que celles observées pour la NMC seule. Les variations de la capacité d'un accumulateur, présentées Figure IV.29, dépendent donc principalement de l'électrode NMC.

Les performances en accumulateurs des électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC sont similaires jusqu'à un régime de décharge de 7D avec des rétentions de capacité de 51,5 %, 53,8 % et 60,0 % respectivement, mais il n'a pas été possible d'obtenir les mêmes résultats avec l'électrolyte $LiPF_6$-EGM+2%FEC. A des régimes plus rapides les systèmes utilisant $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC ont montré une meilleure rétention de capacité que dans le cas des électrolytes à base de LiTDI. En effet, en 10D, 38,5 %, 26,9 % et 52,0 % de la capacité initiale est conservée en présence de LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC respectivement. La meilleure rétention de capacité des systèmes utilisant $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC à fort régime de décharge pourrait être due à une résistance interne de batterie plus faible. En effet, $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC possède une plus grande conductivité que LiTDI-EGM+2%FEC et LiTDI-EC/DMC+2%FEC et il a été vu précédemment (partie IV.2.2.3) que la résistance de l'électrolyte à base de $LiPF_6$ ainsi que celle de la SEI formée lors des premières lithiations du graphite en présence de cet électrolyte sont plus faibles que celles mesurées dans le cas des électrolytes à base de LiTDI. Ces résistances, comme la conductivité et viscosité des électrolytes, contribuent également à la résistance interne de l'accumulateur. Ceci peut également expliquer pourquoi en 10D la capacité obtenue avec LiTDI-EGM+2%FEC et plus importante que celle obtenue avec LiTDI-EC/DMC+2%FEC. Les deux électrolytes à base de LiTDI présentent des performances comparables car, si l'utilisation de LiTDI-

EGM+2%FEC permet l'obtention de capacités légèrement plus grandes jusqu'en 4D, cela n'est plus vrai à régime plus élevé.

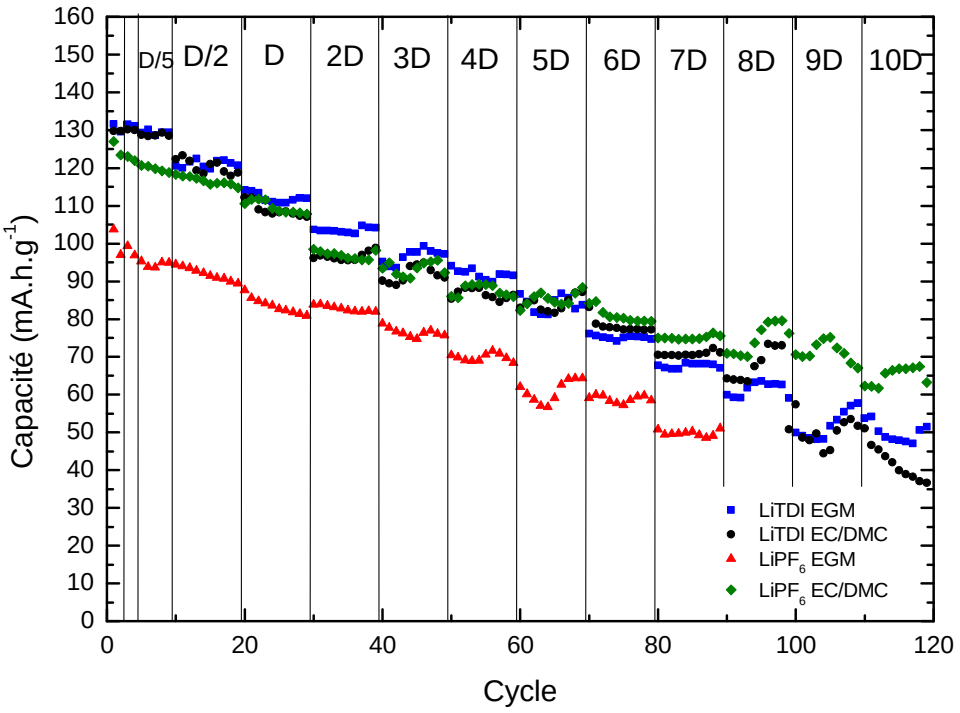


Figure IV.29. Capacités de décharge de l'électrode NMC d'accumulateurs NMC/graphite en présence des électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-EC/DMC+2%FEC, $LiPF_6$-EGM+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC en fonction du cycle.

IV.3.6. Etude des différents mélanges xEyGzM en accumulateurs

Au cours du chapitre III, il a été montré que les mélanges 2EGM et EG2M possèdent des propriétés intéressantes. Parmi les mélanges xEyGzM, 2EGM possède la permittivité relative la plus importante et permet la meilleure dissociation de LiTDI malgré sa grande viscosité. Cette dernière est d'ailleurs la cause de la plus faible conductivité de LiTDI à 1 $mol.L^{-1}$ dans 2EGM. L'électrolyte LiTDI-EG2M, quand à lui, a une conductivité légèrement plus grande et une viscosité plus faible, du fait de la quantité plus élevée en MP, que LiTDI-EGM. Il est rappelé que dans chaque électrolyte testé la concentration en LiTDI a été fixée à 1 $mol.L^{-1}$. Les capacités de décharge d'accumulateurs NMC/graphite en présence de ces électrolytes ainsi que leurs efficacités coulombiques sont présentées Figure IV.30.a et b.

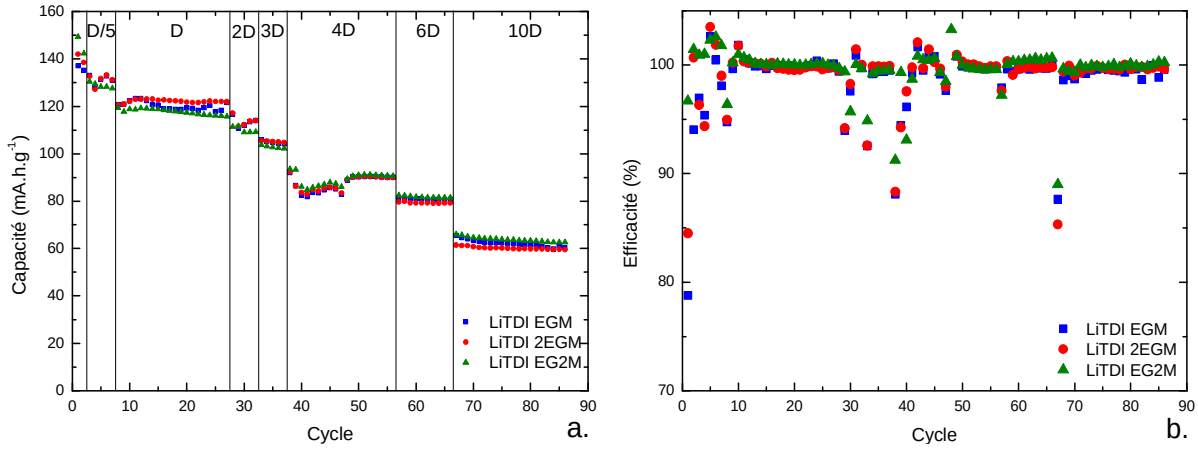


Figure IV.30. (a) Capacités de décharge de l'électrode NMC d'accumulateurs NMC/graphite en présence des électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC, LiTDI-2EGM+2%FEC et LiTDI-EG2M+2%FEC et (b) efficacités coulombiques en fonction du cycle.

Les graphes des Figure IV.30 a et b montrent que les capacités de décharges obtenues sont similaires d'un électrolyte à l'autre et que pour chacun d'entre eux l'efficacité est proche de 100 %. Cependant l'électrolyte LiTDI-2EGM+2%FEC est plus performant jusqu'à un régime en 3D. Ceci peut être expliqué par la plus grande quantité d'ions lithium disponible due à la meilleure dissociation de LiTDI dans cet électrolyte. Ensuite, à régimes plus élevés, la plus forte viscosité de cet électrolyte cause des chutes de potentiel plus importantes. En 4D, LiTDI-EG2M+2%FEC permet l'obtention des capacités les plus grandes grâce à sa plus faible viscosité. L'écart entre les capacités de décharge obtenues en utilisant LiTDI-EG2M+2%FEC et LiTDI-2EGM+2%FEC comme électrolytes s'agrandi avec l'élévation du régime. LiTDI-EGM+2%FEC correspond à l'intermédiaire de ces deux électrolytes. Il est donc possible d'adapter la composition du mélange xEyGzM en fonction des propriétés de l'accumulateur désirées. Une plus grande énergie peut être obtenue grâce à un électrolyte contenant plus de EC alors qu'une plus grande puissance peut être atteinte en diminuant la viscosité de l'électrolyte grâce à une plus grosse proportion en MP.

IV.3.7. Utilisation de VC et de LiDFOB

Le VC [22, 23] et le sel de lithium LiDFOB [24, 25] sont connus pour leur utilisation en tant qu'additifs de formation de SEI. Comme LiBOB [26], LiDFOB à 2 % en masse dans l'électrolyte permet, d'après la littérature, la formation d'une SEI stable à la surface du graphite. Mais contrairement au LiBOB le film de protection déposé possède une plus faible résistance. Ces deux additifs ont été testés dans la formulation de LiTDI-EGM à 2 % en masse. Les capacités de décharge des électrodes de graphite et de NMC seules ainsi que celles de la NMC en accumulateurs obtenues avec les électrolytes LiTDI-EGM+2%Add (Add = FEC, VC et LiDFOB) sont présentées en fonction du nombre de cycle sur les Figure IV.31.a, b et c.

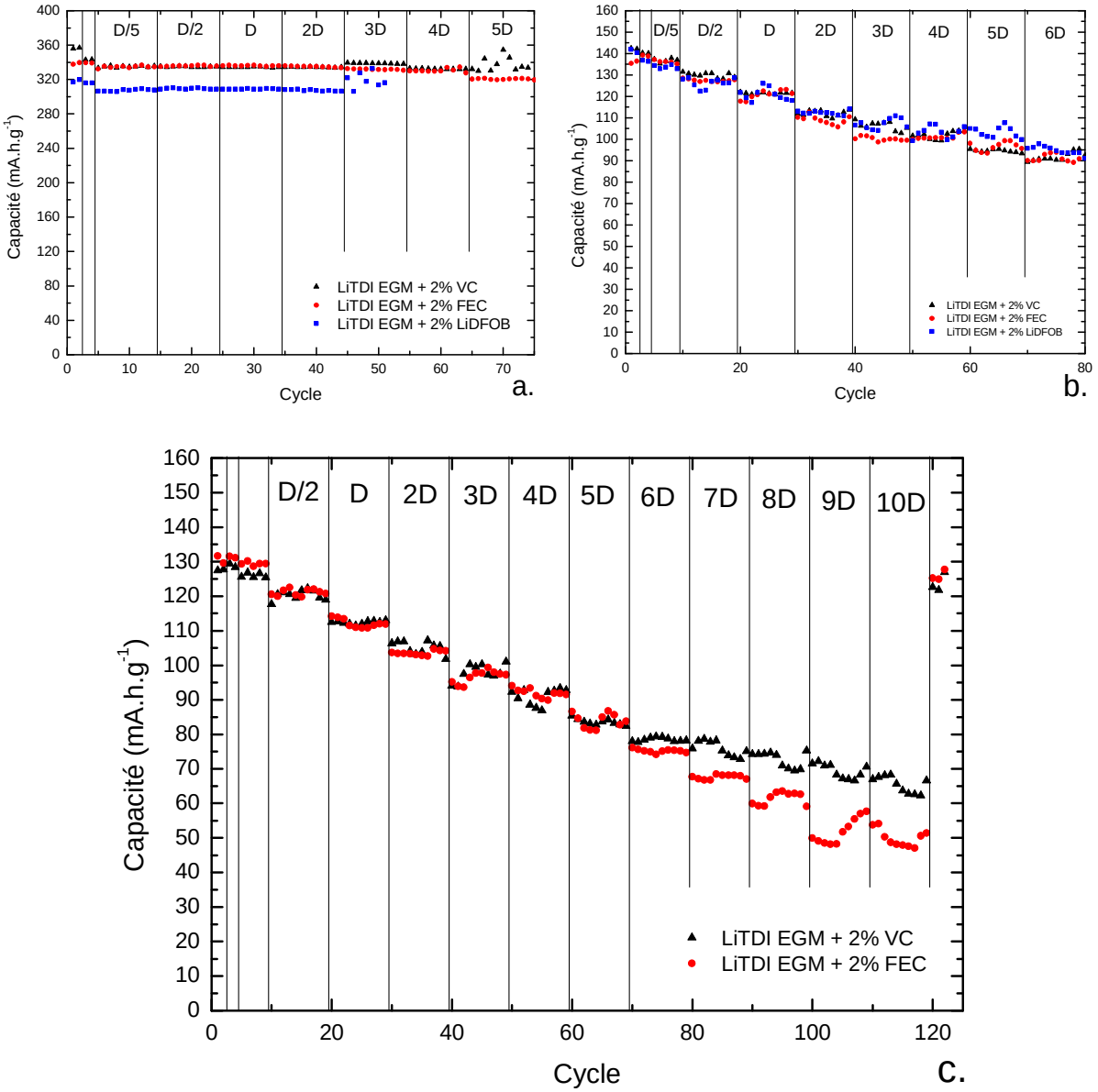


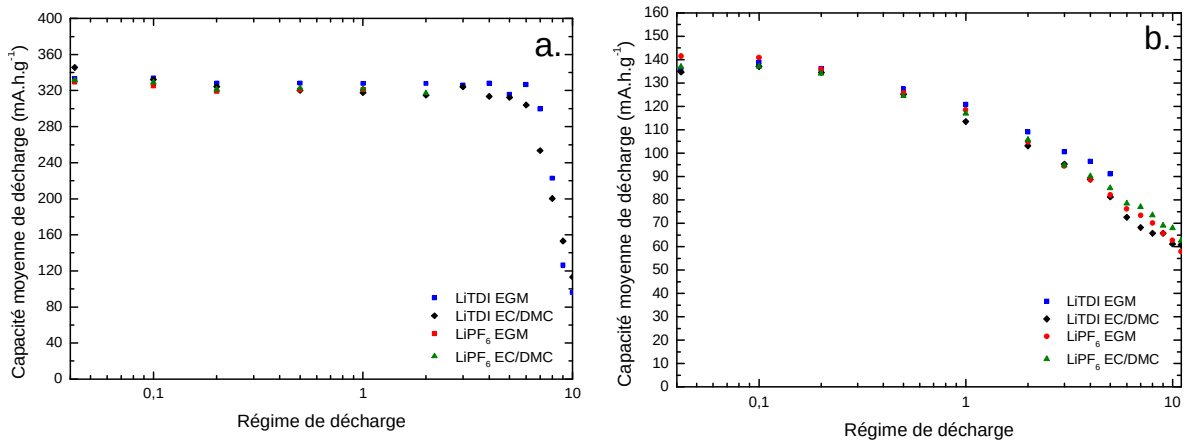
Figure IV.31. Capacités de décharge obtenues d'une électrode de graphite en demi-pile face au lithium (a), d'une électrode NMC en demi-pile face au lithium (b), et d'une électrode NMC en accumulateur NMC/graphite en fonction du nombre de cycle et du régime de décharge en présence de LiTDI-EGM+2%Add (Add = FEC, VC et LiDFOB).

En demi-piles, l'utilisation de VC dans l'électrolyte permet d'obtenir des capacités similaires au FEC jusqu'en 6D au moins dans le cas de l'électrode NMC et 5D dans le cas du graphite. Il avait été observé pour $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC en demi-pile graphite/lithium qu'une surcapacité apparaissait dès 6C mais c'est ici aussi le cas en 3D lorsque LiDFOB est utilisé. Encore une fois la formation possible de dendrites de lithium et leur redissolution peut expliquer cette surcapacité. Malgré la similarité des capacités de décharge de la NMC obtenues, LiDFOB a été considéré comme le moins bon additif parmi les trois testés ici. En effet, LiTDI-EGM+2%LiDFOB ne permet pas d'obtenir d'aussi bonnes capacités sur graphite que ces homologues contenant FEC ou VC. De plus, le régime de décharge est limité à 3D avec cet électrolyte.

La Figure IV.31.c présente les capacités d'accumulateurs NMC/graphite. Jusqu'à un régime 6D celles-ci sont les mêmes en présence de VC et de FEC mais à des régimes de décharge plus élevés LiTDI-EGM+2%VC permet une meilleure rétention de capacité. Pourtant, ni la conductivité de l'électrolyte ni les résistances de ce dernier et de la SEI ne change lorsque VC est utilisé au lieu de FEC en tant qu'additif. De plus, en présence de VC il a été montré que la résistance au transfert de charge est plus importante sur graphite. Il est donc difficile de comprendre pourquoi le VC permet une meilleure rétention de capacité. Il serait donc intéressant d'étudier l'interface électrolyte/NMC. Dans les deux cas, 96 % de la capacité initiale est récupérée lors d'un retour à un régime de décharge en D/24 après 120 cycles à des régimes allant jusqu'en 10D.

IV.3.8. Conclusion

A température ambiante, les électrolytes à base de LiTDI permettent d'obtenir au sein de demi-piles et d'accumulateurs des capacités de décharge similaires à celles pouvant être obtenues en présence de l'électrolyte de référence $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC jusqu'à un régime en 7D. Cependant, à régimes de décharge plus élevés l'électrolyte à base de $LiPF_6$ se montre plus performant du fait de la résistance interne plus faible des accumulateurs l'utilisant. La meilleure rétention de capacité à haut régimes offerte par $LiPF_6$ peut être visualisée à partir du graphe de la Figure IV.32.c.



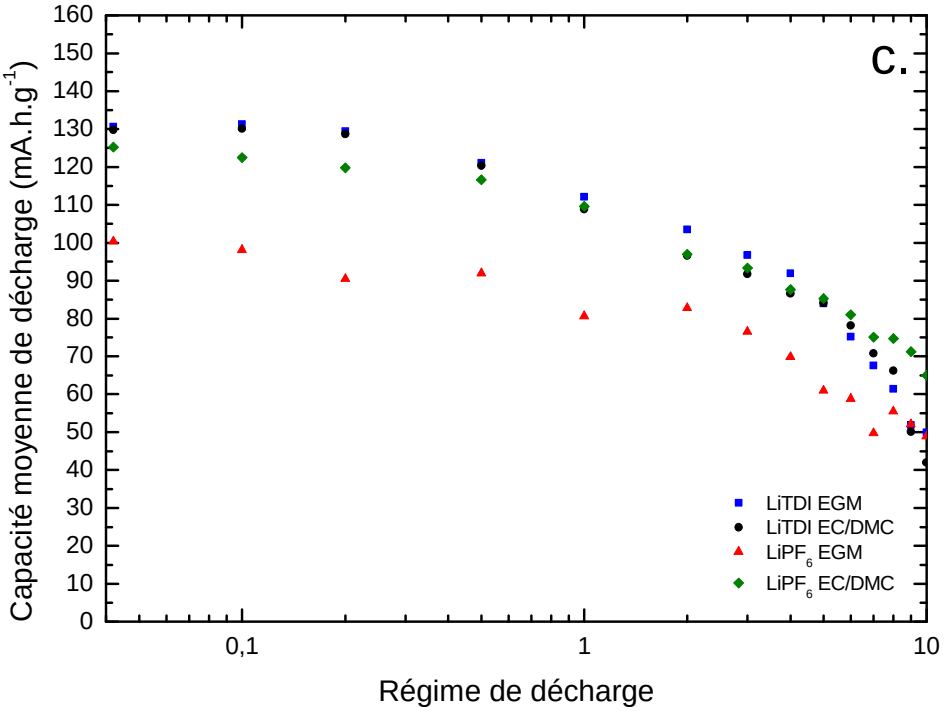


Figure IV.32. Capacités moyennes de décharge du graphite (a), de l'électrode NMC (b) en demi-piles face au lithium et de l'électrode NMC en accumulateur NMC/graphite (c) en fonction du régime de décharge.

En ce qui concerne l'utilisation de EGM plutôt que EC/DMC dans le cas de LiTDI, aucune différence notoire n'a été observée à température ambiante malgré la meilleure conductivité offerte au sel par le mélange ternaire. Et cela peut également se voir en comparant les valeurs de capacités irréversibles (Tableau IV.3). Les deux électrolytes à base de LiTDI partagent des capacités irréversibles légèrement inférieures à celles de $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC. Dans tous les cas, l'étude des capacités irréversibles par cycle montre qu'au bout de 5 cycles celles-ci sont négligeables.

Tableau IV.3. Pourcentage de capacité irréversible par rapport à la capacité de charge (lithiation du graphite, délithiation de l'électrode NMC) initiale jusqu'au 4ème cycle au sein des demi-piles graphite/Li, NMC/Li et d'accumulateurs NMC/graphite.

	Gr/Li (%)			NMC/Li (%)			NMC/Gr (%)		
Cycle	2	3	4	2	3	4	2	3	4
LiTDI-EGM	8,90	1,92	0	13,16	4,48	2,40	13,78	5,02	2,94
LiTDI EC/DMC	9,06	0,22	0	13,29	4,93	2,35	13,36	6,21	2,87
$LiPF_6$ EC/DMC	7,85	1,46	1,21	19,32	3,30	2,12	22,12	6,11	0,91

Par la suite, les capacités de l'électrode NMC au sein d'accumulateurs ont été mesurées à basse température (-20 °C) et haute température (60 °C) en présence de LiTDI-EGM+2%FEC et de LiTDI-EC/DMC+2%FEC afin de déterminer si l'utilisation de EGM pouvait être avantageuse par rapport à EC/DMC.

IV.4. Tests de puissance à basse température (-20 °C)

Dans le chapitre III, il a été montré que les deux électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC et LiTDI-EC/DMC+2%FEC restent sous forme liquide jusqu'à -60 °C pour le premier et -40 °C pour le second. Il a aussi été montré que LiTDI-EGM+2%FEC est moins visqueux et plus conducteur à faible température que son homologue contenant EC/DMC. Dans cette étude, six accumulateurs NMC/graphite ont été assemblés pour chaque électrolyte. Trois ont été placés à -20 °C pour un cyclage à différents régimes et trois ont été gardés à température ambiante pour 3 cycles en C/24 avant d'être également placées à -20 °C pour un cyclage à différents régimes afin de connaître l'impact que pouvait avoir la température sur la formation de la SEI. La séquence de régimes charge et décharge utilisée ici est : 3 x C/24, 5 x C/5 et 20 x C.

IV.4.1. Fonctionnement à -20 °C

Les résultats des cyclages décrits ci-dessus sont présentés Figure IV.33. Afin de permettre une meilleure comparaison et d'observer comment sont affectées les capacités de décharge des accumulateurs NMC/graphites utilisant les électrolytes à base de LiTDI, celles obtenues avec LiTDI-EGM+2%FEC à température ambiante dans le même système ont été ajoutées.

D'après les résultats présentés Figure IV.33.a et b, la capacité de décharge initiale pouvant être obtenue atteint difficilement 100 $mA.h.g^{-1}$ dans le cas de LiTDI-EGM+2%FEC soit 71 % de la capacité obtenue à température ambiante et cet écart ne fait que s'agrandir avec l'augmentation du régime. En effet, à un régime en C, seulement 31 % de la capacité à température ambiante est obtenue à -20 °C. Dans le cas de LiTDI-EC/DMC+2%FEC la capacité obtenue à -20 °C est encore plus faible ce qui peut être dû au fait que l'électrolyte est plus visqueux et moins conducteur que LiTDI dans EGM à -20 °C et donc que la résistance interne de cet accumulateur est plus grande à cette température. Dans les trois cas, l'efficacité coulombique est comprise entre 98 % et 100 % et est plus proche de 100 % à température ambiante.

Le fait de former la SEI à température ambiante permet l'obtention par la suite de capacités de décharge légèrement plus grandes à -20 °C dans le cas des deux électrolytes mais les chutes de capacités lors de changements de régimes restent aussi élevées que précédemment. La Figure IV.34 présente l'allure des courbes de charge/décharge obtenues à -20 °C. Celle-ci est la même quelle que soit la température de formation de la SEI pour les deux électrolytes à base de LiTDI.

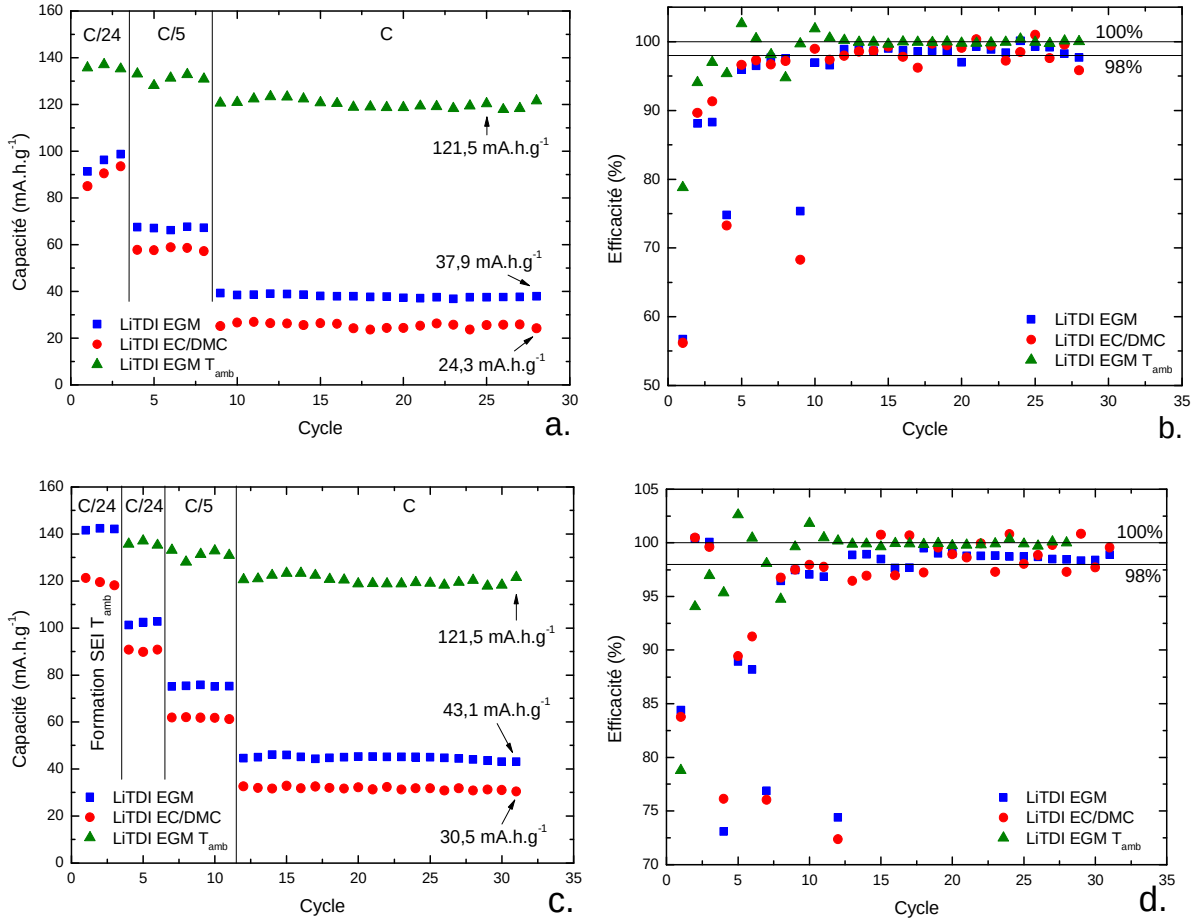


Figure IV.33. Capacités de décharge à différents régimes et efficacités coulombiques de l'électrode NMC obtenues à -20 °C avec (a et b) formation de la SEI à -20 °C et (c et d) formation de la SEI à température ambiante.

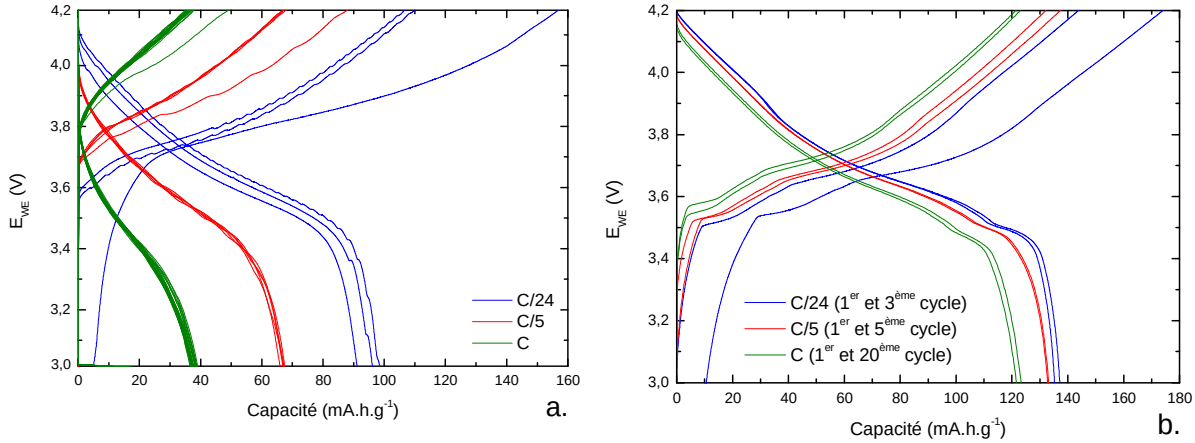


Figure IV.34. Courbes de charge/décharge à -20°C (a) et à température ambiante (b) dans le cas de LiTDI-EGM+2%FEC.

Il peut être remarqué en comparant les figures ci-dessus, ainsi que les efficacités coulombiques présentées sur les Figure IV.33.b et d, que la capacité de charge à -20 °C du premier cycle de chaque

régime est toujours plus importante que celles des cycles suivants contrairement à ce qui se passe à température ambiante. Ces dernières restent alors constantes du second au dernier cycle effectué au même régime. Même si la SEI a été formée à température ambiante, un écart entre le premier cycle en C/24 et les suivants est observable. Cela signifie qu'une partie du lithium inséré dans le graphite lors de la première charge à chaque régime se retrouve bloquée dans les feuillets suite à une cinétique trop lente et est donc indisponible pour les cycles suivants. C'est l'électrode positive qui est à l'origine de ce phénomène. En effet, étant moins conductrice à basse température, cette dernière limite l'entrée des porteurs de charge. Il sera montré par la suite que lors du retour à température ambiante, ce lithium peut être récupéré et donc qu'il ne s'agit pas d'une capacité irréversible.

IV.4.2. Retour à température ambiante

Une fois leur cyclage à -20 °C terminé, les accumulateurs ont été placés à température ambiante. Après 1 heure, au bout de laquelle la température des systèmes a été jugée stable, ces derniers ont été cyclés, en suivant la même séquence, à température ambiante. Les capacités de décharges obtenues sont présentées Figure IV.35.a.

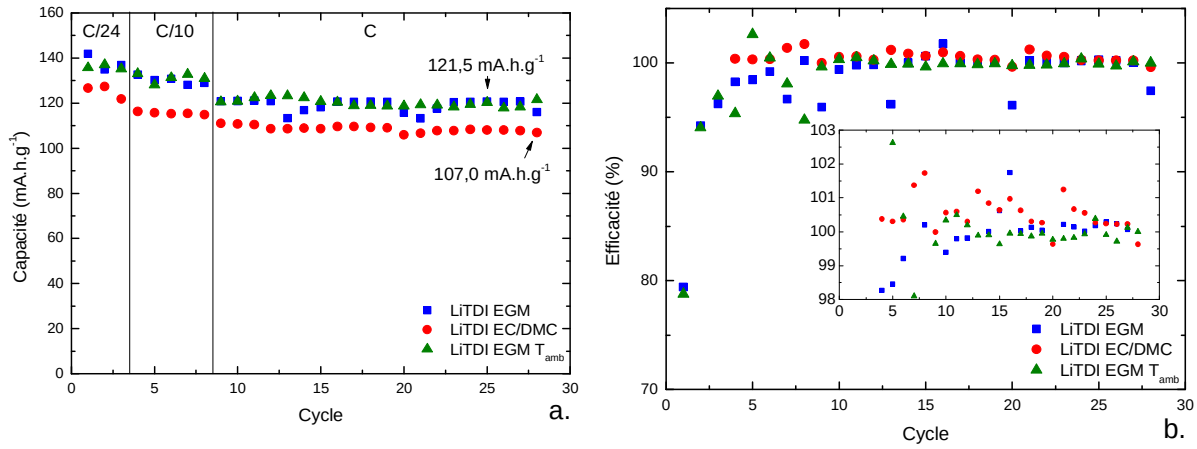


Figure IV.35. Capacités de décharge à différents régimes (a) et efficacités coulombiques (b) de l'électrode NMC obtenues à température ambiante après cyclage à -20 °C.

Les graphes ci-dessus montrent qu'un retour à température ambiante de ces accumulateurs permet une récupération de la capacité presque totale dans le cas de LiTDI-EC/DMC+2%FEC et totale dans le cas de LiTDI-EGM+2%FEC avec une bonne efficacité. Les pertes de capacités de décharge observées à chaque premier cycle de chaque régime à -20 °C sont donc bien réversibles.

IV.5. Tests de puissance à haute température (60 °C)

Les tests de puissances à 60 °C ont été réalisés suivant la même procédure qu'à -20°C (partie IV.4). Pour les deux électrolytes à base de LiTDI, trois accumulateurs ont été placés directement à 60 °C et

trois autres ont été placés à cette température après trois cycles de charge/décharge en C/24 pour former leur SEI à température ambiante.

IV.5.1. Fonctionnement à 60 °C

Les résultats obtenus sont présentés Figure IV.36 au côté de ceux obtenus avec LiTDI-EGM+2%FEC à température ambiante dans le même système NMC/graphite.

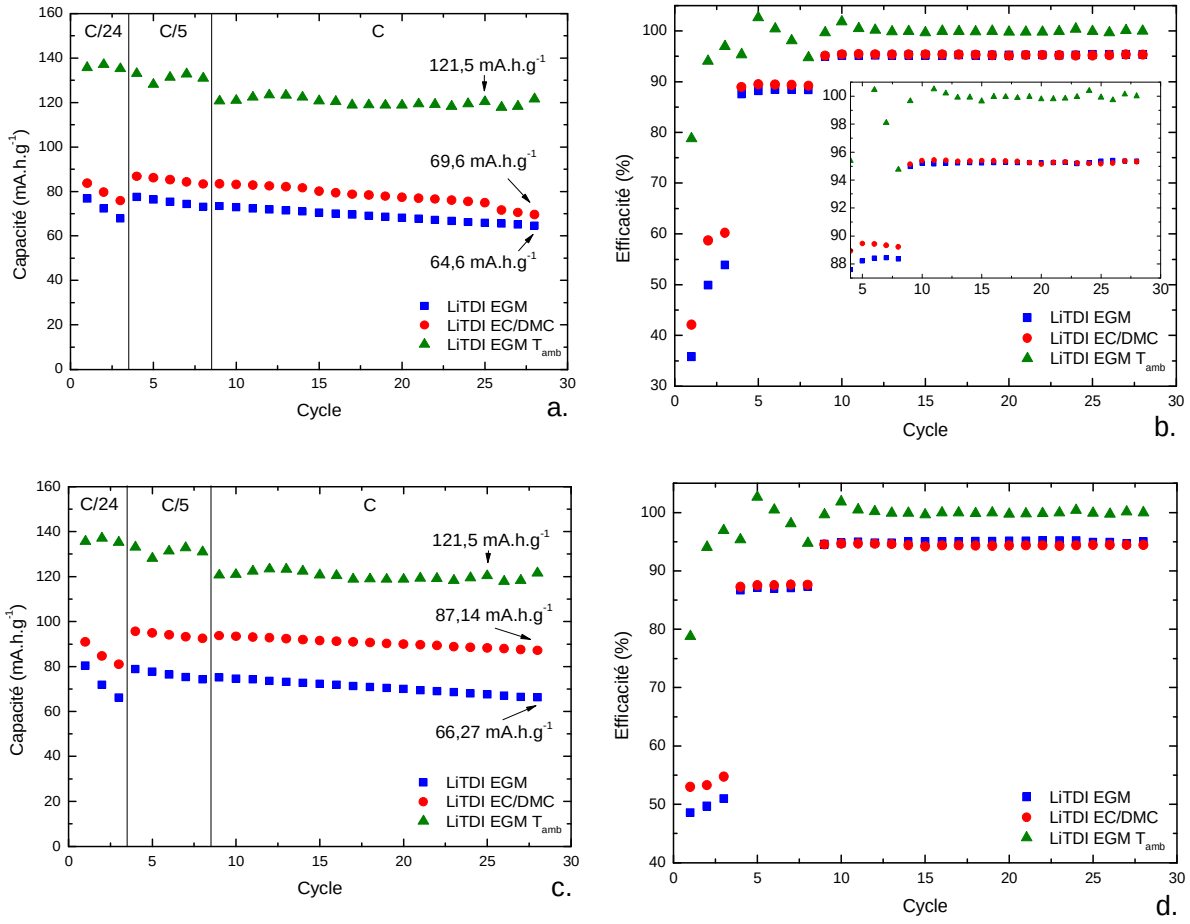


Figure IV.36. Capacités de décharge à différents régimes et efficacités coulombiques de l'électrode NMC obtenues à 60 °C sans la formation de la SEI à température ambiante (a et b) et avec formation de la SEI à température ambiante (c et d).

Lorsque la SEI est formée à 60 °C de très basses efficacités, et donc capacités de décharge, sont obtenues. En effet, il a été remarqué qu'à bas régime (C/24) la décharge ne prend qu'environ 12 heures alors que la charge demande environ 22 heures ce qui est en accord avec le régime soumis. Il peut aussi être remarqué que l'efficacité augmente avec le régime et ne varie que très peu au cours des cycles de même régime. Pour un cyclage en C, l'efficacité se fige à 95 % pour les deux électrolytes contrairement à ce qui avait été observé à -20 °C. A cette basse température, l'efficacité n'est pas stable. Ce phénomène peut être expliqué par la cinétique plus importante permise par la haute température. A 60 °C, la conductivité des électrolytes est augmentée et leur viscosité est diminuée ce qui a pour effet d'abaisser

la résistance interne des accumulateurs. Cependant, pourquoi l'efficacité ne tend elle pas vers 100 % et pourquoi les capacités de décharge obtenues sont-elles alors si basses par rapport à ce qui peut être obtenu à température ambiante?

En commençant par former la SEI à température ambiante, les capacités de décharge obtenues ensuite à 60 °C ne sont que légèrement meilleures que celles obtenues lorsque la SEI est réalisée à 60 °C dans le cas de LiTDI-EGM+2%FEC et 21 % plus importantes dans celui de LiTDI-EC/DMC+2%FEC sans toutefois atteindre celles obtenues à température ambiante. De plus, ici encore, l'efficacité se fige à 95 % au régime C. Une formation de SEI instable ou plus résistive à 60 °C n'est donc pas la cause principale de l'écart observé entre les capacités obtenues à 60 °C et celles pouvant être obtenues lors d'un cyclage du même accumulateur à température ambiante.

La présence de EC pourrait être la cause. En effet, l'équipe de Johan Scheers a observé qu'en présence de LiTDI le EC se décompose vers 70 °C en produisant du CO_2 [27]. De plus, comme cette décomposition n'a été observée qu'en présence de sel, le lithium et/ou l'anion TDI^- y joueraient alors, selon eux, le rôle d'un catalyseur. L'augmentation de la pression interne du système due à la formation de CO_2 couplée à la modification subit par l'électrolyte pourrait être la cause des plus faibles capacités observées ici à 60 °C. Cependant, aucune évaporation n'a été observée autour de 60 °C ou 70 °C lors de l'étude des domaines de stabilité thermique de LiTDI-EGM ou LiTDI-EC/DMC (Chapitre III) mais, comme ce phénomène altère de façon irréversible l'électrolyte, analyser les capacités obtenues après un retour à température ambiante pourrait confirmer ou non si celui-ci est cohérant.

IV.5.2. Retour à température ambiante

La Figure IV.37 présente les capacités de décharge à température ambiante des systèmes ayant déjà été cyclés à 60 °C. A titre de comparaison, les capacités du système NMC/graphite contenant LiTDI-EGM+2%FEC et ayant uniquement été cyclé à température ambiante, ont été ajoutées.

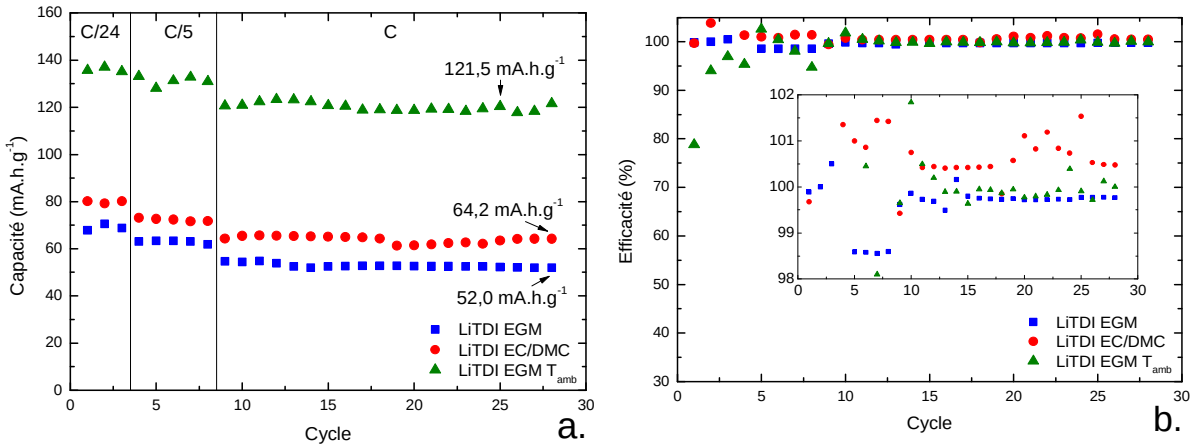


Figure IV.37. Capacités de décharge à différents régimes (a) et efficacités coulombiques (b) de l'électrode NMC obtenues à température ambiante après cyclage à 60 °C.

Après un retour à température ambiante, les capacités de décharge obtenues restent basses par rapport à celles normalement obtenues à cette température ainsi que celles ayant été obtenues lors d'un retour à température ambiante d'accumulateurs ayant été cyclés à -20 °C (Figure IV.35). Elles sont même plus faibles que celles obtenue à 60 °C alors qu'il s'agit des mêmes accumulateurs. L'électrolyte ou les matériaux d'électrodes peuvent avoir été détériorés lors du cyclage à 60 °C. Cette observation est donc en accord avec les observations faites par l'équipe de Johan Scheers quand à la décomposition de EC en présence de LiTDI à haute température. Cette dernière, 60 °C, serait même plus basse qu'ils ne le pensaient.

IV.6. Tests de durabilité en système complet

Pour terminer l'étude des électrolytes LiTDI-EGM+2%FEC et LiTDI-EC/DMC+2%FEC en système complet NMC/graphite, un test de durabilité a été réalisé. Ce test avait pour but d'observer l'évolution de la capacité sur un grand nombre de cycles de charge/décharge. La procédure qui a été utilisée est la suivante : un cycle en C/24 pour permettre à la SEI de se former correctement, suivi de cycles charge/décharge en C. Dans le cas de LiTDI-EGM les deux additifs VC et FEC ont été testés. Les résultats sont présentés Figure IV.38.

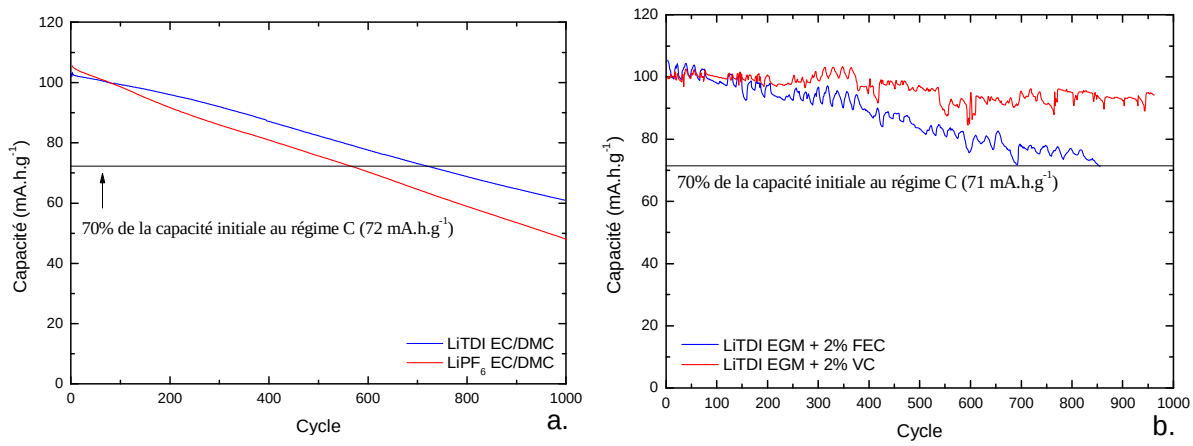


Figure IV.38. Test de longévité à un régime C d'accumulateurs NMC/graphite en présence des électrolytes LiTDI-EC/DMC+2%FEC et $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC (a) et LiTDI-EGM+2%FEC et LiTDI-EGM+2%VC (b).

D'après la Figure IV.38.a, l'électrolyte LiTDI-EC/DMC+2%FEC permet l'obtention de capacités plus élevées sur 1000 cycles à un régime C que $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC. D'après la Figure IV.38.b (les variations ont été causées par les fluctuations de température lors du cyclage), LiTDI-EGM+2%FEC permet une meilleure rétention de capacité par rapport à son homologue dans EC/DMC. En effet, ce dernier atteint le seuil de 70 % de la capacité initiale au régime C après 725 cycles alors qu'un accumulateur utilisant LiTDI-EGM+2%FEC atteint ce seuil après 850 cycles. Cependant, l'utilisation

du VC plutôt que le FEC en tant qu'additif de formation de SEI améliore la rétention de capacité et donc la durée de vie de l'accumulateur. Cette observation n'a pas encore pu être expliquée.

IV.7. Conclusion

Ce chapitre a commencé par une étude des interfaces aluminium/électrolyte et graphite/électrolyte. Dans un premier temps, il a été montré que LiTDI ne corrode pas l'aluminium contrairement à LiFSI. Plusieurs sels de lithium connus pour leur capacité à passiver l'aluminium tels que $LiPF_6$ et $LiBF_4$ ont alors été testés en tant qu'additifs au sein d'un électrolyte LiFSI-EC/DMC mais aucun n'a permis d'éviter l'effet corrosif de LiFSI. Ne pouvant donc pas être utilisé ici au sein d'un système complet dont le collecteur de courant de l'électrode positive est en aluminium, LiFSI a néanmoins été utilisé dans la formulation d'un électrolyte constitué du mélange de LiTDI et de LiFSI dans EC/DMC. Cet électrolyte est aussi performant à bas régimes que LiTDI-EC/DMC+2%FEC et permet d'obtenir des capacités légèrement plus grandes à régimes plus élevés grâce à sa conductivité légèrement plus élevée. Suivant cette étude, une analyse des électrolytes à base de LiTDI uniquement a été réalisée en commençant par la mesure de leur résistance ainsi que celles des SEI formées sur graphite. Celles-ci n'ont été trouvées que légèrement plus grandes que dans le cas de l'électrolyte de référence $LiPF_6$-EC/DMC+2%FEC expliquant en partie la similarité des performances de ces trois électrolytes en demi-piles NMC/lithium et graphite/lithium et en système complet NMC/graphite.

Un des objectifs des études électrochimiques réalisées dans ce chapitre a été de déterminer si l'utilisation du mélange ternaire EGM, qui permet de meilleures propriétés de transport au sel LiTDI que EC/DMC, engendre également de meilleures performances. Cependant, au cours des tests de puissance à température ambiante, aucune différence notable n'a été observée entre les deux électrolytes à base de LiTDI. Mais, ayant une plus basse température de fusion, une viscosité plus faible et une plus haute conductivité à faible température que son homologue dans EC/DMC, LiTDI-EGM+2%FEC permet l'obtention de plus hautes capacités à -20 °C que LiTDI-EC/DMC+2%FEC bien qu'inférieures à celles pouvant être obtenues à température ambiante. De plus, un retour à température ambiante a montré que les systèmes ayant été cyclés à -20 °C n'ont pas été endommagés par la faible température et peuvent restituer une capacité proche de celle attendue à température ambiante. Au contraire, bien que les capacités soit meilleures qu'à -20 °C, un cyclage à 60 °C dégrade l'électrolyte et/ou les électrodes. Cette dégradation à haute température serait une conséquence d'une décomposition du EC en CO_2, en particulier, catalysée par LiTDI d'après la littérature. Comme le EC est encore vu comme un solvant incontournable dans la formulation d'électrolytes, tout du moins pour une application en batterie à bas potentiel (< 5 V), cela pose un problème. En effet, le EC est principalement utilisé pour sa capacité à former une SEI stable à la surface du graphite. Il est donc important, si le EC n'est pas un solvant adéquat dans la formulation d'électrolytes visant des applications à hautes températures, de lui trouver un remplaçant.

IV.8. Références

[1] L. Niedzicki, G.Z. Żukowska, M. Bukowska, P. Szczeciński, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Armand, S. Panero, B. Scrosati, M. Marcinek, W. Wieczorek, New type of imidazole based salts designed specifically for lithium ion batteries, Electrochimica Acta, 55 (2010) 1450-1454.
[2] L. Niedzicki, S. Grugeon, S. Laruelle, P. Judeinstein, M. Bukowska, J. Prejzner, P. Szczeciński, W. Wieczorek, M. Armand, New covalent salts of the 4V class for Li batteries, Journal of Power Sources, 196 (2011) 8696-8700.
[3] S. Paillet, G. Schmidt, S. Ladouceur, J. Fréchette, F. Barray, D. Clément, P. Hovington, A. Guerfi, A. Vijh, I. Cayrefourcq, K. Zaghib, Power capability of LiTDI-based electrolytes for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 294 (2015) 507-515.
[4] S.A. Delp, O. Borodina, M. Olguin, C.G. Eisner, J.L. Allen, T.R. Jow, Importance of Reduction and Oxidation Stability of High Voltage Electrolytes and Additives, Electrochimica Acta.
[5] X. Zhang, T.M. Devine, Factors That Influence Formation of AlF3 Passive Film on Aluminum in Li-Ion Battery Electrolytes with LiPF6, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) B375-B383.
[6] A. Abouimrane, J. Ding, I.J. Davidson, Liquid electrolyte based on lithium bis-fluorosulfonyl imide salt: Aluminum corrosion studies and lithium ion battery investigations, Journal of Power Sources, 189 (2009) 693-696.
[7] G.G. Eshetu, S. Grugeon, G. Gachot, D. Mathiron, M. Armand, S. Laruelle, LiFSI vs. LiPF6 electrolytes in contact with lithiated graphite: Comparing thermal stabilities and identification of specific SEI-reinforcing additives, Electrochimica Acta, 102 (2013) 133-141.
[8] H.-B. Han, S.-S. Zhou, D.-J. Zhang, S.-W. Feng, L.-F. Li, K. Liu, W.-F. Feng, J. Nie, H. Li, X.-J. Huang, M. Armand, Z.-B. Zhou, Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties, Journal of Power Sources, 196 (2011) 3623-3632.
[9] W.K.P. Behl, E. J. J. , Stability of Aluminum in Low-Temperature Lithium-Ion Battery Electrolytes, (1999).
[10] S.S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 162 (2006) 1379-1394.
[11] S.-W. Song, T.J. Richardson, G.V. Zhuang, T.M. Devine, J.W. Evans, Effect on aluminum corrosion of LiBF4 addition into lithium imide electrolyte; a study using the EQCM, Electrochimica Acta, 49 (2004) 1483-1490.
[12] F. Li, Y. Gong, G. Jia, Q. Wang, Z. Peng, W. Fan, B. Bai, A novel dual-salts of LiTFSI and LiODFB in LiFePO4-based batteries for suppressing aluminum corrosion and improving cycling stability, Journal of Power Sources, 295 (2015) 47-54.
[13] L. Zhang, L. Chai, L. Zhang, M. Shen, X. Zhang, V.S. Battaglia, T. Stephenson, H. Zheng, Synergistic effect between lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) and lithium bis-oxalato borate (LiBOB) salts in LiPF6-based electrolyte for high-performance Li-ion batteries, Electrochimica Acta, 127 (2014) 39-44.
[14] R. Yazami, P. Touzain, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, Journal of Power Sources, 9 (1983) 365-371.
[15] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, Advanced Materials, 10 (1998) 725-763.
[16] S.J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D.L. Wood Iii, The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling, Carbon, 105 (2016) 52-76.
[17] K. Tasaki, S.J. Harris, Computational Study on the Solubility of Lithium Salts Formed on Lithium Ion Battery Negative Electrode in Organic Solvents, The Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 8076-8083.
[18] D. Lemordant, in: T. Nakajima, H. Groult (Eds.) Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion, Elsevier Inc.2015, pp. 179.
[19] Y. Matsui, S. Kawaguchi, T. Sugimoto, M. Kikuta, T. Higashizaki, M. Kono, M. Yamagata, M. Ishikawa, Charge-Discharge Characteristics of a LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 Cathode in FSI-based Ionic Liquids, Electrochemistry, 80 (2012) 808-811.

[20] F. Lin, I.M. Markus, D. Nordlund, T.-C. Weng, M.D. Asta, H.L. Xin, M.M. Doeff, Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries, Nature Communications, 5 (2014) 3529.
[21] F.X.a.S. Zechang, A battery model including hysteresis for State-of-Charge estimation in Ni-MH battery IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)China, 2008.
[22] D. Aurbach, J.S. Gnanaraj, W. Geissler, M. Schmidt, Vinylene Carbonate and Li Salicylatoborate as Additives in LiPF3 (CF 2 CF 3) 3 Solutions for Rechargeable Li-Ion Batteries, J. Electrochem. Soc., 151 (2004) A23-A30.
[23] H.A. Wilhelm, C. Marino, A. Darwiche, L. Monconduit, B. Lestriez, Significant electrochemical performance improvement of TiSnSb as anode material for Li-ion batteries with composite electrode formulation and the use of VC and FEC electrolyte additives, Electrochemistry Communications, 24 (2012) 89-92.
[24] Q. Wu, W. Lu, M. Miranda, T.K. Honaker-Schroeder, K.Y. Lakhsassi, D. Dees, Effects of lithium difluoro(oxalate)borate on the performance of Li-rich composite cathode in Li-ion battery, Electrochemistry Communications, 24 (2012) 78-81.
[25] M.D. Bhatt, C. O'Dwyer, Solid electrolyte interphases at Li-ion battery graphitic anodes in propylene carbonate (PC)-based electrolytes containing FEC, LiBOB, and LiDFOB as additives, Chemical Physics Letters.
[26] Y. An, P. Zuo, X. Cheng, L. Liao, G. Yin, The effects of LiBOB additive for stable SEI formation of PP13TFSI-organic mixed electrolyte in lithium ion batteries, Electrochimica Acta, 56 (2011) 4841-4848.
[27] M. Kerner, D.-H. Lim, S. Jeschke, T. Rydholm, J.-H. Ahn, J. Scheers, Towards more thermally stable Li-ion battery electrolytes with salts and solvents sharing nitrile functionality, Journal of Power Sources, 332 (2016) 204-212.

Conclusion générale

Ce travail est centré sur l'étude des propriétés physico-chimiques de transport d'électrolytes à base de LiTDI et de LiFSI et sur leur utilisation au sein d'accumulateurs NMC/graphite. Les conductivités et les viscosités de ces deux sels dans un mélange binaire de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle (EC/DMC) ont été étudiées en fonction de la température et de la concentration en sel. Les coefficients d'autodiffusion du cation Li^+ et des anions TDI^- et FSI^- ont été déterminés par autodiffusion des noyaux ^7Li et ^{19}F et le nombre de transport cationique (t^+) de LiTDI et LiFSI a par la suite été calculé à partir des coefficients d'autodiffusion des ions et mesuré en utilisant la méthode de Bruce et Vincent modifiée. Chacune des propriétés de transport de LiTDI et LiFSI ont été comparées aux propriétés de transport d'autres sels de lithium couramment utilisés, dont $LiPF_6$.

Les résultats obtenus montrent que les électrolytes LiTDI-EC/DMC et LiFSI-EC/DMC présentent une viscosité plus faible que celle de $LiPF_6$-EC/DMC ainsi qu'un nombre de transport cationique plus important. Cependant, comme cela a déjà été rapporté dans la littérature et contrairement à LiFSI, LiTDI possède une faible conductivité dans les mélanges de carbonates d'alkyle tels que les mélanges binaires EC/DMC, EC/DEC ou le ternaire EC/PC/3DMC. En effet, la conductivité de LiTDI dans EC/DMC (σ = 6,8 $mS.cm^{-1}$) à 25 °C, est bien inférieure à celle de $LiPF_6$ (σ = 11,4 $mS.cm^{-1}$) dans le même mélange de solvants et à la même température. Il a alors été montré en appliquant la règle de *Walden*, qui prend en compte la conductivité molaire de l'électrolyte et sa viscosité, ou l'équation de *Nernst-Einstein*, dans laquelle interviennent les coefficients d'autodiffusion du cation et de l'anion, que cette faible conductivité est la conséquence d'une faible dissociation de LiTDI dans ces mélanges. Etant donné que le nombre de transport des ions lithium et la dissociation du sel de lithium sont des paramètres importants dont dépend la puissance d'un accumulateur, une amélioration de la dissociation du sel LiTDI a été recherchée par la suite dans ce travail.

De nombreux solvants organiques, sélectionnés en particulier pour leur fluidité, leur moment dipolaire, leur permittivité relative ou leur pouvoir solvatant, ont été testés. Les températures de fusion et d'ébullition ont également été prises en compte dans l'optique d'étendre le domaine de fonctionnement en température des électrolytes à base de LiTDI. Finalement un mélange ternaire composé de EC, de γ-butyrolactone (GBL) et de propanoate de méthyle (MP) en quantités égales : EC/GBL/MP (1 : 1 : 1 en masse) nommé EGM a été sélectionné. EC permet d'obtenir une interface stable avec le graphite, GBL est un solvant relativement peu visqueux, très solvatant et dissociant et MP présente à la fois une très faible viscosité et une température de cristallisation exceptionnellement basse (-88 °C). Ces solvants sont disponibles commercialement avec une pureté satisfaisante pour une utilisation en batterie. La conjonction de ces propriétés favorables a conduit à une solution de LiTDI à 1 $mol.L^{-1}$ dans le mélange

EGM caractérisée par une conductivité de 8,5 $mS.cm^{-1}$ à 25 °C soit près de 20 % supérieure à celle obtenue dans EC/DMC. Il a ainsi été montré que ce mélange ternaire permet une meilleure dissociation de LiTDI grâce à sa permittivité relative plus élevée que celle du mélange EC/DMC. L'électrolyte LiTDI-EGM possède par ailleurs une viscosité plus faible que celle de LiTDI-EC/DMC et un intervalle de stabilité thermique allant de -60 °C à +130 °C tout en conservant une conductivité supérieure à 1 $mS.cm^{-1}$ à -40 °C. Ces propriétés font de LiTDI-EGM un électrolyte compétitif et prometteur.

Par la suite, une étude des interfaces aluminium/électrolyte et graphite/électrolyte a été réalisée. Les résultats ont confirmé que les anions FSI^-, contrairement à TDI^-, passivent mal l'aluminium. Cependant, aucun des agents passivant cités par la littérature et testés dans ce travail n'a permis d'empêcher la corrosion de l'aluminium rendant l'utilisation d'électrolytes à base de LiFSI difficile au sein d'accumulateurs comportant une cathode de classe 4 V. Néanmoins, ajouter jusqu'à 10 % en quantité de matière de LiFSI à un électrolyte à base de LiTDI a été vu comme un moyen d'augmenter la conductivité du milieu tout en évitant la corrosion de l'aluminium.

La formation du film de passivation (SEI) à la surface de l'électrode de graphite a été caractérisée en fonction de l'électrolyte utilisé. Compte tenu du fait que l'utilisation de LiTDI dans un électrolyte est responsable de la formation d'une SEI très résistive sur graphite qui abaisse de façon importante les performances de la batterie, il a été jugé nécessaire d'ajouter une molécule telle que le carbonate de fluoroéthylène (FEC) qui permet d'améliorer la qualité de la SEI. Il a ainsi été montré que les électrolytes à base de LiTDI et contenant 2 % en masse de FEC permettent la formation d'une SEI efficace bien que légèrement plus résistive que celle formée par l'électrolyte $LiPF_6$-EC/DMC également en présence de 2 % en masse de FEC.

Les tests de puissance réalisés à température ambiante en systèmes demi-piles et en accumulateurs NMC/graphite ont prouvé que les électrolytes à base de LiTDI permettent d'obtenir des capacités de décharge similaires à celles obtenues en présence de $LiPF_6$-EC/DMC jusqu'au régime 7D, ce qui correspond à une décharge en moins de 9 minutes. Par ailleurs, l'utilisation de LiTDI-EGM+2%FEC en tant qu'électrolyte a permis d'obtenir à basse température (-20 °C) de meilleures capacités que son homologue contenant EC/DMC avec un écart qui s'accentue aux régimes de décharge plus rapides même si aucune différence n'est observée à température ambiante. Par contre, à haute température (60 °C), une perte de capacité, celle-ci ne pouvant pas être récupérée par un retour à température ambiante, a été observée dans le cas des deux électrolytes à base de LiTDI. Cette perte a été expliquée par une dégradation thermique des électrolytes utilisant EGM ou EC/DMC comme solvants en raison de la présence de EC. Il apparait donc nécessaire de rechercher de nouveaux mélanges de solvants plus stables à des températures voisines ou supérieures à 60 °C et d'étudier le comportement de ces mélanges en présence de LiTDI en accumulateur entre 25 °C et 60 °C.

LiTDI-EGM+2%FEC apparait donc comme un électrolyte compétitif pour des applications ayant besoin de fonctionner à basse température ou à des températures inférieures à 60 °C. De plus, il a été montré qu'il est possible d'adapter le mélange EGM en fonction du type d'accumulateur souhaité en changeant les proportions de chacun des solvants présents dans ce ternaire. Du fait de la plus grande dissociation de LiTDI dans 2EGM (2EC/GBL/MP) l'électrolyte LiTDI-2EGM+2%FEC permet d'obtenir de meilleures capacités à bas régimes (inférieurs à 3C) que LiTDI-EGM+2%FEC et serait donc intéressant pour la réalisation d'accumulateurs de grande énergie alors que, au contraire, grâce à la fluidité plus grande de EG2M (EC/GBL/2MP) l'électrolyte LiTDI-EG2M+2%FEC permet de meilleures capacités à régimes élevés (supérieurs ou égaux à 4C) et donc une plus grande puissance que l'électrolyte LiTDI-EGM+2%FEC.

Communications

Les communications suivantes ont été réalisées au cours de cette thèse:

Brevet :

Inventeurs : Christopher L. Berhaut, Grégory Schmidt, Mériem Anouti, Daniel Lemordant, Laure Timperman. *Amélioration de la Conductivité Ionique d'Électrolyte à Base de Sels de Lithium d'Imidazolate*. Brevet n° FR 16 61855 déposé le 2 décembre 2016.

Articles :

Christopher L. Berhaut, Patrice Porion, Laure Timperman, Grégory Schmidt, Daniel Lemordant, Mériem Anouti. *LiTDI as electrolyte salt for Li-ion batteries: transport properties in EC/DMC*. Electrochimica Acta 180 (2015) 778–787.

Christopher L. Berhaut, Daniel Lemordant, Patrice Porion, Laure Timperman, Grégory Schmidt, Mériem Anouti. *Electrolyte ion-solvent and ion-ion interactions influence on the transport properties of Li-ion battery electrolytes*. **A paraitre**.

Christopher L. Berhaut, Laure Timperman, Grégory Schmidt, Daniel Lemordant, Mériem Anouti. *A new thermally stable and conducting electrolyte based on LiTDI for Li-ion batteries*. **A paraitre.**

Présentation orale :

ECS 2015 (1st international ElectroChemical Society Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV), Glasgow (Scotland), 26-31 juillet 2015. Christopher L. Berhaut, Patrice Porion, Laure Timperman, Grégory Schmidt, Daniel Lemordant, Mériem Anouti. *LiTDI As Electrolyte Salt for Li-Ion Batteries: Transport Properties in EC/DMC and Cyclability of Li/Graphite and Li/$LiFePO_4$ Half Cells*.

Posters :

11th Japan-France Joint Seminar on Batteries, Nantes (France), 20-22 septembre 2016. Christopher L. Berhaut, Laure Timperman, Grégory Schmidt, Daniel Lemordant, Mériem Anouti. *LiTDI and LiFSI as substitutes for $LiPF_6$ in Li-ion batteries electrolytes.*

Le Studium Conferences Tours 2016: Future Strategies in Electrochemical Technologies for Efficient Energy Utilisation, Veigné/Tours (France), 7-9 septembre 2016. Christopher L. Berhaut, Laure

Timperman, Grégory Schmidt, Daniel Lemordant, Mériem Anouti. *A new thermally stable and conducting electrolyte based on LiTDI as lithium salt for Li-ion batteries*.

IMLB 2016 (18th International Meeting on Lithium Batteries), Chicago (Illinois, USA), 19-24 juin 2016. Christopher L. Berhaut, Laure Timperman, Grégory Schmidt, Daniel Lemordant, Mériem Anouti. *A new thermally stable and conducting electrolyte based on LiTDI as lithium salt for Li-ion batteries*.

SCF 2015 (Société Chimique de France), Lille (France) 4-9 juillet 2015. Christopher L. Berhaut, Patrice Porion, Laure Timperman, Grégory Schmidt, Daniel Lemordant, Mériem Anouti. *LiTDI As Electrolyte Salt for Li-Ion Batteries: Transport Properties in EC/DMC and Cyclability of Li/Graphite and Li/LiFePO$_4$ Half Cells*.

LiBD 2015 (Lithium Battery Discussions: Electrode Materials), Arcachon (France), 21-26 juin 2015. Christopher L. Berhaut, Patrice Porion, Laure Timperman, Grégory Schmidt, Daniel Lemordant, Mériem Anouti. *LiTDI As Electrolyte Salt for Li-Ion Batteries: Transport Properties in EC/DMC and Cyclability of Li/Graphite and Li/LiFePO$_4$ Half Cells*.

Christopher L. BERHAUT

Propriétés de transport des sels de lithium LiTDI et LiFSI

Application à la formulation d'électrolytes optimisés pour batteries Li-ion

Résumé

La plupart des batteries Li-ion aujourd'hui utilisent des électrolytes à base de $LiPF_6$ un sel de lithium connu pour son instabilité chimique au-delà de 60 °C car il se dégrade en libérant PF_5 et LiF. En présence de traces d'eau, il génère en plus des composés phosphorylés et du HF qui peut être dommageable à la fois pour les performances et pour le vieillissement de l'accumulateur. Plusieurs sels sont candidats au remplacement de $LiPF_6$, notamment ceux basés sur les anions fluorosulfonylazanides et les anions de Hückel. Ce travail concerne l'étude des propriétés physico-chimiques et de transport des électrolytes à base de 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazolure de lithium (LiTDI) et bis(fluorosulfonyl)azanide de lithium (LiFSI) pour une utilisation au sein d'accumulateurs de type Li-ion.
Dans ce travail il a d'abord été montré que LiTDI n'est que faiblement dissocié dans les mélanges de carbonates d'alkyle utilisés dans les batteries Li-ion tels que le binaire EC/DMC ce qui limite sa conductivité. Pour pouvoir remédier à cet inconvénient, une étude des phénomènes de solvatation et d'associations ioniques a été menée et a conduit à proposer un mélange ternaire de solvants (EC/GBL/MP) dans lequel LiTDI est plus dissocié. Le mélange ternaire proposé améliore à la fois les propriétés de transport et les caractéristiques thermiques de l'électrolyte sans compromettre le domaine de stabilité chimique et électrochimique. Enfin, le nouvel électrolyte EC/GBL/MP contenant LiTDI, a été testé en accumulateurs dans les conditions opératoires usuelles (régime C/10 et température ambiante) et sévères (régime 10C et des températures allant de -20 °C à 60 °C). Le problème de corrosion de l'aluminium de LiFSI a aussi été pris en compte. Un électrolyte prometteur à base d'un mélange LiTDI/LiFSI montrant de meilleures performances que chaque sel utilisé séparément dans EC/DMC a été présenté. Les conclusions de cette thèse prouvent que LiTDI ou LiFSI peuvent être utilisés comme sels de lithium dans les électrolytes pour accumulateurs Li-ion.

Mots clés : LiTDI, LiFSI, sel de lithium, électrolyte, propriétés de transport, interfaces, SEI, graphite, électrode NMC, batterie lithium-ion.

Abstract

Most of the Li-ion batteries used in electrical devices contain a solution of $LiPF_6$ in alkylcarbonate solvents with the risk of releasing PF_5 at elevated temperatures and HF in the presence of water. Several salts are candidates for the replacement of $LiPF_6$, including those based on fluorosulfonylazanide and Hückel anions. This work concerns the study of physicochemical and transport properties of lithium 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazolide (LiTDI) and lithium bis(fluorosulfonyl)azanide (LiFSI) based electrolytes and their use in Li-ion battery.
First it was revealed that LiTDI is only weakly dissociated in alkylcarbonate mixtures used in Li-ion batteries such as EC/DMC which limits its conductivity. To overcome this disadvantage, a study of the solvation phenomena and of ionic association within the electrolytes was conducted. This study led to a ternary mixture of solvents (EC/GBL/MP) in which LiTDI is more dissociated. This new solvent mixture improves both the transport properties and the thermal stability of the LiTDI based electrolyte without compromising its chemical and electrochemical stability. Finally, the new LiTDI in EC/GBL/MP electrolyte was tested in NMC/graphite batteries under normal (C/10 rate and room temperature) and severe (10C rate and temperatures varying from -20 ° C to 60 °C) operating conditions. The aluminium corrosion problem encountered by LiFSI based electrolytes was taken into account and a LiTDI/LiFSI salt mixture based electrolyte showing promising results was presented. The findings of this thesis show that LiTDI or LiFSI can be used as lithium salts in electrolytes for Li-ion batteries.

Keywords: LiTDI, LiFSI, lithium salt, electrolyte, transport properties, SEI, graphite, NMC, Li-ion battery.