

# UNIVERSITÉ FRANÇOIS – RABELAIS DE TOURS

**ÉCOLE DOCTORALE**  
**ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

CEA/DAM – Le Ripault, Monts

**THÈSE** présentée par :  
**Christopher CHARTON**

soutenue le : **13 décembre 2017**

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

Discipline/ Spécialité : CHIMIE-PHYSIQUE / ÉLECTROCHIMIE

**Étude des interfaces  
électrode/électrolyte de batteries  
lithium-ion 5 V de type  
graphite/ $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$**

**THÈSE dirigée par :**  
**M. Hervé GALIANO**

Ingénieur de recherche/HDR, CEA/DAM, Bruyères-le-Châtel

**Co-dirigée par :**  
**M. Daniel LEMORDANT**

Professeur, Université François Rabelais, Tours

**RAPPORTEURS :**  
**Mme Fannie ALLOIN**

Directrice de recherche, LEPMI, Saint Martin d'Hères

**M. Bernard LESTRIEZ**

Maître de conférences/HDR, École polytechnique de l'université de Nantes

---

**JURY**

<b>M. Kouakou Boniface KOKOH</b>	Professeur, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Président du jury
<b>Mme Fannie ALLOIN</b>	Directrice de recherche, LEPMI, Saint Martin d'Hères
<b>M. Bernard LESTRIEZ</b>	Maître de conférences/HDR, École polytechnique de l'université de Nantes
<b>M. Jean-Claude JUMAS</b>	Professeur, Université de Montpellier
<b>M. Jesús SANTOS-PEÑA</b>	Maître de conférences/HDR, Université François Rabelais de Tours
<b>M. Matthieu LE DIGABEL</b>	Ingénieur de recherche, CEA/DAM – Le Ripault, Monts
<b>M. Daniel LEMORDANT</b>	Professeur, Université François Rabelais, Tours
<b>M. Hervé GALIANO</b>	Ingénieur de recherche/HDR, CEA/DAM, Bruyères-le-Châtel

*« Le succès n'est pas définitif,  
l'échec n'est pas fatal,  
la seule chose qui compte  
c'est d'avoir le courage de continuer »*

*Winston Churchill*

# Remerciements

---

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), Direction des Applications Militaires (DAM) - le Ripault à Monts (37) sous la direction d’Hervé GALIANO et sous l’encadrement de Matthieu LE DIGABEL et d’Agnès BILLER au sein du Laboratoire de Synthèse et Transformation des Polymères (LSTP). Ces travaux ont été menés en étroite collaboration avec le laboratoire PCM2E de l’Université François Rabelais de Tours avec l’encadrement et le soutien de Monsieur Daniel LEMORDANT et Monsieur Jesús SANTOS-PEÑA, respectivement professeur émérite et maître de conférences/HDR au sein du PCM2E.

Je témoigne ma reconnaissance envers le CEA pour le financement de ces travaux de thèse et pour avoir mis à ma disposition les nombreux moyens nécessaires à leur réalisation, me permettant ainsi de travailler dans les meilleures conditions.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Monsieur Franck Jousse, Madame Danièle ROUSSELLE, Monsieur Guillaume SAVIGNAT et Monsieur Fabien NONY pour m’avoir accueilli au sein de leur département, service et laboratoire.

Je tiens à remercier chaleureusement Madame Alexia BALLAND-LONGEAU pour la dynamique, les conseils et le soutien qu’elle m’a apporté au cours de cette thèse.

Je tiens à remercier Hervé GALIANO, mon directeur de thèse, pour avoir supervisé ces travaux au CEA/DAM. Merci pour ces conseils avisés qui ont su guider cette thèse.

J’exprime ma gratitude envers mon co-directeur de thèse, Daniel LEMORDANT. Je suis ravi d’avoir pu être ton doctorant au cours de ces travaux, qui ont été guidés par tes conseils avisés et ton expérience inestimable. Ces années de thèse ont également été illuminées par ta gaieté, ton humour et ta gentillesse.

Je tiens à remercier mon encadrant universitaire Jesús SANTOS-PEÑA, maître de conférences/HDR au PCM2E pour ses conseils, pour le partage de ses connaissances et son regard critique. Merci encore pour nos échanges sur les batteries lithium-ion et sur la spectroscopie d’impédance.

Merci également au docteur Matthieu LE DIGABEL, mon encadrant CEA, pour la disponibilité qu’il a su m’apporter au cours de cette thèse, ainsi que de son regard positif sur les travaux réalisés. Tu as su me faire comprendre comment mettre au mieux en valeur des résultats me permettant également d’avancer dans ces travaux.

Je tiens également à remercier de tout mon cœur Agnès BILLER, mon encadrante CEA, qui m’a fait découvrir l’univers des batteries au sein du laboratoire LSTP. Ton expérience, ton savoir-

faire, ton ingéniosité et également ta gaieté au quotidien ont fait de ces recherches, de merveilleuses années de travail au LSTP.

Je voudrais également remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Ce travail de thèse a également nécessité la participation de nombreuses personnes à travers de nombreux laboratoires que je voudrais remercier : Évelyne ESTRADRE, Alexandre FORZI et Tristan LE BIHAN du CEA Le Ripault pour les analyses MEB, Didier DEMATTEI (CEA - Le Ripault) pour sa participation aux analyses de mesures infrarouge. Merci également à Sylvie MOULIN (CEA – Le Ripault) pour les analyses RMN liquide et pour la chromatographie d'exclusion stérique mais aussi pour ta franchise, ta gaieté et ton humour. Merci à Pascal PALMAS (CEA – Le Ripault) et à Elzéard GIRARD (CEA – Le Ripault) pour les analyses de RMN du solide qui ont pu être réalisées très rapidement et aussi pour tous nos échanges si sympathiques. Un énorme merci à Jean-Louis LONGUET (CEA – Le Ripault) pour nos nombreux échanges et pour la mise en place d'analyses MET. Je tiens à remercier également Nathalie PIERRE (CEA – Le Ripault) et Stéphane CADRA (CEA – Le Ripault) pour leurs conseils et leur expertise sur la mise en place des analyses GC-MS. Merci également à Pascal TISSIER (CEA – Le Ripault) pour la découpe des électrodes. Je tiens à remercier très chaleureusement Éric DE VITO (CEA/LITEN, Grenoble) pour la réalisation des spectres XPS. Ton expertise si précieuse et tes recommandations sur la déconvolution des spectres XPS m'ont été très précieuse. Tu as été un très bon pédagogue, patient et très disponible au cours de ces travaux. Merci également à Daniel LERMORDANT (PCM2E) et à Jesús SANTOS-PEÑA (PCM2E) pour le temps passé à mettre en place des analyses RAMAN.

Merci à toutes les personnes (techniciens, ingénieurs, chercheurs, professeurs, doctorant, post-doctorant, stagiaires, l'ensemble du personnel CEA, du PCM2E et des entreprises extérieures) qui ont contribué au bon fonctionnement de ces années de thèse tant sur le plan intellectuel que sur le plan matériel et logistique.

Je tiens à remercier l'ensemble du laboratoire LSTP pour les années que j'ai passé à vos côtés. Ce savant mélange de spécimens hors normes permet à ce laboratoire de conserver une âme dynamique et festive, tout en conservant l'ingéniosité et l'excellence dont il fait preuve au quotidien.

Un immense merci à Agnès, Astrid, Charlotte, Delphine, Guillaume, Jonathan, Martin, Matthieu, Nathalie, Nelly, Nelly, Orane, Patrick, Samia, Sandrine, Tiffany, Véro, Vincent et William. Merci pour les blagues, les idées saugrenues, le TIS, le sport, les sorties et bien d'autres encore.

Je tiens à remercier ma famille et mes amis, pour qui cette thèse est dédiée et qui m'ont soutenu au cours de ces années. Merci de tout ce que vous m'apportez chaque jour et de ces liens qui nous unissent.

## Remerciements

---

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes que j'ai rencontré au cours de cette thèse. Grâce à chacun d'entre vous et à chacune de nos discussions (scientifique ou non), j'ai appris, réfléchi et j'ai pu avancer au cours de ces années. Un énorme merci à chacun de vous.

# Résumé

---

Les accumulateurs Gr (graphite)/LNMO ( $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ) permettent d'atteindre des densités d'énergie supérieures à celles des batteries commerciales actuelles grâce à leur tension plus élevée (5V). Toutefois, une dégradation des électrodes et des électrolytes à base d'alkylcarbonates et de  $\text{LiPF}_6$  a lieu à haut potentiel reste un problème qu'il est nécessaire de résoudre avant toute commercialisation. Une solution proposée est l'ajout d'additifs fonctionnels à l'électrolyte comme l'anhydride succinique (AS), l'anhydride maléique (AM), le fluoroéthylène carbonate (FEC) ou le lithium bis(oxalato)borate (LiBOB), qui forment des films de passivation aux interfaces électrode/électrolyte. Ces films permettent de réduire la dégradation des matériaux et l'oxydation de l'électrolyte de l'accumulateur Gr/LNMO. Afin d'étudier le mécanisme d'action de ces additifs, les interfaces graphite/électrolyte et LNMO/électrolyte ont été caractérisées au moyen de cellules symétriques Gr/Gr et LNMO/LNMO et de cellules complètes. Les interfaces ont fait l'objet d'études par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et photoélectronique à rayons X (XPS) tandis que l'électrolyte a été analysé par chromatographie en phase gazeuse liée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Ces techniques ont permis d'obtenir des informations sur l'évolution des interphases et de la composition des électrolytes.

**Mots-clés** : Batterie lithium-ion, interfaces, graphite,  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , XPS, EIS, GC-MS, électrolyte, additifs filmogènes

# Résumé en anglais

---

Gr (graphite)/LNMO ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ) accumulators achieve higher energy densities (5V) than current commercial batteries. However, degradation of electrodes and electrolytes based on alkylcarbonates and  $\text{LiPF}_6$  takes place at high potential remains a problem which it needs to be resolved before any commercialization. The addition of functional additives to the electrolyte such as succinic anhydride (AS), maleic anhydride (AM), fluoroethylene carbonate (FEC) or lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) which form passivation films at the electrode/electrolyte interfaces is a possible solution to these issues. These films reduce the degradation of materials and the oxidation of electrolyte in the Gr/LNMO accumulator. In order to study action mechanism of these additives, graphite/electrolyte and LNMO/electrolyte interfaces were characterized by symmetric Gr/Gr and LNMO/LNMO cells and full cells. Interfaces were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) while the electrolyte was analyzed by mass spectrometric gas chromatography (GC-MS). These techniques give information on the evolution of interphases and the composition of electrolytes.

**Keywords**: Lithium-ion batteries, interfaces, graphite,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , XPS, EIS, GC-MS, electrolyte, film maker additives

# Sommaire

---

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>4</b>
<b>RESUME .....</b>	<b>7</b>
<b>RESUME EN ANGLAIS .....</b>	<b>8</b>
<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE I – ÉTAT DE L’ART .....</b>	<b>17</b>
1. <i>Matériaux pour batteries .....</i>	<i>18</i>
1.1. <i>Les électrodes .....</i>	<i>18</i>
1.1.1. <i>Les électrodes négatives .....</i>	<i>19</i>
1.1.2. <i>Les électrodes positives .....</i>	<i>24</i>
1.1.3. <i>Bilan des matériaux.....</i>	<i>28</i>
1.2. <i>Les électrolytes .....</i>	<i>29</i>
1.2.1. <i>La formulation d’un électrolyte.....</i>	<i>29</i>
1.2.2. <i>Les composants d’un électrolyte.....</i>	<i>29</i>
1.2.3. <i>Bilan des électrolytes .....</i>	<i>34</i>
2. <i>Les interfaces et les interphases.....</i>	<i>34</i>
2.1. <i>Les interphases (spontanées ou artificielles) .....</i>	<i>35</i>
2.2. <i>Composition et structure de la SEI.....</i>	<i>36</i>
2.3. <i>Composition et structure de la cathode-électrolyte interface .....</i>	<i>38</i>
2.4. <i>Réduction des électrolytes – formation de la SEI.....</i>	<i>40</i>
2.5. <i>Oxydation des électrolytes – Formation de la CEI .....</i>	<i>44</i>
3. <i>Évolution et vieillissement des batteries .....</i>	<i>46</i>
4. <i>Bilan de l’état de l’art.....</i>	<i>48</i>
<b>CHAPITRE II – INTERFACE LITHIUM/ÉLECTROLYTE .....</b>	<b>49</b>
1. <i>Caractérisation de l’interface lithium/électrolyte sans additifs à 20 °C.....</i>	<i>52</i>
2. <i>Effet de la température sur l’interface lithium/électrolyte en présence d’anhydride succinique à 20 °C et 45 °C.....</i>	<i>57</i>
3. <i>Comparaison d’autres additifs .....</i>	<i>61</i>
4. <i>Bilan de la réactivité entre le lithium et les électrolytes .....</i>	<i>65</i>
<b>CHAPITRE III – INTERFACE GRAPHITE/ÉLECTROLYTE .....</b>	<b>66</b>
1. <i>Demi-piles lithium/graphite à 20 °C et 45 °C .....</i>	<i>67</i>
2. <i>Cellules symétriques graphite/graphite .....</i>	<i>70</i>
2.1. <i>Caractérisations électrochimiques.....</i>	<i>70</i>
2.1.1. <i>Cyclages galvanostatiques de cellules symétriques Gr/Gr à 45 °C.....</i>	<i>70</i>
2.1.2. <i>Mesures par impédance électrochimique sur les cellules Gr/Gr à 45 °C .....</i>	<i>72</i>
2.2. <i>Analyses de la surface des électrodes de graphite lithiées à 45 °C.....</i>	<i>73</i>
2.3. <i>Analyses GC-MS des électrolytes cyclés en cellules graphite/graphite à 45 °C .....</i>	<i>78</i>

3.	<i>Réaction d'AS sur le graphite et validation par infrarouge IRTF</i> .....	81
4.	<i>Comparaison avec d'autres additifs (AM, FEC, LiBOB)</i> .....	83
4.1.	<i>Caractérisations électrochimiques</i> .....	83
4.1.1.	<i>Cyclages galvanostatiques en cellule symétrique Gr/Gr à 45 °C</i> .....	83
4.1.2.	<i>Mesures par EIS sur les cellules symétriques Gr/Gr à 45 °C</i> .....	86
4.2.	<i>Caractérisations post-mortem des cellules symétriques Gr/Gr</i> .....	88
4.2.1.	<i>Caractérisations des surfaces par spectroscopie XPS</i> .....	88
4.2.2.	<i>Caractérisations des électrolytes cyclés par GC-MS</i> .....	90
5.	<i>Bilan des analyses des cellules Gr/Gr</i> .....	92
5.1.	<i>En présence d'AS</i> .....	92
5.2.	<i>En présence des autres additifs</i> .....	93
	<b>CHAPITRE IV – INTERFACES <math>\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4</math>/ÉLECTROLYTE</b> .....	<b>94</b>
1.	<i>Demi-piles lithium/LNMO à 45 °C</i> .....	95
2.	<i>Assemblage des piles symétriques LNMO/LNMO</i> .....	97
3.	<i>Cellules symétriques <math>\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4</math> / <math>\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4</math></i> .....	100
3.1.	<i>Caractérisations électrochimiques</i> .....	100
3.1.1.	<i>Cyclages galvanostatiques de cellules symétriques LNMO/LNMO à 45 °C</i> .....	100
3.1.2.	<i>Mesures par impédance électrochimique sur les cellules LNMO/LNMO cyclées à 45 °C</i> .....	101
3.2.	<i>Analyses de la surface des électrodes LNMO délithiées à 45 °C</i> .....	103
3.2.1.	<i>Électrode <math>\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4</math> : échantillon de référence</i> .....	103
3.2.2.	<i>Comparaison entre les électrodes LNMO délithiées sans et avec additif AS dans l'électrolyte après cyclage en cellule LNMO/LNMO à 45 °C</i> .....	106
3.3.	<i>Analyse de la dégradation de l'électrolyte à l'interface de l'électrode LNMO</i> .....	110
3.3.1.	<i>Analyse GC-MS des électrolytes cyclés en cellule LNMO/LNMO à 45 °C</i> .....	110
3.3.2.	<i>Dégradations d'AS à l'interface LNMO/électrolyte à 45 °C</i> .....	111
4.	<i>Comparaison des additifs par le biais des cellules LNMO/LNMO</i> .....	112
4.1.	<i>Cyclage en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 °C</i> .....	112
5.	<i>Bilan sur les piles symétriques LNMO/LNMO</i> .....	121
	<b>CHAPITRE V – INTERFACES DU SYSTEME COMPLET GR/LI<math>\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4</math></b> .....	<b>122</b>
1.	<i>Cyclage galvanostatique des cellules Gr/ <math>\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4</math></i> .....	123
1.1.	<i>Cellule Gr/LNMO contenant EC/EMC (<math>\text{LiPF}_6</math>, 1 M)</i> .....	123
1.2.	<i>Cellules Gr/LNMO contenant les électrolytes additivés cyclés à 45 °C</i> .....	127
1.2.1.	<i>Etude des capacités réversibles et irréversibles au 1<sup>er</sup> et au 30<sup>ème</sup> cycle</i> .....	127
1.2.2.	<i>Capacités irréversibles et réversible cumulées</i> .....	130
2.	<i>Etudes des interfaces Gr/électrolyte et LNMO/électrolyte d'une cellule complète Gr/LNMO cyclée à 45 °C</i> .....	133
2.1.	<i>Interfaces en présence de l'électrolyte de référence EC/EMC (<math>\text{LiPF}_6</math>, 1 M)</i> .....	134
2.1.1.	<i>Interfaces Gr/(EC/EMC, <math>\text{LiPF}_6</math>, 1 M)</i> .....	134
2.1.2.	<i>Interfaces <math>\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4</math>/(EC/EMC, <math>\text{LiPF}_6</math>)</i> .....	137
2.1.3.	<i>Dégradation de l'électrolyte EC/EMC (<math>\text{LiPF}_6</math>, 1 M) en cellule Gr/LNMO à 45 °C</i> .....	139
2.2.	<i>Interfaces en présence de l'électrolyte de référence EC/EMC + 1 % LiBOB</i> .....	140
2.2.1.	<i>Comparaison des Interfaces Gr/(EC/EMC, <math>\text{LiPF}_6</math>) sans/avec 1 % de LiBOB à 45 °C</i> .....	141
2.2.2.	<i>Comparaison des Interfaces LNMO/(EC/EMC, <math>\text{LiPF}_6</math>) sans/avec 1 % de LiBOB obtenues à 45 °C</i> .....	144
2.2.3.	<i>Dégradation de l'électrolyte EC/EMC (<math>\text{LiPF}_6</math>, 1 M) + 1 % de LiBOB en cellule Gr/LNMO à 45 °C</i> .....	151
2.2.4.	<i>Bilan de l'action de LiBOB sur le système Gr/LNMO</i> .....	151
2.3.	<i>Étude des interfaces en présence des autres additifs (AS, AM et FEC) à 45 °C</i> .....	152
2.3.1.	<i>Interfaces Gr/électrolyte</i> .....	152
2.3.2.	<i>Interfaces LNMO/électrolyte obtenues après cyclage en cellule Gr/LNMO à 45 °C</i> .....	155

## Sommaire

---

2.3.3.	Dégradation des électrolytes cyclés en accumulateur Gr/LNMO .....	158
2.4.	<i>Bilan sur les additifs utilisés en système Gr/LNMO</i> .....	161
2.4.1.	Bilan sur l'anhydride succinique AS.....	163
2.4.2.	Bilan sur l'anhydride maléique AM .....	164
2.4.3.	Bilan sur le fluoroéthylène carbonate FEC .....	164
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>165</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>169</b>
	<b>ANNEXES .....</b>	<b>182</b>
	<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>212</b>
	<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>217</b>
	<b>LISTE DES EQUATIONS .....</b>	<b>218</b>
	<b>LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>219</b>
	<b>COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES .....</b>	<b>221</b>
1.	<i>Publication</i> .....	221
2.	<i>Communications orales</i> .....	221
3.	<i>Posters</i> .....	221



# Introduction générale

Les sources d'énergies renouvelables présentent un intérêt certain dans le cadre de la réduction de notre consommation des énergies fossiles et de la réduction des émissions de gaz à effet de serre. La production d'énergie électrique éolienne, hydraulique ou encore solaire est cependant limitée. L'énergie générée doit être acheminée jusqu'aux consommateurs et utilisée dans l'immédiat car le surplus de production se stocke difficilement. C'est pourquoi il est important d'améliorer les systèmes de stockage énergétique actuels. Les piles à combustible et les batteries ont été et sont toujours au cœur de la recherche afin d'en améliorer les performances.

Différentes générations de batteries ont été développées. Les batteries au plomb furent les premières conçues et sont toujours utilisées dans l'automobile de part leur robustesse et leur faible coût. Les batteries Ni-Cd et Ni-MH dont les densités d'énergie (de 30 à 60 Wh.kg<sup>-1</sup>)<sup>[1]</sup> sont plus élevées que celles des batteries au plomb (de 20 à 40 Wh.kg<sup>-1</sup>)<sup>[1]</sup> ont ensuite été mises au point. Les batteries Ni-Cd sont encore utilisées dans le transport, notamment le transport ferroviaire et aérien grâce à leur large plage de température d'utilisation (de - 30 °C à + 60 °C)<sup>[1]</sup>, leur régime de charge/décharge élevé, leur fiabilité et leur sécurité. Les batteries au lithium-ion sont ensuite arrivées sur le marché, commercialisées par Sony® en 1991. Les batteries Li-ion possèdent des densités d'énergie plus élevées que les autres batteries (> 200 Wh.kg<sup>-1</sup>)<sup>[2]</sup> mais aussi une durée de vie élevée (≈ 2000 cycles)<sup>[2]</sup>. Grâce à ces propriétés de stockage énergétique élevées, les batteries Li-ion sont aujourd'hui omniprésentes dans les systèmes portables tels que les ordinateurs, les smartphones et autres dispositifs nomades. Elles ont également pris place au sein des véhicules électrifiés et ont ainsi permis leur commercialisation émergente.

L'autonomie des véhicules électriques est comprise entre 150 km et 650 km selon les conditions de conduite et la capacité de la batterie. Les accumulateurs actuels fonctionnent avec des matériaux comme le graphite et des oxydes de nickel, manganèse et cobalt à des tensions moyennes de 3,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Une tension moyenne plus élevée pourrait être obtenue avec de nouveaux matériaux comme LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> (LNMO) et permettrait de stocker une plus grande quantité d'énergie<sup>[3]</sup>.

En effet, le matériau d'électrode positive LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> est un matériau prometteur permettant de stocker théoriquement 145 mAh.g<sup>-1</sup> et possédant une tension de fonctionnement de 4,75 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>[4]</sup>. L'électrode LNMO est donc une électrode intéressante avec une densité d'énergie élevée (690 Wh.kg<sup>-1</sup> théorique)<sup>[5]</sup> permettant l'assemblage d'accumulateur 5 V Gr/LNMO.

Le graphite est un matériau très utilisé dans les batteries Li-ion grâce à sa capacité de stockage (372 mAh.g<sup>-1</sup>) et à son bas potentiel (100 mV vs Li<sup>+</sup>/Li)<sup>[6]</sup>. L'avantage du graphite est aussi son faible coût et sa disponibilité quand il s'agit de graphite naturel.

Malheureusement, l'introduction d'une électrode positive à haut potentiel engendre la dégradation de l'électrolyte. Le potentiel d'oxydation des électrolytes classiques à base de carbonates cycliques et linéaires contenant LiPF<sub>6</sub> est supérieur à 4,4 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>[7]</sup>. Ces mélanges

d'alkyl carbonate contenant  $\text{LiPF}_6$  entraînent aussi une dissolution dans l'électrolyte des métaux de transition provenant du matériau d'électrode positive<sup>[8]</sup>. La dissolution de la matière active engendre une perte importante de la capacité de l'accumulateur et réduit ses performances. De ce fait, les composés issus de la dégradation des électrolytes réagissent à la surface des électrodes et affectent les performances de l'accumulateur.

Les carbonates linéaires et cycliques sont réduits à la surface de l'électrode négative en graphite et forment au cours de la première charge, un film de passivation à l'interface Gr/électrolyte. Ce film de passivation est appelé Solid Electrolyte Interphase (SEI)<sup>[9]</sup> et joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de l'accumulateur. La composition de la SEI est liée à la formulation de l'électrolyte et afin d'améliorer la stabilité et les propriétés de la SEI, des additifs peuvent être employés. Ces additifs permettent ainsi de générer un film de protection efficace à la surface de la matière active de l'électrode<sup>[10]</sup>.

Pour protéger la surface des électrodes positives, et en particulier celles à haut potentiel, l'usage d'additifs est beaucoup moins développé. Les anhydrides<sup>[11],[12]</sup> le fluoroéthylène carbonate (FEC)<sup>[13],[14]</sup> ou encore le lithium bis(oxalato)borate (LiBOB)<sup>[15],[16]</sup> sont aujourd'hui utilisés comme additif afin d'améliorer les performances de l'électrode LNMO. Leur mécanisme d'action aux interfaces n'est pas parfaitement élucidé.

Les travaux de cette thèse concernent l'étude et la compréhension des phénomènes qui se produisent aux interfaces électrode/électrolyte en présence ou non d'additifs. Nous étudierons donc successivement les interfaces Gr/électrolyte et LNMO/électrolytes en demi-piles, puis en cellules symétriques et enfin en cellules complètes.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à l'état de l'art sur les batteries lithium-ion, leurs composants ainsi que sur les interfaces électrode/électrolyte.

Le deuxième chapitre concerne l'étude de la réactivité entre le lithium métallique et différents électrolytes (EMC 1 M  $\text{LiPF}_6$ , EC/EMC 1 M  $\text{LiPF}_6$  (sans et avec additifs)). Cette étude est réalisée à l'aide de cellules symétriques lithium/lithium et d'analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Le troisième et le quatrième chapitres sont dédiés à l'étude des interfaces électrode/électrolyte par l'emploi d'accumulateur symétriques Gr/Gr et LNMO/LNMO. Ces systèmes permettent l'étude d'une interface sans avoir d'interférences entre l'électrode étudiée et la contre électrode. Pour cette étude, un électrolyte de référence (EC/EMC, 1 M  $\text{LiPF}_6$ ) a été choisi. A cet électrolyte, différents additifs ont été ajoutés à concentration constante afin de pouvoir comparer leurs effets par les méthodes suivantes :

- EIS pour l'étude in-situ des interfaces
- spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) pour l'étude ex-situ de l'extrême surface des électrodes avant et après cyclage

- chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) pour l'analyse des produits solubles contenus dans les électrolytes après cyclage

Le cinquième chapitre concerne l'étude du système complet Gr/LNMO contenant l'électrolyte de référence sans et avec les additifs décrits dans les chapitres précédents. Les mêmes méthodes d'étude des interfaces ont été appliquées et les données ainsi recueillies ont permis de clarifier les phénomènes se produisant à la surface des deux électrodes opposées.

# Chapitre I – État de l’art

## 1. Matériaux pour batteries

Les batteries lithium-ion sont constituées d’une électrode négative et d’une électrode positive déposées sur un collecteur de courant, d’un séparateur poreux et d’un électrolyte. Chaque électrode est composée de matière active dans laquelle le lithium va pouvoir s’insérer (ou s’intercaler), d’un conducteur électronique (généralement du noir de carbone) et d’un liant afin de garantir l’intégrité électronique et mécanique de l’ensemble ainsi qu’une bonne connexion avec le collecteur de courant. Tous les composants doivent être minutieusement sélectionnés afin d’avoir des performances optimales.

Une batterie lithium-ion permet de stocker l’énergie électrique par le biais de réactions électrochimiques d’oxydo-réduction<sup>[17]</sup>. Au cours de la charge de la batterie, les électrons circulent de l’électrode positive vers l’électrode négative (appelées respectivement cathode et anode par abus de langage). Afin de compenser ce déplacement électronique dans le circuit, des ions lithium se désinsèrent de la cathode et migrent dans l’électrolyte. A l’anode, la structure du matériau capte les électrons provenant du circuit externe et les ions lithium provenant de l’électrolyte. Lors de la décharge de la batterie, le phénomène inverse se produit.

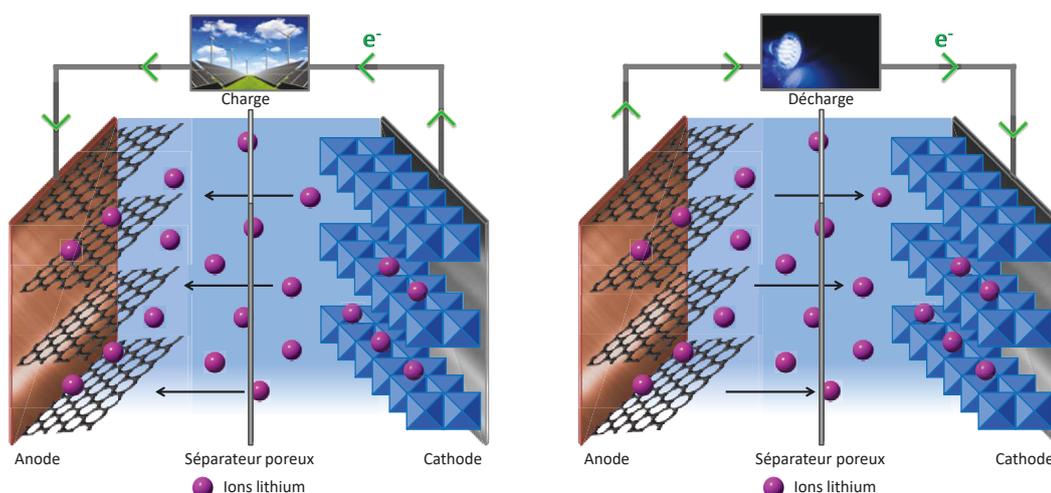


Figure 1 : Schéma d’une batterie lithium-ion en charge et en décharge

### 1.1. Les électrodes

La matière active des électrodes est un matériau dit « hôte » dans lequel le lithium va pouvoir s’insérer (dans le cas de systèmes tridimensionnels) ou s’intercaler (dans le cas de systèmes à feuillets) sous sa forme ionique. Les recherches menées sur ces matériaux visent à améliorer leurs performances, leur durée de vie ou encore réduire leur coût<sup>[4]</sup>. La densité d’énergie est définie par l’équation :

$$E = Q \times V$$

Avec : E, densité d’énergie de la batterie ( $\text{Wh.kg}^{-1}$ )  
Q, charge délivrée au cours de la décharge (capacité,  $\text{mAh.g}^{-1}$ )  
V, la tension de travail de la batterie (différence de potentiel entre l’électrode positive et l’électrode négative, en V)

*Équation 1 : Relation entre la densité d’énergie, la capacité et la tension d’une batterie*

Actuellement, un des axes de recherche pour améliorer la densité d’énergie consiste à associer des matériaux de cathode fonctionnant à haut potentiel (5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) avec une anode à bas potentiel ( $E \sim 0 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ).

### **1.1.1. Les électrodes négatives**

Avant l’utilisation des premières batteries lithium-ion, les batteries au lithium étaient utilisées pour le stockage de l’énergie. Ces batteries utilisaient une anode constituée de lithium sous sa forme métallique. Étant le plus léger des métaux, il possède une capacité spécifique élevée ( $3\,860 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) et un potentiel de  $-3,045 \text{ V vs ENH}$  ce qui fait de lui un élément attractif comme anode de batterie de forte densité d’énergie<sup>[18]</sup>. Cependant, l’utilisation de ce métal dans les accumulateurs entraîne la formation de dendrites à sa surface. La croissance des dendrites peut conduire à l’occurrence de courts-circuits qui entraînent un réchauffement local de la température et déclenche d’importants dégagements thermiques, voir l’explosion de la batterie. Il a donc été remplacé pour des questions évidentes de sécurité.

Afin de résoudre ce problème, le lithium est substitué par des matériaux pouvant accueillir le lithium dans leur structure. Depuis, de nombreux composés ont été utilisés comme anode pour batterie lithium-ion. La figure ci-dessous représente ces familles de matériaux avec leur capacité et leur potentiel de fonctionnement.

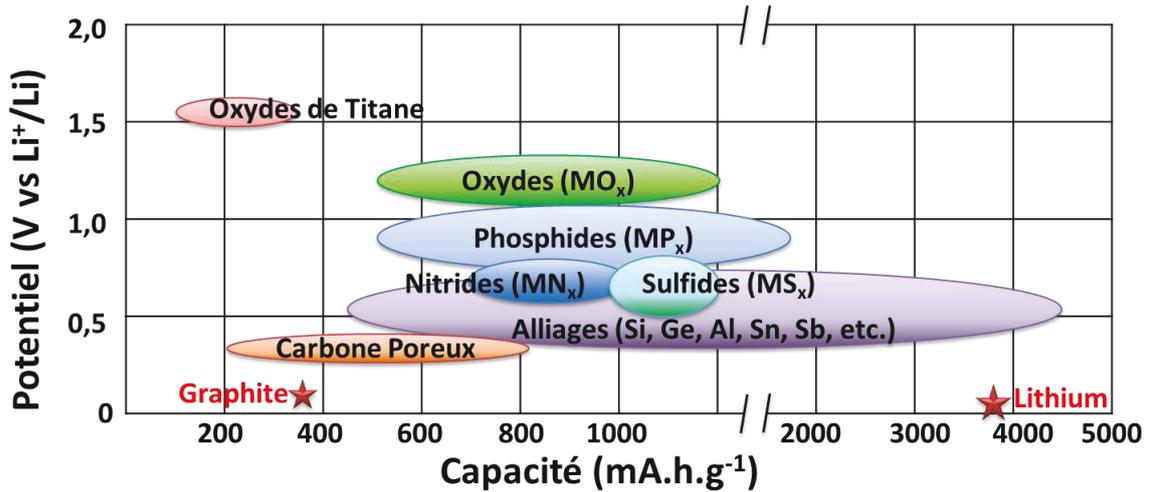


Figure 2 : Illustration schématique des matériaux d'anode pour batteries lithium-ion représentant leur potentiel (en V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) en fonction de leur capacité (en  $\text{mAh.g}^{-1}$ )<sup>[19]</sup>

Parmi ces matériaux, le graphite est celui qui est le plus utilisé dans les batteries lithium-ion.

#### 1.1.1.1. Le graphite

Les premières batteries lithium-ion utilisaient des anodes en brai de houille<sup>[20]</sup> pour intercaler le lithium dans sa structure. Depuis, de nombreux matériaux à base de carbone ont été développés tel que le graphène qui fait partie de la famille des carbones graphitiques ou encore le carbone dur qui fait partie des carbones non-graphitiques.

Le graphite possède une structure de type hexagonal compact qui engendre une hybridation  $\text{sp}^2$  des atomes de carbone. La dernière orbitale p reste perpendiculaire à la couche et confère, par le biais d'une liaison  $\pi$ , un caractère conducteur au graphite. Cette densité électronique engendre un espace de Van Der Waals qui sépare les feuillets consécutifs. La nature lamellaire permet l'intercalation de différentes espèces donneuses d'électrons, dont quelques ions alcalins<sup>[21]</sup>. Les ions lithium peuvent s'insérer et diffuser dans sa structure selon la réaction suivante :

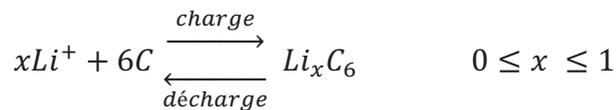


Figure 3 : Réaction d'insertion du lithium dans le graphite

La figure 4 représente la structure du graphite à l'état lithié avec les chemins de diffusion du lithium dans la structure<sup>[22]</sup>. Les ions lithium vont pouvoir diffuser dans le plan ab des feuillets de graphène (figure 4b). Les flèches représentent les diffusions possibles du lithium dans la structure du graphite.

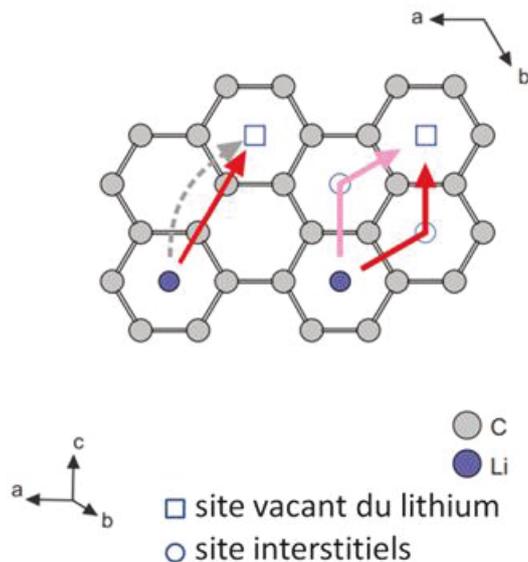


Figure 4 : Illustration de la structure du graphite à l’état lithié ( $\text{LiC}_6$ ) (vue selon l’axe  $c$  ( $b$ ))<sup>[22]</sup>

Le graphite possède une capacité spécifique théorique de  $372 \text{ mAh.g}^{-1}$  avec un potentiel de fonctionnement allant de 1,2 V à 5 mV vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (respectivement à l’état délithié et lithié). Les profils de lithiation (charge en lithium) et de délithiation (décharge en lithium) du graphite sont présentés sur la figure 5<sup>[23]</sup>. D’après la figure, un maximum de capacité est développé dans la plage de potentiel de 200 à 5 mV, ce qui justifie l’utilisation idéale du graphite comme électrode négative.

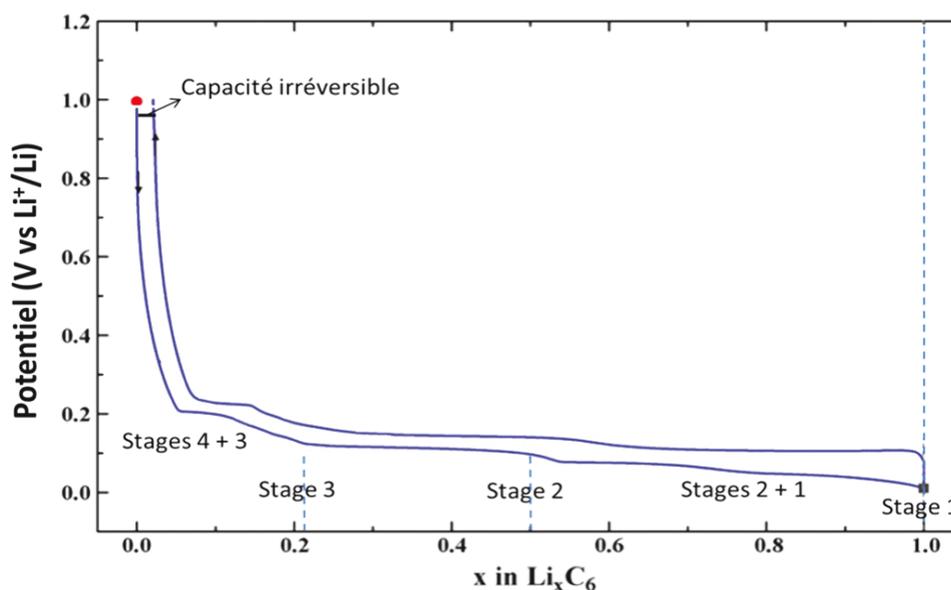


Figure 5 : Profil de charge/décharge d’une électrode de graphite artificielle en régime C/25 en fonction de la composition de l’électrode (de  $6\text{C}/\text{graphite}$  à  $\text{LiC}_6/\text{graphite}$  lithié) adapté de la référence<sup>[23]</sup>

Au cours de la lithiation/délithiation du graphite, on peut remarquer l’existence de différents plateaux sur la courbe potentiel/composition. Chacun d’entre eux correspond à un état de

remplissage du graphite appelé « stade » au cours du mécanisme d’intercalation du lithium<sup>[24]</sup>. Le chiffre n qui accompagne chaque stade indique le nombre (n-1) d’espaces de Van Der Waals non occupés par des ions lithium. Cette intercalation est représentée sur la figure 6 selon le model de Daumas-Hérolde<sup>[25]</sup>.

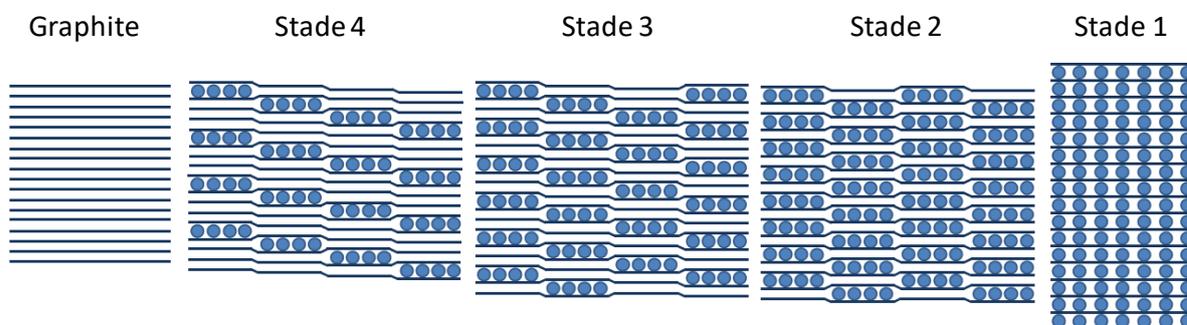


Figure 6 : Mécanisme d’insertion du lithium dans la structure du graphite selon le modèle de Daumas-Hérolde

Au cours du premier cycle de charge/décharge, on observe également la présence d’une capacité irréversible (figure 5). Cette capacité correspond à la formation d’une couche de passivation fonctionnelle sur le graphite. Cette couche de passivation est appelée la Solid Electrolyte Interphase (SEI) et sera décrite en détail dans la section « Composition et structure de la SEI ». La SEI va avoir un impact important sur les performances de la batterie et elle aura une composition intimement liée à la formulation de l’électrolyte.

Étant donné son faible coût, son abondance et ses propriétés d’intercalation du lithium, le graphite est devenu incontournable dans les batteries lithium-ion depuis leur première commercialisation. Cependant, d’autres matériaux suscitent un intérêt certain pour le remplacer avec l’idée d’augmenter la capacité spécifique massique et volumique (i.e. diminuer le poids ou le volume par rapport à l’énergie stockée).

### 1.1.1.2. Les anodes à alliage

Ce vaste groupe d’électrodes négatives contient des éléments métalliques, des métalloïdes (Si, Ge) ainsi que leurs combinaisons (alliages)<sup>[26]</sup>. Il s’agit de systèmes avec une plus forte densité d’énergie que le graphite, ce qui se traduit par des propriétés importantes de stockage par volume. Ces matériaux réagissent avec le lithium pour former de nouveaux alliages avec souvent plus d’une mole de lithium par équivalent du matériau. Ceci se traduit par des capacités de stockages importantes (de 783 mAh.g<sup>-1</sup> pour les oxydes d’étain à 3580 mAh.g<sup>-1</sup> pour le silicium<sup>[27]</sup> pour le composé Li<sub>3,75</sub>Si). Malgré cette formidable capacité et leur bas potentiel, ces anodes ont une durée de vie en cyclage faible à cause de leurs importants changements de volume au cours des mécanismes d’insertion/désinsertion du lithium. En effet, lors de l’insertion, une

augmentation du volume de l’électrode se produit (jusqu’à 300 % pour la formation de  $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$  à partir de  $\text{Si}$ )<sup>[28]</sup> et il s’ensuit une contraction lors de la délithiation.

Le silicium est particulièrement intéressant grâce à sa capacité élevée et son potentiel relativement bas (potentiel de délithiation proche de 0,4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )<sup>[29]</sup>. Il est non toxique et étant très abondant sur Terre, il est peu coûteux. Ses atouts rendent cet élément attractif pour les futures batteries lithium-ion mais son expansion volumique importante conduit à une mauvaise cyclabilité. Il a été montré que cette augmentation volumique engendrait la déconnexion mécanique et électronique des particules de matières actives entre elles et avec le collecteur de courant<sup>[30]</sup>. Cette déconnexion entraîne ensuite l’augmentation de la capacité irréversible. De plus, lors des cycles d’expansion/contraction du volume de l’électrode, des nouvelles surfaces réactives sont formées et exposées à l’électrolyte, ce qui rend difficile la stabilisation de la SEI<sup>[30]</sup>. Afin de résoudre ce problème, des recherches ont été menées sur différents aspects de ce matériau (nanomatériau, incorporation de carbone au silicium<sup>[27]</sup>, formulation de nouveaux électrolytes<sup>[29]</sup>).

### 1.1.1.3. Le spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)

Les matériaux à base d’oxyde de titane, lithiés ou non, ont été étudiés du fait de leur non toxicité, de leur faible changement de volume (inférieur à un 0.3% pour le LTO) au cours des cyclages et de la sécurité qu’elles apportent en batteries<sup>[31]</sup>. Cependant, elles possèdent une faible capacité théorique (de 175 à 300  $\text{mAh.g}^{-1}$  pour LTO et  $\text{TiO}_2$ , respectivement) et une faible conductivité électronique.

Parmi ces anodes, le spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) est considéré comme le matériau le plus approprié aux batteries lithium-ion. Il possède une excellente réversibilité de l’insertion du lithium dans sa structure avec une capacité de 175  $\text{mAh.g}^{-1}$ , selon la réaction<sup>[32]</sup> :

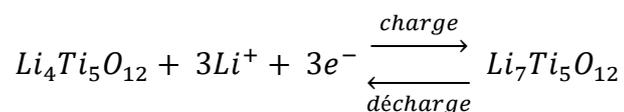


Figure 7 : Réaction d’insertion du lithium dans la LTO

Cependant, le potentiel d’insertion du lithium dans la LTO est de 1,55 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ce qui réduit la densité d’énergie de ce matériau. En contrepartie, ce potentiel permet de travailler dans des conditions de sécurité optimale puisqu’il ne conduit pas à la dégradation électrochimique de l’électrolyte et la formation de dendrites de lithium à la surface de l’anode est évitée, contrairement aux anodes en carbone. Un autre avantage de la LTO est que l’insertion topotactique de lithium produit une faible augmentation de volume (< 0,3 %), ce qui permet d’effectuer des cyclages rapides et d’assurer une durée de vie plus importante pour la LTO que pour le graphite (12 % d’expansion du volume lors de la formation de  $\text{LiC}_6$ ). En revanche, la faible conductivité du matériau limite la capacité de l’électrode ce qui se traduit par le rajout d’additifs

conducteurs qui diminuent la capacité spécifique. Elle peut être améliorée en utilisant des traitements de surface (revêtement de carbone) ou le dopage par des ions de métaux de transitions. La conductivité a également pu être améliorée en utilisant des nanomatériaux. Les anodes à base de titane LTO sont aujourd’hui utilisées dans l’industrie en combinaison avec différentes électrodes ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ou encore  $\text{LiMnPO}_4$ ). Son plateau de potentiel lors de l’insertion du lithium dans sa structure permet de contrôler facilement le potentiel de la cathode et d’éviter ainsi les surcharges. Elle supporte également les charges rapides mieux que d’autres matériaux d’anode. Cependant le titane est un élément onéreux qui augmente rapidement le coût de fabrication de la batterie. En outre, ce métal peut-être à l’origine de réactions de dégradation de l’électrolyte en jouant un rôle de catalyseur<sup>[33]</sup>.

### 1.1.2. Les électrodes positives

Il existe plusieurs grandes familles de composés utilisés comme cathodes telles que les oxydes poly-anioniques (notamment,  $\text{LiFePO}_4$ ), les oxydes de type spinelle ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et produits dopés) et les matériaux de type lamellaire «  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  » (NCM et Li-rich). La figure ci-dessous<sup>[34]</sup> présente ces familles selon leur potentiel et leur capacité spécifique.

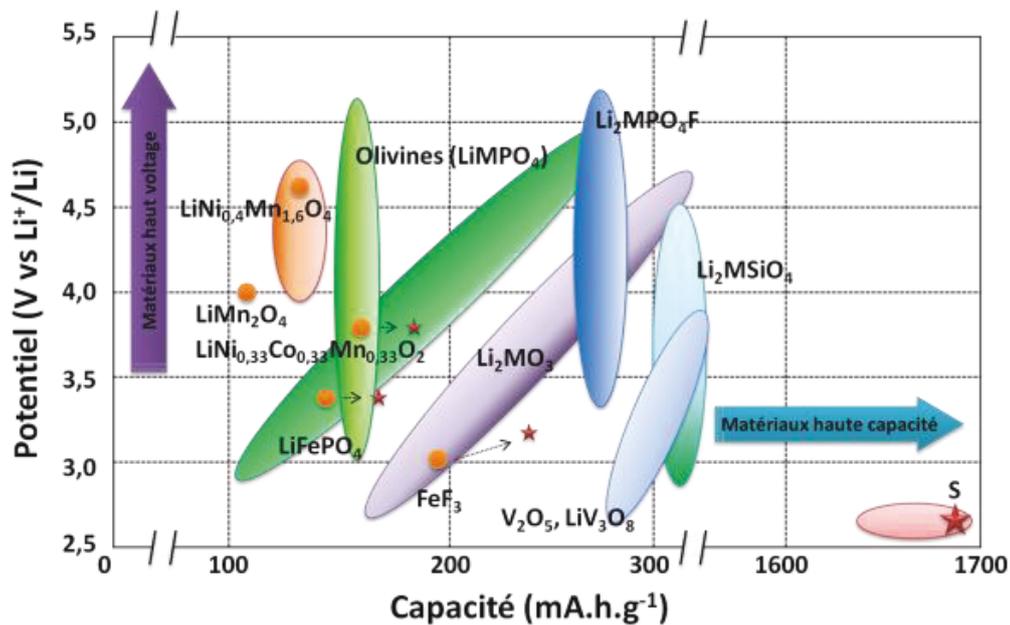


Figure 8 : Illustration schématique des matériaux de cathode pour batteries lithium-ion représentant leur potentiel (en V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) en fonction de leur capacité (en  $\text{mAh.g}^{-1}$ )<sup>[34]</sup>

Différentes technologies de cathodes ont été utilisées dans les batteries lithium-ion pour les véhicules électriques. Aujourd’hui, leur autonomie a pu être doublée grâce à des cathodes de type NMC<sup>[35]</sup> (nickel-manganèse-cobalt) qui ont été suffisamment développées pour être industrialisées.

La famille des olivines ( $\text{LiMPO}_4$ ,  $M = \text{m\u00e9tal}$ ) pr\u00e9sente des capacit\u00e9s de d\u00e9charge comprises entre 150 et 160  $\text{mAh.g}^{-1}$  et une grande stabilit\u00e9 thermodynamique<sup>[6],[36]</sup>. Les olivines poss\u00e8dent un potentiel de fonctionnement allant de 3,5 \u00e0 5,1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  en fonction du m\u00e9tal  $M$  de la formule.  $\text{LiFePO}_4$  est un mat\u00e9riau int\u00e9ressant et commercialis\u00e9 gr\u00e2ce \u00e0 son plateau \u00e0 3,45 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  avec une capacit\u00e9 proche de 150  $\text{mAh.g}^{-1}$ , \u00e0 sa stabilit\u00e9 en cyclage, son faible co\u00fbt et sa non-toxicit\u00e9<sup>[37],[38]</sup>.

Les spinelles de type  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ont \u00e9t\u00e9 parmi les premiers compos\u00e9s \u00e0 \u00eatre propos\u00e9s pour les batteries lithium-ion du fait d'un plateau proche de 4 V, vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  de leur faible co\u00fbt et de la possibilit\u00e9 de modifier leur composition<sup>[39]</sup>. Des dopages aux ions m\u00e9talliques peuvent \u00eatre r\u00e9alis\u00e9s (Al, Co, Cr, Fe, Mg, Ni, etc.) afin d'augmenter la stabilit\u00e9 structurale et/ou l'\u00e9nergie des spinelles par le biais de l'augmentation du potentiel de travail.

Les compos\u00e9s lamellaires d\u00e9riv\u00e9s de l'oxyde de cobalt lithi\u00e9 et de nickel lithi\u00e9 ( $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiNiO}_2$ ) font partie des mat\u00e9riels de cathode les plus \u00e9tudi\u00e9s. Ils poss\u00e8dent une importante stabilit\u00e9 structurale mais le co\u00fbt de fabrication de ces \u00e9lectrodes est \u00e9lev\u00e9 \u00e0 cause de la teneur en cobalt. Pour quelques compositions, ces oxydes lamellaires sont int\u00e9ressants pour des applications de charge/d\u00e9charge rapides gr\u00e2ce \u00e0 une cin\u00e9tique rapide du processus d'insertion/d\u00e9sinsertion des ions lithium. Cependant,  $\text{LiNiO}_2$  n'est pas un mat\u00e9riau prometteur \u00e0 cause de plusieurs probl\u00e8mes li\u00e9s \u00e0 sa structure et composition (difficult\u00e9 de synth\u00e8se et contr\u00f4le de la st\u00f6chiom\u00e9trie, mixage de cations dans les couches, transitions de phase irr\u00e9versibles pendant le cyclage, etc.)<sup>[38]</sup>.

Des traitements de surfaces ont \u00e9t\u00e9 \u00e9labor\u00e9s \u00e0 partir de diff\u00e9rents mat\u00e9riels (oxydes, olivines, spinelles, etc.) afin d'endiguer cette d\u00e9gradation. Kim et al. ont utilis\u00e9 un rev\u00eatement de surface en  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  suivi d'un traitement thermique pour obtenir un traitement de surface qui am\u00e9liore significativement les performances de l'\u00e9lectrode<sup>[40]</sup>

Le tableau en annexe (page 183) pr\u00e9sente des mat\u00e9riels dont le potentiel de fonctionnement est de 5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Ces mat\u00e9riels suscitent un int\u00e9r\u00eat pour atteindre de hautes densit\u00e9s d'\u00e9nergie. Les cathodes de type Li-rich et spinelle LNMO ( $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ) sont particuli\u00e8rement int\u00e9ressantes.

### 1.1.2.1. Les cathodes « Li-rich »

L'oxyde  $\text{LiCoO}_2$  \u00e9tait le compos\u00e9 lamellaire utilis\u00e9 dans les premi\u00e8res batteries Li-ion<sup>[20]</sup>. Sa capacit\u00e9 \u00e9tant de 140  $\text{mAh.g}^{-1}$ , des recherches ont \u00e9t\u00e9 r\u00e9alis\u00e9es pour remplacer une partie du cobalt par d'autres ions m\u00e9talliques afin d'augmenter sa capacit\u00e9. Un mat\u00e9riau de cathode  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) a \u00e9t\u00e9 d\u00e9velopp\u00e9 avec une capacit\u00e9 de 180  $\text{mAh.g}^{-1}$ <sup>[41]</sup> et dans le m\u00eame esprit de substitution, les cathodes Li-rich sont apparues en rempla\u00e7ant des atomes de la structure par des atomes de lithium. Ce mat\u00e9riau poss\u00e8de un potentiel de fonctionnement de 3,8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et une capacit\u00e9 sp\u00e9cifique de 280  $\text{mAh.g}^{-1}$  ce qui fait de lui un mat\u00e9riau tr\u00e8s

intéressant pour les batteries lithium-ion. Cependant, ce matériau souffre d’une diminution du potentiel de fonctionnement et de sa capacité spécifique. Ce phénomène est dû à la migration des métaux de transition dans les lacunes dédiées au lithium au cours de la première charge de l’électrode. Cela engendre ensuite une restructuration du matériau et la diminution de ses performances. Ce phénomène est illustré sur la figure 9.

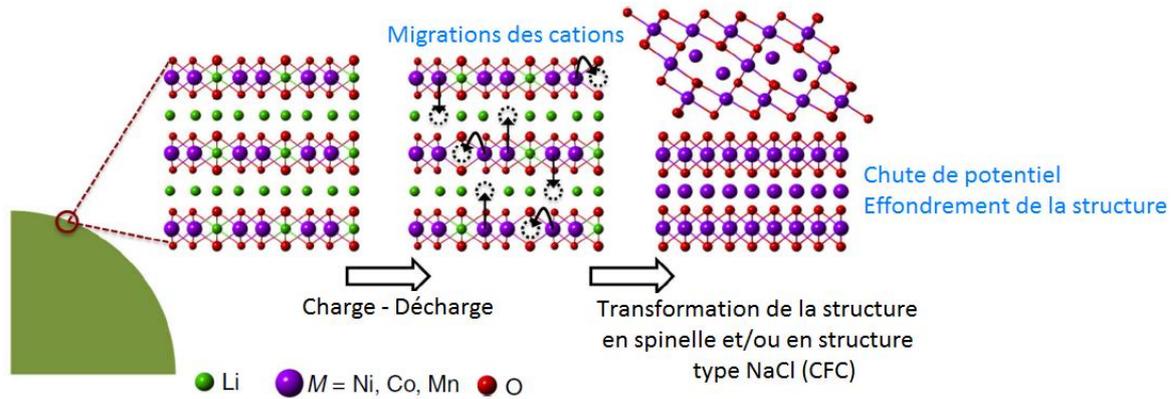


Figure 9 : Évolution de la structure d’une cathode Li-rich au cours des cyclages<sup>[40]</sup>

Les électrodes Li-Rich sont des cathodes prometteuses combinant les effets bénéfiques des éléments nickel, cobalt et manganèse et qui permettent d’obtenir des capacités spécifiques élevées ( $280 \text{ mAh.g}^{-1}$ ). Cependant, elles souffrent d’une perte rapide du potentiel de cyclage et d’un taux de charge/décharge réduit<sup>[41]</sup>. D’autres travaux sont à entreprendre afin de résoudre ces problèmes liés à l’utilisation de ces électrodes.

### 1.1.2.2. Les spinelles

Le matériau  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  présente d’importants avantages relatifs à son coût et à la sécurité. Cependant, son potentiel de fonctionnement ( $4,2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ) limite sa densité d’énergie<sup>[42]</sup>. De plus, les ions  $\text{Mn}^{3+}$  sont sujets à la distorsion Jahn-Teller et à une réaction de disproportion produisant des ions  $\text{Mn}^{2+}$  qui partent en solution dans l’électrolyte. Ces problèmes sont exacerbés au-delà de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  ce qui réduit fortement la capacité du matériau au cours des cyclages<sup>[43]</sup>. Le remplacement des ions manganèse par des ions de métaux de transitions améliore les performances de cette électrode par la suppression de l’effet Jahn-Teller. L’introduction d’un nouveau couple d’oxydoréduction peut être intéressante pour augmenter l’énergie du système. Tel est le cas de  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , la spinelle dopée aux ions  $\text{Ni}^{2+}$ , qui possède un potentiel de fonctionnement pouvant aller jusqu’à  $4,9 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  lui conférant ainsi une densité d’énergie bien supérieure ( $686 \text{ Wh.kg}^{-1}$  contre  $440 \text{ Wh.kg}^{-1}$  pour  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )<sup>[44]</sup>. Pour cet oxyde particulier, les ions lithium s’insèrent et se désinsèrent dans sa structure selon l’équation suivante :

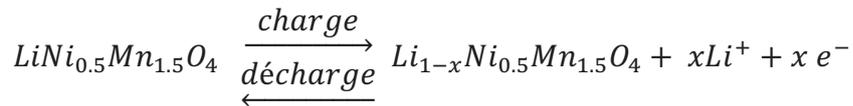


Figure 10 : mécanisme d'insertion et désinsertion du lithium dans la  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

La figure ci-dessous représente le profil de charge/décharge d'une cathode en  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . On peut voir sur cette figure la présence de plateaux associés à différents couples rédox. En charge, le plateau à environ 4,1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  correspond à l'oxydation du manganèse  $\text{Mn}^{3+}$  (théoriquement, en très faible quantité) en  $\text{Mn}^{4+}$  et celui à 4,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  correspond à l'oxydation du nickel  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Ni}^{3+}$  puis en  $\text{Ni}^{4+}$ [45].

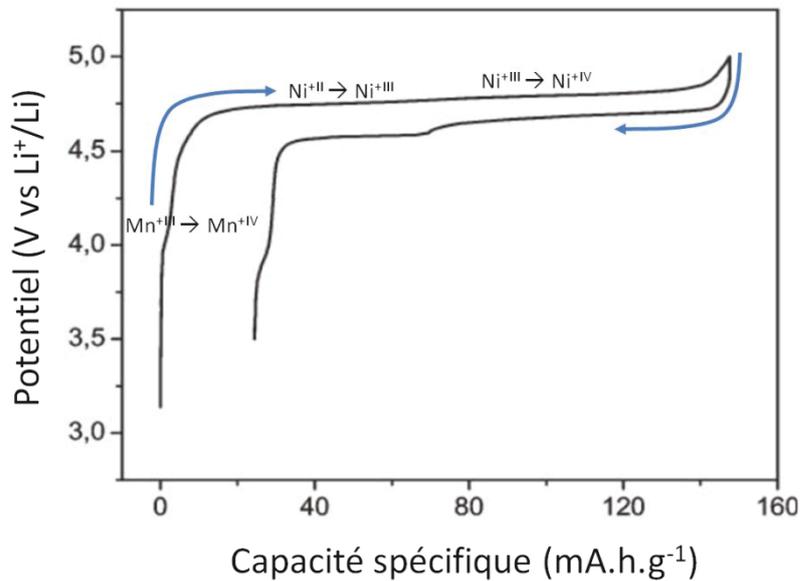


Figure 11 : Profile de charge/décharge d'une cathode  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  en demi-pile Li/LNMO adapté de la référence [46]

Il existe deux formes cristallines pour ce matériau. La forme non-stœchiométrique désordonnée  $\text{Fd-3m}$  et la forme stœchiométrique ordonnée  $\text{P4}_3\text{32}$ . La structure ordonnée permet d'insérer davantage d'ions lithium tandis que la forme désordonnée permet une meilleure réversibilité. Les pertes de capacités sont donc plus faibles pour cette dernière. La figure ci-dessous présente les deux structures de  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ .

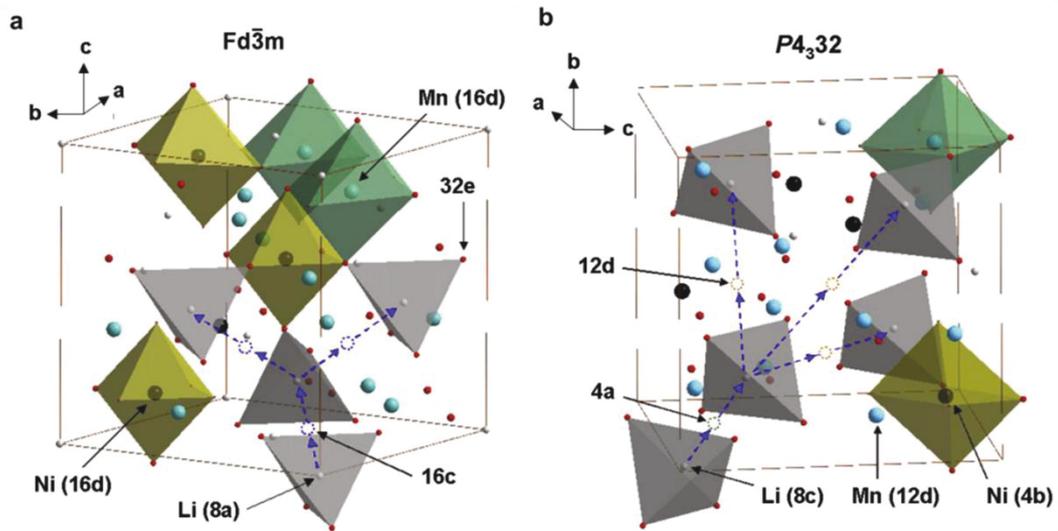


Figure 12 : Chemins de diffusion du lithium dans les spinelles  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  appartenant aux groupes d’espaces (a)  $Fd\bar{3}m$  et (b)  $P4_332$ <sup>[47]</sup>

En conclusion,  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  est un matériau d’électrode positive très attractif possédant une densité d’énergie élevée et de bonnes performances en cyclage. Comme pour toutes les électrodes qui fonctionnent à des potentiels élevés, des dépôts d’oxydes, de phosphates ou encore des dépôts organiques ont été utilisés afin de protéger l’électrode de la dégradation<sup>[48]</sup>. Néanmoins, la dégradation de l’électrolyte à l’interface de l’électrode ainsi que la dissolution des ions manganèse sont les facteurs limitant de cette cathode<sup>[49]</sup>.

### 1.1.3. Bilan des matériaux

De nombreux matériaux d’anodes et de cathodes présentent des atouts non négligeables dans la conception de batteries 5 V.

Tandis que les technologies de cathode NMC et NCA sont aujourd’hui matures et utilisées dans les batteries (batteries SAFT<sup>[50]</sup> pour véhicules militaires hybrides et autres, Renault ZOÉ<sup>[35]</sup>, etc.), les cathodes Li-rich les remplaceront dans un futur proche grâce à leur performances supérieures. Cependant, il reste encore de nombreux développements pour rendre ces matériaux industrialisables. Les LNMO possèdent une capacité de stockage moins importante que celle des Li-rich. En revanche, le potentiel d’opération des LNMO est supérieur à celui des Li-rich (0,7 V). Ces matériaux représentent aujourd’hui une technologie accessible pour les batteries 5 V et ont été choisis comme matériaux de cathode pour ces travaux de thèse.

Le choix d’électrode négative a été déterminé selon différents critères. Tout d’abord, dû aux limitations de l’expansion volumique excessive de ce matériau, les anodes de silicium restent toujours inexploitées dans les batteries modernes. En outre, malgré que le graphite a déjà été très appliqué, l’interaction et l’éventuelle synergie entre les interfaces LNMO et graphite dans

une batterie Li-ion complète ne sont toujours pas clarifiées<sup>[51],[52],[53]</sup>. En conclusion, afin d’apporter de la clarté aux réactions dans ces systèmes 5 V en particulier, nous avons choisi le graphite comme matériau d’anode pour la suite de cette étude.

## 1.2. Les électrolytes

L’électrolyte possède un rôle indispensable dans l’ensemble des dispositifs de stockage électrochimique car il permet le transfert des charges sous forme ionique entre les électrodes. Il existe différents types d’électrolytes que l’on peut rencontrer dans les batteries lithium-ion tels que les électrolytes liquides, polymères, gels ou encore tout solide. Dans le cadre de notre étude, nous nous focaliserons uniquement sur les électrolytes liquides.

### 1.2.1. La formulation d’un électrolyte

La formulation d’un électrolyte ne se fait pas aléatoirement puisque ce dernier doit répondre à de nombreux critères<sup>[7]</sup> :

- i. les solvants utilisés doivent être capable de dissoudre et de dissocier une quantité importante de sel pour avoir une bonne conductivité ionique
- ii. l’électrolyte doit être fluide afin de faciliter le transport des ions
- iii. l’électrolyte doit être inerte vis-à-vis des autres composants de la batterie
- iv. l’électrolyte doit avoir un domaine d’électroactivité étendu
- v. l’électrolyte doit être liquide sur une plage de température importante (c'est-à-dire un point d’ébullition élevé est une température de fusion basse)
- vi. l’électrolyte doit également être non/peu toxique et peu coûteux

Les contraintes d’utilisation des électrolytes sont telles qu’un seul solvant ne peut remplir toutes les conditions requises. C’est pourquoi les électrolytes sont généralement constitués d’un mélange de solvants (aprotiques polaires), d’un sel de lithium et d’un ou de plusieurs additifs.

### 1.2.2. Les composants d’un électrolyte

#### 1.2.2.1. Les solvants

La première batterie lithium-ion de Sony contenait un électrolyte composé de  $\text{LiPF}_6$  comme sel de lithium dissous dans un mélange de propylène carbonate et d’esters linéaires<sup>[20]</sup>.

Le propylène carbonate (PC) a été choisi car il est liquide sur une large plage de température ( $T_{\text{fus.}} = -48,8 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{ébu.}} = +242 \text{ °C}$ ) et il est capable de dissocier une importante quantité de sel de lithium grâce à sa constante diélectrique élevée ( $\epsilon_{(\text{PC})} = 64,9$ ). Cependant il possède une viscosité

élevée ce qui réduit fortement la mobilité ionique et c'est pour cela qu'il est combiné aux esters linéaires dont la viscosité est faible.

Il a également été démontré que le PC s'intercale à l'intérieur de la structure du graphite en même temps que les ions lithium au cours de la charge de la batterie<sup>[54]</sup>. Cette réaction conduit à un phénomène de gonflement des couches de graphène qui les sépare et impact fortement les performances ainsi que la durée de vie des batteries lithium-ion avec une anode de graphite. Afin de résoudre ce problème, l'éthylène carbonate (EC) fut étudié pour la formulation d'électrolytes. Malgré des propriétés semblables à celle du PC, l'EC possède une température de fusion de 36,4 °C ce qui le rend inutilisable seul dans des batteries fonctionnant à température ambiante. Afin d'élargir sa plage de température d'utilisation, Tarascon et Guyomard utilisèrent une formulation combinant l'EC avec un alkyl carbonate linéaire, le diméthyle carbonate (DMC)<sup>[55]</sup>. Les propriétés du DMC et de l'EC sont complémentaires, faisant d'eux de bons co-solvants. L'EC possède également la propriété de former des films de passivations fonctionnels aux interfaces des électrodes en lithium et en graphite (SEI). Depuis, la famille des carbonates organiques a largement été explorée afin d'optimiser les formulations. Aujourd'hui, ils sont utilisés dans la majorité des électrolytes commerciaux et sont composés d'un mélange d'EC et d'alkylcarbonates linéaires qui sont cependant instables à 5,0 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

Les sulfones (de formule R<sub>1</sub>-SO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>) sont des solvants organiques qui font toujours l'objet de recherches dans la formulation d'électrolyte grâce à leur constante diélectrique élevée<sup>[56]</sup>. Le tétraméthyl sulfone (TMS) et l'éthylméthyl sulfone (EMS) sont des composés notables qui possèdent des potentiels d'oxydation pouvant aller à plus de 5,0 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>[57]</sup>. Ils ont été étudiés dans des systèmes 5 V utilisant des électrodes de LiNi<sub>0,4</sub>Mn<sub>1,6</sub>O<sub>4</sub> et présentent des performances intéressantes en tant que co-solvant dans un mélange de carbonates<sup>[58]</sup>

Les esters cycliques et linéaires ont été étudiés de par leurs propriétés physico-chimiques très similaires à celles des alkylcarbonates<sup>[7]</sup>. Parmi eux, la  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ BL) et la  $\gamma$ -valérolactone ( $\gamma$ VL) ont été utilisés en tant que co-solvant avec des alkylcarbonates<sup>[59],[60],[61]</sup> ou encore avec des sulfones<sup>[59]</sup>. Ces composés organiques ont un intérêt certain dans la formulation d'électrolytes performants à des potentiels supérieurs à 5,0 V.

Les liquides ioniques (LIs) ont fait l'objet d'études comme électrolytes de batterie lithium-ion grâce à leur faible volatilité, leur faible inflammabilité et leur conductivité ionique élevée à température ambiante. De plus, leur large fenêtre de stabilité électrochimique ( $\Delta V$  jusqu'à 5,9 V<sup>[62]</sup>) en fait des composés de choix pour une utilisation en batterie 5 V. Leur stabilité dépendra aussi bien de l'anion que du cation utilisé. Des performances en cyclage intéressantes ont été obtenues avec des ammoniums cycliques (de la même famille que les pyrrolidinium) combinés à l'anion FSI<sup>-</sup> dans des demi-cellules Li/LNMO et Li/Gr<sup>[63]</sup>. Néanmoins, les liquides ioniques ne sont pas utilisés industriellement à cause de leur difficulté de purification qui requiert un milieu anhydre ce qui augmente fortement leur coût de fabrication.

### 1.2.2.2. Les sels de lithium

Les sels de lithium qui assurent la conductivité ionique de l'électrolyte doivent répondre eux aussi à des exigences pour avoir de bonnes performances<sup>[7]</sup> :

- i. Les sels de lithium doivent pouvoir être dissous, solvatés et dissociés dans les solvants de l'électrolyte
- ii. Les ions lithium doivent avoir une mobilité ionique élevée (nombre de transport élevé)
- iii. Le sel de lithium doit être stable thermiquement, chimiquement, électrochimiquement et inerte avec les autres constituants de l'électrolyte et de la batterie

Depuis le début des batteries lithium-ion, les développements effectués sur les sels de lithium offrent aujourd'hui une variété importante de composés aussi bien organique qu'inorganique. Voici les sels le plus couramment rencontrés<sup>[7],[64]</sup>:

L'hexafluorophosphate de lithium (LiPF<sub>6</sub>) : Ce sel est majoritairement utilisé dans les électrolytes commerciaux. Même si ce n'est pas le sel qui possède les meilleures performances, c'est le sel qui possède les propriétés les mieux équilibrées. Il possède une bonne conductivité ionique (10,7 mS.cm<sup>-1</sup> dans EC/DMC (1/1)<sup>[65]</sup>), forme une interface stable avec les collecteurs de courant en aluminium<sup>[66]</sup> et participe à la formation d'une SEI stable sur le graphite en présence d'alkylcarbonates<sup>[4]</sup>. Il est peu stable thermiquement (LiPF<sub>6</sub> se décompose à partir de 107 °C<sup>[67]</sup>) qui peut s'intercaler dans le graphite et se décompose à des potentiels élevés pour former PF<sub>5</sub>. La présence d'eau, même sous forme de traces, dans les solvants le décompose pour générer de l'acide fluorhydrique (HF) qui attaque ensuite le matériau d'électrode positive et contribue à la dégradation de l'électrolyte. Ce sont les deux problèmes majeurs rencontrés lors de l'utilisation de LiPF<sub>6</sub>. En revanche, l'HF généré peut être partiellement bénéfique car il forme une couche protectrice sur le collecteur d'aluminium de la cathode.

L'hexafluoroarsenate de lithium (LiAsF<sub>6</sub>) : Malgré des propriétés intéressantes et proches de celles de LiPF<sub>6</sub>, ce sel fut peu utilisé en raison de sa toxicité importante. Même si l'arsenic à l'état d'oxydation +V ne présente pas de danger, ce n'est pas le cas lorsqu'il se trouve aux états d'oxydation 0 et +III qui peuvent être générés par réduction électrochimique au cours du cyclage de la batterie<sup>[68]</sup>.

Le lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) : Ce sel fut d'abord employé pour former des électrolytes polymères grâce à sa propriété de former des phases amorphes<sup>[69]</sup>. Il est très stable thermiquement et il est peu sensible aux traces d'eau présentes dans les solvants du fait de la présence de liaisons C-F. Néanmoins, les électrolytes qui utilisent ce sel de lithium se retrouvent confrontés à des problèmes de corrosion des collecteurs de courant en aluminium<sup>[70]</sup>, ce qui le rend difficilement utilisable comme sel pour électrolyte.

Le tétrafluoroborate de lithium (LiBF<sub>4</sub>) : La liaison B-F est moins labile que la liaison P-F ce qui fait que LiBF<sub>4</sub> est moins sensible aux traces d'humidité et qu'il est plus stable thermiquement comparé à LiPF<sub>6</sub><sup>[71]</sup>. Il possède également une moins bonne conductivité ce qui a limité son usage

dans les électrolytes commerciaux. Il a toutefois permis d’améliorer les performances en cyclage à basse et à haute températures des batteries lithium-ion. Son utilisation rend également possible l’utilisation du  $\gamma$ -BL comme solvant (qui présente de faibles performances en cyclage en présence de  $\text{LiPF}_6$ <sup>[72]</sup>). Ses propriétés font donc de lui un sel non négligeable dans la formulation d’électrolytes.

Le lithium tris(pentafluoroéthane)-trifluorophosphate (LiFAP) : Le LiFAP a été obtenu en remplaçant des atomes de fluor de l’anion  $\text{PF}_6^-$  par des groupements  $(-\text{CF}_2\text{CF}_3)$ <sup>[64]</sup>. La substitution des atomes de fluor a pour conséquences de réduire la formation d’HF, d’inhiber la formation de  $\text{PF}_5$  et il est peu sensible aux traces d’eau<sup>[73]</sup>. Sa stabilité électrochimique et sa stabilité thermique sont supérieures à celles de  $\text{LiPF}_6$ . Ses performances en cyclage avec le graphite<sup>[73]</sup> ou encore  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ <sup>[73],[64]</sup> sont également supérieures aux performances obtenues avec  $\text{LiPF}_6$ . La conductivité ionique de ce dernier reste tout de même supérieure à celle du LiFAP et il est également coûteux à produire.

Le lithium bisoxalatoborate (LiBoB) : Ce sel est plus stable thermiquement et électrochimiquement que  $\text{LiPF}_6$ <sup>[74],[75]</sup> et il présente des performances en cyclage à température élevée supérieures à celles de  $\text{LiPF}_6$ . Ce sel est également un excellent formeur de SEI<sup>[76]</sup> ce qui rend l’utilisation d’électrolyte à base de PC (sans EC) possible avec des électrodes de graphite<sup>[77]</sup>. Néanmoins, il possède une faible solubilité dans les alkylcarbonates linéaires et augmente fortement la viscosité des électrolytes ce qui limite son utilisation pour des applications à basse température. De plus, les SEI générées à l’anode sont très résistives ce qui limite les régimes de cyclage de la batterie<sup>[78],[79],[80]</sup>.

### 1.2.2.3. Les additifs

Les additifs sont des composés ajoutés dans l’électrolyte avec une concentration ne dépassant pas les 10 % massique. Ils visent à apporter des propriétés faisant défaut à l’électrolyte ou à inhiber certains mécanismes réactionnels parasites<sup>[7]</sup>. Les additifs peuvent remplir différents rôles au sein de l’électrolyte d’une batterie lithium-ion, à savoir :

- i. Former des films de passivation fonctionnels (SEI à l’anode, CEI à la cathode)
- ii. Protéger la batterie de la surcharge par le biais de navettes rédox
- iii. capter l’eau, l’HF ou encore les ions métalliques pour inhiber les réactions parasites
- iv. ignifuger l’électrolyte par le biais de retardateur de flamme afin d’améliorer la sécurité des batteries

Ce groupe de composés étant très vaste, nous allons seulement nous intéresser dans cette étude aux additifs qui améliorent les performances des batteries lithium-ion 5 V.

Dans ce groupe, les anhydrides<sup>[81],[82],[83],[11],[84]</sup> sont des composés remarquables et aussi efficace sur les électrodes LNMO que sur les anodes à bas potentiel. On retiendra notamment

l'anhydride succinique et l'anhydride maléique qui permettent d'améliorer les performances en cyclage des électrodes de graphite<sup>[85]</sup>, de silicium<sup>[86],[87]</sup> mais aussi celles des systèmes graphite/LNMO<sup>[88],[89]</sup>. L'anhydride succinique apparaît comme un formeur de SEI sur le graphite efficace<sup>[88]</sup> et apporte de la stabilité à l'oxydation au système Gr/LNMO en formant un film de passivation fonctionnel à la surface de l'électrode LNMO<sup>[12]</sup>. Il en est de même pour l'anhydride glutarique qui forme un film de passivation sur l'électrode LNMO dans le système LTO/LNMO. Ce film est enrichi en composés organiques issus de la dégradation de l'anhydride glutarique par rapport à l'électrolyte sans cet additif. Il favorise également la production de fluorophosphates ( $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ ) à la place de LiF. Les anhydrides sont donc une famille d'additifs intéressante, capable d'apporter de la stabilité au système Gr/LNMO en formant des films de passivations efficaces.

Les carbonates fluorés sont utilisés en tant que co-solvant dans les batteries lithium-ion fonctionnant avec une électrode haute tension afin d'en améliorer l'efficacité<sup>[14],[90]</sup>. Ils sont plus stables en oxydation que leurs homologues non fluorés. FEC est le carbonate fluoré le plus utilisé dans la formulation d'électrolytes pour batteries lithium-ion. Aussi bien en tant qu'additif que co-solvant, il permet de protéger efficacement les électrodes négatives en graphite<sup>[91]</sup> ou en silicium<sup>[92],[93],[94]</sup> de la dégradation au cours des cycles par le biais d'une SEI efficace issue la réduction de ce composé. Lorsqu'il est présent en tant qu'additif ([FEC] < 5 %) dans un système comprenant une électrode LNMO, FEC n'améliore les performances que sur de nombreux cycles et permet de conserver la structure de la matière active<sup>[14],[90]</sup>. Il améliore également les performances en cyclage du système Gr/LNMO. FEC est un additif intéressant pouvant former des SEI fonctionnels et préserver la structure des électrodes LNMO.

Certains sels présentent des propriétés intéressantes et sont utilisés comme additif dans la formulation des électrolytes. On retiendra notamment LiBOB pour ses propriétés de formeur de SEI et sa stabilité thermique. Il permet ainsi d'améliorer les performances en cyclage d'accumulateurs même lorsqu'il est présent à quelques pourcents<sup>[76],[16]</sup>. L'oxalato difluoroborate de lithium (LiODFB) présente également des propriétés intéressantes car il combine les avantages de LiBOB mais aussi de  $\text{LiBF}_4$  et possède moins d'inconvénients<sup>[79]</sup>. Il permet de former des SEI efficaces, de passiver l'aluminium et il permet également d'avoir une bonne conductivité ionique. Il est cependant sensible aux traces d'eau. Le lithium bis(2-méthyl-2-fluoromalonato) borate (LiBMFMB) est un additif utilisé pour améliorer les performances des électrodes de graphite<sup>[95]</sup>, des électrodes LNMO<sup>[95]</sup> et également du système complet Gr/LNMO<sup>[96]</sup> en améliorant l'efficacité coulombique.

LiBOB est un additif qui permet d'améliorer les performances en cyclage des accumulateurs Gr/LNMO, c'est pourquoi il est intéressant de l'employer dans la formulation d'électrolyte pour des systèmes 5 V<sup>[15]</sup>.

### 1.2.3. Bilan des électrolytes

Les électrolytes pour batteries lithium-ion ont très largement été étudiés depuis plusieurs décennies. De ce fait, un large choix de matériaux (aussi bien des solvants, des sels ou encore des additifs) est aujourd'hui disponible afin de lever les verrous technologiques liés à l'utilisation de cathodes « haute tension » à 5 V.

L'utilisation des sulfones, des nitriles ou encore des liquides ioniques présente des perspectives très intéressantes. Le choix des solvants n'est pas simple car ces derniers doivent avoir une bonne stabilité à haute tension, générer des interphases optimales et leurs propriétés physico-chimiques ne doivent pas nuire aux performances de la batterie. Les alkyl carbonates sont connus pour former des films de passivation fonctionnels aux interfaces électrode/électrolyte (SEI) et c'est pour cela qu'ils seront les solvants de cette étude. Notre choix, plus précisément se porte sur l'EMC (grâce à sa faible viscosité, et son point de fusion bas) et du EC (un constructeur de SEI efficace).

LiPF<sub>6</sub> est un sel de choix pour l'électrolyte pour batteries Li-ion malgré son instabilité dans quelques conditions électrochimiques et en présence de traces d'eau. Notre étude portera sur la compréhension des mécanismes aux interfaces des électrodes des batteries LNMO/Graphite pour lesquels le LiPF<sub>6</sub> est le sel employé.

Par rapport aux additifs, nous avons exploré trois familles de molécules : les anhydrides (succinique et maléique), le sel LiBOB et le carbonate cyclique fluoré FEC. Ces quatre molécules ont montré une contribution bénéfique dans les systèmes graphite/LNMO mais la description exhaustive de leur rôle dans la performance des batteries reste diffuse dans la littérature.

## 2. Les interfaces et les interphases

Comme il a été mentionné précédemment, au cours du cyclage d'une batterie lithium-ion, les matériaux d'électrodes subissent des dégradations ou des changements intrinsèques à la réaction d'insertion du lithium. Cependant, la durée de vie et les performances des batteries sont également liées à l'évolution des interphases suite à la dégradation (parfois continue) de l'électrolyte aux interfaces des électrodes, aussi bien négative que positive<sup>[97],[98]</sup>.

Précisément, le terme adéquat à employer pour décrire cette zone intermédiaire entre l'électrode et l'électrolyte est objet de controverse<sup>[7]</sup>. L'interface reste la surface qui sépare deux phases homogènes et est définie par une surface. L'interphase est une phase intermédiaire générée par un équilibre entre deux matériaux qui se rejoignent et possède un volume. Les interphases générées sur les électrodes négatives (lithium, graphite, silicium) sont souvent stabilisées et sont appelées SEI. L'interphase cathode/électrolyte (CEI) est également générée par certains solvants ou additifs, mais reste difficile à stabiliser. Une partie des travaux de thèse se concentrera à l'étude de l'interphase à la surface de l'électrode en spinelle LNMO.

## 2.1. Les interphases (spontanées ou artificielles)

Les interphases, qui sont des films de passivations fonctionnels, sont issues de la dégradation des électrolytes. Néanmoins, des propriétés bien particulières sont attendues afin d'avoir une interphase permettant d'atteindre des performances optimales<sup>[99],[97]</sup> :

- i. elle doit être capable de conduire les ions lithium à travers sa structure
- ii. elle doit être un bon isolant électronique pour limiter la dégradation électrochimique continue de l'électrolyte
- iii. elle doit avoir une bonne adhésion à la surface de l'électrode ainsi qu'une bonne flexibilité pour supporter les changements de volume de l'électrode au cours des réactions d'insertion ou d'intercalation
- iv. elle doit être uniforme, homogène et être insoluble dans l'électrolyte

La SEI formée sur le graphite dans les batteries lithium-ion commerciales est issue de la réduction des alkylcarbonates de l'électrolyte qui se réduisent vers 1,0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ <sup>[97]</sup>. Le sel de lithium utilisé va également impacter la composition de la SEI.  $\text{LiPF}_6$  va se dégrader et former du fluorure de lithium (LiF) qui est aujourd'hui considéré comme un élément essentiel de la SEI<sup>[100]</sup>. Cependant, tous les alkylcarbonates ne sont pas équivalents malgré leur réduction quasi simultanée. Par exemple, l'éthylène carbonate (EC) est le meilleur formeur de SEI sur des anodes de graphite alors que le propylène carbonate (PC) ne génère pas une interphase stable. Certains alkylcarbonates linéaires conduisent à la formation d'une SEI comme le diméthyl carbonate (DMC), le méthylpropyl carbonate (MPC)<sup>[101]</sup> ou encore le méthylisopropyl carbonate (MiPC)<sup>[101]</sup>. A l'inverse, le diéthyl carbonate (DEC) ne permet pas d'avoir une SEI efficace. Dans les formulations de carbonate linéaires et cycliques, 20 % d'EC est souvent considéré comme suffisant pour obtenir une SEI efficace sur le graphite.

Lorsque des solvants utilisés dans la formulation de l'électrolyte ne conduisent pas à la formation d'une SEI stable, il est nécessaire d'introduire des additifs qui joueront ce rôle. Ces additifs sont généralement ajoutés dans des quantités allant de 0,1 à 5 % en masse et peuvent avoir des structures très variées. Les plus couramment rencontrés sont des hétérocycles à 5 chaînons contenant de l'oxygène (-O-C(=X)-O- où X = O, S), une fonction vinyle comme dans le vinylène carbonate (VC) ou des groupements acrylonitrile<sup>[102]</sup>. Le fluor (F) et les groupements cyano (-CN) sont également utilisés comme substituants aux atomes d'hydrogène dans de nombreux composés. On citera par exemple le fluoroéthylène carbonate (FEC) ou le difluoroéthylène carbonate ( $\text{F}_2\text{EC}$ ). La présence de groupements dans la structure de l'additif (tels que -O-, -C=O, -O-C=O-, -S-, -C≡N) est très utile pour le transport des ions lithium à travers la structure de la SEI<sup>[103]</sup>. L'introduction du fluor dans une structure chimique aura pour effet de diminuer l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO). L'additif va donc se dégrader prioritairement par rapport à l'électrolyte<sup>[103]</sup>.

## 2.2. Composition et structure de la SEI

La SEI formée à l’interface graphite/électrolyte possède un rôle très important dans les performances des batteries lithium-ion. Elle permet le passage des ions lithium à travers sa structure tout en préservant l’électrolyte de la dégradation et l’intégrité du graphite. Peled<sup>[104]</sup> utilisa ce terme pour la première fois lors d’études de la surface de métaux alcalins en milieu non aqueux. Il proposa un modèle de structure dans lequel la SEI est un film ne faisant pas plus de 25 Å et qui est constitué de produits insolubles issus de la réaction entre l’électrolyte et les métaux. Par la suite Thevenin et Müller<sup>[105]</sup> ont suggéré plusieurs modifications au modèle de la SEI proposé. Ils ont également proposé un modèle de type polymère-électrolyte interphase (PEI) dans lequel l’anode (lithium dans un électrolyte à base de PC) est recouverte avec une PEI composée de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , de  $\text{LiClO}_4$  et d’oxyde de polypropylène  $(-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$  formé par la réduction puis la polymérisation du PC. Ils ont proposé un modèle de type « solide-polymère électrolyte » (SPL) dans lequel le film de surface est une dispersion de composés solides dans un électrolyte polymère. Le dernier modèle proposé est celui de la couche compacte stratifiée (compact-stratified layer – CSL) qui représente la SEI par deux couches à la surface de l’anode. La première étant la SEI et la deuxième est de la PEI. Suite à une étude menée sur la SEI par X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) et infrarouge, Aurbach a également proposé un modèle de SEI multicouche (de 3 à 5 couches)<sup>[106],[107]</sup>. La figure ci-dessous représente ce dernier modèle.

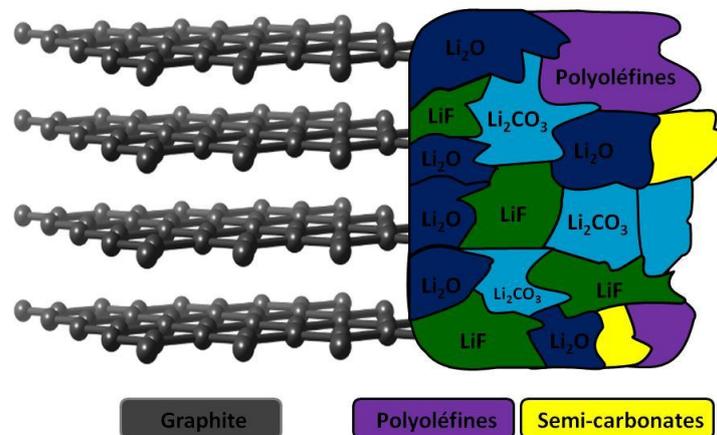


Figure 13 : Représentation schématique de la SEI proposée par Aurbach et Peled (adapté des références<sup>[106],[107]</sup>)

Les études réalisées sur la SEI présente sur le lithium et sur le graphite ont révélées la présence de composés minéraux et organiques ( $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ,  $\text{ROLi}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li})_2$ , polycarbonates,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) à partir d’électrolyte de type alkylcarbonate en présence de  $\text{LiASF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$  ou encore  $\text{LiClO}_4$ <sup>[108],[97]</sup>. Edström a également étudiée de près la SEI, sa composition et sa structure à l’aide d’analyses XPS à source synchrotron. Elle a montré que  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Li}_2\text{O}$  ne sont pas des composés toujours présents dans la SEI et  $\text{Li}_2\text{O}$  pourrait être un artéfact de la pulvérisation d’argon  $\text{Ar}^+$  sur  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ <sup>[109]</sup>. Ces résultats suggèrent également la présence d’un gradient de concentration d’espèces à l’intérieur de la SEI dont l’épaisseur peut aller jusqu’à 150 Å<sup>[110],[111]</sup>. Ce gradient est représenté sur la figure ci-dessous.

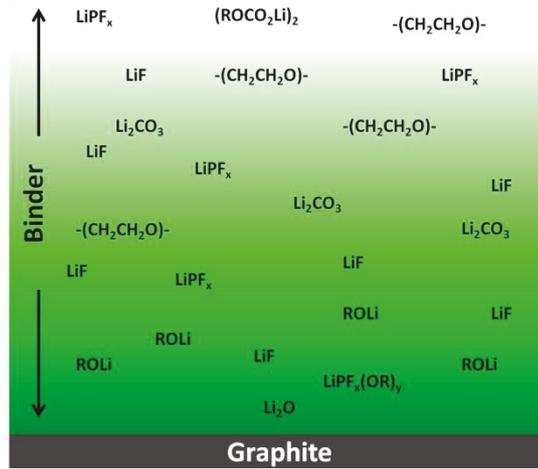


Figure 14 : Représentation schématique de la structure de la SEI basée sur un gradient de concentration (adaptée de la référence<sup>[110]</sup>)

Les produits de dégradations générés au sein de l’électrolyte peuvent également altérer la surface de la cathode et générer une interphase (appelée Cathode/Electrolyte Interface)<sup>[112]</sup>.

K. Edström, M. Herstedt et D. Abraham<sup>[109]</sup> ont proposé une autre représentation de la SEI sur le graphite à partir d’électrolytes à base d’alkylcarbonates de LiPF<sub>6</sub> (figure 15).

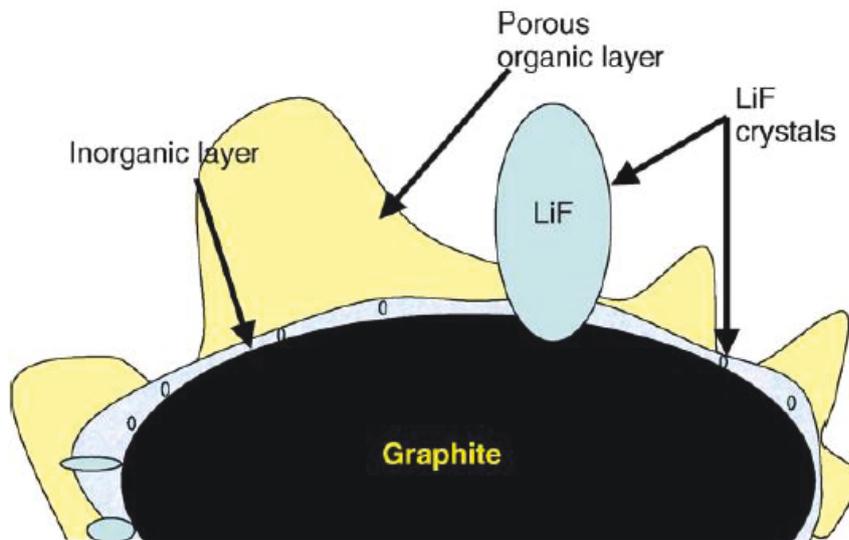


Figure 15 : Représentation schématique de la SEI sur le graphite selon la référence<sup>[109]</sup>

L’interphase d’électrolyte solide (SEI) des électrodes de graphite a été étudiée en profondeur en utilisant des techniques telles que la spectroscopie photoélectronique (PES) et la spectroscopie à rayons X. En combinant des mesures sur des composés de référence avec des électrodes en graphite cyclées dans différents électrolytes, il est possible d’analyser la chimie de l’interphase d’électrolyte solide (SEI). La présence de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est contestée car ce composé n’est pas observé dans les anodes extraites de cellules hermétiquement fermées qui n’ont jamais été

exposées à l'air. Les résultats montrent que la manipulation des échantillons est cruciale pour la composition chimique de la SEI observée.

LiF est formé pendant le cyclage de l'électrode. La quantité de LiF mesurée dans la SEI est influencée par plusieurs facteurs qui incluent le stockage, la température, la durée du cyclage et le type de sel de lithium dans l'électrolyte. LiF peut également être généré lors du bombardement de l'échantillon par des ions  $\text{Ar}^+$  (etching process). La préparation et la manipulation soigneuse des échantillons sont déterminantes pour connaître les constituants exacts de la SEI. Les réactions avec l'air, l'humidité et les solvants de rinçage peuvent introduire des artéfacts ou modifier la composition de la SEI<sup>[113],[114],[115]</sup>. La figure ci-dessous (figure 16) illustre quelques réactions pouvant se produire lorsque les composés de la SEI sont en contact avec l'air ou des traces d'eau.

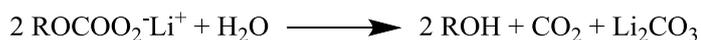
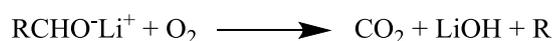


Figure 16 : Réactions des composés de la SEI avec le dioxygène ou l'eau en cas de contact de l'électrode avec l'atmosphère (d'après les références<sup>[113],[114],[115]</sup>)

Lors de la caractérisation des électrodes, il sera donc nécessaire d'éviter toute exposition à l'atmosphère ou à d'autres produits qui pourraient altérer les composés présents dans la SEI sur le graphite. Il en sera de même pour l'étude des interphases présentes sur les électrodes positives.

### 2.3. Composition et structure de la cathode-électrolyte interface

Les cathode/électrolyte interphase sont des films d'épaisseur beaucoup plus faible que celle des SEI présentes sur les anodes. Edström a introduit le terme de « Solid Permeable Interface »<sup>[116]</sup> lors de l'étude des cathodes en  $\text{LiFePO}_4$  à l'aide d'XPS. Ces résultats montrent que l'interphase formée sur la LFP avec un électrolyte à base de carbonates et de  $\text{LiPF}_6$  est beaucoup plus fine que celle sur le graphite<sup>[110]</sup>. Comme pour les analyses sur la  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO), l'interphase à la cathode est constituée majoritairement de composés polymériques (PEO, PEC, etc.), de LiF et de  $\text{Li}_x\text{PF}_y$ . Cependant, elle ne contient pas d'oxydes de lithium, d'alcoolates de lithium et peu d'alkylcarbonates de lithium<sup>[110],[116]</sup>. Une représentation schématique de ces interphases sur une anode de graphite et sur une cathode LFP a été proposée.

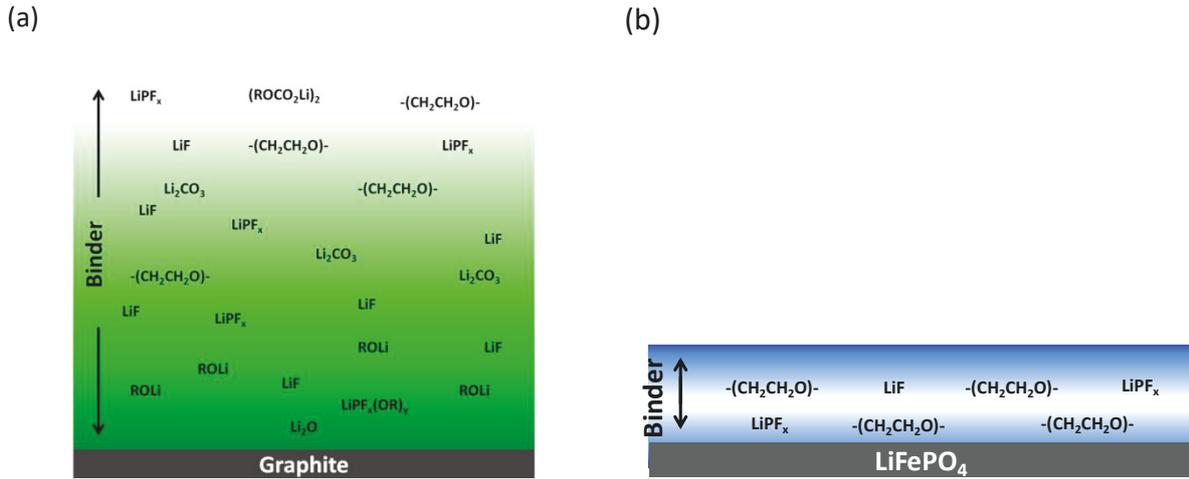


Figure 17 : Représentation schématique de l’interphase à l’anode en graphite (a) et à la cathode LFP délithiée ( $E = 4,2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ) (d’après la référence <sup>[110]</sup>)

Liu a aussi mis en avant la présence de PEO sur la LMO et a étudié l’impact de la formulation de l’électrolyte à base de carbonate et de  $\text{LiPF}_6$  sur la présence de polymère de type PEO-dialkyl-éther et PEO à la CEI<sup>[112]</sup>. Ces résultats ont permis d’émettre l’hypothèse que le méthanoate de lithium généré à l’interface de l’anode au cours du cyclage migre à travers l’électrolyte et vient former ces polymères avec les molécules de solvants à l’interface cathodique.

La CEI sur la  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  a été très attentivement étudiée par Qian <sup>[117]</sup> au moyen d’XPS, de microscope électronique à balayage (MEB) et de diffraction des rayons X (DRX). Ces analyses ont mis en évidence la présence de polymères type PEO, de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{LiF}$  à la surface de la cathode et que sa composition était impactée par les additifs utilisés (FEC, VC et ES). FEC, qui présente les meilleures performances en cyclage parmi ces additifs, semble avoir une CEI de faible épaisseur et majoritairement constituée de  $\text{LiF}$ .

L’effet du stockage à l’état chargé sur l’interface LNMO/alkylcarbonates a été étudiée par Yang<sup>[118]</sup> à l’aide d’XPS et d’infrarouge. Il a constaté que l’interface est instable lorsque la LNMO est chargée au-delà de  $4,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ , qu’elle est composée de polyéthylène carbonate (PEC) et que ces polymères ne se forment qu’en présence d’EC.

Les additifs peuvent agir sur l’interface de la cathode et forment une CEI efficace à leur surface. C’est le cas du LiBoB qui forme un film de passivation fonctionnel et améliore les performances des électrodes  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ <sup>[119]</sup> et  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ <sup>[16]</sup> en réduisant la dissolution des métaux de transition. Il semble donc que LiBOB réduit la dégradation de l’électrolyte qui génère la formation de  $\text{PF}_5$  et d’ $\text{HF}$ <sup>[119]</sup>. Les analyses de ces surfaces montrent une CEI moins riche en polymères de type PEC comparé à l’électrolyte de référence utilisé (EC/DEC (1/1),  $\text{LiPF}_6$  1 M). L’interface des cathodes à haut potentiel peut donc être modifiée par l’ajout d’additif dans la formulation de l’électrolyte.

La composition et la structure de la SEI et de la CEI sont directement impactées par la formulation de l'électrolyte utilisé. Il est donc nécessaire de comprendre les mécanismes en jeu au niveau des différentes interfaces

## 2.4. Réduction des électrolytes – formation de la SEI

De nombreux mécanismes de dégradations des électrolytes ont été proposés afin de comprendre la formation de la SEI et sa structure. Les alkylcarbonates se réduisent de façon électrochimique à la surface de l'anode de graphite et différents mécanismes sont proposés selon la structure des solvants, cyclique ou linéaire.

Les alkylcarbonates linéaires peuvent se réduire selon les mécanismes qui sont présentés ci-dessous<sup>[120],[121], [7],[9]</sup>.

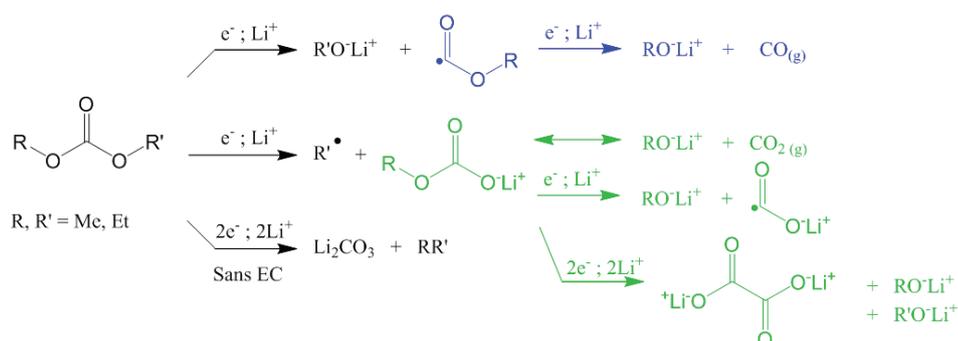


Figure 18 : Mécanismes de dégradations des alkylcarbonates linéaires selon un mécanisme à un ou deux électrons

Les alkylcarbonates linéaires se réduisent pour former des composés tels que les alcoolates de lithium  $RO^-Li^+$ , les « lithium alkylcarbonates »  $ROCOO^-Li^+$  et le carbonate de lithium  $Li_2CO_3$ . Ces différents éléments sont identifiés comme des composés présents dans la SEI. Différents gaz vont également être générés au cours de ces mécanismes tels que du  $CO_2$  ou encore de l'éthane. Une formation de gaz trop importante peut engendrer des problèmes de sécurité dans l'utilisation de la batterie.

Au cours des mécanismes présentés sur la figure précédente, des radicaux sont également formés ( $R^\bullet$ ,  $R-O-C^\bullet=O$  ou encore  $O=C^\bullet-O^-Li^+$ ) et ces derniers peuvent également réagir, soit sur d'autres radicaux, soit sur des molécules de solvants et génèrent ainsi du gaz ou des composés de type « oxalate » selon mécanismes décrits ci-dessous.

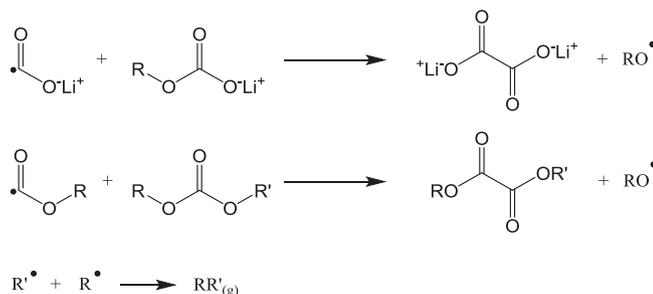


Figure 19 : Mécanismes de réactions de radicaux formés au cours de la dégradation des alkylcarbonates linéaires<sup>[122]</sup>

Les alkylcarbonates cycliques se réduisent également selon les mécanismes proposés ci-dessous<sup>[123],[124],[97]</sup>.

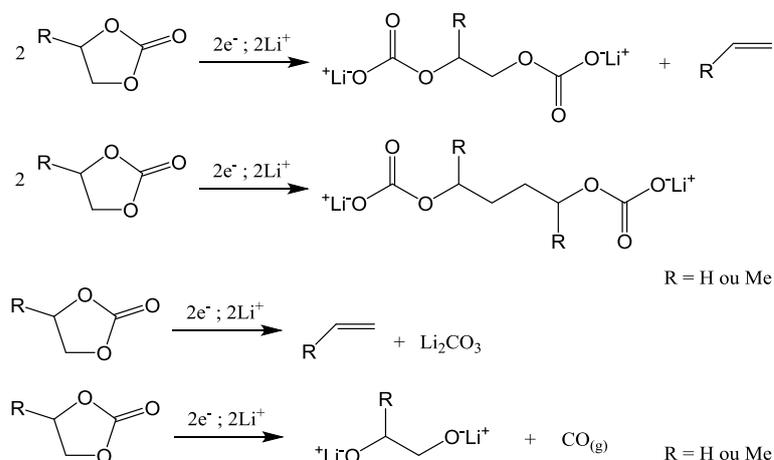


Figure 20 : Réduction électrochimique des alkylcarbonates cycliques (références<sup>[123],[124],[97]</sup>)

Les alkylcarbonates cycliques génèrent ainsi  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , des gaz (éthylène ou propylène ou CO), des alkyldiolates de lithium et des alkyldis-(carbonate) de lithium.

La SEI comporte aussi des parties composées de différents polymères tels que le polyéthylène glycol (PEG/PEO) ou encore des polycarbonates. Leur formation peut être expliquée par des réactions successives entre les alcoolates de lithium (qui sont des produits de la réduction des alkylcarbonates linéaires) et les carbonates cycliques. Les polymères obtenus comportent des groupements carbonate ou/et des groupements éther. Ces mécanismes proposés par Gachot sont présentés dans les figures ci-dessous<sup>[125]</sup>.

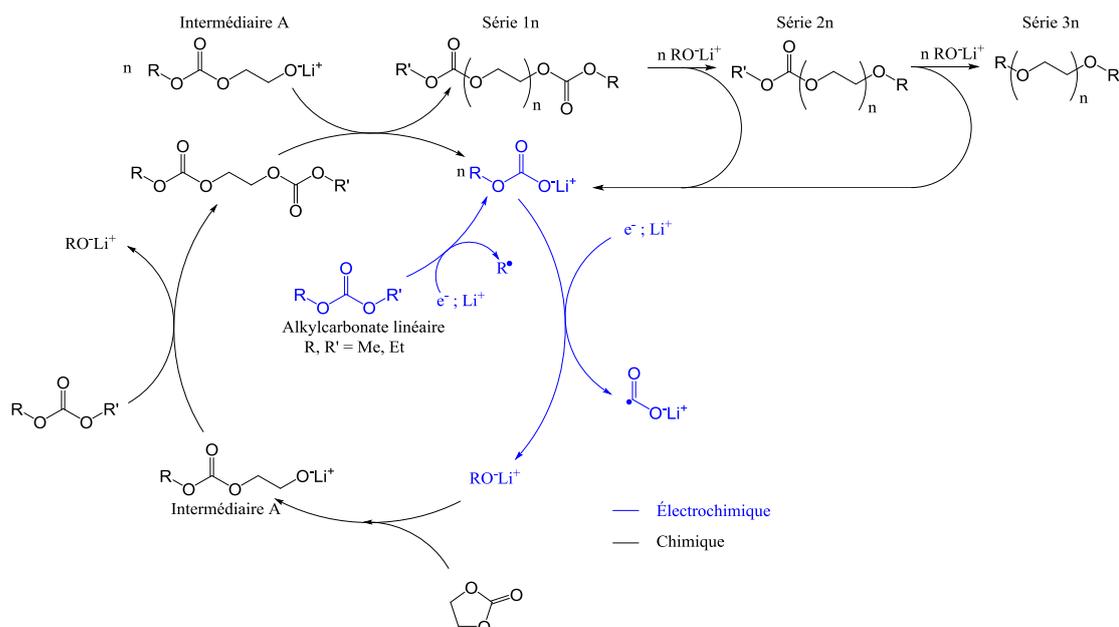


Figure 21 : Mécanisme de formation des polymères de la série 1n, 2n et 3n (réf<sup>[125]</sup>)

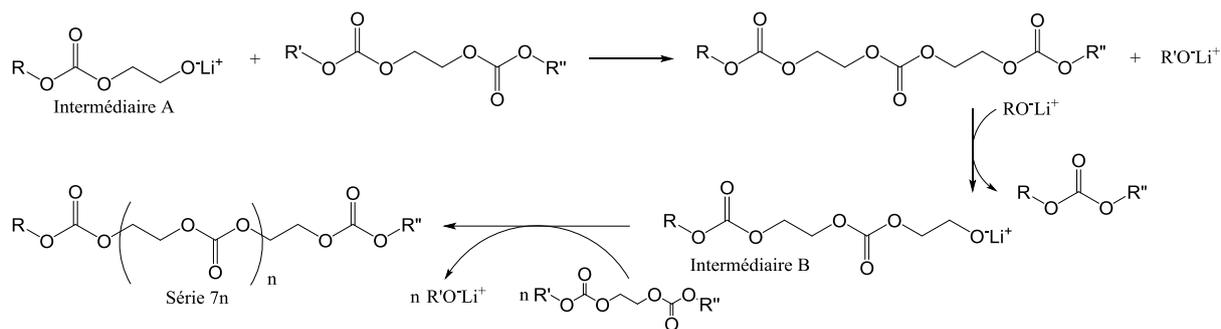


Figure 22 : Mécanisme de formation des polymères de la série 7n (réf<sup>[125]</sup>)

Les sels de lithium utilisés dans la formulation de l'électrolyte vont également se réduire pour former différents composés dont LiF qui va être très présent dans la SEI. LiF peut être formé par la réduction de LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub> ou LiPF<sub>6</sub>. La figure ci-dessous résume les mécanismes de réduction des sels de lithium.

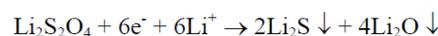
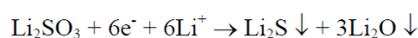
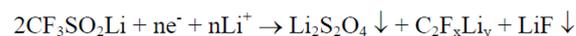
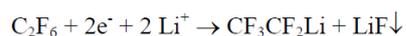
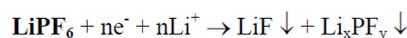
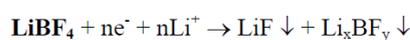


Figure 23 : Mécanismes de réduction de LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiNTf<sub>2</sub> (lithium bis(trifluorométhane)sulfonimide) et LiTf (lithium trifluorométhanesulfonate)<sup>[126]</sup>

Comme expliqué dans la partie « 1.2 les électrolytes », les additifs formeurs de SEI vont avoir un impact important sur la structure et la composition de la SEI. Certains mécanismes de réduction des additifs que nous allons utiliser au cours de ces travaux ont déjà été proposés dans la littérature.

Le fluoroéthylène carbonate est connu pour former des interfaces stables sur le graphite. Des mécanismes basés sur une réactivité similaire à celle d'EC ont été proposés pour expliquer la formation de polymères fluorés à la surface d'anode en silicium<sup>[127]</sup>. Comme des liaisons C-F n'ont pas toujours été observées, des mécanismes impliquant la génération de gaz fluorés volatiles (comme C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F) ont été proposés<sup>[128]</sup>. Un mécanisme dans lequel FEC donne du VC et du LiF a également été proposé pour expliquer la formation d'oligomères à la surface d'anode en silicium<sup>[92]</sup>. Cependant, ce mécanisme est controversé suite à la différence des SEI observées en présence de VC ou de FEC<sup>[129]</sup> malgré que d'autres analyses appuient ce mécanisme<sup>[93]</sup>. L'ensemble de ces mécanismes est présenté sur la figure ci-dessous.

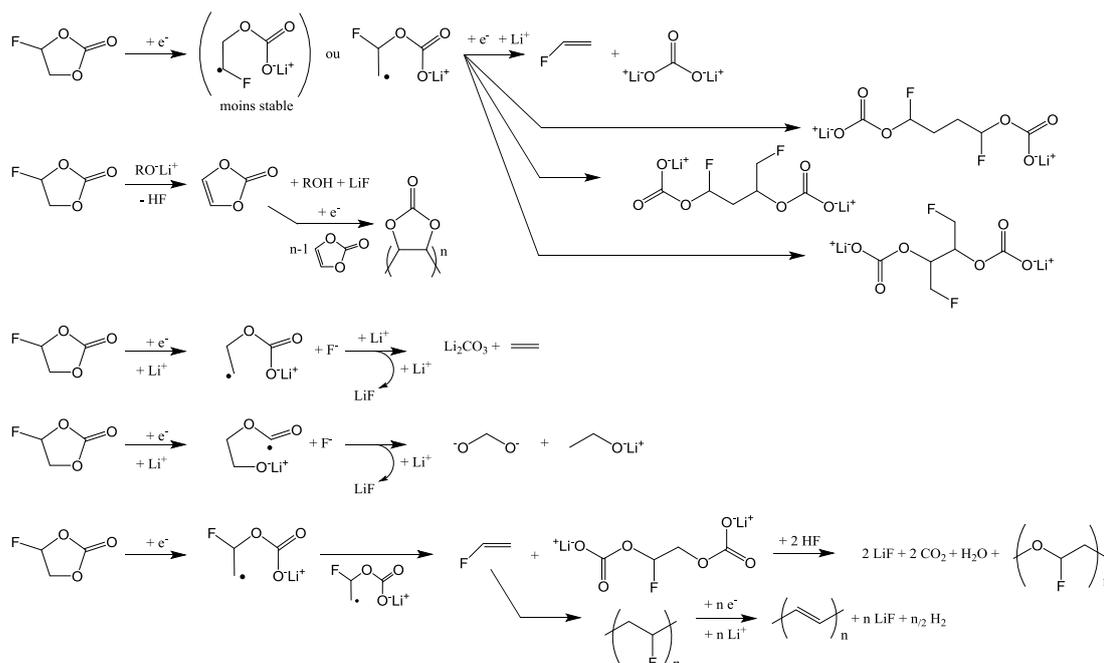


Figure 24 : Mécanismes de réduction proposés du fluoroéthylène carbonate (issus des références [127],[92],[130],[131])

LiBOB qui est aussi considéré comme formeur de SEI, a été utilisé dans des électrolytes à base de carbonate. L'électrode de graphite cyclée avec cet additif a ensuite été analysée par XPS et les résultats ont montrés la présence de  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , de  $\text{LiBO}_2$ , de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et une augmentation de la présence de groupements carbonate dans la SEI<sup>[132]</sup>. Un mécanisme d'action de cet additif (illustré ci-dessous) à été proposé pour expliquer l'augmentation de ces groupements en surface.

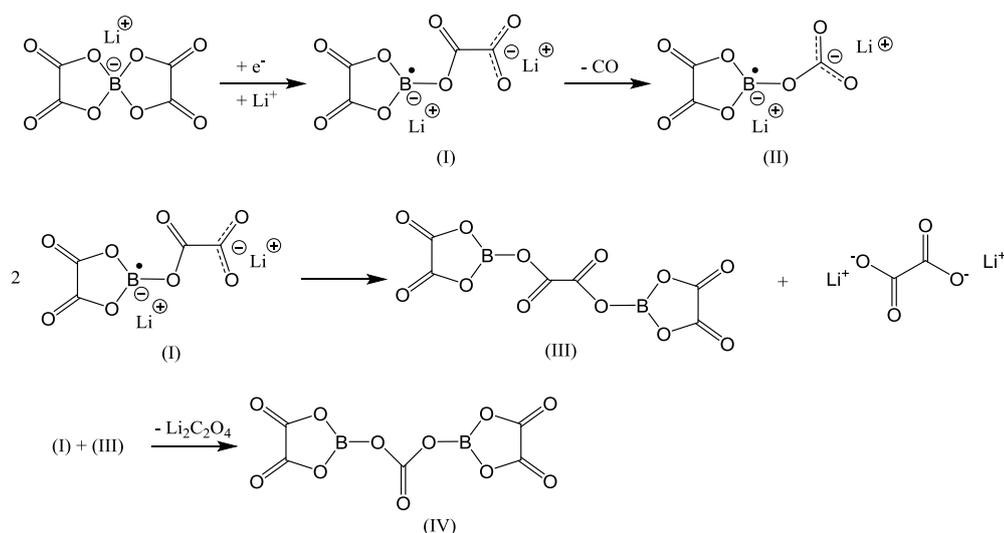


Figure 25 : mécanisme proposé pour la réduction du LiBoB à l'interface du graphite (d'après la référence<sup>[132]</sup>)

Pour résumer, l'ensemble de l'électrolyte subi de nombreuses dégradations électrochimiques et chimiques qui ont pour conséquences de produire des espèces solubles et insolubles. Les espèces insolubles vont se déposer à l'interface qui les a générées, le graphite, et former la SEI.

Les réactions d'oxydations des électrolytes aux cathodes à haut potentiel sont toutes aussi complexes.

### 2.5. Oxydation des électrolytes – Formation de la CEI

Les alkylcarbonates possèdent également une stabilité cathodique limitée. Lorsqu'une cathode 5 V sera utilisée dans une batterie lithium-ion, ces solvants vont subir une oxydation forte et former différents produits de dégradation.

Des mécanismes d'oxydation des alkylcarbonates ont déjà été proposés par Moshkovich<sup>[133]</sup>. Ils sont présentés sur la figure ci-dessous.

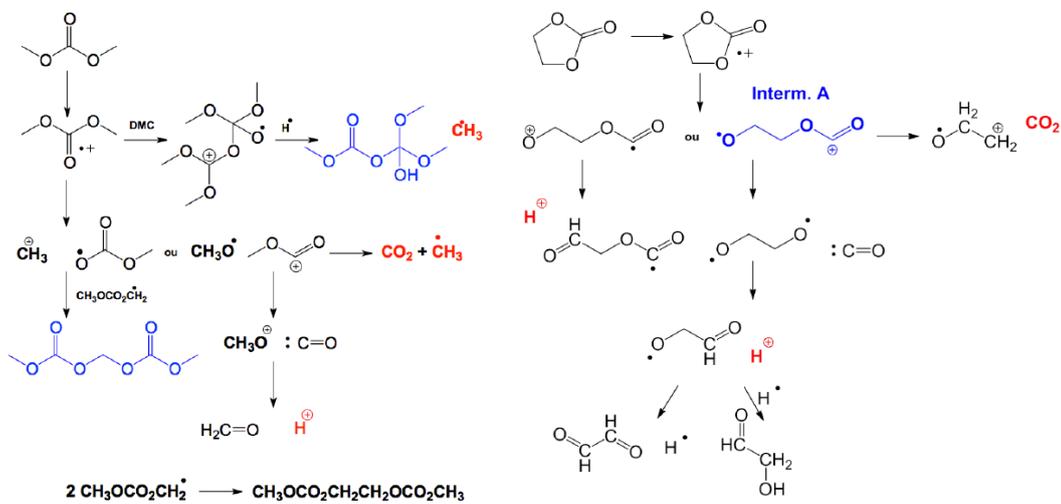


Figure 26 : Mécanismes de décomposition en oxydation de l'EC et du DMC (d'après la référence [133])

Les produits générés (intermédiaire A) peuvent réagir sur d'autres molécules de solvant selon le mécanisme ci-après et générer différents composés dont des polymères. Ces polymères peuvent se déposer à la surface de la cathode et participer à la formation de l'interphase.

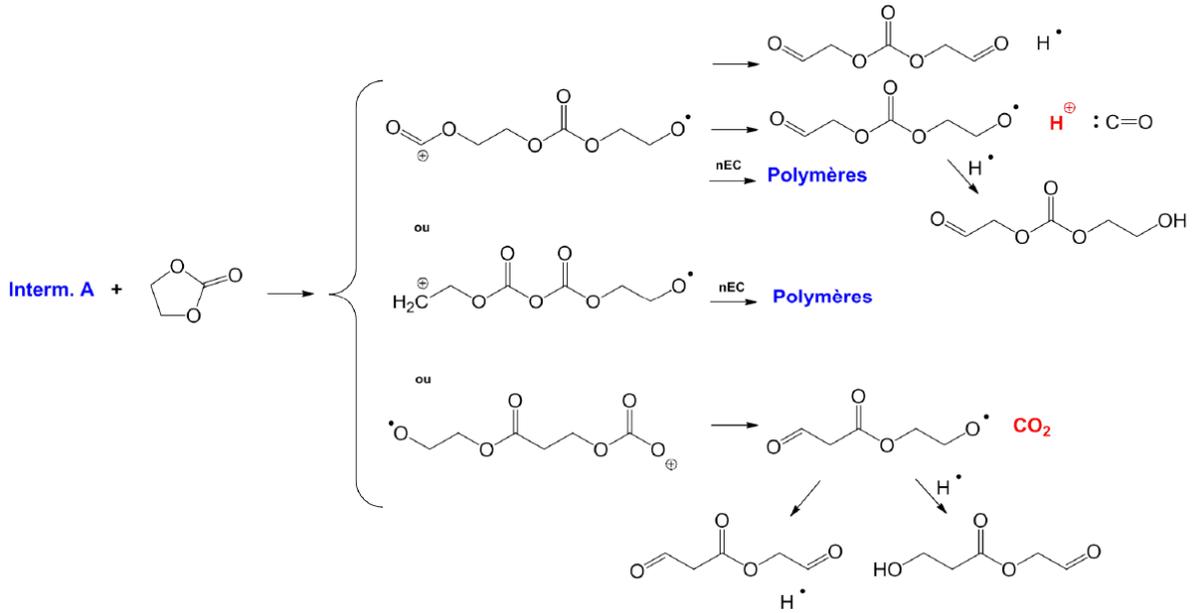


Figure 27 : Mécanismes de formations de polymères issus des produits de dégradations en oxydation d'EC (d'après la référence [133])

LiBoB semble former une interphase efficace sur les cathodes à haut voltage de type LNMO<sup>[119]</sup>. Des mécanismes d'oxydation du LiBoB ont été proposés dans la littérature pour expliquer la formation d'un film polymère à la surface de la cathode. Le mécanisme associé, impliquant l'EC est décrit dans la figure ci-dessous.

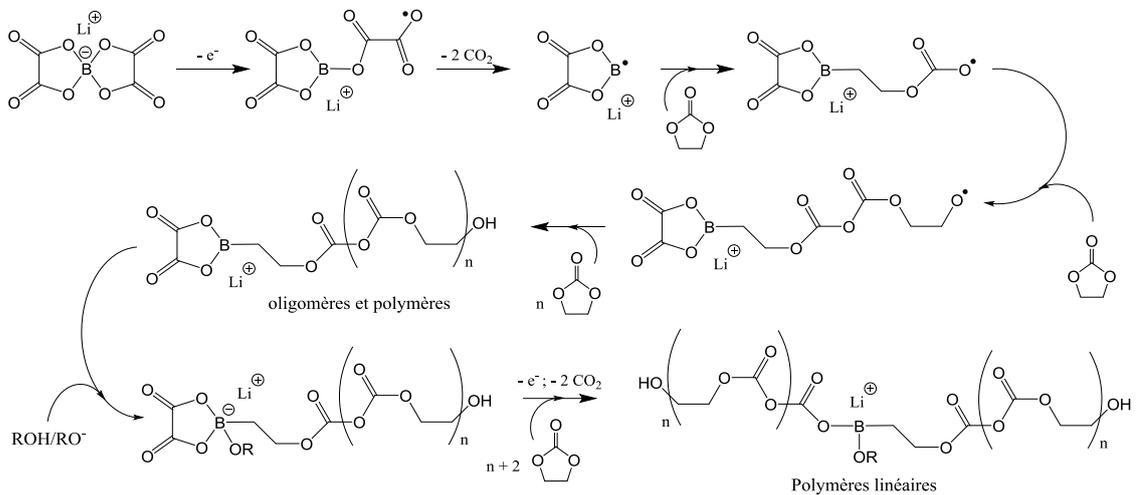


Figure 28 : Mécanisme de formation d'un polymère linéaire par oxydation à la cathode du LiBoB (d'après la référence [134])

Le fluoroéthylène carbonate permet d'améliorer les capacités réversibles de cathodes dont le potentiel de fonctionnement est supérieur à 4,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>[135],[13]</sup>. Cet additif s'oxyde à la surface de cathodes à haut potentiel et forme un film de passivation fonctionnel à la surface des

cathodes. Les mécanismes d'oxydation ne sont pas clairement identifiés. Toutefois, des calculs DFT ont permis de mettre en évidence de possible schéma réactionnel, proposés ci-dessous (figure 29)<sup>[136]</sup>.

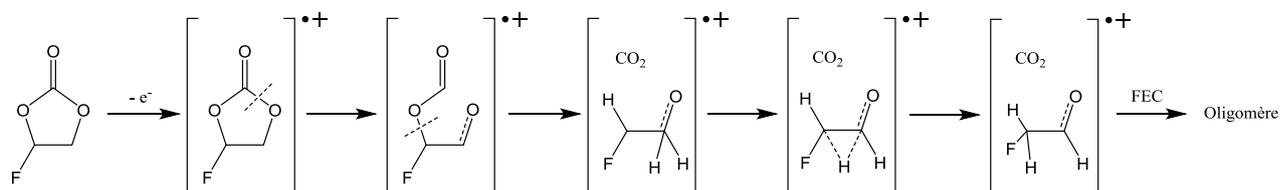


Figure 29 : mécanisme proposé pour l'oxydation du FEC à haut potentiel conduisant à la formation d'oligomères (d'après la référence<sup>[136]</sup>)

Aucun mécanisme de dégradation dans les accumulateurs 5 V n'a été proposé pour l'oxydation des anhydrides à la surface des cathodes.

Les mécanismes d'oxydation des électrolytes et des additifs ont été peu étudiés dans la littérature à l'inverse des mécanismes de réduction sur les anodes. Il faut donc comprendre les phénomènes aux interfaces des cathodes à haut potentiel afin d'avoir une vision d'ensemble de tous les mécanismes. Cela permettra de comprendre l'effet synergique de toutes les réactions au sein de la batterie et leur impact sur ses performances.

### 3. Évolution et vieillissement des batteries

Comme il a été vu précédemment, de nombreuses réactions se produisent à l'anode et à la cathode d'une batterie lithium-ion. Même si une partie de ces réactions est nécessaire afin de produire des films de passivation fonctionnels à la surface des électrodes, des réactions parasites se produisent et réduisent considérablement la durée de vie des batteries. Nous allons donc nous intéresser à l'ensemble de ces phénomènes qui constituent le vieillissement des batteries lithium-ion.

Il existe de nombreuses réactions parasites au sein de l'électrolyte qui vont accélérer le vieillissement de l'électrolyte. Ces réactions peuvent être chimiques ou électrochimiques. Malgré tous les efforts fournis pour obtenir des matériaux purs et anhydres, chaque élément qui constitue la batterie est susceptible de contenir des impuretés qui participeront au vieillissement de la batterie.

Les traces d'eau présentes dans l'électrolyte ainsi que l'oxygène dissous peuvent se réduire à la surface de l'anode. Il en est de même pour le dioxyde de carbone formé lors de la réduction des solvants. Les mécanismes de réduction de ces différents composés sont présentés dans la figure 30<sup>[7]</sup>.

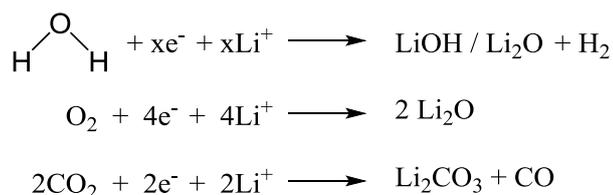


Figure 30 : Réactions de réductions d'impuretés ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) présentes dans l'électrolyte (d'après la référence<sup>[7]</sup>)

$\text{LiPF}_6$  a été présenté comme un sel peu stable thermiquement. La réaction de décomposition de  $\text{LiPF}_6$  est un équilibre entre le sel de lithium,  $\text{LiF}$  et  $\text{PF}_5$ . Étant une base Lewis,  $\text{PF}_5$  va réagir avec l'eau pour former  $\text{POF}_3$  et  $\text{HF}$  (réactions présentées sur la figure 31).  $\text{HF}$  est un élément néfaste lorsqu'il est en quantité importante dans l'électrolyte puisqu'il induira ensuite d'autres réactions (présentées par la suite).

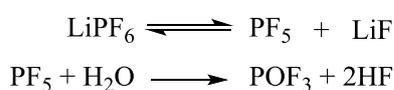


Figure 31 : Décomposition thermique de  $\text{LiPF}_6$  et réactions des produits de décomposition avec l'eau pour former  $\text{HF}$  et  $\text{POF}_3$

$\text{HF}$  formé va pouvoir réagir avec les ions lithium pour générer  $\text{LiF}$  et  $\text{H}^+$ . Ce dernier va pouvoir réagir sur  $\text{LiPF}_6$  pour donner  $\text{HF}$  et  $\text{PF}_5$ . Ces réactions accélèrent la formation d' $\text{HF}$  et de  $\text{PF}_5$ , ce qui réduit fortement la durée de vie de la batterie.

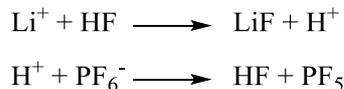


Figure 32 : Action d' $\text{HF}$  sur  $\text{LiPF}_6$

$\text{PF}_5$  généré va également induire d'autres réactions de dégradation sur les solvants utilisés dans la formulation de l'électrolyte mais aussi sur les composants de la SEI.  $\text{PF}_5$  va réagir avec  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ,  $\text{RCO}_2\text{Li}$  ou encore les alkylcarbonates (plus particulièrement EC et ouvrir son cycle<sup>[137],[138]</sup>) selon les mécanismes sur la figure 33.

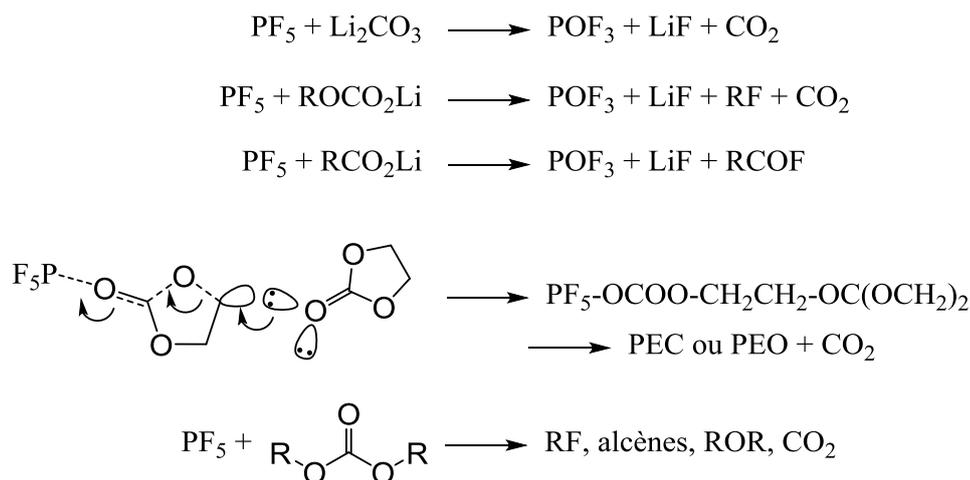


Figure 33 : Action de  $\text{PF}_5$  sur différents composants de la SEI ou de l'électrolyte (d'après les références <sup>[137],[138]</sup>)

Les réactions de dégradation des accumulateurs sont nombreuses et réduisent considérablement leur durée de vie. Nous nous intéresserons à de possibles mécanismes se produisant aux interfaces.

#### 4. Bilan de l'état de l'art

Les accumulateurs Gr/LNMO permettent d'augmenter la densité d'énergie des batteries lithium-ion actuelles. Néanmoins, des problèmes liés à l'utilisation de cette électrode positive ne sont pas résolus. En effet, les métaux de transition qui composent la matière active se dissolvent partiellement dans les électrolytes classiques à base d'alkylcarbonates et de  $\text{LiPF}_6$ . L'électrolyte lui-même est oxydé à haut potentiel ( $E > 4,4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ). L'ajout d'additif à l'électrolyte permet de stabiliser les interphases sur les électrodes afin d'améliorer les performances des cellules Gr/LNMO en terme de durée de vie, de nombre de cycles effectifs et d'autodécharge. Les additifs concernés par cette étude sont le fluoroéthylène carbonate (FEC), l'anhydride succinique (AS), l'anhydride maléique (AM) et le lithium bis(oxalato)borate (LiBOB). Aujourd'hui, les mécanismes d'action de ces additifs ne sont pas connus avec certitude.

Ces travaux de thèse ont pour objectifs d'étudier les interfaces d'accumulateurs Gr/LNMO en présence d'additifs afin de comprendre leur mode d'action et d'évaluer leurs effets sur ce type d'accumulateur.

## Chapitre II – Interface lithium/Électrolyte

Le lithium est le métal qui possède le potentiel d’oxydoréduction le plus bas ( $E = 3,04 \text{ V/ENH}$ ) ce qui fait de lui un élément fortement réducteur. Or, ce métal est quotidiennement utilisé dans l’étude des électrodes pour batteries en tant que contre électrode dans des systèmes de demi-pile. Lors de son utilisation, l’électrolyte va subir de nombreuses réactions chimiques et électrochimiques à son interface. Ces réactions vont naturellement former un film de passivation à sa surface en plus d’autres produits de dégradations. Dans le cas d’un électrolyte à base de carbonates organiques, on retrouvera comme produits de dégradations des carbonates, des semi-carbonates ( $\text{ROCO}_2^- \text{Li}^+$ ), des alcoolates de lithium ( $\text{RO}^- \text{Li}^+$ ), du carbonate de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ainsi que d’autres composés<sup>[139]</sup>. Ce film de passivation permet la cyclabilité du matériau en protégeant l’électrode et l’électrolyte de la dégradation en continue au cours du cyclage<sup>[140]</sup>.

Une approche électrochimique a été réalisée pour étudier l’interface lithium/électrolyte et notamment, sa nature chimique. Thévenin et al.<sup>[105],[141]</sup> ont fait la distinction entre la SEI, constituée principalement de composés minéraux et la PEI, de nature fortement polymérique, organique et poreuse. Pour décrire des interfaces plus complexes, il est aussi possible de considérer une structure multicouche appelée couche compacte stratifiée (CSL), composée de deux sous-couches. Une de ces couches est la SEI tandis que la deuxième serait la PEI.

Les interfaces générées sur le lithium ont été étudiées par EIS (Spectroscopie d’Impédance Electrochimique). Les diagrammes de Nyquist ainsi obtenus (représentation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l’impédance du système) ont pu être modélisés selon des circuits équivalents différents, chacun adapté à un type de film de passivation. De nombreux circuits équivalents ont été proposés dans la littérature pour modéliser les interfaces. Dans le cadre de notre étude, nous allons nous intéresser à trois circuits équivalents qui sont présentés sur la figure 34.

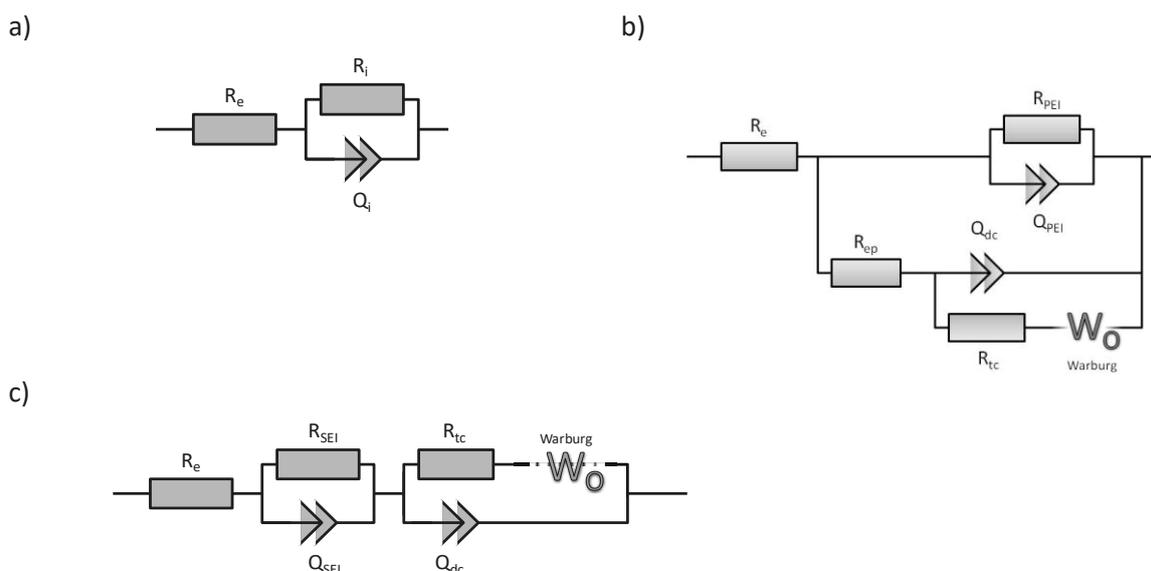


Figure 34 : Circuits équivalents utilisés pour modéliser l’interface lithium/électrolyte suivant un modèle (a) SEI<sup>[141]</sup>, (b) PEI<sup>[141]</sup> et (c) un circuit de Randles modifié

Le premier circuit (figure 34a) contient la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) en série avec un élément  $R//C$ <sup>[141]</sup>. L'élément  $R//C$  représente la résistance interfaciale ( $R_i$ ) (qui comprend la SEI et le transfert de charge) couplée à la capacitance interfaciale ( $C_i$ ) (stockage de charge dans la SEI et la contribution de la double couche).

Le deuxième circuit (figure 34b) est également composé d'une première résistance représentant la résistance de l'électrolyte suivi d'un élément  $R//C$  placé en série qui représente la résistance et la capacitance de la PEI. En parallèle de cet élément  $R//C$ , on va retrouver une résistance ( $R_{ep}$ ) qui exprime la résistance de l'électrolyte dans les porosités de la PEI placée en série avec un condensateur modélisant la capacitance de la double couche ( $C_{dl}$ )<sup>[141]</sup>. En parallèle de ce condensateur se trouve la résistance du transfert de charge ( $R_{tc}$ ) en série avec un élément qui modélise la diffusion à l'interface électrode/électrolyte (warburg,  $W_o$ ) qui correspond ici à la diffusion à travers la SEI.

Le troisième et dernier circuit équivalent (figure 34c) est un circuit de Randles<sup>[142],[143]</sup> modifié. Le circuit de Randles est composé d'une résistance d'électrolyte ( $R_e$ ) en série avec un élément  $R//C$ . Dans cet élément  $R//C$  se trouve également un élément de diffusion de type Warburg en série avec la résistance. Notre circuit modifié est constitué de ces éléments auxquels est ajouté un autre élément  $R//C$  entre la résistance de l'électrolyte et l'élément ( $RW$ )// $C$ . Ce circuit est donc constitué de la résistance d'électrolyte ( $R_e$ ), de la résistance et de la capacitance de la SEI ( $R_{SEI}$  et  $Q_{SEI}$ ), de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ), de la capacitance de la double couche ( $C_{dc}$ ) et d'un élément de diffusion (Warburg).

Dans notre modélisation, nous tenons compte de l'aplatissement des demi-cercles créés par les interfaces et nous allons utiliser un élément CPE (constant phase element) à la place d'un condensateur pur. Ces éléments sont utilisés lorsque l'interface étudiée présente une hétérogénéité importante de différents éléments<sup>[144]</sup>. Dans notre cas, l'interphase sur le lithium est constituée d'éléments organiques et minéraux. Ils peuvent être sous la forme de couches superposées, minérales et/ou organiques ce qui justifie clairement l'emploi d'un CPE. Ces éléments, qui remplacent les condensateurs, possèdent des pseudo-capacitances (notée  $Q$ ). La valeur de la pseudo-capacitance est liée à celle de la capacitance par un coefficient  $\alpha$  selon l'équation 2 :

$$C = Q^{1/\alpha} R^{(1-\alpha)/\alpha}$$

Équation 2 : Relation entre la capacitance  $C$  et la pseudo-capacitance  $Q$ <sup>[145]</sup>

Nous pouvons ainsi remonter à la capacitance du film de passivation grâce à la pseudo-capacitance et à la résistance qui lui sont associées (remarque : si le coefficient  $\alpha$  vaut 1, alors la pseudo-capacitance se comporte comme un condensateur pur).

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au rôle de quelques additifs (AS, AM, FEC, LiBoB) dans la création et l'évolution de la couche de passivation sur le lithium à partir de l'électrolyte.

Leur rôle est d'autant plus important que lors du cyclage du graphite dans une demi-pile, les produits de décomposition de l'électrolyte (solvants, sel et additif) peuvent produire une diminution problématique de l'électroactivité de cette électrode négative.

Dans le cadre de notre étude, nous utiliserons un système de piles symétriques lithium/lithium<sup>[146],[147],[148]</sup>. Cette méthodologie est adaptée à l'étude des interfaces Li/électrolyte puisque l'application de l'EIS sur un système symétrique nous offre des informations sur deux interfaces Li/électrolyte. Cependant, comme elles sont identiques dans les conditions de mesure imposées, cela lève toute ambiguïté dans l'étude de ces interfaces. Nous effectuerons donc des mesures par EIS à différents temps de contact entre le lithium et l'électrolyte pour suivre les changements de la couche de passivation. La nature de cette couche ainsi que sa stabilité dépendent de ses conditions de formation<sup>[149]</sup>. Nous allons donc nous intéresser dans ce chapitre à l'une des conditions de formation : l'effet de la température sur le film de passivation.

### 1. Caractérisation de l'interface lithium/électrolyte sans additifs à 20 °C

Nous avons commencé notre étude avec des électrolytes qui ne contiennent pas d'additifs. Afin de suivre les modifications aux interfaces entre le lithium et les électrolytes EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) ou EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M), des mesures d'impédances ont été réalisées à 20 °C dès l'assemblage des cellules symétriques puis toutes les 6 heures. L'évolution avec le temps des diagrammes de Nyquist est présentée sur la figure 35.

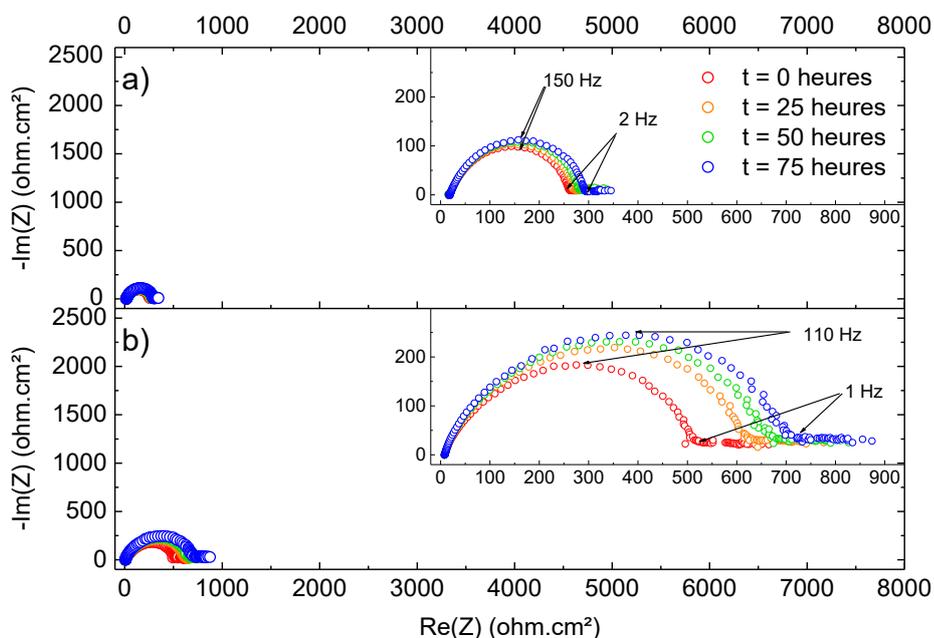


Figure 35 : Diagrammes de Nyquist réalisés sur des piles symétriques lithium/lithium contenant (a) EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) et (b) EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) après différents temps de contact avec l'électrolyte à 20 °C

Dans la région des hautes fréquences et jusqu'à 2 Hz, les diagrammes présentent des demi-cercles légèrement aplatis suivis par une zone de basses fréquences où la valeur de  $-Z_{im}$  n'évolue pas selon la fréquence. Si on compare l'allure de ces courbes avec celles proposées par Thévenin<sup>[141]</sup>, nous ne retrouvons pas cette dernière zone dans le modèle de SEI. Cependant, une zone typique de Warburg n'est pas non plus évidente et reste difficile à attribuer<sup>[150]</sup>. Nous allons donc comparer les trois modèles proposés (figure 34) afin de voir si un modèle correspond mieux que les autres pour la modélisation de l'interphase. Comme la zone de basses fréquences (2 Hz à 2 mHz) est difficilement attribuable à un phénomène précis, nous choisissons de ne pas modéliser cette partie. La figure 36 présente les modélisations de l'interface après 75 heures de temps de contact entre le lithium et l'électrolyte EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) selon les trois modèles proposés.

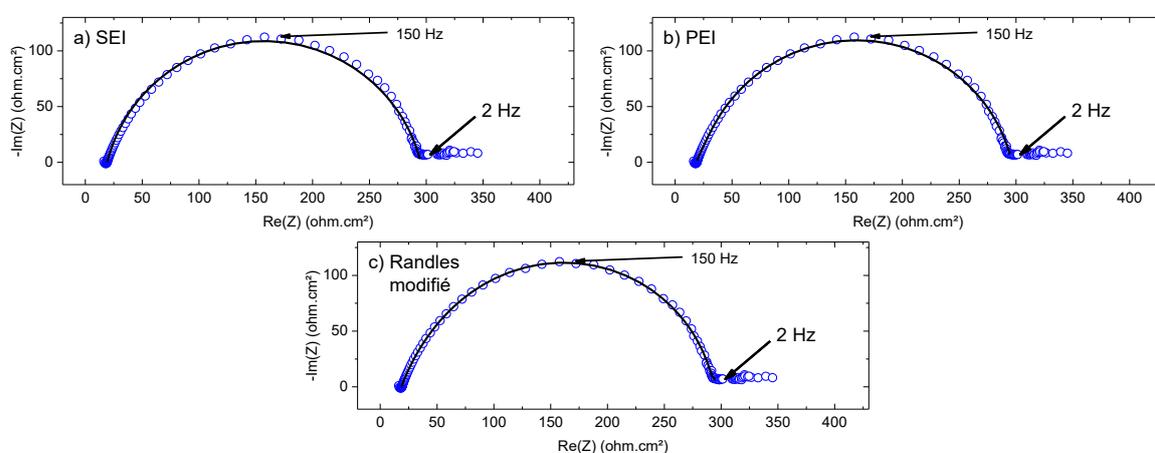


Figure 36 : Modélisation du diagramme de Nyquist obtenu après 75 heures de temps de contact entre le lithium et l'électrolyte EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) à 20 °C selon les trois modèles proposés (figure 34) ; courbe mesurée (○) et modélisation (—)

Les valeurs obtenues par les modélisations sont présentées dans le tableau 1. Le paramètre  $\chi^2$  présenté dans le tableau correspond au test statistique du chi carré permettant d'évaluer les résultats de la modélisation. Cette valeur doit être la plus faible possible.

Les valeurs obtenues par modélisation avec le circuit équivalent simple de SEI sont cohérentes et la modélisation s'adapte bien à la courbe (figure 36a). On remarque cependant un léger écart entre la courbe modélisée et la courbe expérimentale ( $\chi^2$  le plus élevé).

Tableau 1 : Valeurs obtenues par les modélisations du diagramme de Nyquist (EMC LiPF<sub>6</sub>, 1 M), à t = 75 heures, 20°C) avec les différents circuits équivalents proposés

Modèle SEI		Modèle PEI		Modèle Randles modifié	
R <sub>e</sub>	19,2	R <sub>e</sub>	19,1	R <sub>e</sub>	18,9
R <sub>i</sub>	275	R <sub>PEI</sub>	315	R <sub>SEI</sub>	250
Q <sub>i</sub>	9,5	Q <sub>PEI</sub>	6,1	Q <sub>SEI</sub>	8,2
α	0,85	α	0,87	α	0,90
C <sub>i</sub>	3,3	C <sub>PEI</sub>	2,4	C <sub>SEI</sub>	4,0
		R <sub>tc</sub>	2295	R <sub>tc</sub>	24
		Q <sub>dc</sub>	3,2	Q <sub>dc</sub>	86
		α	0,84	α	0,70
		C <sub>dc</sub>	1,3	C <sub>dc</sub>	7,3
		R <sub>ep</sub>	55		
χ <sup>2</sup>	6.10 <sup>-3</sup>	χ <sup>2</sup>	2.10 <sup>-4</sup>	χ <sup>2</sup>	1.10 <sup>-4</sup>
<i>R en ohm.cm<sup>2</sup> ; Q en μF.cm<sup>-2</sup>.s<sup>α-1</sup> ; C en μF.cm<sup>-2</sup></i>					

Le modèle PEI permet d’obtenir une meilleure modélisation du diagramme de Nyquist. Ce résultat n’est pas surprenant puisque le modèle PEI contient plus de composants, ce qui le rend plus adaptable pour la modélisation. Cependant, la valeur obtenue pour la résistance du transfert de charge (R<sub>tc</sub> = 2295 ohm.cm<sup>2</sup>) est excessive et incohérente. On ne peut pas choisir ce modèle proposé par Thévenin à cause de la R<sub>tc</sub>. Avec le troisième circuit, les valeurs obtenues de capacitances et de résistances sont cohérentes. La courbe modélisée est proche de celle obtenue expérimentalement. Nous choisirons donc ce modèle pour la suite des modélisations. Ce modèle contient un paramètre principal, la résistance de la SEI (R<sub>sei</sub>), qui sera liée à l’épaisseur de la couche solide formée sur le lithium. Le premier modèle simple de SEI aurait également pu être utilisé pour la suite de cette étude. Nous avons cependant préféré utiliser le troisième modèle qui se trouve être plus développé et qui nous apportera davantage d’informations.

Nous observons pour les deux électrolytes un élargissement du diamètre du demi-cercle avec l’augmentation du temps de contact entre le lithium et l’électrolyte ce qui laisse imaginer une augmentation de la résistance R<sub>SEI</sub> en fonction du temps. Ces variations diffèrent également en fonction de l’électrolyte utilisé. Les paramètres issus de la modélisation de ces diagrammes sont recueillis dans le tableau 2.

Tableau 2 : Paramètres issus de la modélisation des diagrammes de Nyquist à 20 °C de la figure 35 suivant un circuit électrique équivalent correspondant à un circuit de Randles modifié

Temps	$R_e$	$R_{SEI}$	$Q_{SEI}$	$\alpha_{SEI}$	$C_{SEI}$	$R_{tc}$	$Q_{dc}$	$\alpha_{dc}$	$C_{dc}$	$\chi^2$
EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M)										
0	18,3	220	9,1	0,90	4,6	25	146	0,66	7,5	$9.10^{-5}$
25	18,1	225	9,0	0,91	4,9	30	144	0,65	7,6	$9.10^{-5}$
50	18,0	230	8,9	0,91	5,0	35	145	0,65	8,0	$9.10^{-5}$
75	18,9	245	8,3	0,90	4,2	30	88	0,71	7,7	$1.10^{-4}$
EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M)										
0	8,4	470	9,8	0,81	2,8	39	25,1	0,81	4,7	$1.10^{-4}$
25	8,4	570	9,4	0,81	2,7	43	25,1	0,82	5,6	$2.10^{-4}$
50	8,2	610	9,1	0,81	2,7	44	25,0	0,82	5,8	$2.10^{-4}$
75	8,1	650	8,9	0,81	2,6	45	25,0	0,83	6,0	$2.10^{-4}$
<i>Temps en heure ; R en ohm.cm<sup>2</sup> ; Q en <math>\mu F.cm^{-2}.s^{\alpha-1}</math> ; C en <math>\mu F.cm^{-2}</math></i>										

Avec l'électrolyte EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M), nous observons une constance de la valeur de résistance de la SEI. Cependant, après rajout d'EC dans l'électrolyte, l'interphase sur le lithium n'est pas stable. En effet, le diamètre du demi-cercle dans le diagramme de Nyquist de l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) augmente au cours du temps. Les résistances de transfert de charge sont stables avec les deux électrolytes mais en présence d'EC elles sont plus élevées. Néanmoins, la fréquence à l'apex des demi-cercles dans cet électrolyte n'est pas affectée au cours du temps, ce qui semble vouloir dire que la constante de temps  $\tau$  du système est stable. La constante de temps  $\tau$  correspond à l'inverse de la fréquence à l'apex du demi-cercle. Néanmoins comme nous sommes dans le cas d'un CPE et non d'un condensateur, il est préférable de calculer ces constantes de temps à l'aide de la relation ci-dessous<sup>[151]</sup>.

$$\tau = RC$$

*Équation 3 : Relation entre la constante de temps  $\tau$ , la résistance R et la capacitance C associé à un processus interfacial*

L'évolution temporelle des paramètres  $R_{sei}$ ,  $C_{sei}$  et  $\tau$  (qui correspond au produit de  $R_{sei}$  et de  $C_{sei}$ ) est présentée sur la figure 37.

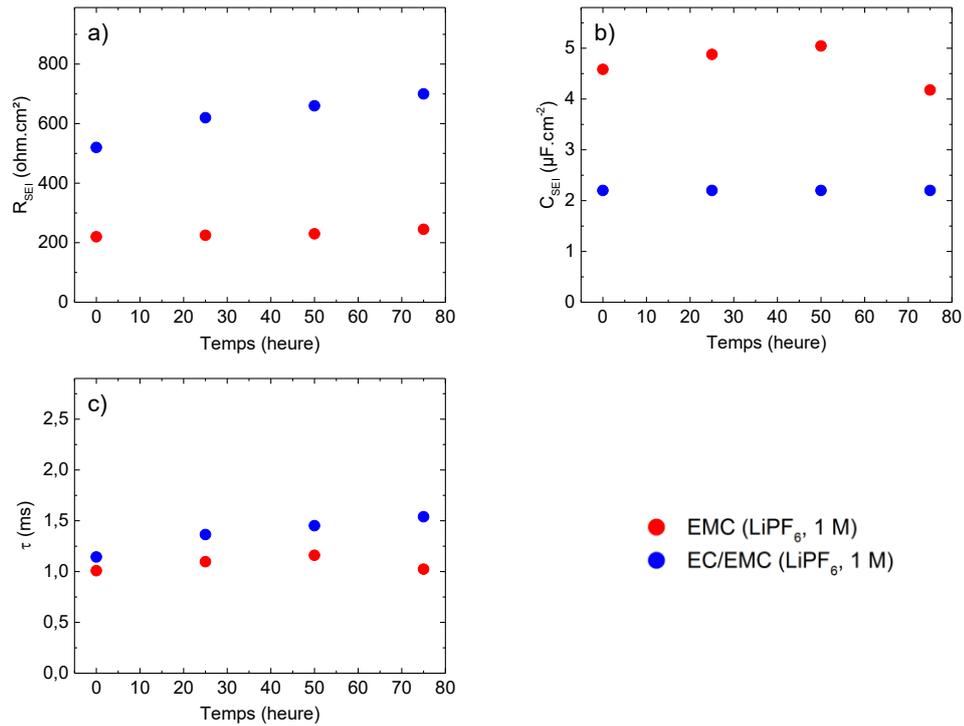


Figure 37 : Evolution temporelle de (a) la résistance de la SEI ( $R_{SEI}$ ), (b) la capacitance de la SEI ( $C_{SEI}$ ) et (c) la constante de temps ( $\tau$ ) pour les cellules Li/Li avec différents électrolytes à 20 °C

Pour l'électrolyte EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M),  $\tau$  est constante depuis la mise en contact entre l'électrolyte et le lithium. Cela indique que la SEI se forme de façon instantanée et reste stable. Pour l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M),  $\tau$  est constante (la fréquence apicale des diagrammes de Nyquist aussi) malgré le fait que les valeurs de  $R_{SEI}$  varient avec le temps. Cela confirme qu'au cours du temps, la nature de cette interface ne change pas mais qu'un autre paramètre intrinsèque est modifié. Un film de surface est défini par une épaisseur ( $x$ ) et une surface occupée ( $S$ ) (valeurs extrinsèques) ainsi que d'une conductivité ( $\sigma$ ) et d'une permittivité (qui est le produit de la permittivité relative  $\epsilon_r$  et de celle du vide  $\epsilon_0$ ). Ces paramètres vérifient les équations suivantes<sup>[151]</sup> :

$$R_{SEI} = \frac{x}{S\sigma}$$

Équation 4 : Relation entre la résistance de la SEI ( $R_{SEI}$ ), son épaisseur ( $x$ ), son aire ( $S$ ) et sa conductivité ( $\sigma$ )<sup>[151]</sup>

$$C_{SEI} = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{x}$$

Équation 5 : Relation entre la capacitance de la SEI ( $C_{SEI}$ ), son épaisseur ( $x$ ), son aire ( $S$ ) et sa permittivité relative ( $\epsilon_r$ )

En utilisant les équations précédentes, on peut définir la constante de temps  $\tau$  telle que :

$$\tau = R_{SEI}C_{SEI} = \varepsilon/\sigma$$

*Équation 6 : Relation entre la constante de temps,  $\varepsilon$  et  $\sigma$  de la SEI*

Par conséquent,  $\tau$  dépend uniquement des caractéristiques intrinsèques de la SEI et reste constante si l'interphase est homogène dans sa structure et sa composition.

La résistance de la SEI augmente au cours du temps avec nos électrolytes. On en déduit donc que le rapport  $x/(\sigma S)$  augmente également. Nous supposons que l'aire de l'interphase varie peu et reste constante. De ce fait, l'augmentation de la résistance de la SEI serait donc due, soit à une augmentation de son épaisseur, soit à une diminution de sa conductivité. Si celle-ci est constante au cours de l'évolution de la SEI, alors l'augmentation de la résistance est due à l'augmentation de son épaisseur. On peut donc, dans un premier temps, supposer que l'EC ajouté dans l'électrolyte possède une réactivité vis-à-vis du lithium supérieure à celle d'EMC créant une couche qui évolue en surface et en épaisseur avec le temps mais ne change pas en composition.

## 2. Effet de la température sur l'interface lithium/électrolyte en présence d'anhydride succinique à 20 °C et 45 °C

L'anhydride succinique possède la structure définie à la figure 38. AS est un hétérocycle contenant des atomes d'oxygène et a montré son intérêt comme additif particulièrement pour les électrodes positives<sup>[12]</sup>.



Anhydride Succinique

Figure 38 : Structure de l'anhydride succinique

Dès que l'anhydride succinique est ajouté dans l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) le diamètre du demi-cercle défini dans les hautes fréquences du diagramme de Nyquist (figure 39) est dix fois plus large qu'en absence d'AS. En plus, le diamètre s'élargit rapidement au cours des premières 24 heures de contact entre le lithium et l'électrolyte. La fréquence apicale diminue, de 25 Hz à 8 Hz après 75 heures, indiquant un ralentissement dans le transport à travers la couche interfaciale ou dans la vitesse de formation de la couche. Les fréquences à l'apex des demi-cercles sont plus basses que celles mesurées sans anhydride succinique (150 Hz pour EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) et 110 Hz pour EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M)). Cela révèle une nature chimique de la couche différente à celle des électrolytes sans additif. Le circuit équivalent utilisé pour la modélisation est le circuit de Randles modifié (figure 34c) et les valeurs issues de la modélisation sont présentées dans le tableau 3.

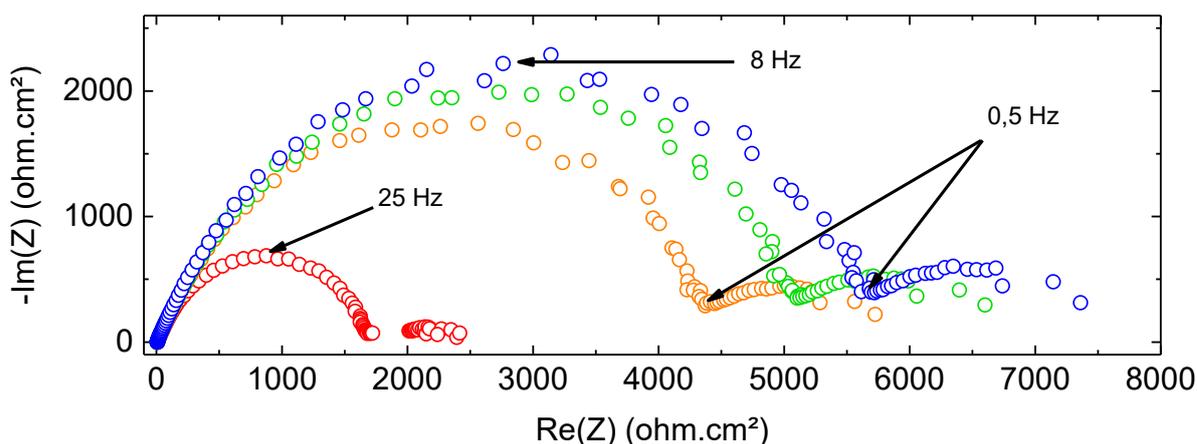


Figure 39 : Diagrammes de Nyquist à 20 °C sur des piles symétriques lithium/lithium contenant EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) + 1 % AS après différents temps de contact avec l'électrolyte à 20 °C

Tableau 3 : Paramètres issus de la modélisation des diagrammes de Nyquist à 20 °C de la figure 39 suivant un circuit électrique équivalent correspondant à un circuit de Randles modifié

Temps	$R_e$	$R_{SEI}$	$Q_{SEI}$	$\alpha_{SEI}$	$C_{SEI}$	$R_{tc}$	$Q_{dc}$	$\alpha_{dc}$	$C_{dc}$	$\chi^2$
EC/EMC (1 M $\text{LiPF}_6$ ) + 1 % AS à 20 °C										
0	8,6	1620	6,0	0,85	3,7	45	19,3	0,77	4,6	$2.10^{-4}$
25	7,6	4260	6,2	0,85	3,4	130	9,5	0,75	4,3	$7.10^{-4}$
50	7,6	5035	6,1	0,87	3,4	135	11,1	0,77	4,3	$8.10^{-4}$
75	7,6	5514	6,9	0,88	3,4	140	9,8	0,77	4,0	$7.10^{-4}$
<i>Temps en heure ; R en ohm.cm<sup>2</sup> ; Q en <math>\mu\text{F.cm}^{-2}.s^{\alpha-1}</math> ; C en <math>\mu\text{F.cm}^{-2}</math></i>										

Les valeurs obtenues par modélisation avec le circuit de Randles modifié ne présentent pas d'incohérence. Le modèle semble donc adapté aux diagrammes de Nyquist obtenus en présence de cet additif. On remarque cependant que les résistances de SEI sont très élevées alors que les résistances de transfert de charge restent semblables à celles de l'électrolyte non additivé (tableau 2). Elles sont également stables après 24 heures, ce qui n'est pas le cas de la SEI qui est de plus en plus résistive.

Les constantes de temps calculées ne sont pas stables au cours du temps ce qui implique une modification des éléments qui composent la SEI. La permittivité de la SEI ainsi que sa conductivité dépendent toutes deux de ce qui la compose. Cependant, la constante de temps est presque 20 fois plus élevée que celle de l'électrolyte sans additif. Cela implique que les changements entraînent soit une augmentation de la permittivité de la SEI, soit une diminution de sa conductivité. Il est également possible que ce soit les deux simultanément.

En conclusion, il s'avère qu'en présence d'AS, à 20°C, l'interphase générée est beaucoup plus réactive et semble produire une interphase plus épaisse ( $R_{SEI}$  élevées) et différente en

composition ( $\tau$  plus élevées). La structure de l'anhydride succinique nous amène à envisager une réaction entre cet additif et le lithium conduisant à la formation de polymère à l'interface.

Comme les interphases sont sensibles aux conditions de formation, nous avons entrepris une étude à 45 °C afin d'observer l'effet de la température sur ses propriétés et plus particulièrement sur la résistance de la SEI, qui rappelons-le, est excessive à 20 °C. Nous avons effectué des mesures par EIS sur des piles Li/Li avec l'électrolyte contenant AS mais à 45 °C. Les diagrammes de Nyquist obtenus sont présentés sur la figure 40 et les résultats de la modélisation dans le tableau 4.

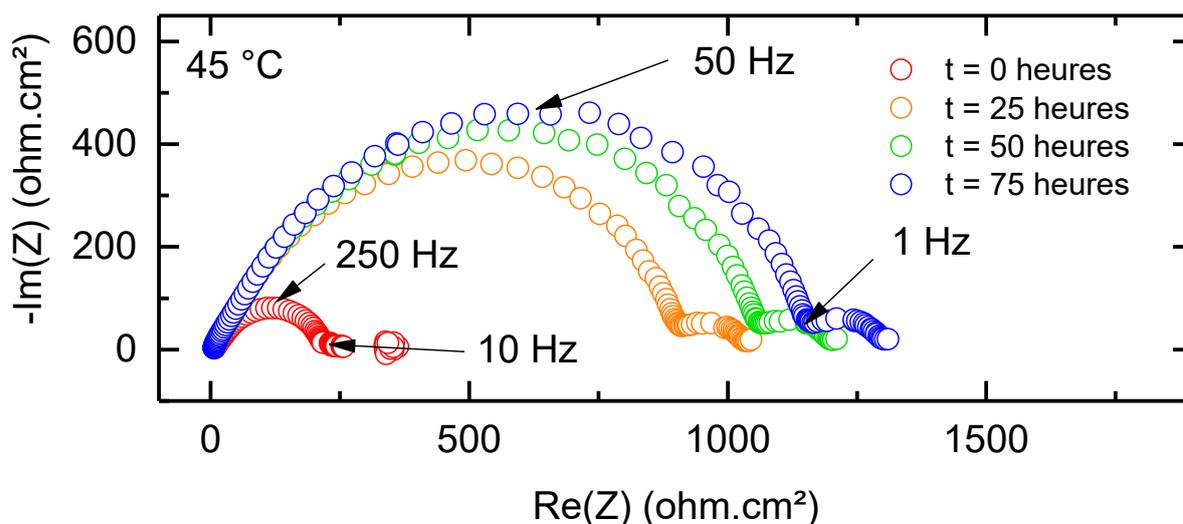


Figure 40 : Diagrammes de Nyquist à 45 °C sur des piles symétriques lithium/lithium contenant EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) + 1 % AS après différents temps de contact avec l'électrolyte à 45 °C

Tableau 4 : Paramètres issus de la modélisation des diagrammes de Nyquist à 45 °C de la figure 40 suivant un circuit électrique équivalent de type Randles modifié

Temps	$R_e$	$R_{SEI}$	$Q_{SEI}$	$\alpha_{SEI}$	$C_{SEI}$	$R_{tc}$	$Q_{dc}$	$\alpha_{dc}$	$C_{dc}$	$\chi^2$
EC/EMC (1 M $\text{LiPF}_6$ ) + 1 % AS à 45 °C										
0	7,0	195	8,1	0,88	3,3	15	23,5	0,76	1,9	$1.10^{-4}$
25	5,9	865	5,8	0,88	2,8	40	12,0	0,81	1,9	$3.10^{-4}$
50	5,8	1020	5,9	0,87	2,8	45	11,4	0,81	1,9	$7.10^{-4}$
75	5,8	1110	5,6	0,89	2,9	50	22,2	0,73	2,1	$4.10^{-4}$
<i>Temps en heure ; R en ohm.cm<sup>2</sup> ; Q en <math>\mu\text{F.cm}^{-2}.s^{\alpha-1}</math> ; C en <math>\mu\text{F.cm}^{-2}</math></i>										

On remarque au préalable que les résistances de la SEI de ce système sont moins élevées qu'à 20 °C, et même, proches de celles d'EC/EMC sans additif, ce qui est confirmé par la modélisation. La capacitance de la SEI diminue légèrement au cours du temps, ce qui implique un changement soit en épaisseur ( $x$ ), soit dans sa composition ( $\epsilon$ ). Le transfert de charge quant à lui est de plus en plus difficile puisque la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  ne fait qu'augmenter.

Les fréquences à l'apex des diagrammes de Nyquist diminuent au cours du temps (de 250 Hz à 50 Hz), ce qui exprime une modification de la SEI. Elles sont toutefois supérieures aux fréquences à l'apex d'EC/EMC + 1 % d'AS à 20 °C.

Les constantes de temps à 20 °C et à 45 °C ont été calculées à l'aide de l'équation 3 et ont été représentées sur la figure 41.

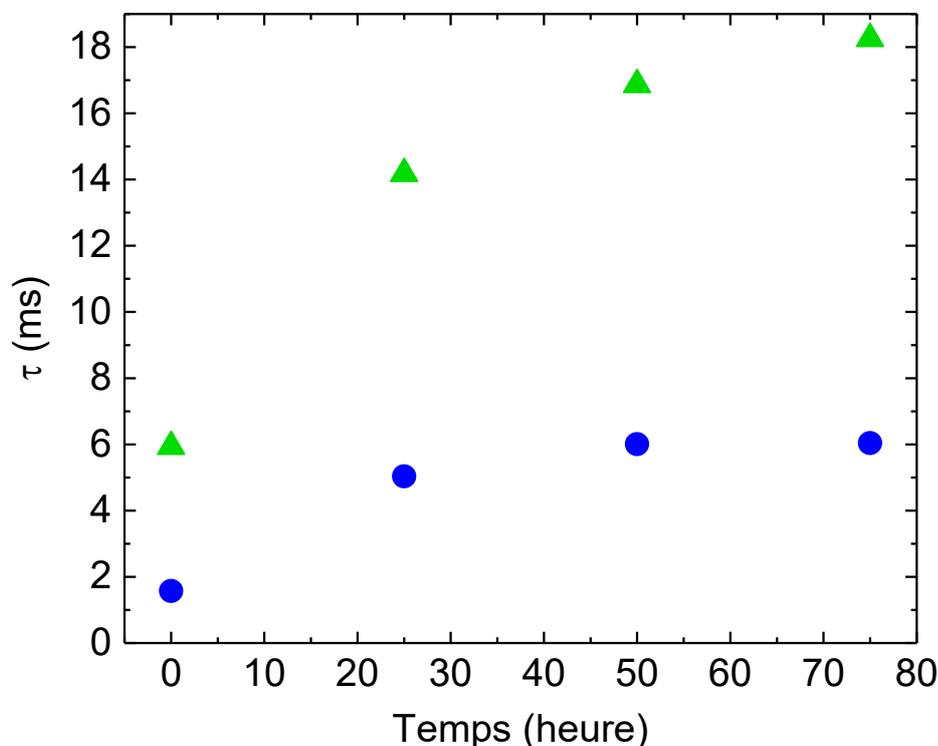


Figure 41 : Constantes de temps calculées pour EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) + 1 % d'AS à 20 °C (▲) et 45 °C (●) avec les valeurs obtenues après modélisation de l'interface selon le circuit de Randles modifié

On peut observer que les résistances ( $R_{\text{SEI}}$ ) à 45 °C (tableau 4) sont beaucoup moins grandes qu'à 20 °C (tableau 3). Cependant, les capacitances sont similaires ce qui fait que les constantes de temps présentent des écarts importants. Dès la mise en contact avec le lithium à 45 °C, la constante de temps est semblable à celle de l'électrolyte de référence (EC/EMC à 20 °C), puis elle augmente. A partir de 25 heures, elle se stabilise et elle est 5 fois supérieure à celle d'EC/EMC à 20 °C. Cette différence entre la constante de temps à  $t = 0$  et  $t = 25$  heures est associée à la variation de fréquence à l'apex des diagrammes de Nyquist. Ce changement est représentatif d'un changement de la SEI, qui se forme à  $t = 0$ , voit sa nature évoluer puis est stable à partir de  $t = 25$  heures et dont la nature est différente.

Les constantes de temps à 20 °C sont très différentes, plus élevées et ne se stabilisent pas au cours du temps. La nature de la SEI est donc clairement différente, symbolisée par une résistance de SEI très élevée. Ces valeurs orientent notre réflexion sur la nature des SEI, différentes en composition. La réactivité des solvants de type carbonate est connue pour former des interphases minérales sur le lithium. Il est donc envisageable que l'anhydride succinique agisse

en subissant une ouverture de cycle. Cette hypothèse est d'autant plus réaliste qu'AS est un composé connu dans la chimie des polymères comme étant un réticulant<sup>[152]</sup>. L'augmentation de la température a donc un impact important sur l'interphase et sur sa nature.

### 3. Comparaison d'autres additifs

L'impact d'autres additifs (l'anhydride maléique (AM), le fluoroéthylène carbonate (FEC) et le lithium bisoxalatoborate (LiBOB)) sur la réactivité lithium/électrolyte a également été étudié par le biais de spectroscopie d'impédance électrochimique sur des piles symétriques lithium/lithium. Les mêmes études ont été réalisées à 20 °C puisque c'est à cette température que nous avons vu les interfaces les plus résistives. Les additifs ont été ajoutés à l'électrolyte de référence (EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M)) à hauteur d'1 % massique. La figure 42 représente les différents diagrammes de Nyquist obtenus. De manière générale, l'ajout de ces additifs dans l'électrolyte a pour effet d'augmenter les résistances interfaciales du système.

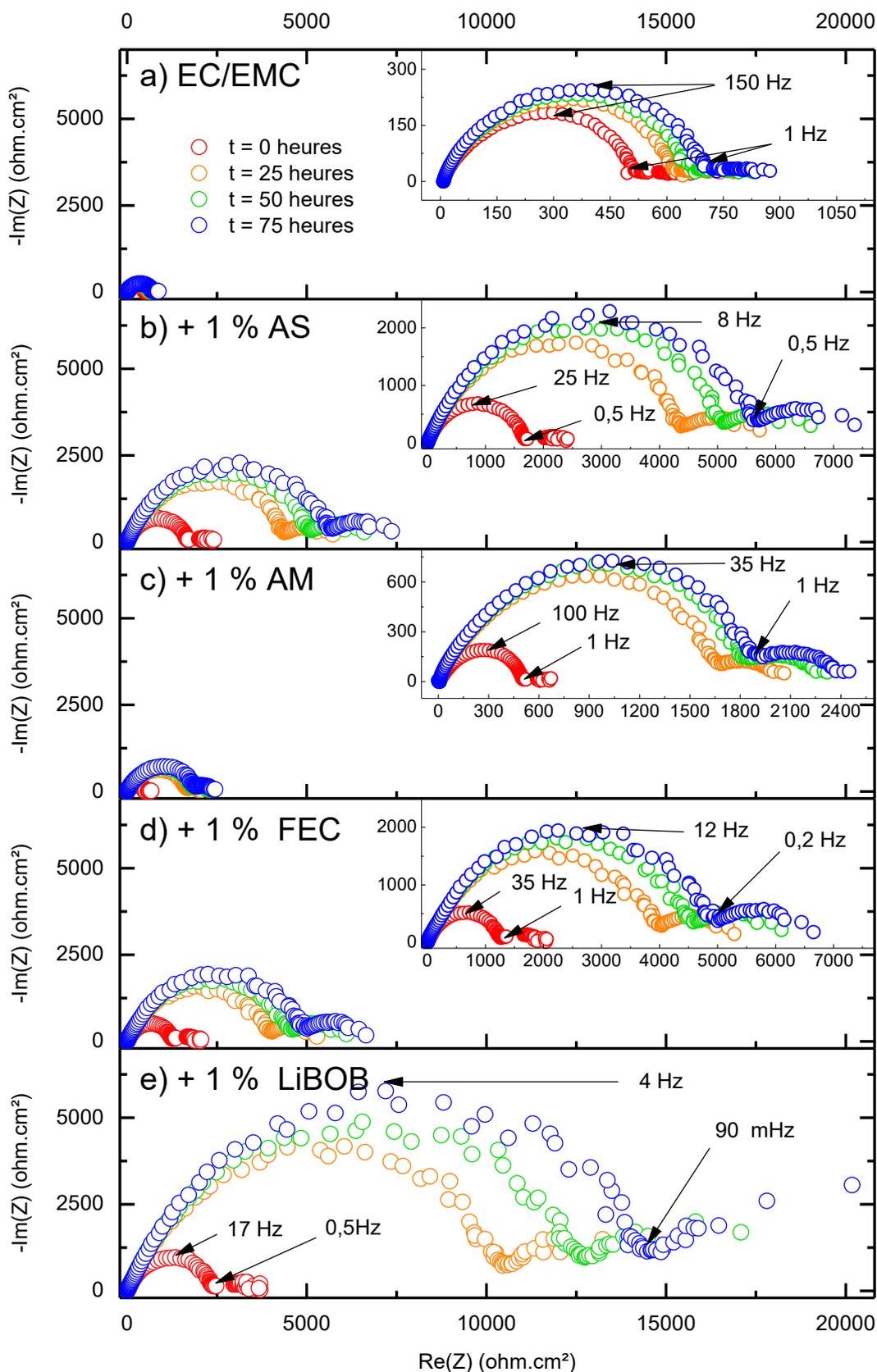


Figure 42 : Mesures par EIS réalisées à 20 °C après différents temps de contact avec l'électrolyte à 20 °C sur des piles symétriques lithium/lithium contenant (a) EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M), + 1 % AS (b), + 1 % AM (c), + 1 % FEC (d) ou + 1 % LiBOB (e)

L'anhydride succinique et l'anhydride maléique possèdent des structures très proches (figure 43). AS et AM sont des hétérocycles contenant des atomes d'oxygènes mais AM comporte une double liaison supplémentaire dans son cycle. On s'attend naturellement à ce que cette différence se répercute sur l'interphase.

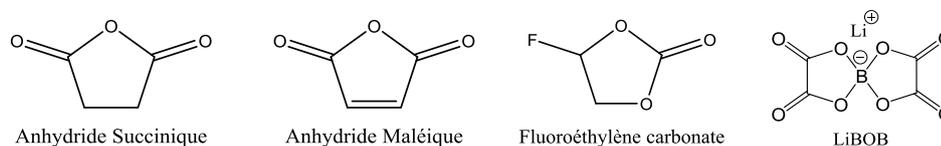


Figure 43 : Structure des additifs anhydride succinique, anhydride maléique, fluoroéthylène carbonate et lithium bis(oxalato)borate

On peut voir sur la figure 42b et la figure 42c que ces interphases sont en effet différentes. AS semble posséder une réactivité plus importante vis-à-vis du lithium plus élevé que celle d'AM. En effet, l'interphase générée avec AM semble également plus stable que celle d'AS puisque les demi-cercles associés à la résistance interfaciale se stabilisent au bout de 48 heures de temps de contact avec le lithium alors que l'interface évolue toujours avec AS.

Le fluoroéthylène carbonate (figure 42d) possède une réactivité vis-à-vis du lithium métallique proche de celle d'AS. Les résistances interfaciales sont du même ordre de grandeur et leur stabilité semble équivalente. FEC semble donc avoir un impact semblable à celui de l'électrolyte non additivé sur l'interphase générée sur le lithium.

LiBOB possède les résistances de SEI les plus grandes et le demi-cercle qui lui est associé ne fait que croître au cours du temps. L'interface entre LiBOB et le lithium semble donc très réactive et peu stable. Ce constat est surprenant puisque cet additif est connu pour former des interfaces stables à l'interface des électrodes négatives<sup>[153]</sup>.

Nous avons ensuite représenté le suivi de  $R_{SEI}$ ,  $R_{TC}$ ,  $C_{SEI}$  et de la constante de temps  $\tau$  calculée à l'aide de l'équation 3, en fonction du temps de contact avec le lithium de nos différents électrolytes additivés (figure 44).

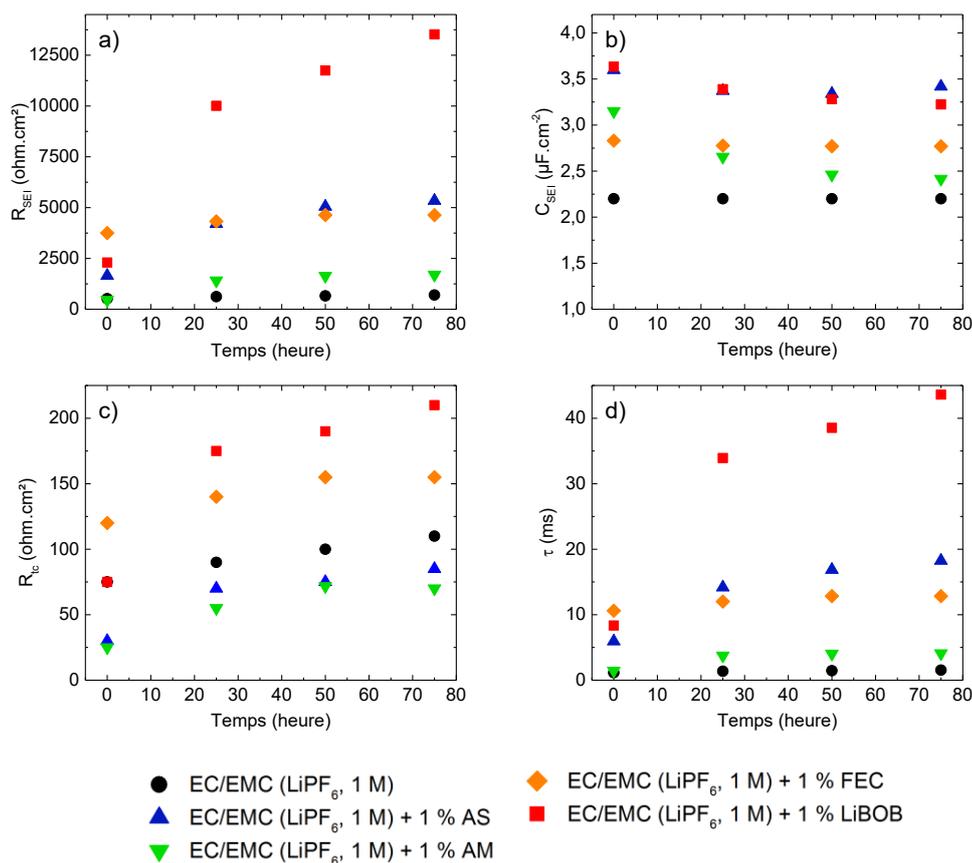


Figure 44 : Représentation graphique de (a) la résistance de la SEI ( $R_{SEI}$ ), (b) la capacitance de la SEI ( $C_{SEI}$ ), (c) la résistance du transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et (d) la constante de temps ( $\tau$ ) au cours du temps pour les piles symétriques lithium/lithium contenant EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) + 1 % AS, AM, FEC ou LiBOB à 20 °C

La modélisation des diagrammes de Nyquist confirme les observations précédentes effectuées sur les résistances de la SEI. Les constantes de temps calculées pour EC/EMC et EC/EMC + 1 % d'AM ont des valeurs proches et une tendance similaire. Cela nous laisse supposer que les SEI générées avec ces deux électrolytes se forment de la même façon et sont de natures semblables.

La présence de FEC dans l'électrolyte augmente les valeurs de constante de temps (10 fois plus élevées que celles d'EC/EMC) qui se stabilisent à partir de 25 heures de temps de contact. Cette augmentation des valeurs de  $\tau$  implique des changements dans la nature de la SEI. La présence de FEC peut diminuer sa conductivité ou augmenter sa permittivité (équation 6).

LiBOB est l'additif avec lequel les constantes de temps sont les plus élevées et qui n'arrivent pas à se stabiliser au cours du temps. La SEI générée est donc très différente (très résistive, figure 44a) et dont la composition est certainement très différente de l'électrolyte de base EC/EMC.

Parmi ces électrolytes, on distingue trois groupes différents. Le premier, celui qui présente les constantes de temps les plus instables et les plus élevées ( $\tau > 40$  ms après 75 heures). Ce groupe est représenté par l'électrolyte contenant LiBOB. Le second groupe, celui des électrolytes

contenant AS ou FEC, possède des constantes de temps plus stables mais tout de même croissantes ( $10 \text{ ms} < \tau < 20 \text{ ms}$  après 75 heures). Le troisième groupe, pour l'électrolyte de référence EC/EMC et celui contenant AM, possède des constantes de temps de faibles valeurs et stables ( $\tau < 10 \text{ ms}$ ). Cette distinction doit provenir de leur réactivité respective vis-à-vis du lithium et de l'interphase générée, c'est-à-dire, de leur mécanisme de réaction. On suppose que LiBOB réagit par décomposition et forme des oxalates<sup>[154],[155]</sup> en surface, tandis qu'AS et FEC<sup>[127]</sup> subissent une ouverture de cycle. Comme les interphases générées avec AS et AM sont différentes, la réactivité de ces deux additifs est également différente du fait de la double liaison d'AM. Il est possible que celle-ci réagisse au lieu de subir une ouverture de cycle.

#### 4. Bilan de la réactivité entre le lithium et les électrolytes

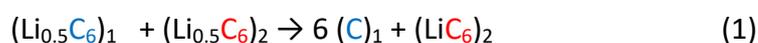
La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour évaluer la réactivité entre le lithium et les électrolytes par le biais de piles symétriques Li/Li. L'exploitation des diagrammes de Nyquist montrent une croissance de la résistance interfaciale avec le temps ce qui est la signature d'une grande réactivité entre le lithium et les solvants de l'électrolyte. Cette réactivité est fortement accentuée en présence des additifs (AS, AM, FEC, LiBOB). La modélisation des diagrammes de Nyquist par un circuit électrique équivalent a été réalisée afin d'en extraire certains paramètres comme les résistances et capacités interfaciales et/ou de transfert de charge couplé à la double couche, ou encore les constantes de temps  $\tau$  des différents phénomènes électrochimiques. La meilleure modélisation a été obtenue en modifiant le circuit basique de Randles car la courbe modélisée s'accordait bien avec les valeurs expérimentales. Ce résultat nous a donc permis de quantifier la contribution de chaque additif à la résistance interfaciale. Sans additif, l'électrolyte de référence EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) génèrent des interfaces de faible résistance qui se stabilisent en quelques jours. Il en est de même avec AM mais la résistance est plus élevée ce qui indique une contribution de l'additif à la formation de la SEI. LiBOB est l'additif qui induit une forte résistance interfaciale associée à une évolution continue avec le temps. Les additifs FEC et AS génèrent eux des interfaces similaires qui se stabilisent assez rapidement mais avec une valeur de résistance supérieure à celle mesurée dans l'électrolyte de référence.

# Chapitre III – Interface Graphite/Électrolyte

L'interface entre le lithium et l'électrolyte est trop réactive et les produits générés sont susceptibles de migrer à travers l'électrolyte et de réagir à la surface de l'électrode opposée, dans ce chapitre, le graphite. Nous utiliserons donc un système de cellules symétriques graphite/graphite pour l'étude des interfaces graphite/électrolyte. Ce système original permet le cyclage d'électrodes, aussi bien anode que cathode, et de faire travailler les interphases<sup>[156]</sup>. Ces dernières évoluent au fur et à mesure des cyclages mais l'interphase ne subit que les changements associés à l'électrode sur laquelle elle se situe, au potentiel appliqué et aux évolutions de l'électrolyte. Aucune réaction parasite provenant de produits de dégradations générés à la contre-électrode ne se produit à l'interface. Ces systèmes sont donc très intéressants à mettre en place pour l'étude des films de passivations et nous allons les utiliser pour notre étude sur le graphite.

Les systèmes symétriques Gr/Gr nécessitent une préparation particulière pour pouvoir être assemblés. Dans une batterie complète, l'électrode de graphite se présente initialement délithiée. Au cours de la charge, les ions lithium migrent jusqu'au graphite où ils s'intercalent pour obtenir le composé  $\text{LiC}_6$ . Au cours de cette première charge, l'électrolyte est également réduit et la SEI se forme à un potentiel supérieur à celui du début de lithiation de l'électrode<sup>[9]</sup>.

Afin d'avoir un état de surface identique avant leur introduction en cellule symétrique, les électrodes seront demi-lithiées. A cet état de charge ( $\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$ ), l'électrode possède un potentiel d'environ 100 mV vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ce qui implique que la SEI déjà été générée à l'interface. Lors du premier cyclage de la cellule, une des électrodes se délithiera complètement tandis que la seconde électrode terminera sa lithiation selon l'équation suivante :



Puis, le cyclage s'effectue avec un va-et-vient des ions lithium entre les deux électrodes de graphite.

Avant de pouvoir effectuer la demi-lithiation des électrodes pour l'assemblage des cellules Gr/Gr, nous devons connaître le profil d'intercalation du lithium dans le graphite pour déterminer le potentiel exact de demi-lithiation. Ces profils vont être établis à l'aide de demi-piles lithium/graphite.

### 1. Demi-piles lithium/graphite à 20 °C et 45 °C

Les demi-piles lithium/graphite nous permettent d'établir le profil de charge/décharge des électrodes de graphite utilisées. Ils ont été réalisés à 20 °C en régime de cyclage C/10 ; D/10 afin d'avoir un régime d'insertion/désinsertion lent. La figure 45 présente les profils de charge/décharge au premier cycle du système Li/Gr à 20 °C contenant l'électrolyte EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) sans et avec 1 % d'AS.

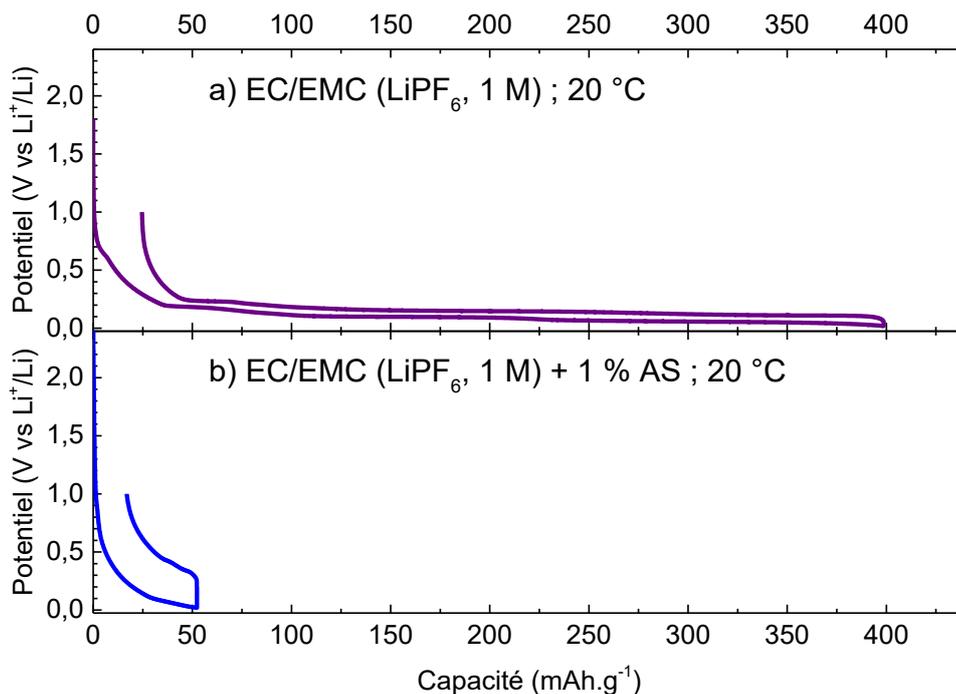


Figure 45 : Profils d'intercalation et de désintercalation du lithium dans le graphite obtenus en demi-pile Li/Gr contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AS à 20 °C en régime C/10

La capacité théorique du graphite est de 372 mAh.g<sup>-1</sup>, mais la capacité du graphite en présence d'1 % d'AS à 20 °C est seulement de 50 mAh.g<sup>-1</sup>. Les 400 mAh.g<sup>-1</sup> obtenus avec EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) à la lithiation du graphite sont supérieurs à la capacité théorique. Cette surcapacité correspond à la réduction de l'électrolyte et à la formation de la SEI sur l'électrode puisque l'on récupère bien 375 mAh.g<sup>-1</sup> à la délithiation<sup>[23]</sup>. Il semblerait que l'électrode de graphite soit bloquée à 20 °C lorsqu'AS est présent dans l'électrolyte, même en faible quantité. Nous allons augmenter la température de cyclage afin de voir si cela améliore la capacité réversible du système. Les profils de cyclage obtenus à 45 °C sans et avec AS sont présentés sur la

figure 46.

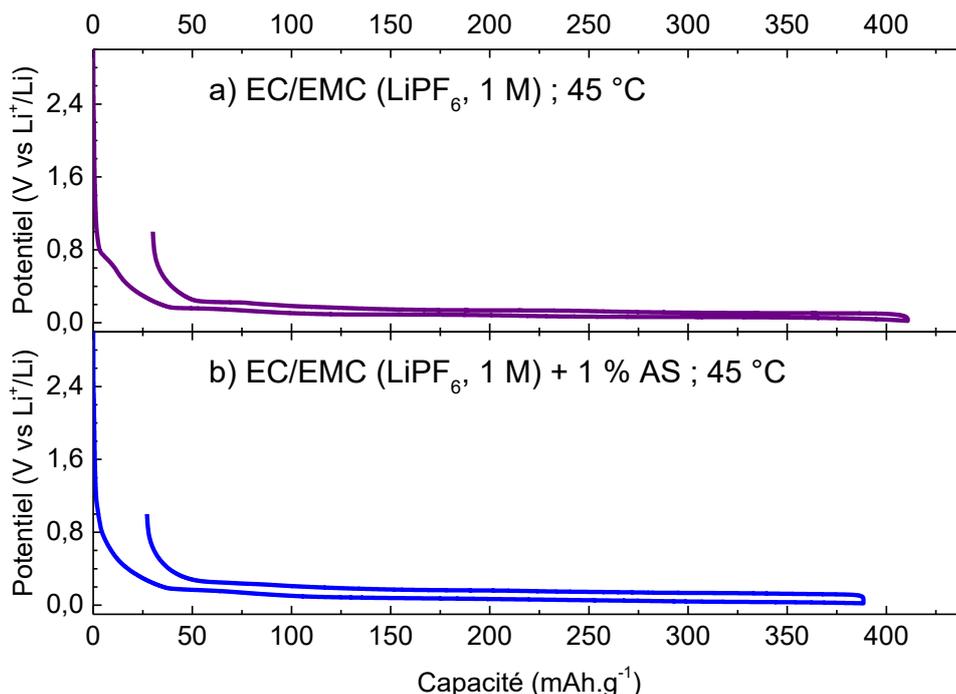


Figure 46 : Profils d'intercalation et de désintercalation du lithium dans le graphite obtenus en demi-pile Li/Gr contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AS à 45 °C en régime C/10

L'augmentation de la température de cyclage a un effet bénéfique sur le système contenant d'AS puisque l'on récupère bien la capacité théorique du graphite. Dans le chapitre II, nous avons observé de fortes résistances interfaciales sur le lithium lorsqu'AS était présent dans l'électrolyte. Ces résistances étaient beaucoup plus élevées à 20 °C qu'à 45 °C ce qui permet d'expliquer la différence de capacité réversible entre ces deux températures. Afin de comparer les résistances interfaciales de ces demi-piles, des mesures par spectroscopie d'impédance ont été réalisées. Les diagrammes de Nyquist correspondant sont présentés sur la figure 47.

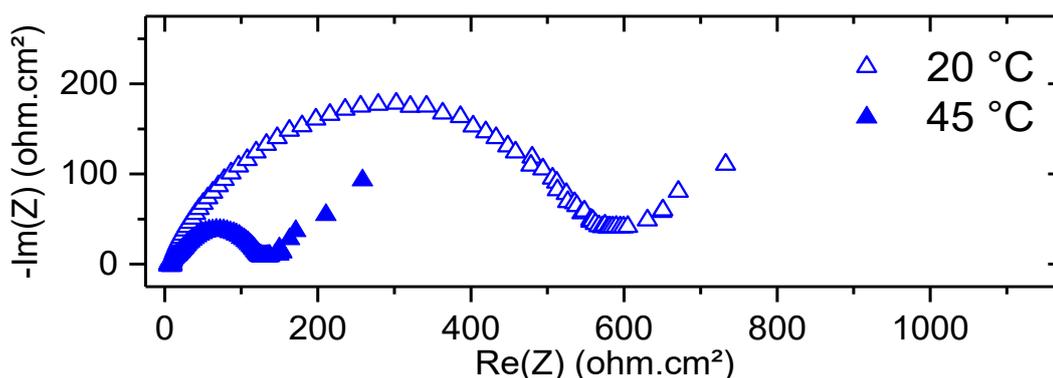


Figure 47 : Mesures par spectroscopie d'impédance réalisées à l'état lithié après 2 cycles (régime C/5 ; D/5) sur des demi-piles Li/Gr contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) + 1 % d'AS à 20 °C et 45 °C

Du fait que les mesures soient effectuées en demi-piles Li/Gr, les diagrammes de Nyquist obtenus tiennent compte des interfaces graphite/électrolyte et lithium/électrolyte. L'impédance

de la cellule diminue lorsque la température de cyclage est augmentée jusqu'à 45 °C ce qui traduit le fait que la SEI devient moins résistive à la migration des ions lithium.

AS a un impact négatif sur le cyclage du graphite en demi-pile Li/Gr. Afin de pouvoir étudier l'interface graphite/électrolyte sans interaction avec le lithium, nous allons utiliser les piles symétriques Gr/Gr pour étudier l'impact d'AS sur cette interface.

## **2. Cellules symétriques graphite/graphite**

### **2.1. Caractérisations électrochimiques**

#### **2.1.1. Cyclages galvanostatiques de cellules symétriques Gr/Gr à 45 °C**

Les profils de charge/décharge des électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AS à 20°C montrent que l'on ne peut pas demi-lithier (Li<sub>0,5</sub>C<sub>6</sub>) le graphite à cette température. Cependant, cela est possible avec l'augmentation de la température jusqu'à 45 °C. La pré-lithiation des électrodes de graphite avant assemblage en demi-pile Li/Gr se fera donc à 45 °C. Les électrolytes utilisés pour cette pré-lithiation seront les mêmes que ceux utilisés en cellules symétriques. Les cellules symétriques seront ensuite cyclées à 45 °C. La méthode de préparation complète de ces piles symétriques est décrite en annexe (page 187). Il est cependant difficile d'obtenir un bon équilibrage des masses des électrodes et cela impacte le cyclage des cellules symétriques Gr/Gr.

Une électrode de référence en lithium est utilisée afin de pouvoir suivre le potentiel de chacune des électrodes de graphite. Dans cette configuration, leur potentiel varie entre 20 mV et 2 V vs Li<sup>+</sup>/Li et par conséquent, le potentiel de la cellule Gr/Gr peut varier entre - 2 V et 2 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Un exemple de cyclage de cellule symétrique contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) est présenté sur la figure 48. L'évolution des capacités de charge/décharge au cours du cyclage est présentée sur la figure 49.

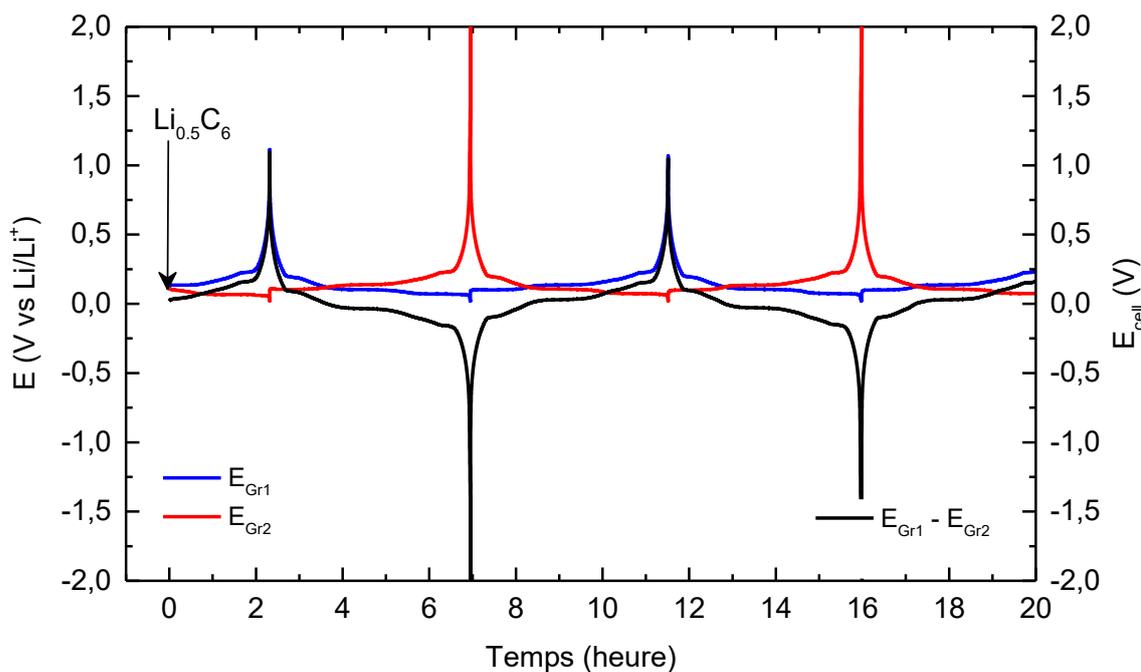


Figure 48 : Cyclage d'une cellule symétrique Gr/Gr à 3 électrodes contenant EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) à  $45^\circ\text{C}$  (C/5, D/5). Les courbes bleue (—) et rouge (—) montrent le potentiel de chacune des électrodes de graphite (V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). La courbe noire (—) présente la tension (V) aux bornes de la cellule Gr/Gr

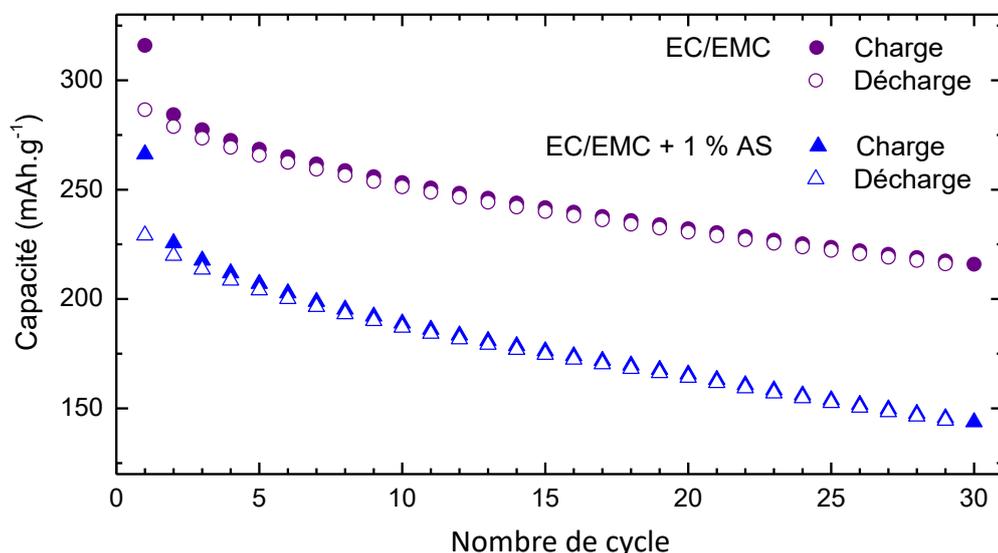


Figure 49 : Capacités de charge/décharge en fonction du nombre de cycle de piles symétriques Gr/Gr à  $45^\circ\text{C}$  contenant EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) sans ou avec 1 % d'AS (C/5 ; D/5)

L'impact de l'ajout d'AS dans l'électrolyte est visible sur la figure 49. La cellule contenant l'électrolyte sans AS possède une capacité réversible de  $315 \text{ mAh.g}^{-1}$  au premier cycle contre  $265 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour la cellule contenant l'électrolyte additivé. Au cours du cyclage, on peut voir une

tendance à perdre en capacité pour chacune des cellules symétriques. Du fait de cette perte de capacité au cours des cycles successifs, les capacités réversibles au 30<sup>ème</sup> cycle sont seulement de 215 mAh.g<sup>-1</sup> et de 142 mAh.g<sup>-1</sup> respectivement pour l'électrolyte EC/EMC sans et avec AS. L'origine de cette perte de capacité, observée sur chacune des cellules symétriques, n'est pas exactement connue mais peut être attribuée à la configuration de la cellule ou à un manque de disponibilité en ion lithium. Une erreur sur la demi-lithiation des électrodes n'engendrerait pas une telle diminution des capacités des cellules symétriques.

La diminution importante des capacités des cellules symétriques montre qu'AS a un impact négatif sur le fonctionnement des piles symétriques. AS est un composé connu dans la chimie des polymères comme étant un agent réticulant susceptible de réagir aux interfaces et de modifier la composition de la SEI. Des mesures par spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur l'interface des électrodes de graphite à l'état lithié, état dans lequel les spectres d'impédances sont le mieux défini.

### 2.1.2. Mesures par impédance électrochimique sur les cellules Gr/Gr à 45 °C

Afin d'étudier plus attentivement l'influence d'AS à l'interface graphite/électrolyte dans les systèmes symétriques, des mesures par spectroscopie d'impédance ont été réalisées à 45 °C à l'aide de cellules à 3 électrodes. Les diagrammes de Nyquist de ces électrodes de graphite lithié ( $E \approx 50$  mV vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) après 30 cycles en cellule Gr/Gr sont présentés sur la figure 50. Afin de modéliser les valeurs obtenues, un circuit équivalent de type Randles, déjà employé pour définir l'interphase Li/électrolyte dans le chapitre II, est utilisé (figure 51). Dans ce circuit, la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) est placée en série de deux éléments de type R//Q (où Q est un élément à phase constante, aussi appelé CPE). Le premier représente l'interphase (SEI) sur le graphite ( $R_{\text{SEI}}/Q_{\text{SEI}}$ ) et le second correspond la capacitance de la double couche ( $C_{\text{dc}}$ ) en parallèle à la résistance de transfert de charge ( $R_{\text{tc}}$ ) et à un élément Warburg (W) qui considère la diffusion des ions lithium dans la structure du graphite.

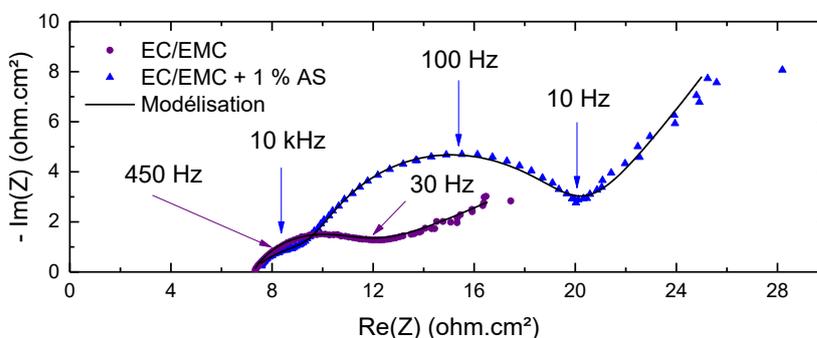


Figure 50 : Diagrammes de Nyquist à 45 °C des électrodes de graphite lithiées en cellule symétrique Gr/Gr contenant EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) sans et avec 1 % d'AS après 30 cycles (C/5 ; D/5 à 45 °C)

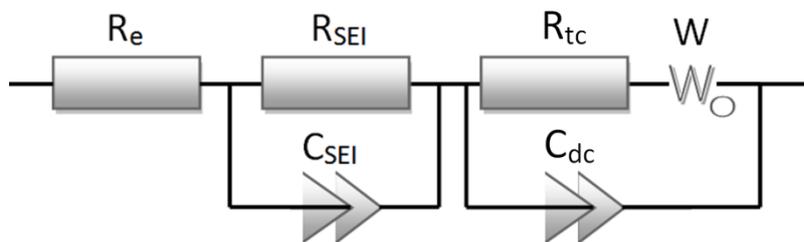


Figure 51 : Circuit équivalent de type Randles modifié pour la modélisation des diagrammes de Nyquist

Dans l'électrolyte EC/EMC sans AS, le spectre d'impédance présente un demi-cercle aplati aux hautes-moyennes fréquences qui correspond à deux cellules R//Q en série dont les constantes de temps sont voisines. Dans le cas où AS est présent, le demi-cercle associé à la SEI est bien visible. Les résultats obtenus pour la modélisation de ces courbes d'impédances sont présentés dans le tableau ci-dessous (tableau 5).

Tableau 5 : Résultats obtenus par modélisation avec le circuit équivalent de la figure 51 des courbes d'impédance du graphite à l'état lithié après 30 cycles en système Gr/Gr à 45 °C

Électrolyte	$R_e$ $\Omega \text{ cm}^2$	$R_{SEI}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$C_{SEI}$ $\mu\text{F cm}^{-2}$	$R_{tc}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$C_{dc}$ $\mu\text{F cm}^{-2}$	$\chi^2$
EC/EMC	7,2	0,8	130	3,5	370	$4.10^{-4}$
EC/EMC + AS	7,4	3,2	130	9,4	320	$3.10^{-4}$

L'ajout d'AS dans l'électrolyte augmente considérablement la résistance de la SEI et la résistance du transfert de charge. A l'inverse, la capacitance de la SEI ou la capacitance de la double couche ne sont pas ou ne sont que peu affectées par la présence de cet additif. L'augmentation de la résistance de la SEI ( $R_{SEI}$ ) signifie soit que sa conductivité diminue en présence d'AS, soit que son épaisseur augmente. Cependant, comme la capacitance de la SEI est la même en présence ou en absence d'AS, cela nous indique que le rapport entre la permittivité et l'épaisseur de la SEI ( $\epsilon/x$ , équation 5 du chapitre II) est constant. Si l'on suppose qu'épsilon varie peu en présence d'AS, l'augmentation de la résistance de la SEI serait due à la diminution de la conductivité à cause de la présence de composés formés par des réactions impliquant AS. Afin d'étudier la composition de la SEI, nous allons analyser la surface des électrodes de graphite par XPS.

## 2.2. Analyses de la surface des électrodes de graphite lithiées à 45 °C

Après 30 cycles, les cellules symétriques ont été désassemblées en boîte à gants afin de récupérer les électrodes de graphite. Les électrodes lithiées ont été analysées par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) sur le centre CEA de Grenoble (LITEN), afin d'étudier la composition

chimique de leur extrême surface. Nous avons analysé dans un premier temps une électrode de graphite non cyclée dont les spectres se trouvent sur la figure 52.

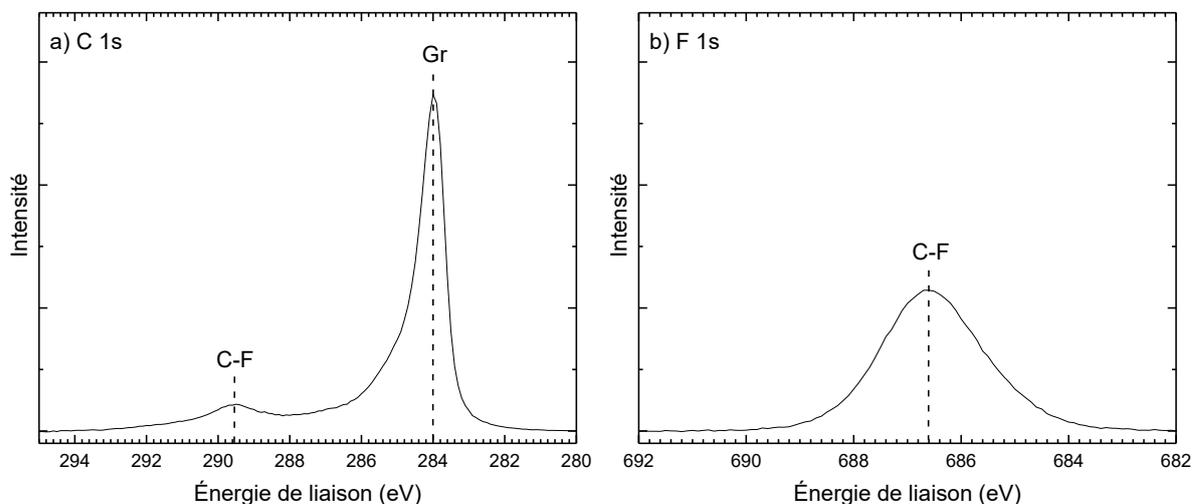


Figure 52 : Spectres C 1s (a) et F 1s (b) d'une électrode de graphite non cyclée

Le spectre C 1s de l'électrode de graphite non cyclée montre à 284,0 eV un pic asymétrique correspondant au graphite. On remarque également la présence d'un pic avec une énergie de liaison de 289,5 eV qui est associé à la liaison C-F présente dans le PVDF (utilisé comme liant de l'électrode). Cette liaison est également visible sur le spectre du fluor F 1s à 686,6 eV. Les analyses XPS permettent d'analyser la composition chimique d'une surface sur une épaisseur de 3 à 10 nm<sup>[157]</sup>. De ce fait, si le pic du graphite est visible sur les spectres analysés, cela nous indiquera que la SEI formée fait donc moins de 10 nm.

Comme il s'agit de graphite lithié, nous devons avoir en surface des signaux correspondant au carbone, à l'oxygène, au fluor, au lithium et phosphore. La figure 53 montre la répartition atomique (en pourcentage) des différents éléments détectés dans les électrodes de graphite lithiées avec EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AS. Les spectres correspondant à C 1s et O 1s sont présentés sur la figure 54. Comme les spectres Li 1s, F 1s et P 2p ne présentent pas de grandes différences après cyclage en cellule symétrique indépendamment de la présence d'AS, ils se trouvent en annexe (page 194).

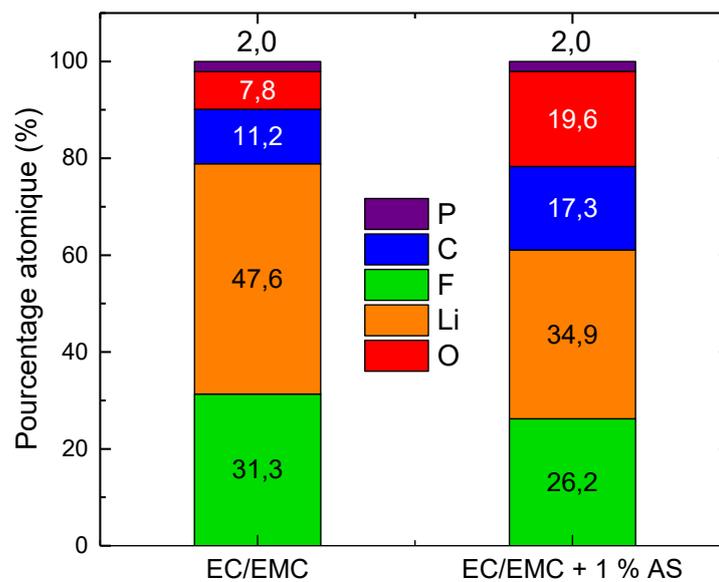


Figure 53 : Pourcentage atomique des éléments qui composent la SEI à la surface du graphite lithié après 30 cycles (45 °C, régime C/5 ; D/5) en piles symétriques contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AS

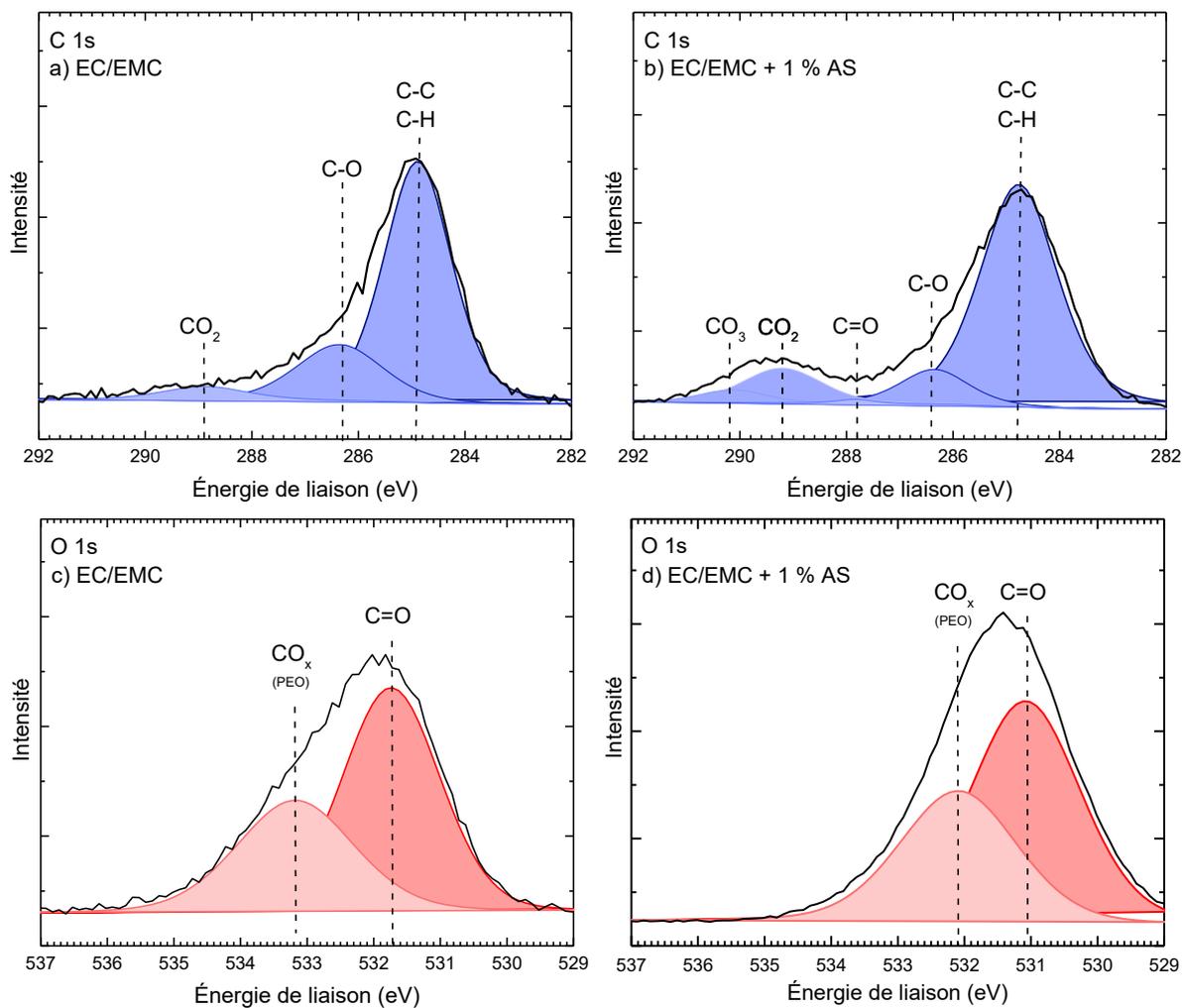


Figure 54 : Spectres C 1s et O 1s des électrodes de graphite à l'état lithié après 30 cycles (45 °C, régime C/5 ; D/5) en piles symétriques contenant EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) sans (a, c) et avec 1 % d'AS (b, d)

La déconvolution des spectres permet d'obtenir plus d'informations sur l'environnement chimique de la SEI et les résultats sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Pourcentage atomique de la composition des SEI à l'interface du graphite obtenues après 30 cycles à 45 °C en piles symétriques Gr/Gr contenant EC/EMC sans et avec 1 % d'AS

	Composés/liaisons			Pourcentage atomique (%)	
				EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M)	EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) + 1 % AS
Li 1s	Li <sub>2</sub> O			1,9	1,6
	LiF	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ROCOOLi	45,2	33,3
C 1s	C-C	C-H		8,6	8,9
	C-O	O-C=O		2,6	6,0
		CO <sub>3</sub>		0,7	2,4
O 1s	C-O			4,7	13,3
	O-C=O	CO <sub>3</sub>		3,2	6,5
F 1s	Li <sub>n</sub> F <sub>m</sub>			28,1	22,4
	C-F	Li <sub>x</sub> PF <sub>y</sub>		3,2	3,6
P 2p	Li <sub>x</sub> PF <sub>y</sub>			0,2	0,1
	Li <sub>x</sub> PO <sub>y</sub> F <sub>z</sub>			1,8	1,9

\*Spectre Li 1s non déconvolué

Pour les électrodes lithiées dans les deux électrolytes, les spectres Li 1s montrent des traces d'oxydes de lithium (Li<sub>2</sub>O) à l'interface du graphite, ainsi que des carbonates organiques (ROCO<sub>2</sub>Li) et minéraux (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). On remarque cependant une importante concentration en LiF en absence d'AS, qui diminue lorsqu'il est présent dans l'électrolyte (spectres Li 1s et F 1s en annexe). Les espèces lithiées organiques ROCOOLi et minérales Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont présentes de façon minoritaire.

Le spectre C 1s met en évidence la présence de liaison C-C et C-H (284,8-285 eV), C-O (286,1-286,9 eV), C=O (287,6-287,7), O-C=O (288,6-289,0 eV) et des groupements carbonates CO<sub>3</sub> (289,3-290,8 eV)<sup>[158],[159],[160],[161]</sup>. La plupart de ces pics peuvent être attribués à des composés organiques tels que le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), les alcoolates de lithium (ROLi), les semi-carbonates (ROCOOLi) ou à des composés plus complexes comme les éthylènes glycol bis(alkylcarbonates) (R-OOCO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OOCO-R) à la surface de l'électrode de graphite. On peut observer sur le spectre de l'oxygène O 1s deux pics à 531,7 eV (C-O) et à 533,0 eV (O-C=O et O-C(O)=O) qui correspondent à la présence de ces groupements vus sur le spectre du carbone C 1s.

Le pourcentage atomique des surfaces analysées montre que lorsqu'AS est ajouté dans l'électrolyte, il y a une diminution de la quantité des espèces lithiées (de 47,3 % à 34,9 %). On constate la même tendance avec la quantité de fluor qui est également diminuée (de 31,2 % à 26,0 %). Cette observation révèle donc que la quantité des espèces lithiées diminue en présence d'AS. Parmi ces espèces, certaines sont connues pour limiter le transport du lithium dans la SEI

comme par exemple  $(RO^-Li^+, ROCOO^-Li^+)^{[99]}$ . Une diminution de la quantité de ces espèces est donc bénéfique afin d'avoir une SEI conductrice en ions lithium.

A l'inverse, la quantité d'espèces carbonées et oxygénées est plus élevée avec l'électrolyte contenant AS. Cela signifie donc que la réaction d'AS à l'interface avec le graphite augmente la quantité de composés organiques (semi-carbonates, alcoolates de lithium, dérivés d'éthylène glycol carbonate, etc.) et de composés de type polymère (par exemple, PEO). Par contre, le pourcentage de composés minéraux comme LiF décroît<sup>[87]</sup>. En outre, le pourcentage de phosphore sous la forme de  $Li_xPF_y$  et de  $Li_xPO_yF_z$  dans la SEI est semblable pour les deux électrolytes.

Pour conclure, l'effet d'AS sur la composition de la SEI est similaire à ce que l'on a pu observer sur le lithium métallique dans le chapitre II : les films de surface formés sont plus riches en composés organiques et plus pauvres en composés minéraux transporteurs d'ions lithium et plus particulièrement des espèces lithiées. En effet, des études par des calculs DFT et par TOF-SIMS (Time Of Flight - Secondary ion mass spectrometry) ont montré la stabilité de clusters de type  $Li_nF_m$ <sup>[162]</sup>. Ces clusters peuvent participer à la conductivité de la SEI en permettant le transport des ions lithium d'un cluster à un autre par l'échange de  $Li^+$  et de  $F^-$ .

Ces analyses XPS confirment qu'AS induit des changements dans la composition de la SEI. Celle-ci devient plus riche en composés organiques et s'appauvrit donc en composés minéraux.

### 2.3. Analyses GC-MS des électrolytes cyclés en cellules graphite/graphite à 45 °C

L'électrolyte est dégradé à l'interface avec le graphite lors de la formation de la SEI. Cette dégradation est susceptible de se poursuivre au cours du cyclage si la SEI n'est pas stable. De ce fait, la composition de l'électrolyte évolue. Nous avons étudié cette variation par le biais de chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un spectromètre de masse (MS). Les électrolytes ont été récupérés après 30 cycles en piles symétriques Gr/Gr à 45 °C et analysés par GC-MS sur le centre CEA de monts (Le Ripault). Pour étudier les électrolytes cyclés, nous avons récupéré les séparateurs de nos piles symétriques au moment de leur désassemblage. Ils ont ensuite été immergés dans de l'acétonitrile pendant 24 heures puis la solution a été analysée. Les chromatogrammes des électrolytes EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) non cyclé et EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) sans et avec AS cyclés en cellule Gr/Gr sont présentés sur la figure 55. L'attribution des différents pics est présentée dans le tableau 7.

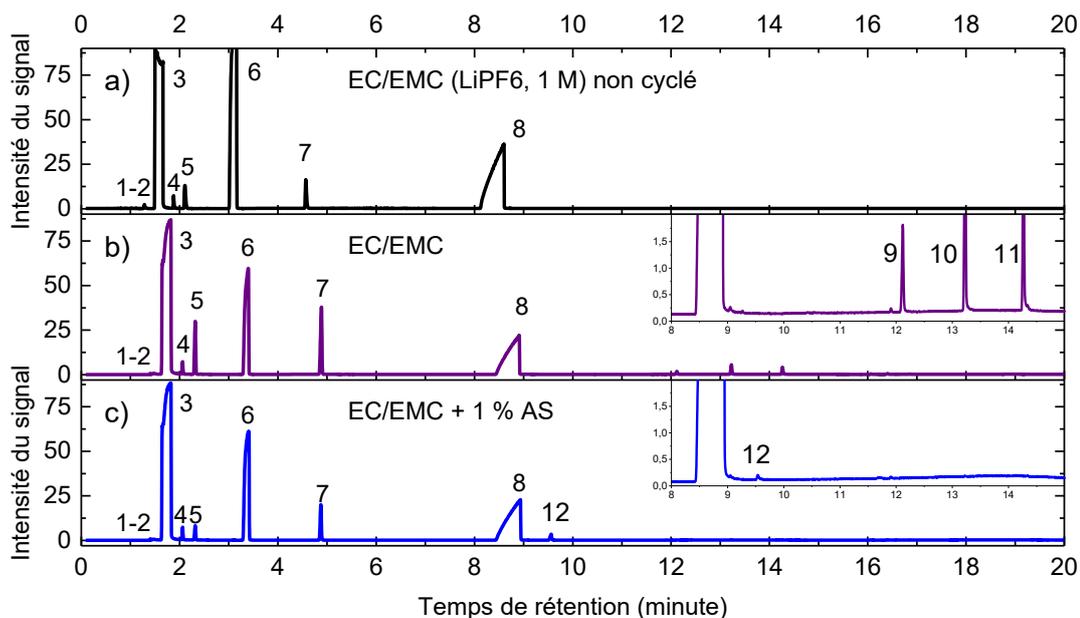


Figure 55 : Chromatogrammes de GC des électrolytes : (a) référence EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) non cyclée, (b) EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) cyclé et (c) EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) + 1 % AS cyclé.

Tableau 7 : Attribution des différents pics sur les chromatogrammes de la figure 55

Pic	Temps de rétention (minute)	Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Composé
1	1,28	104	$\text{POF}_3$
2	1,39	126	$\text{PF}_5$
3	1,63	41	Acétonitrile (ACN)
4	1,88	55	Propionitrile (impureté dans l'acétonitrile)
5	2,11	90	Diméthyl carbonate (DMC)
6	3,10	104	Éthylméthyl carbonate (EMC)
7	4,57	118	Diéthyl carbonate (DEC)
8	8,39	88	Éthylène carbonate (EC)
9	11,76	178	Éthylène glycol bis-(méthyl carbonate) (EGBMC)
10	12,86	192	Éthylène glycol méthyléthyl bis-(carbonate)
11	13,88	206	Éthylène glycol bis-(éthyl carbonate) (EGBEC)
12	9,10	100	Anhydride succinique (AS)

Sur le chromatogramme de l'électrolyte de référence, les 3 pics les plus importants correspondent à l'acétonitrile ( $t = 1,63$  min), l'EMC ( $t = 3,10$  min) et l'EC ( $8,39$  min). On peut également observer un petit pic juste après celui de l'acétonitrile et qui correspond à du propionitrile, une impureté de l'acétonitrile. On peut également voir au début du chromatogramme deux pics qui ont été attribués à  $POF_3$  ( $t = 1,28$  min) et  $PF_5$  ( $t = 1,39$  min). Ces composés proviennent de la décomposition thermique et d'une réaction de l'anion  $PF_6^-$  selon le mécanisme suivant<sup>[67]</sup> :

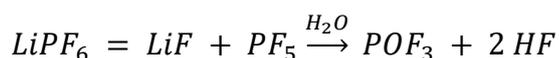
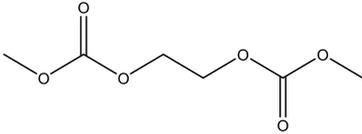
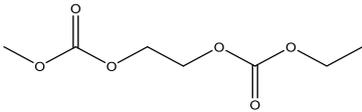
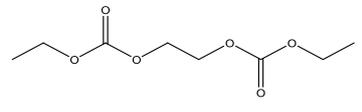


Figure 56 : Dégradation de  $LiPF_6$  en présence de traces d'eau

Les deux autres pics du spectre correspondent au diméthyl carbonate (DMC) ( $t = 2,11$  min) et au diéthyl carbonate (DEC) ( $t = 4,57$  min) qui sont initialement présents dans l'EMC en tant qu'impureté.

Lorsque l'électrolyte de référence est cyclé en système symétrique Gr/Gr, on observe la présence de 3 nouveaux composés à 11,8 minutes, 12,9 minutes et 13,9 minutes. Ils ont été respectivement attribués à l'éthylène glycol bis-(méthyl carbonate) (EGBMC), l'éthylène glycol éthylméthyl bis-(carbonate) et à l'éthylène glycol bis-(éthyl carbonate) (EGBEC). Ces bis-carbonates sont présentés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Dérivés d'éthylène glycol trouvés par GC-MS sur l'électrolyte EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) après 30 cycles en piles symétriques Gr/Gr à 45 °C

Éthylène glycol bis-(méthyl carbonate) Temps de rétention : 11,8 min M = 178,14 g/mol	
Éthylène glycol méthyléthyl bis-(carbonate) temps de rétention : 12,9 min M = 192,17 g/mol	
Éthylène glycol bis-(éthyl carbonate) Temps de rétention : 13,9 min M = 206,19 g/mol	

Ces composés ont déjà pu être identifiés dans la littérature comme étant des produits de dégradation de l'électrolyte se formant à l'interface du graphite selon le mécanisme de réduction de la figure 57.

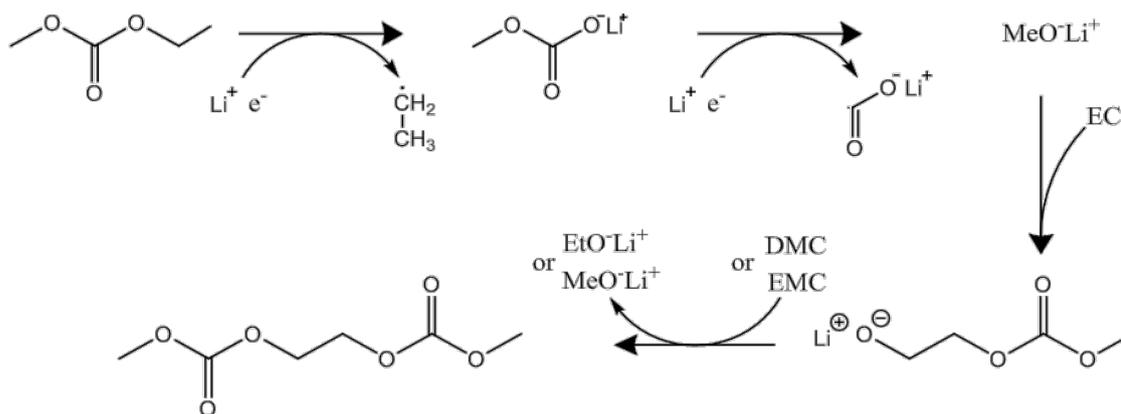


Figure 57 : Mécanisme de formation de produits de dégradation de l'électrolyte EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M), adapté de la référence<sup>[163]</sup>

Lorsqu'AS est présent dans l'électrolyte comme additif, le chromatogramme de cet électrolyte montre un pic supplémentaire à celui de l'électrolyte de référence et qui correspond à AS ( $t = 9,10$  min). Cependant, lorsqu'il est cyclé en cellule Gr/Gr, on n'observe plus la présence des dérivés d'éthylène glycol dans l'électrolyte. Comme nous l'avons cité précédemment, AS est une molécule connue pour être un agent réticulant<sup>[152]</sup>. Cette molécule réactive est donc capable de participer aux nombreuses réactions se produisant à l'interface du graphite et les produits qui en sont issus doivent affecter la composition de la SEI (ce que nous avons observé par XPS).

### 3. Réaction d'AS sur le graphite et validation par infrarouge IRTF

Nous avons observé précédemment que les alkyl bis-(carbonates) n'étaient pas présents sur le chromatogramme de l'électrolyte cyclé contenant de l'anhydride succinique. Ces composés, comme montré sur la figure 57, sont en partie formés à partir d'alcooates de lithium réagissant sur EC. Nous supposons donc que les alcooates de lithium sont capables de réagir avec AS et d'ouvrir son hétérocycle à 5 atomes comme dans le cas de l'EC ou du PC. Nous avons donc proposé un mécanisme réactionnel (figure 58) mettant en œuvre cette réaction.

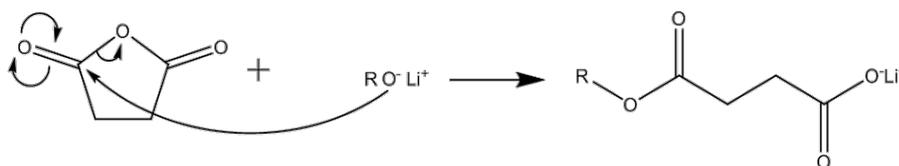


Figure 58 : Ouverture du cycle d'AS par réaction avec les alcooates de lithium

D'après ce mécanisme, le produit de la réaction entre AS et un alcoolate de lithium est un 4-alkoxy-4-oxobutanoate de lithium. Ce composé est susceptible de réagir avec une autre molécule d'AS pour former une molécule plus complexe tel qu'un polysuccinate. Il pourrait également réagir sur une molécule d'EC pour former un polysuccinate comportement des fragments de carbonates.

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons évalué la réactivité entre AS et le méthanolate de lithium par le mélange de ces deux composés dans un milieu réactionnel. 6 mmol d'AS ont donc été mélangées à 5,2 mmol de méthanolate de lithium dans 10 mL de diméthyl carbonate température ambiante. Aucun changement physique n'a été observé lors de la préparation de cette solution. Cependant, après 24 heures de stockage, un dépôt solide blanc insoluble est présent au fond du milieu réactionnel. Ceci nous indique que la cinétique de réaction entre AS et MeOLi est lente. La solution est ensuite filtrée et séchée sous vide avant d'effectuer une analyse par IRTF (infrarouge à transformée de Fourier). Le spectre du solide obtenu est présenté sur la figure 59. L'attribution des différentes bandes d'absorptions caractéristiques est indiquée sur le spectre. Les spectres du diméthyl succinate, du méthanolate de lithium, du diméthyl carbonate et de l'anhydride succinique ont été réalisés dans les mêmes conditions de mesure afin d'effectuer des comparaisons. Ceux-ci sont présentés en annexe (page 195).

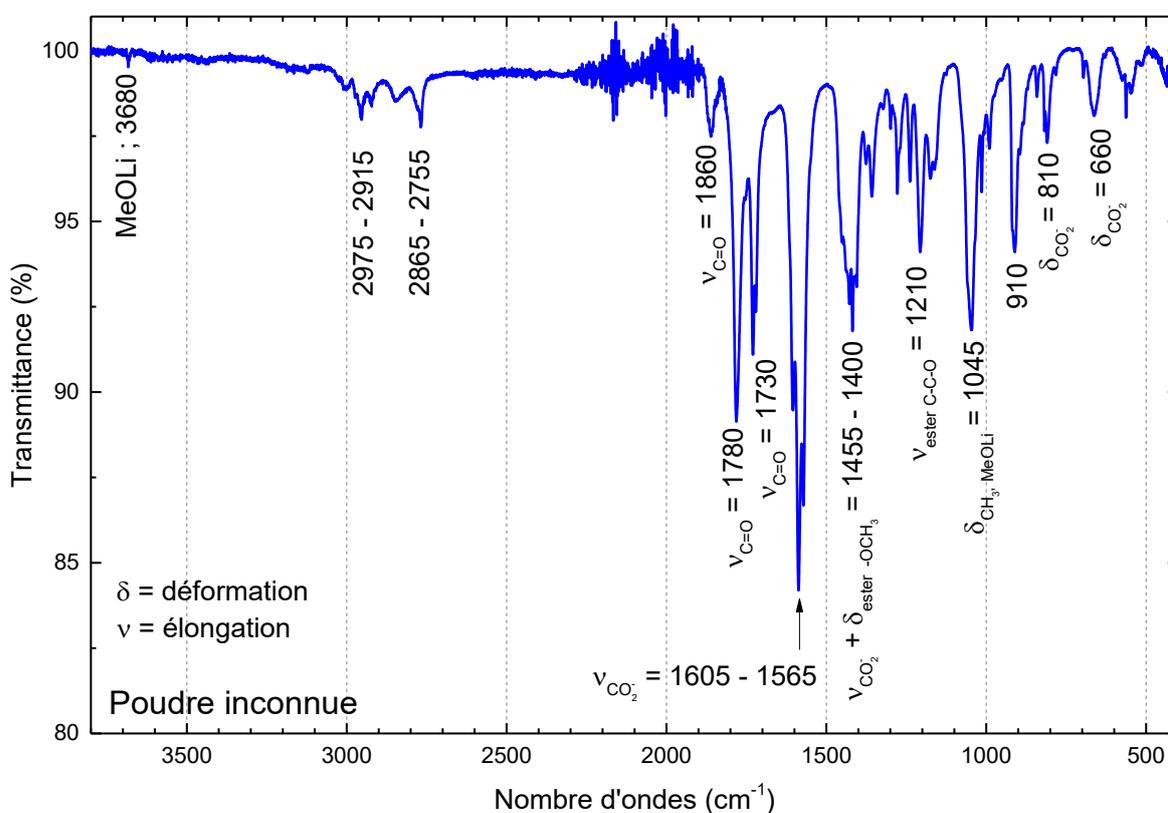


Figure 59 : Spectre infrarouge de la poudre inconnue récupérée après 24 heures de mise en contact entre AS et le MeOLi dans le solvant DMC

La majorité des pics ont été attribués à différentes fonctions ester (dont des esters méthylés en particulier) et des groupements carboxylate de lithium ( $\text{ROCO}_2\text{Li}^+$ ). On peut également retrouver des traces des réactifs MeOLi et AS sur le spectre infrarouge.

Les bandes d'absorption caractéristiques présentes sur le spectre infrarouge sont cohérentes avec la structure d'un ester de type polysuccinate. Cette observation permet de valider le mécanisme réactionnel proposé (figure 58).

De plus, le composé obtenu est très peu, voir insoluble dans le DMC. Sa solubilité dans les solvants de type alkylcarbonate est faible et ce composé est susceptible de se déposer sur la partie externe de la SEI formée sur le graphite dans l'électrolyte EC/EMC. La présence de ce composé permet également d'expliquer la richesse des éléments de la SEI en carbone et en oxygène ainsi que la faible teneur en fluor et en lithium lorsqu'AS est présent dans l'électrolyte. Cela induit une faible conductivité ionique de la SEI, ce que nous avons pu observer par les mesures d'impédance. L'augmentation de la température jusqu'à 45 °C limite probablement la formation de ce polymère et donc les dépôts éventuels sur le graphite. Cette hypothèse est en adéquation avec la faible vitesse de croissance de la SEI sur le lithium lorsque la température est augmentée à 45 °C (chapitre II).

#### **4. Comparaison avec d'autres additifs (AM, FEC, LiBOB)**

##### **4.1. Caractérisations électrochimiques**

###### **4.1.1. Cyclages galvanostatiques en cellule symétrique Gr/Gr à 45 °C**

Les cellules symétriques ont été très intéressantes pour l'étude de l'interface graphite/électrolyte en présence d'AS ou non. Nous avons donc centré notre attention sur les autres additifs proposés (l'anhydride maléique (AM), le fluoroéthylène carbonate (FEC) et le lithium bisoxalatoborate (LiBOB)) qui ont été étudiés selon la même méthodologie. Le profil d'intercalation du lithium dans le graphite a été analysé en demi-pile Li/Gr à 45 °C contenant les différents électrolytes (EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) + 1 % d'AM, de FEC ou de LiBOB). Les profils obtenus sont présentés sur la figure 60.

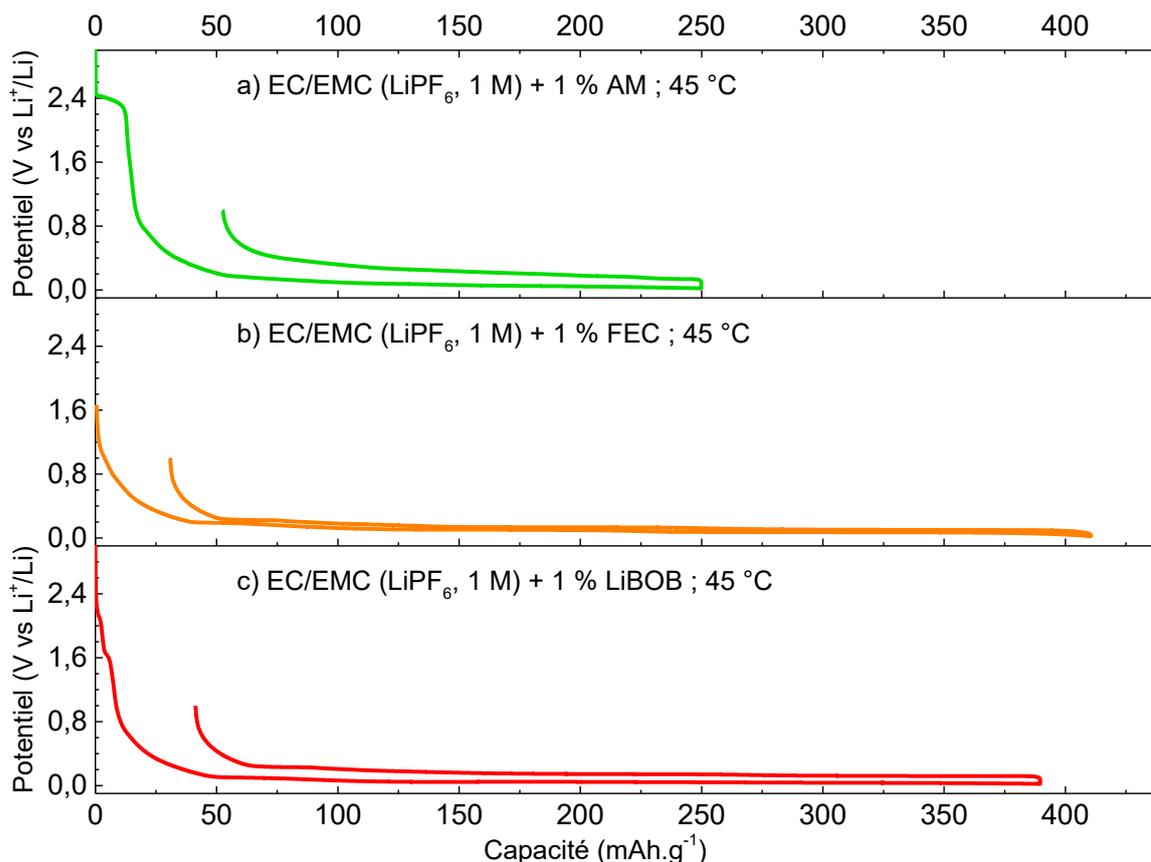


Figure 60 : Profils d'intercalation et de désintercalation du lithium dans le graphite obtenus en demi-pile Li/Gr contenant EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) avec 1 % d'AM (a), 1 % de FEC (b) et 1 % de LiBOB (c) à 45 °C en régime C/10

Les courbes de voltage/composition montrent que l'on obtient des capacités réversibles de 200, 377 et 345  $\text{mAh.g}^{-1}$  pour les électrolytes contenant respectivement AM, FEC et LiBOB.

Avec AM, on observe une inflexion de la courbe de charge au premier cycle. Elle se produit à 2,4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et est attribuée à la réduction de l'anhydride maléique sur le graphite<sup>[85]</sup>. On remarque également la présence d'une forte résistance de polarisation sur la courbe<sup>[164]</sup>. L'électrode de graphite arrive au potentiel de 40 mV vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , qui correspond normalement à l'état lithié, alors qu'elle ne se trouve qu'à l'état  $\text{Li}_{0,53}\text{C}_6$ . Cette forte résistance de polarisation illustre la difficulté des ions lithium à s'introduire dans la structure du graphite.

On observe également une résistance de polarisation non négligeable en présence de LiBOB, ce qui n'empêche pas la lithiation complète du graphite. Sur la courbe de charge en présence de LiBOB, on observe à partir de 1,8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , le début d'un phénomène de réduction. La lithiation du graphite s'initie à partir de 1,0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Cette réduction a été attribuée dans la littérature à la réduction d'impuretés de type oxalate présente dans LiBOB comme impuretés résiduelles de procédé de synthèse de ce sel<sup>[153]</sup>.

En présence de FEC, les plateaux correspondant aux différents stades d'intercalation du lithium sont bien définis et l'on récupère une capacité réversible de 377  $\text{mAh.g}^{-1}$ .

Malgré la faible capacité réversible obtenue en présence d'AM, on peut obtenir une électrode de graphite à l'état demi-lithié ( $\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$ ) pour chaque électrolyte. Nous pouvons donc pré-lithier nos électrodes de graphite pour une étude en système Gr/Gr.

Ces piles symétriques ont été réalisées et cyclées en utilisant les électrolytes additivés à 45 °C en régime C/5 ; D/5. Les capacités de charge/décharge obtenues pour ces cellules sont présentées sur la figure 61.

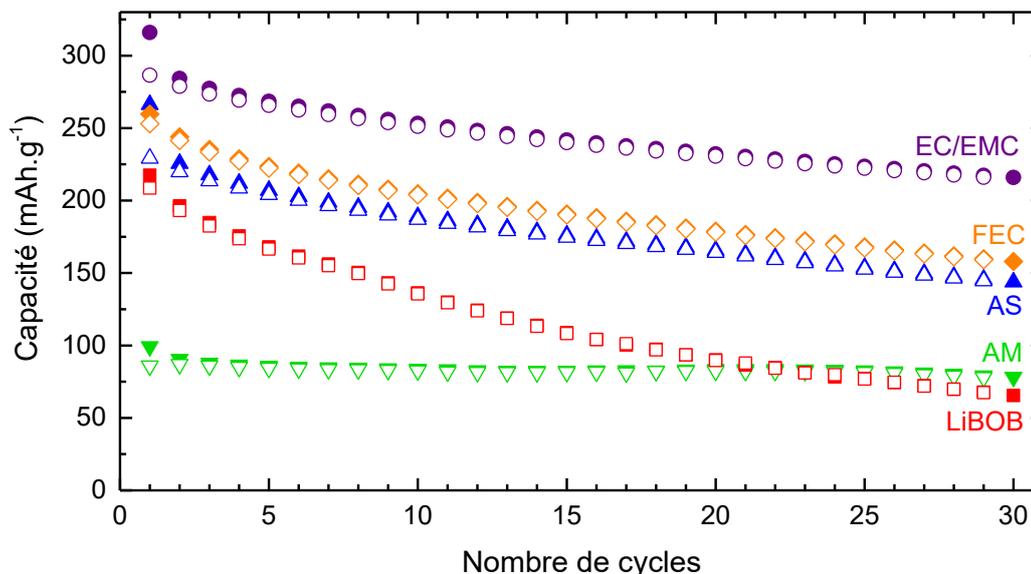


Figure 61 : Capacités des cellules symétriques Gr/Gr en régime C/5, (charge : symboles pleins ; décharge : symboles vides) contenant les électrolytes EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) (●), + 1 % AS (▲), + 1 % AM (▼), + 1 % FEC (◆) et + 1 % LiBOB (■) à 45 °C

Sur cette figure, on peut voir l'impact des différents additifs sur le cyclage des cellules symétriques Gr/Gr à 45 °C. La cellule contenant l'électrolyte de référence sans additif possède la capacité au 30<sup>ème</sup> cycle la plus élevée (215  $\text{mAh.g}^{-1}$ ). L'ajout d'additif a pour effet de réduire cette capacité réversible. On observe différentes tendances en fonction des additifs. L'électrolyte contenant FEC possède des capacités légèrement supérieures à celles de celui contenant AS, mais la perte de capacité au cours des cyclages est similaire. Ces électrolytes possèdent une capacité au 30<sup>ème</sup> cycle de 158 et de 142  $\text{mAh.g}^{-1}$  respectivement pour les additifs FEC et AS. En présence de LiBOB, la cellule possède une capacité réversible au premier cycle proche de la cellule contenant AS. Cependant les pertes de capacités sont beaucoup plus importantes et on ne récupère que 65  $\text{mAh.g}^{-1}$  au 30<sup>ème</sup> cycle. La cellule symétrique contenant l'électrolyte avec AM possède la capacité au premier cycle la plus faible (99  $\text{mAh.g}^{-1}$ ). Cette cellule est également celle qui possède la capacité la plus stable puisque l'on récupère 80 % de la capacité réversible initiale (80  $\text{mAh.g}^{-1}$ ).

Le tableau (tableau 9) ci-dessous récapitule les capacités obtenues en cyclage de cellules symétriques Gr/Gr pour les différents électrolytes utilisés. Le tableau 10 résume quant-à lui les effets (positifs ou négatifs) des différents additifs sur les cellules symétriques Gr/Gr.

Tableau 9 : Capacités réversible et irréversibles au 1<sup>er</sup> et au 30<sup>ème</sup> cycle de l'accumulateur Gr/Gr contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'additif (AS, AM, FEC ou LiBOB) à 45 °C en régime C/5, D/5

EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M)	C <sub>décharge</sub> (mAh.g <sup>-1</sup> ), cycle n°			C <sub>irrév</sub> (mAh.g <sup>-1</sup> ), cycle n°		
	1 (C <sub>1</sub> )	29	C <sub>29</sub> /C <sub>1</sub>	1 (C <sub>1</sub> )	29	C <sub>29</sub> /C <sub>1</sub>
sans additif	286,5	216,0	75,4 %	29,4	1,3	4,6 %
+ 1 % AS	229,1	144,5	63,1 %	37,2	1,1	3,0 %
+ 1 % AM	86,0	78,0	90,7 %	13,3	1,1	8,6 %
+ 1 % FEC	253,0	159,2	62,9 %	6,6	0,7	10,5 %
+ 1 % LiBOB	208,5	67,4	32,3 %	9,0	0,3	3,4 %

Tableau 10 : Tableau récapitulatif de l'impact des additifs (AS, AM, FEC et LiBOB) sur le cyclage d'accumulateurs symétriques Gr/Gr à 45 °C en régime C/5, D/5 contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M)

Additif	C <sub>rev</sub>	Rétention C <sub>rev</sub>	C <sub>irrev</sub>	Amélioration C <sub>irrev</sub>
AS	-	-	+	+
AM	--	++	+	+
FEC	-	-	+	+
LiBOB	-	--	++	++

L'ajout d'additif dans les électrolytes a pour effet de réduire les capacités des cellules symétriques Gr/Gr. LiBOB est l'additif qui possède l'impact le plus négatif puisque les capacités réversibles diminuent le plus à chaque cycle. Cependant, c'est aussi l'additif avec lequel la capacité irréversible est la meilleure. L'électrolyte avec AM ne permet pas d'obtenir de bonnes capacités (< 100 mAh.g<sup>-1</sup>) mais ce sont les capacités les plus stables. FEC et AS présentent quant à eux des impacts similaires sur le cyclage des cellules Gr/Gr.

#### 4.1.2. Mesures par EIS sur les cellules symétriques Gr/Gr à 45 °C

Afin d'étudier la surface des électrodes, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimiques (EIS) ont été réalisées sur l'interface des électrodes de graphite à l'état lithié (figure 62). Ces courbes ont également été modélisées à l'aide du circuit équivalent précédemment utilisé (figure 51) et les résultats obtenus sont également présentés sur la figure 62 (— courbes modélisées) ainsi que dans le tableau 11.

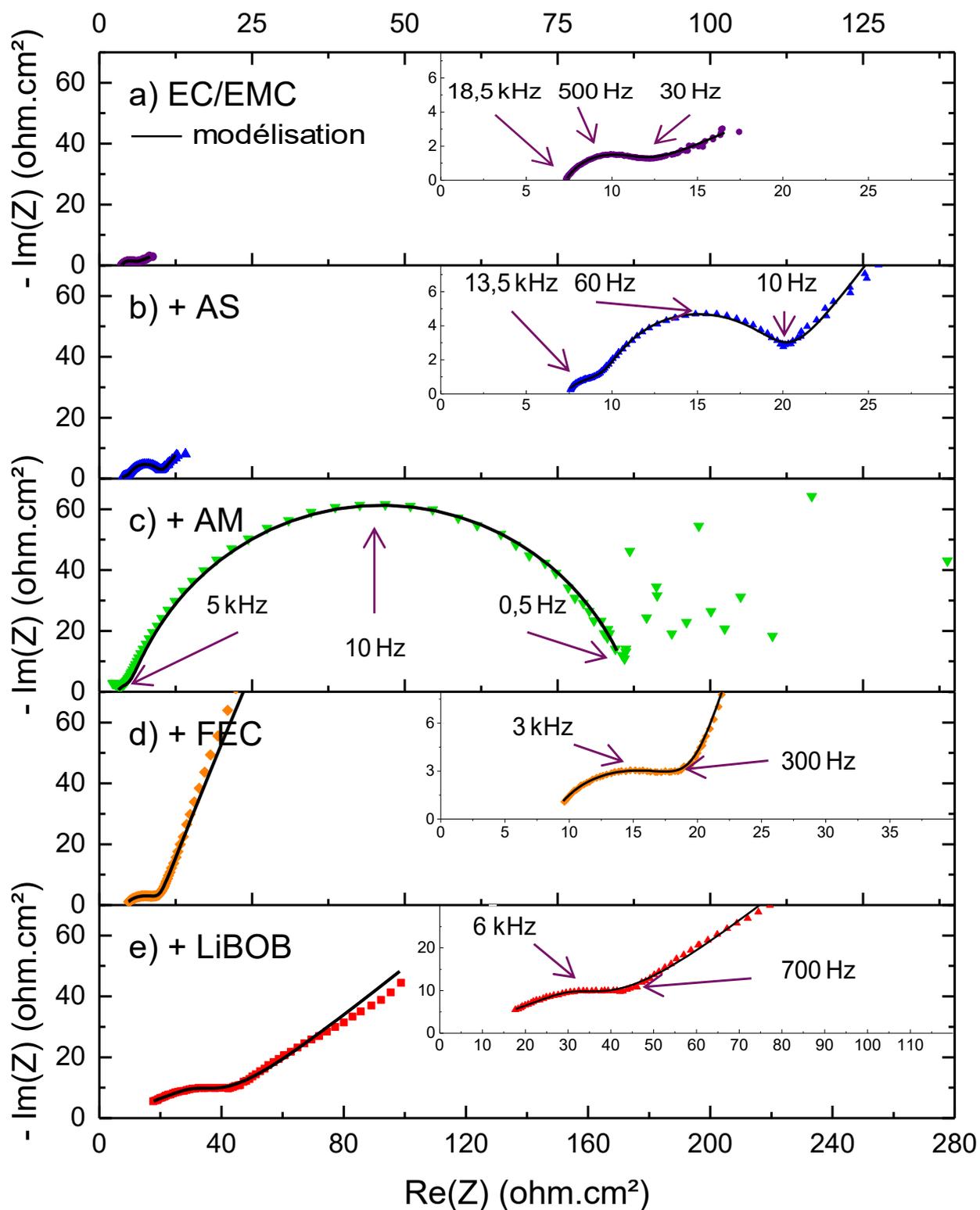


Figure 62 : Diagrammes de Nyquist à  $45^\circ\text{C}$  des électrodes de graphite lithiées en cellule symétrique  $\text{Gr/Gr}$  contenant  $\text{EC/EMC}$  ( $\text{LiPF}_6$ ,  $1\text{ M}$ ) sans (a) et avec 1 % d'AS (b), d'AM (c), de FEC (d) ou de LiBOB (e) après 30 cycles ( $C/5$  ;  $D/5$  à  $45^\circ\text{C}$ )

Tableau 11 : Résultats obtenus par modélisation avec le circuit équivalent de la figure 51 des diagrammes de Nyquist du graphite à l'état lithié après 30 cycles en système Gr/Gr à 45 °C

Electrolyte	$R_e$ $\Omega.cm^2$	$R_{SEI}$ $\Omega.cm^2$	$C_{SEI}$ $\mu F.cm^{-2}$	$R_{ct}$ $\Omega.cm^2$	$C_{dl}$ $\mu F.cm^{-2}$	$\chi^2$
EC/EMC	7,2	0,8	130	3,5	370	$4.10^{-4}$
EC/EMC + AS	7,4	3,2	130	9,4	320	$3.10^{-4}$
EC/EMC + AM	7,8	$\approx 4,0$	$75 < C < 200$	165	186	$7.10^{-5}$
EC/EMC + FEC	9,4	2,0	180	10,7	440	$3.10^{-5}$
EC/EMC + LiBOB	7,7	8,0	1,8	32	45	$3.10^{-4}$

Les diagrammes de Nyquist montrent qu'AM génère une résistance de transfert de charge très élevée. Cette mesure permet d'expliquer les faibles capacités des cellules Gr/Gr avec cet additif. Les SEI générées avec AS et FEC possèdent respectivement une résistance de 3,2 et 2,0 ohm.cm<sup>2</sup>. Leur composition doit être similaire ce qui permet d'expliquer les performances similaires en accumulateur Gr/Gr. La SEI générée en présence de LiBOB a une résistance de 8,0 ohm.cm<sup>2</sup>. Elle est la plus résistive ce qui explique la diminution rapide de la capacité de la cellule Gr/Gr.

## 4.2. Caractérisations post-mortem des cellules symétriques Gr/Gr

### 4.2.1. Caractérisations des surfaces par spectroscopie XPS

Les électrodes de graphite à l'état lithié après 30 cycles à 45 °C en cellule symétrique ont été analysées par XPS et par MEB. L'électrode de graphite lithiée dans l'électrolyte EC/EMC + 1 % FEC n'a pu être analysée car les électrodes récupérées se désagrégeaient. Les photos MEB obtenues sont placées en annexe (pages 196 et 197). La figure ci-dessous (figure 63) représente le pourcentage atomique des éléments qui composent la surface des différentes électrodes de graphite analysées. Les spectres des électrodes de graphite sont présentés sur la figure 64.

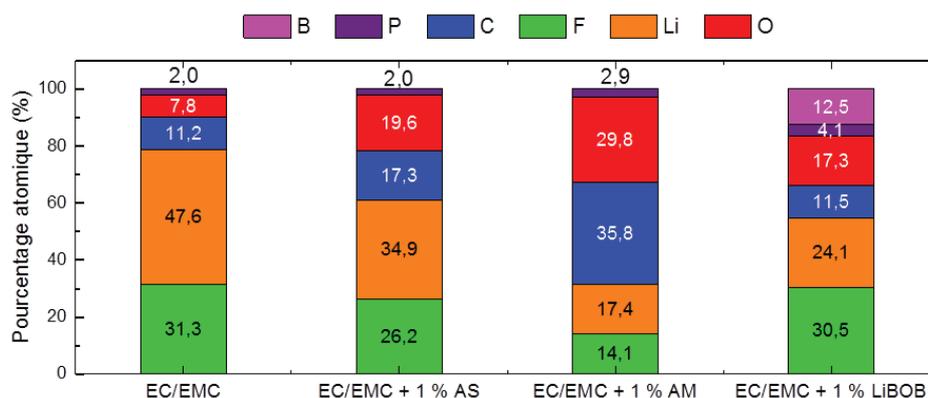
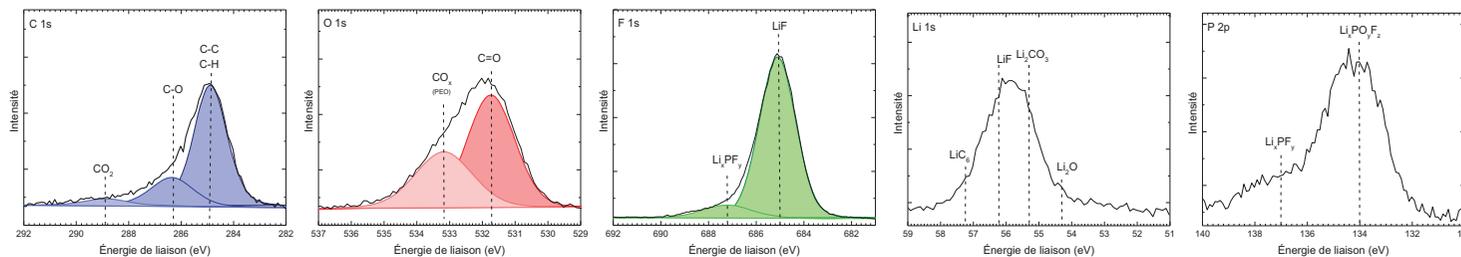
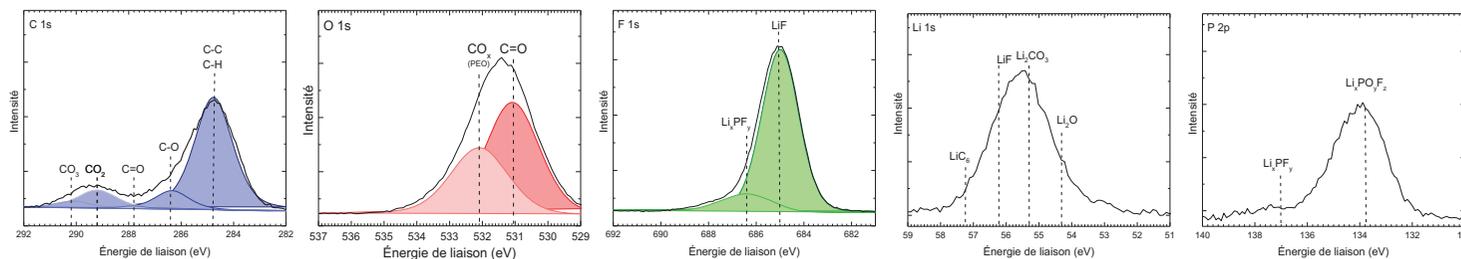


Figure 63 : Pourcentage atomique des éléments qui composent la SEI à la surface du graphite lithié après 30 cycles (45 °C, régime C/5 ; D/5) en piles symétriques contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AS, 1 % d'AM ou 1 % de LiBOB

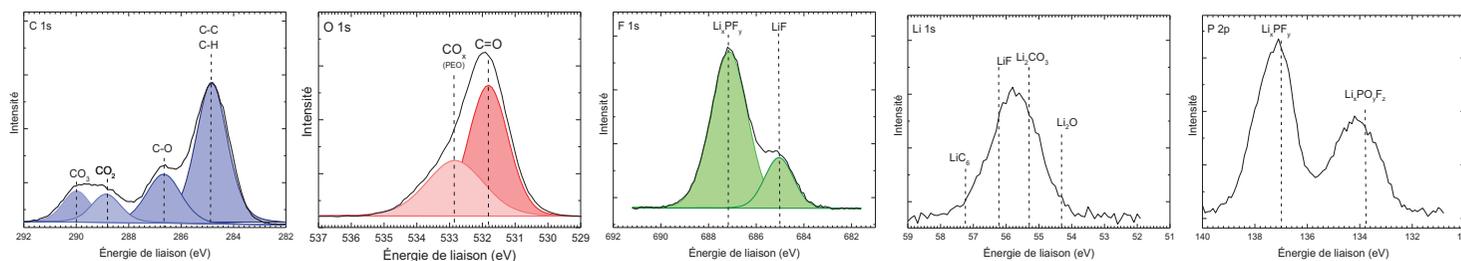
EC/EMC  
(LiPF<sub>6</sub>, 1 M)



EC/EMC  
(LiPF<sub>6</sub>, 1 M) +  
1 % AS



EC/EMC  
(LiPF<sub>6</sub>, 1 M) +  
1 % AM



EC/EMC  
(LiPF<sub>6</sub>, 1 M) +  
1 % LiBOB

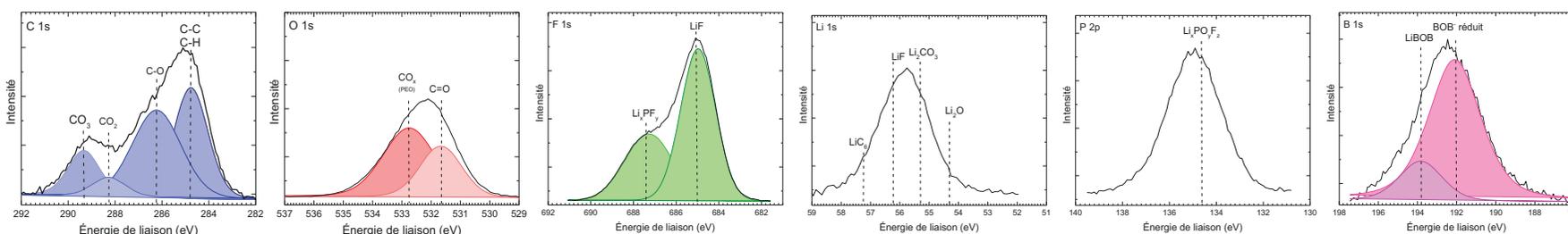


Figure 64 : Spectres C 1s, O 1s, F 1s Li 1s, P 2p et B 1s des électrodes de graphite lithiées après cyclage en cellule Gr/Gr contenant les différents électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AS, 1 % d'AM ou 1 % de LiBOB

Le spectre du carbone C 1s montre que la présence d'AM dans l'électrolyte génère une SEI beaucoup plus riche en composés contenant des liaisons C-O et des groupements CO<sub>2</sub> ainsi que CO<sub>3</sub> par rapport à EC/EMC. La présence de ces composés est confirmée par le spectre O 1s. De plus, la SEI est composée d'éléments contenant 35,8 % de carbone et 29,8 % d'oxygène qui sont présents au détriment du fluor (14,1 %) et du lithium (17,4 %). Le spectre du fluor confirme effectivement qu'il y a peu de LiF, mais également qu'il y a des traces de composés Li<sub>x</sub>PF<sub>y</sub> (LiPF<sub>6</sub>) sur le graphite. Le manque de LiF et de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans la structure de la SEI permet d'expliquer les fortes résistances interfaciales observées par impédance. AM forme donc une interface plus riche en composés organiques dont des carbonates.

Les éléments qui composent la SEI en présence de LiBOB sont composés de 11,5 % de carbone et de 17,3 % d'oxygène. Ces quantités sont similaires à celles de l'électrolyte de référence EC/EMC. Il en est de même pour la quantité de fluor (30,5 % en présence de LiBOB et 31,3 % pour EC/EMC). Les composés fluorés présents sont du LiF (685,0 eV) et également des composés de type Li<sub>x</sub>PF<sub>y</sub> (687,4 eV). Le pourcentage de lithium des éléments qui composent la SEI est cependant deux fois plus faible (24,1 % avec LiBOB contre 47,6 % sans LiBOB). A la place, on mesure à la surface du graphite 12,5 % de bore dans les éléments qui la constitue. La majorité du bore présent provient de la réduction du sel LiBOB (spectre B 1s, une contribution à 191,4 eV) même si une partie correspond au sel (avec une énergie de liaison de 194,0 eV). Même si la quantité de carbone est similaire à celle de l'électrolyte de référence, les groupements détectés par XPS sont toutefois différents puisque l'on remarque une présence plus importante des liaisons C-O (286,2 eV) et des groupements CO<sub>2</sub> (288,2 eV) et carbonates (289,3 eV). De plus le spectre de l'oxygène O 1s montre une particularité par rapport aux autres électrodes analysées. Ces composés sont probablement présents sur les autres interfaces mais en proportion plus faible. LiBOB semble participer à des réactions de polymérisation conduisant à la formation de composés de type polycarbonates.

### 4.2.2. Caractérisations des électrolytes cyclés par GC-MS

Puisque de nombreuses modifications ont été effectuées dans les interphases à cause de la réduction des électrolytes, ceux-ci ont été analysés de façon post mortem par GC-MS. Les chromatogrammes des électrolytes cyclés en cellule Gr/Gr à 45 °C sont présentés sur la figure 65.

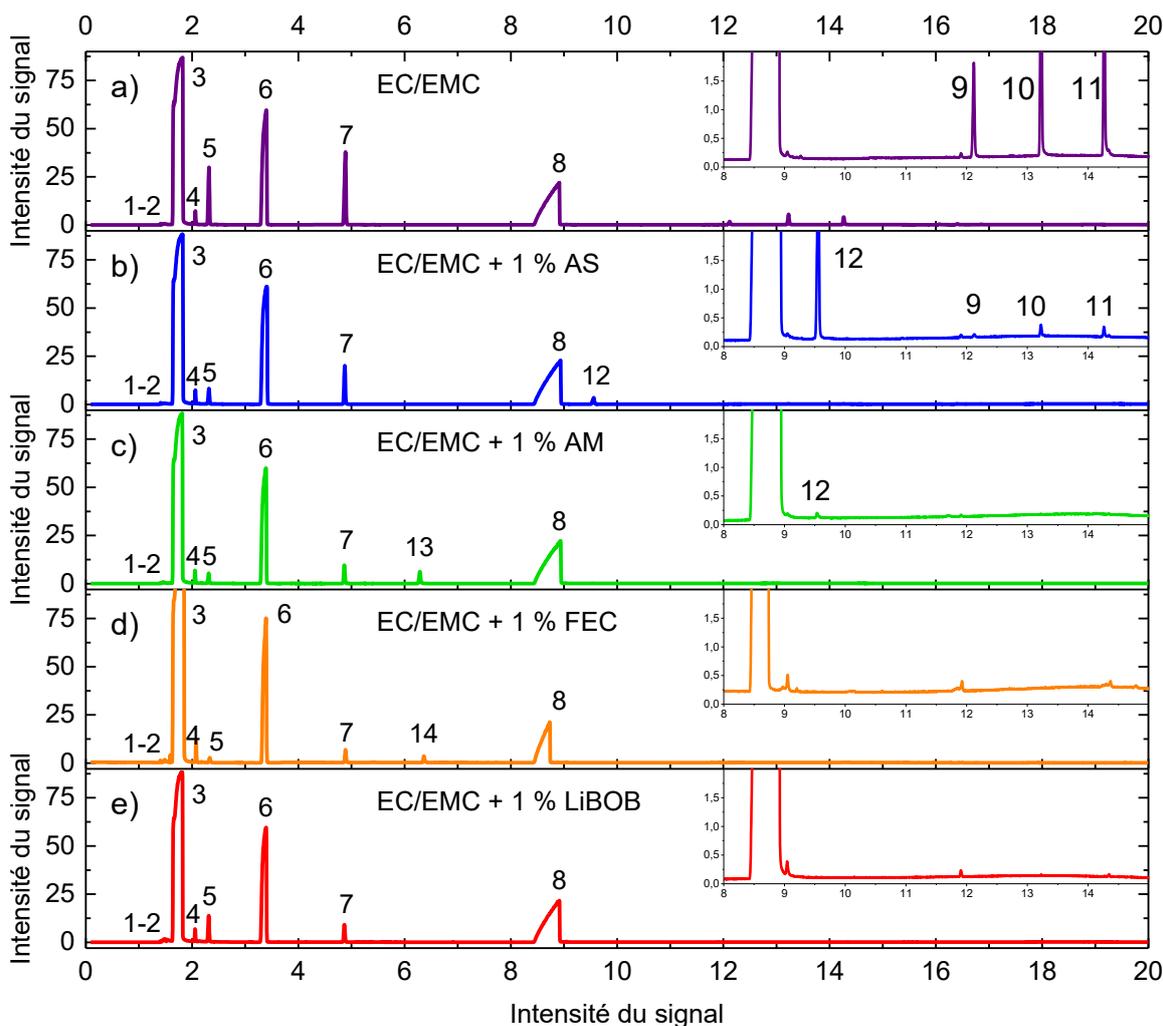


Figure 65 : Chromatogrammes de GC des électrolytes : EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) (a) + 1 % AS (b), + 1 % AM (c), + 1% FEC (d) ou + 1 % LiBOB (e) cyclés

Sur le chromatogramme de l'électrolyte contenant AM, on trouve à 6,28 minutes le pic caractéristique de cet additif (pic n° 13). Malgré le cyclage de l'électrolyte, on ne trouve pas de pics correspondant à la dégradation des alkylcarbonates. AM semble donc protéger l'électrolyte de la dégradation. On remarque également la présence du pic caractéristique d'AS (9,53 minutes, pic n° 12). AM génère AS au cours du cyclage. Cependant, les analyses XPS ont montré une différence marquante dans la composition des espèces à la surface du graphite entre les électrolytes contenant AS ou AM. La réaction d'AM en AS n'est donc pas son unique action dans l'électrolyte et il participe à d'autres réactions qui doivent probablement impliquer sa double liaison.

Les électrolytes cyclés contenant FEC et LiBOB ne montrent pas non plus la présence des dérivés d'éthylène glycol bis-(alkylcarbonate) issus de la réduction de l'électrolyte. Ces additifs protègent donc l'électrolyte de la dégradation en continue néanmoins aucun autre produit soluble n'est détecté. Cela nous indique donc que les produits de dégradations formés sont insolubles et se sont déposés à la surface du graphite.

## 5. Bilan des analyses des cellules Gr/Gr

### 5.1. En présence d'AS

Les demi-piles Li/Gr ne permettent pas le cyclage de l'électrode de graphite à 20 °C lorsqu'AS est présent dans l'électrolyte. Ce problème est résolu lorsque la température de cyclage est portée à 45 °C car la spectroscopie d'impédance indique que les résistances interfaciales sont beaucoup plus élevées à 20 °C qu'à 45 °C. La demi-lithiation du graphite réalisée avant l'assemblage des électrodes en cellules symétriques Gr/Gr est donc réalisée à 45 °C.

La capacité réversible des cellules Gr/Gr devient plus faible quand AS est ajouté et les mesures d'impédance des électrodes de graphite lithiées après cyclage mettent en évidence une SEI plus résistive. Cette augmentation de la résistance de la SEI provient d'une baisse de sa conductivité ionique ou d'une augmentation de son épaisseur. Les analyses XPS post-mortem des électrodes de graphite montrent, en présence d'AS, que la SEI est plus pauvre en LiF. Si LiF constitue un support pour la mobilité des ions lithium, cela permet d'expliquer la baisse de conductivité observée par mesure d'impédance. D'autre part, les espèces qui composent la SEI semblent être plus riches en carbone et en oxygène ce qui suggère la présence d'un film organique à la surface de l'électrode de graphite lorsqu'AS est utilisé dans l'électrolyte.

Les analyses GC-MS réalisées sur les électrolytes cyclés en cellule Gr/Gr montrent qu'AS limite la présence des dérivés d'éthylène glycol bis-(alkylcarbonate). Ces composés sont généralement associés à la réduction de l'électrolyte, ce qui nous indique la possibilité d'une réaction d'AS à la surface du graphite limitant la formation de ces composés. Un mécanisme réactionnel entre AS est un produit de dégradation de l'électrolyte (le MeOLi) a été proposé afin d'expliquer cette observation. Il a ensuite été vérifié par l'analyse infrarouge d'un composé insoluble issu de la réaction entre AS et le MeOLi dans du DMC. Ce composé, de type ester poly(succinate) permet d'expliquer la nature de la SEI, plus riche en carbone et en oxygène lorsqu'AS est utilisé dans l'électrolyte.

## 5.2. En présence des autres additifs

La composition de celle-ci est fortement impactée par la présence et de la nature d'un additif. AM, comme AS, génère une SEI plus riches en composés organiques au détriment des espèces minérales (LiF,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , etc.) nécessaire à la conductivité ionique ce qui la rend plus résistive. LiBOB génère une interphase dont la composition est proche de celle de l'électrolyte de référence sauf qu'elle contient également 12 % de bore dans les espèces qui la composent. Les spectres XPS montrent également la présence de polymère de type polycarbonate. LiBOB participerait donc à la formation de polymères au cours de la réduction de l'électrolyte tout en préservant la quantité de composés minéraux. La surface de l'électrode de graphite avec l'électrolyte contenant FEC n'a pu être analysée. Cependant, cet additif réduit la présence d'éthylène glycol bis(alkyl carbonate) dans l'électrolyte.

Chapitre IV – Interfaces  
LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>/Électrolyte

Les piles symétriques graphite/graphite ont montré un intérêt tout particulier dans l'étude d'interfaces graphite/électrolyte. Ce type de système va donc être de nouveau utilisé mais adapté pour mettre en place des piles symétriques formées avec des cathodes LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>. La dégradation des électrolytes à haut potentiel ( $\approx 5$  V) ainsi que l'évolution des interfaces à la surface des cathodes LNMO seront étudiées à partir de ces cellules symétriques LNMO/LNMO. Les électrolytes utilisés seront à base d'EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'additifs (AS, AM, FEC ou LiBOB).

Afin de réaliser ces dispositifs, il est important de connaître les profils d'insertion et de désinsertion du lithium dans les cathodes LNMO. Ceux-ci vont être établis à l'aide de demi-piles Li/LNMO. Nous nous concentrerons dans un premier temps sur l'étude de l'électrolyte de référence (EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M) sans et avec 1 % d'anhydride succinique (AS). Une fois les profils établis, nous pourrions déterminer les conditions de préparation des électrodes pour un cyclage en cellule symétrique. Puis, les électrodes ainsi que l'électrolyte seront récupérés après cyclage pour des analyses post-mortem. Les électrodes seront étudiées par XPS sur le centre de Grenoble (LITEN) et les électrolytes par GC-MS sur le centre de Monts (Le Ripault). Puis nous comparerons les résultats obtenus avec d'autres additifs en suivant le même protocole. De ces résultats, nous tirerons des conclusions quant aux mécanismes réactionnels à l'interface de la cathode à haut potentiel.

### 1. Demi-piles lithium/LNMO à 45 °C

Les demi-piles lithium/LNMO nous permettent d'établir le profil de cyclage des cathodes LNMO. Ces électrodes sont assemblées en pile bouton avec une contre électrode de lithium et l'électrolyte que l'on souhaite caractériser. Ces profils sont réalisés à 45 °C en cohérence avec le chapitre III où l'incompatibilité entre l'anhydride succinique et le lithium ont été démontrés par cyclage à 20 °C de demi-pile lithium/graphite. L'électrode LNMO sera cyclée jusqu'à un potentiel de 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Ce potentiel est suffisamment élevé pour intégrer les différents couples d'oxydoréduction responsables de la capacité de l'électrode (Mn(+III)  $\leftrightarrow$  Mn(+IV), Ni(+II)  $\leftrightarrow$  Ni(+III)  $\leftrightarrow$  Ni(+IV))<sup>[46],[165]</sup> sans dégradation importante de l'électrolyte.

La capacité pratique de l'électrode LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> vendue par American Elements est de 125 mAh.g<sup>-1</sup>. La capacité théorique du matériau peut être calculée avec l'équation de Faraday<sup>[166]</sup> :

$$\text{Capacité théorique} = \frac{1000}{3600} * \frac{nF}{M}$$

Équation 7 : Loi de Faraday permettant de calculer la capacité théorique d'une électrode (en mAh.g<sup>-1</sup>) à partir de la masse molaire de la matière active

Avec : M, la masse molaire de la matière active (g.mol<sup>-1</sup>)  
 n, le nombre d'électrons par ion échangé  
 F, la constante de Faraday (96 485 C.mol<sup>-1</sup>)

La masse molaire de l'électrode LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> étant de 182,7 g.mol<sup>-1</sup>, la capacité théorique de ce matériau calculée à l'aide de cette équation est de 146 mAh.g<sup>-1</sup>[44].

Les profils d'insertion et de désinsertion du lithium dans la LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> avec les électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AS sont présentés sur la figure 66.

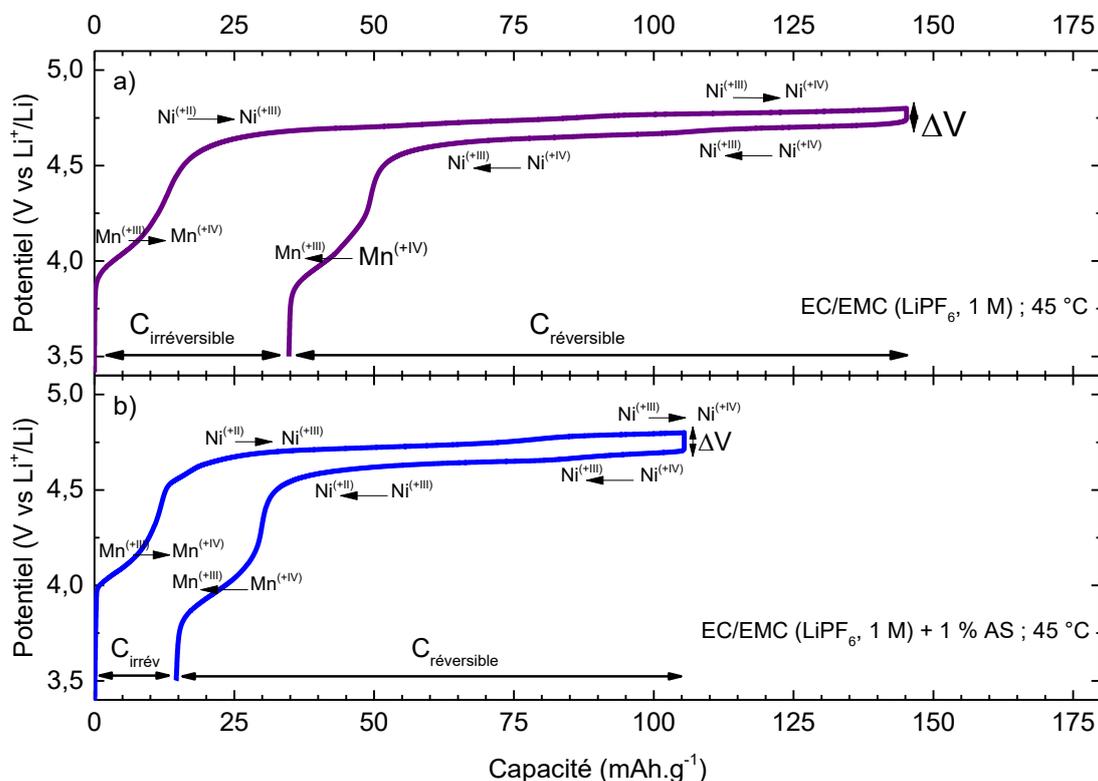


Figure 66 : Profils de désinsertion/insertion du lithium dans l'électrode LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> obtenus en demi-pile Li/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AS à 45 °C en régime C/10

Les plateaux des couples d'oxydoréduction (manganèse et nickel) sont visibles sur les profils de charge/décharge. Cependant, les deux plateaux du nickel visibles avec l'électrolyte EC/EMC ne sont pas clairement définis en présence d'AS. En effet, le plateau correspondant au couple Ni(+III)/Ni(+IV) semble avoir commencé mais il a atteint le potentiel maximum (4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li) imposé avant d'avoir pu terminé la délithiation de l'électrode. De cette figure nous pouvons extraire les capacités réversibles et irréversibles obtenues. Le tableau 12 ci-dessous récapitule ces données.

Tableau 12 : valeurs obtenues d'après la figure 66

Électrolyte	C <sub>réversible</sub> à 4,8 V (mAh.g <sup>-1</sup> )	C <sub>irréversible</sub> (mAh.g <sup>-1</sup> )	Pourcentage C <sub>irrév</sub> (%)	ΔV (mV)	I (μA)	R (ohm)
EC/EMC	110,3	34,9	24,0	58,7	95	309
EC/EMC + 1 % AS	90,8	14,6	13,9	90,5	92	492

La capacité réversible au premier cycle de l'électrode LNMO avec l'électrolyte EC/EMC est de 110,3 mAh.g<sup>-1</sup> ce qui est proche de la capacité attendue mais ne l'atteint pas. En présence d'AS, cette capacité réversible diminue à 90,8 mAh.g<sup>-1</sup>. Ces capacités réversibles à un potentiel de 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li correspondent à l'état Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> avec x = 0,88 avec EC/EMC et x = 0,73 en présence d'AS. Dans les deux cas, l'électrode n'est pas complètement délithiée.

On remarque cependant qu'en présence d'anhydride succinique, le pourcentage de capacité réversible est plus faible (14 % avec l'électrolyte EC/EMC + AS contre 24 % avec l'électrolyte de référence). Cet additif a donc un impact positif sur la capacité irréversible qui est associée à la formation d'un film de passivation<sup>[167]</sup> ou d'une modification structurale<sup>[168]</sup>.

Lorsque les électrodes atteignent le potentiel maximum de 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li, le sens du courant change et l'on observe une chute de potentiel différente selon l'électrolyte. Cette chute de potentiel est caractérisée par la résistance interne de la batterie, c'est-à-dire une résistance de polarisation (notée R<sub>p</sub>) et la résistance de l'électrolyte (R<sub>e</sub>, qui est considérée comme faible face à la résistance de polarisation). Cette résistance peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$R = \frac{\Delta V}{2I}$$

*Équation 8 : Relation entre la résistance interne de la batterie, le courant appliqué et le potentiel de l'électrode*

Avec : ΔV, la chute de potentiel lors du changement de régime du courant (V)  
 I, le courant appliqué (A)  
 R, la résistance interne de la batterie

Avec cette équation, on obtient des résistances internes de 309 et 492 ohm pour respectivement les électrolytes EC/EMC et EC/EMC + 1 % d'AS. La résistance de l'électrolyte étant d'une dizaine d'ohms, la résistance calculée correspond majoritairement à une résistance de polarisation R<sub>p</sub>. Cela montre que le système est plus résistif lorsqu'AS est ajouté à l'électrolyte. On en déduit donc que celui-ci favorise la formation d'une interface plus résistive à la surface de l'électrode, comme nous avons pu l'observer sur le graphite dans le chapitre III. Nous allons maintenant étudier l'interface LNMO/électrolyte à l'aide de piles symétriques LNMO/LNMO.

## 2. Assemblage des piles symétriques LNMO/LNMO

Pour réaliser les piles symétriques, les cathodes sont placées dans la cellule à l'état demi-lithié, Li<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, entre deux séparateurs (Celgard® 2400 et Vilédon®). La demi-lithiation sera effectuée en prenant en compte la capacité réversible au premier cycle.

L'équation 9 illustre le calcul de la capacité de demi-lithiation qui doit être atteinte à la première charge pour obtenir Li<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>.

$$C_{\text{demi-lithiation}} = \frac{1}{2} C_{\text{théorique}} + C_{\text{irréversible}}$$

*Équation 9 : Calcul de la capacité de demi-lithiation des électrodes LNMO pour un assemblage en cellule symétrique*

Avec :  $C_{\text{demi-lithiation}}$ , la capacité à atteindre à la première charge pour obtenir Li<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> (mAh.g<sup>-1</sup>)

$C_{\text{théorique}}$ , la capacité théorique du matériau indiquée par le fournisseur (mAh.g<sup>-1</sup>)

$C_{\text{irréversible}}$ , la capacité irréversible mesurée au premier cycle (mAh.g<sup>-1</sup>)

Le tableau 13 résume les valeurs utilisées et obtenues avec l'équation 9.

*Tableau 13 : Calcul de la capacité de demi-lithiation à atteindre par les électrodes à la première charge en fonction de l'électrolyte utilisé*

Électrolyte	$\frac{1}{2} C_{\text{théorique}}$	$C_{\text{irréversible}}$	$C_{\text{demi-lithiation}}$
EC/EMC	62,5	34,9	97,4
EC/EMC + 1 % AS	62,5	14,6	77,1

Afin d'obtenir des électrodes à l'état Li<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> il faudra donc arrêter la délithiation à 97,4 mAh.g<sup>-1</sup> et à 77,1 mAh.g<sup>-1</sup> au cours de la première charge pour les demi-piles contenant respectivement EC/EMC sans et avec 1 % d'AS.

Dans ces conditions, lorsque l'électrode se trouve à l'état Li<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, celle-ci se trouve à un potentiel proche de 4,70 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Le potentiel aux bornes de la cellule symétrique est donc de 0 V. Le potentiel de chacune des électrodes peut être suivi à l'aide d'une référence en lithium placée dans la cellule à trois électrodes.

Des potentiels maximum et minimum ont été définis au préalable pour les électrodes lors du cyclage. Le potentiel maximum est de 5,0 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Le potentiel minimum des électrodes a été fixé à 4,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Cette limite inférieure permet de ne faire travailler que les couples du nickel ce qui permet d'éviter la dissolution du manganèse.

La figure 67 présente le début du cyclage de la pile symétrique LNMO/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M).

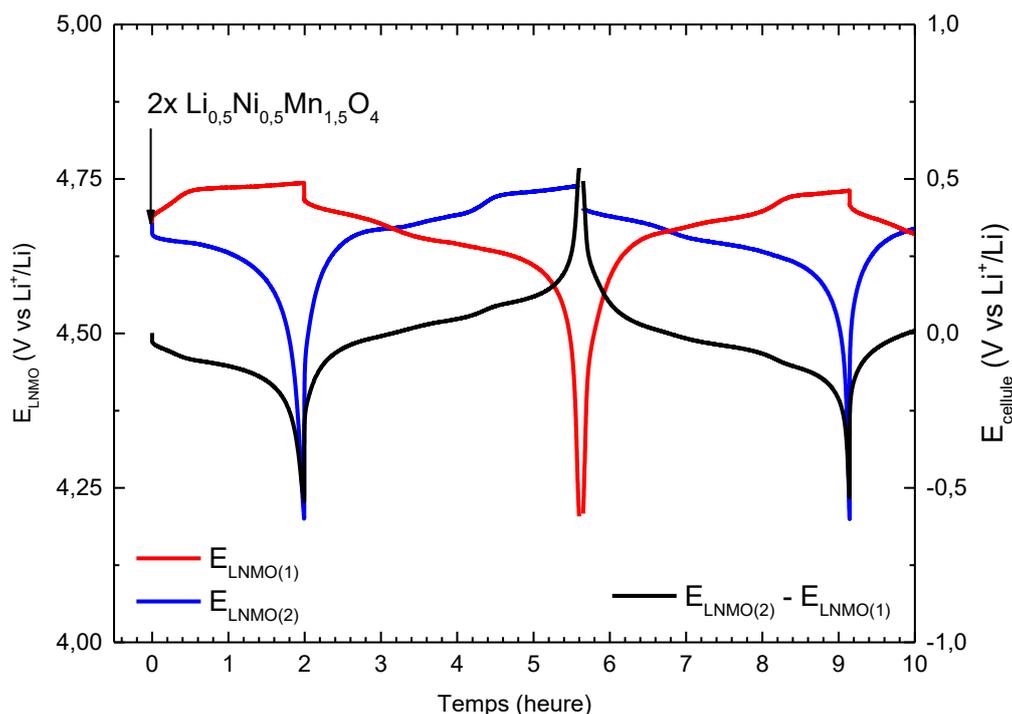


Figure 67 : Cyclage d'une cellule symétrique LNMO<sub>(1)</sub>/LNMO<sub>(2)</sub> à 3 électrodes contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) à 45 °C (C/5, D/5). Les courbes bleue (—) et rouge (—) montrent le potentiel de chacune des électrodes LNMO (V vs. Li<sup>+</sup>/Li). La courbe noire (—) présente la tension (V) aux bornes de la cellule LNMO<sub>(1)</sub>/LNMO<sub>(2)</sub>

Sur cette figure on peut observer la charge et la décharge de chacune des deux électrodes ainsi que la différence de potentiel aux bornes de la cellule complète. Afin de suivre le comportement de la pile au cours du cyclage, sa force électromotrice (f.é.m) a été représentée en fonction de la capacité sur la figure 68. La f.é.m est la valeur absolue de la différence de potentiel entre les électrodes.

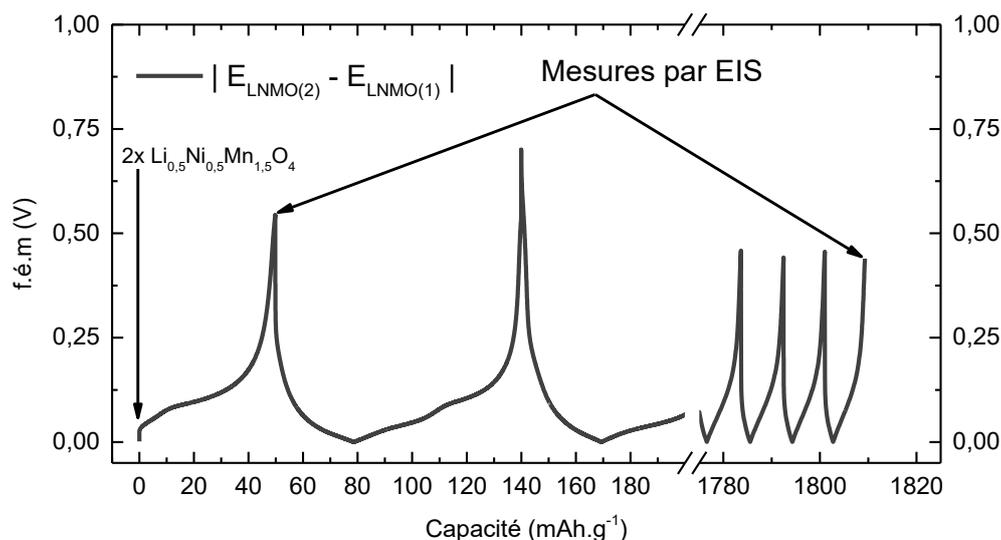


Figure 68 : Représentation de la valeur absolue de la f.é.m (V) ( $E(\text{LNMO}_{(1)})-E(\text{LNMO}_{(2)})$ ) de la cellule LNMO/LNMO en fonction de la capacité (mAh.g<sup>-1</sup>)

La valeur absolue de la force électromotrice de la pile symétrique ne dépasse pas 0,7 V, ce qui correspond à la différence entre le potentiel de l'électrode LNMO (+) et l'électrode LNMO (-). La f.é.m diminue au cours du temps ce qui implique que la pile se charge de moins en moins au cours des cycles. A la première charge ainsi qu'à la dernière, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été réalisées et seront présentées dans la section suivante.

### 3. Cellules symétriques Li<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>/ Li<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>

#### 3.1. Caractérisations électrochimiques

##### 3.1.1. Cyclages galvanostatiques de cellules symétriques LNMO/LNMO à 45 °C

Les capacités issues des cyclages des cellules symétriques LNMO/LNMO contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AS sont présentés sur la figure 69.

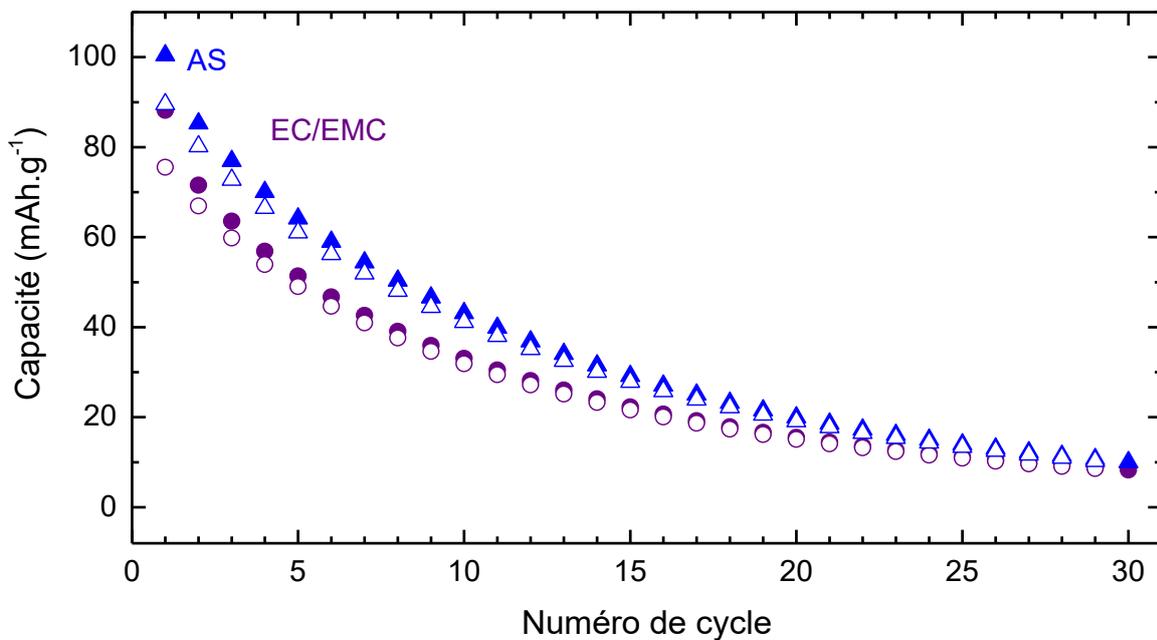


Figure 69 : Capacités obtenues à partir de la première charge des cellules symétriques LNMO/LNMO en régime C/5, D/5 à 45 °C (charge : symboles pleins ; décharge : symboles vides) contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans (●) ou avec 1 % d'AS (▲)

La capacité au premier cycle de la cellule est de 90 mAh.g<sup>-1</sup> pour l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AS ce qui correspond à la capacité obtenue en cyclage Li/LNMO (figure 66). Dans le cas de l'électrolyte sans additif, la capacité est de 75 mAh.g<sup>-1</sup> ce qui est inférieure à celle attendue (110 mAh.g<sup>-1</sup>). Comme pour le graphite (chapitre III), la configuration de la cellule symétrique conduit à une perte progressive de la capacité du système qui est intrinsèque au manque d'équilibrage des électrodes et qui correspond à 90 % de la capacité au 30<sup>ème</sup> cycle. Les suivis du potentiel des électrodes LNMO connectées à

la borne(+) et à la borne (-) sont représentés sur la figure 70. Les électrodes n’atteignent jamais l’état délithié et les maxima sont de plus en plus bas. La délithiation se fait de plus en plus difficilement au cours des cycles.

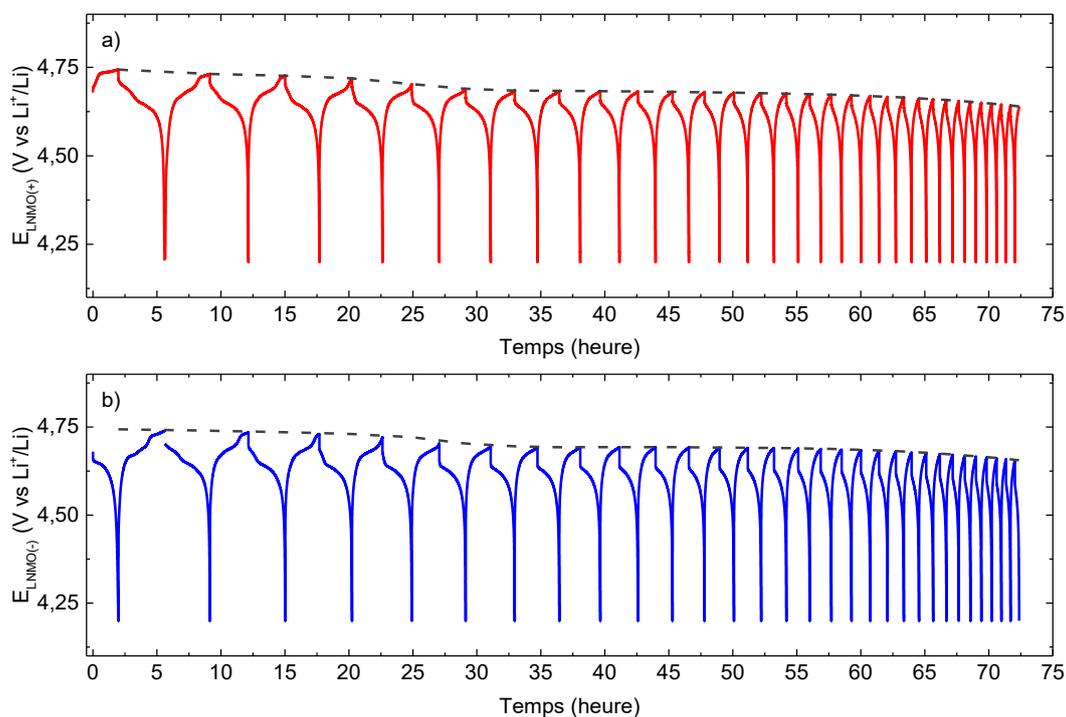


Figure 70 : Suivi du potentiel des électrodes LNMO connectées (a) à la borne (+) et (b) à la borne (-) de la cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 °C contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1M)

Ce déséquilibre entre les électrodes n’est pas l’unique responsable de cette perte de capacité. L’oxydation des solvants peut conduire à la formation de polymères à la surface de l’électrode<sup>[133]</sup>. Le recouvrement de l’électrode LNMO par une mince couche de polymère peut constituer un obstacle au transfert des ions lithium. Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons réalisé des mesures par EIS. Ces mesures ont été faites à l’état chargé de la pile (0,7 V pour la f.é.m), ce qui correspond à un état presque délithié d’une électrode LNMO et à un état presque lithié de l’électrode opposée.

### 3.1.2. Mesures par impédance électrochimique sur les cellules LNMO/LNMO cyclées à 45 °C

Ces mesures ont été réalisées sur les cellules symétriques LNMO/LNMO à 3 électrodes après cyclage des interfaces lorsque la cellule est à l’état chargé. Les diagrammes de Nyquist obtenus de l’électrode à l’état délithié sont représentés sur la figure 71.

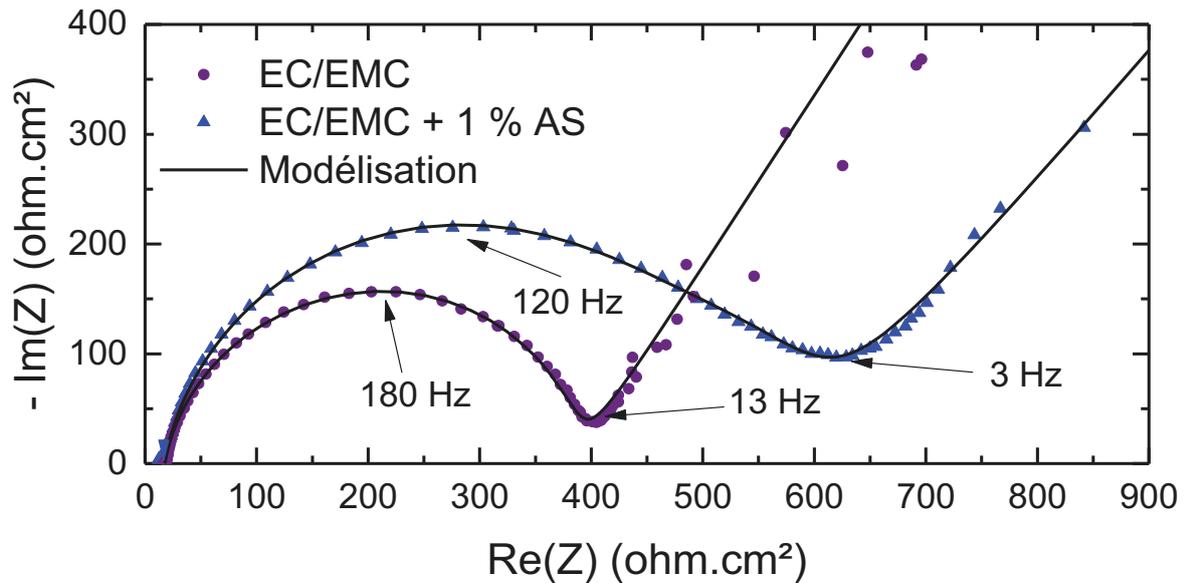


Figure 71 : Diagrammes de Nyquist à 45 °C après cyclage des électrodes LNMO à l'état délithié en pile symétrique LNMO/LNMO à 45 °C contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AS

L'impact de l'ajout d'AS est illustré sur les diagrammes de Nyquist de l'électrode connectée à la borne (+) du potentiostat et qui se trouve à l'état délithié. L'ajout d'AS dans l'électrolyte a pour effet d'augmenter la résistance globale du système. Ces diagrammes ont été modélisés avec le circuit équivalent suivant (figure 72), un circuit classique de Randles modifiés par la présence d'un film solide et qui avait été utilisé dans le chapitre III. Le tableau 14 ci-dessous montre les résultats de la modélisation.

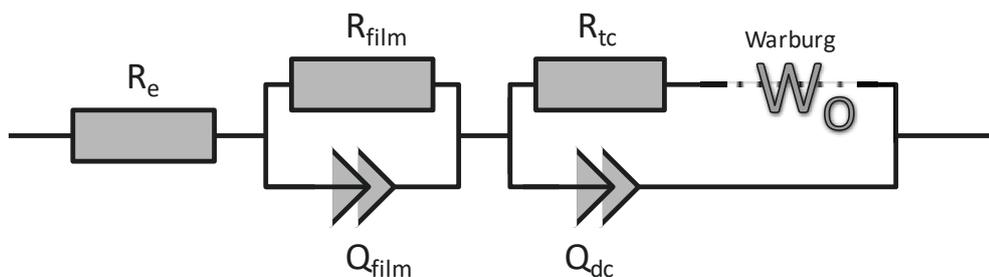


Figure 72 : Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des interfaces LNMO/électrolyte après cyclage en pile symétrique LNMO/LNMO

Tableau 14 : Résultats obtenus par modélisation des courbes d'impédance des cathodes LNMO à l'état délithié après 30 cycles en système LNMO/LNMO à 45 °C contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AS

Électrolyte	R <sub>e</sub> Ω cm <sup>2</sup>	R <sub>film</sub> Ω cm <sup>2</sup>	C <sub>film</sub> μF cm <sup>-2</sup>	R <sub>tc</sub> Ω cm <sup>2</sup>	C <sub>dc</sub> μF cm <sup>-2</sup>	χ <sup>2</sup>
EC/EMC	18,9 ± 3,0	230 ± 23	1,9 ± 0,2	140 ± 14	6,8 ± 0,7	7.10 <sup>-3</sup>
EC/EMC + AS	16,2 ± 2,9	305 ± 30	2,9 ± 0,3	300 ± 30	11,5 ± 1,1	1.10 <sup>-3</sup>

La constante de temps  $\tau$  augmente (de 0,44 ms pour EC/EMC à 0,88 ms avec 1 % d'AS). D'après les équations du chapitre II (Équation 3), cela correspond à une augmentation de la permittivité diélectrique ou à une diminution de la conductivité. Dans l'hypothèse où AS forme un film polymérique, cela peut correspondre à l'augmentation de la permittivité diélectrique due à un polymère de type polaire (tel qu'un polyanhydride) et/ou à une conductivité plus faible en ion lithium.

L'ajout d'AS n'a pas un impact évident sur la valeur de la résistance de l'électrolyte. Cependant, l'élément R//Q à haute fréquence (120-180 Hz) correspond à un film de surface dont la résistance passe de 230 à 305 ohm.cm<sup>2</sup> en présence d'AS. De même, la capacitance augmente en présence d'AS ce qui peut correspondre à une modification de la nature du film, de sa porosité et de sa géométrie (i.e. un meilleur recouvrement).

Les valeurs obtenues par le second élément R//C sont en accord avec cette hypothèse. La résistance de transfert de charge et la capacitance de double couche associée doublent en présence d'AS ce qui montre que le transfert électronique est plus difficile et que la double couche est plus compacte sans additif.

### 3.2. Analyses de la surface des électrodes LNMO délithiées à 45 °C

Afin de comparer les états de surfaces observés par EIS, nous avons analysé les mêmes électrodes par XPS à l'état délithié. Ces analyses ont été réalisées après 30 cycles en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 °C en régime C/5. Cependant, avant d'effectuer toute comparaison, nous avons analysé une électrode LNMO avant cyclage.

#### 3.2.1. Électrode LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> : échantillon de référence

La figure 73 et la figure 74 présentent respectivement les spectres correspondant à C 1s, O 1s, F 1s et Mn 2p et le pourcentage atomique des éléments de surface de l'électrode LNMO.

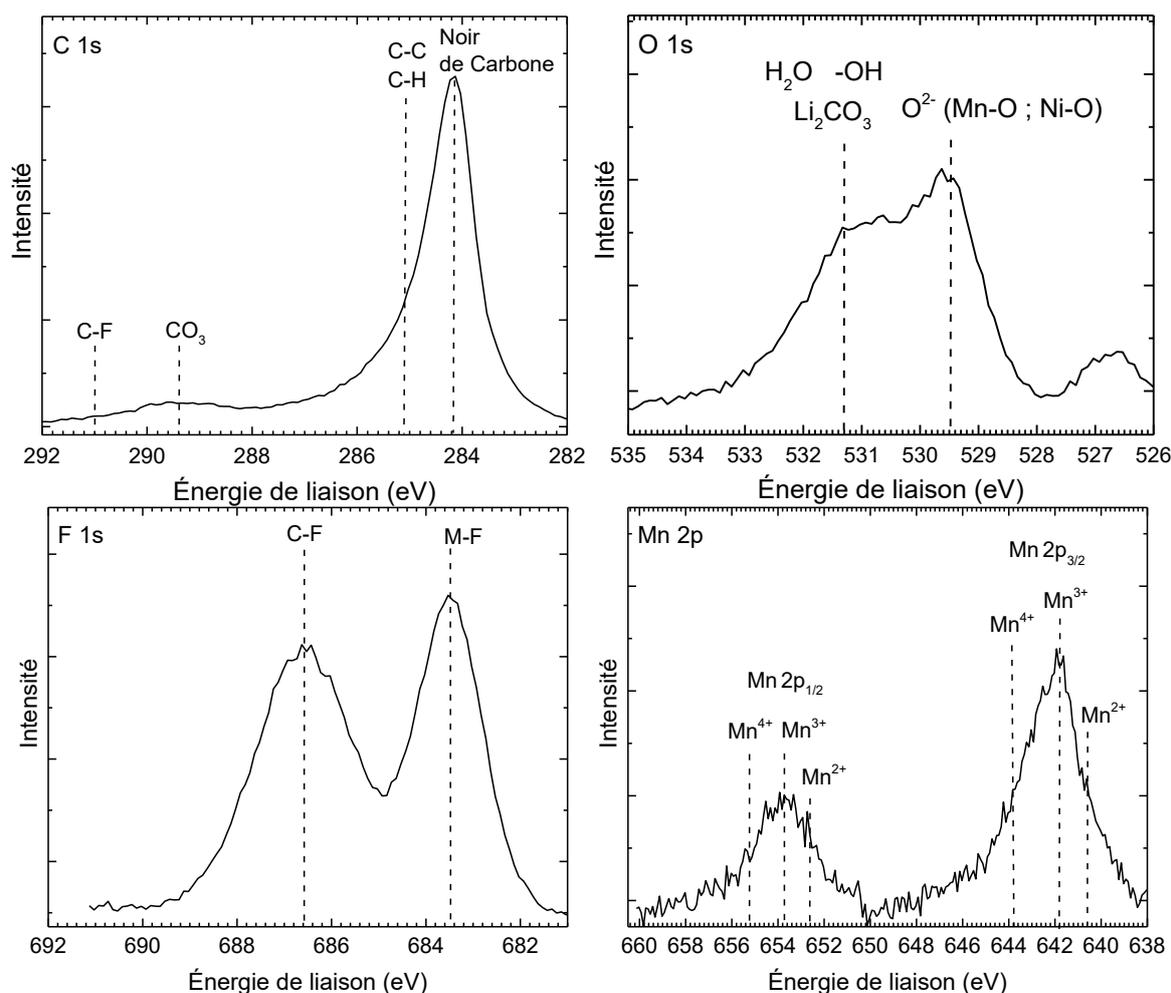


Figure 73 : Spectres XPS correspondant à C 1s, O 1s, F 1s et Mn 2p d'une électrode LNMO non cyclée à l'état lithié

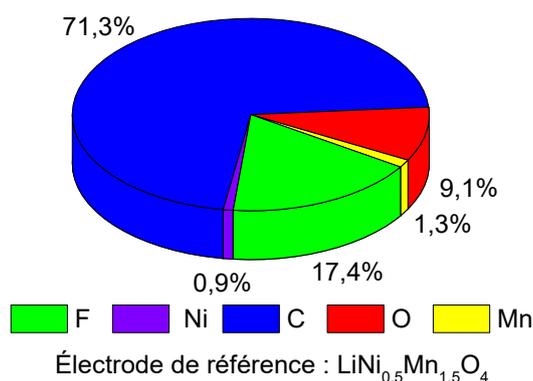


Figure 74 : Pourcentage atomique des éléments de surface de l'électrode LNMO non cyclée

Sur le spectre du carbone C 1s on observe la présence de trois pics principaux. Ils correspondent à des liaisons C-C de carbone amorphe (284,3 eV), à des liaisons C-C et C-H (285,0 eV), à des groupements CO<sub>3</sub> (289,4 eV) et des liaisons -CF<sub>2</sub>- (291,0 eV). Les liaisons C-C de carbone amorphe proviennent du noir de carbone utilisé comme conducteur

électronique dans la formulation des électrodes. Les liaisons C-C, C-H et C-F proviennent quant-à elles, du PVDF<sup>[161]</sup> (poly(vinylidène difluorure)) utilisé comme liant tandis que les groupements CO<sub>3</sub> proviennent du Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en surface de l'électrode. On retrouve la liaison C-F du PVDF sur le spectre du fluor F 1s (686,6 eV) ainsi qu'un pic à basse énergie (684,5 eV). Ce pic implique que le fluor est dans un environnement réducteur pour que cette liaison soit à une telle énergie<sup>[161]</sup>. Cette liaison pourrait correspondre à une liaison entre le fluor et un métal, dû à une contamination.

Le spectre de l'oxygène O 1s montre un pic caractéristique des liaisons Ni-O et Mn-O issues de l'électrode LNMO (529,5 eV)<sup>[169]</sup>. La liaison Mn-O est également observée sur le spectre Mn 2p (figure 73). Une deuxième partie du spectre de l'oxygène montre un élargissement qui implique plusieurs contributions entre 530,5 et 533 eV. Parmi ces contributions, on retrouve la présence de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, couramment rencontré à la surface des cathodes LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub><sup>[170],[171]</sup> due à l'interaction de l'oxyde avec l'atmosphère ou des espèces issues de sa préparation. Du même fait, on retrouve également des traces de groupements hydroxydes (-OH)<sup>[171]</sup> issues de l'exposition des électrodes à l'atmosphère ainsi qu'aux traces d'eau<sup>[172]</sup>. Il y a aussi présence d'un pic proche de 527 eV sur le spectre O 1s. Cette valeur d'énergie est généralement associée à Li<sub>2</sub>O mais elle est à une valeur plus basse que ce l'on trouve dans la littérature<sup>[173]</sup> ou ce que nous avons pu observer dans le chapitre III (528 eV).

Le spectre Mn 2p montre différents états d'oxydation du manganèse (Mn(+II), Mn(+III) et Mn(+IV)) qui est associé au matériau LNMO mais aussi aux composés de surface (hydroxydes). La présence relativement importante de Mn<sup>3+</sup> (par rapport à une teneur théorique de 50 % de Mn<sup>3+</sup>/50 % de Mn<sup>4+</sup>) peut s'associer au caractère réducteur du rayonnement X.

L'échantillon de référence montre la présence de nickel et de manganèse en faible quantité ce qui est surprenant. La surface de l'électrode LNMO est préalablement recouverte d'un film de surface composé de carbonate de lithium. Ce prétraitement est utilisé pour limiter la formation d'HF dans l'électrolyte et ainsi pour réduire l'attaque acide d'HF sur les métaux de transitions de la matière active.

L'échantillon de référence de l'électrode LNMO a également été analysée par microscope électronique à balayage (MEB) et les images obtenues sont placées en annexe ( page 196).

### 3.2.2. Comparaison entre les électrodes LNMO délithiées sans et avec additif AS dans l'électrolyte après cyclage en cellule LNMO/LNMO à 45 °C

Après cyclage à 45 °C en cellule symétrique LNMO/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AS, les électrodes LNMO délithiées ont été analysées par XPS. La figure 75 représente le pourcentage atomique des éléments qui composent la surface de l'électrode LNMO pour ces deux électrodes.

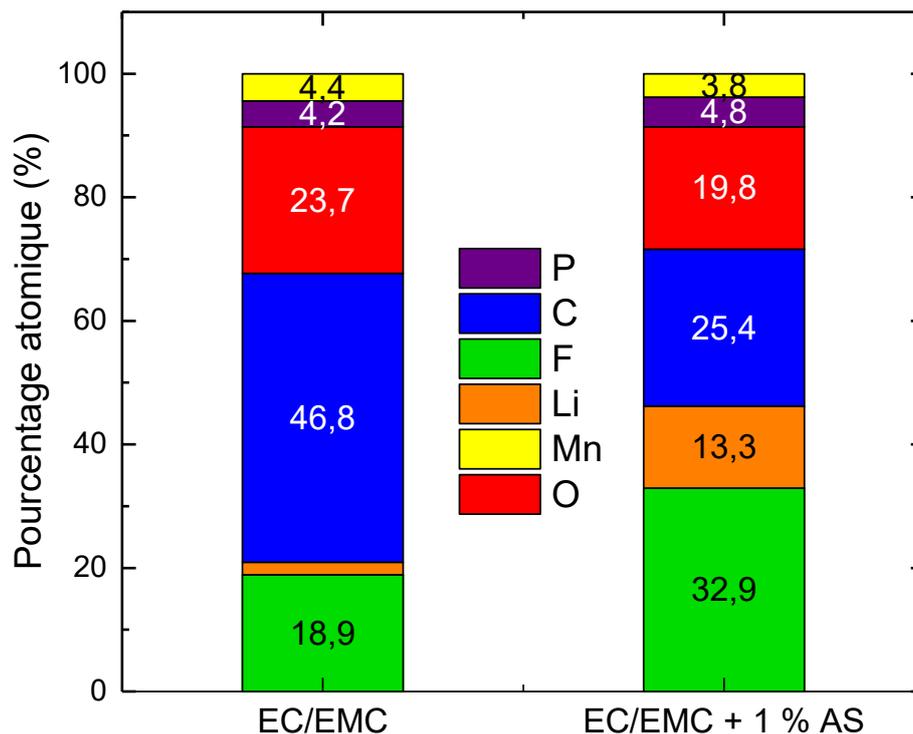


Figure 75 : Pourcentage atomique des éléments qui composent la surface de l'électrode LNMO à l'état délithié après 30 cycles (45 °C, régime C/5 ; D/5) en piles symétriques contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AS (ces pourcentages prennent en compte la contribution du noir de carbone dans le calcul)

Sur ce graphique on peut voir dans un premier temps qu'il y a moins de lithium présent en surface des échantillons analysés par rapport aux électrodes de graphite (chapitre III). La figure 76 représente les spectres déconvolués C 1s, O 1s et F 1s de ces électrodes. Les spectres Mn 2p, Li 1s et P 2p ne présentent que peu de différences et ne sont présentés qu'en annexe (page 199). La déconvolution des spectres permet d'obtenir plus d'information sur l'environnement chimique à la surface des électrodes analysées. Le tableau 15 présente ces résultats.

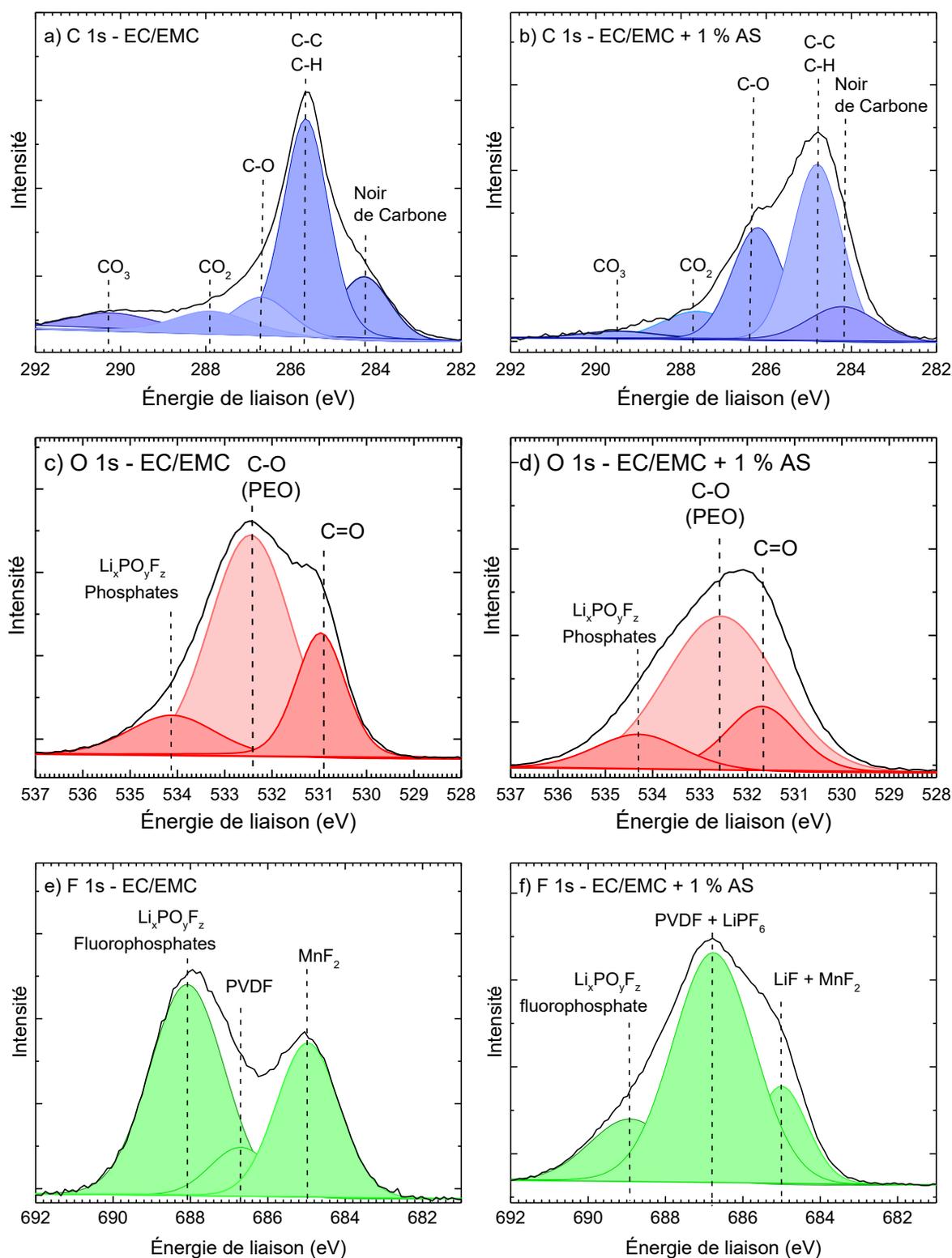


Figure 76 : Spectres C 1s, O 1s et F 1s des électrodes LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en pile symétrique LNMO/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) (a, c et e) sans et avec 1 % d'AS (b, d et f)

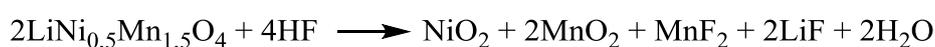
Tableau 15 : Pourcentage atomique de la composition de la surface des électrodes LNMO obtenues après 30 cycles à 45 °C en piles symétriques LNMO/LNMO contenant EC/EMC sans et avec 1 % d'AS

	Espèces/liaisons	Pourcentage atomique (%)	
		EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M)	EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) + 1 % AS
*Li 1s	LiF		
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
	ROCOOLi	2,0	13,3
C 1s	Noir de carbone	9,6	2,3
	C-C C-H	19,0	9,3
	C-O	12,4	11,3
	CO <sub>2</sub>	2,8	1,8
	CO <sub>3</sub>	3,0	0,7
O 1s	Li <sub>x</sub> PO <sub>y</sub> F <sub>z</sub> / phosphates	4,2	9,8
	CO <sub>x</sub> (PEO)	13,1	8,4
	C=O	6,4	1,8
F 1s	MnF <sub>2</sub> Li <sub>n</sub> F <sub>m</sub>	5,6	7,9
	Li <sub>x</sub> PO <sub>y</sub> F <sub>z</sub> fluorophosphates	9,0	6,4
	LiPF <sub>6</sub> PVDF	4,3	18,6
P 2p	LiPF <sub>6</sub>	2,2	3,1
	Li <sub>x</sub> PO <sub>y</sub> F <sub>z</sub> / Phosphates	2,0	1,7
Mn 2p	LNMO	4,4	3,8

\*Spectre Li 1s non déconvolué

La surface de l'électrode LNMO qui a été cyclée en présence de l'électrolyte EC/EMC est recouverte de quelques composés ou d'un film très mince (épaisseur < 10 nm) puisque l'on arrive à distinguer le pic correspondant au noir de carbone (284,2 eV) utilisé comme conducteur électronique. Il en est de même sur le spectre du fluor F 1s sur lequel on peut voir la contribution du liant, le PVDF (289,4 eV sur le spectre C 1s et 686,9 eV sur le spectre F 1s).

La surface analysée ne contient que 2 % de lithium. Elle ne contiendra donc pas ou très peu d'espèces lithiées telles que Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>n</sub>F<sub>m</sub>, ROCOOLi, LiPF<sub>6</sub> ou encore Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub>. Cependant la déconvolution montre un pic sur le spectre du fluor F 1s à 685 eV qui correspond habituellement à LiF. Dans ce cas-ci, il s'agit probablement du composé MnF<sub>2</sub> qui peut être formé par attaque acide d'HF sur les métaux de transitions qui constituent l'électrode selon l'équation ci-dessous (équation 10) <sup>[174]</sup>.



Équation 10 : Réaction d'attaque acide d'HF sur l'électrode LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> pour former MnF<sub>2</sub>, équation adaptée de la référence <sup>[174]</sup>

Le spectre du fluor F 1s (688,2 eV) ainsi que celui de l'oxygène O 1s (534,4 eV) montrent tous les deux un pic attribué aux composés de type Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub><sup>[116],[175]</sup>. Cependant comme la quantité de lithium est inférieure à 2 %, il est peut probable que ces composés soient présents à la surface de l'électrode LNMO. Des composés de type « organophosphate fluoré ou non-fluoré » peuvent satisfaire aux pourcentages atomiques issus de l'analyse de surface. Ces composés ont été attribués comme produits de décomposition à la surface d'électrodes LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub><sup>[176]</sup>. Il en existe différents fluorés ou non présentés sur la figure ci-dessous. Les fluoro-alkyl phosphates sont issus de la réaction entre POF<sub>3</sub> et les alkyl carbonates<sup>[177]</sup>.

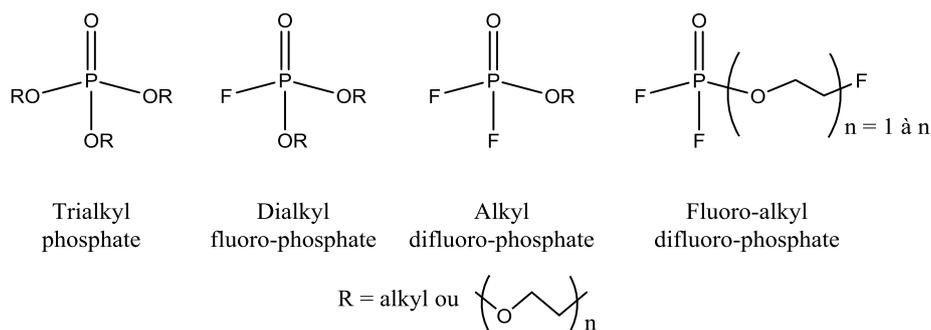


Figure 77 : phosphates organiques fluorés et non fluorés

Le spectre du carbone C 1s montre la contribution de liaisons C-C et C-H (284,8 eV) ainsi que de liaisons C-O (286,4 eV), CO<sub>2</sub> (287,8 eV) et CO<sub>3</sub> (290,2 eV). La surface semble donc recouverte par un film polymère constitué de PEO et de polycarbonate de faible épaisseur, puisque l'on observe le noir de carbone (C 1s, 284,2 eV). L'hypothèse de la présence de polymères est renforcée par deux pics sur le spectre de l'oxygène O 1s. Le premier à 532,0 eV a été attribué aux groupements aux fonctions du PEO<sup>[178]</sup> ou d'un polymère dont sa structure s'en rapproche. Le deuxième à 534,8 eV correspond à des oxygènes présents dans la structure de phosphates ou de fluorophosphates.

L'ajout d'AS dans l'électrolyte modifie la composition des éléments à la surface de l'électrode LNMO (figure 75). Il y a plus de fluor (33 %) et plus de lithium (13 %), et, en revanche, moins de carbone (25 %) par rapport à l'électrolyte sans additif. La quantité d'oxygène, de phosphore et de manganèse restent semblables. Le film en surface de l'électrode apparaît plus épais car le pic associé au noir de carbone (284,2 eV) est peu visible sur le spectre C 1s (figure 76b), par rapport à celui retrouvé dans la figure 76a.

Le spectre du carbone C 1s montre que les liaisons C-C, C-H (285,0 eV), CO<sub>2</sub> (288,4 eV) et CO<sub>3</sub> (290,2 eV) sont moins intenses lorsqu'AS est ajouté à l'électrolyte. La quantité des liaisons C-O (286,7 eV) reste quant-à elle équivalente à EC/EMC. Comme pour l'électrode cyclée en absence d'AS, la surface semble être recouverte d'un film polymère composé de PEO ou/et de quelques polycarbonates. Le spectre de l'oxygène O 1s montre la présence de ces polymères et aussi de phosphates.

La surface de l'électrode cyclée en présence d'AS est sensiblement constituée des mêmes éléments qui composent la surface de l'électrode cyclée avec EC/EMC. On va retrouver les composés MnF<sub>2</sub> (F 1s, 685,0 eV), Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> et des organophosphates fluorés (F 1s, 685,0 eV et O 1s, 534,5 eV) et non fluorés. Cependant, comme les éléments de surface contiennent également 13 % de lithium, on va également avoir des espèces lithiées telles que LiF (F 1s, 685,0 eV) et LiPF<sub>6</sub> (F 1s, 687,0 eV).

AS impacte donc la composition de la surface de l'électrode LNMO en augmentant la quantité d'espèces lithiées. L'épaisseur est également plus importante, ce que nous avons pu observer par spectroscopie d'impédance électrochimique (figure 71), ce qui est contraire aux résultats d'autres équipes, notamment de Passerini et al.<sup>[12]</sup>. La surface contient une partie polymérique constituée de PEO et de polycarbonates. Ces éléments sont également présents à la surface des électrodes cyclées sans AS. Nous allons maintenant nous intéresser à l'impact de cet additif sur la dégradation de l'électrolyte au cours du cyclage.

### 3.3. Analyse de la dégradation de l'électrolyte à l'interface de l'électrode LNMO

#### 3.3.1. Analyse GC-MS des électrolytes cyclés en cellule LNMO/LNMO à 45 °C

Après cyclage en cellule symétrique LNMO/LNMO, les séparateurs ont été récupérés et immergés 24h dans l'acétonitrile pour récupérer l'électrolyte cyclé. Cette solution est ensuite analysée par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un spectromètre de masse (MS). Les chromatogrammes des électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1M) sans et avec 1 % d'AS cyclés en pile LNMO/LNMO sont présentés sur la figure 78.

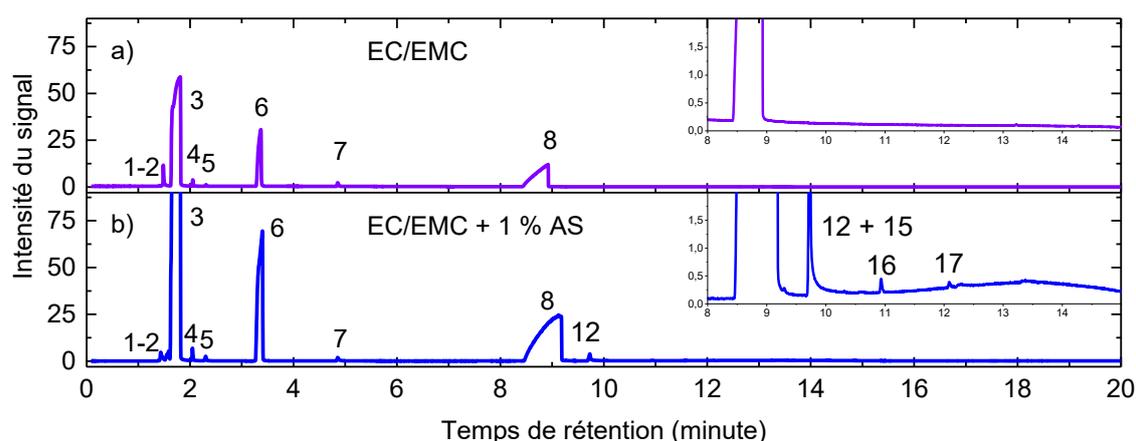


Figure 78 : Chromatogrammes de GC des électrolytes : (a) EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) cyclé et (b) EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) + 1 % AS cyclé 30 cycles en pile symétrique LNMO/LNMO à 45 °C

Le chromatogramme de l'électrolyte EC/EMC cyclé en cellule symétrique LNMO/LNMO (30 cycles, 45 °C, régime C/5, D/5) contient le pic caractéristique de l'acétonitrile (pic n°3 à  $t = 1,81$  min) qui sert de diluant pour récupérer l'électrolyte. On retrouve également les pics de l'EMC (pic n°6,  $t = 3,37$  min) et de l'éthylène carbonate (pic n°8,  $t = 8,92$  min) qui constituent l'électrolyte. Du DMC et du DEC issus de la transestérification de l'EMC<sup>[179]</sup> sont présents en faibles quantités dans l'électrolyte (respectivement pics n° 5 à  $t = 2,31$  min et n°7 à  $t = 4,85$  min). Nous avons vu dans le chapitre précédent (chapitre III) une transestérification de l'EMC plus abondante. Elle semble donc amplifiée par la présence d'alcoolate de lithium<sup>[125]</sup> qui se forment à l'interface d'une électrode négative à bas potentiel et plus limitée pour les électrodes positives. Des signaux correspondant à  $\text{POF}_3$  et  $\text{PF}_5$  qui sont issus de la dégradation du sel de lithium  $\text{LiPF}_6$  sont observés en début de spectre (pics n° 1 et 2) respectivement à  $t = 1,47$  min et  $t = 1,49$  min. Le chromatogramme ne présente aucun autre pic correspondant à d'éventuels produits de dégradations issus de l'oxydation de l'électrolyte. Cela signifie qu'aucun composé de dégradation soluble n'est présent dans l'électrolyte ou qu'ils sont de nature ionique.

Tous les pics précédents sont aussi présents sur le chromatogramme de l'électrolyte avec AS cyclé en pile LNMO/LNMO. On détecte aussi AS à  $t = 9,69$  min (pic n°12). Un autre pic se trouve positionné au même temps de rétention que celui d'AS. Il s'agit du pic du diméthyl succinate (appelé produit n° 15) dont le temps de rétention est de  $t = 9,71$  min) et qui apparaît en très faible quantité. Le méthyléthyl succinate et le diéthyl succinate (appelés produits n° 16 et 17) sont détectés respectivement à un temps de rétention  $t = 10,92$  min et à  $t = 12,07$  min. Ces signaux sont plus intenses que celui du diméthyl succinate.

Ces trois composés sont les seuls produits de dégradations solubles, non ioniques, que nous avons pu trouver par analyse GC-MS sur les électrolytes EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) sans et avec 1 % d'AS après cyclage en cellule symétrique LNMO/LNMO.

### 3.3.2. Dégradations d'AS à l'interface LNMO/électrolyte à 45 °C

La présence des succinates dans l'électrolyte après cyclage en cellule symétrique met en évidence la réaction de l'anhydride succinique à l'interface de l'électrode LNMO. Les électrolytes sont oxydés à haut potentiel à l'interface électrode/électrolyte selon des mécanismes radicalaires<sup>[133]</sup>. Les résultats du chapitre III avaient confirmé la réaction entre AS et les alcoolates de lithium  $\text{RO}^-\text{Li}^+$ . Cependant, ces alcoolates se forment à l'interface d'une électrode négative à bas potentiel et ne sont pas formés à l'interface LNMO/électrolyte. La formation des succinates détectés par GC-MS est donc issue d'un mécanisme radicalaire. Au cours de l'oxydation des solvants à haut potentiel, des radicaux de type  $\text{R}^\bullet$  ou encore  $\text{RO}^\bullet$  sont formés<sup>[133]</sup>. Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur AS afin d'ouvrir son hétérocycle selon le mécanisme proposé ci-dessous.

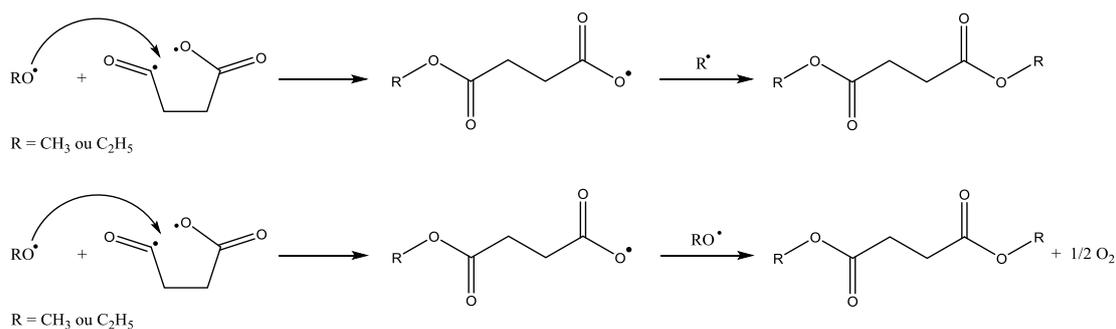


Figure 79 : Proposition de réactions de formation des succinates à partir de l'anhydride succinique à l'interface électrolyte/LNMO

Les analyses XPS ont montré que pour l'électrolyte contenant AS, quelques composés différents sont présents à la surface de l'électrode LNMO. Cette composition est en partie due à la réaction d'AS à l'électrode positive, qui génère les succinates détectés par GC-MS. D'autres mécanismes d'actions sont possibles et envisageables.

#### 4. Comparaison des additifs par le biais des cellules LNMO/LNMO

##### 4.1. Cyclage en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 °C

La figure 80 présente le cyclage de cellules symétriques LNMO/LNMO avec les électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'additifs (anhydride succinique (AS), anhydride maléique (AM), fluoroéthylène carbonate (FEC) et lithium bisoxalatoborate (LiBOB)).

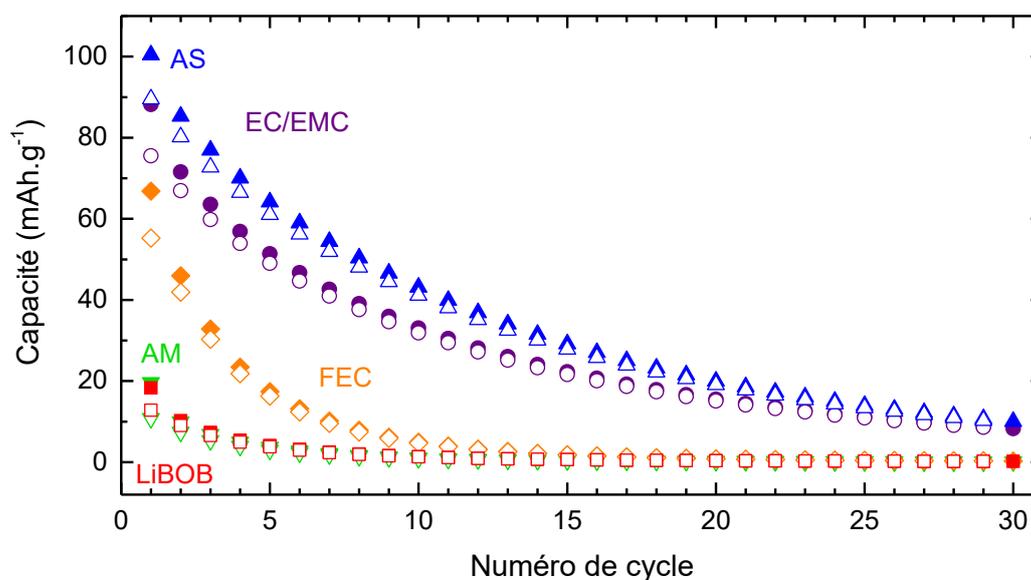


Figure 80 : Capacités des cellules symétriques LNMO/LNMO en régime C/5, D/5 à 45 °C (charge : symboles pleins ; décharge : symboles vides) contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) (●), + 1 % AS (▲), + 1 % AM (▼), + 1 % FEC (◆) et + 1 % LiBOB (■)

On remarque que la capacité de la cellule symétrique LNMO/LNMO avec l'électrolyte contenant 1 % de FEC est de 67 mAh.g<sup>-1</sup> au premier cycle, soit 20 mAh.g<sup>-1</sup> de moins que la capacité au premier cycle avec l'électrolyte de référence. Cette capacité décroît rapidement jusqu'au disfonctionnement totale de la pile après seulement 10 cycles. Le déséquilibre des électrodes induit une perte de capacité de la pile symétrique. Cependant, cette perte est très élevée en présence de FEC et on ne peut pas seulement l'attribuer à ce déséquilibre. Les éléments qui composent la surface ont probablement un effet sur les performances de la cellule.

En présence d'AM ou de LiBOB, la cellule ne fournit que 20 mAh.g<sup>-1</sup> au premier cycle et sa capacité réversible arrive à zéro au bout de quelques cycles. Le déséquilibre des électrodes n'est pas en cause puisque les cyclages des cellules LNMO/LNMO ne fonctionnent pas dès le premier cycle. Pour comprendre ce dysfonctionnement, une analyse de la première charge effectuée pour obtenir les électrodes demi-lithiées a été menée. Les profils de délithiation et de lithiation des électrodes au premier cycle en cellule Li/LNMO en fonction de l'électrolyte utilisé sont présentés sur la figure 81.

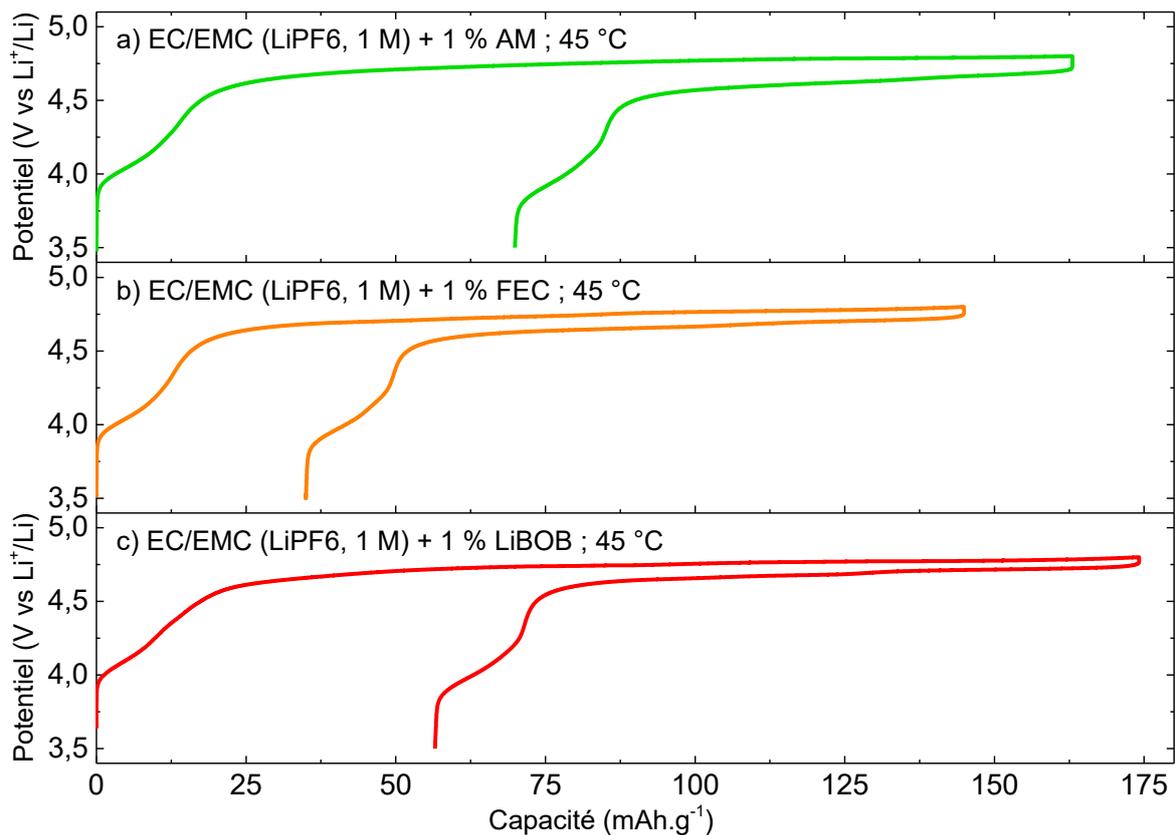


Figure 81 : Profils de désinsertion/insertion du lithium dans l'électrode LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> obtenus en demi-pile Li/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'AM, de FEC ou de LiBOB à 45 °C en régime C/10

Avec AM et LiBOB, l'électrode possède une capacité irréversible très élevée et bien supérieure à celle que l'on obtient avec les autres électrolytes. La capacité irréversible obtenue avec FEC est semblable à celle obtenue avec l'électrolyte EC/EMC. Le tableau ci-dessous présente les valeurs issues des courbes de la figure 81.

Tableau 16 : Valeurs issues de la courbe de lithiation/délithiation au premier cycle des demi-piles Li/LNMO contenant différents électrolytes à 45 °C en régime C/10

Électrolyte	C <sub>réversible à 4,8 V</sub> (mAh.g <sup>-1</sup> )	C <sub>irréversible</sub> (mAh.g <sup>-1</sup> )	Pourcentage C <sub>irrév</sub> (%)	ΔV (mV)	I (μA)	R (ohm)
EC/EMC	110,3	34,9	24,0	58,7	95	309
EC/EMC + 1 % AS	90,8	14,6	13,9	90,5	92	492
EC/EMC + 1 % AM	93,1	69,9	42,9	65,6	83	395
EC/EMC + 1 % FEC	109,5	35,4	24,4	37,0	114	165
EC/EMC + 1 % LiBOB	117,6	56,6	32,4	37,7	93	149

En présence d'AM ou de LiBOB, les électrodes LNMO possèdent respectivement des capacités irréversibles de 70 mAh.g<sup>-1</sup> et de 57 mAh.g<sup>-1</sup>. Ces capacités irréversibles sont les plus élevées parmi les 5 électrolytes utilisés. Elles mettent en évidence le fait qu'au cours du premier cycle, les électrolytes subissent des dégradations importantes. On suppose que ces dégradations se produisent aussi bien sur l'électrode LNMO que sur le lithium. Les produits ainsi générés aux interfaces électrode/électrolyte sont susceptibles de réagir sur l'interface opposée, ce qui nuit à la délithiation de l'électrode LNMO. De ce fait, les électrodes ne sont pas à l'état Li<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> lors de l'assemblage de la cellule symétrique. Cela induit un déséquilibre poussé des électrodes et la capacité obtenue en pile symétrique est une capacité résiduelle issue du couple du manganèse.

La capacité irréversible avec l'électrolyte contenant FEC est semblable à celle de l'électrolyte EC/EMC, à savoir 35 mAh.g<sup>-1</sup> pour une capacité réversible de 67 mAh.g<sup>-1</sup>. La demi-lithiation s'est effectuée convenablement puisque le profil de potentiel en présence de FEC (figure 81b) et semblable à celui de l'électrolyte de référence (figure 66a). La mauvaise cyclabilité de la cellule symétrique en présence de FEC provient probablement des réactions aux interfaces LNMO/électrolyte.

Des mesures par EIS ont été réalisées à la fin des cyclages en cellule symétrique LNMO/LNMO. Les diagrammes de Nyquist de l'électrode délithiée sont présentés sur la figure 82. Il est toutefois important de noter que les électrodes qui ont été en présence des électrolytes contenant AM et LiBOB n'ont pas subi de lithiation ni de délithiation complète. La surface des électrodes est donc très proche de l'état initial dans lequel elles ont été introduites dans la cellule.

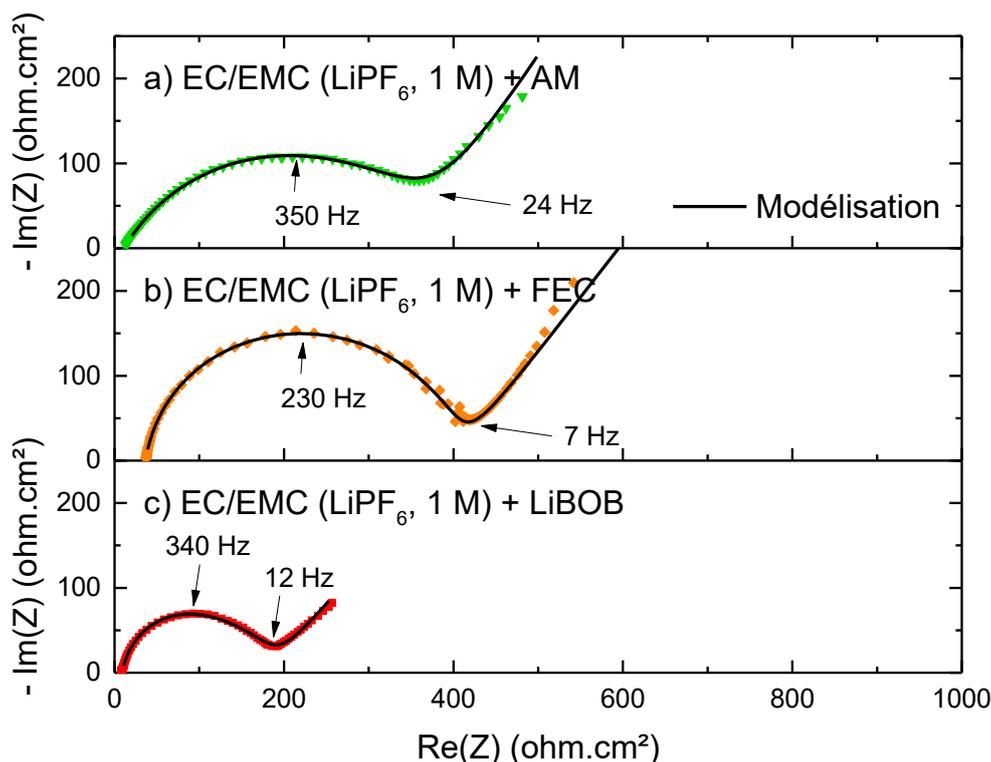


Figure 82 : Diagrammes de Nyquist obtenus à 45 °C pour les électrodes LNMO délithiées après 30 cycles en cellule symétrique à 45 °C en régime C/5, D/5 contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AM, de FEC ou de LiBOB

Les courbes ont été modélisées à l'aide du circuit équivalent de la figure 82. Les valeurs obtenues par la modélisation sont présentées dans le tableau 17.

Tableau 17 : Résultats obtenus par modélisation des courbes d'impédance des cathodes LNMO à l'état délithié après 30 cycles en système LNMO/LNMO à 45 °C contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'additifs (AS, AM, FEC, LiBOB)

Électrolyte	R <sub>e</sub> Ω cm <sup>2</sup>	R <sub>film</sub> Ω cm <sup>2</sup>	C <sub>film</sub> μF cm <sup>-2</sup>	R <sub>tc</sub> Ω cm <sup>2</sup>	C <sub>dc</sub> μF cm <sup>-2</sup>	χ <sup>2</sup>
EC/EMC	18,9 ± 0,1	230 ± 1,3	1,9 ± 0,1	140 ± 11,4	6,8 ± 0,3	7.10 <sup>-3</sup>
EC/EMC + AS	16,2 ± 0,4	305 ± 40,1	2,9 ± 0,1	300 ± 27,4	11,5 ± 0,4	1.10 <sup>-3</sup>
EC/EMC + AM	13,1 ± 0,2	309 ± 11,2	4,8 ± 0,1	60 ± 4,3	29,4 ± 1,2	1.10 <sup>-4</sup>
EC/EMC + FEC	36,6 ± 0,8	290 ± 12,4	2,7 ± 0,1	75,8 ± 6,7	4,5 ± 0,2	2.10 <sup>-4</sup>
EC/EMC + LiBOB	8,9 ± 1,4	77,5 ± 4,6	4,1 ± 0,1	102 ± 4,3	8,6 ± 0,5	2.10 <sup>-4</sup>

Les valeurs de résistance d'électrolyte sont proches pour les électrolytes EC/EMC sans et avec 1 % d'AS ou d'AM. Il est intéressant de noter qu'elle est plus élevée en présence de FEC et plus faible en présence de LiBOB. Ce résultat est surprenant puisque la conductivité des électrolytes est peu affectée par l'ajout d'1 % de ces additifs. Il faut rappeler que la résistance de l'électrolyte est aussi influencée par une imprégnation plus ou moins efficace dans le matériau d'électrode, comme cela a été mis en évidence pour les matériaux de supercondensateurs. On remarque également que les électrolytes qui ne permettent pas de cyclage efficace (AM, LiBOB) en cellule symétrique LNMO/LNMO sont également ceux qui présentent les transferts de charge les plus faibles.

La résistance de la SEI en présence d'AM est de 309 ohm.cm<sup>2</sup> alors qu'en présence de LiBOB elle est de 77 ohm.cm<sup>2</sup>. AM semble donc générer un film de passivation plus résistif que LiBOB. Comme la résistance est plus élevée en présence d'AM, soit l'épaisseur du film ( $x$ ) est plus grande, soit la conductivité  $\sigma$ , ou la surface occupée par le film ( $S$ ) est plus faible pour cet additif que pour LiBOB (Équation 4, chapitre II). Comme on vient de voir, la résistance de l'électrolyte est plus faible pour LiBOB, ce qui indiquerait que le film solide s'est étalé plus efficacement sur les pores de l'électrode. En conséquence, la surface du film est bien supérieure à celle de celui développé avec AM.

Les capacités des films de passivation sont très proches en présence de ces deux additifs, et donc le quotient  $\epsilon S/x$  est similaire. AM est un composé organique contenant un hétérocycle et une double liaison tandis que LiBOB est un sel de lithium contenant deux groupements oxalates. Les produits de dégradation dans les alentours de l'électrode positive avec AM et LiBOB vont, vraisemblablement, avoir une conductivité et une constante diélectrique différentes. En conséquence, les couches formées par ces additifs seront de nature différente. Ce serait, donc, l'effet d'une constante diélectrique supérieure ou une épaisseur  $x$  diminuée qui serait à l'origine d'une valeur de capacité similaire pour AM et LiBOB, étant donné que la surface du film est supérieure pour LiBOB. La supposition d'un film plus épais en présence d'AM est plausible. Par exemple, si on sous-estime le rôle de la constante diélectrique, la résistance de transfert de charge plus élevée en présence de LiBOB que d'AM, serait due à un film plus épais pour AM. Les données de XPS appuieront cette hypothèse.

La résistance du film de passivation en présence de FEC est proche de la résistance des films générés avec l'électrolyte EC/EMC sans et avec 1 % d'AS. Les capacités des films générés par AS et par FEC sont très proches. Cependant ils ne sont pas constitués des mêmes éléments puisque celui généré avec FEC ne permet pas un cyclage efficace en cellule symétrique LNMO/LNMO. La résistance du transfert de charge en présence de FEC est plus faible que celle avec EC/EMC.

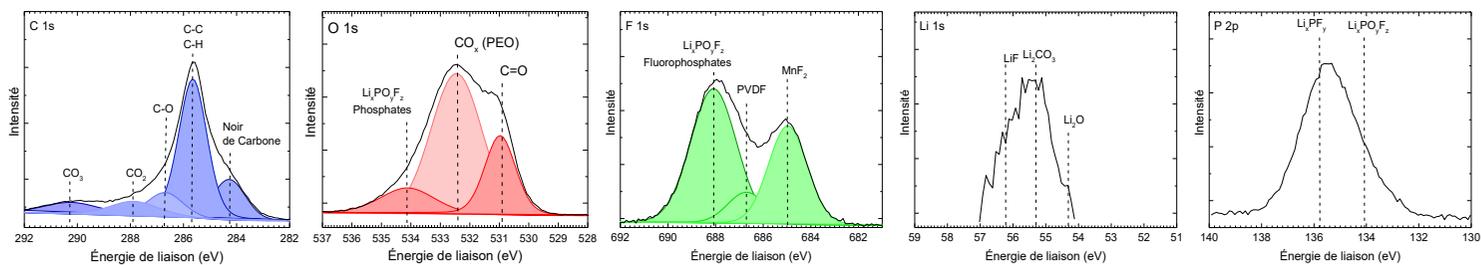
LiBOB semble générer un film de passivation à la surface de l'électrode LNMO peu résistif et de faible épaisseur. Tandis qu'AM semble générer un film plus épais. FEC semble générer un film dont les propriétés (résistance et capacité) se rapprochent du film généré

avec l'électrolyte EC/EMC. Cependant sa composition ou sa morphologie font que celui-ci ne permet le cyclage en cellule LNMO/LNMO.

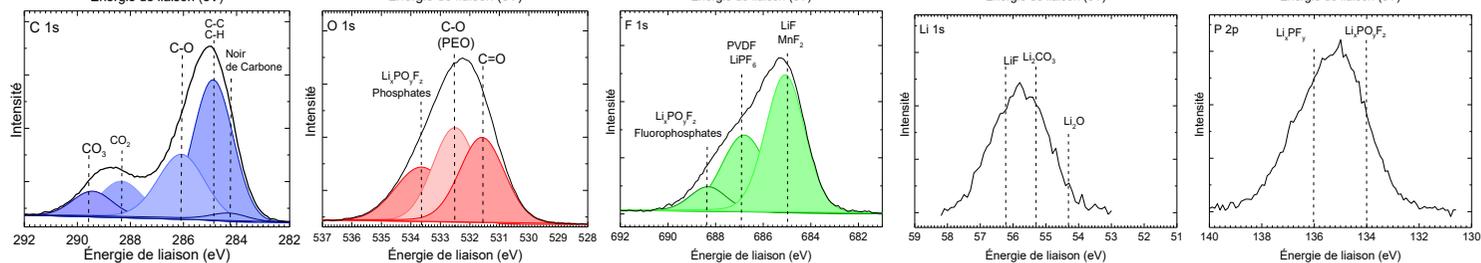
L'état de surface des électrodes a été analysé par XPS. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 112. Les pourcentages atomiques des éléments qui composent la surface des électrodes sont également présentés sur la figure 84.

Les surfaces ont également été analysées au microscope électronique à balayage (MEB) et les images obtenues sont placées en annexe (pages 198,199 et 200).

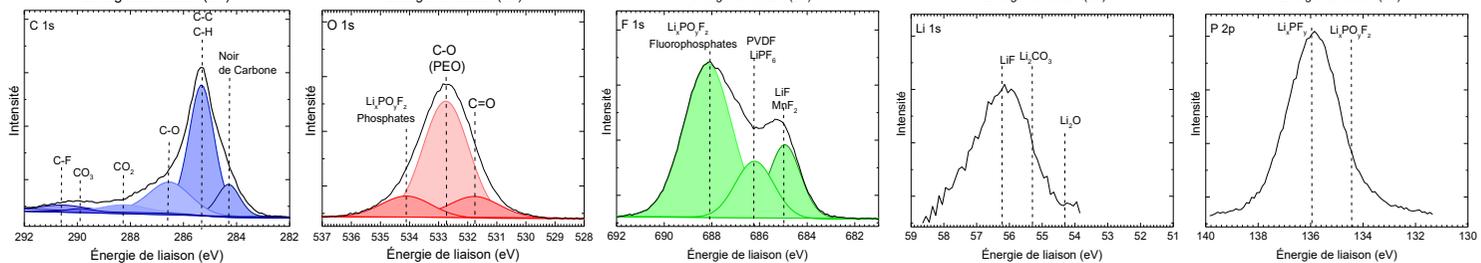
EC/EMC  
(LiPF<sub>6</sub>, 1 M)



EC/EMC  
(LiPF<sub>6</sub>, 1 M) +  
1 % AM



EC/EMC  
(LiPF<sub>6</sub>, 1 M) +  
1 % FEC



EC/EMC  
(LiPF<sub>6</sub>, 1 M) +  
1 % LiBOB

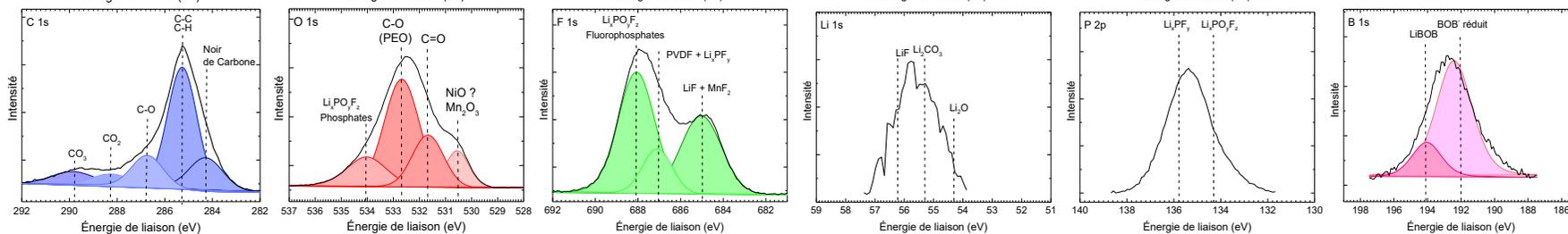


Figure 83 : Spectres C 1s, O 1s, F 1s Li 1s, P 2p et B 1s des électrodes de LNMO délithiées après cyclage en cellule LNMO/LNMO contenant les différents électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AM, 1% de FEC ou 1 % de LiBOB

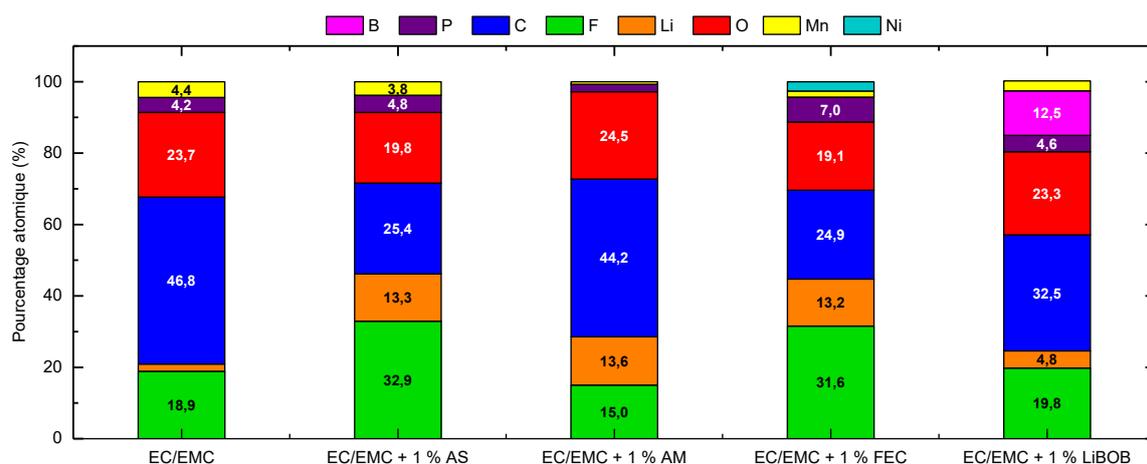


Figure 84 : Pourcentage atomique des éléments qui composent la surface des électrodes LNMO ayant cyclées 30 cycles en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 °C en présence des électrolytes EC/EMC sans ou avec 1 % d'additif (AS, AM, FEC, LiBOB)

Une fois de plus, comme les électrodes qui ont été en présence d'AM ou de LiBOB n'ont pas subi de cyclage en cellule LNMO/LNMO. Leur interface sera comparée indépendamment des autres électrodes.

La composition des éléments en surface des électrodes cyclées avec les électrolytes sans et avec AM sont proches. Néanmoins, AM semble générer une interface plus riche en carbone et en lithium que LiBOB. Le spectre du carbone C 1s montre des liaisons C-C, C-H (285,0 eV), C-O (286,2 eV), CO<sub>2</sub> (288,4 eV) et CO<sub>3</sub> (289,4 eV). Les groupements CO<sub>2</sub> et CO<sub>3</sub> sont tout de même plus abondants à la surface de l'électrode lorsqu'AM est présent dans l'électrolyte. Celui semble donc participer à la formation de polymère contenant ces groupements. Le film en surface des deux électrodes est de faible épaisseur puisque dans les deux cas on observe la présence du noir de carbone présent dans l'électrode. La surface contient également des composés de type LiPF<sub>6</sub>, Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub>, LiF et MnF<sub>2</sub> qui ont pu être identifiés grâce au spectre du fluor F 1s. Lorsque LiBOB est présent dans l'électrolyte, on ne retrouve que peu de lithium à la surface de l'électrode (figure 84). On aura donc en surface des organo-fluorophosphates plus des Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub>.

En présence de LiBOB, la surface de l'électrode contient également 12 % de bore. La déconvolution du spectre B 1s (figure 112) montre qu'il est présent en surface sous différentes formes. On retrouve la présence de LiBOB (194,0 eV) mais également un ou d'autres composés à de plus basses énergies (192 eV). Comme l'énergie de liaison est plus basse, on peut l'attribuer à l'anion BOB<sup>-</sup> ayant subi une dégradation. Le bore central est donc moins entouré d'élément oxydant, c'est-à-dire, moins liés à des atomes d'oxygène. En effet, l'anion BOB<sup>-</sup> est lié à 4 atomes d'oxygène. Il est possible qu'il ne soit lié qu'à trois atomes d'oxygène ou encore à des atomes de carbone comme le montre la figure 85. Le

polymère linéaire proposé est issu de l'oxydation du LiBOB selon le mécanisme proposé par Zhu et al. <sup>[134]</sup>(et développé au chapitre I).

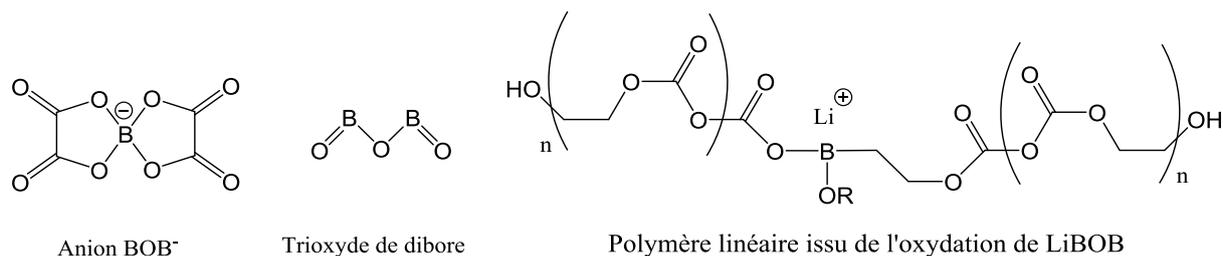


Figure 85 : Exemples de composés borés dans lesquels le bore est soumis à un environnement chimique différent

Lorsque FEC est présent dans l'électrolyte, la surface de l'électrode est très peu différente de celle de l'électrode en présence d'AS. On remarque que le nickel est visible en présence de FEC et c'est la seule électrode sur laquelle il est visible. Le manganèse est également présent en plus grande quantité qu'à la surface des autres électrodes. Cela nous laisse penser que la surface de l'électrode n'est pas complètement recouverte par les éléments détectés par XPS ou que le film s'est dissous dans l'électrolyte lors du cyclage. On va retrouver à la surface de l'électrode des groupements caractéristiques du PEO (spectre O 1s, 532,5 eV), des composés de type Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> ou des organophosphates fluorés (spectre O 1s, 533,6 eV et spectre F 1s, 688,2 eV) ainsi que du LiF ou du MnF<sub>2</sub> (spectre F 1s, 685 eV).

Les électrolytes ont été récupérés après cyclage en cellule symétrique LNMO/LNMO en laissant les séparateurs immergés 24 heures dans de l'acétonitrile. Les solutions sont ensuite analysées par GC-MS. Les chromatogrammes obtenus sont présentés sur la figure 86.

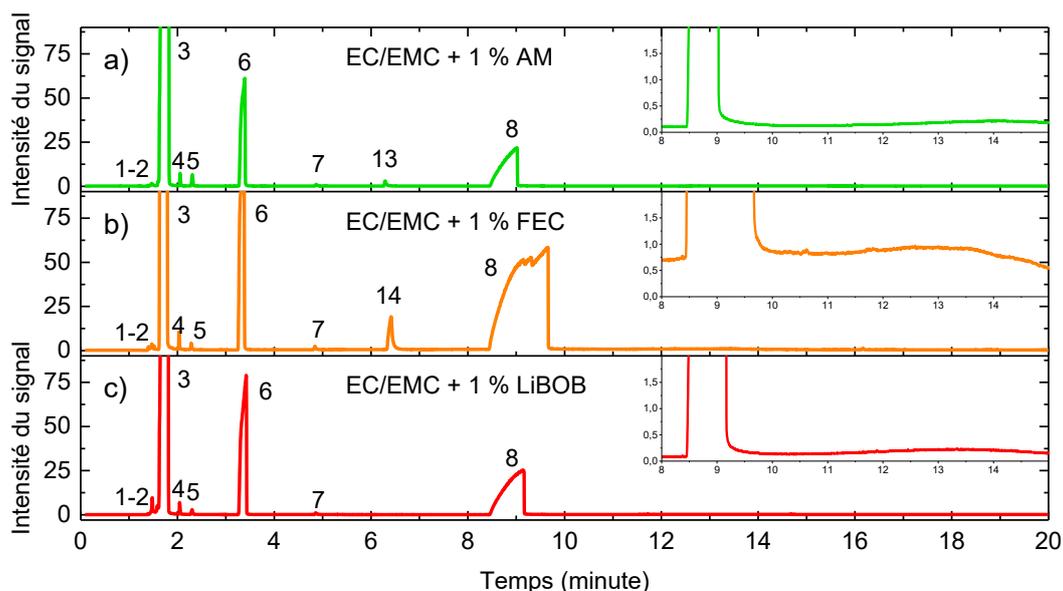


Figure 86 : Chromatogrammes obtenus pour les électrolytes cyclés EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AM (a), 1 % de FEC (b) ou 1 % de LiBOB (c) en cellules symétriques LNMO/LNMO à 45 °C

Les électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AM ou de LiBOB n'ont pas pu subir un réel cyclage en cellule symétrique LNMO/LNMO. Il est donc normal que ces électrolytes ne contiennent pas de produits de dégradations solubles sur leur chromatogramme. L'électrolyte qui contient FEC ne possède pas non plus de produits de dégradations solubles.

Sur l'ensemble des chromatogrammes, on retrouve les pics des produits initialement présents dans les électrolytes, à savoir EMC, EC et les différents additifs (AS, AM, FEC). On observe également l'absence de transestérification d'EMC en DMC et DEC.

## 5. Bilan sur les piles symétriques LNMO/LNMO

Les piles symétriques LNMO/LNMO ont été utilisées pour analyser l'impact de différents additifs (AS, AM, FEC, LiBOB) sur la dégradation des électrolytes à haut potentiel ainsi que sur les interfaces LNMO/électrolyte. La préparation des cellules symétriques est complexe et nécessite une bonne connaissance des électrodes. Toutefois, le protocole utilisé n'est pas optimal et requiert des améliorations pour de meilleures performances.

Le cyclage en cellule symétrique induit spontanément une perte de capacité des piles assemblées. Néanmoins, celles-ci ne sont pas utilisées pour obtenir les meilleures performances possibles mais pour étudier les interfaces LNMO/électrolyte.

L'électrolyte de référence EC/EMC permet le cyclage de la cellule LNMO/LNMO. Il en est de même lorsqu'AS est ajouté à cet électrolyte. Ce qui n'est pas en présence d'1 % de FEC puisque la pile perd 90 % de sa capacité initiale en seulement 10 cycles. AM et LiBOB, quant à eux, ne permettent pas le cyclage en cellule symétrique LNMO/LNMO selon le protocole de préparation et d'assemblage utilisé.

La surface des électrodes a également été analysée par XPS après cyclage en cellule symétrique. Les analyses montrent que la surface de l'électrode LNMO cyclée avec l'électrolyte de référence ne contient que très peu d'espèces lithiées (< 2 % de lithium). Elle est majoritairement recouverte de composés contenant de l'oxygène, du carbone et du fluor. Parmi eux, on retiendra le difluorure de manganèse MnF<sub>2</sub>, des polymères de type PEO ainsi que les alkylfluorophosphates (PO(OR)<sub>x</sub>F<sub>y</sub>). Ces composés sont également présents dans différentes proportions à la surface des électrodes LNMO ayant cyclées avec les autres additifs. Les surfaces ayant cyclées en présence d'additif contiennent également plus de lithium que celle cyclée avec l'électrolyte de référence.

Les analyses des électrolytes cyclés par GC-MS n'ont montré que peu de produits de dégradation solubles dans l'électrolyte. Seul l'électrolyte contenant AS comme additif contient également des dialkyl succinates issus de l'ouverture de l'hétérocycle de l'additif.

Chapitre V – Interfaces du système  
complet Gr/LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>

Dans ce chapitre nous allons focaliser notre étude sur l'analyse des interfaces électrode/électrolyte dans un accumulateur complet Gr/électrolyte/LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> (LNMO) afin de comparer les résultats aux accumulateurs symétriques Gr/Gr et LNMO/LNMO. Ces accumulateurs vont être cyclés avec l'électrolyte de référence EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'additif (AS, AM, FEC ou LiBOB). Après cyclage, les électrodes vont être récupérées pour des analyses post-mortem par XPS. Les électrolytes seront quant à eux analysés par GC-MS. Ces résultats seront ensuite comparés aux données acquises en cellule symétrique ce qui nous permettra de faire un bilan sur les mécanismes réactionnels aux interfaces de ce système.

## **1. Cyclage galvanostatique des cellules Gr/ LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>**

### **1.1. Cellule Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M)**

Les accumulateurs Gr/LNMO ont été assemblés en pile bouton de type 2032. L'assemblage de batteries lithium-ion requiert un équilibrage entre la masse de l'électrode négative et celle de l'électrode positive. L'électrode positive représente la source d'ions lithium pour l'accumulateur et l'électrode négative doit être de masse suffisante pour accueillir la capacité de l'électrode positive. La formation de la SEI sur l'électrode de graphite consomme aussi une partie du lithium provenant de l'électrode positive, essentiellement lors de la première charge de la batterie. L'équilibrage de la masse des électrodes doit donc tenir compte des capacités irréversibles au premier cycle des électrodes. Les capacités irréversibles et réversibles au premier cycle des électrodes sont obtenues à partir de demi-piles Li/LNMO et Li/Gr.

Si une des électrodes possède une capacité inférieure à celle de l'autre, elle sera limitante. Il est courant de limiter la capacité de l'électrode positive afin d'éviter une lithiation totale du graphite et d'éviter ainsi la formation de lithium métallique sur l'électrode négative qui atteint des potentiels très bas. De ce fait, l'électrode négative est introduite dans l'accumulateur avec un excès de 10 % de la capacité de l'électrode positive.

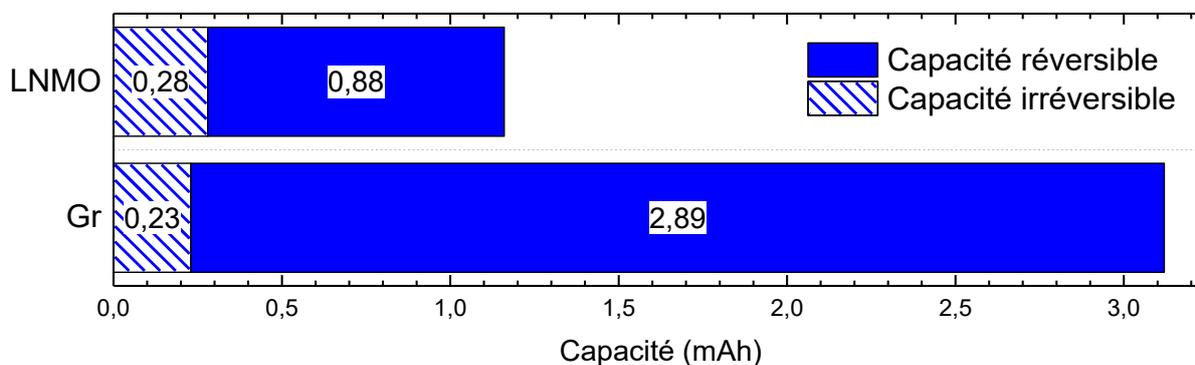
L'électrode positive obtenue auprès d'AMERICAN ELEMENTS est une électrode de type LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> et l'électrode négative provenant de la société HOHSEN est composée de graphite. La composition de ces électrodes est décrite dans le tableau en annexe (page 185). Le tableau ci-dessous représente les caractéristiques électrochimiques des électrodes utilisées.

Tableau 18 : Données relatives aux différentes électrodes afin de réaliser l'équilibrage des masses

Électrodes	$C_{\text{rév 1er cycle}}$ (mAh.g <sup>-1</sup> )	$C_{\text{irrév 1er cycle}}$ (%)	$\varnothing$ électrode (mm)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Grammage en matière active (mg.cm <sup>-2</sup> )	$C_{\text{rév 1er cycle}}$ (mAh)	$C_{\text{irrév 1er cycle}}$ (mAh)
Graphite	380,4 ± 10,2	8,0	16	2,01	≈ 3,8	2,89	0,23
LNMO	110,3 ± 3,0	31,6	16	2,01	≈ 4,0	0,88	0,28

Comme nous avons des matériaux commerciaux, nous ne pouvons pas équilibrer nous-même nos électrodes avec le grammage de la matière active. Il faudrait pour cela les concevoir nous même avec un grammage (en mg.cm<sup>-2</sup>) adapté pour des surfaces d'électrodes identiques.

Nous commencerons par déterminer s'il est possible d'employer des électrodes commerciales avec un même diamètre (16 mm) pour le cyclage de la batterie complète. Pour cela, nous devons déterminer les états de charge maximum et minimum du graphite<sup>[180]</sup> à partir de la capacité en mAh des électrodes utilisées. La figure 87 représente les capacités réversibles et irréversibles au premier cycle des électrodes (diamètre de 16 mm) obtenues en demi-pile Li/Gr et Li/LNMO à 45 °C en régime C/10 respectivement dans les plages de potentiel 0,05 – 1 V vs Li<sup>+</sup>/Li et 3,5 – 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Ces capacités ont été calculées à l'aide de la capacité en mAh.g<sup>-1</sup>, du grammage en matière active en mg.cm<sup>-2</sup> ainsi que de la surface des électrodes en cm<sup>2</sup>.


 Figure 87 : Capacités réversibles et irréversibles en mAh au premier cycle obtenues à partir de demi-piles Li/électrodes ( $\varnothing = 16$  mm)

Les formules (équation 11 et équation 12) nous servent à calculer l'état de charge maximum et l'état de charge minimum de l'électrode de graphite<sup>[180]</sup>.

$$\text{État de charge maximum du graphite} = \frac{C_{\text{rév(LNMO)}} + C_{\text{irrév(LNMO)}} - C_{\text{irrév(Gr)}}}{C_{\text{rév(Gr)}}} * 100$$

Équation 11 : Calcul de l'état de charge maximum de l'électrode de graphite

$$\text{État de charge minimum du graphite} = \frac{C_{\text{rév(LNMO)}} - C_{\text{irrév(Gr)}}}{C_{\text{rév(Gr)}}} * 100$$

Équation 12 : Calcul de l'état de charge minimum de l'électrode de graphite

Avec ces deux équations, on obtient les résultats suivants :

- L'état de charge minimum du graphite est de 1,7 %
- L'état de charge maximum du graphite est de 32,2 %

Utiliser ces électrodes commerciales avec le même diamètre n'est donc pas adapté puisqu'il faudrait que le graphite soit idéalement chargé à 90 %<sup>[180]</sup>. Nous allons maintenant calculer le diamètre de l'électrode de graphite qu'il faudrait pour obtenir un état de charge du graphite à 90 % à l'aide de l'équation 11. Le rapport  $C_{\text{irrév}}/C_{\text{rév}}$  de l'électrode de graphite est de 7,96 %. Ce rapport est également introduit dans le calcul. Le résultat est obtenu avec l'équation ci-dessous.

$$C_{\text{rév(Gr)}} = \frac{C_{\text{irrév(LNMO)}} + C_{\text{rév(LNMO)}}}{90/100} = 1,19 \text{ mAh}$$

Équation 13 : Calcul de la capacité réversible du graphite pour obtenir un état de charge du graphite à 90 % en accumulateur Gr/LNMO

Il faudrait une capacité réversible de 1,19 mAh pour l'électrode de graphite afin de l'obtenir à un état de charge de 90 %. Si l'on rajoute à cela le pourcentage d'irréversible de l'électrode graphite, cela fait une capacité totale de 1,28 mAh. En utilisant la capacité du matériau (340 mAh.g<sup>-1</sup>, données HOHSEN) et la charge en matière active (3,8 mg.cm<sup>-2</sup>, données HOHSEN), on obtient une aire d'électrode 0,99 cm<sup>2</sup>, soit un diamètre proche de 11,2 mm.

Si l'on choisit de prendre une électrode de graphite de 12 mm de diamètre, la géométrie du système peut engendrer des problèmes. En effet, si les électrodes n'ont pas la même aire, elles ne peuvent pas être rigoureusement bien centrées, ce qui peut provoquer une répartition inhomogène des lignes de courants et donc une mauvaise répartition des degrés de lithiation du graphite<sup>[181]</sup>. Les parties surlithiées peuvent être recouvertes de lithium métallique. Cette configuration est donc à proscrire<sup>[181]</sup>.

Nous préférons donc nous affranchir de ces problèmes en utilisant des électrodes de diamètre identique. L'électrode de graphite ne sera donc lithiée au maximum qu'à 30 % de sa capacité maximale, ce qui correspond au stage III aux alentours de 0,150 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>[23]</sup>. Nous n'aurons donc pas de problèmes liés à d'éventuels dépôts de lithium métallique, ce qui facilitera l'étude des interfaces. Les électrodes sont placées en pile bouton de type-2032 entre deux séparateurs (Celgard® et Vilédon® de diamètre 16,5 mm) imbibés par les électrolytes étudiés.

Elles sont ensuite cyclées entre 3,5 V et 4,8 V à un régime de charge/décharge C/5, D/5 à 45 °C. Pour la suite du chapitre, les représentations graphiques correspondront à la capacité des accumulateurs, c'est-à-dire à la capacité de l'électrode limitante, l'électrode LNMO. La figure 88 présente la courbe de charge/décharge au premier cycle de l'accumulateur Gr/LNMO contenant l'électrolyte de référence EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M).

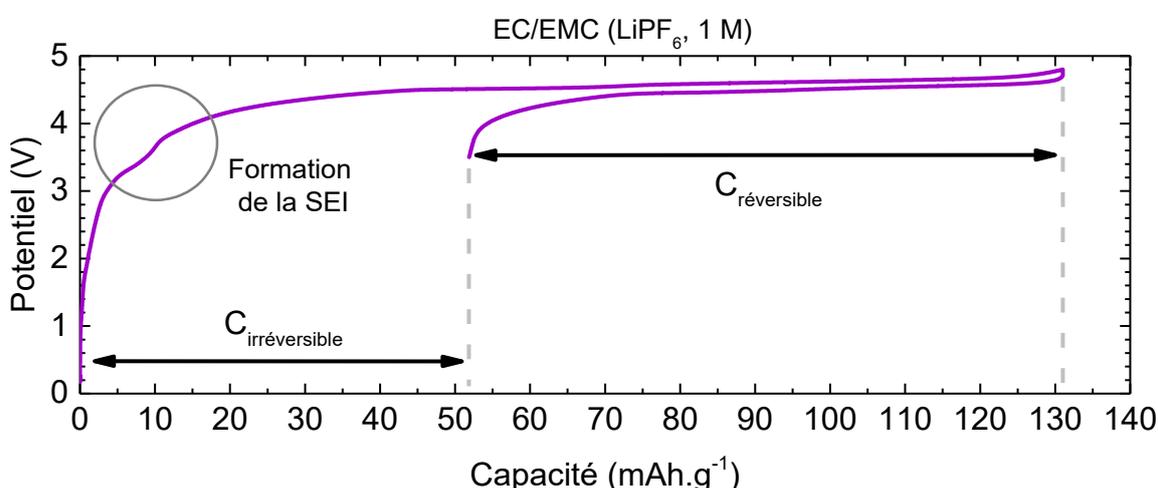


Figure 88 : Profil de charge/décharge au premier cycle d'un accumulateur complète Gr/LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> en régime C/5 ; D/5 à 45 °C contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M)

Sur la figure 88, on remarque un point d'inflexion de la courbe vers 3,2 V au cours de la première charge. Cette inflexion est attribuée à la formation de la SEI sur le graphite et également à l'oxydation de traces de manganèse Mn<sup>3+</sup> en Mn<sup>4+</sup> au sein du matériau qui constitue l'électrode LNMO. La capacité réversible au premier cycle de l'accumulateur est de 79,1 mAh.g<sup>-1</sup> ce qui correspond à 63 % de la capacité de l'électrode positive (à la place de 125 mAh.g<sup>-1</sup> annoncée par le fournisseur). Cette valeur de capacité est faible mais pas surprenante du fait de l'excès en graphite de l'électrode négative. En effet, comme le graphite est présent en large excès, une quantité plus élevée d'ion lithium est consommée pour la formation de la SEI sur sa surface. La capacité irréversible est quant-à elle de 51,9 mAh.g<sup>-1</sup>. Cette accumulateur a subi 30 cycles en régime C/5, D/5 à 45 °C. La figure 89 représente la première et la 30<sup>ème</sup> courbe de charge/décharge de l'accumulateur.

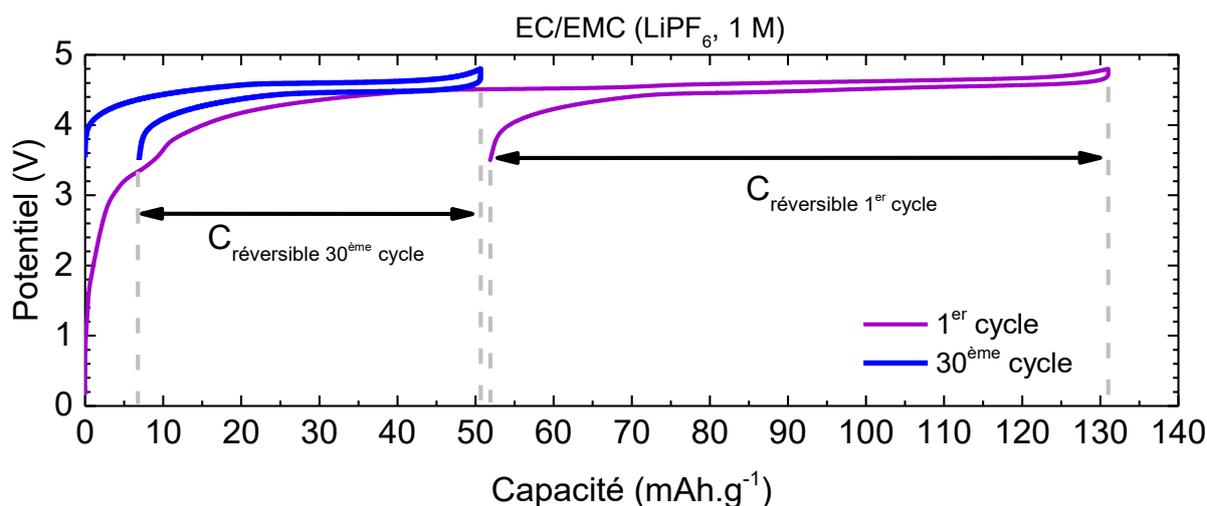


Figure 89 : Profils de charge/décharge au premier et au 30<sup>ème</sup> cycle d'un accumulateur Gr/LNMO en régime C/5 ; D/5 à 45 °C contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M)

La capacité réversible au 30<sup>ème</sup> cycle est de 43,7 mAh.g<sup>-1</sup>, soit 55 % de la capacité réversible au premier cycle. Le système perd beaucoup de capacité en 30 cycles mais l'origine de cette perte de capacité n'a pas pu être formellement identifiée. Cependant, elle est probablement liée à l'instabilité de l'électrolyte EC/EMC à haut potentiel<sup>[133]</sup> ( $E_{ox} > 4,0$  V vs Li<sup>+</sup>/Li) et à l'absence d'un « coating » du matériau de type LATP (Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>) qui protège l'oxydation de l'électrolyte sur les surfaces oxydées de l'électrode positive ainsi que la migration des ions nickel et manganèse vers l'électrolyte<sup>[182]</sup>. Une pénurie en lithium électroactif est aussi responsable de ce phénomène.

Les différents additifs précédemment étudiés (AS, AM, FEC et LiBOB) ont été ajoutés à l'électrolyte de référence puis les accumulateurs ont été cyclés selon le même protocole.

## 1.2. Cellules Gr/LNMO contenant les électrolytes additivés cyclées à 45 °C

Les électrolytes contenant les différents additifs ont subi 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C afin d'étudier leur impact sur les performances de ce système.

### 1.2.1. Etude des capacités réversibles et irréversibles au 1<sup>er</sup> et au 30<sup>ème</sup> cycle

Les profils de charge et décharge galvanostatiques sont reportés dans la figure 4 pour les électrolytes étudiés au 1<sup>er</sup> et au 30<sup>ème</sup> cycle. Sur chacune des courbes de charge/décharge on peut observer l'impact des additifs sur la formation de la SEI sur le graphite qui sera décrit dans les paragraphes suivants.

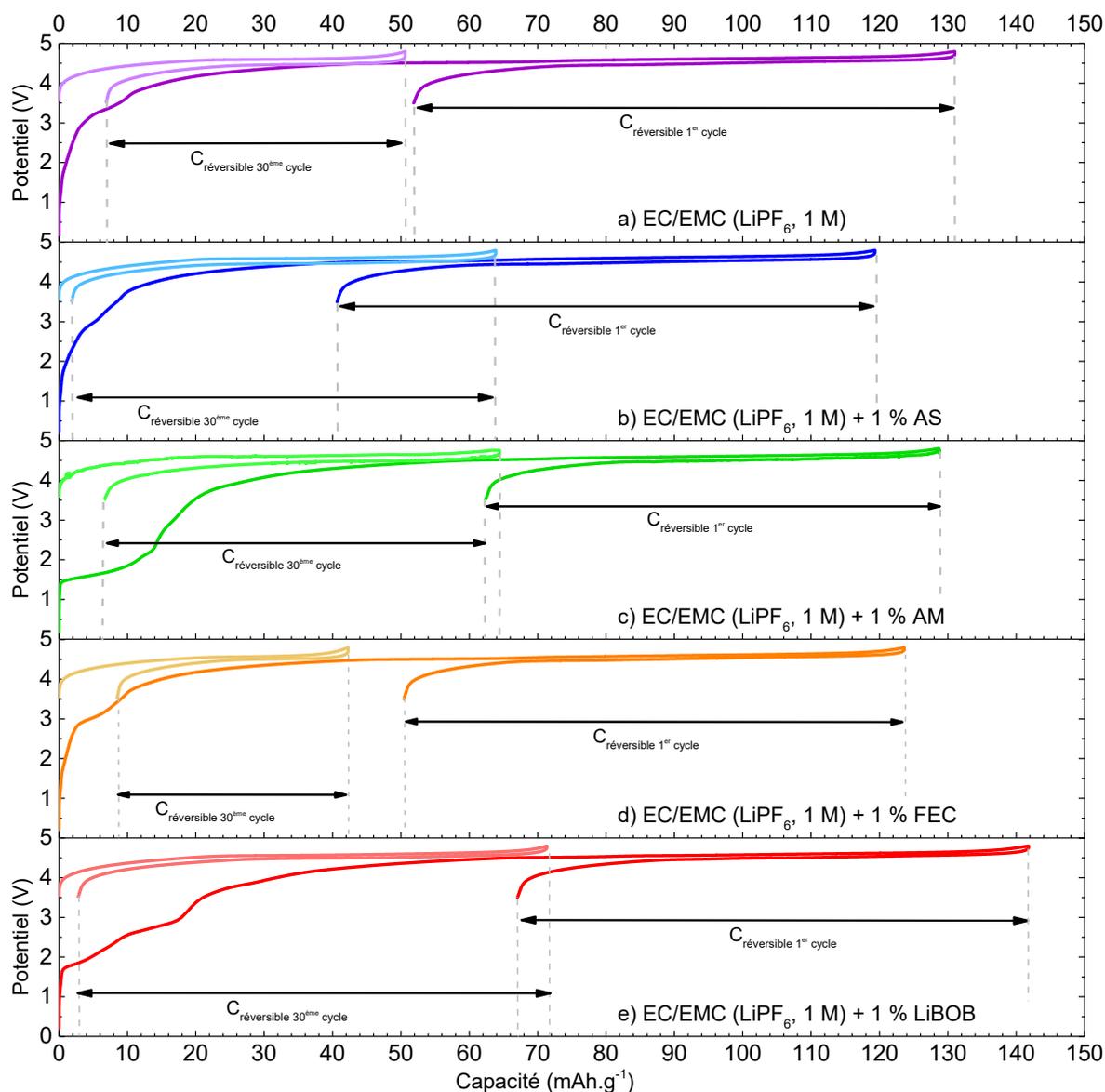


Figure 90 : Profils de charge/décharge au premier et au 30<sup>ème</sup> cycle d'accumulateurs Gr/ LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'additif (AS, AM, FEC ou LiBOB) en régime C/5 ; D/5 à 45 °C

i- Cas d'AS

En présence d'AS, la SEI se forme plus rapidement qu'avec l'électrolyte de référence EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M). La capacité irréversible au premier cycle est également plus faible en présence de cet additif.

ii- Cas d'AM

La courbe de la charge au premier cycle de l'électrolyte contenant AM montre un comportement à la première charge très différent de l'électrolyte de référence en dessous de 4 V. Ce comportement est lié aux mécanismes aux interfaces. Ces mécanismes débutent à partir de 1,5 V. Dans le chapitre III (page 84), il a été

montré que la réduction d'AM débute à 2,4 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Le plateau développé à 1,5 V en pile complète est attribué à la réaction de réduction d'AM sur le graphite. Après la réduction d'AM, la SEI se forme à son tour et la cellule continue sa charge.

iii- Cas de LiBOB

Lorsque LiBOB est présent dans l'électrolyte, la courbe de la première charge présente deux pseudo-plateaux en dessous de 4 V. Le premier débute à 1,7 V et le deuxième à 2,5 V. Ces deux paliers sont également visibles sur la courbe de la première lithiation de l'électrode de graphite en présence de LiBOB (chapitre III, page 84). La première contribution est liée à la réduction de groupements oxalate<sup>[183]</sup> qui débute à 2,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li mais cette première réduction ne permet pas de former des composés de SEI efficace<sup>[183]</sup>. La deuxième réduction de groupements oxalate commence à 1,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li et conduit à la formation d'espèces générant une SEI efficace sur graphite<sup>[184]</sup>.

iv- Cas de FEC

Comme avec l'électrolyte de référence et celui qui contient d'AS, l'électrolyte contenant FEC présente une inflexion de la courbe de la première charge en dessous de 4 V. Ce palier correspond à la formation de la SEI et l'absence d'autre pseudo-plateau indique que l'additif FEC, au contraire d'AM et LiBOB, ne se réduit pas préférentiellement à l'électrolyte EC/EMC. Cet additif réduit la capacité irréversible et augmente la capacité réversible de cet électrolyte au premier cycle en système Gr/LNMO.

Tous les additifs impactent les performances en cyclage comme le montre les valeurs de capacités réversibles et irréversibles au 1<sup>er</sup> et au 30<sup>ème</sup> cycle données dans le tableau 19.

Tableau 19 : Capacités réversible et irréversibles au 1<sup>er</sup> et au 30<sup>ème</sup> cycle de pile Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'additif (AS, AM, FEC ou LiBOB) à 45 °C en régime C/5, D/5

Additifs dans EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M)	C <sub>rév</sub> (mAh.g <sup>-1</sup> ), cycle n°			C <sub>irrév</sub> (mAh.g <sup>-1</sup> ), cycle n°		
	1 (C <sub>0</sub> )	30	C <sub>30</sub> /C <sub>0</sub>	1	30	C <sub>30</sub> /C <sub>1</sub>
sans	79,1	43,7	55,2 %	51,9	6,6	12,7 %
1 % AS	79,7	62,0	77,8 %	39,6	1,8	4,5 %
1 % AM	66,0	56,7	85,9 %	62,7	6,8	10,8 %
1 % FEC	73,2	33,8	46,2 %	46,3	8,4	18,1 %
1 % LiBOB	75,5	68,5	90,7 %	65,8	2,8	4,3 %

Les capacités réversibles au premier cycle sont majoritairement comprises entre 73 et 80 mAh.g<sup>-1</sup> hormis le système contenant AM qui lui possède une capacité réversible au premier cycle de seulement 65,8 mAh.g<sup>-1</sup>. Le système qui contient 1 % d'AS possède la capacité réversible au premier cycle la plus élevée.

Les capacités irréversibles au premier cycle sont quant-à elles comprises entre 39 et 66 mAh.g<sup>-1</sup> et c'est l'électrolyte qui contient AS qui permet d'avoir la capacité irréversible la plus faible au premier cycle.

Au bout de 30 cycles, les capacités réversibles les plus élevées ont été obtenues en présence des électrolytes contenant AS (62 mAh.g<sup>-1</sup>) et LiBOB (68,5 mAh.g<sup>-1</sup>). Les capacités irréversibles les plus faibles sont aussi obtenues avec AS (1,8 mAh.g<sup>-1</sup>) et LiBOB (2,8 mAh.g<sup>-1</sup>). Dans les autres électrolytes, les capacités réversibles sont 43,7, 33,8, et 56,7 mAh.g<sup>-1</sup> respectivement sans additif, avec FEC et AM. Pour ces électrolytes les capacités irréversibles restent élevées avec des valeurs comprises entre 6,6 et 8,4 mAh.g<sup>-1</sup>.

### 1.2.2. Capacités irréversibles et réversible cumulées

La figure 91 représente la capacité irréversible cumulée en fonction du numéro de cycle pour l'accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans ou avec 1 % des additifs précédents.

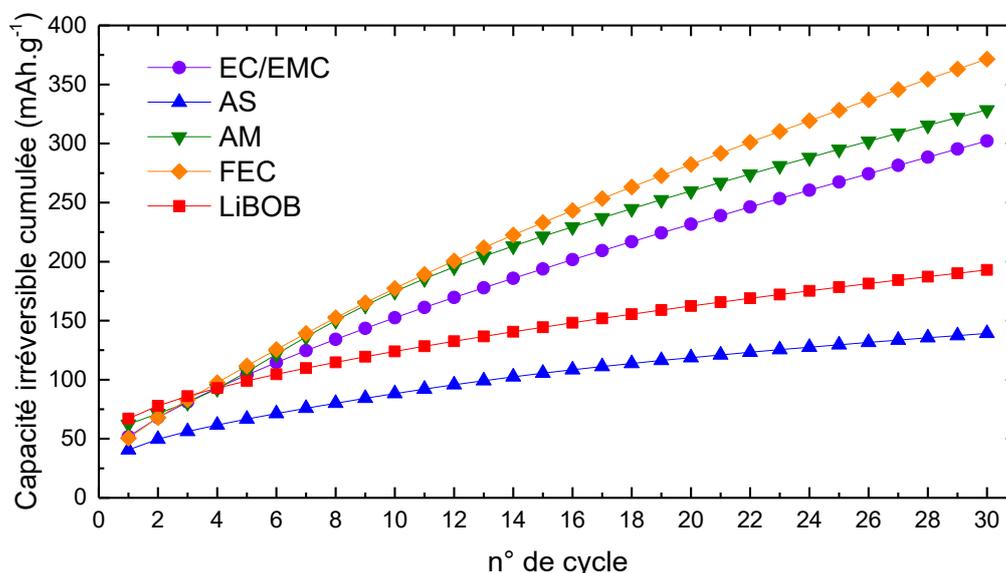


Figure 91 : Capacités irréversibles en fonction du numéro de cycle d'accumulateurs Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans ou avec 1 % d'additif (AS, AM, FEC, LiBOB) en régime C/5 à 45 °C

En l'absence d'additif, on note une augmentation forte de la capacité irréversible au cours des cycles car elle atteint 300 mAh/g au bout des 30 cycles. De manière surprenante, avec FEC et AM, les résultats sont encore moins bons et on dépasse même 350 mAh/g pour

FEC. Ces additifs ne limitent manifestement pas la dégradation de l'électrolyte. Par contre, AS est l'additif le plus efficace de ce point de vue et il est suivi de près par LiBOB. En effet, ceux-ci présentent les capacités irréversibles cumulées les plus faibles, avec 140 mAh.g<sup>-1</sup> pour AS et 195 mAh.g<sup>-1</sup> pour LiBOB après 30 cycles.

La figure 92 représente l'évolution de la capacité réversible. L'électrolyte de référence et celui contenant 1 % de FEC ont les capacités réversibles au 30<sup>ème</sup> cycle les plus faibles (34 mAh.g<sup>-1</sup> en présence de FEC et 44 mAh.g<sup>-1</sup> sans additif).

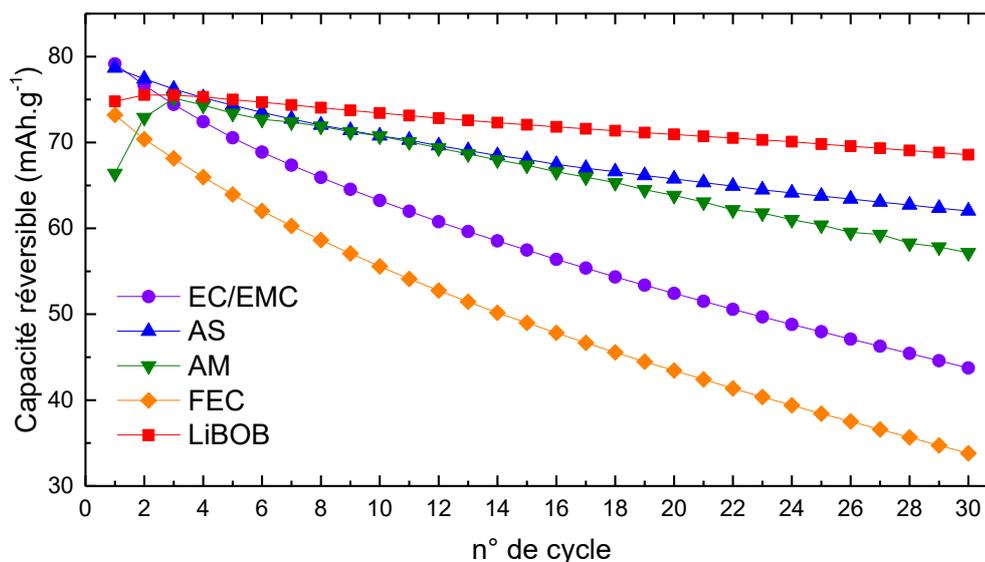


Figure 92 : Capacités réversibles en fonction du numéro de cycle d'accumulateurs Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans ou avec 1 % d'additif (AS, AM, FEC, LiBOB) en régime C/5 à 45 °C

C'est l'additif LiBOB qui apporte le maximum de stabilité au système Gr/LNMO puisque la rétention de capacité atteint 90,7 %. Les additifs AS et AM sont moins efficaces avec des rétentions de capacité réversible respectivement égales à 77,8 % et à 85,9 %.

On peut aussi remarquer qu'avec AM, la capacité réversible augmente jusqu'au cycle n°3 et décroît ensuite. Dans le but de mieux cerner l'impact de cet additif, les profils de charge/décharge de l'accumulateur Gr/LNMO contenant 1 % d'AM sont présentés aux 4 premiers cycles sur la figure 93. On note un palier vers 1,5V à la première charge de l'accumulateur en présence d'AM qui s'accompagne d'une capacité irréversible importante (62,7 mAh.g<sup>-1</sup>). Ce phénomène est sans doute dû à l'additif lui-même qui joue le rôle de navette. En effet le radical anion de l'anhydride maléique<sup>[185]</sup> peut se former à l'électrode négative (ce radical est stabilisé par résonance en milieu aprotique) et migrer vers l'électrode positive où il est oxydé. Au bout de quelques cycles, la formation de la SEI limite la formation du radical anion ce qui réduit l'effet navette et donc cette extra capacité temporaire. Au cycle n°4, la SEI se stabilise et la capacité réversible commence à décroître de nouveau.

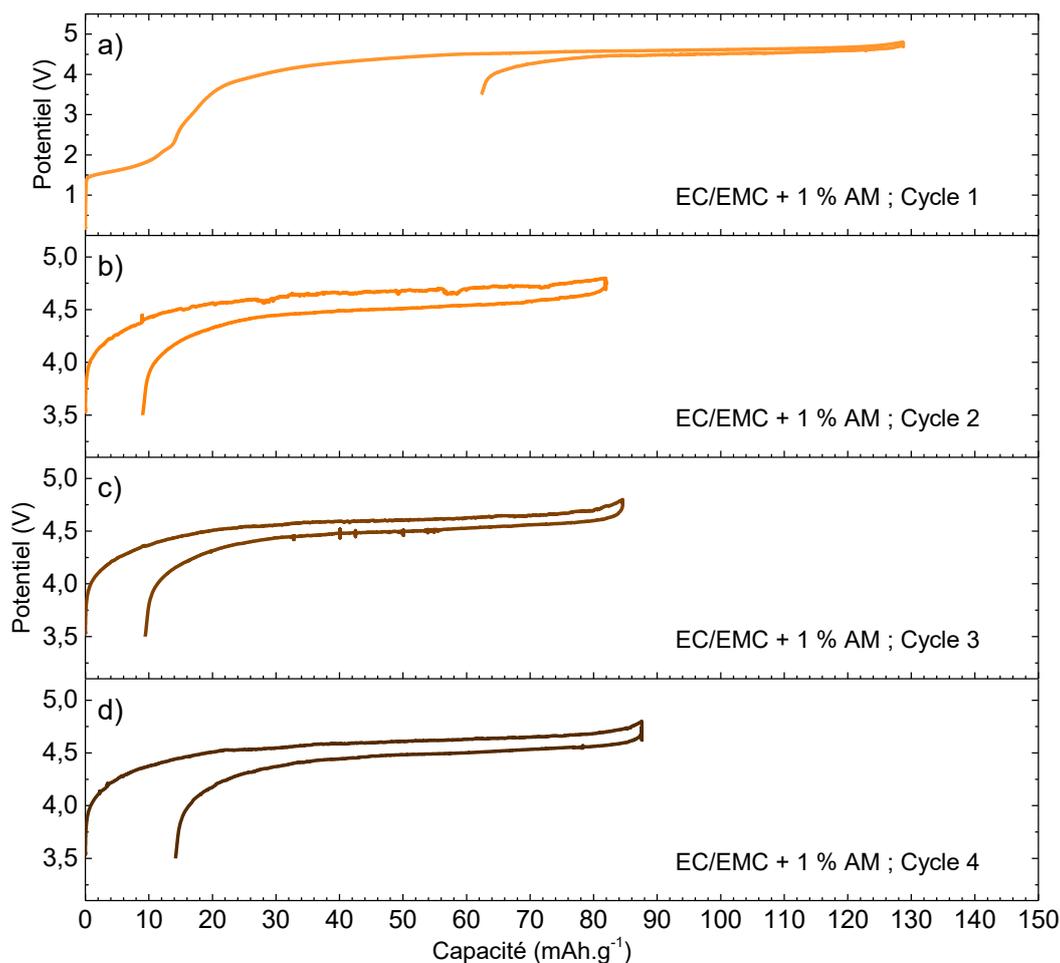


Figure 93 : Profils de charge/décharge du premier au 4<sup>ème</sup> cycle de l'accumulateur Gr/ LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AM en régime C/5 ; D/5 à 45 °C

Afin d'avoir une meilleure appréciation de l'impact des additifs sur le système Gr/LNMO, la capacité normalisée (notée C/C<sub>0</sub>) a été tracée en fonction du nombre de cycle et les courbes obtenues sont présentées sur la figure 94.

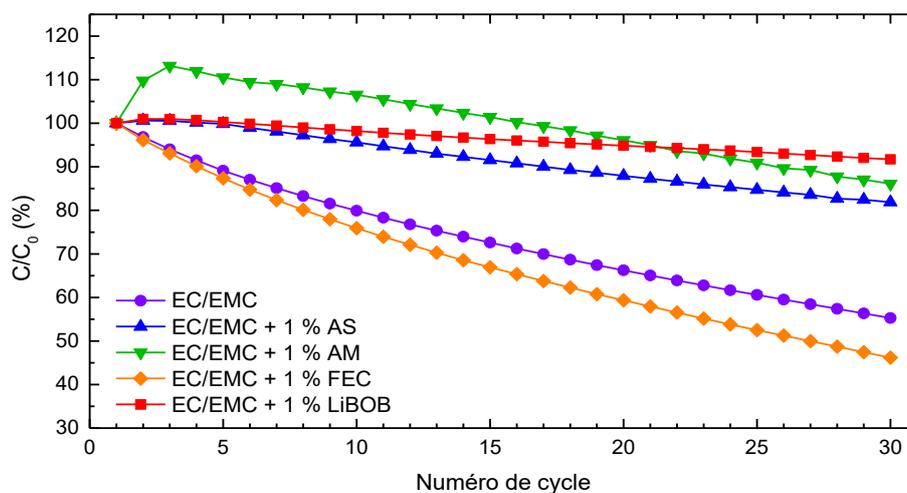


Figure 94 : Rapport de la capacité en décharge sur la capacité initiale (en %) de cellules Gr/LNMO contenant (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'additifs (AS, AM, FEC, LiBOB) à 45 °C en régime C/5, D/5

Sur cette figure, on peut voir l'impact des additifs ajoutés dans l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sur les performances du système Gr/LNMO. Lorsque l'électrolyte de référence EC/EMC est employé dans l'accumulateur Gr/LNMO, la capacité réversible diminue rapidement au cours des cycles. L'accumulateur perd 45 % de sa capacité réversible initiale ce qui montre que l'électrolyte EC/EMC n'est pas adapté aux électrodes à haute tension et ne peut être employé sans additifs.

L'ajout d'1 % de LiBOB dans l'électrolyte a le meilleur effet sur les performances du système. En effet, cet additif est connu pour améliorer les performances des cathodes à haut potentiel LNMO<sup>[186]</sup>. La capacité réversible au premier cycle de cette pile n'est que de 75,5 mAh.g<sup>-1</sup> pour les raisons invoquée précédemment mais sa décroissance au cours des 30 cycles se limite à 92 % de la capacité initiale. AS possède un effet positif similaire sur le système et permet de conserver 83 % de la capacité réversible initiale.

La présence d'1 % de FEC dans l'électrolyte n'a pas d'effet bénéfique et apparaît même avoir l'effet contraire sur la capacité réversible car au bout de 30 cycles, il ne reste que 46 % de la capacité réversible initiale. De plus la capacité irréversible augmente fortement et de façon plus rapide qu'avec l'électrolyte de référence.

Un résumé sur les effets des additifs se trouve dans le tableau 20.

Tableau 20 : Tableau récapitulatif de l'impact des additifs (AS, AM, FEC et LiBOB) sur le cyclage d'accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5, D/5 contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M)

Additif	C <sub>rev</sub>	Rétention C <sub>rev</sub>	C <sub>irrev</sub>	Rétention C <sub>irrev</sub>
AS	≅	+	+	++
AM	-	++		≅
FEC	-	-	+	-
LiBOB	-	++	-	++

Afin d'étudier la composition de la surface des électrodes des accumulateurs cyclés, des analyses par XPS post-mortem ont été réalisées sur l'ensemble des électrodes de graphite et des électrodes LNMO.

## 2. Etudes des interfaces Gr/électrolyte et LNMO/électrolyte d'une cellule complète Gr/LNMO cyclée à 45 °C

La surface des électrodes négatives (graphite) et positives (LNMO) d'un accumulateur complet a été analysée par XPS ayant cyclage et après cyclage en présence de l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec ou sans additif.

## 2.1. Interfaces en présence de l'électrolyte de référence EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M)

### 2.1.1. Interfaces Gr/(EC/EMC, LiPF<sub>6</sub>, 1 M)

L'électrode de graphite de l'accumulateur Gr/LNMO contenant l'électrolyte de référence a été analysée par XPS après 30 cycles. L'accumulateur était chargé à 4,8 V ce qui implique que le graphite est lithié à 30 % maximum.

La figure 95 présente le pourcentage atomique des éléments présents en surface de l'électrode de graphite ainsi que les spectres C 1s, O 1s et F 1s obtenus.

Le pourcentage atomique des éléments présents en surface de l'électrode de graphite montre que le lithium est majoritairement présent (44,5 % de lithium). Nous aurons donc une majorité d'espèces lithiées comme Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, des semi-carbonates (ROCO<sub>2</sub>Li), LiPF<sub>6</sub>, Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> ou encore LiF. Le taux de phosphore n'est seulement que de 2 %. Il n'y aura donc en surface peu de LiPF<sub>6</sub> et de fluorophosphates (Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub>). La surface contient également 18,1 % de fluor (essentiellement sous forme LiF), 19,3 % de carbone et 16,6 % d'oxygène. Le taux de lithium est donc très élevé et l'on peut légitimement se demander sous quelle forme se trouve le lithium. Afin d'obtenir plus d'informations sur les espèces qui contiennent du lithium, les spectres C 1s, O 1s, F 1s, et Li 1s ont été déconvolués.

Les spectres déconvolués sont des pics très élargis ce qui peut correspondre à des effets de charge en surface liés à la présence d'éléments isolants et/ou à une grande hétérogénéité de l'échantillon analysé<sup>[187]</sup>. Le spectre C 1s (figure 95b) montre la présence de liaisons ou groupements C-C sp<sup>3</sup> et C-H (284,8 eV), C-O (286,2 eV), CO<sub>2</sub> (287,7 eV) et CO<sub>3</sub> (289,6 eV)<sup>[188]</sup>. Ces groupements peuvent correspondre à des semi-carbonates ou encore à des polymères de type polycarbonates ou PEO. On observe aussi la présence de liaisons C-C sp<sup>2</sup> qui sont attribuées au graphite (284,3 eV)<sup>[91]</sup>.

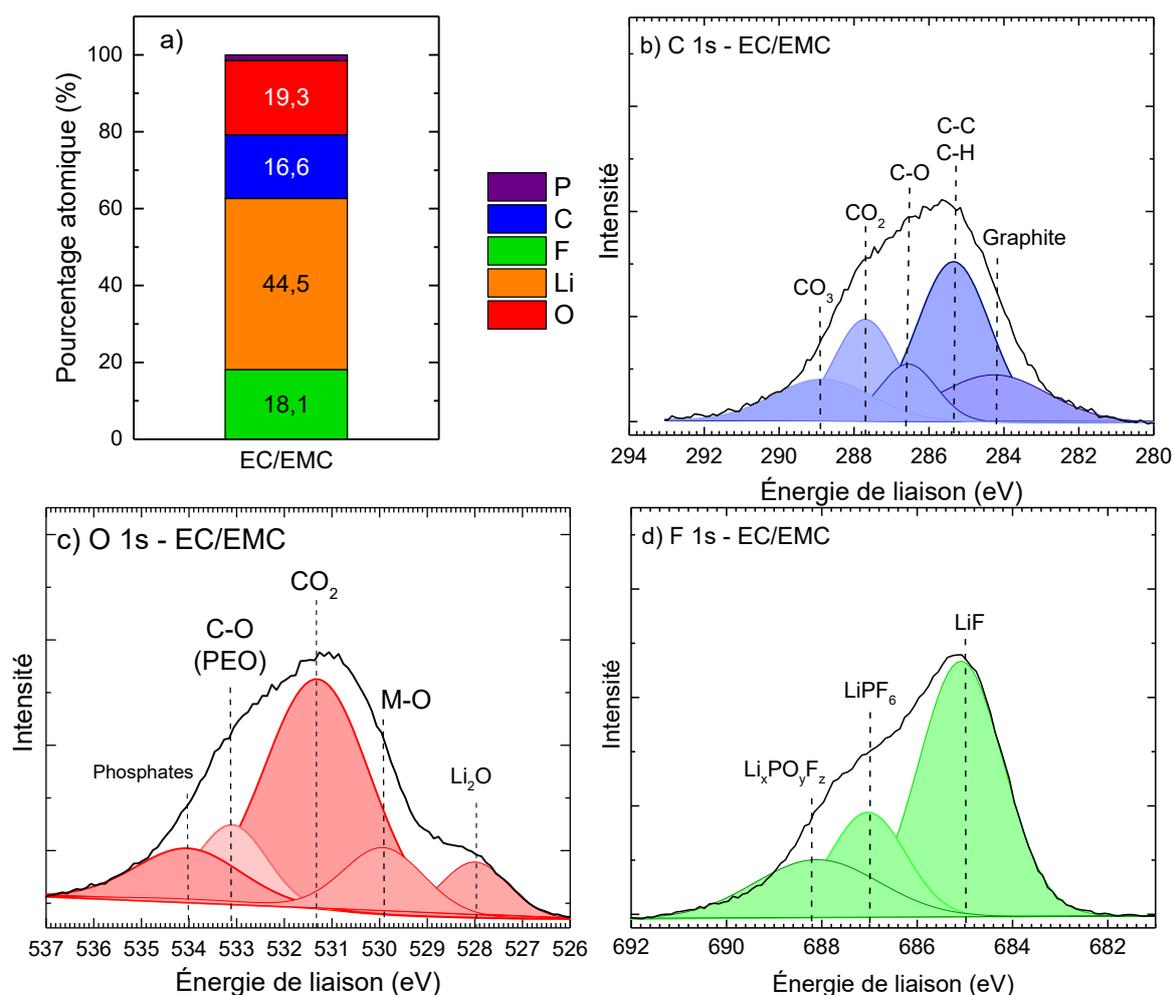


Figure 95 : Pourcentage atomique des éléments présents à la surface du graphite (a) et les spectres C 1s (b), O 1s (c) et F 1s (d) de la surface de graphite analysée après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5

Le spectre de l'oxygène O 1s (figure 95c) montre la présence de Li<sub>2</sub>O en surface qui est soit un élément de contamination, soit issu de l'irradiation de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> par les rayons X<sup>[189]</sup> au cours de l'analyse XPS. Un pic à 529,9 eV est attribué à des liaisons métal oxygène (notée M-O). Les liaisons M-O peuvent être attribuées aux métaux de transition (Ni et Mn) qui ont pu se dissoudre dans l'électrolyte au cours du cyclage et se redéposer sur l'électrode de graphite. Il est possible qu'elle soit attribuée à NiO car l'énergie de liaison de ce composé apparaît à  $529,5 \pm 0,4$  eV<sup>[[190],[191],[192],[193]]</sup>. Il y a également la présence de liaisons C=O (531,3 eV) qui sont attribuées aux semi carbonates de lithium<sup>[194]</sup>. Les liaisons C-O (532,5 eV) sont quant à elles attribuées au PEO ou à un oxygène des semi-carbonates. La figure 96 ci-dessous montre l'énergie de liaison attribuée aux éléments entrant dans la composition d'une molécule ou d'un ion. On va également trouver sur le spectre O 1s des atomes d'oxygène appartenant à un composé de type phosphate (534,4 eV)<sup>[195]</sup>.

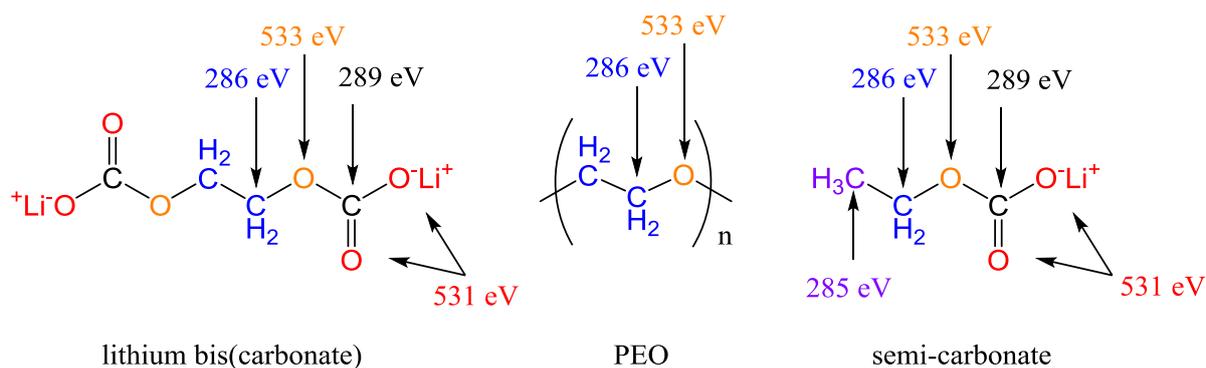


Figure 96 : Attributions des énergies de liaison du carbone et de l'oxygène dans le PEO, l'éthylène bis(carbonate) de lithium et les semi-carbonates

Le spectre du fluor F 1s (figure 95d) montre la présence de LiF (685,0 eV) et également de LiPF<sub>6</sub> (687,0 eV). La majeure partie du fluor se trouve sous la forme de LiF. Des composés de type Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> ont été détectés à 688,2 eV. La figure 97 montre le spectre Li 1s du lithium obtenu sur l'électrode de graphite analysée après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) à 45 °C en régime C/5. Cette figure nous apporte des informations sur l'état du lithium à la surface de l'électrode.

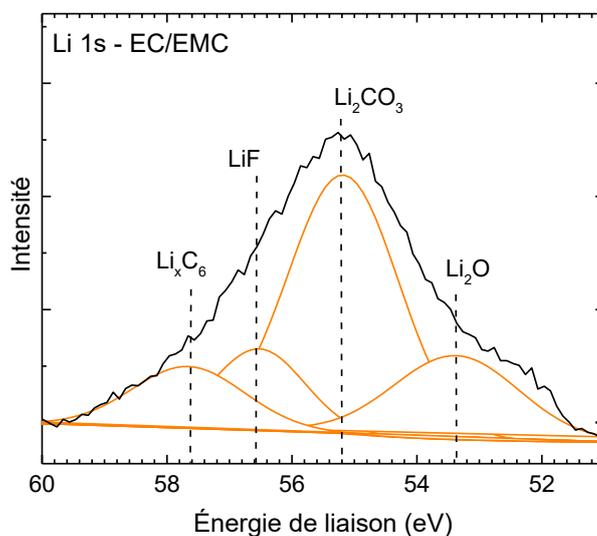


Figure 97 : Spectre Li 1s obtenu sur l'électrode de graphite analysée après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) à 45 °C en régime C/5

Le tableau 21 répertorie les énergies de liaisons de différents composés lithiés. On peut constater que les énergies de liaisons de ces espèces lithiées sont proches avec un écart type important.

Tableau 21 : Résumé des énergies de liaisons associées aux espèces lithiées du spectre Li 1s dans divers composés

Espèces	Énergie de liaison Li 1s (eV)	Écart type (eV)	Références
Li	53,9	± 1,0	[161],[196]
Li <sub>2</sub> O	54,3	± 0,8	[161],[197],[198],[199]
LiOH	54,8	± 0,4	[161],[197],[198],[199]
LiBO <sub>2</sub>	55,2	± 0,3	[161],[200]
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	55,3	± 0,2	[161],[201],[197],[198],[199]
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	55,4	± 0,2	[161]
Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	55,5	± 0,2	[161]
LiF	56,2	± 0,6	[161],[202]
LiC <sub>6</sub>	57,4	± 0,2	[203],[204]

La surface analysée affiche une teneur en lithium de 44,5 %. Cette teneur est très élevée et n'est pas uniquement due aux espèces lithiées déposées en surface. Le lithium détecté provient en grande partie du composé Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et du lithium intercalé dans le graphite sous la forme Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>. Cela confirme la faible épaisseur de la SEI (épaisseur < 10nm) et/ou son manque d'uniformité. La présence de LiF et de Li<sub>2</sub>O est également confirmée.

Le spectre du fluor F 1s (figure 95d) contient des pics associés à LiF (685,0 eV) et également de LiPF<sub>6</sub> (pic à 687,0 eV) et des composés de type Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub>, ces derniers détectés à 688,2 eV. En accord avec les observations sur le lithium (figure 97), la majeure partie du fluor se trouve sous la forme de LiF.

L'électrode LNMO issue du même accumulateur a également été analysée par XPS afin d'étudier la surface après cyclage.

### 2.1.2. Interfaces LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>/(EC/EMC, LiPF<sub>6</sub>)

L'électrode LNMO issue de l'accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) a été analysée après 30 cycles à 45 °C en régime C/5. L'électrode a été récupérée lorsque la cellule était à l'état chargé (4,8 V). L'électrode LNMO est donc analysée à l'état délithié. La figure 98 présente le pourcentage atomique des différents éléments présents en surface ainsi que les spectres C 1s, O 1s et F 1s.

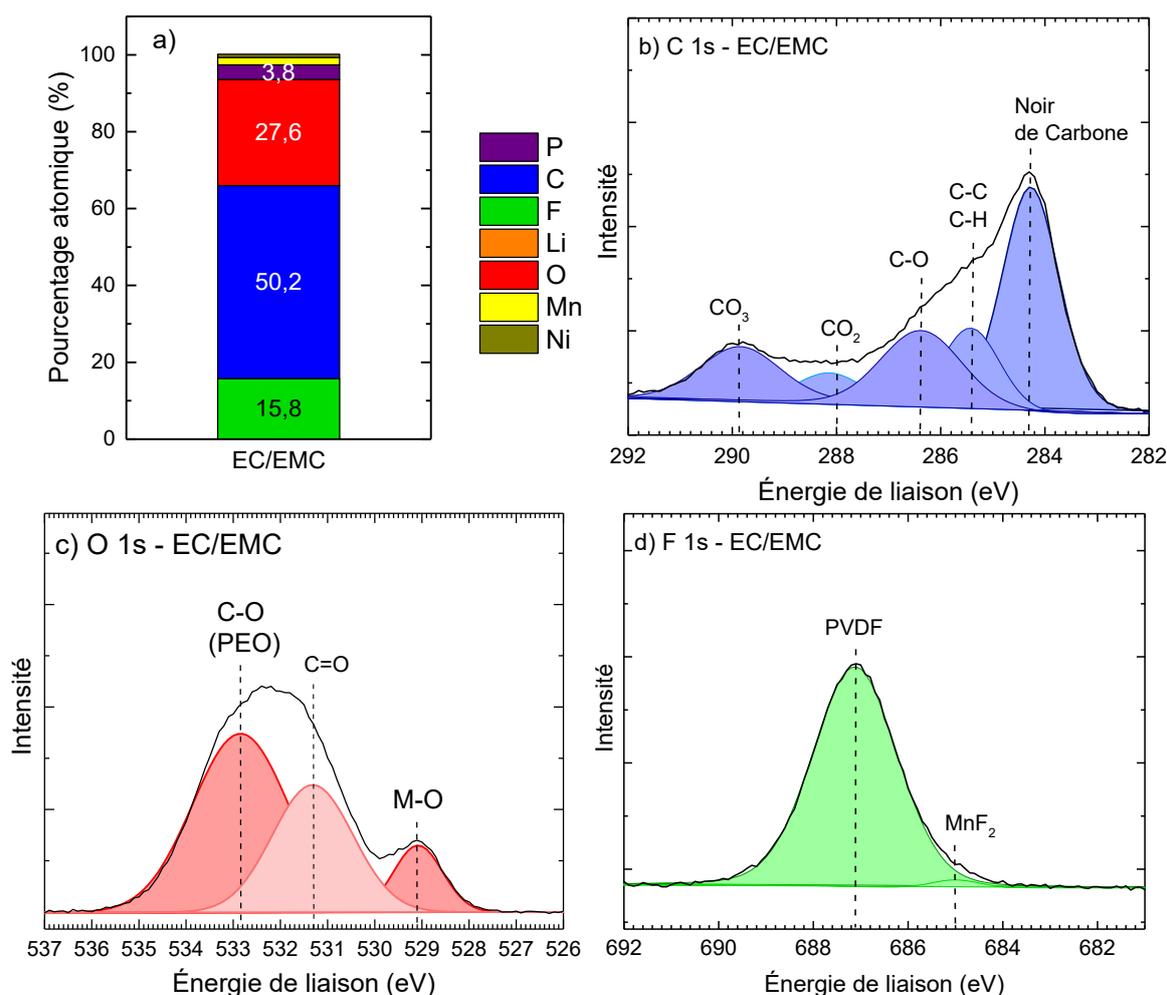


Figure 98 : Pourcentage atomique des éléments présents à la surface de l'électrode LNMO (a) et les spectres C 1s (b), O 1s (c) et F 1s (d) de la surface de l'électrode analysée après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5

Le pourcentage atomique (figure 98a) des éléments en surface montre que la quantité de lithium à la surface de l'électrode est suffisamment faible pour ne pas être détectée par la technique à la surface de l'électrode. Le carbone est majoritairement présent en surface (50,2 % de carbone). On a également 3,8 % de phosphore, 15,8 % de fluor et 27,6 % d'oxygène.

L'interface formée sur l'électrode est de fine épaisseur (épaisseur < 10 nm) puisque l'on détecte le noir de carbone (284,3 eV) présent dans la formulation de l'électrode ainsi que les éléments nickel et manganèse. Les spectres des éléments Ni et Mn sont placés en annexe (page 208). Le spectre du carbone met également en évidence la présence de liaisons C-C, C-H, C-O, de groupements CO<sub>2</sub> et CO<sub>3</sub>. Ces groupements ne peuvent pas correspondre à des semi-carbonates puisqu'il n'y a pas de lithium en surface. Cependant, ils peuvent correspondre à un film polymère de type poly(éthylène)carbonate ou PEO et/ou ainsi qu'à des composés de type alkylcarbonate ou alkylbis(carbonate).

La présence de ce type de composé est confirmée par le spectre de l'oxygène O 1s par le biais d'un important pic à 532,3 eV attribué au PEO<sup>[205],[206]</sup>. Ce spectre montre aussi la présence de liaisons C=O présentes dans les carbonates. A 529,1 eV se trouve un pic attribué aux liaisons M-O. Il s'agit peut être de liaisons Ni-O<sup>[161]</sup>.

Le spectre du fluor F 1s est presque totalement constitué du pic correspondant au PVDF (686 eV) présent dans l'électrode comme liant. Il y a une faible contribution à 685 eV qui a été attribuée à MnF<sub>2</sub> ainsi qu'à 689 eV correspondant aux fluorophosphates.

L'électrolyte a été récupéré puis analysé post-mortem par GC-MS. Les résultats sont présentés ci-après.

### 2.1.3. Dégradation de l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) en cellule Gr/LNMO à 45 °C

L'électrolyte de l'accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) a été récupéré après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C. Pour cela, le séparateur a été immergé 24 heures dans l'acétonitrile puis la solution est passée en analyse en GC-MS. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 99.

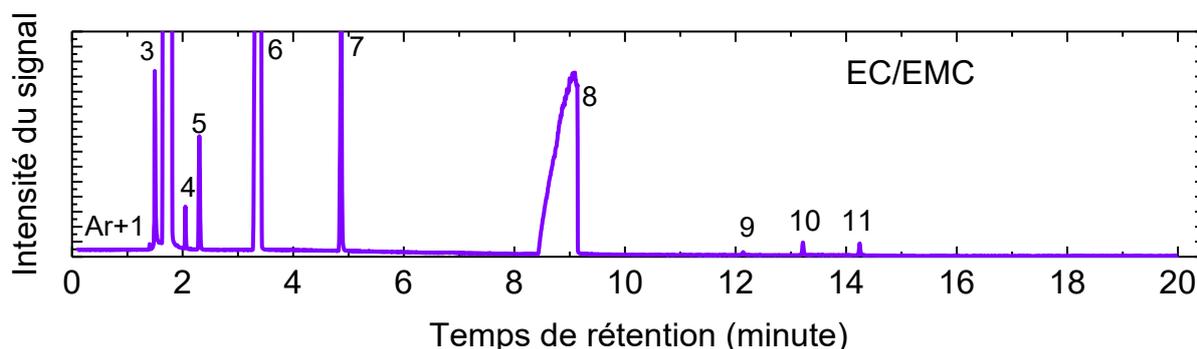


Figure 99 : Chromatogramme de l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) ayant subi 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5

Le chromatogramme de l'électrolyte cyclé 30 fois montre la présence de différents composés solubles dans l'électrolyte. Aux temps de rétentions courts, on observe la présence de deux pics à  $t = 1,40$  min (Ar) et  $t = 1,50$  min (1) qui correspondent respectivement à l'argon et à POF<sub>3</sub>. L'argon est le gaz vecteur utilisé pour la GC-MS tandis que POF<sub>3</sub> est un produit de dégradation du sel de lithium LiPF<sub>6</sub>. Il est intéressant de noter que l'on ne détecte pas de pentafluorure de phosphore PF<sub>5</sub> (pic n° 2) susceptible de se former lors de la décomposition thermique de LiPF<sub>6</sub>. Les pics 3 ( $t = 1,80$  min) et 4 ( $t = 2,05$  min) sont ceux de l'acétonitrile (qui a été utilisé pour récupérer l'électrolyte) et au propionitrile qui est une impureté de l'acétonitrile. Après ces pics, se trouvent ceux des solvants de l'électrolyte, soit l'EMC (pic n° 6,  $t = 3,35$  min), l'EC (pic n° 8,  $t = 9,15$  min), le DMC (pic n° 5,  $t = 2,31$  min) et le DEC (pic n° 7,  $t = 4,85$  min). Ces deux alkylcarbonates linéaires proviennent de la réaction de trans-estérification de l'EMC au cours du cyclage. Les pics n° 9

(t = 12,14 min), n° 10 (t = 13,22 min) et n° 11 (t = 14,25 min) sont attribués aux dérivés d'éthylène glycol bis(carbonate) représentés sur la figure ci-dessous.

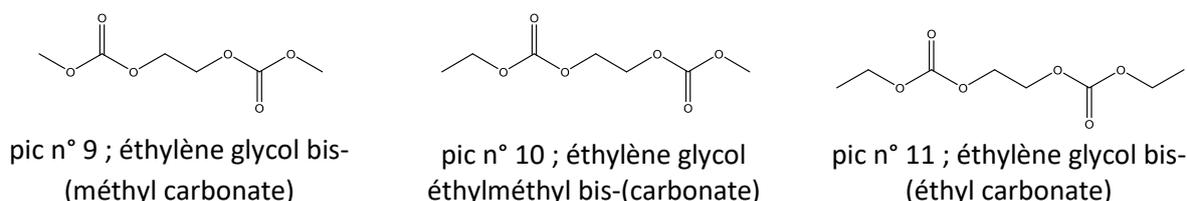


Figure 100 : Bis-(carbonates) détectés par GC-MS au sein de l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) cyclé en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C

Les éthylèneglycol bis(carbonate) cités précédemment sont des produits de dégradation des solvants de l'électrolyte. Ceux-ci ont aussi été observés par GC-MS en analyse post-mortem de l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) ayant cyclé en pile symétrique Gr/Gr. Ils n'ont cependant pas été observés en cyclage en système symétrique LNMO/LNMO. Nous en avons déduit qu'ils sont obtenus par des réactions successives impliquant un carbonate linéaire ainsi que l'éthylène carbonate à l'interface du graphite (substitution nucléophile par attaque d'un ion alcoolate issu de la réduction d'alkylcarbonates linéaires)<sup>[179]</sup>.

Les produits issus de la décomposition des solvants (éthylène glycol bis(alkyl carbonate)) au cours du cyclage de l'accumulateur Gr/LNMO sont les seuls observés par GC-MS. Cependant, une partie des produits générés au cours des cycles est insoluble et se dépose à la surface des électrodes. Une autre partie des produits générés se trouve être des composés ioniques et sont donc non détectables par GC-MS. Cela n'est donc pas surprenant que la GC-MS ne détecte pas d'autres composés que ceux observés avec cet électrolyte en système Gr/LNMO.

Nous allons maintenant nous intéresser au système Gr/LNMO contenant 1 % de LiBOB comme additif car celui-ci conduit aux meilleures performances en accumulateur complet. Il réduit la capacité irréversible à chaque cycle et permet d'avoir une capacité réversible stable sur 30 cycles. Nous allons donc étudier les interfaces électrode/électrolyte et la nature des composés solubles dans l'électrolyte après cyclage.

## 2.2. Interfaces en présence de l'électrolyte de référence EC/EMC + 1 % LiBOB

Les interfaces électrode/électrolyte ont été étudiées selon le même protocole. Nous allons déterminer l'impact de l'additif LiBOB sur les interfaces graphite/électrolyte, LNMO/électrolyte et enfin la composition de l'électrolyte après cyclage par GC-MS.

### 2.2.1. Comparaison des Interfaces Gr/(EC/EMC, LiPF<sub>6</sub>) sans/avec 1 % de LiBOB à 45 °C

L'électrode de graphite issue de la cellule Gr/LNMO contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M + 1 % de LiBOB a été analysée par spectroscopie XPS. La figure 101 présente la comparaison entre le pourcentage atomique des éléments en surface de l'électrode de graphite cyclée avec l'électrolyte de référence à celle cyclée en présence de LiBOB.

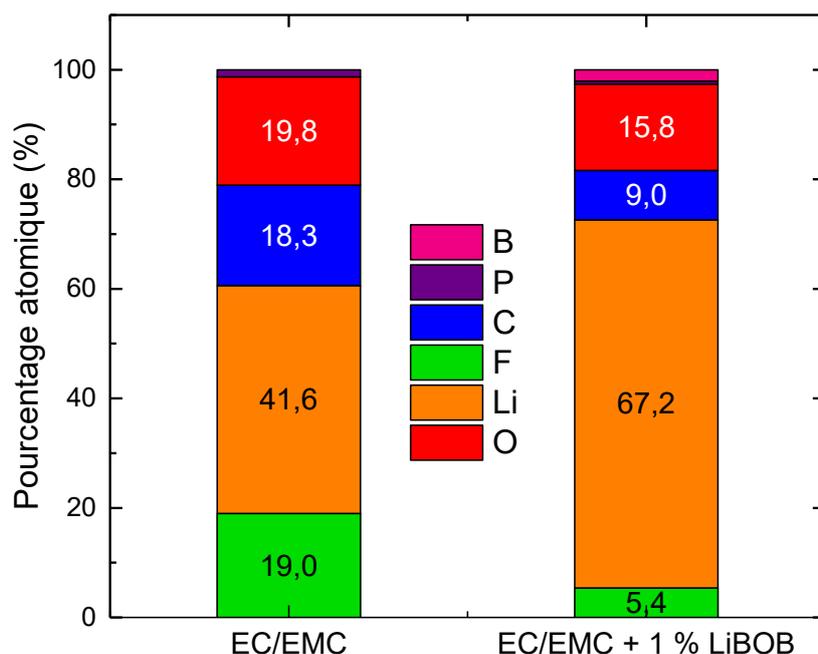


Figure 101 : Pourcentage atomique des éléments présents à la surface des électrodes de graphite analysées après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5 contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % de LiBOB

Le pourcentage atomique des éléments détectés en surface des deux électrodes montre qu'en présence de LiBOB, la surface du graphite est plus riche en lithium et moins riche en fluor et carbone. Le phosphore est également plus présent (1,5 % de phosphore avec l'électrolyte de référence et 2,5 % avec l'électrolyte contenant 1 % de LiBOB). Il n'y a pas de bore détecté à la surface analysée.

Il est intéressant de noter que la quantité de lithium est extrêmement élevée (> 67 %) et en large excès par rapport aux autres éléments. La quantité de graphite étant en excès par rapport à la quantité LNMO, l'électrode positive atteint son potentiel maximum bien avant que du lithium métallique ne se dépose sur l'électrode négative. La présence du lithium en surface n'est donc pas due à un dépôt de lithium métallique et il ne peut donc s'agir que de lithium inséré dans le graphite sous forme Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>. Cela est confirmé par le spectre déconvolué du carbone C 1s reporté sur la figure 103. Le carbone sp<sup>2</sup> du graphite est bien visible sur l'électrode cyclée sans additif et encore mieux sur celle cyclée avec LiBOB. Il est donc certain qu'une forte proportion du lithium détectée en surface par XPS en présence de LiBOB est du

à Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>. Cela signifie aussi que la SEI est très mince (moins de 5 à 10nm). Cela explique, au moins en partie, pourquoi le cyclage est meilleur en présence de cet additif.

Sur la figure 103 sont présentés les spectres déconvolués C 1s, O 1s et F 1s de l'électrode de graphite ayant cyclée en présence de l'électrolyte sans et avec LiBOB. Le spectre du lithium Li 1s déconvolué est présenté en annexe (page 201).

La présence de LiBOB dans l'électrolyte impacte la composition de surface de l'électrode de graphite. Les spectres C 1s (figure 103a et figure 103b) montrent que l'addition de LiBOB dans l'électrolyte conduit à la réduction de la quantité de liaisons C-O. En effet, la contribution dominante sur le spectre C 1s en présence de LiBOB est celle du groupement CO<sub>2</sub>. Ceci peut correspondre à des polyesters ou des carboxylates lithiés RCO<sub>2</sub><sup>-</sup>Li<sup>+</sup> (représentés tous les deux sur la figure 102).

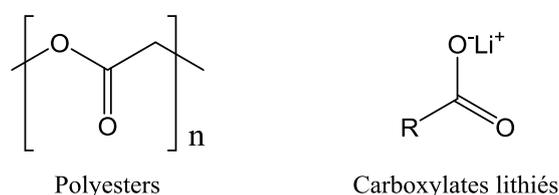


Figure 102 : Structure des polyesters et des carboxylates lithiés

L'ajout du LiBOB dans l'électrolyte a donc pour effet d'augmenter la quantité de liaisons C=O à la surface de l'électrode. On trouve également la présence de liaisons caractéristiques du PEO (532,8 eV) ou des phosphates (534,4 eV), déjà présents sur les électrodes cyclées sans additif (figure 103). A basse énergie, on remarque la présence de Li<sub>2</sub>O (528 eV) en l'absence d'additif. En présence de LiBOB on trouve toujours un pic à basse énergie (529,4 eV) qui ne correspond pas à Li<sub>2</sub>O mais une liaison métal-oxygène (M-O) où M est un métal de la cathode (Ni ou Mn).

Les spectres F 1s montrent qu'en présence de LiBOB, la surface de l'électrode analysée ne contient pas de fluorure de lithium (LiF) mais majoritairement de LiPF<sub>6</sub> (687,3 eV).

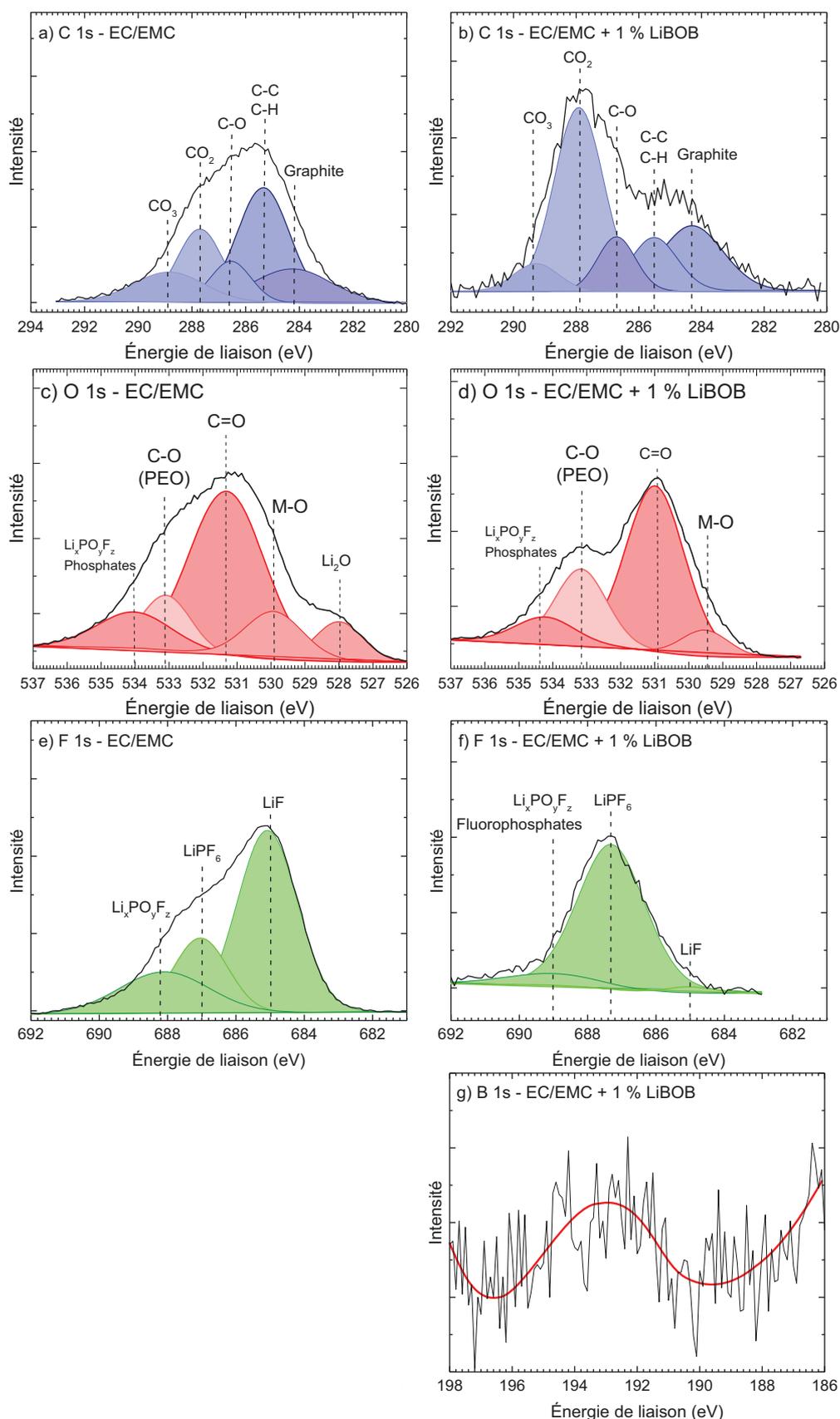


Figure 103 : Comparaison des spectres C 1s, O 1s, F 1s et B 1s de l'électrode de graphite ayant cyclées en accumulateur Gr/LNMO contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % de LiBOB à 45 °C en régime C/5

Le spectre du bore B 1s ne présente que quelques traces de bore en surface. Le spectre est élargi ce qui peut être dû à un effet de charge ou à la présence de bore dans des environnements chimiques différents mais le signal étant très bruité, aucune conclusion ne peut en être déduite de manière affirmative. La figure 104 présente le spectre RMN du bore <sup>11</sup>B d'électrodes cyclées en présence de LiBOB (issue de la référence<sup>[119]</sup>). Elle indique la présence de l'élément bore dans un environnement complexe sur le graphite. Cet environnement est différent de l'environnement du bore au sein du composé LiBOB. Cet environnement complexe produit un élargissement du signal, qui est en accord avec nos résultats XPS.

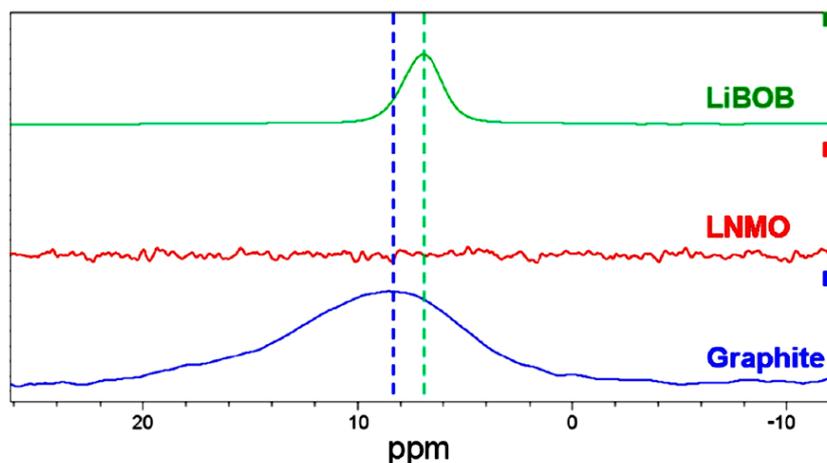


Figure 104 : Spectres RMN du bore <sup>11</sup>B de LiBOB et de la surface d'électrodes (graphite et LNMO) issues de cyclages en demi-piles contenant EC/2DEC (en volume) (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) + 1 % de LiBOB, issus de la référence<sup>[119]</sup>

En conclusion, l'additif LiBOB interagit fortement avec le graphite dans le mécanisme de formation de la SEI. Celle-ci est appauvrie en carbone et en fluor mais elle est très enrichie en lithium. Néanmoins, il n'est pas présent sous forme LiF mais sous forme de graphite lithié. On aura également en surface plus de composés lithiés de type semi-carbonates RCOO<sub>2</sub><sup>-</sup>Li<sup>+</sup> ou encore carboxylates.

Nous allons maintenant analyser la surface de l'électrode LNMO issue de la cellule Gr/LNMO contenant 1 % de LiBOB.

## 2.2.2. Comparaison des Interfaces LNMO/(EC/EMC, LiPF<sub>6</sub>) sans/avec 1 % de LiBOB obtenues à 45 °C

### 2.2.2.1. Analyses des surfaces des électrodes LNMO

Les électrodes LNMO issues de l'accumulateur Gr/LNMO ayant cyclées à 45 °C avec l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) + 1 % de LiBOB ont été récupérées et analysées par spectroscopie XPS. Le pourcentage atomique des éléments présents en surface est présenté sur la figure 105 et comparé avec ceux de l'électrode cyclée avec l'électrolyte de référence.

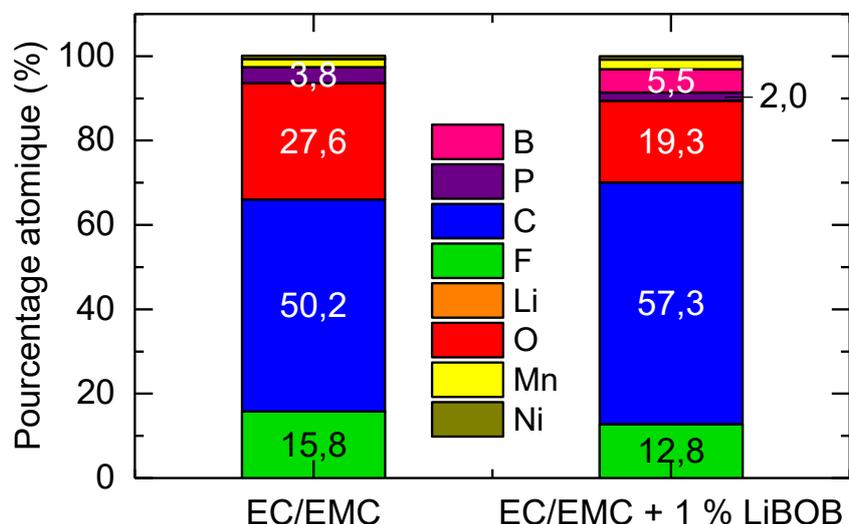


Figure 105 : Pourcentage atomique des éléments présents à la surface des électrodes LNMO analysées après 30 cycles en cellule Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5 contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % de LiBOB

La composition élémentaire des surfaces analysées montre peu de différence après cyclage avec les deux électrolytes.

On remarque la présence de manganèse et de nickel. Même s'ils sont présents en faible proportion, cela nous indique que la surface n'est recouverte que par un film de passivation de faible épaisseur. La composition en fluor et carbone varie peu contrairement à celle de l'oxygène qui décroît en présence de LiBOB. Avec 1 % de LiBOB, la proportion de bore passe à 5,5 % mais celle de phosphore décroît de 3,8 % à 2,0 %.

La déconvolution des spectres C 1s, O 1s, F 1s et B 1s est présentée sur la figure 106 et donne davantage d'informations sur les différents environnements chimiques. Les spectres Li 1s, Mn 2p et Ni 2p sont présentés en annexe (page 209).

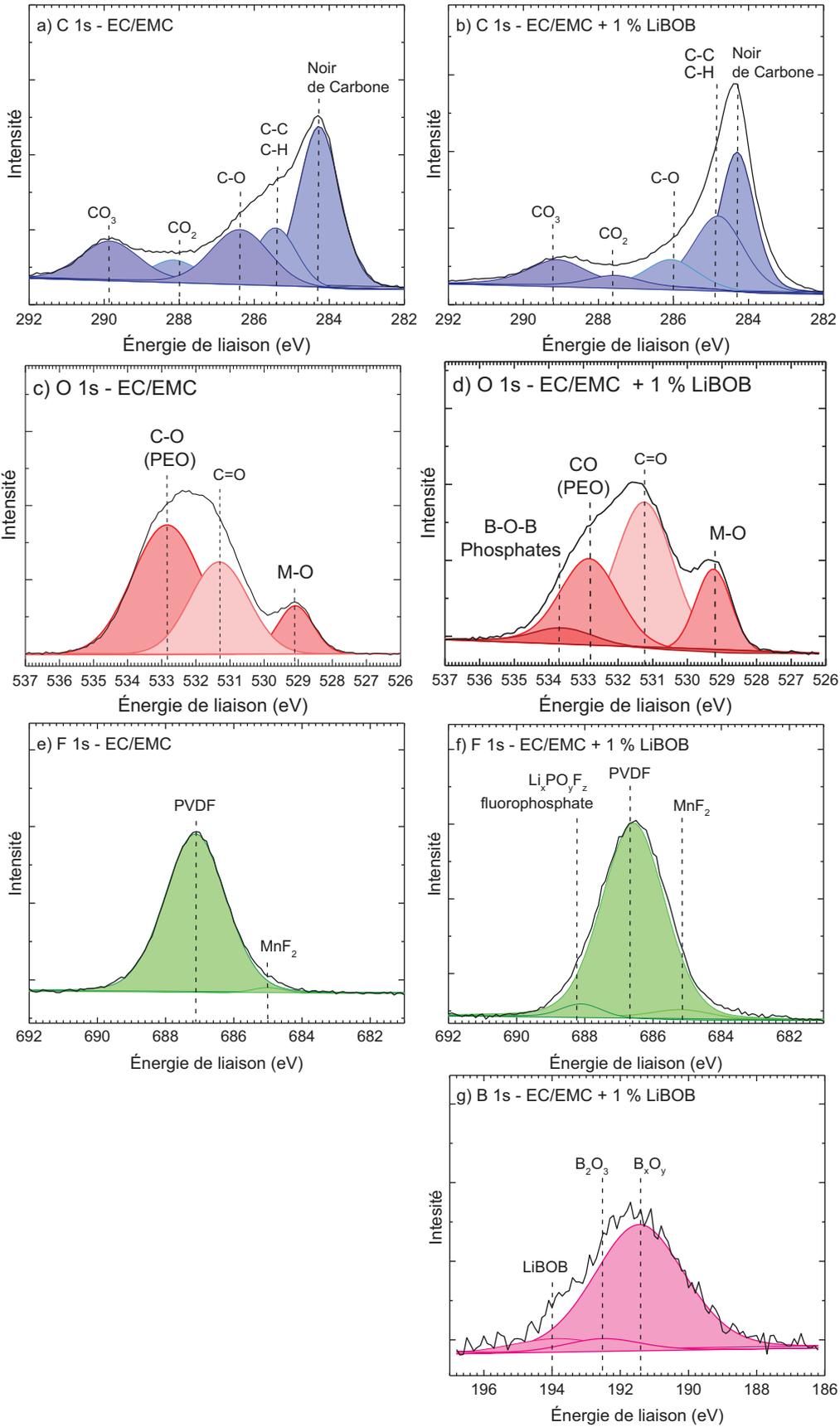


Figure 106 : Comparaison des spectres C 1s, O 1s, F 1s et B 1s des électrodes LNMO ayant cyclées en accumulateur Gr/LNMO contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % de LiBOB à 45 °C en régime C/5

Les spectres C 1s déconvolués montrent que l'ajout de LiBOB n'impacte que faiblement l'environnement chimique du carbone. On retrouve une quantité équivalente en liaisons C-O, en groupements CO<sub>2</sub> et CO<sub>3</sub>. On a cependant une légère augmentation de la quantité de liaisons C-C (sp<sup>3</sup>) et C-H. Avec et encore plus sans LiBOB, le film présent en surface est mince car on arrive à nettement distinguer le pic correspondant au noir de carbone (liaisons C-C sp<sup>2</sup>) présent dans la formulation de l'électrode.

L'allure des spectres de l'oxygène O 1s est très similaire. En partant des énergies plus faibles, on retrouve le pic caractéristique d'une liaison métal-oxygène à 529,2 eV correspondant aux métaux de transition de l'électrode<sup>[207]</sup>, qui devient plus intense en présence de l'additif. D'après ces spectres, le film serait encore plus mince quand l'électrolyte contient 1 % de LiBOB. A plus haute énergie, on trouve les groupements C=O qui sont aussi en plus forte proportion en présence de l'additif. Par contre à 532,8, les liaisons C-O attribuées au PEO<sup>[205],[206]</sup> sont moins nombreuses. En présence de LiBOB, il apparaît aussi un pic à 533,7 eV peut être attribué aux phosphates ou à des liaisons B-O-B<sup>[208]</sup>.

La présence de LiBOB dans l'électrolyte n'impacte pas les spectres F 1s du fluor. On retrouve un pic dominant à 687 eV qui correspond au PVDF utilisé comme liant<sup>[209]</sup>, un pic de très faible intensité à 685 eV attribué à MnF<sub>2</sub><sup>[210]</sup> ainsi qu'une faible contribution de fluorophosphate (688,2 eV)<sup>[176]</sup>.

Le spectre du bore B 1s présente un pic principal à 191,4 eV et 2 pics de faible intensité à, 192,5 eV et 194,0 eV. Le pic à haute énergie (194,0 eV) est attribué au sel LiBOB et celui à 192,5 eV aux composés B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[211]</sup>. Le pic principal à 191,4 eV est attribué aux oxydes de bore B<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>[211]</sup> ayant une composition définie par le rapport B/O (x/y) comprise entre 1,5 et 3,0. Comme le montre les données du tableau 22 issues de la littérature, le rapport x/y définit la composition de l'oxyde. L'énergie de liaison augmente donc en fonction de l'état d'oxydation du bore comme le montre le graphique de la figure 107 mais la variation n'est pas linéaire.

Tableau 22 : Énergies de liaison bore-oxygène des composés de type B<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

Composés	Rapport x/y des composés B <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Énergie de liaison (eV)	Références
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66 (2/3)	192,5	[211]
B <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	1,5 ≤ x/y ≤ 3	190,5 - 189,5	[211]
B <sub>3</sub> O	x/y = 3	189,2	[212],[211]
B <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	x/y = 6	188,2	[211]

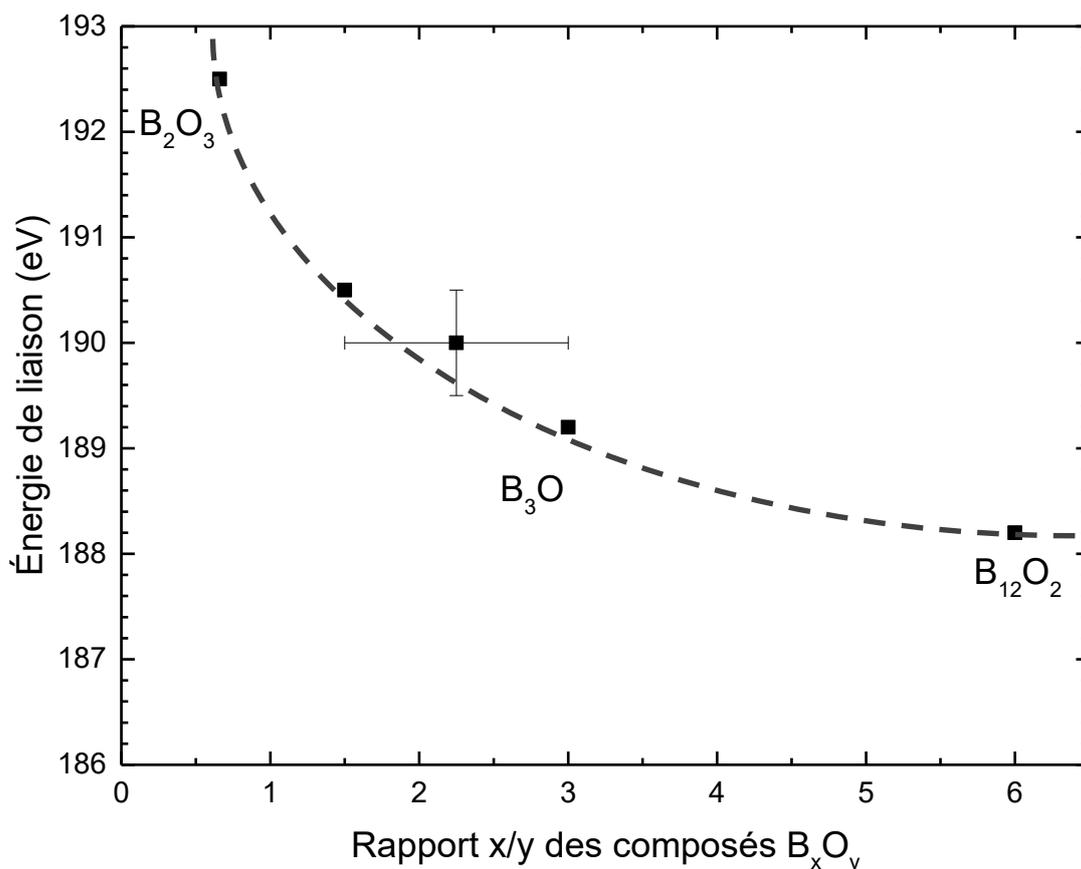


Figure 107 : Énergie de liaison dans du bore B 1s de composés de type B<sub>x</sub>O<sub>y</sub> en fonction de la valeur du rapport x/y de ces composés

L'énergie de liaison du dernier pic du spectre B 1s (figure 106g) est de 191,4 eV. Le bore est donc susceptible de se trouver sous la forme de B<sub>x</sub>O<sub>y</sub> tel que le rapport x/y soit proche de 0,7 ce qui correspond à B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Il est également possible que des composés borés organiques tels que des borophosphates ou encore des boro-esters soient présents en surface de l'électrode LNMO<sup>[213]</sup>. La présence de composés B<sub>x</sub>O<sub>y</sub> peut être expliquée par différents mécanismes présentés ci-après.

#### 2.2.2.2. Réaction de l'additif LiBOB dans la cellule Gr/LNMO à 45 °C

Les composés B<sub>x</sub>O<sub>y</sub> détectés en présence de LiBOB jouent probablement un rôle important dans la stabilisation de l'interface LNMO/électrolyte. La présence de ces composés est l'un des changements les plus notables de la composition du film de passivation en surface de l'électrode. Des composés borés ayant également été détectés en

faible proportion à la surface de l'électrode de graphite, LiBOB participe donc à des réactions se produisant aussi bien sur l'électrode positive que l'électrode négative.

Les mécanismes ci-dessous présentés sur la figure 108, conduisent à la formation de composés borés pouvant correspondre aux énergies de liaison détectées sur les spectres du bore B 1s du graphite. D'autres réactions sont également proposées dans la littérature<sup>[214],[215]</sup> mais les produits de réactions générés ne sont pas en accord avec les analyses réalisées. Ces mécanismes sont exposés en annexe (page 203).

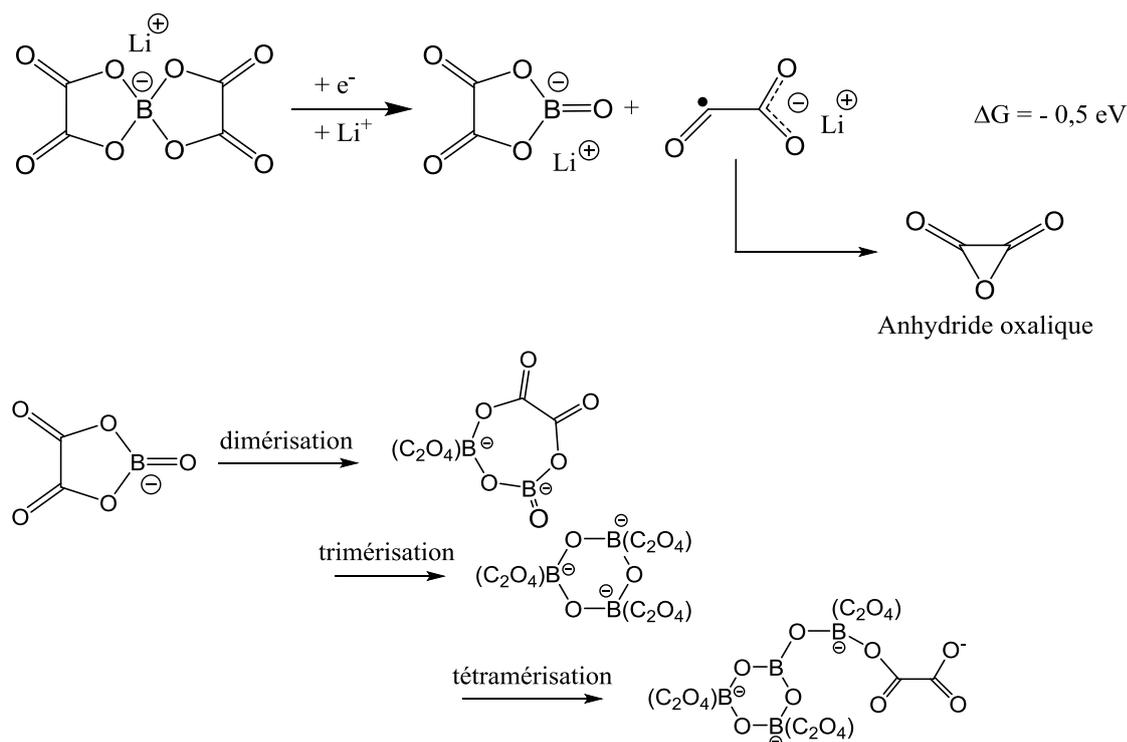


Figure 108 : Mécanismes de réduction du LiBOB sur le graphite avec formation de produits de dégradation borés<sup>[214]</sup>

Ces réactions peuvent expliquer la large bande mal définie détectées sur le spectre du bore B 1s de l'électrode de graphite.

En ce qui concerne l'électrode positive, les spectres XPS ont montré la présence de composés qui se trouvent sous la forme d'oxydes stœchiométriques ou non  $B_xO_y$  avec ratio  $x/y$  compris entre  $\frac{2}{3}$  et 1,5. Les résultats d'XPS montrent également une quantité plus élevée de groupements  $CO_2$  ainsi que de possibles liaisons métal-oxygène-bore.

Différents mécanismes ont été proposés pour l'oxydation de LiBOB<sup>[216]</sup> en solution avec pour produits de dégradations des composés borés, du gaz  $CO_2$  et/ou de l'oxalate de lithium. Ces mécanismes sont présentés dans le chapitre I et sur la figure 109 est reproduit un mécanisme de réaction conduisant à la formation d'un film polymère boré.

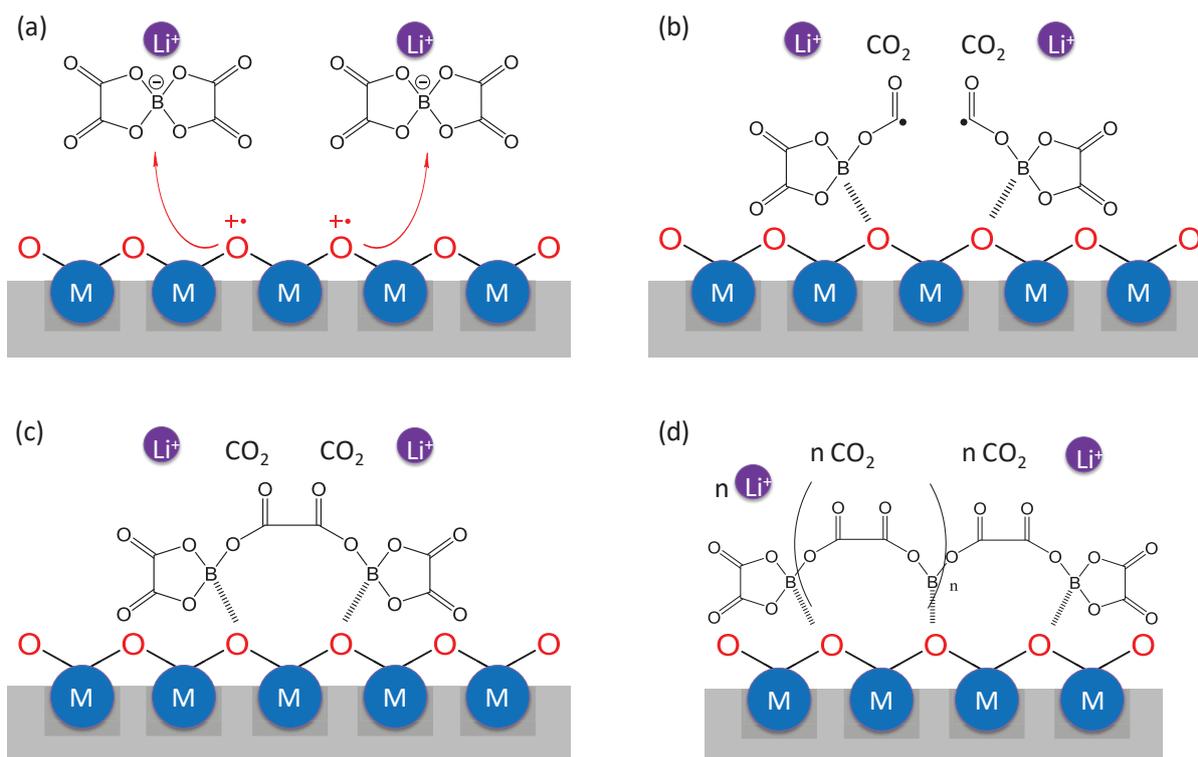
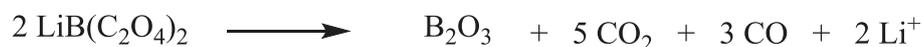


Figure 109 : Mécanisme électrochimique de réaction entre LiBOB et la surface de la cathode LNMO issu de la littérature<sup>[217]</sup> (a, b et c) et proposition de réaction conduisant à la formation d'un film de passivation boré

A la première charge de la cellule, LiBOB présent dans l'électrolyte réagit près de la surface de l'électrode LNMO. Ces réactions engendrent des radicaux ainsi que du CO<sub>2</sub>. Ces radicaux sont ensuite susceptibles de réagir entre eux, permettant ainsi la création d'un film de type poly(oxalatoborate) en surface de l'électrode LNMO. Des liaisons faibles entre le bore provenant de LiBOB et l'oxygène de l'électrode LNMO sont formées au cours de ces réactions.

L'oxyde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trouvé à la surface de l'électrode LNMO par analyse XPS peut être formé par oxydation de l'additif LiBOB. Le mécanisme ci-dessous (équation 14) explique la formation de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en générant du CO<sub>2</sub> et du CO.



Équation 14 : Oxydation du LiBOB et formation de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'électrolyte cyclé a été étudié par GC-MS afin d'étudier la dégradation de l'électrolyte en présence de LiBOB. Les résultats sont présentés ci-après.

### 2.2.3. Dégradation de l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) + 1 % de LiBOB en cellule Gr/LNMO à 45 °C

Après le cyclage en accumulateur Gr/LNMO, l'électrolyte contenant 1 % de LiBOB a été récupéré pour une analyse post-mortem par GC-MS. La figure 110 montre le chromatogramme obtenu pour cet électrolyte cyclé.

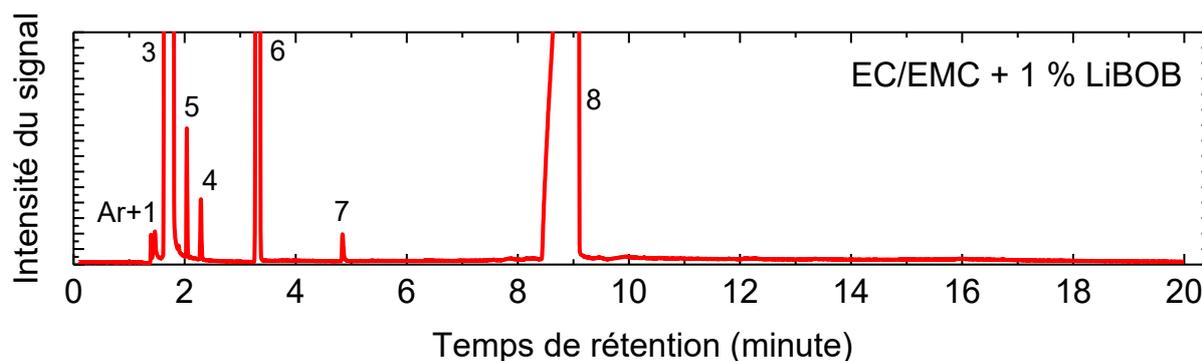


Figure 110 : Chromatogramme de l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) + 1 % de LiBOB après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5

Le chromatogramme de cet électrolyte cyclé ne montre pas la présence d'autres produits que ceux initialement présents dans l'électrolyte. Les résultats obtenus sont clairement différents de ceux présentés dans la figure 99, obtenus avec l'électrolyte sans LiBOB. On y retrouve l'acétonitrile (pic n° 3) utilisé pour récupérer l'électrolyte, l'EMC (pic n° 6) et l'EC (pic n° 8) utilisés pour la formulation de l'électrolyte ainsi que le DMC (pic n° 5) et le DEC (pic n° 7) issus de la transestérification de l'EMC.

A la vue de ce chromatogramme, il n'y a qu'une faible dégradation de l'électrolyte. En conclusion, les produits de décomposition du LiBOB, détectés par XPS sur les électrodes positive et négative, passiveraient efficacement les matériaux d'électrode en supprimant ou diminuant la dégradation de l'électrolyte. De plus, il est possible qu'une part des produits de dégradations du LiBOB ne soient pas solubles ou non détectés par la GC-MS car ioniques (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, etc.).

### 2.2.4. Bilan de l'action de LiBOB sur le système Gr/LNMO

Les performances en cyclage du système Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) peuvent être améliorées par l'ajout d'1 % de LiBOB. Cet additif permet en effet d'accroître la capacité réversible ainsi que l'efficacité coulombique de l'accumulateur. Les analyses XPS ont montré que cet additif réagit en surface de l'électrode positive pour former un film de passivation de type polymère boré de fine épaisseur. La présence de groupements CO<sub>2</sub> lithiés peut aussi faciliter le transport des ions lithium vers l'électrode. De plus, si le film

formé en surface de l'électrode positive génère des liaisons avec le matériau d'électrode, cela renforce sa stabilité et limite la dissolution des métaux de transition qui la constituent. De ce fait, LiBOB ajouté en additif limite le dépôt des métaux de transition à la surface de l'électrode négative de graphite. Cet additif réagit préférentiellement sur l'électrode positive et peu de bore ont été trouvés à la surface de l'électrode de graphite.

### 2.3. Étude des interfaces en présence des autres additifs (AS, AM et FEC) à 45 °C

Les autres additifs (AS, AM et FEC), ainsi que leurs effets sur les systèmes Gr/LNMO, ont été étudiés selon le même protocole d'analyse.

#### 2.3.1. Interfaces Gr/électrolyte

Les électrodes de graphite cyclées en accumulateur Gr/LNMO en présence des différents additifs ont été analysées par spectroscopie XPS. Les pourcentages atomiques des composés qui constituent la surface de l'électrode sont présentés sur la figure 111.

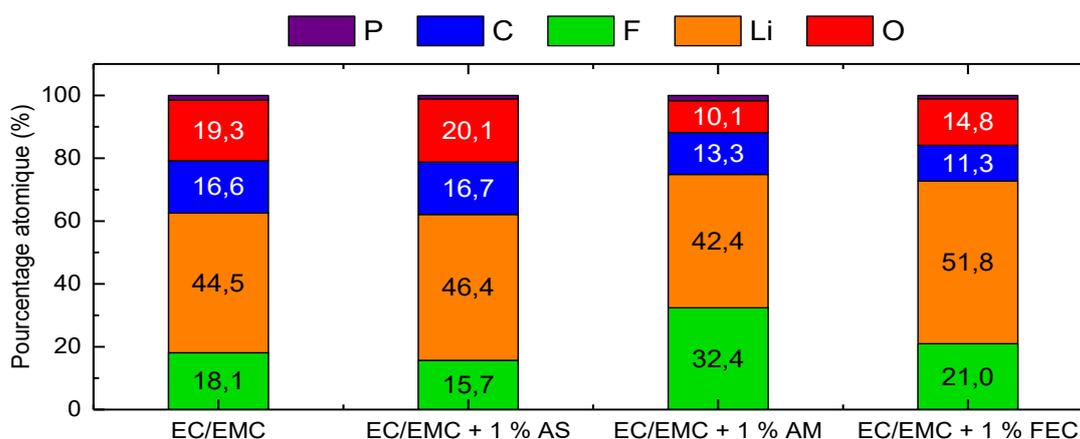


Figure 111 : Pourcentage atomique des éléments présents à la surface des électrodes de graphite analysées après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5 contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'additif (AS, AM ou FEC)

Indépendamment de l'électrolyte utilisé, la surface de l'électrode analysée contient au minimum 40 % de lithium et même plus de 50% avec FEC. FEC n'étant pas un additif qui améliore les performances du système Gr/LNMO, on peut en déduire qu'une quantité importante de lithium dans la SEI n'est donc pas une condition à remplir pour avoir une SEI efficace. On remarque que la composition de la surface analysée en présence d'AM et de FEC est nettement différente de celle de l'électrolyte de référence :

- Beaucoup moins d'oxygène et de carbone
- Beaucoup plus de fluor mais, c'est en présence d'AM que l'on a le taux de fluor le plus élevé et non avec FEC

Pour pouvoir aller plus loin dans l'analyse, il est nécessaire de déconvoluer les spectres XPS C 1s, O 1s et F 1s pour chaque électrode de graphite cyclée. Les résultats sont présentés sur la figure 112. Les spectres de Li 1s non déconvolués sont présentés en annexe (page 208).

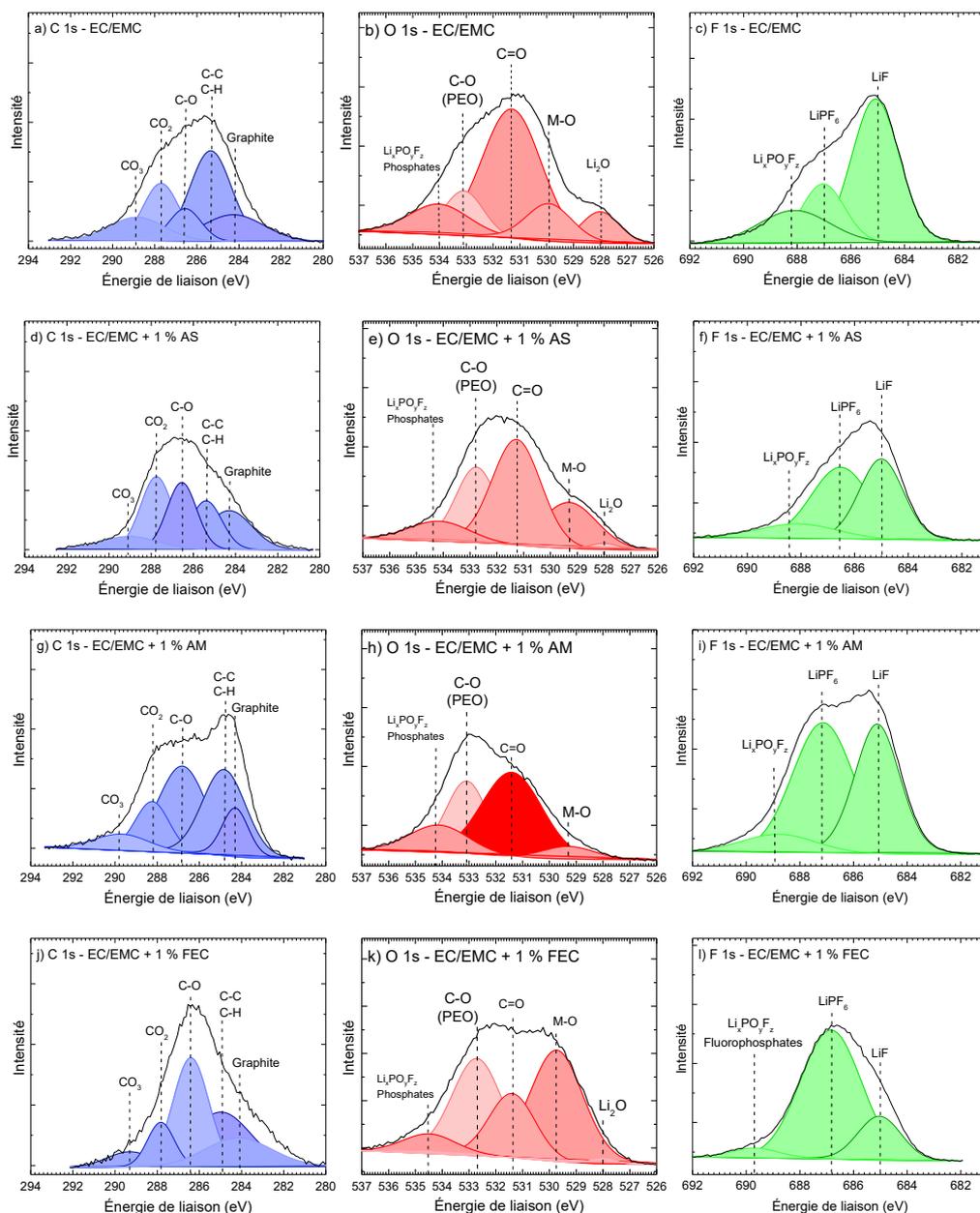


Figure 112 : Spectres C 1s, O 1s et F 1s des électrodes de graphite après cyclage en accumulateur Gr/LNMO contenant les différents électrolytes EC/EMC ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) sans ou avec 1 % d'AS, 1% d'AM ou 1 % de FEC

Sur les spectres C 1s, on remarque la présence d'un pic caractéristique de liaisons C-C sp<sup>2</sup> à 284,3 eV, associé au graphite<sup>[218]</sup>, le matériau actif de l'électrode. Comme ce pic est visible sur tous les spectres C 1s des électrodes analysées, on en déduit que la SEI est de fine épaisseur (< 10 nm) mais il est aussi possible qu'elle présente une porosité élevée.

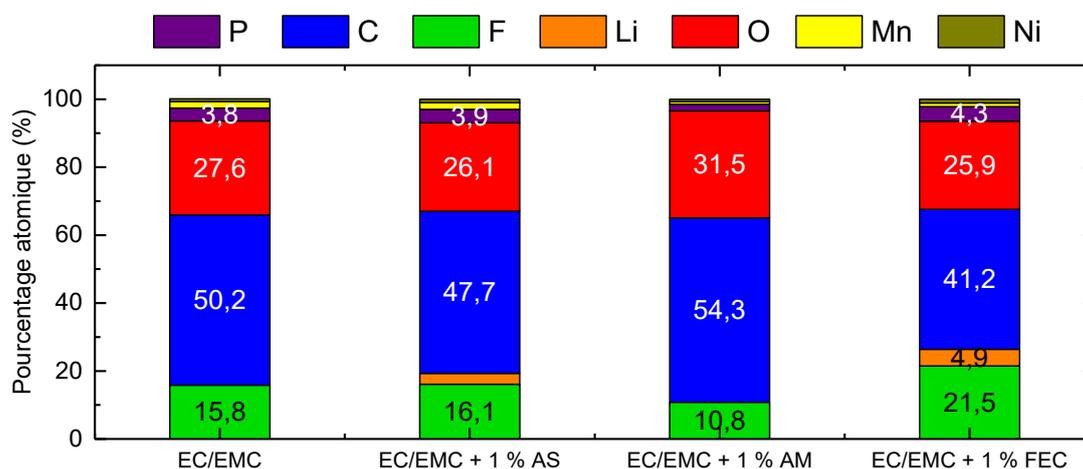
La présence d'AS dans l'électrolyte a pour effet de réduire la quantité de liaisons C-C sp<sup>3</sup>, C-H (285,4 eV) (figure 112d). La quantité de liaisons C-O a, quant à elle, augmentée, ce que l'on observe sur les spectres C 1s (figure 112d) et O 1s (figure 112e). Le spectre de l'oxygène O 1s affiche deux pics à 528,0 eV et à 529,3 eV associés respectivement à Li<sub>2</sub>O<sup>[198]</sup> et à des liaisons métal-oxygène (notée M-O)<sup>[207]</sup>. Le métal M provient certainement de la cathode par dissolution du manganèse ou du nickel. Ces éléments se déposent ensuite sur l'anode sous forme d'oxydes. Le nickel étant l'élément qui procure la majorité de sa capacité à l'électrode LNMO, sa dissolution dans l'électrolyte entraîne une perte de capacité de l'accumulateur. Le spectre du fluor F 1s montre que la quantité LiF (685,0 eV) et de phosphates de type Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> (688,4 eV) ont diminué, tandis que la quantité de LiPF<sub>6</sub> a augmenté (686,6 eV). AS induit une réduction de la quantité de LiF<sup>[87]</sup> en surface de l'électrode de graphite, une observation qui a déjà été rapportée lors de l'étude des piles symétriques Gr/Gr dans le chapitre III.

En présence d'AM, on remarque une importante augmentation de la quantité de liaisons C-O (visible sur les spectres C 1s à 286,8 eV et O 1s à 533,1 eV) par rapport à l'électrolyte de référence. La quantité de liaisons C-C sp<sup>3</sup>, C-H ainsi que des groupements carbonate CO<sub>3</sub> sont équivalentes. Les liaisons M-O sont présentes en faible proportion à 529,3 eV sur le spectre O 1s tandis que Li<sub>2</sub>O n'est pas visible en surface par XPS. Le spectre du fluor F 1s est proche de celui de l'électrolyte de référence, mais LiPF<sub>6</sub> est le composé fluoré le plus abondant en surface. On retrouve également LiF et les phosphates Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub>.

Lorsque FEC est ajouté dans EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) la surface contient davantage de liaisons C-O et moins de fonction carbonate CO<sub>3</sub> (288,7 eV). Le pic du graphite (284,3 eV) est particulièrement large en présence de cet additif. Le spectre O 1s confirme bien la présence des fonctions C-O (532,7 eV) et C=O (531,3 eV). On retrouve un pic de faible intensité attribué aux phosphates Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> (532,7 eV). Le pic le plus intense de ce spectre est associé aux liaisons métal-oxygène M-O (MnO ou NiO). Parmi tous les électrolytes, c'est avec FEC comme additif que ce pic est le plus intense. L'électrolyte contenant FEC est également celui qui offre les moins bonnes performances en accumulateur Gr/LNMO. Il apparaît donc que FEC introduit à 1 % dans EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) ne réduit pas la dissolution des métaux de transition de l'électrode LNMO, ni leur déposition sur le graphite. En effet, une amélioration dans les performances du graphite aurait besoin d'un taux plus élevé de FEC (2 % minimum)<sup>[219]</sup>. Le spectre du fluor F 1s montre que LiPF<sub>6</sub> est l'espèce majoritairement présente en surface de l'électrode de graphite. LiF (685 eV) ainsi que les fluorophosphates (689,7 eV) sont également présents en surface sous forme de traces.

### 2.3.2. Interfaces LNMO/électrolyte obtenues après cyclage en cellule Gr/LNMO à 45 °C

La figure 113 montre le pourcentage atomique des éléments qui composent la surface des électrodes LNMO après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO contenant les différents électrolytes à 45 °C en régime C/5.



12,8

Figure 113 : Pourcentage atomique des éléments présents à la surface des électrodes LNMO délithiées analysées après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5 contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % d'additif (AS, AM ou FEC)

Avec l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans additif, le film de passivation en surface des électrodes LNMO est de faible épaisseur car les pics des liaisons C-C sp<sup>2</sup> associés au noir de carbone sont visibles (figure 106a et b). Nous montrerons par la suite qu'il en est de même en présence des autres additifs. Ceci implique que les pourcentages de carbone détectés ne sont pas uniquement liés à des composés de surfaces provenant de la dégradation de l'électrolyte.

D'après les résultats de spectroscopie XPS, les surfaces des électrodes sont composées de carbone (40 % < [C] < 60 %), de fluor (10 % < [F] < 22 %) et d'oxygène (19 % < [O] < 32 %). On ne détecte cependant pas de lithium en surface, mis à part en présence d'AS (3,2 % de Li) ou en présence de FEC (4,9 % de Li). Il n'y aura donc pas ou peu d'espèces lithiées en surface des électrodes LNMO telles que LiF, LiPF<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ROCO<sub>2</sub><sup>-</sup>Li<sup>+</sup> (semi-carbonates), RO<sup>-</sup>Li<sup>+</sup> (alcoolate de lithium) ou encore RCO<sub>2</sub><sup>-</sup>Li<sup>+</sup>. On détecte aussi un faible pourcentage de manganèse et de nickel en surface de chaque électrode analysée.

Il est intéressant de noter que la présence d'1 % d'AM réduit la quantité de fluor en surface tandis qu'1 % de FEC l'augmente. Une teneur d'1 % dans l'électrolyte d'AS et LiBOB impactent faiblement la quantité de fluor.

La déconvolution des spectres nous apportera davantage d'informations sur les liaisons des composés présents en surface. La figure 114 représente les différents spectres C 1s, O 1s

et F 1s déconvolués des électrodes LNMO délithiées après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C pour chaque électrolyte utilisé. Les spectres de Li 1s, Mn 2p et Ni 2p non déconvolué ont présentés en annexe (page 208).

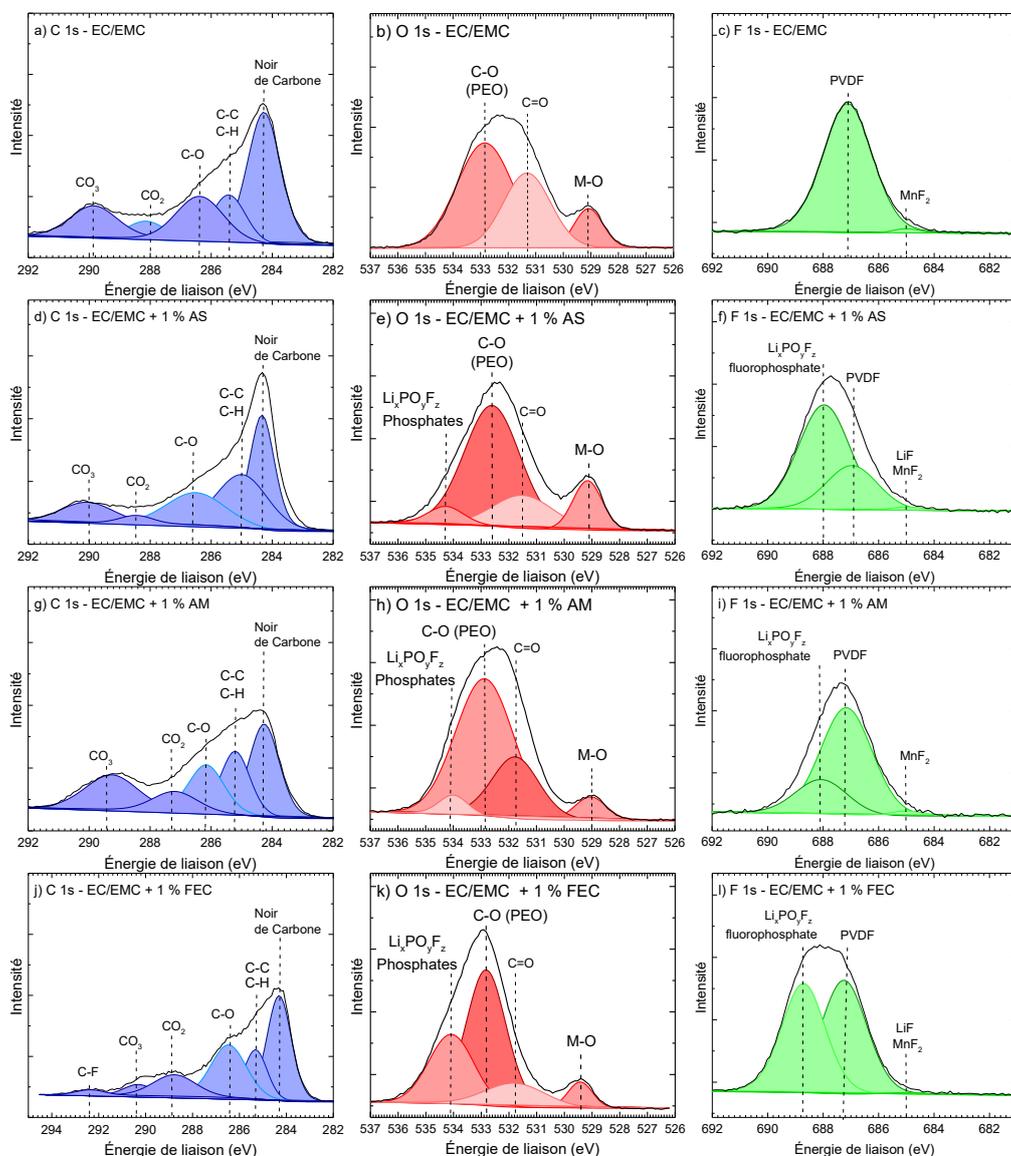


Figure 114 : Spectres C 1s, O 1s et F 1s des électrodes LNMO délithiées après cyclage en accumulateur Gr/LNMO contenant les différents électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans ou avec 1 % d'AS, d'AM ou de FEC

Les spectres C 1s, présentent un pic intense à 284,3 eV associé aux liaisons C-C sp<sup>2</sup> attribué au noir de carbone. Les films de passivation en surface des électrodes possèdent donc une épaisseur inférieure à 10 nm.

Lorsqu'AS est présent dans l'électrolyte, les éléments en surface contiennent davantage de liaisons C-O, C-H et C-C sp<sup>3</sup> par rapport à l'électrolyte de référence. Les groupements CO<sub>2</sub> et CO<sub>3</sub> sont moins nombreux. Le spectre O 1s montre la présence de phosphates (534,3 eV), de liaisons C-O (532,6 eV), de groupements C=O (531,5 eV) ainsi que des liaisons M-O

(529,1 eV). Les liaisons métal-oxygène proviennent des métaux de transition de la matière active de l'électrode. Le spectre du fluor F 1s montre une faible contribution à 685,0 eV. Cette énergie de liaison est généralement attribuée au composé LiF. Cependant, comme le pourcentage atomique des éléments (figure 113) n'affiche que 3,2 % de lithium à la surface en présence d'AS, il est possible que ce pic soit aussi associé à MnF<sub>2</sub>. Le pic à 686,9 eV est associé soit au PVDF, soit à LiPF<sub>6</sub>. La faible teneur de lithium en surface nous laisse penser qu'il s'agit davantage du PVDF utilisé comme liant dans la formulation. Le pic le plus intense à 688,0 eV est associé aux fluorophosphates Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> mais aussi aux fluorophosphates organiques de type PO<sub>x</sub>R<sub>y</sub>F<sub>z</sub> (R = Me, Et, etc.). Les fluorophosphates organiques n'étaient pas présents en surface de l'électrode LNMO cyclée avec l'électrolyte de référence. On trouve cependant la présence de phosphates organiques non fluorés. La présence d'AS dans l'électrolyte favorise donc la présence de fluorophosphates.

Le spectre C 1s de l'électrolyte contenant AM montre les mêmes liaisons que l'électrolyte de référence. On retrouve les liaisons C-C sp<sup>3</sup>, C-H, C-O ainsi que les groupements CO<sub>2</sub> et carbonates CO<sub>3</sub> dans des proportions similaires à EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M). Le spectre O 1s montre que la quantité de liaisons M-O est plus faible en présence d'AM. Il semble donc favoriser la croissance d'un film plus épais en surface de l'électrode. De plus, on observe en présence d'AM, un pic à 534,0 eV associé aux phosphates. Le spectre F 1s montre un très faible pic à 685 eV. L'absence de lithium en surface justifie l'assignation de ce pic au composé MnF<sub>2</sub>. Le pic dominant à 687,2 eV est attribué au PVDF. On retrouve également le pic attribué aux fluorophosphates à 688,2 eV.

L'ajout de FEC dans l'électrolyte réduit la quantité de groupements carbonates (290,4 eV) en surface de l'électrode. Le spectre C 1s présente des liaisons C-C sp<sup>3</sup>, C-H, C-O et CO<sub>2</sub> en quantités similaires à celles du spectre C 1s obtenu avec l'électrolyte de référence. En présence de FEC, on détecte sous forme de traces des liaisons C-F. Ces liaisons ont probablement pour origine FEC. Cet additif peut réagir pour former des polymères fluorés en surface de l'électrode LNMO<sup>[91]</sup>. Le spectre O 1s montre la présence de liaisons C-O et CO<sub>2</sub>, M-O et aussi des composés de type Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> et de phosphates organiques. Le pic des liaisons M-O est de faible intensité, ce qui nous laisse penser que FEC favorise un film plus épais en surface de l'électrode LNMO. Le spectre du fluor F 1s confirme la présence des composés précédents et montre la présence de PVDF ainsi que des traces de LiF ou de MnF<sub>2</sub>.

La déconvolution des spectres XPS nous a donné des informations sur les composés présents à la surface des électrodes après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO mais ces données ne nous permettent pas d'expliquer de manière non ambiguë pourquoi ces additifs sont efficaces ou non. Nous allons maintenant étudier la dégradation des électrolytes par le biais d'analyses post-mortem par GC-MS.

### 2.3.3. Dégradation des électrolytes cyclés en accumulateur Gr/LNMO

La figure 115 présente les chromatogrammes obtenus pour les électrolytes cyclés en accumulateur Gr/LNMO.

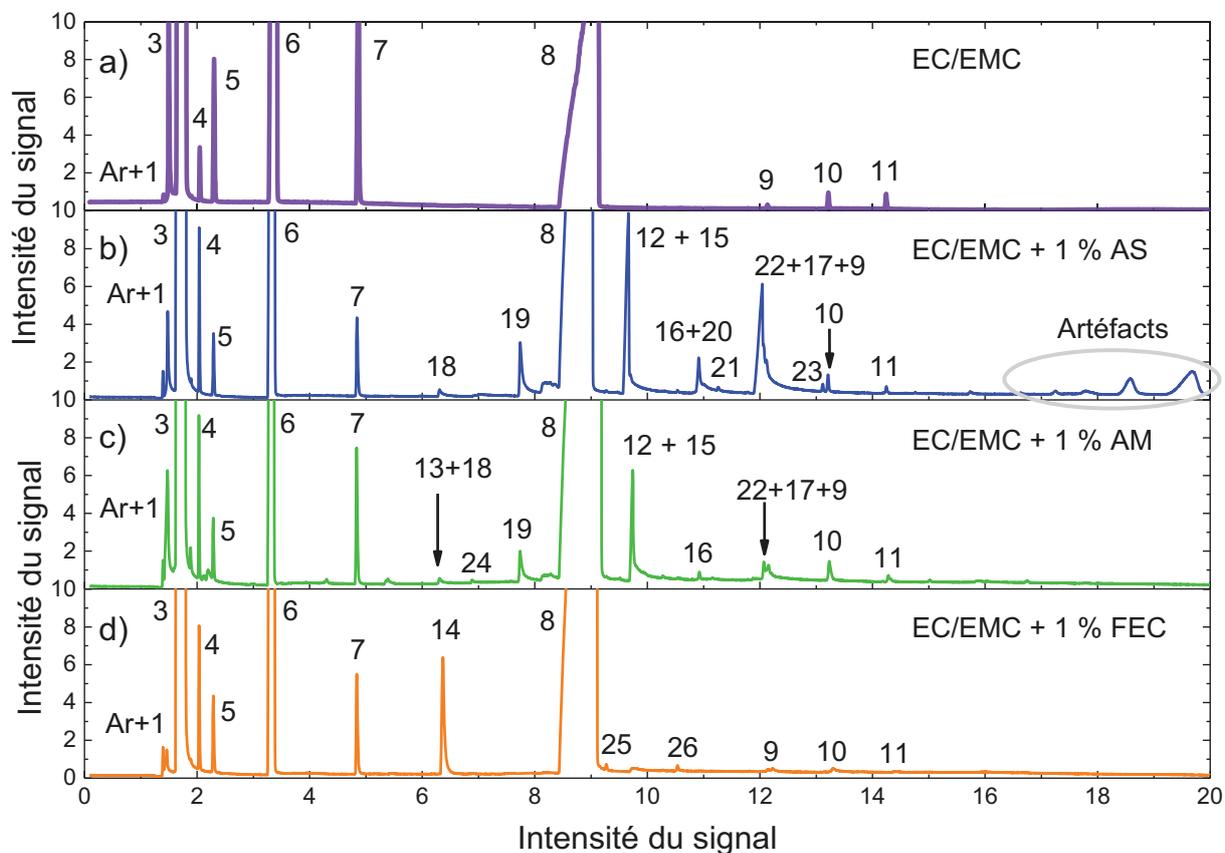


Figure 115 : Chromatogrammes obtenus à partir des électrolytes EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans ou avec 1 % d'additif (AS, AM ou FEC) après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C

Le tableau ci-dessous résume les composés recensés par GC-MS après 30 cycles en système Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5.

Tableau 23 : Récapitulatif des composés identifiés par GC-MS après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5 avec les différents additifs

Pic	Temps (min)	Produit	Présent dans l'électrolyte cyclé EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M)				
			/	1 % AS	1 % AM	1 % FEC	1 % LiBOB
1	1,50	POF <sub>3</sub>	✓	✓	✓	✓	✓
2	1,55	PF <sub>5</sub>	✗	✗	✗	✗	✗
3	1,63	Acétonitrile	✓	✓	✓	✓	✓
4	2,05	Propionitrile	✓	✓	✓	✓	✓
5	2,30	DMC	✓	✓	✓	✓	✓
6	3,29	EMC	✓	✓	✓	✓	✓
7	4,89	DEC	✓	✓	✓	✓	✓
8	8,50	EC	✓	✓	✓	✓	✓
9	12,15	éthylène glycol bis(méthyl carbonate)	✓	✓	✓	✓	✗
10	13,22	éthylène glycol méthyléthyl bis(carbonate)	✓	✓	✓	✓	✗
11	14,24	éthylène glycol bis(éthyl carbonate)	✓	✓	✓	✓/✗	✗
12	9,70	AS	✗	✓	✓	✗	✗
13	6,28	AM	✗	✗	✓	✗	✗
14	6,38	FEC	✗	✗	✗	✓	✗
15	9,80	diméthyl succinate	✗	✓	✓	✗	✗
16	10,93	méthyléthyl succinate	✗	✓	✓	✗	✗
17	12,10	diéthyl succinate	✗	✓	✓	✗	✗
18	6,42	produit 18	✗	✓	✓	✗	✗
19	7,74	produit 19	✗	✓	✓	✗	✗
20	10,95	mono-méthyl succinate	✗	✓	✗	✗	✗
21	11,26	Triéthyl phosphate	✗	✓	✗	✗	✗
22	12,05	mono-éthyl succinate	✗	✓	✗	✗	✗
23	13,12	produit 23	✗	✓	✗	✗	✗
24	6,88	Diethyl fluorophosphate	✗	✗	✓	✗	✗
25	9,27	produit 27	✗	✗	✗	✓	✗
26	10,53	produit 26	✗	✗	✗	✓	✗

Lorsque les additifs sont présents dans l'électrolyte EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M), on observe après cyclage en cellule Gr/LNMO de nombreux pics dont une partie n'a pas été observée en cellule symétrique (Gr/Gr ou LNMO/LNMO).

En présence d'AS, les pics correspondants aux solvants de l'électrolyte EC (pic n° 8, t = 8,50 min) et EMC (pic n° 6, t = 3,29 min) sont présents. On trouve également les solvants DMC (pic n° 5, t = 2,30 min) et DEC (pic n° 7, t = 4,89 min) issus de la transestérification d'EMC au cours du cyclage. L'additif AS est détecté à t = 9,70 min (pic n° 12) mais on détecte aussi du diméthyl succinate (pic n° 15) avec un temps de rétention très proche (t = 9,80 min). Le méthyléthyl succinate est également présent ainsi que le diéthyl succinate (respectivement pic n° 16, t = 10,93 min et pic n° 17, t = 12,10 min). Deux nouveaux produits de dégradations sont confondus dans ces pics. Avec un temps de rétention t = 10,95 min, le mono-méthyl succinate (pic n° 20) est détecté à proximité du pic de l'éthylméthyl succinate. De même, le mono-éthyl succinate (pic n° 22) à un temps de rétention t = 12,05 min et est détecté à proximité du diéthyl succinate. Un autre produit de dégradation apparaît à t = 11,26 min. Il est attribué au triéthyl phosphate (pic n° 21). Les éthylène glycol bis(alkylcarbonate) sont également détectés. Ces produits sont issus de la réduction d'EC et

d'EMC sur le graphite. Les pics n° 9 (t = 12,15 min), 10 (t = 13,22 min) et 11 (t = 14,24 min) sont associés respectivement à l'éthylène glycol bis(méthyl carbonate), l'éthylène glycol éthylméthyl bis(carbonate) et l'éthylène glycol bis(éthyl carbonate). A proximité du pic n° 10 se trouve un nouveau produit de dégradation (pic n° 23, t = 13,12 min). Ce pic n'a pas pu être attribué à un composé défini mais le spectre de masse indique la présence de fragment <sup>+</sup>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (m/z = 29) et O=C<sup>+</sup>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> comme le montre le spectre de masse présenté en annexe (page 205). Les deux derniers pics (18 et 19) présents sur le chromatogramme de cet électrolyte n'ont pas pu être identifiés.

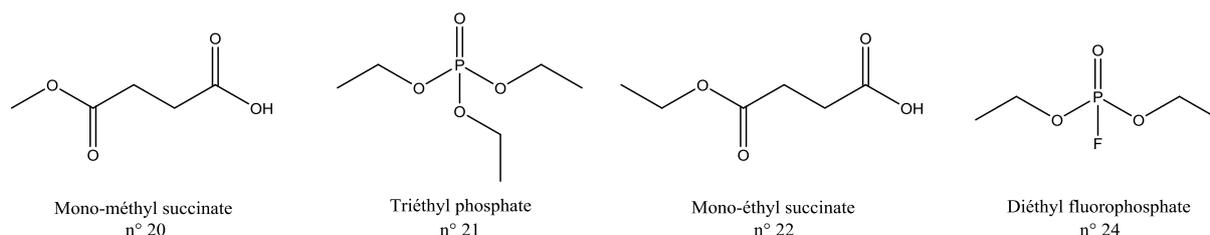


Figure 116 : Nouveaux produits de dégradations détectés sur les chromatogrammes des électrolytes cyclés en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C

Le triéthyl phosphate est issu de la dégradation du sel de lithium LiPF<sub>6</sub> et de la réaction avec les alcoolates de lithium provenant eux-mêmes de la réduction de carbonates linéaires. La figure représente les mécanismes possibles conduisant à la formation de phosphates et de fluorophosphates<sup>[220]</sup>.

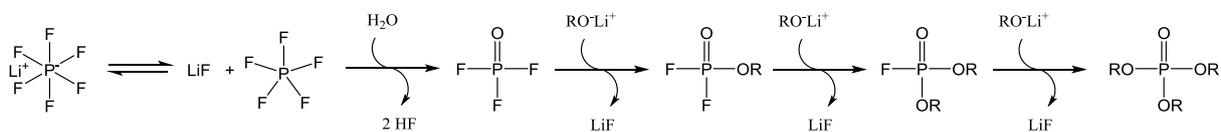


Figure 117 : Mécanismes de formation de fluoroalkylphosphates et de trialkylphosphates par réactions entre POF<sub>3</sub> et les alcoolates de lithium

L'électrolyte contenant AM présente des produits similaires à ceux détectés en présence de l'anhydride succinique. On trouve les pics associés aux succinates (pics n° 15, 16 et 17) mais pas ceux correspondants aux mono-succinates. AS est également détecté sur le chromatogramme de l'électrolyte contenant AM. AS doit provenir de la réduction d'AM sur l'électrode de graphite. Les pics n° 18 et 19 sont également présents après cyclage de cet électrolyte. Le pic n° 24 (t = 6,88 min) est associé au diéthyl fluorophosphate.

Le chromatogramme de l'électrolyte cyclé en présence d'1 % de FEC présente de nouveaux pics. Les pics 9, 10 et 11 correspondent aux dérivés éthylène glycol bis(alkylcarbonate) issus de la réduction de l'électrolyte. Deux nouveaux pics sont présents : les pics n° 25 (t = 9,27 min) et n° 26 (t = 10,53 min) qui n'ont pas pu être identifiés.

#### **2.4. Bilan sur les additifs utilisés en système Gr/LNMO**

La GC-MS permet de détecter les produits non ioniques solubles dans l'électrolyte tandis que la spectroscopie XPS permet d'analyser l'extrême surface des électrodes. Ces deux techniques sont complémentaires et permettent d'établir un bilan des produits générés au cours du cyclage de la cellule Gr/LNMO. De plus, l'utilisation des cellules symétriques Gr/Gr et LNMO/LNMO ont permis d'identifier l'origine de ces produits et de proposer des mécanismes.

Le tableau 24 récapitule les données obtenues par GC-MS en cellules Gr/LNMO et en cellules symétriques.

Deux tableaux similaires sont également présents dans les annexes (page 210 et page 211) afin d'effectuer un comparatif de l'état des surfaces des électrodes obtenues après cyclage en accumulateurs Gr/LNMO et en accumulateurs symétriques Gr/Gr et LNMO/LNMO.

Tableau 24 : Tableau récapitulatif des données obtenues par GC-MS concernant les électrolytes cyclés en accumulateur Gr/LNMO et accumulateurs symétriques Gr/Gr et LNMO/LNMO à 45 °C en régime C/5

Pic	Temps (min)	Composé	Composé présent dans l'électrolyte cyclé EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) avec/sans additif					Composé observé en pile symétrique	
			/	1 % AS	1 % AM	1 % FEC	1 % LiBOB	Gr/Gr	LNMO/LNMO
1	1,50	POF <sub>3</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2		PF <sub>5</sub>	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✓
3	1,63	Acétonitrile	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
4	2,05	Propionitrile	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
5	2,30	DMC	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
6	3,29	EMC	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
7	4,89	DEC	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
8	8,50	EC	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
9	12,15	éthylène glycol bis(méthyl carbonate)	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✗
10	13,22	éthylène glycol méthyléthyl bis(carbonate)	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✗
11	14,24	éthylène glycol bis(éthyl carbonate)	✓	✓	✓	✓/✗	✗	✓	✗
12	9,70	AS	✗	✓	✓	✗	✗	/	/
13	6,28	AM	✗	✗	✓	✗	✗	/	/
14	6,38	FEC	✗	✗	✗	✓	✗	/	/
15	9,80	diméthyl succinate	✗	✓	✓	✗	✗	✗	✓
16	10,93	méthyléthyl succinate	✗	✓	✓	✗	✗	✗	✓
17	12,10	diéthyl succinate	✗	✓	✓	✗	✗	✗	✓
18	6,42	produit 18	✗	✓	✓	✗	✗	✗	✗
19	7,74	produit 19	✗	✓	✓	✗	✗	✗	✗
20	10,95	mono-méthyl succinate	✗	✓	✗	✗	✗	✗	✗
21	11,26	Triéthyl phosphate	✗	✓	✗	✗	✗	✗	✗
22	12,05	mono-éthyl succinate	✗	✓	✗	✗	✗	✗	✗
23	13,12	produit 23	✗	✓	✗	✗	✗	✗	✗
24	6,88	Diethyl fluorophosphate	✗	✗	✓	✗	✗	✗	✗
25	9,27	produit 25	✗	✗	✗	✓	✗	✗	✗
26	10,53	produit 26	✗	✗	✗	✓	✗	✗	✗

### 2.4.1. Bilan sur l'anhydride succinique AS

L'ajout d'1 % d'AS permet d'améliorer significativement les performances en cyclage du système Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) en réduisant la capacité irréversible (1,8 mAh.g<sup>-1</sup> au 30<sup>ème</sup> cycle) et en conservant après 30 cycles 77,8 % de la capacité réversible initiale (62,0 mAh.g<sup>-1</sup> au 30<sup>ème</sup> cycle).

Dans le chapitre III, nous avons montré que cet additif favorise la formation de liaisons C-O au détriment des liaisons C-C et C-H à la surface du graphite. AS réagit chimiquement avec les alcoolates de lithium générés par réduction des carbonates acycliques sur le graphite et subit une ouverture de cycle. Il réagit également à l'interface de l'électrode LNMO pour former des succinates obtenus par oxydation, comme indiqué dans le chapitre IV.

En pile complète Gr/LNMO, AS génère des mono-succinates et favorise également la formation de fluorophosphates organiques de type PO<sub>x</sub>R<sub>y</sub>F<sub>z</sub>, limitant la production de LiF. La figure 118 illustre l'action de l'additif AS. Le composé PO<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> issu de la dégradation de LiPF<sub>6</sub> est susceptible de réagir avec les alcoolates de lithium RO<sup>-</sup>Li<sup>+</sup> (R = Me ou Et) pour générer LiF et des trialkylphosphates PO(OR)<sub>3</sub> (figure 118a). Cette réaction est annulée par la présence d'AS qui réagit préférentiellement avec les alcoolates de lithium pour subir une ouverture de cycle. Il y a donc une consommation de ces alcoolates, ce qui réduit la formation de LiF et génère des fluorophosphates à la place des trialkylphosphates (figure 118b).

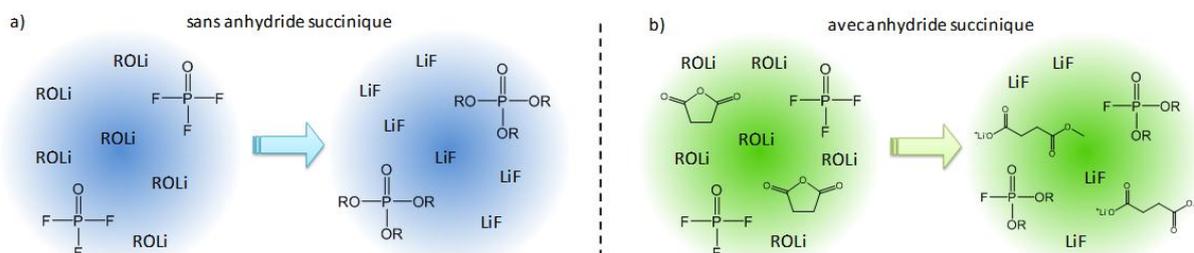


Figure 118 : action d'AS dans le système Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) réduisant la quantité de LiF et favorisant la formation de fluorophosphates organiques PO<sub>x</sub>R<sub>y</sub>F<sub>z</sub>

Malheureusement, AS ne réduit pas la dissolution des métaux de transition de l'électrode LNMO ce qui amoindri la durée de vie du système. AS agit donc comme un capteur d'alcoolate de lithium limitant la dégradation de l'électrolyte et réduisant la formation de LiF. Il participe également à la formation de films de passivation de faible épaisseur.

### 2.4.2. Bilan sur l'anhydride maléique AM

L'anhydride maléique n'améliore pas les performances du système Gr/LNMO. Au 30<sup>ème</sup> cycle, La capacité irréversible est très élevée (6,8 mAh.g<sup>-1</sup>) tandis que la capacité réversible est seulement de 56,7 mAh.g<sup>-1</sup>.

Cet additif est réduit sur le graphite en anhydride succinique, plus bénéfique pour le système. De ce fait, le cyclage prolongé génère des produits similaires tels que les succinates. AM conduit en cyclage à la formation des composés de type phosphates/fluorophosphates qui sont également observés de manière abondante en présence d'AS comme le montre certains auteurs<sup>[87],[11]</sup>.

AM modifie la surface de l'électrode LNMO et de l'électrode de graphite. La surface de l'électrode LNMO contiendra un peu moins de phosphore, de fluor et davantage d'oxygène et de carbone. A l'inverse, la surface de l'électrode de graphite est appauvrie en carbone et en oxygène et enrichie en fluor par rapport à l'électrolyte de référence.

Malgré ses faibles performances en accumulateur Gr/LNMO, AM permet de limiter la déposition d'ions métalliques de métaux de transition provenant de l'électrode positive ce qui a été observé par XPS. AM possède donc des effets bénéfiques pour le système Gr/LNMO mais n'est pas efficace dans ces conditions de test. Le pourcentage d'AM est donc à revoir. Il est également possible de le combiner à un autre additif.

### 2.4.3. Bilan sur le fluoroéthylène carbonate FEC

Le fluoroéthylène carbonate à une teneur d'1 % a un impact négatif sur le système Gr/LNMO à 45 °C. Les performances obtenues avec cet additif sont moins bonnes qu'avec l'électrolyte de référence sans additif. Au 30<sup>ème</sup> cycle, la capacité réversible est seulement de 33,8 mAh.g<sup>-1</sup> et la capacité irréversible de 8,4 mAh.g<sup>-1</sup>.

La SEI formée en présence de FEC est plus riche en liaisons C-O et en groupement CO<sub>2</sub> et cela au détriment des groupements carbonates CO<sub>3</sub>. FEC favorise aussi la formation de phosphates et de fluorophosphates à la surface de l'électrode LNMO. Très peu de produits de dégradations solubles dans l'électrolyte ont été détectés par GC-MS en pile symétrique Gr/Gr et LNMO/LNMO. Les produits détectés par cette technique dans l'électrolyte contenant 1 % de FEC en système Gr/LNMO doivent donc provenir de l'interaction entre les deux électrodes. Le pourcentage en additif utilisé dans ce travail n'est peut être pas adapté à ce système car de nombreuses études ont prouvé qu'il pouvait être très efficace à des concentrations supérieures allant de 2 % à 10 %, voire plus<sup>[90]</sup>.

## Conclusion générale

La maîtrise du fonctionnement d'accumulateurs 5V permettrait de réaliser un gain notable en énergie massique des accumulateurs Li-ion par rapport aux 4V actuels. Malgré une recherche active dans ce domaine, aucun accumulateur 5V n'est apparu sur le marché bien que des matériaux d'électrode soient connus. La problématique de fonctionnement de tels accumulateurs est étroitement liée à la formulation de l'électrolyte et à la formation d'interphases (SEI) stables.

Avec l'objectif de faire progresser les connaissances sur les interfaces électrode /électrolyte, un certain nombre d'additifs ont été ajoutés à l'électrolyte constitué d'un mélange d'alkylcarbonates et d'un sel de lithium ( $\text{LiPF}_6$ , 1M). Ces additifs spécifiques sont destinés à améliorer les performances d'accumulateurs de classe 5V comportant une électrode de graphite et une électrode de type LNMO. Ce sont : l'anhydride succinique (AS), l'anhydride maléique (AM), le fluoroéthylène carbonate (FEC) et le lithium bis(oxalato)borate (LiBOB). Le but final de ce travail est de comprendre comment les interfaces ou interphases électrode/électrolyte sont modifiées par leur présence et, chaque fois que cela est possible, de proposer un mécanisme réactionnel.

Nous avons tout d'abord étudié les modifications apportées à l'interface lithium/électrolyte par ces additifs en utilisant des accumulateurs symétriques Li/Li. Nous avons montré en particulier que l'addition de ces additifs à 1% en masse dans l'électrolyte à 20 °C augmente fortement l'impédance de l'interphase lithium/électrolyte par croissance d'une SEI contrôlée par la diffusion et composée essentiellement d'une couche minérale à l'interface avec le métal et de nature organique à l'interface avec l'électrolyte. Par contre à 45°C, ou en l'absence d'additifs, la croissance de l'interphase est plus lente et elle apparaît moins résistive et de composition plus riche en composés inorganiques.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux interfaces graphite (Gr)/électrolyte tout d'abord en présence d'AS dans l'électrolyte et en accumulateurs symétriques. La capacité réversible est presque nulle à 20 °C ( $25 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) mais elle est dix fois plus élevée lorsque la température de cyclage est portée à 45 °C. Nous avons montré que cette amélioration de capacité était liée à une baisse importante de l'impédance de l'interphase Li/électrolyte à la température de 45 °C ce qui est en parfait accord avec les résultats obtenus en accumulateurs Li/Li.

Afin d'éliminer toute interaction avec les SEI des contre-électrodes en lithium métallique qui sont des films très résistifs en présence d'additifs, les interfaces graphite/électrolyte et LNMO/électrolyte ont été étudiées au moyen de cellules symétriques Gr/Gr et LNMO/LNMO à 45 °C.

Les cyclages en cellules symétriques Gr/Gr montrent qu'avec l'électrolyte sans additif, ou en présence d'1 % de LiBOB ou de FEC, on obtient la capacité réversible théorique du graphite. Mais en présence d'AS ou d'AM, ce n'est pas le cas car la capacité des cellules symétriques Gr/Gr est plus faible en présence de ces additifs ce qui montre qu'ils réagissent

à l'interface Gr/électrolyte autant qu'à l'interface Li/électrolyte. Les analyses XPS ont montré que la composition de la SEI sur graphite est pauvre en composés organiques non lithiés et en polymères (PEO, polycarbonates) mais plus riche en composés lithiés (LiF, LiPF<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, semi-carbonates, etc...) qui apparaissent nécessaires au transport des ions lithium à travers la structure de la SEI. De plus l'analyse par GC-MS de l'électrolyte après cyclage montre que les dérivés de type éthylène glycol bis-(alkylcarbonate) disparaissaient quand l'électrolyte contenait l'additif AS. Nous avons expliqué ce fait par la faculté de la molécule AS de réagir avec les alcoolates de lithium pour former des oligo-polyesters.

L'étude des accumulateurs symétriques LNMO/LNMO a montré que la surface des électrodes est recouverte par un film de passivation de faible épaisseur (< 10 nm). En présence d'AS la résistance du film interfacial s'accroît mais la composition est la même qu'en l'absence d'additif. Par contre, l'autre anhydride (AM) ne permet pas le cyclage d'accumulateur symétrique LNMO/LNMO en raison d'une interphase trop résistive. L'additif FEC, très efficace sur graphite ne donne pas de bons résultats à l'interface LNMO/électrolyte car la capacité réversible de cette électrode décroît au cours des cycles successifs. Quant à l'additif LiBOB, il conduit à la formation d'un film contenant du bore à l'interface LNMO/électrolyte moins résistif qu'avec les autres additifs mais ne permettant pas un cyclage convenable en accumulateur symétrique LNMO/LNMO. La GC-MS montre qu'AS s'oxyde et forme des succinates à la surface de l'électrode LNMO, néanmoins, elle ne détecte pas de produits de dégradation issus de l'oxydation des autres électrolytes.

La contribution de ces additifs a également été étudiée en cellule complète Gr/LNMO. Les films de passivations analysés en surface des électrodes possèdent une faible épaisseur car le noir de carbone ou le graphite sont visibles sur les spectres XPS et leur épaisseur est moindre qu'en système symétrique. Un faible pourcentage de liaisons « Métal-oxygène » sont observées en surface des électrodes de graphite qui ont été cyclées où le métal ne peut être qu'un métal de transition entrant dans la composition de la cathode ce qui indique donc que les oxydes métalliques de l'électrode positive se dissolvent et se redéposent en surface de l'électrode de graphite. Certains additifs comme AM limitent ce phénomène de déposition. En cellule complète, seuls les additifs AS et AM conduisent à des résultats probants en termes de cyclage car en leur absence, la capacité réversible devient très faible au bout de 30 cycles seulement. AM permet aussi d'améliorer le cyclage de cet accumulateur mais dans une moindre mesure. L'additif FEC, à la concentration utilisée dans ce travail, n'est pas efficace. La GC-MS met en évidence la synergie entre les l'oxydation et la réduction au sein de l'accumulateur Gr/LNMO par la présence de composés non présents au cours des analyses en cellules symétriques.

Le meilleur additif pour les accumulateurs Gr/LNMO parmi ceux qui ont été étudiés est LiBOB. Cet additif participe à la formation des interphases en surface des électrodes LNMO et de graphite ce qui permet de réduire la dégradation de l'électrolyte, de conserver une capacité réversible stable et de réduire la capacité irréversible de l'accumulateur.

En conclusion, cette étude met en évidence les effets bénéfiques ou négatifs que présentent les additifs utilisés selon le système d'accumulateur utilisé. Des études récentes (Jeff Dahn) montrent que l'emploi simultané de plusieurs d'entre eux permettaient de résoudre les problèmes liés au cyclage et à la durée de vie des accumulateurs Li-ion. Cependant, prédire la synergie entre additifs est une difficulté qui reste à surmonter et il en est de même pour savoir à quelle concentration les additifs doivent être ajoutés pour obtenir une efficacité maximale. Un modèle basé sur la simulation permettrait de sélectionner les meilleures structures, d'optimiser les formulations et ainsi de réduire le temps de mise au point d'un électrolyte.

# Bibliographie

- [1] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of Batteries*. New York: McGraw-Hill Companies, **2001**, 1454 p.
- [2] M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-ion batteries*. New York: Springer-Verlag, **2009**, 452 p.
- [3] M. Hu, X. Pang, Z. Zhou. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **2013**, *237*, 229-242.
- [4] Z. Zhang, S. S. Zhang, *Rechargeable Batteries: Materials, Technologies and New Trends*. Cham: Springer International Publishing, **2015**, 712 p.
- [5] Q. Xu, T. Kobayashi, *Advanced materials for clean energy*. Boca Raton: CRC Press, **2015**p.
- [6] Y. Mekonnen, A. Sundararajan, A. I. Sarwat. *A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries*. In: *SoutheastCon 2016, Norfolk, March 30 2016-April 3 2016* 1-6
- [7] K. Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*, **2004**, *104*, 4303-4418.
- [8] A. Banerjee, Y. Shilina, B. Ziv, J. M. Ziegelbauer, S. Luski, D. Aurbach, I. C. Halalay. Review—Multifunctional Materials for Enhanced Li-Ion Batteries Durability: A Brief Review of Practical Options. *Journal of The Electrochemical Society*, **2017**, *164*, A6315-A6323.
- [9] P. B. Balbuena, Y. Wang, *Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase*. Singapore: World Scientific Publishing Co, **2004**, 424 p.
- [10] S. S. Zhang. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **2006**, *162*, 1379-1394.
- [11] Z. Wang, N. Dupré, L. Lajaunie, P. Moreau, J.-F. Martin, L. Boutafa, S. Patoux, D. Guyomard. Effect of glutaric anhydride additive on the  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  electrode/electrolyte interface evolution: A MAS NMR and TEM/EELS study. *Journal of Power Sources*, **2012**, *215*, 170-178.
- [12] V. Tarnopolskiy, J. Kalhoff, M. Nádherná, D. Bresser, L. Picard, F. Fabre, M. Rey, S. Passerini. Beneficial influence of succinic anhydride as electrolyte additive on the self-discharge of 5 V  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  cathodes. *Journal of Power Sources*, **2013**, *236*, 39-46.
- [13] E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach. Fluoroethylene Carbonate as an Important Component for the Formation of an Effective Solid Electrolyte Interphase on Anodes and Cathodes for Advanced Li-Ion Batteries. *ACS Energy Letters*, **2017**, *2*, 1337-1345.
- [14] B. Aktekin, R. Younesi, W. Zipprich, C. Tengstedt, D. Brandell, K. Edström. The Effect of the Fluoroethylene Carbonate Additive in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  -  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Lithium-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **2017**, *164*, A942-A948.
- [15] M. Xu, L. Zhou, Y. Dong, Y. Chen, A. Garsuch, B. L. Lucht. Improving the Performance of Graphite/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Cells at High Voltage and Elevated Temperature with Added Lithium Bis(oxalato)Borate (LiBOB). *Journal of The Electrochemical Society*, **2013**, *160*, A2005-A2013.
- [16] S. Dalavi, M. Xu, B. Knight, B. L. Lucht. Effect of Added LiBOB on High Voltage ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ) Spinel Cathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2011**, *15*, A28-A31.
- [17] G.-A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium batteries: science and technology*: Springer Science & Business Media, **2008**, 706 p.
- [18] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy & Environmental Science*, **2014**, *7*, 513-537.
- [19] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **2014**, *257*, 421-443.
- [20] N. Sugeno, M. Anzai, T. Nagaura, *Nonaqueous electrolyte secondary battery*. European patent 0 486 950 A1, issued May 27 **1992**.
- [21] J. Xu, Y. Dou, Z. Wei, J. Ma, Y. Deng, Y. Li, H. Liu, S. Dou. Recent Progress in Graphite Intercalation Compounds for Rechargeable Metal (Li, Na, K, Al)-Ion Batteries. *Advanced Science*, **2017**.
- [22] J. Langer, V. Epp, P. Heitjans, F. A. Mautner, M. Wilkening. Lithium motion in the anode material  $\text{LiC}_6$  as seen via time-domain  $^7\text{Li}$  NMR. *Physical Review B*, **2013**, *88*, 094304.

- [23] A. S. Vijay, J. H. Laurence, S. Venkat, K. Robert. Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation. *Journal of Power Sources*, **2010**, *195*, 3655–3660.
- [24] A. Lerf. Storylines in intercalation chemistry. *Dalton Transactions*, **2014**, *43*, 10276-10291.
- [25] C. Sole, N. E. Drewett, L. J. Hardwick. In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite. *Faraday Discussions*, **2014**, *172*, 223-237.
- [26] C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn. Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries. *Chemical Society Reviews*, **2010**, *39*, 3115-3141.
- [27] F. Luo, B. Liu, J. Zheng, G. Chu, K. Zhong, H. Li, X. Huang, L. Chen. Review—Nano-Silicon/Carbon Composite Anode Materials Towards Practical Application for Next Generation Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **2015**, *162*, A2509-A2528.
- [28] L. Y. Beaulieu, T. D. Hatchard, A. Bonakdarpour, M. D. Fleischauer, J. R. Dahn. Reaction of Li with Alloy Thin Films Studied by In Situ AFM. *Journal of The Electrochemical Society*, **2003**, *150*, A1457-A1464.
- [29] W. Wang, S. Yang. Enhanced overall electrochemical performance of silicon/carbon anode for lithium-ion batteries using fluoroethylene carbonate as an electrolyte additive. *Journal of Alloys and Compounds*, **2017**, *695*, 3249-3255.
- [30] E. Radvanyi, W. Porcher, E. De Vito, A. Montani, S. Franger, S. Jouanneau Si Larbi. Failure mechanisms of nano-silicon anodes upon cycling: an electrode porosity evolution model. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, *16*, 17142-17153.
- [31] G.-N. Zhu, Y.-G. Wang, Y.-Y. Xia. Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, **2012**, *5*, 6652-6667.
- [32] S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann. Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  Spinel. *Journal of The Electrochemical Society*, **1999**, *146*, 857-861.
- [33] Y.-B. He, B. Li, M. Liu, C. Zhang, W. Lv, C. Yang, J. Li, H. Du, B. Zhang, Q.-H. Yang. Gassing in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based batteries and its remedy. *Scientific reports*, **2012**, *2*, 913.
- [34] V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y.-S. Lee, S. Madhavi.  $\text{LiMnPO}_4$  - A next generation cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, *1*, 3518-3539.
- [35] D. Baudier. Deux fois plus d'autonomie. *SYNCHRO*, **2016**, *175*, 18-19.
- [36] K. Zaghib, A. Mauger, C. M. Julien, Olivine-Based Cathode Materials. In: Z. Zhang, S. S. Zhang (ed.), *Rechargeable Batteries: Materials, Technologies and New Trends*. Cham: Springer International Publishing, **2015**, 25-65 p.
- [37] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **1997**, *144*, 1188-1194.
- [38] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics*, **2014**, *2*, 132.
- [39] Q. Liu, S. Wang, H. Tan, Z. Yang, J. Zeng. Preparation and Doping Mode of Doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for Li-Ion Batteries. *Energies*, **2013**, *6*, 1718.
- [40] S. Kim, W. Cho, X. Zhang, Y. Oshima, J. W. Choi. A stable lithium-rich surface structure for lithium-rich layered cathode materials. *Nature Communications*, **2016**, *7*, 13598.
- [41] P. Rozier, J. M. Tarascon. Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges. *Journal of The Electrochemical Society*, **2015**, *162*, A2490-A2499.
- [42] K. Xu. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chemical Reviews*, **2014**, *114*, 11503-11618.
- [43] N.-S. Choi, J.-T. Yeon, Y.-W. Lee, J.-G. Han, K. T. Lee, S.-S. Kim. Degradation of spinel lithium manganese oxides by low oxidation durability of  $\text{LiPF}_6$ -based electrolyte at 60 °C. *Solid State Ionics*, **2012**, *219*, 41-48.
- [44] G. Q. Liu, L. Wen, Y. M. Liu. Spinel  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$  and its derivatives as cathodes for high-voltage Li-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2010**, *14*, 2191-2202.

- [45] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. R. Dahn. Synthesis and Electrochemistry of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ . *Journal of The Electrochemical Society*, **1997**, *144*, 205-213.
- [46] J. Hassoun, P. Reale, B. Scrosati. Recent advances in liquid and polymer lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, *17*, 3668-3677.
- [47] D. Liu, J. Hamel-Paquet, J. Trottier, F. Barray, V. Gariépy, P. Hovington, A. Guerfi, A. Mauger, C. M. Julien, J. B. Goodenough, K. Zaghib. Synthesis of pure phase disordered  $\text{LiMn}_{1.45}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.45}\text{O}_4$  by a post-annealing method. *Journal of Power Sources*, **2012**, *217*, 400-406.
- [48] Q. Zhang, J. Mei, X. Wang, F. Tang, W. Fan, W. Lu. High performance spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode material by lithium polyacrylate coating for lithium ion battery. *Electrochimica Acta*, **2014**, *143*, 265-271.
- [49] J.-H. Kim, N. P. W. Pieczonka, L. Yang. Challenges and Approaches for High-Voltage Spinel Lithium-Ion Batteries. *ChemPhysChem*, **2014**, *15*, 1940-1954.
- [50] Saft. Li-ion energy storage systems for large space and defense applications. **2008**, 6 p.
- [51] D. Lu, M. Xu, L. Zhou, A. Garsuch, B. L. Lucht. Failure Mechanism of Graphite/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Cells at High Voltage and Elevated Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, **2013**, *160*, A3138-A3143.
- [52] A. Manthiram, K. Chemelewski, E.-S. Lee. A perspective on the high-voltage  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  spinel cathode for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, **2014**, *7*, 1339-1350.
- [53] Y. Xulai, X. Junlong, L. Xu, W. Tao, P. Wen, X. Jia. Performance improvement and failure mechanism of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite cells with biphenyl additive. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, *16*, 24373-24381.
- [54] H.-L. Zhang, C.-H. Sun, F. Li, C. Liu, J. Tan, H.-M. Cheng. New Insight into the Interaction between Propylene Carbonate-Based Electrolytes and Graphite Anode Material for Lithium Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, *111*, 4740-4748.
- [55] J. M. Tarascon, D. Guyomard. New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon Li-ion cells. *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, 293-305.
- [56] K. Chiba, T. Ueda, Y. Yamaguchi, Y. Oki, F. Shimodate, K. Naoi. Electrolyte Systems for High Withstand Voltage and Durability I. Linear Sulfones for Electric Double-Layer Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, **2011**, *158*, A872-A882.
- [57] A. Abouimrane, I. Belharouak, K. Amine. Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, **2009**, *11*, 1073-1076.
- [58] J. Demeaux, E. De Vito, D. Lemordant, M. Le Digabel, H. Galiano, M. Caillon-Caravanier, B. Claude-Montigny. On the limited performances of sulfone electrolytes towards the  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  spinel. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**, *15*, 20900-20910.
- [59] P. Ping, Q. Wang, J. Sun, X. Feng, C. Chen. Effect of sulfites on the performance of  $\text{LiBOB}/\gamma$ -butyrolactone electrolytes. *Journal of Power Sources*, **2011**, *196*, 776-783.
- [60] K. Xu, B. Deveney, K. Nechev, Y. Lam, T. R. Jow. Evaluating  $\text{LiBOB}/\text{Lactone}$  Electrolytes in Large-Format Lithium-Ion Cells Based on Nickelate and Iron Phosphate. *Journal of The Electrochemical Society*, **2008**, *155*, A959-A964.
- [61] L. Xue, S.-Y. Lee, Z. Zhao, C. A. Angell. Sulfone-carbonate ternary electrolyte with further increased capacity retention and burn resistance for high voltage lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **2015**, *295*, 190-196.
- [62] N. De Vos, C. Maton, C. V. Stevens. Electrochemical Stability of Ionic Liquids: General Influences and Degradation Mechanisms. *ChemElectroChem*, **2014**, *1*, 1258-1270.
- [63] N. Salem, Y. Abu-Lebdeh. Non-Flammable Electrolyte Mixtures of Ringed Ammonium-Based Ionic Liquids and Ethylene Carbonate for High Voltage Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **2014**, *161*, A1593-A1601.

- [64] W. A. Henderson, Nonaqueous Electrolytes: Advances in Lithium Salts. In: T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue (ed.), *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*. New York: Springer New York, **2014**, 476 p.
- [65] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.-K. Liu. Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries. *Chemistry – A European Journal*, **2011**, *17*, 14326-14346.
- [66] E. J. Plichta, W. K. Behl. A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **2000**, *88*, 192-196.
- [67] H. Yang, G. V. Zhuang, P. N. Ross. Thermal stability of LiPF<sub>6</sub> salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF<sub>6</sub>. *Journal of Power Sources*, **2006**, *161*, 573-579.
- [68] C. Nanjundiah, J. L. Goldman, L. A. Dominey, V. R. Koch. Electrochemical Stability of LiMF<sub>6</sub> (M = P, As, Sb) in Tetrahydrofuran and Sulfolane. *Journal of The Electrochemical Society*, **1988**, *135*, 2914-2917.
- [69] W. Gorecki, M. Jeannin, E. Belorizky, C. Roux, M. Armand. Physical properties of solid polymer electrolyte PEO(LiTFSI) complexes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1995**, *7*, 6823.
- [70] L. J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski. Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonfyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, **1997**, *68*, 320-325.
- [71] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow. Study of LiBF<sub>4</sub> as an Electrolyte Salt for a Li-Ion Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, **2002**, *149*, A586-A590.
- [72] J.-y. Huang, X.-j. Liu, X.-l. Kang, Z.-x. Yu, T.-t. Xu, W.-h. Qiu. Study on  $\gamma$ -butyrolactone for LiBOB-based electrolytes. *Journal of Power Sources*, **2009**, *189*, 458-461.
- [73] J. Gnanaraj, M. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, M. Schmidt. LiPF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: A Salt for Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **2003**, *150*, A445-A454.
- [74] L. Larush-Asraf, M. Biton, H. Teller, E. Zinigrad, D. Aurbach. On the electrochemical and thermal behavior of lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) solutions. *Journal of Power Sources*, **2007**, *174*, 400-407.
- [75] B.-T. Yu, W.-H. Qiu, F.-S. Li, L. Cheng. Comparison of the electrochemical properties of LiBOB and LiPF<sub>6</sub> in electrolytes for LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Li cells. *Journal of Power Sources*, **2007**, *166*, 499-502.
- [76] C. Täubert, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, U. Wietelmann, T. Buhrmester. LiBOB as electrolyte salt or additive for lithium-ion batteries based on LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>/graphite. *Journal of The Electrochemical Society*, **2010**, *157*, A721-A728.
- [77] K. Xu, S. Zhang, B. A. Poese, T. R. Jow. Lithium Bis(oxalato)borate Stabilizes Graphite Anode in Propylene Carbonate. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2002**, *5*, A259-A262.
- [78] S. Wang, W. Qiu, T. Li, B. Yu, H. Zhao. Properties of Lithium bis(oxalato) borate (LiBOB) as a Lithium Salt and Cycle Performance in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Half Cell. *Int. J. Electrochem. Sci*, **2006**, *1*, 250-257.
- [79] S. S. Zhang. Lithium Oxalyldifluoroborate as a Salt for the Improved Electrolytes of Li-Ion Batteries. *ECS Transactions*, **2007**, *3*, 59-68.
- [80] W. A. Henderson, Nonaqueous Electrolytes: Advances in Lithium Salts. In: T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue (ed.), *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*. New York: Springer New York, **2014**, 1-92 p.
- [81] M.-H. Ryou, J.-N. Lee, D. J. Lee, W.-K. Kim, J. W. Choi, J.-K. Park, Y. M. Lee. 2-(triphenylphosphoranylidene) succinic anhydride as a new electrolyte additive to improve high temperature cycle performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphite Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, **2013**, *102*, 97-103.
- [82] K. Abe, Nonaqueous Electrolytes and Advances in Additives. In: T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue (ed.), *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*. New York, NY: Springer New York, **2014**, 167-207 p.

- [83] H. Bouayad, Z. Wang, N. Dupré, R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, J. F. Martin, L. Boutafa, S. Patoux, D. Gonbeau, D. Guyomard. Improvement of Electrode/Electrolyte Interfaces in High-Voltage Spinel Lithium-Ion Batteries by Using Glutaric Anhydride as Electrolyte Additive. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, *118*, 4634-4648.
- [84] J. Xia, Q. Liu, A. Hebert, T. Hynes, R. Petibon, J. R. Dahn. Succinic Anhydride as an Enabler in Ethylene Carbonate-Free Linear Alkyl Carbonate Electrolytes for High Voltage Li-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **2017**, *164*, A1268-A1273.
- [85] J. Ufheil, M. C. Baertsch, A. Würsig, P. Novák. Maleic anhydride as an additive to  $\gamma$ -butyrolactone solutions for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, **2005**, *50*, 1733-1738.
- [86] Y. Li, G. Xu, Y. Yao, L. Xue, S. Zhang, Y. Lu, O. Toprakci, X. Zhang. Improvement of cyclability of silicon-containing carbon nanofiber anodes for lithium-ion batteries by employing succinic anhydride as an electrolyte additive. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2013**, *17*, 1393-1399.
- [87] G.-B. Han, M.-H. Ryou, K. Y. Cho, Y. M. Lee, J.-K. Park. Effect of succinic anhydride as an electrolyte additive on electrochemical characteristics of silicon thin-film electrode. *Journal of Power Sources*, **2010**, *195*, 3709-3714.
- [88] H. Lee, S. Choi, S. Choi, H.-J. Kim, Y. Choi, S. Yoon, J.-J. Cho. SEI layer-forming additives for LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>/graphite 5 V Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, **2007**, *9*, 801-806.
- [89] C. Arbizzani, F. De Giorgio, L. Porcarelli, M. Mastragostino, V. Khomenko, V. Barsukov, D. Bresser, S. Passerini. Use of non-conventional electrolyte salt and additives in high-voltage graphite/LiNi<sub>0.4</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub> batteries. *Journal of Power Sources*, **2013**, *238*, 17-20.
- [90] L. Hu, Z. Zhang, K. Amine. Fluorinated electrolytes for Li-ion battery: An FEC-based electrolyte for high voltage LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>/graphite couple. *Electrochemistry Communications*, **2013**, *35*, 76-79.
- [91] M. Nie, J. Demeaux, B. T. Young, D. R. Heskett, Y. Chen, A. Bose, J. C. Woicik, B. L. Lucht. Effect of Vinylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate on SEI Formation on Graphitic Anodes in Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **2015**, *162*, A7008-A7014.
- [92] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach. Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes. *Langmuir*, **2012**, *28*, 965-976.
- [93] T. Jaumann, J. Balach, U. Langklotz, V. Sauchuk, M. Fritsch, A. Michaelis, V. Teltevs kij, D. Mikhailova, S. Oswald, M. Klose, G. Stephani, R. Hauser, J. Eckert, L. Giebeler. Lifetime vs. rate capability: Understanding the role of FEC and VC in high-energy Li-ion batteries with nano-silicon anodes. *Energy Storage Materials*, **2017**, *6*, 26-35.
- [94] I. A. Shkrob, J. F. Wishart, D. P. Abraham. What Makes Fluoroethylene Carbonate Different? *The Journal of Physical Chemistry C*, **2015**, *119*, 14954-14964.
- [95] S. Wan, X. Jiang, B. Guo, S. Dai, J. B. Goodenough, X.-G. Sun. A stable fluorinated and alkylated lithium malonatoborate salt for lithium ion battery application. *Chemical Communications*, **2015**, *51*, 9817-9820.
- [96] Y. Li, S. Wan, G. M. Veith, R. R. Unocic, M. P. Paranthaman, S. Dai, X.-G. Sun. A Novel Electrolyte Salt Additive for Lithium-Ion Batteries with Voltages Greater than 4.7 V. *Advanced Energy Materials*, **2017**, *7*, 1601397-n/a.
- [97] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D. L. Wood lii. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon*, **2016**, *105*, 52-76.
- [98] L. Wang, H. Li, X. Huang. Electrochemical properties and interfacial reactions of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>- $\delta$  nanorods. *Progress in Natural Science: Materials International*, **2012**, *22*, 207-212.
- [99] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, F. Wei, J.-G. Zhang, Q. Zhang. A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode. *Advanced Science*, **2016**, *3*, 1500213-n/a.

- [100] Y. Okuno, K. Ushirogata, K. Sodeyama, Y. Tateyama. Decomposition of the fluoroethylene carbonate additive and the glue effect of lithium fluoride products for the solid electrolyte interphase: an ab initio study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2016**, *18*, 8643-8653.
- [101] I. Geoffroy, A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Biensan, S. Herreyre. Electrolytic characteristics of asymmetric alkyl carbonates solvents for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, **2002**, *112*, 191-198.
- [102] H. J. Santner, K. C. Möller, J. Ivančo, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, S. Yamaguchi, J. O. Besenhard, M. Winter. Acrylic acid nitrile, a film-forming electrolyte component for lithium-ion batteries, which belongs to the family of additives containing vinyl groups. *Journal of Power Sources*, **2003**, *119–121*, 368-372.
- [103] D. Lemordant, W. Zhang, F. Ghamouss, D. Farhat, A. Darwiche, L. Monconduit, R. Dedryvère, H. Martinez, S. Cadra, B. Lestriez, Chapter 8 - Artificial SEI for Lithium-Ion Battery Anodes: Impact of Fluorinated and Nonfluorinated Additives A2 - Nakajima, Tsuyoshi. In: H. Groult (ed.), *Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion*. Elsevier, **2015**, 173-202 p.
- [104] E. Peled. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *Journal of The Electrochemical Society*, **1979**, *126*, 2047-2051.
- [105] J. G. Thevenin, R. H. Muller. Impedance of Lithium Electrodes in a Propylene Carbonate Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, **1987**, *134*, 273-280.
- [106] D. Aurbach, A. Zaban. Impedance spectroscopy of lithium electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1993**, *348*, 155-179.
- [107] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel. Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, **1997**, *144*, L208-L210.
- [108] E. Peled, D. Golodnitsky, *SEI on lithium, graphite, disordered carbons and Tin-based alloys*. London: Imperial College Press, **2004**, 70 p.
- [109] K. Edström, M. Herstedt, D. P. Abraham. A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **2006**, *153*, 380-384.
- [110] S. Malmgren, K. Ciosek, M. Hahlin, T. Gustafsson, M. Gorgoi, H. Rensmo, K. Edström. Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy. *Electrochimica Acta*, **2013**, *97*, 23-32.
- [111] S. Malmgren, H. Rensmo, T. Gustafsson, M. Gorgoi, K. Edström. Non-destructive Depth Profiling of the Solid Electrolyte Interphase on LiFePO<sub>4</sub> and Graphite Electrodes. *ECS Transactions*, **2010**, *25*, 201-210.
- [112] Y.-M. Liu, B. G. Nicolau, J. L. Esbenshade, A. A. Gewirth. Characterization of the Cathode Electrolyte Interface in Lithium Ion Batteries by Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **2016**, *88*, 7171-7177.
- [113] O. Chusid, E. Ein Ely, D. Aurbach, M. Babai, Y. Carmeli. Electrochemical and spectroscopic studies of carbon electrodes in lithium battery electrolyte systems. *Journal of Power Sources*, **1993**, *43*, 47-64.
- [114] N. Williard, B. Sood, M. Osterman, M. Pecht. Disassembly methodology for conducting failure analysis on lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2011**, *22*, 1616.
- [115] S. Malmgren, K. Ciosek, R. Lindblad, S. Plogmaker, J. Kühn, H. Rensmo, K. Edström, M. Hahlin. Consequences of air exposure on the lithiated graphite SEI. *Electrochimica Acta*, **2013**, *105*, 83-91.
- [116] K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas. The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery. *Electrochimica Acta*, **2004**, *50*, 397-403.
- [117] Y. Qian, P. Niehoff, M. Börner, M. Grützke, X. Mönnighoff, P. Behrends, S. Nowak, M. Winter, F. M. Schappacher. Influence of electrolyte additives on the cathode electrolyte interphase (CEI) formation on LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> in half cells with Li metal counter electrode. *Journal of Power Sources*, **2016**, *329*, 31-40.

- [118] L. Yang, B. Ravdel, B. L. Lucht. Electrolyte Reactions with the Surface of High Voltage LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2010**, *13*, A95-A97.
- [119] N. P. W. Pieczonka, L. Yang, M. P. Balogh, B. R. Powell, K. Chemelewski, A. Manthiram, S. A. Krachkovskiy, G. R. Goward, M. Liu, J.-H. Kim. Impact of Lithium Bis(oxalate)borate Electrolyte Additive on the Performance of High-Voltage Spinel/Graphite Li-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, *117*, 22603-22612.
- [120] D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, E. Yeager. Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, **1987**, *134*, 1611-1620.
- [121] L. H. Huang, Z. H. Min, Q. Y. Zhang. Solid Electrolyte Inter-Phase on Graphite Anodes in Li-Ion Batteries. *Reviews on Advanced Materials Science*, **2014**, *36*, 13-20.
- [122] G. V. Zhuang, H. Yang, P. N. Ross, K. Xu, T. R. Jow. Lithium Methyl Carbonate as a Reaction Product of Metallic Lithium and Dimethyl Carbonate. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2006**, *9*, A64-A68.
- [123] A. M. Haregewoin, E. G. Leggesse, J.-C. Jiang, F.-M. Wang, B.-J. Hwang, S. D. Lin. Comparative study on the solid electrolyte interface formation by the reduction of alkyl carbonates in lithium ion battery. *Electrochimica Acta*, **2014**, *136*, 274-285.
- [124] G. Gachot, S. Grugeon, G. G. Eshetu, D. Mathiron, P. Ribière, M. Armand, S. Laruelle. Thermal behaviour of the lithiated-graphite/electrolyte interface through GC/MS analysis. *Electrochimica Acta*, **2012**, *83*, 402-409.
- [125] G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, S. Laruelle. Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries. *Journal of Power Sources*, **2008**, *178*, 409-421.
- [126] A. Andersson. *Surface phenomena in Li-ion batteries*. Chemistry thesis, University of Uppsala (Uppsala), October 05 **2001**, 60 p.
- [127] X. Chen, X. Li, D. Mei, J. Feng, M. Y. Hu, J. Hu, M. Engelhard, J. Zheng, W. Xu, J. Xiao, J. Liu, J.-G. Zhang. Reduction Mechanism of Fluoroethylene Carbonate for Stable Solid-Electrolyte Interphase Film on Silicon Anode. *ChemSusChem*, **2014**, *7*, 549-554.
- [128] R. Mogi, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi. Study of the Decomposition of Propylene Carbonate on Lithium Metal Surface by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectroscopy. *Langmuir*, **2003**, *19*, 814-821.
- [129] S. Dalavi, P. Guduru, B. L. Lucht. Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **2012**, *159*, A642-A646.
- [130] E. Markevich, K. Fridman, R. Sharabi, R. Elazari, G. Salitra, H. E. Gottlieb, G. Gershinsky, A. Garsuch, G. Semrau, M. A. Schmidt, D. Aurbach. Amorphous Columnar Silicon Anodes for Advanced High Voltage Lithium Ion Full Cells: Dominant Factors Governing Cycling Performance. *Journal of The Electrochemical Society*, **2013**, *160*, A1824-A1833.
- [131] K. Schroder, J. Alvarado, T. A. Yersak, J. Li, N. Dudney, L. J. Webb, Y. S. Meng, K. J. Stevenson. The Effect of Fluoroethylene Carbonate as an Additive on the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Lithium-Ion Electrodes. *Chemistry of Materials*, **2015**, *27*, 5531-5542.
- [132] K. Xu, U. Lee, S. Zhang, M. Wood, T. R. Jow. Chemical Analysis of Graphite/Electrolyte Interface Formed in LiBOB-Based Electrolytes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2003**, *6*, A144-A148.
- [133] M. Moshkovich, M. Cojocar, H. E. Gottlieb, D. Aurbach. The study of the anodic stability of alkyl carbonate solutions by in situ FTIR spectroscopy, EQCM, NMR and MS. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, *497*, 84-96.
- [134] Y. Zhu, Y. Li, M. Bettge, D. P. Abraham. Electrolyte additive combinations that enhance performance of high-capacity Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.55</sub>Co<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>-graphite cells. *Electrochimica Acta*, **2013**, *110*, 191-199.

- [135] J. Im, J. Lee, M.-H. Ryou, Y. M. Lee, K. Y. Cho. Fluorinated Carbonate-Based Electrolyte for High-Voltage Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>/Graphite Lithium-Ion Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, **2017**, *164*, A6381-A6385.
- [136] L. Xia, B. Tang, L. Yao, K. Wang, A. Cheris, Y. Pan, S. Lee, Y. Xia, G. Z. Chen, Z. Liu. Oxidation Decomposition Mechanism of Fluoroethylene Carbonate-Based Electrolytes for High-Voltage Lithium Ion Batteries: A DFT Calculation and Experimental Study. *ChemistrySelect*, **2017**, *2*, 7353-7361.
- [137] J. L. Tebbe, T. F. Fuerst, C. B. Musgrave. Degradation of Ethylene Carbonate Electrolytes of Lithium Ion Batteries via Ring Opening Activated by LiCoO<sub>2</sub> Cathode Surfaces and Electrolyte Species. *ACS applied materials & interfaces*, **2016**, *8*, 26664-26674.
- [138] S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr, K. Kinoshita. Chemical Reactivity of PF<sub>5</sub> and LiPF<sub>6</sub> in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2001**, *4*, A42-A44.
- [139] D. Aurbach, A. Zaban, A. Schechter, Y. Ein-Eli, E. Zinigrad, B. Markovsky. The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries: I. Li Metal Anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **1995**, *142*, 2873-2882.
- [140] J. Zheng, M. H. Engelhard, D. Mei, S. Jiao, B. J. Polzin, J.-G. Zhang, W. Xu. Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries. *Nature Energy*, **2017**, *2*, 17012.
- [141] J. Thevenin. Passivating films on lithium electrodes. An approach by means of electrode impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, **1985**, *14*, 45-52.
- [142] A. Funabiki, M. Inaba, Z. Ogumi, S. i. Yuasa, J. Otsuji, A. Tasaka. Impedance Study on the Electrochemical Lithium Intercalation into Natural Graphite Powder. *Journal of The Electrochemical Society*, **1998**, *145*, 172-178.
- [143] A. Barai, G. H. Chouchelamane, Y. Guo, A. McGordon, P. Jennings. A study on the impact of lithium-ion cell relaxation on electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, **2015**, *280*, 74-80.
- [144] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, **2005**, 606 p.
- [145] M. E. Orazem, B. Tribollet, Time-Constant Dispersion. In: M. E. Orazem, B. Tribollet (ed.), *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken: Wiley & Sons Ed., **2008**, 233-263 p.
- [146] N. Perez-Garcia. *Enhanced Interpretation Models for Impedance of Lithium Ion Batteries*. Chemistry thesis, University of Florida (Gainesville), **2006**, 108 p.
- [147] H. Lee, D. J. Lee, J.-N. Lee, J. Song, Y. Lee, M.-H. Ryou, J.-K. Park, Y. M. Lee. Chemical aspect of oxygen dissolved in a dimethyl sulfoxide-based electrolyte on lithium metal. *Electrochimica Acta*, **2014**, *123*, 419-425.
- [148] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow. LiBOB-based gel electrolyte Li-ion battery for high temperature operation. *Journal of Power Sources*, **2006**, *154*, 276-280.
- [149] C. Huang, K. Huang, H. Wang, S. Liu, Y. Zeng. The effect of solid electrolyte interface formation conditions on the aging performance of Li-ion cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2011**, *15*, 1987-1995.
- [150] A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, L. Waliszewski. Solid electrolyte interphase formation on metallic lithium. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2012**, *16*, 3391-3397.
- [151] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani. Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films: I. Theory. *Journal of The Electrochemical Society*, **2010**, *157*, C452-C457.
- [152] J. Rösch, R. Mülhaupt. Polymers from renewable resources: polyester resins and blends based upon anhydride-cured epoxidized soybean oil. *Polymer Bulletin*, **1993**, *31*, 679-685.
- [153] K. Xu, U. Lee, S. S. Zhang, T. R. Jow. Graphite/Electrolyte Interface Formed in LiBOB-Based Electrolytes: II. Potential Dependence of Surface Chemistry on Graphitic Anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **2004**, *151*, A2106-A2112.

- [154] G. V. Zhuang, K. Xu, T. R. Jow, P. N. Ross. Study of SEI Layer Formed on Graphite Anodes in PC/LiBOB Electrolyte Using IR Spectroscopy. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2004**, *7*, A224-A227.
- [155] N.-S. Choi, J.-G. Han, S.-Y. Ha, I. Park, C.-K. Back. Recent advances in the electrolytes for interfacial stability of high-voltage cathodes in lithium-ion batteries. *RSC Advances*, **2015**, *5*, 2732-2748.
- [156] J. C. Burns, L. J. Krause, D.-B. Le, L. D. Jensen, A. J. Smith, D. Xiong, J. R. Dahn. Introducing Symmetric Li-Ion Cells as a Tool to Study Cell Degradation Mechanisms. *Journal of The Electrochemical Society*, **2011**, *158*, A1417-A1422.
- [157] J. F. Watts, J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. Chichester: Wiley & Sons, **2003**, 212 p.
- [158] R. Dedryvère, S. Leroy, H. Martinez, F. Blanchard, D. Lemordant, D. Gonbeau. XPS Valence Characterization of Lithium Salts as a Tool to Study Electrode/Electrolyte Interfaces of Li-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, *110*, 12986-12992.
- [159] S. Leroy, F. Blanchard, R. Dedryvère, H. Martinez, B. Carré, D. Lemordant, D. Gonbeau. Surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries: AFM and XPS study. *Surface and Interface Analysis*, **2005**, *37*, 773-781.
- [160] V. Eshkenazi, E. Peled, L. Burstein, D. Golodnitsky. XPS analysis of the SEI formed on carbonaceous materials. *Solid State Ionics*, **2004**, *170*, 83-91.
- [161] J. Chastain, R. C. King, J. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eden Prairie: Perkin Elmer Corporation, **1995**, 192 p.
- [162] F. A. Fernandez-Lima, O. P. Vilela Neto, A. S. Pimentel, C. R. Ponciano, M. A. Pacheco, M. A. Nascimento, E. F. da Silveira. A theoretical and experimental study of positive and neutral LiF clusters produced by fast ion impact on a polycrystalline LiF target. *The journal of physical chemistry. A*, **2009**, *113*, 1813-1821.
- [163] G. Gachot, P. Ribière, D. Mathiron, S. Grugeon, M. Armand, J.-B. Leriche, S. Pilard, S. Laruelle. Gas Chromatography/Mass Spectrometry As a Suitable Tool for the Li-Ion Battery Electrolyte Degradation Mechanisms Study. *Analytical Chemistry*, **2011**, *83*, 478-485.
- [164] N. Perez, Kinetics of Activation Polarization. In: N. Perez (ed.), *Electrochemistry and Corrosion Science*. Cham: Springer International Publishing, **2016**, 101-150 p.
- [165] J. Ma, P. Hu, G. Cui, L. Chen. Surface and Interface Issues in Spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>: Insights into a Potential Cathode Material for High Energy Density Lithium Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, **2016**, *28*, 3578-3606.
- [166] C. Julien, A. Mauger, A. Vijn, K. Zaghib, Basic Elements for Energy Storage and Conversion. In: (ed.), *Lithium Batteries: Science and Technology*. Cham: Springer International Publishing, **2016**, 1-27 p.
- [167] S. Brutti, G. Greco, P. Reale, S. Panero. Insights about the irreversible capacity of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode materials in lithium batteries. *Electrochimica Acta*, **2013**, *106*, 483-493.
- [168] J. Yoon, D. Kim, J. H. Um, M. Jeong, W. Oh, W.-S. Yoon. Effect of local structural changes on rate capability of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>- $\delta$  cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **2016**, *686*, 593-600.
- [169] J. Song, X. Han, K. J. Gaskell, K. Xu, S. B. Lee, L. Hu. Enhanced electrochemical stability of high-voltage LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode by surface modification using atomic layer deposition. *Journal of Nanoparticle Research*, **2014**, *16*, 2745.
- [170] A. Perea, K. Zaghib, D. Belanger. Characterization of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> spinel electrode in the presence of 1,3,5-trihydroxybenzene as additive. *Journal of Materials Chemistry A*, **2015**, *3*, 2776-2783.
- [171] W. Li, B. L. Lucht. Lithium-Ion Batteries: Thermal Reactions of Electrolyte with the Surface of Metal Oxide Cathode Particles. *Journal of The Electrochemical Society*, **2006**, *153*, A1617-A1625.

- [172] H. W. Nesbitt, D. Banerjee. Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO<sub>2</sub> precipitation. *American Mineralogist*, **1998**, *83*, 305-315.
- [173] S. Tanaka, M. Taniguchi, H. Tanigawa. XPS and UPS studies on electronic structure of Li<sub>2</sub>O. *Journal of Nuclear Materials*, **2000**, *283*, 1405-1408.
- [174] X. Xiao, Z. Liu, L. Baggetto, G. M. Veith, K. L. More, R. R. Unocic. Unraveling manganese dissolution/deposition mechanisms on the negative electrode in lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, *16*, 10398-10402.
- [175] L. Baggetto, N. J. Dudney, G. M. Veith. Surface chemistry of metal oxide coated lithium manganese nickel oxide thin film cathodes studied by XPS. *Electrochimica Acta*, **2013**, *90*, 135-147.
- [176] M. Cuisinier. *Caractérisation et contrôle de l'interface électrode/électrolyte d'électrodes positives pour accumulateurs Li-ion*. Chemistry thesis, Université de Nantes (Nantes), 17 janvier **2012**, 305 p.
- [177] V. Kraft, M. Grützke, W. Weber, J. Menzel, S. Wiemers-Meyer, M. Winter, S. Nowak. Two-dimensional ion chromatography for the separation of ionic organophosphates generated in thermally decomposed lithium hexafluorophosphate-based lithium ion battery electrolytes. *Journal of Chromatography A*, **2015**, *1409*, 201-209.
- [178] S. Contarini, S. P. Howlett, C. Rizzo, B. A. De Angelis. XPS study on the dispersion of carbon additives in silicon carbide powders. *Applied Surface Science*, **1991**, *51*, 177-183.
- [179] H. Kim, S. Grugeon, G. Gachot, M. Armand, L. Sannier, S. Laruelle. Ethylene bis-carbonates as telltales of SEI and electrolyte health, role of carbonate type and new additives. *Electrochimica Acta*, **2014**, *136*, 157-165.
- [180] W. R. Bennett. *Considerations for estimating electrode performance in Li-Ion cells*. In: *Energytech, Cleveland, May 29 - May 31 2012*, 1-5
- [181] B. Son, M.-H. Ryou, J. Choi, S.-H. Kim, J. M. Ko, Y. M. Lee. Effect of cathode/anode area ratio on electrochemical performance of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **2013**, *243*, 641-647.
- [182] L.-Z. Xiong, W.-P. Liu, Y.-X. Wu, Z.-Q. He. Preparation and electrochemical properties of lithium nickel manganese oxide cathode materials coating with lithium ion conductor. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **2015**, *25*, 1911-1919.
- [183] K. Xu, S. S. Zhang, U. Lee, J. L. Allen, T. R. Jow. LiBOB: Is it an alternative salt for lithium ion chemistry? *Journal of Power Sources*, **2005**, *146*, 79-85.
- [184] K. Xu, S. Zhang, T. R. Jow. Formation of the Graphite/Electrolyte Interface by Lithium Bis(oxalato)borate. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2003**, *6*, A117-A120.
- [185] S. F. Nelsen, E. D. Seppanen. Book Reviews. *Journal of the American Chemical Society*, **1967**, *89*, 5742-5742.
- [186] S.-Y. Ha, J.-G. Han, Y.-M. Song, M.-J. Chun, S.-I. Han, W.-C. Shin, N.-S. Choi. Using a lithium bis(oxalato) borate additive to improve electrochemical performance of high-voltage spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathodes at 60°C. *Electrochimica Acta*, **2013**, *104*, 170-177.
- [187] X. Yu, H. Hantsche. Some aspects of the charging effect in monochromatized focused XPS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **1993**, *346*, 233-236.
- [188] W. J. Lee, K. Prasanna, Y. N. Jo, K. J. Kim, H. S. Kim, C. W. Lee. Depth profile studies on nickel rich cathode material surfaces after cycling with an electrolyte containing vinylene carbonate at elevated temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, *16*, 17062-17071.
- [189] R. Qiao, Y.-D. Chuang, S. Yan, W. Yang. Soft X-Ray Irradiation Effects of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>O Revealed by Absorption Spectroscopy. *PLoS ONE*, **2012**, *7*, e49182.
- [190] J.-h. Zhang, G.-f. Cai, D. Zhou, H. Tang, X.-l. Wang, C.-d. Gu, J.-p. Tu. Co-doped NiO nanoflake array films with enhanced electrochromic properties. *Journal of Materials Chemistry C*, **2014**, *2*, 7013-7021.
- [191] W. Chia-Ching, Y. Cheng-Fu. Investigation of the properties of nanostructured Li-doped NiO films using the modified spray pyrolysis method. *Nanoscale Research Letters*, **2013**, *8*, 33.

- [192] J. Ma, L. Yin, T. Ge. 3D hierarchically mesoporous Cu-doped NiO nanostructures as high-performance anode materials for lithium ion batteries. *CrystEngComm*, **2015**, *17*, 9336-9347.
- [193] X.-H. Chan, J. Robert Jennings, M. Anower Hossain, K. Koh Zhen Yu, Q. Wang. Characteristics of p-NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis and Their Application in CdS-sensitized Photocathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **2011**, *158*, H733-H740.
- [194] R. Dedryvère, L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, J. M. Tarascon, D. Gonbeau. Characterization of Lithium Alkyl Carbonates by X-ray Photoelectron Spectroscopy: Experimental and Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*, 15868-15875.
- [195] M. Cheng, W. Tang, Y. Li, K. Zhu. Study on compositions and changes of SEI film of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> positive material during the cycles. *Catalysis Today*, **2016**, *274*, 116-122.
- [196] L. Suo, Y.-S. Hu, H. Li, M. Armand, L. Chen. A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. **2013**, *4*, 1481.
- [197] K. P. C. Yao, D. G. Kwabi, R. A. Quinlan, A. N. Mansour, A. Grimaud, Y.-L. Lee, Y.-C. Lu, Y. Shao-Horn. Thermal Stability of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>O for Li-Air Batteries: In Situ XRD and XPS Studies. *Journal of The Electrochemical Society*, **2013**, *160*, A824-A831.
- [198] A. C. Kozen, A. J. Pearse, C.-F. Lin, M. A. Schroeder, M. Noked, S. B. Lee, G. W. Rubloff. Atomic Layer Deposition and in Situ Characterization of Ultraclean Lithium Oxide and Lithium Hydroxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, *118*, 27749-27753.
- [199] I. Ismail, A. Noda, A. Nishimoto, M. Watanabe. XPS study of lithium surface after contact with lithium-salt doped polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, **2001**, *46*, 1595-1603.
- [200] D. A. Hensley, S. H. Garofalini. XPS investigation of lithium borate glass and the Li/LiBO<sub>2</sub> interface. *Applied Surface Science*, **1994**, *81*, 331-339.
- [201] L. Cheng, E. J. Crumlin, W. Chen, R. Qiao, H. Hou, S. Franz Lux, V. Zorba, R. Russo, R. Kostecki, Z. Liu, K. Persson, W. Yang, J. Cabana, T. Richardson, G. Chen, M. Doeff. The origin of high electrolyte-electrode interfacial resistances in lithium cells containing garnet type solid electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, *16*, 18294-18300.
- [202] S. Leroy, H. Martinez, R. Dedryvère, D. Lemordant, D. Gonbeau. Influence of the lithium salt nature over the surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries: An XPS study. *Applied Surface Science*, **2007**, *253*, 4895-4905.
- [203] V. Z. Mordkovich. Synthesis and XPS investigation of superdense lithium-graphite intercalation compound, LiC<sub>2</sub>. *Synthetic Metals*, **1996**, *80*, 243-247.
- [204] C. M. Lee, S. H. Yang, B. J. Mun, P. N. Ross. Surface structure of lithiated graphite by X-ray photoelectron diffraction. *Surface Science*, **2001**, *477*, 126-132.
- [205] C. M. Chan, L.-T. Weng. Surface Characterization of Polymer Blends by XPS and ToF-SIMS. *Materials*, **2016**, *9*, 655.
- [206] D. Briggs, G. Beamson. XPS studies of the oxygen 1s and 2s levels in a wide range of functional polymers. *Analytical Chemistry*, **1993**, *65*, 1517-1523.
- [207] R. A. Quinlan, Y.-C. Lu, Y. Shao-Horn, A. N. Mansour. XPS Studies of Surface Chemistry Changes of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Electrodes during High-Voltage Cycling. *Journal of The Electrochemical Society*, **2013**, *160*, A669-A677.
- [208] B. Oprea, T. Radu, S. Simon. XPS investigation of atomic environment changes on surface of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2013**, *379*, 35-39.
- [209] M. Pascu, D. Nicolas, F. PONCIN-EPAILLARD, C. Vasile, Surface modification of PVDF by plasma treatment for electroless metallization. In: R. D'Agostino, P. Favia, C. Oehr, M. R. Wertheimer (ed.), *Plasma Processes and Polymers: 16<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry*. Taormina: Wiley VCH, **2003**, 545 p.
- [210] K. Rui, Z. Wen, Y. Lu, J. Jin, C. Shen. One-Step Solvothermal Synthesis of Nanostructured Manganese Fluoride as an Anode for Rechargeable Lithium-Ion Batteries and Insights into the Conversion Mechanism. *Advanced Energy Materials*, **2015**, *5*, 1401716-n/a.
- [211] W. E. Moddeman, A. R. Burke, W. C. Bowling, D. S. Foose. Surface oxides of boron and B<sub>12</sub>O<sub>2</sub> as determined by XPS. *Surface and Interface Analysis*, **1989**, *14*, 224-232.

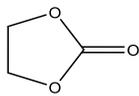
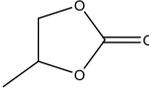
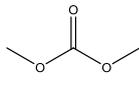
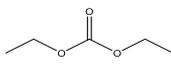
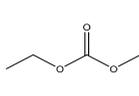
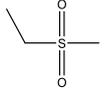
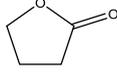
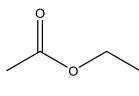
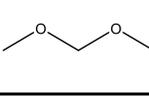
- [212] C. Ong, H. Huang, B. Zheng, R. Kwok, Y. Hui, W. Lau. X-ray photoemission spectroscopy of nonmetallic materials: electronic structures of boron and B x O y. *Journal of applied physics*, **2004**, *95*, 3527-3534.
- [213] M. Alger, *Polymer Science Dictionary*. Towcester Springer Science Books, **2015**, 1008 p.
- [214] K. Amine, Z. Chen, Z. Zhang, J. Liu, W. Lu, Y. Qin, J. Lu, L. Curtis, Y.-K. Sun. Mechanism of capacity fade of MCMB/Li1.1[Ni1/3Mn1/3Co1/3]O2cell at elevated temperature and additives to improve its cycle life. *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, *21*, 17754-17759.
- [215] A. Xiao, L. Yang, B. L. Lucht. Thermal Reactions of LiPF6 with Added LiBOB: Electrolyte Stabilization and Generation of. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2007**, *10*, A241-A244.
- [216] Y. Wang, L. Xing, X. Tang, X. Li, W. Li, B. Li, W. Huang, H. Zhou, X. Li. Oxidative stability and reaction mechanism of lithium bis(oxalate)borate as a cathode film-forming additive for lithium ion batteries. *RSC Advances*, **2014**, *4*, 33301-33306.
- [217] I. A. Shkrob, Y. Zhu, T. W. Marin, D. P. Abraham. Mechanistic Insight into the Protective Action of Bis(oxalato)borate and Difluoro(oxalato)borate Anions in Li-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, *117*, 23750-23756.
- [218] R. I. R. Blyth, H. Buqa, F. P. Netzer, M. G. Ramsey, J. O. Besenhard, P. Golob, M. Winter. XPS studies of graphite electrode materials for lithium ion batteries. *Applied Surface Science*, **2000**, *167*, 99-106.
- [219] P. Hilbig, L. Ibing, R. Wagner, M. Winter, I. Cekic-Laskovic. Ethyl Methyl Sulfone-Based Electrolytes for Lithium Ion Battery Applications. *Energies*, **2017**, *10*, 1312.
- [220] E. Rosenberg, C. Kanakaki, A. Amon, I. Gocheva, A. Trifonova. Understanding the degradation processes of the electrolyte of lithium ion batteries by chromatographic analysis. *Bulgarian Chemical Communications*, **2017**, *49*, 242 –253.
- [221] X. Rui, Q. Yan, M. Skyllas-Kazacos, T. M. Lim. Li3V2(PO4)3 cathode materials for lithium-ion batteries: A review. *Journal of Power Sources*, **2014**, *258*, 19-38.
- [222] W. Li, B. Song, A. Manthiram. High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*, **2017**, *46*, 3006-3059.
- [223] S. Brutti, S. Panero, Recent Advances in the Development of LiCoPO<sub>4</sub> as High Voltage Cathode Material for Li-Ion Batteries. In: Y. H. Hu, U. Burghaus, S. Qiao (ed.), *Nanotechnology for Sustainable Energy*. Web: American Chemical Society, **2013**, 320 p.
- [224] B. Aiswarya. *Investigations on LiMO.5Mn1.5O4 (M = Fe, Co, Ni) Spinel as High-Volt Cathode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries*. Chemistry thesis, Technische Universität (Darmstadt), April 4 **2011**, 179 p.
- [225] J. H. Sluyters. On the impedance of galvanic cells: I. Theory. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **1960**, *79*, 1092-1100.
- [226] G. Beamson, D. Briggs. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. *Journal of Chemical Education*, **1993**, *70*, 778.

# Annexes

Annexe 1 : Propriétés électrochimiques de différents matériaux d'électrodes positives avec un potentiel de fonctionnement proche de 5,0 V vs Li<sup>+</sup>/Li

Électrode	Couple(s) rédox	Cap. spé. théo. (mAh g <sup>-1</sup> )	Potentiel de fonctionnement (V vs Li <sup>+</sup> /Li)	Réf.
Li-Rich xLi <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> ·(1-x)LiMO <sub>2</sub> (M = Ni, Co, Mn ; 0 < x < 1)	Ni <sup>+IV/+III/+II</sup> Co <sup>+IV/+III</sup> Mn <sup>+IV/+III</sup>	314	2,0 – 4,8	[40],[41]
Li <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	V <sup>+V/+IV/+III</sup>	197	3,0 – 4,8	[221],[222]
LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sup>+IV/+III/+II</sup>	148	3,0 – 4,9	[165]
LiNi <sub>0,4</sub> Mn <sub>1,6</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sup>+IV/+III/+II</sup> Mn <sup>+IV/+III</sup>	147	3,0 – 4,9	[89] [12]
LiCoPO <sub>4</sub>	Co <sup>+III/+II</sup>	167	3,0 - 5,1	[223],[4]
LiNiVO <sub>4</sub>	Ni <sup>+III/+II</sup>	148	3,0 – 5,3	[4]
LiFe <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>+IV/+III</sup> Mn <sup>+IV/+III</sup>	148	3,0 – 5,3	[224]
LiCo <sub>y</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	Co <sup>+IV/+III</sup> Mn <sup>+IV/+III</sup>	145	3,0 – 5,3	[224]
LiCr <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sup>+IV/+III</sup> Mn <sup>+IV</sup> /Mn <sup>+III</sup>	149	3,0 – 5,4	[4]
Li <sub>2</sub> NiPO <sub>4</sub> F	Ni <sup>+III/+II</sup>	143	3,0 – 5,5	[4]
Li <sub>2</sub> CoPO <sub>4</sub> F	Co <sup>+III/+II</sup>	115	3,0 – 5,1	[4]
Li <sub>2</sub> CoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Co <sup>+III/+II</sup>	109	2,0 – 5,0	[4]
LiNiPO <sub>4</sub>	Ni <sup>+III/+II</sup>	167	3,0 – 5,1	[4]

Annexe 2 : Tableau récapitulatif des solvants utilisés fréquemment dans la formulation de batteries lithium-ion avec leurs propriétés physico-chimiques<sup>[7]</sup>

Abréviation Solvant	Structure	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>fusion</sub> (°C)	T <sub>ébullition</sub> (°C)	Viscosité à 25 °C (cP)	Constante diélectrique ε à 25 °C
EC		88	36,4	248	1,90 (40 °C)	89,8 (40 °C)
PC		102	-48,8	242	2,53	64,9
DMC		90	4,6	91	0,59 (20 °C)	3,11
DEC		118	-74,3	126	0,75	2,81
EMC		104	-53	110	0,65	2,96
EMS		108	36,5	239	4,0 (35 °C)	55 (35 °C)
TMS		120	27,4	285,6	10,35 (30 °C)	44,0 (30 °C)
γBL		86	-43,5	204	1,73	39
γVL		100	-31	208	2,0	34
EA		88	-84	77	0,45	6,02
DMMA		76	-105	41	0,33	2,70

### Annexe 3 : Formulation des électrolytes

Les électrolytes ont été formulés en boîte à gants contenant une atmosphère d'argon dont le taux d'eau et le taux d'oxygène étaient inférieure à 20 ppm. Avant leur utilisation, les solvants ont été mis en contact avec un sachet déshydratant (de ChemGenes Corp.) au minimum 24 heures afin de réduire la quantité d'eau pouvant être présente. Les électrolytes

EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M), EC/EMC (1:1 en masse) (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) et EC/EMC (1:1 en masse) (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) + 1 % d'additifs ont été préparés en boîte à gants avec les produits présentés dans le tableau ci-dessous. Il a été observé dans la littérature que seulement 1 % de nos additifs permet d'avoir un impact positif sur le système Gr/LNMO. De plus, nos additifs ont été ajoutés à une teneur d'1 % afin d'étudier leur impact sur l'électrolyte dans des conditions d'études similaires. L'acétonitrile a été utilisé pour la préparation d'échantillons pour analyse GC-MS.

Tableau 25 : Récapitulatif des produits utilisés pour la formulation des électrolytes

Produits	Formule	Fournisseur	Pureté	Pictogrammes
Ethylène carbonate	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Novolyte Technologies	≥ 99.9 %	
Éthylméthyl carbonate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Novolyte Technologies	≥ 99.9 %	
Hexafluorophosphate de lithium	LiPF <sub>6</sub>	Fluorochem	≥ 99.99 %	
Anhydride succinique	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Across Organic	= 99.9 %	
Anhydride maléique	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Fluoroéthylène carbonate	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> F			
bisoxalatoborate de lithium	LiB(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			
Acétonitrile anhydre	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	Alfa Aesar		
Lithium métallique (épaisseur 0,75 mm)	Li	Alfa Aesar	/	

#### Annexe 4 : Électrode de graphite et électrode LNMO utilisée

L'électrode de graphite utilisée est une électrode commerciale provenant de la société HOHSEN CORPORATION. Elle est composée de 79 % de graphite qui est la matière active, de 14 % de noir de carbone qui est le conducteur électronique et de 7 % de polyvinylidène difluorure (PVDF) utilisé comme liant. La capacité théorique du matériau annoncée par le fournisseur est de 340 mAh.g<sup>-1</sup>.

L'électrode LNMO provient de la société AMERICAN ELEMENTS. Elle est composée de 80 % de matière active LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, de 10 % de noir de carbone et de 10 % de PVDF. La capacité théorique de la matière active annoncée par AMERICAN ELEMENTS est de 125 mAh.g<sup>-1</sup>.

Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des électrodes.

Tableau 26 : Données fournisseur des électrodes utilisées au cours de la thèse

	Unité	Électrode positive	Électrode négative
Matière active		$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	Graphite
Fournisseur		AMERICAN ELEMENTS	HOHSEN
Capacité spécifique	$\text{mAh.g}^{-1}$	125	340
Conducteur électronique		noir de carbone	noir de carbone
Liant		PVDF	PVDF
Composition	(MA/Conducteur/Liant)	80/10/10	85/15/7,5
Grammage	$\text{mg.cm}^{-2}$	$\approx 4,0$	$\approx 3,8$

Les électrodes ont été découpées en disque de 16 mm de diamètre. La masse du collecteur de cuivre de 16 mm de diamètre est de 18,1 mg tandis que celle du collecteur en aluminium de 16 mm de diamètre est de 10,1 mg.

#### Annexe 5 : Assemblage de piles bouton type 2032

Les piles boutons ont servi à faire des demi-piles Li/Gr, Li/LNMO ou encore des piles symétriques Li/Li. Les piles boutons ont été assemblées à température ambiante en boîte à gants. Elles sont assemblées de la façon suivante (figure 119) :

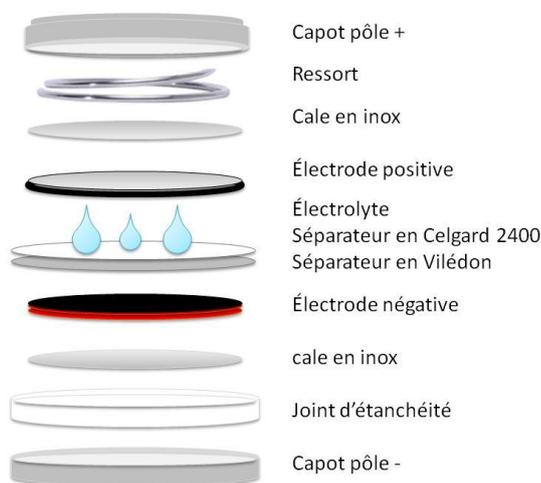


Figure 119 : Schéma de l'assemblage d'une pile bouton type 2032

L'électrode négative ( $\varnothing$  16,0 mm) est posée sur un collecteur de courant en acier inoxydable, lui-même inséré dans le capot du pôle négatif de la pile. Un joint est également installé dans le capot afin d'assurer l'étanchéité de la pile. L'électrode négative est recouverte d'un premier séparateur en Vilédon® ( $\varnothing$  16,5 mm) puis d'un second séparateur en Celgard® 2400 ( $\varnothing$  16,5 mm). Les séparateurs sont ensuite imbibés avec 150  $\mu\text{L}$  d'électrolyte. L'électrode positive ( $\varnothing$  16,0 mm) est ensuite posée sur les séparateurs,

collecteur orienté vers le haut. L'électrode est ensuite recouverte d'une cale et d'un ressort en acier inoxydable avant de mettre le capot du pôle positif. L'ensemble est ensuite passé dans une sertisseuse afin de sceller la pile bouton.

#### Annexe 6 : Assemblage de piles symétriques Gr/Gr ou LNMO/LNMO

Les piles symétriques Gr/Gr et LNMO/LNMO sont assemblées dans une cellule à 3 électrodes provenant de la société HOHSEN CORPORATION (modèle HS-3E test cell). Une cellule à 3 électrodes permet d'avoir un suivi du potentiel de chaque électrode. Nous avons décidé d'assembler des cellules symétriques avec des électrodes étant initialement dans le même état de charge. Les électrodes de graphite ont donc été demi-lithiées en demi-pile Li/Gr avec le même électrolyte utilisé en cellule symétrique. Les électrodes LNMO sont également demi-délithiées en demi-pile Li/LNMO. Les électrodes sont récupérées de ces demi-piles en boîte à gants avant d'être aussitôt insérées dans la cellule à 3 électrodes (figure 120).

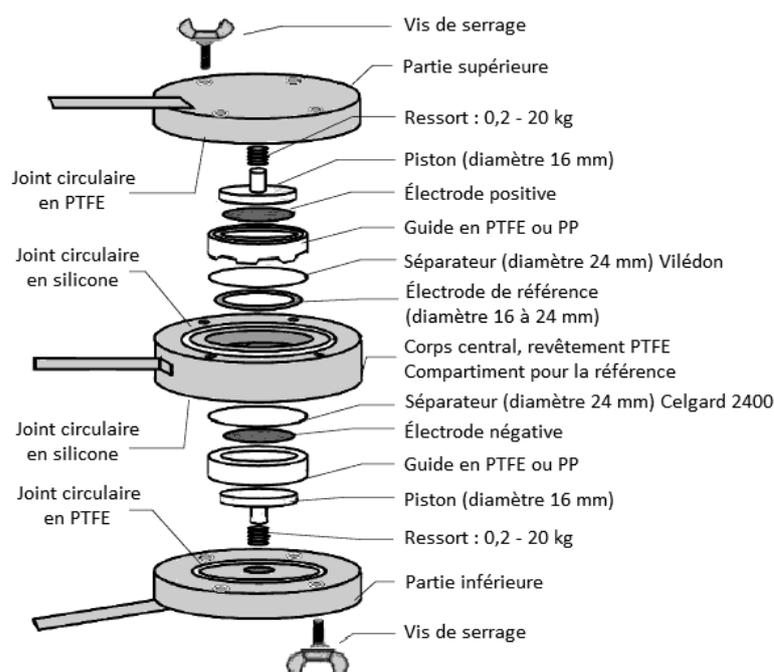


Figure 120 : Schéma de l'assemblage d'une cellule HOHSEN® à 3 électrodes

L'assemblage commence par l'insertion de la référence en lithium métallique dans le corps principal de la cellule. Un séparateur en Vilédon® est placé par-dessus puis un guide en polypropylène. Les guides permettent d'aligner parfaitement les électrodes lors de l'assemblage de la cellule. L'électrode positive est ensuite placée dans le guide sous le piston. On place ensuite le ressort pour assurer le contact électrique entre la partie supérieure et le piston. On sert l'ensemble avec les vis et les joints en silicone et en PTFE permettent d'étanchéifier la cellule. La cellule est ensuite retournée et on assemble la

deuxième partie de la même façon. Le séparateur du côté de l'électrode négative est en Celgard 2400. L'électrolyte (300  $\mu\text{L}$ ) est inséré après l'ajout du deuxième séparateur.

Une fois la cellule assemblée, elle est placée dans l'étuve et repose 1h30 avant de subir des caractérisations électrochimiques (cyclage, spectroscopie d'impédance).

#### *Annexe 7 : Cyclage des accumulateurs, demi-piles et accumulateurs symétriques*

Les différents systèmes assemblés qui sont étudiés en cyclage sont placés et cyclés dans une étuve où la température est contrôlée. Nous avons réalisé des études à 20 °C et à 45 °C. Les accumulateurs et demi-piles ont été connectés à un potentiostat VMP3 de la société BIO-LOGIC et piloté par le logiciel EC-LAB®. Avant le début des protocoles de caractérisation, les accumulateurs sont placés en open circuit voltage (OCV) afin de les laisser se stabiliser.

Les cyclages des accumulateurs sont des cyclages galvanostatiques, ce qui implique l'application d'un courant constant (+ I pour charger et – I pour décharger) jusqu'à des potentiels limites. Ces potentiels limites sont définis par les électrodes qui composent le système étudié. Le calcul du courant à appliquer dépend de la quantité de matière active de l'électrode limitante, de sa capacité théorique (donnée par le fournisseur) et du temps souhaité pour une phase de charge ou de décharge.

Par exemple, si l'accumulateur est chargé en régime C/10, D/5 signifie que la charge complète de l'accumulateur s'effectue en 10 heures et la décharge en 5 heures. Le courant est ensuite calculé en fonction de la quantité de matière active et de sa capacité théorique. Dans une demi-pile Li/Gr, l'électrode de graphite est limitante. Voici un exemple pour calculer le courant à appliquer. L'équation ci-dessous exprime le calcul du courant à appliquer pour le cyclage des accumulateurs en fonctions des différents paramètres évoqués ainsi qu'un exemple de calcul pour charger une électrode de graphite de masse 28,2 mg en 10 heures.

$$I_{\text{appliqué}} = \frac{\text{capacité}_{\text{graphite}} * m_{\text{matière active}} * \%_{\text{matière active}}}{\text{temps de (dé)charge}}$$

$$= \frac{\text{capacité}_{\text{graphite}} * (m_{\text{électrode}} - m_{\text{collecteur}}) * \%_{\text{matière active}}}{\text{temps de (dé)charge}}$$

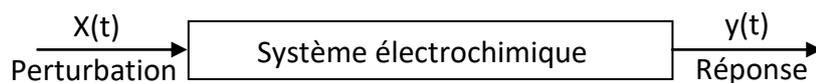
$$\text{Exemple : } I_{(\text{graphite } 28,2 \text{ mg})} = \frac{340 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} * (28,2 \text{ mg} - 18,1 \text{ mg}) * 79 \%}{10 \text{ heures}}$$

$$= 238 \text{ mA à appliquer}$$

## Annexe 8 : Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS ou également EIS en anglais) est une technique fréquentielle d'analyse in-situ qui permet d'étudier la fonction de transfert de systèmes électrochimiques. Elle apporte des informations sur l'état de la surface ainsi que sur les phénomènes aux interfaces électrode/électrolyte. Chaque processus possède une constante de temps qui lui est propre. Ces constantes de temps sont donc différenciables par une analyse fréquentielle. Introduite en 1960 par Sluyters<sup>[225]</sup>, cette technique a depuis été utilisée dans de nombreux domaines tels que l'étude de la corrosion, les accumulateurs ou encore la caractérisation de dépôts électrolytique. Cette technique est donc particulièrement adaptée à l'étude d'accumulateurs graphite/LNMO dans lesquels de nombreux phénomènes se produisent aux interfaces.

L'EIS est basée sur la mesure d'un signal réponse suite à une perturbation imposée du système électrochimique étudié. La figure ci-dessous illustre le principe de L'EIS.



Couramment, la perturbation est sinusoïdale et est de la forme  $x(t)$  et la réponse du système est  $y(t)$ .

$$x(t) = A \cdot \sin(\omega t)$$

$$y(t) = B \cdot \sin(\omega t + \varphi)$$

Où :  $\varphi$  est le déphasage

$\omega$  est la pulsation telle que  $\omega = 2\pi f$

A et B correspondent à l'amplitude des signaux respectifs

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport  $\bar{E}/\bar{I}$  qui est égal à :

$$\bar{Z} = |Z(\omega)|e^{j\varphi}$$

*Équation 15 : Expression exponentielle de l'impédance*

Il existe principalement deux façons de représenter l'analyse fréquentielle de la variation d'impédance. La première est celle du diagramme de Bode qui représente séparément  $\log(|Z|)$  et  $\varphi$  en fonction de  $\log(\omega)$ . La deuxième est celle du diagramme de Nyquist qui représente pour chaque valeur de  $\omega$ , l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en

fonction de sa partie réelle (soit  $-\text{Im}(\bar{Z}) = f(\text{Re}(\bar{Z}))$ ). Cette dernière représentation graphique est très utilisée car elle présente l'avantage de ne faire apparaître qu'un seul graphe.

Cette technique d'analyse ne fournit pas une représentation directe des résultats. Il faut au préalable les analyser en utilisant des circuits équivalents où ses éléments constitutifs ont une signification physique des systèmes étudiés.

L'EIS a été utilisée sur nos demi-piles (Li/électrodes) et batteries symétriques (Li/Li, Gr/Gr et LNMO/LNMO) afin de suivre l'évolution aux interfaces électrode/électrolyte. Les mesures de EIS ont été effectuées sur les différents systèmes avec un potentiostat VMP3 de chez Bio-Logic sur une gamme de fréquence allant de 100 kHz à 2,5 mHz avec une amplitude de 5 mV. Les mesures d'impédances ont été réalisées à la température de l'étude concernée.

#### *Annexe 9 : Chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un spectromètre de masse (MS)*

La chromatographie en phase gazeuse est une technique qui permet de séparer les différents composés d'un mélange liquide ou gazeux. De ce fait, elle permet également d'effectuer leur dosage et/ou leur identification. Le mélange est inséré dans un système d'injection porté à haute température permettant ainsi de vaporiser l'échantillon. Celui-ci évaporé est ensuite entraîné par un gaz vecteur (appelé aussi phase mobile) dans une colonne capillaire de chromatographie (appelée phase stationnaire) présente dans un four. Le four permet de maintenir une température donnée dans la colonne permettant l'éluion plus ou moins rapide de l'échantillon. Le temps que mettent les composés à sortir de la colonne depuis leur injection est appelé temps de rétention. Il dépend de la longueur de la colonne (faisant plusieurs dizaines de mètres), des affinités chimiques entre les composés et la colonne et du programme de température. Une fois arrivés à sa sortie, les composés passent par un détecteur puis sont évacués. La chromatographie en phase gazeuse peut être également couplée à d'autres techniques d'analyses.

Dans le cadre de ces études, la GC a été couplée à un spectromètre de masse (MS). Les composés gazeux du mélange qui sortent séparément de la colonne de chromatographie sont ensuite étudiés par ce dispositif. Ils sont ionisés sous vide lors de leur passage dans le spectromètre. L'ionisation la plus couramment utilisée est celle de l'ionisation par impact électronique. Un filament chauffé émet des électrons qui vont ensuite être accélérés en direction de l'échantillon pour l'ioniser. Si l'énergie cinétique des électrons est suffisante, les molécules peuvent être ionisées. Cependant, l'ionisation d'une molécule par arrachement d'un électron de valence est d'environ 10 eV. Les composés analysés sont quant-à eux bombardés par un faisceau d'électrons d'une énergie de 70 eV. Cet excès d'énergie va induire une fragmentation des molécules. L'ensemble des ions générés se dirigent ensuite vers une trappe ionique. C'est à l'intérieur de cette trappe que s'effectue l'analyse des ions.

Cet analyseur va séparer les différents fragments selon leur rapport  $m/z$  (où  $m$  représente la masse d'un fragment et  $z$  sa charge). L'ensemble des ions est dirigé vers le détecteur qui permet la quantification de ces fragments et retransmet les informations obtenues sous formes de signaux. L'ensemble des fragments détectés pour un composé analysé forment le spectre de masse de cette molécule. Dans des conditions d'analyses données, le spectre de masse d'une molécule lui est unique. L'analyse des fragments permet ensuite de remonter aux fragments précurseurs et à la molécule analysée.

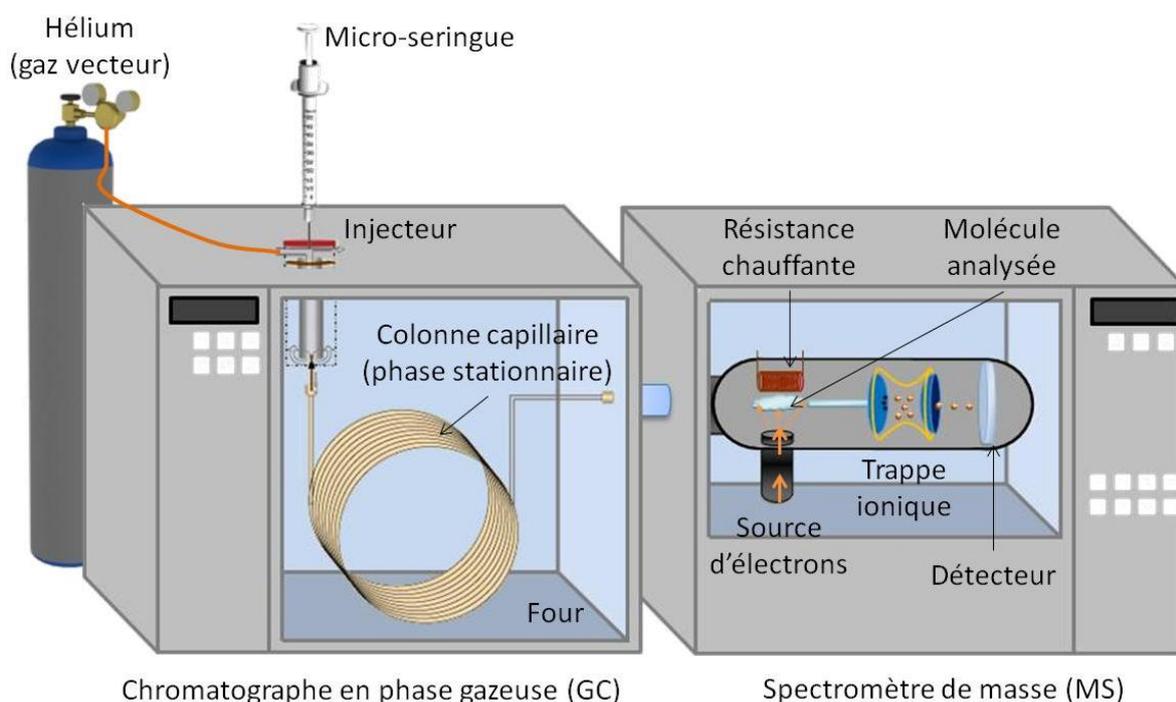


Figure 121 : Schéma représentant les parties principales d'une GC-MS

Afin d'étudier la dégradation des électrolytes, les séparateurs en Vilédon® ont été récupérés en boîte à gants à partir des accumulateurs cyclés puis immergés dans de l'acétonitrile (Alfa Aesar, pureté > 99,8 %) pendant 24 heures (1,0 mL d'acétonitrile a été utilisé pour un séparateur de diamètre 16,5 mm et 2,1 mL ont été utilisés pour un séparateur de diamètre 24 mm). Les produits commerciaux ont été étudiés en étant mélangés à de l'acétonitrile (150  $\mu$ L/150 mg du produit pur à analyser dans 1,0 mL d'ACN).

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées avec un système GC 7990A. Un volume d'1,0  $\mu$ L des échantillons analysés ont été injectés dans l'injecteur split/splitless. La GC est connectée à un spectromètre de masse MSD 5975C provenant d'AGILENT TECHNOLOGIES. Le perfluorobutylamine (PFTBA) est utilisé pour calibrer la masse à l'aide de ses fragments de masse 69, 131 et 219 uma. Le balayage des masses a été réalisé de 15 à 300 uma. L'identification des composés a été réalisée à partir des spectres de masse ainsi que de la base de données NIST (National Institutes of Standards and Technology).

*Annexe 10 : Analyses infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)*

La spectroscopie à infrarouge est une méthode d'analyse chimique basée sur l'absorption infrarouge par l'échantillon analysé (matériau, composé, mélange). Les molécules de l'échantillon absorbent des fréquences caractéristiques de leur nature et de leur structure. Les fréquences des rayonnements infrarouges absorbés par l'échantillon sont donc caractéristiques des énergies de liaisons des composés analysés. Le spectre infrarouge obtenu permet ainsi l'identification de ces liaisons. Cependant, les premiers spectromètres à infrarouge étaient des spectromètres dispersifs et avaient comme inconvénient une longue durée d'analyse par échantillon. Chaque fréquence du rayonnement infrarouge était séparée à l'aide d'un prisme. L'énergie transmise est ensuite analysée pour chaque fréquence et on obtient le spectre infrarouge de l'échantillon représentant l'intensité du rayonnement IR en fonction de la longueur d'onde en  $\text{cm}^{-1}$  (liée à la fréquence). Les spectromètres IR sont aujourd'hui dotés d'un interféromètre qui permet de mesurer des longueurs d'onde par production d'interférences. Il produit ainsi un signal unique qui contient toutes les informations requises pour produire un spectre infrarouge après traitement informatique du signal et permet de réduire considérablement le temps d'analyse.

Les modules à réflexion totale atténuée (ATR) permettent l'analyse de solides ne pouvant pas être broyés finement à l'aide de la réflexion du rayonnement infrarouge à la surface de l'échantillon. Il permet également l'analyse de composés liquides. Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal transparent en IR mais d'indice de réfraction élevé (ZnSe, Ge, diamant, etc.) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon. Une partie de la réflexion totale du rayonnement IR est atténuée par l'absorption de l'échantillon. Le rayonnement atténué est comparé au rayonnement de référence pour tracer le spectre IR. L'indice de réfractons des cristaux utilisés est important. Celui du cristal de diamant est de 2,38 et celui du cristal de germanium est de 4,02. Les chemins optiques étant plus courts avec le cristal de germanium, Il permet ainsi l'étude de matériau contenant du noir de carbone. Le module ATR est donc utilisé pour les analyses IR réalisées.

Les mesures par IR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Spectrum II de PERKIN ELMER équipé d'un module ATR au cristal de germanium. Les spectres ont été enregistrés après 4 scans de 400 à 7000  $\text{cm}^{-1}$  de résolution 1  $\text{cm}^{-1}$  à température ambiante en boîte à gants.

*Annexe 11 : Analyses par spectroscopie photoélectronique à rayons X*

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur de 1 nm à 10 nm. C'est donc une technique d'analyse d'extrême surface. Elle permet également de détecter tous les éléments du tableau périodique excepté l'hydrogène et l'hélium.

L'échantillon est placé dans une enceinte sous ultravide ( $10^{-9}$  à  $10^{-10}$  mbar). Il peut être solide (entier) ou sous forme de poudre. Il est placé sous un socle dans l'enceinte puis est bombardé par des photons X. Une fois irradiés par les photons X, les atomes qui composent la surface analysée sont instables. Si cet apport d'énergie est suffisant, il permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l'atome avec une énergie cinétique  $E_c$ . Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est suffisante, ils atteignent la surface et ils sont extraits du matériau. Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique. Cela permet de déterminer l'énergie de liaison de ces électrons et d'identifier les atomes dont ils sont issus. Cette technique permet donc d'étudier l'environnement chimique d'un élément et d'étudier le pourcentage atomique des éléments qui composent la surface analysée. La figure ci-dessous illustre le fonctionnement de cette technique.

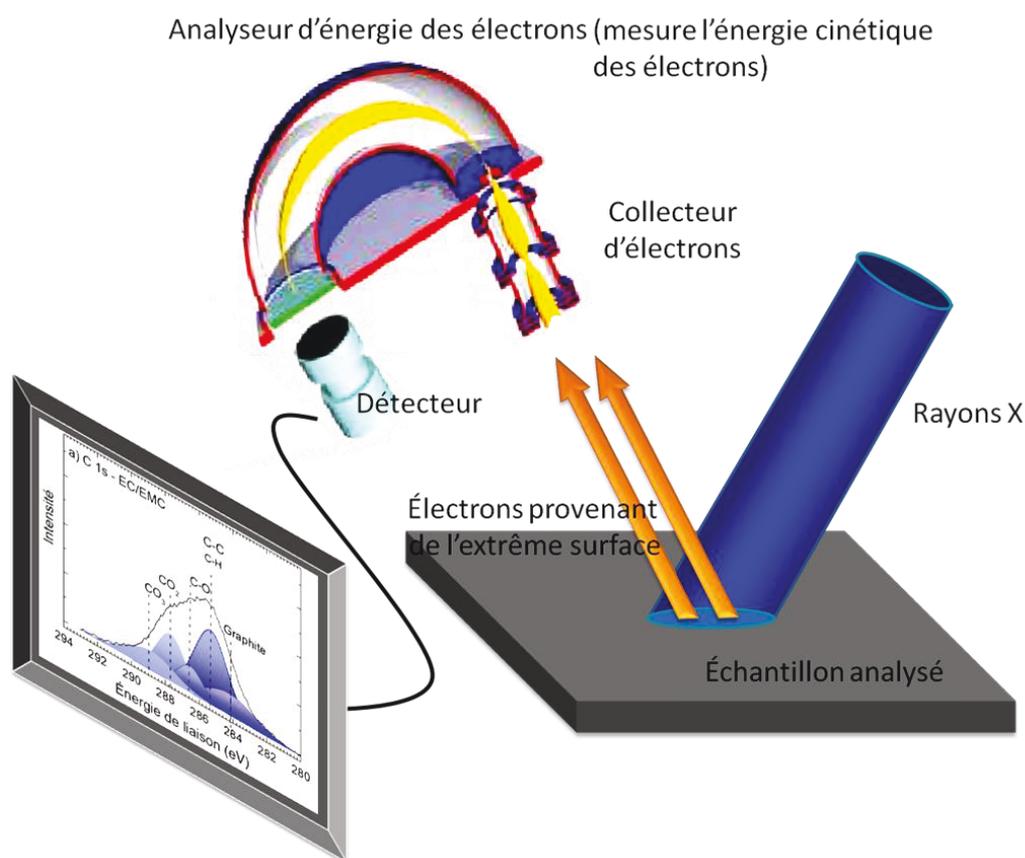
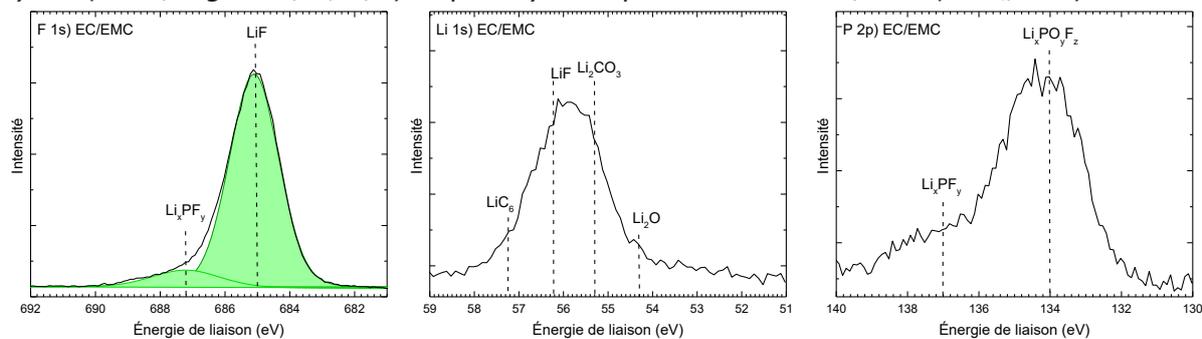


Figure 122 : Schéma explicatif du fonctionnement de la spectroscopie XPS

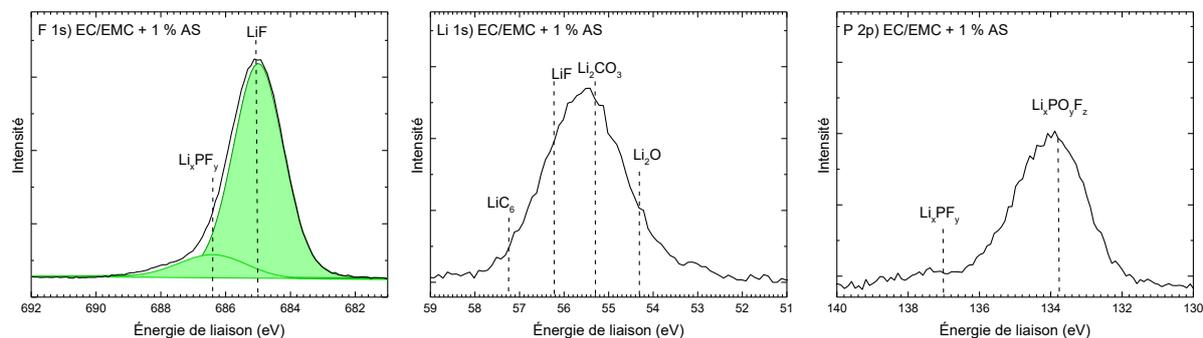
Pour nos analyses, les échantillons d'électrodes récupérées ont été placés après un séchage de 24 heures sous vide sur un porte échantillon à l'aide d'un scotch en cuivre double face. Ils ont ensuite été transférés dans l'XPS PHI VersaProbe II à l'aide d'une chambre de transfert afin d'éviter toute exposition à l'atmosphère. Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'une source de rayons X Al K $\alpha$  monochromatique ( $h\nu = 1486,7$  eV) avec un angle d'émission des électrons de  $45^\circ$  depuis la surface d'analyse. La zone analysée est

de dimension  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ . La pression à l'intérieur de la chambre au cours de l'analyse des échantillons était en dessous de  $5.10^{-9}$  mbar. Les données recueillies ont été analysées et exploitées à l'aide du logiciel PHI Multipak.

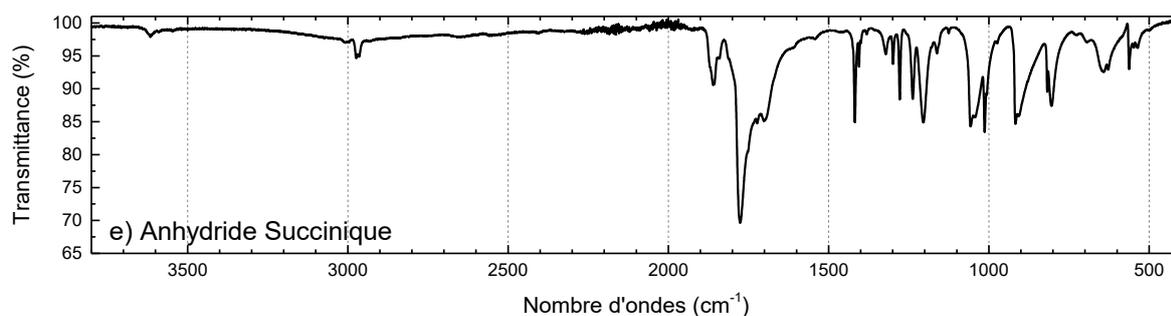
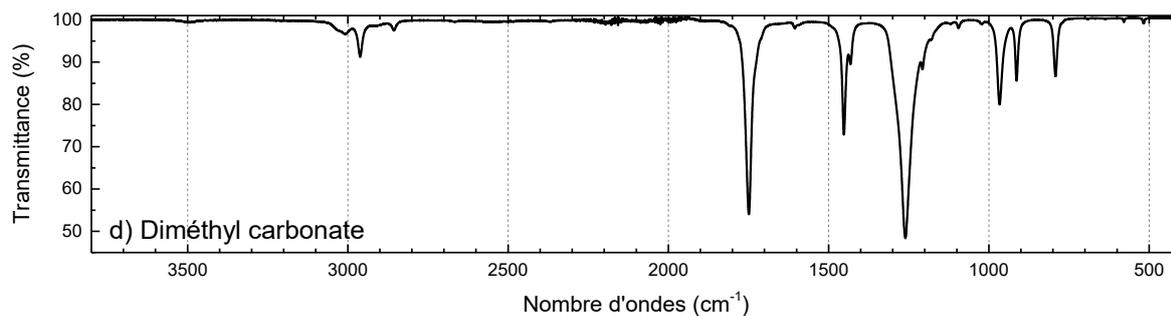
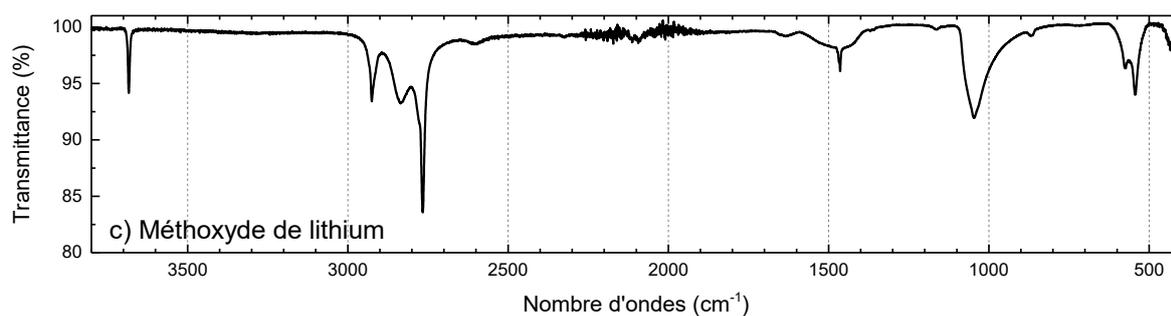
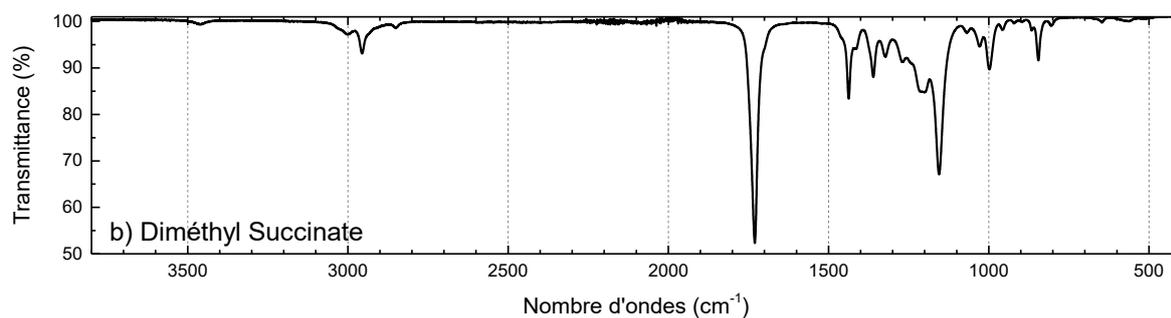
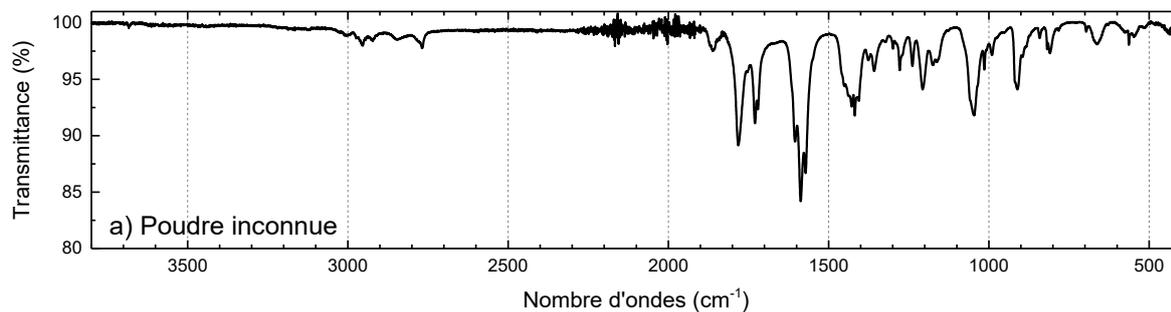
*Annexe 12 : Spectres F 1s, Li 1s et P 2p des électrodes de graphite à l'état lithié après 30 cycles (45 °C, régime C/5 ; D/5) en piles symétriques contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans AS*



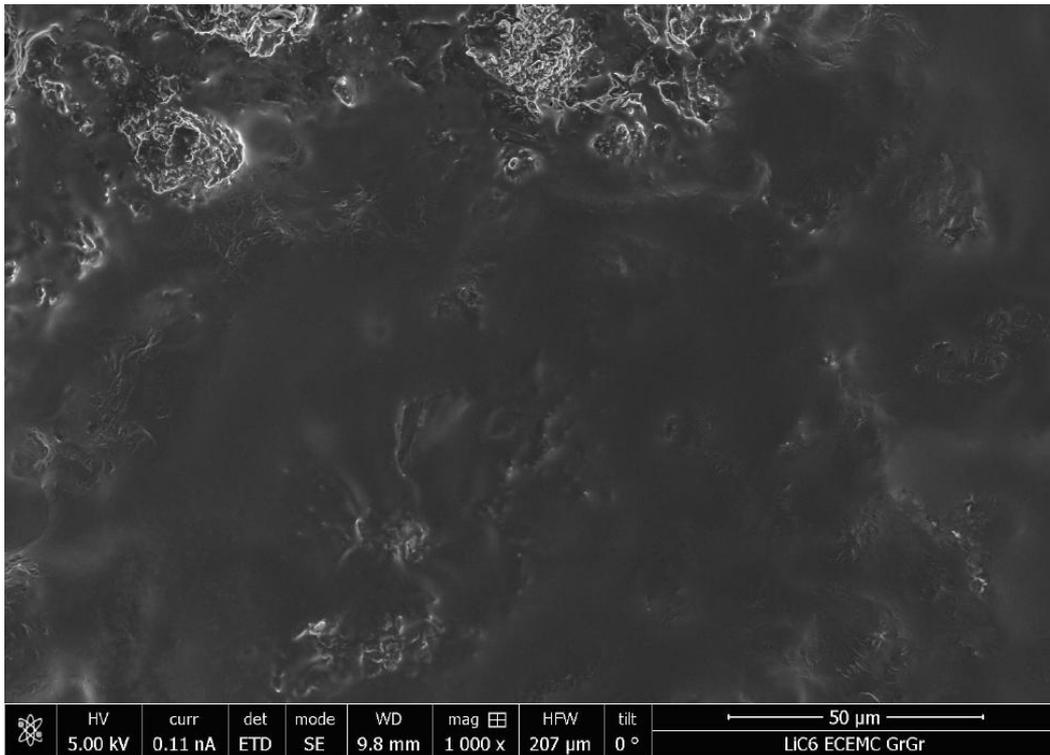
*Annexe 13 : Spectres F 1s, Li 1s et P 2p des électrodes de graphite à l'état lithié après 30 cycles (45 °C, régime C/5 ; D/5) en piles symétriques contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AS*



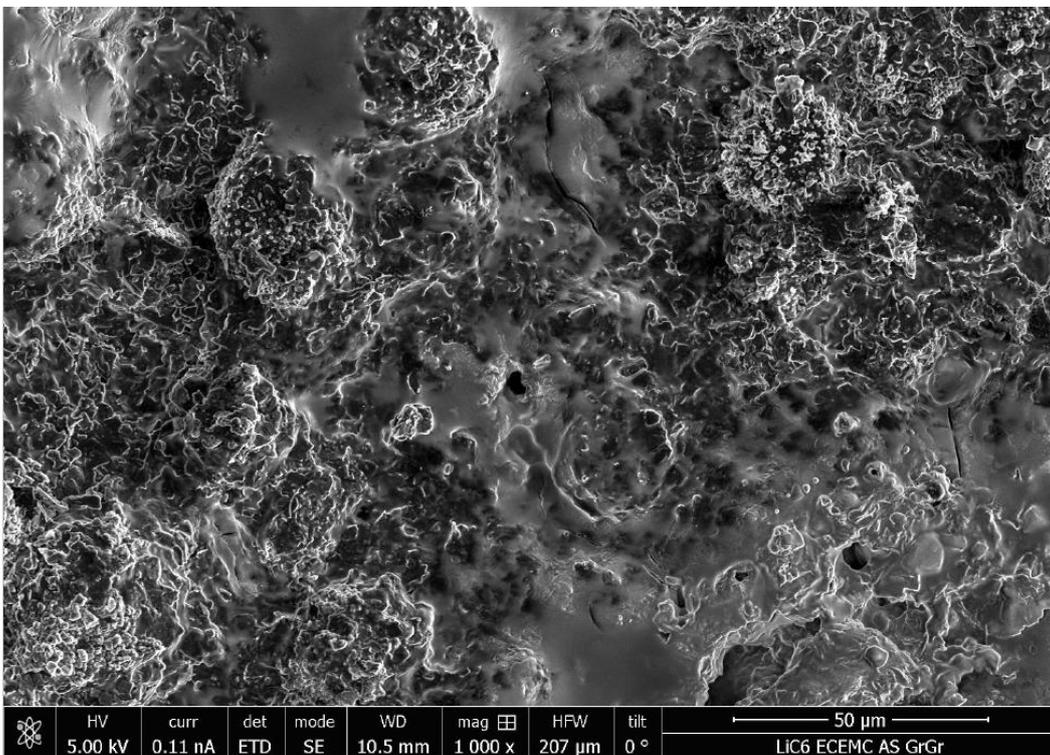
Annexe 14 : Spectres infrarouge de la poudre issue de la réaction entre AS et le MeOLi (a), du diméthyl succinate (b), du méthanolate de lithium (c), du DMC (d) et d'AS (e)



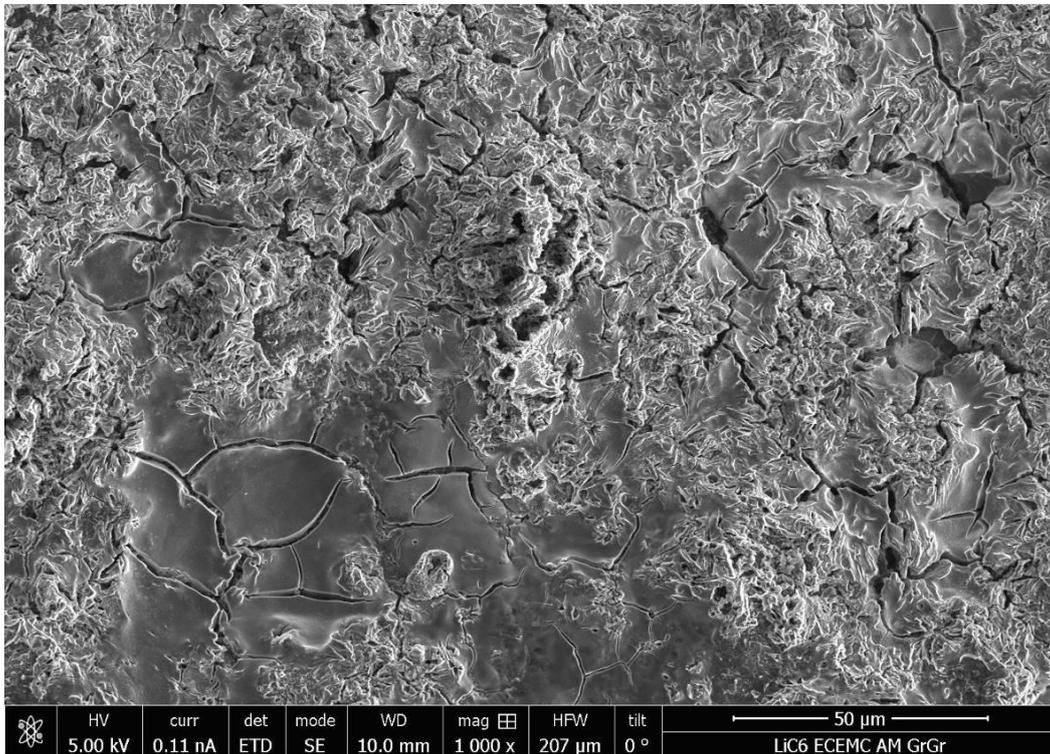
Annexe 15 : Image MEB de la surface de l'électrode de graphite lithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique Gr/Gr à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M



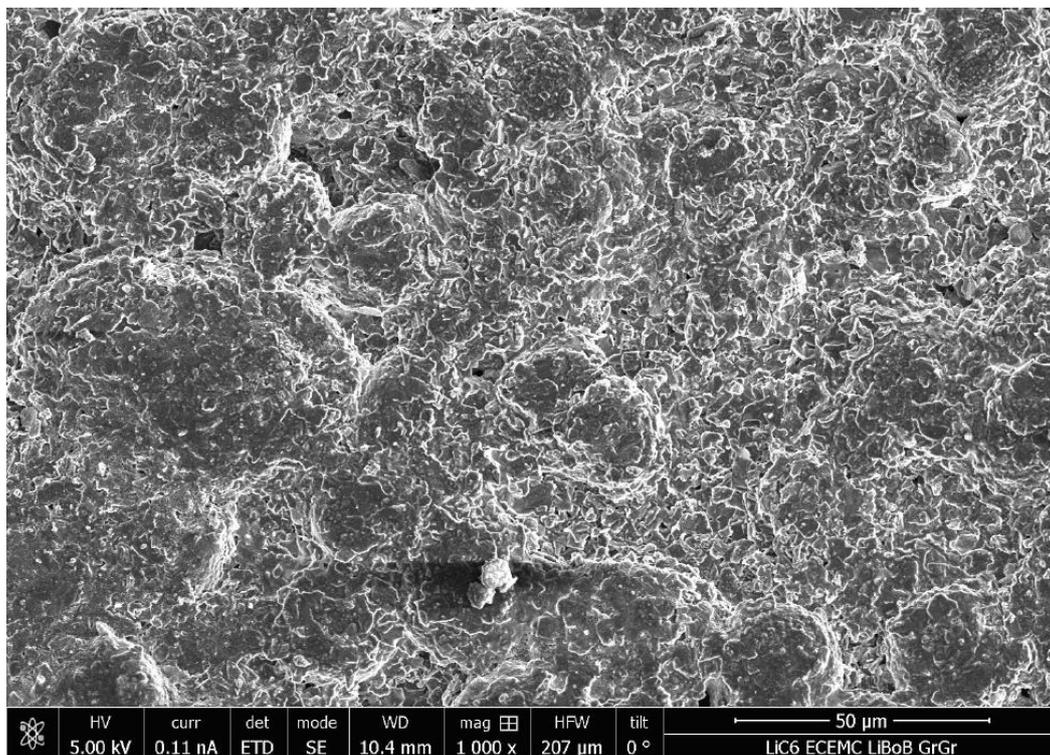
Annexe 16 : Image MEB de la surface de l'électrode de graphite lithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique Gr/Gr à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M + 1 % d'AS



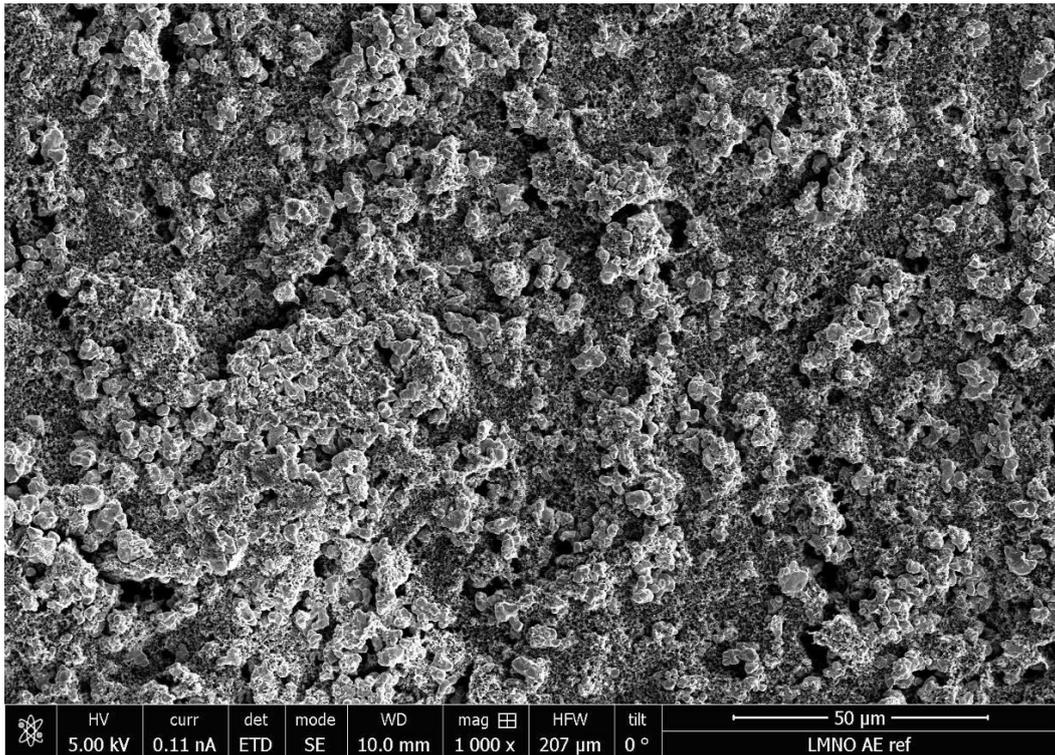
Annexe 17 : Image MEB de la surface de l'électrode de graphite lithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique Gr/Gr à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M + 1 % d'AM



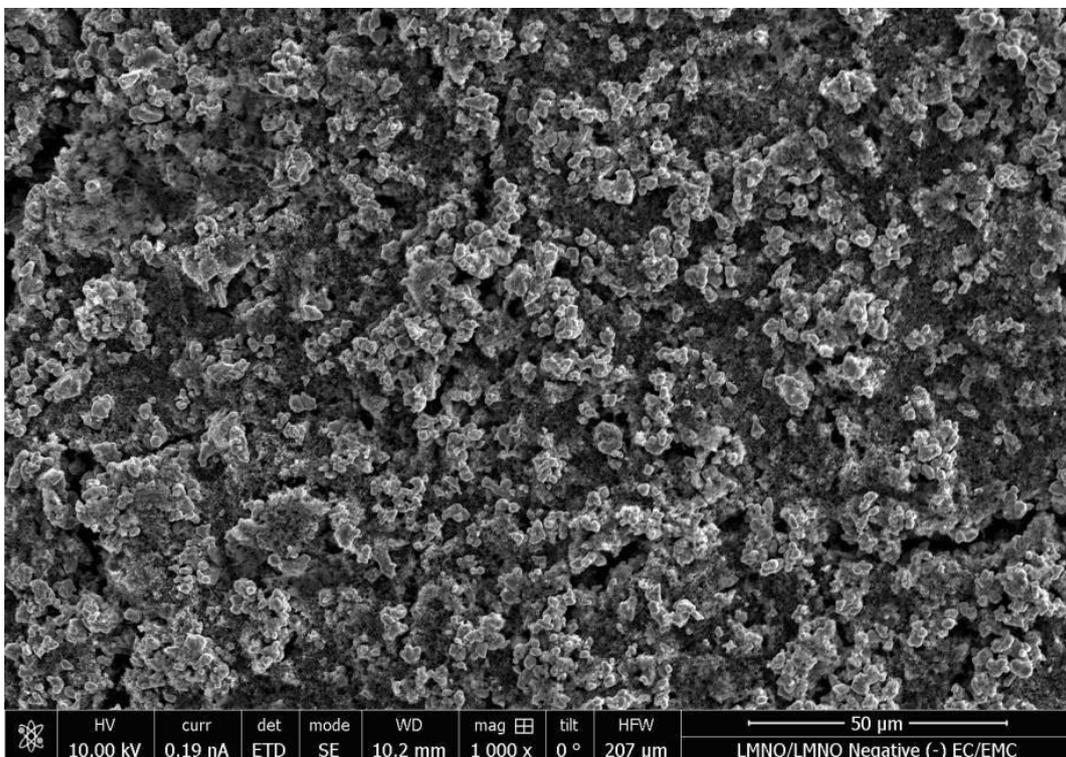
Annexe 18 : Image MEB de la surface de l'électrode de graphite lithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique Gr/Gr à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M + 1 % de LiBOB



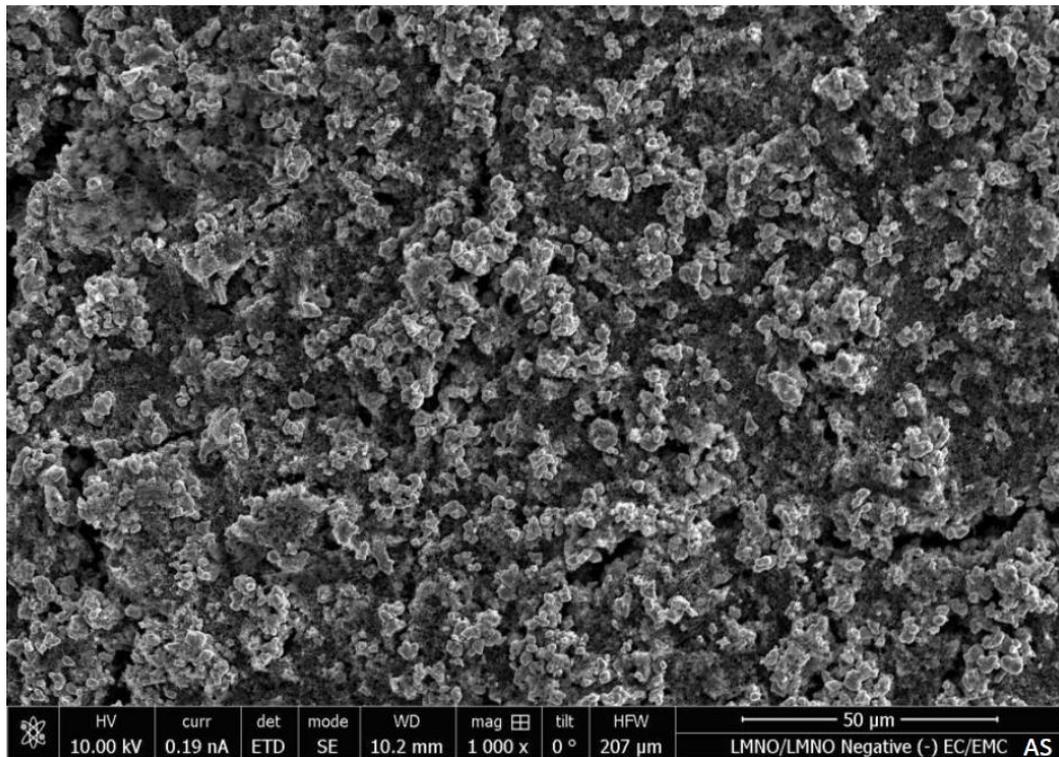
Annexe 19 : Image MEB de l'échantillon de référence de l'électrode LNMO avant cyclage



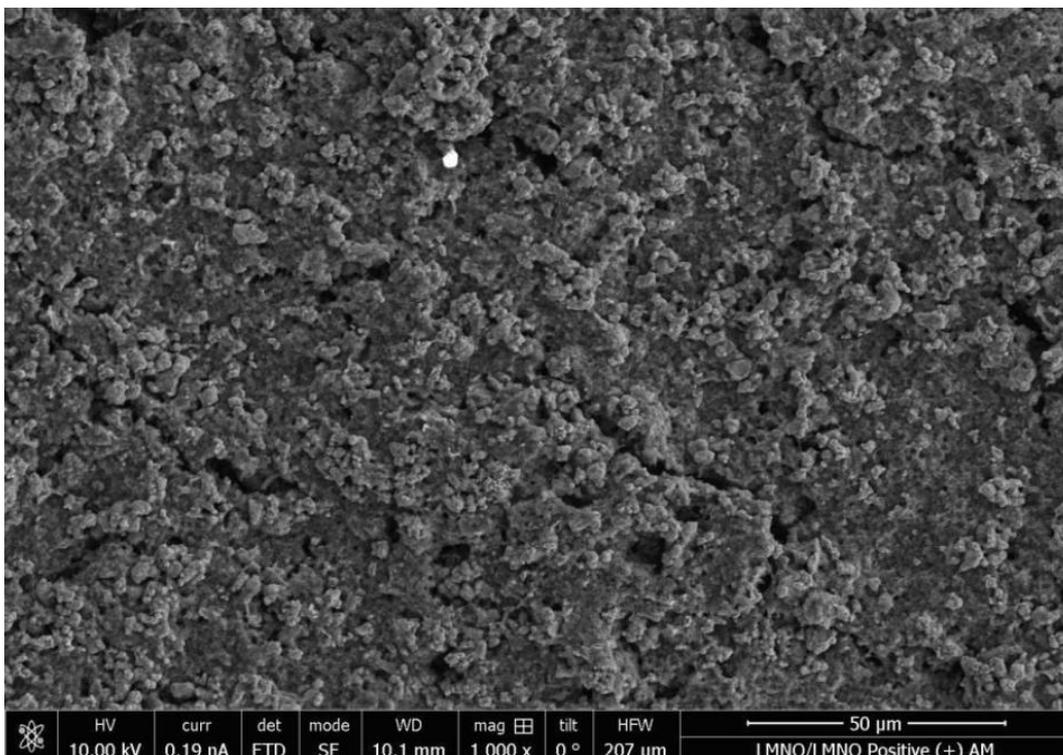
Annexe 20 : Image MEB de la surface de l'électrode LNMO délithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M



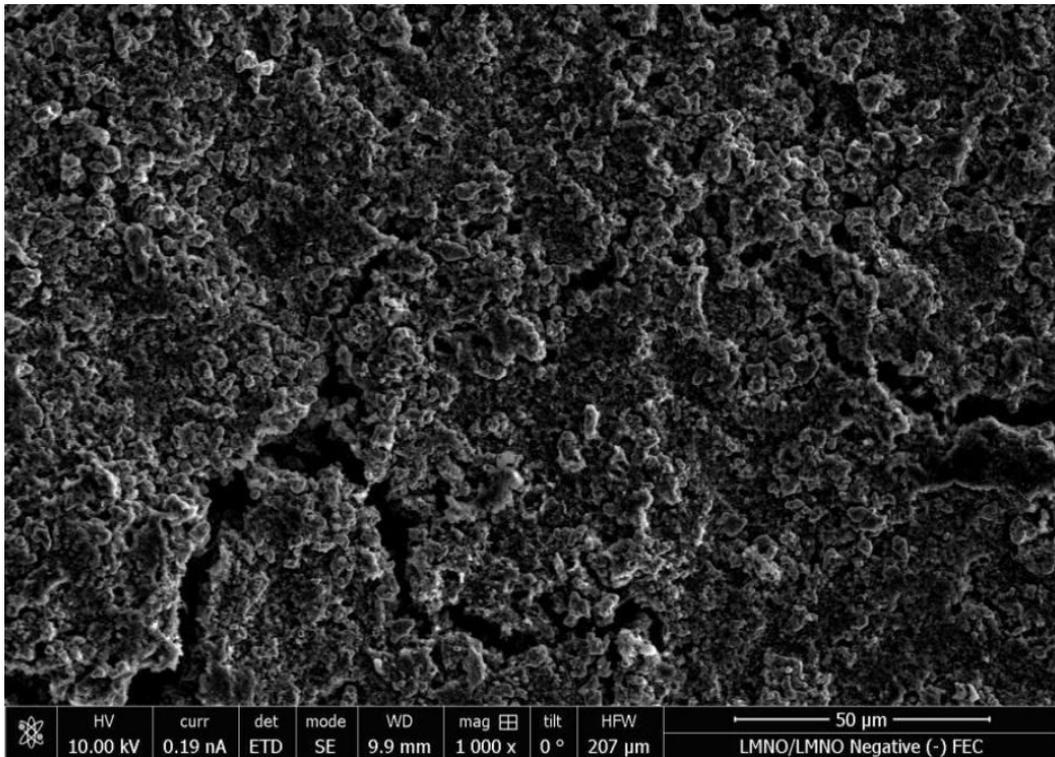
Annexe 21 : Image MEB de la surface de l'électrode LNMO délithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M +1 % d'AS



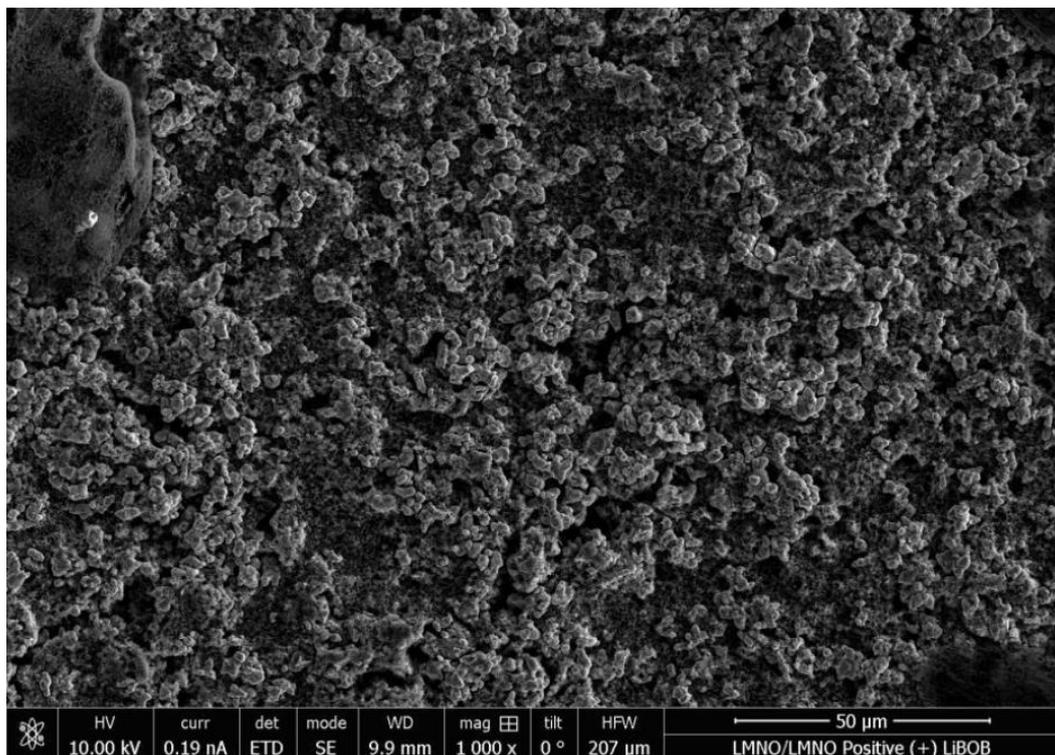
Annexe 22 : Image MEB de la surface de l'électrode LNMO délithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M +1 % d'AM



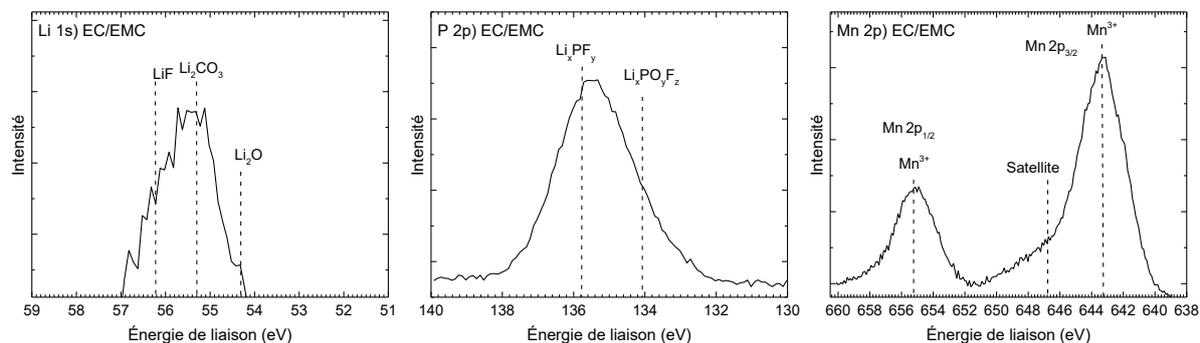
Annexe 23 : Image MEB de la surface de l'électrode LNMO délithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M +1 % de FEC



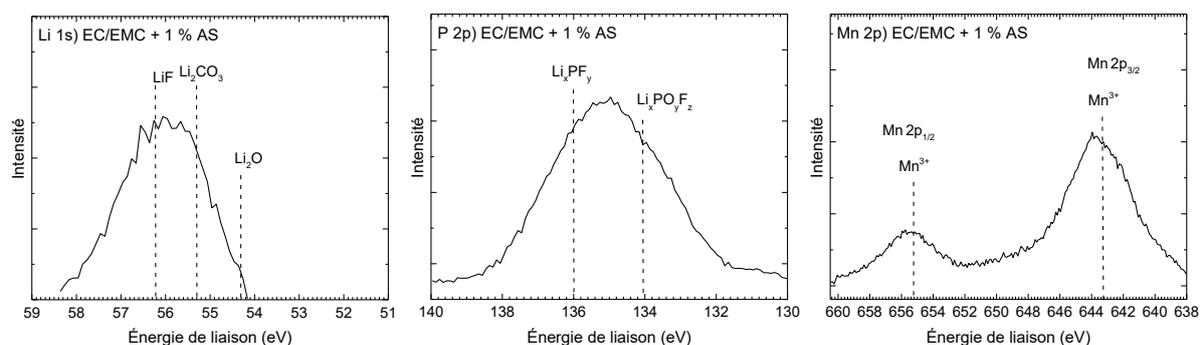
Annexe 24 : Image MEB de la surface de l'électrode LNMO délithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M +1 % de LiBOB



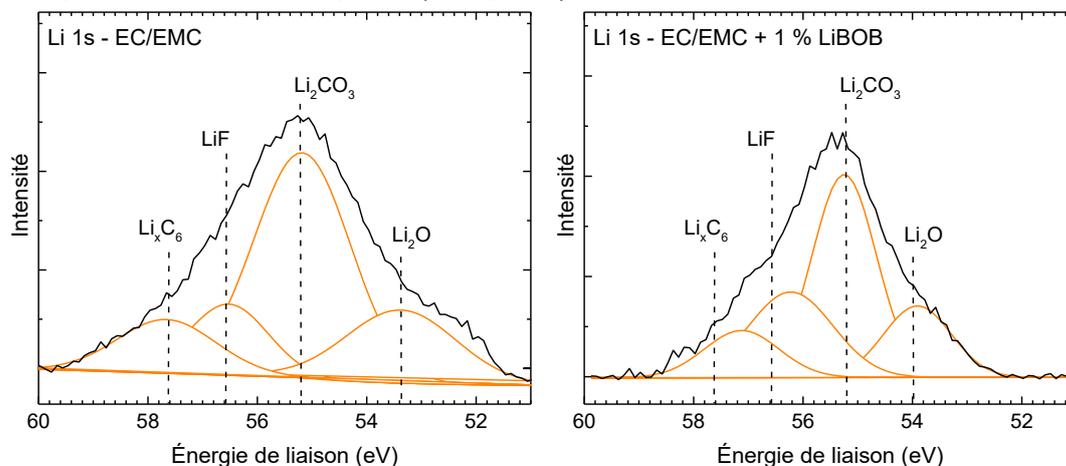
Annexe 25 : Spectres Li 1s, P 2p et Mn 2p de électrodes LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en pile symétrique LNMO/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans AS



Annexe 26 : Spectres Li 1s, P 2p et Mn 2p de électrode LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en pile symétrique LNMO/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AS

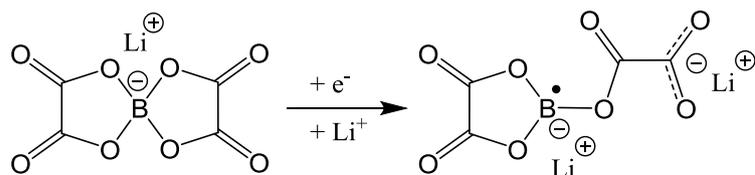
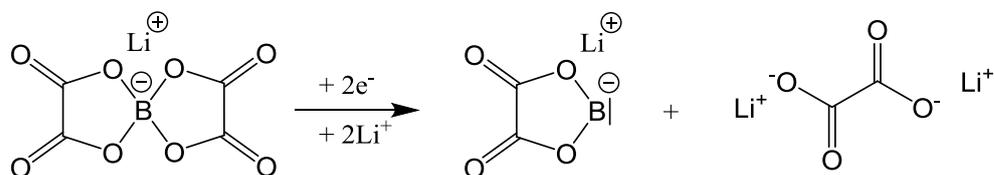


Annexe 27 : Spectres Li 1s déconvolués des électrodes de graphite ayant cyclées 30 fois en cellule Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % de LiBOB

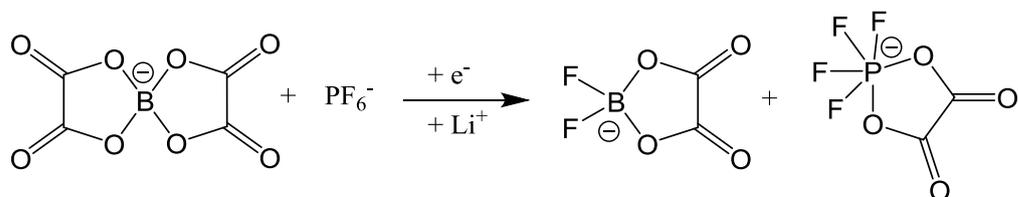


Annexe 28 : Différents mécanismes de réduction proposés pour LiBOB sur une électrode de graphite

Mécanismes de réduction issus de la référence<sup>[214]</sup>

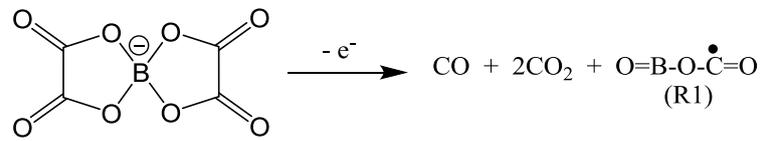


Mécanisme électrochimique de réaction entre l'anion  $\text{PF}_6^-$  et LiBOB<sup>[215]</sup>

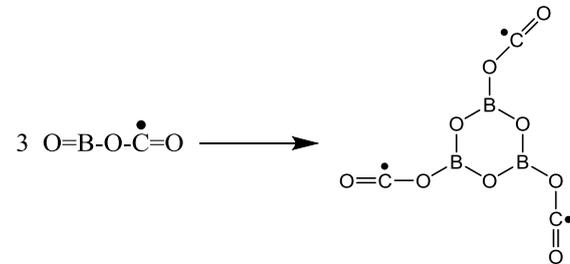
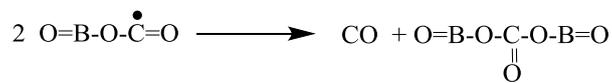


Annexe 29 : Mécanismes d'oxydation proposés pour LiBOB sur l'électrode LNMO

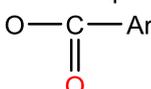
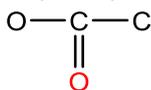
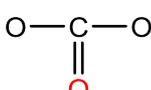
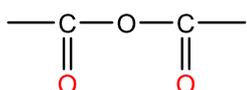
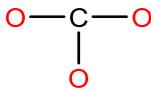
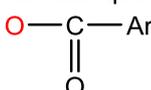
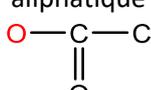
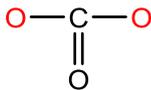
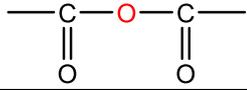
Mécanismes issus de la référence<sup>[216]</sup>



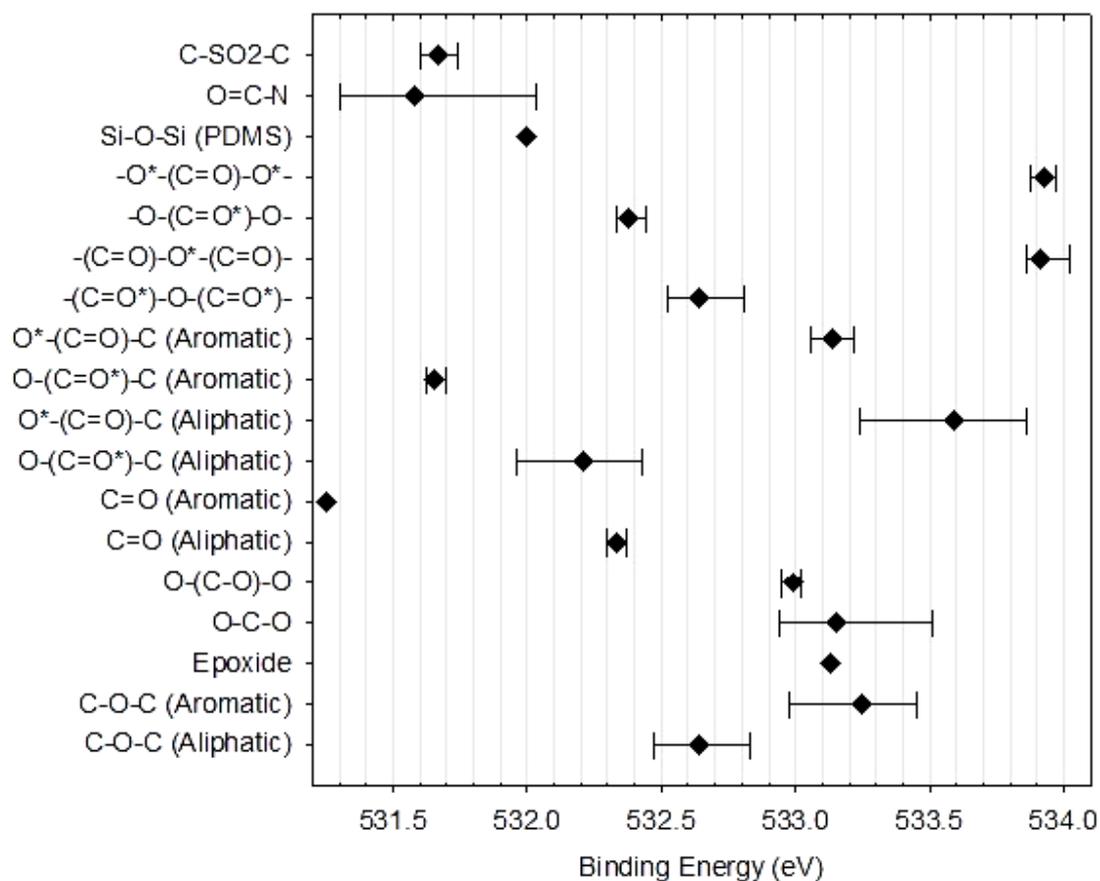
L'intermédiaire boré R1 obtenu est ensuite susceptible de réagir sur d'autres intermédiaires R1 formés selon les mécanismes ci-dessous<sup>[216]</sup>.



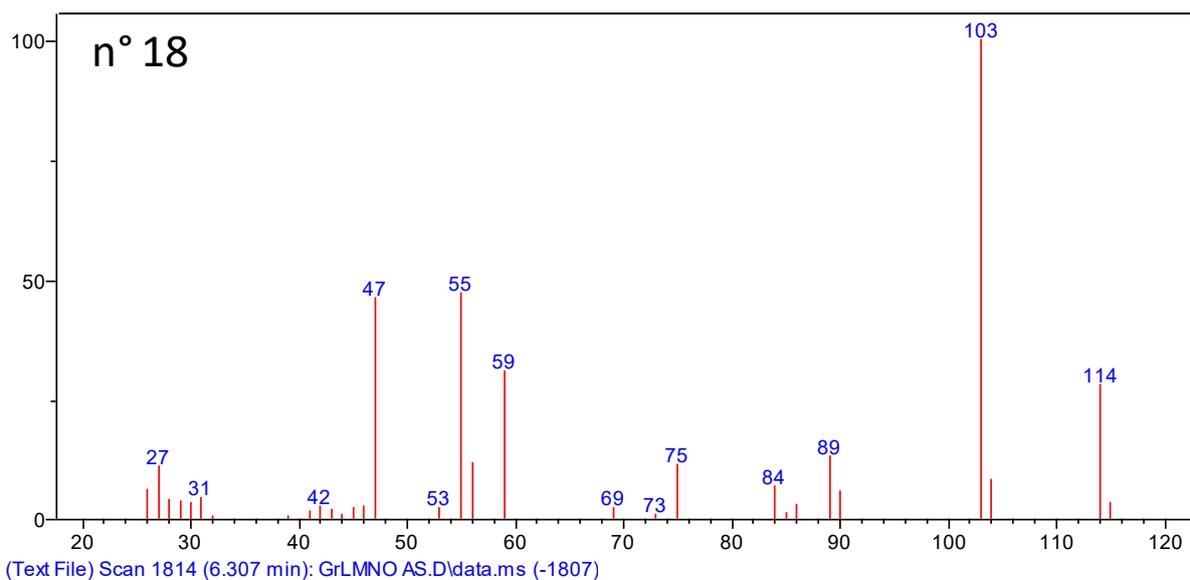
Annexe 30 : Tableau récapitulatif de valeurs d'énergies de liaison du spectre O 1s obtenues auprès de la référence<sup>[206]</sup>

Groupements/fonctions	Énergie de liaison (eV)	Déviatiion standard (eV)
C=O (aromatique)	531,3	/
aromatique 	531,7	0,05
aliphatique 	532,2	0,2
C=O (aliphatique)	532,3	0,05
	532,4	0,05
C-O-C (aliphatique)	532,7	0,2
	532,7	0,2
C-OH (aliphatique)	532,9	0,2
	533,0	0,05
époxyde	533,1	/
aromatique 	533,1	0,1
C-O-C (aromatique)	533,2	0,2
O-C-O	533,2	0,3
aliphatique 	533,6	0,3
C-OH (aromatique)	533,6	/
	533,9	0,05
	533,9	0,1

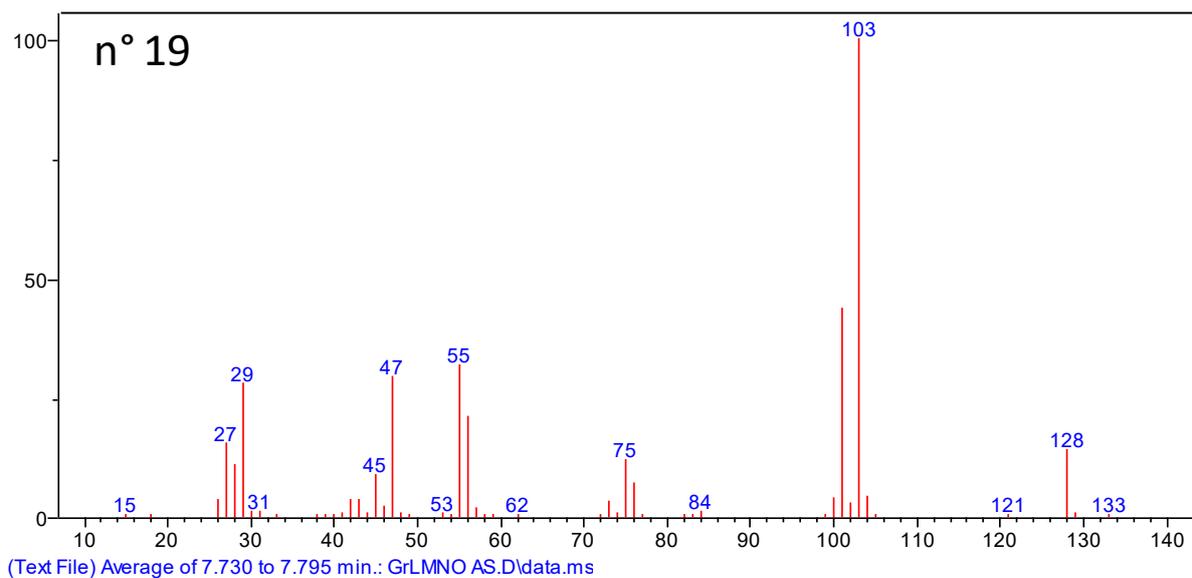
Annexe 31 : Récapitulatif de quelques énergies de liaison du spectre de l'oxygène O 1s  
Énergies de liaison issues de la référence<sup>[226]</sup>



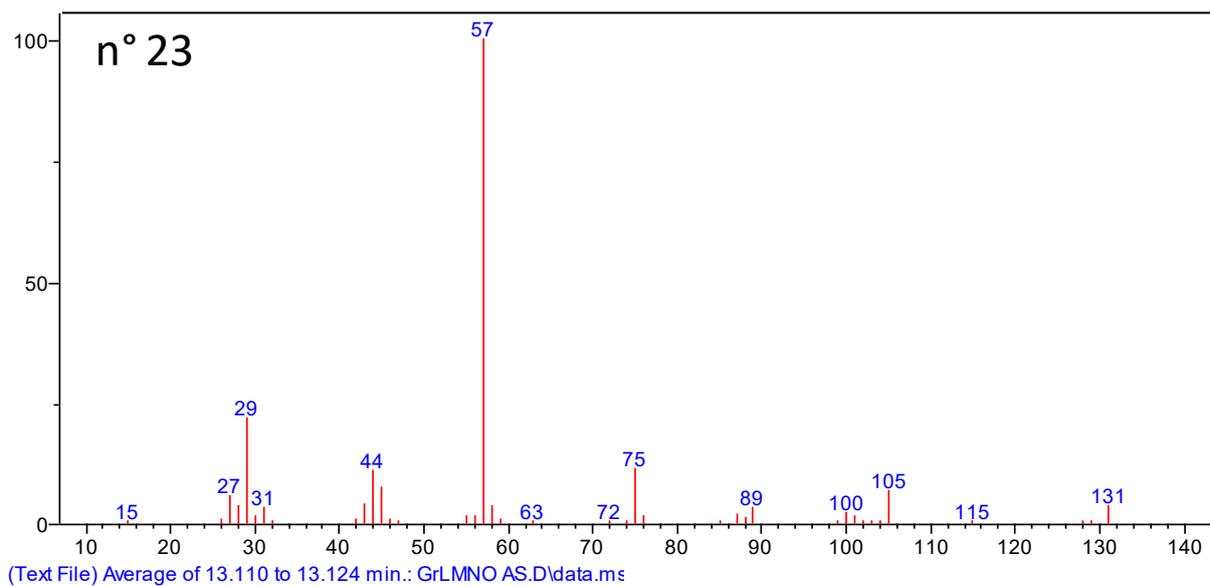
Annexe 32 : Spectre de masse du composé inconnu n° 18 (chapitre V)



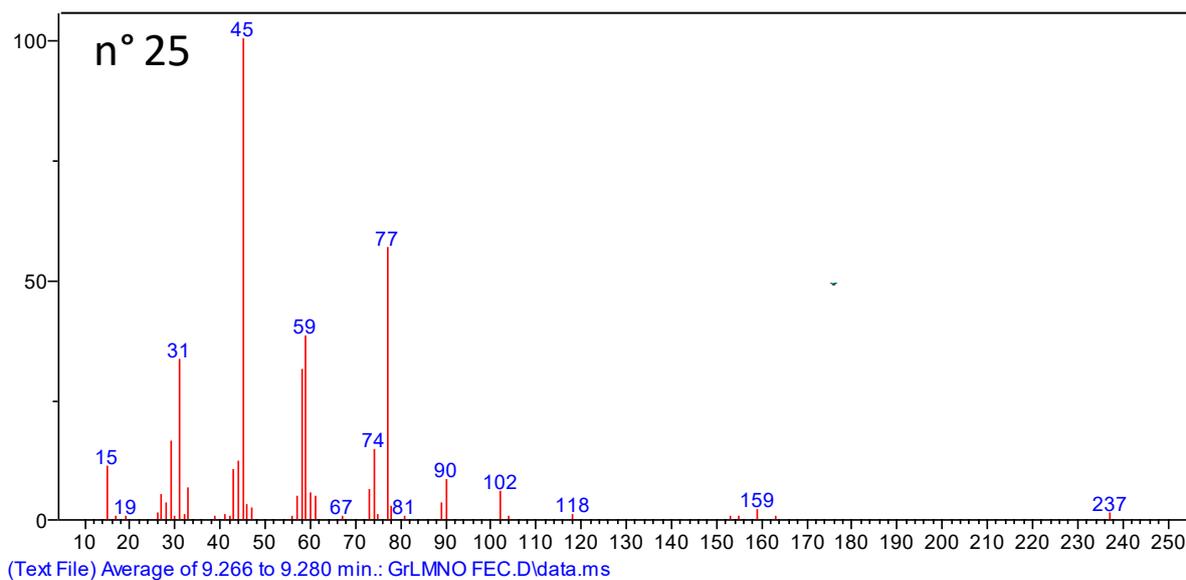
Annexe 33 : Spectre de masse du composé inconnu n° 19 (chapitre V)



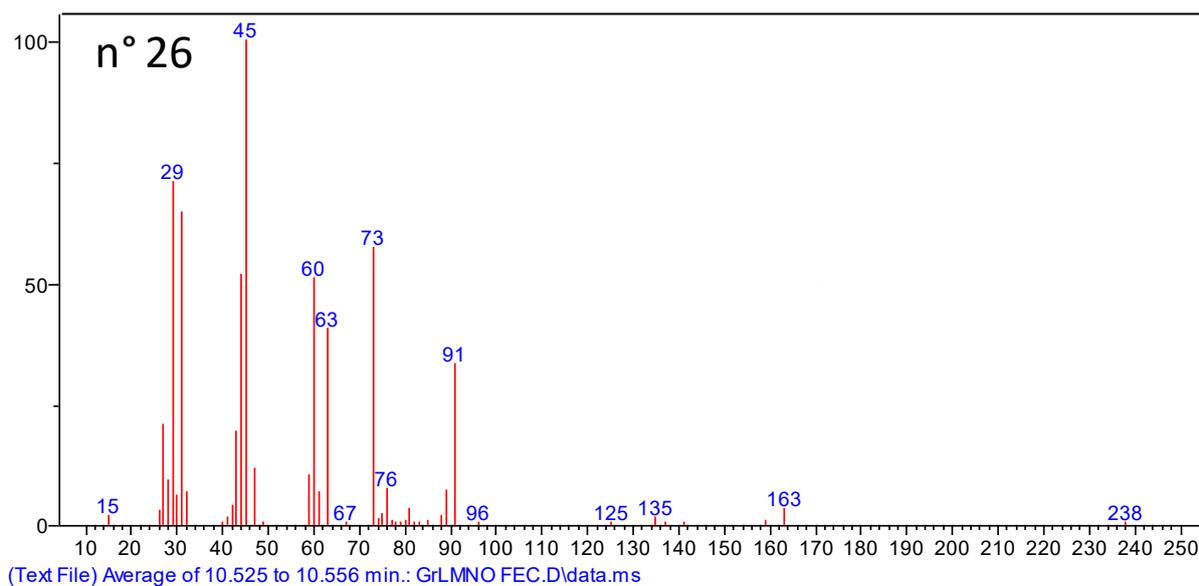
Annexe 34 : Spectre de masse du composé inconnu n° 23 (chapitre V)



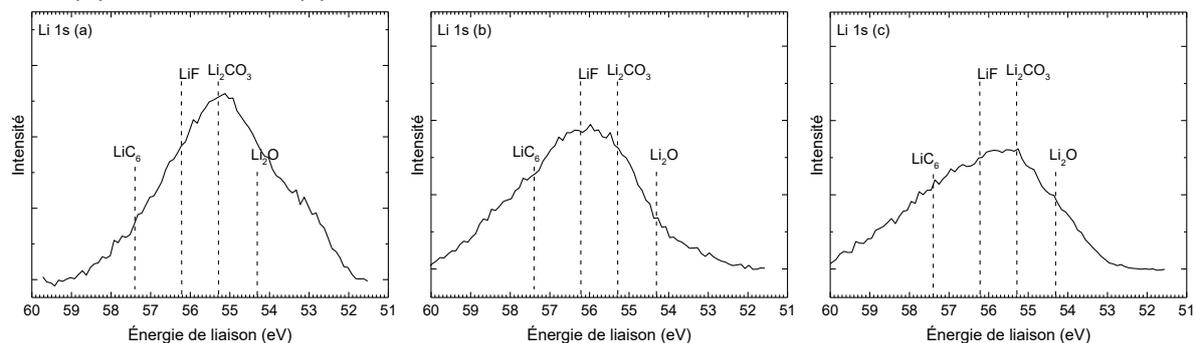
Annexe 35 : Spectre de masse du composé inconnu n° 25 (chapitre V)



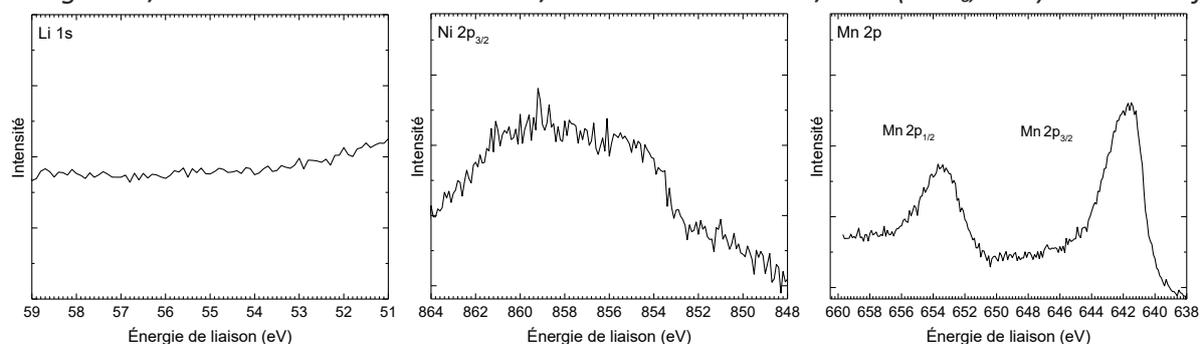
Annexe 36 : Spectre de masse du composé inconnu n° 26 (chapitre V)



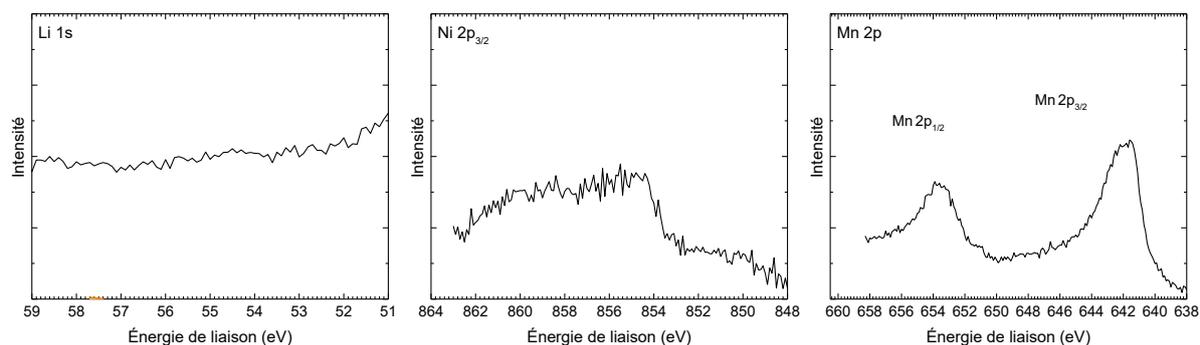
Annexe 37 : Spectres Li 1s des électrodes de graphite à l'état lithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en accumulateur Gr/Gr contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AS (a), 1 % d'AM (b) et 1 % de FEC (c)



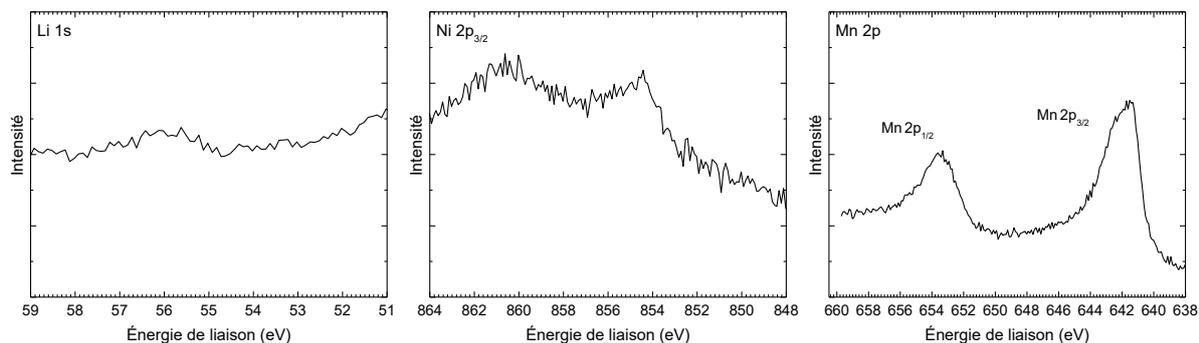
Annexe 38 : Spectres Li 1s, Mn 2p et Ni 2p de électrode LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans additif



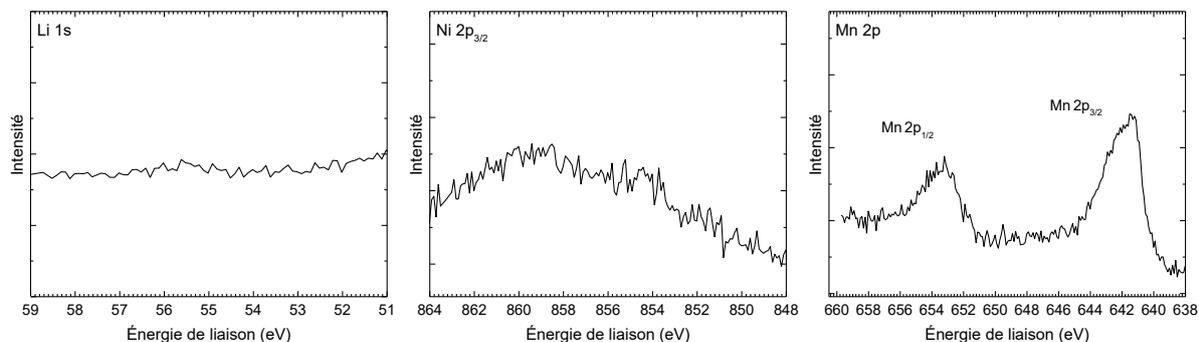
Annexe 39 : Spectres Li 1s, Mn 2p et Ni 2p de électrode LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % de LiBOB



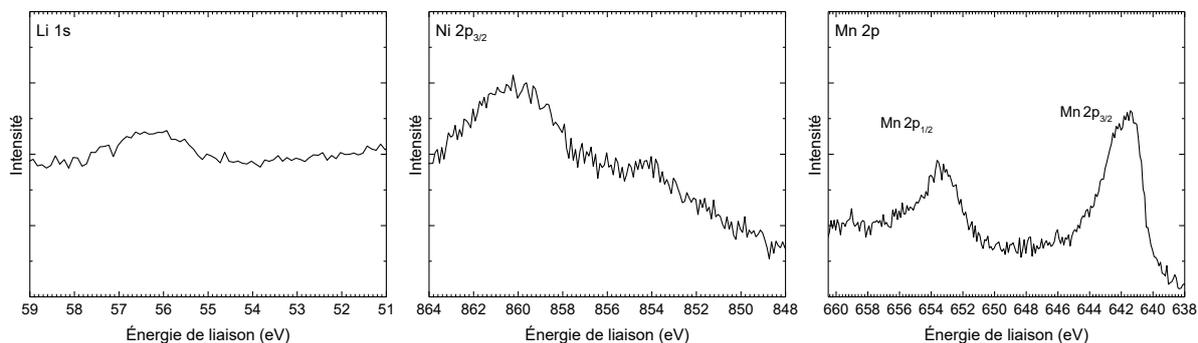
Annexe 40 : Spectres Li 1s, Mn 2p et Ni 2p de électrode LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AS



Annexe 41 : Spectres Li 1s, Mn 2p et Ni 2p de électrode LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AM



Annexe 42 : Spectres Li 1s, Mn 2p et Ni 2p de électrode LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % de FEC



Annexes

Annexe 43 : Tableau récapitulatif des données obtenues par XPS concernant les électrodes de graphite cyclées en accumulateur Gr/LNMO et accumulateurs symétriques Gr/Gr à 45 °C en régime C/5

Composés Liaisons Fonctions	Composés en surface des électrodes Gr cyclées en système Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M)					Composés en surface des électrodes Gr cyclées en système Gr/Gr contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M)					
	/	1 % AS	1 % AM	1 % FEC	1 % LiBOB	/	1 % AS	1 % AM	1 % FEC	1 % LiBOB	
C 1s	C-C, C-H	+++	++	+++	+	+	+++	+++	+++	/	+++
	Graphite	+	+	+	+	+	x	x	x	/	x
	Noir de carbone	x	x	x	x	x	x	x	x	/	x
	C-O	+	++	+++	++	+	++	+	++	/	++
	CO <sub>2</sub>	++	++	++	+	+++	+	++	++	/	++
	CO <sub>3</sub>	+	+	+	+	+	+	+	++	/	+
	C-F	x	x	x	x	x	x	x	x	/	x
O 1s	PEO	+	++	++	+++	++	++	++	++	/	++
	CO <sub>2</sub>	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	/	++
	Li <sub>2</sub> O	+	+	x	+	x	x	x	x	/	x
	M-O	+	++	+	+++	+	x	x	x	/	x
	Phosphates	+	+	++	+	+	+	+	+	/	+
	B-O-B	x	x	x	x	x	x	x	x	/	+
F 1s	PVDF	x	x	x	x	x	x	x	x	/	x
	MnF <sub>2</sub>	x	x	x	x	x	x	x	x	/	x
	LiF	+++	++	+++	++	+	+++	+++	+	/	+++
	Fluoro-phosphates	+	+	+	+++	+	x	x	+	/	+
LiPF <sub>6</sub>	+	++	+++	+	+++	+	+	+++	/	++	

Annexes

Annexe 44 : Tableau récapitulatif des données obtenues par XPS concernant les électrodes LNMO cyclées en accumulateur Gr/LNMO et accumulateurs symétriques LNMO/LNMO à 45 °C en régime C/5

Composés	Liaisons Fonctions	Composés en surface des électrodes LNMO cyclées en système Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M)					Composés en surface des électrodes LNMO cyclées en système LNMO/LNMO contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M)				
		/	1 % AS	1 % AM	1 % FEC	1 % LiBOB	/	1 % AS	1 % AM	1 % FEC	1 % LiBOB
C 1s	C-C, C-H	++	++	++	+	++	+++	+++	+++	+++	+++
	Graphite	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Noir de carbone		+++	+++	+++	+++	++	+	+	+	+
	C-O	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
	CO <sub>2</sub>	+	+	++	++	+	+	+	+	+	+
	CO <sub>3</sub>	++	++	++	+	++	+	+	+	+	+
	C-F	x	x	x	+	x	x	x	x	x	x
O 1s	PEO	+++	+++	+++	+++	++	+++	++	+++	+++	+++
	CO <sub>2</sub>	++	+	++	+	+++	++	+	++	+	++
	Li <sub>2</sub> O	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	M-O	+	+	+	+	++	x	x	x	x	+
	Phosphates		+	+	++	+	++	++	+	++	+
	B-O-B	x	x	x	x	+	x	x	x	x	x
F 1s	PVDF	+++	++	+++	+++	+++	+		++	++	+
	MnF <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	++	++	x	++	x
	LiF	x	+	x	+	x		++	+++	++	+
	Fluoro-phosphates		x	+++	++	+++	++	+	++	+++	+++
	LiPF <sub>6</sub>	x	+	x	+	x	x	+++	x	++	+

# Liste des figures

Figure 1 : Schéma d'une batterie lithium-ion en charge et en décharge .....	18
Figure 2 : Illustration schématique des matériaux d'anode pour batteries lithium-ion représentant leur potentiel (en V vs $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) en fonction de leur capacité (en $\text{mAh.g}^{-1}$ ) <sup>[19]</sup> .....	20
Figure 3 : Réaction d'insertion du lithium dans le graphite .....	20
Figure 4 : Illustration de la structure du graphite à l'état lithié ( $\text{LiC}_6$ ) (vue selon l'axe c (b)) <sup>[22]</sup> .....	21
Figure 5 : Profil de charge/décharge d'une électrode de graphite artificielle en régime C/25 en fonction de la composition de l'électrode (de 6C/graphite à $\text{LiC}_6$ /graphite lithié) adapté de la référence <sup>[23]</sup> .....	21
Figure 6 : Mécanisme d'insertion du lithium dans la structure du graphite selon le modèle de Daumas-Hérolde.....	22
Figure 7 : Réaction d'insertion du lithium dans la LTO.....	23
Figure 8 : Illustration schématique des matériaux de cathode pour batteries lithium-ion représentant leur potentiel (en V vs $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) en fonction de leur capacité (en $\text{mAh.g}^{-1}$ ) <sup>[34]</sup> .....	24
Figure 9 : Évolution de la structure d'une cathode Li-rich au cours des cyclages <sup>[40]</sup> .....	26
Figure 10 : mécanisme d'insertion et désinsertion du lithium dans la $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ .....	27
Figure 11 : Profile de charge/décharge d'une cathode $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ en demi-pile Li/LNMO adapté de la référence <sup>[46]</sup> .....	27
Figure 12 : Chemins de diffusion du lithium dans les spinelles $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ appartenant aux groupes d'espaces (a) $\text{Fd-3m}$ et (b) $\text{P4}_3\text{32}$ <sup>[47]</sup> .....	28
Figure 13 : Représentation schématique de la SEI proposée par Aurbach et Peled (adapté des références <sup>[106],[107]</sup> ).....	36
Figure 14 : Représentation schématique de la structure de la SEI basée sur un gradient de concentration (adaptée de la référence <sup>[110]</sup> ).....	37
Figure 15 : Représentation schématique de la SEI sur le graphite selon la référence <sup>[109]</sup> .....	37
Figure 16 : Réactions des composés de la SEI avec le dioxygène ou l'eau en cas de contact de l'électrode avec l'atmosphère (d'après les références <sup>[113],[114],[115]</sup> ) .....	38
Figure 17 : Représentation schématique de l'interphase à l'anode en graphite (a) et à la cathode LFP délithiée ( $E = 4,2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ) (d'après la référence <sup>[110]</sup> ).....	39
Figure 18 : Mécanismes de dégradations des alkylcarbonates linéaires selon un mécanisme à un ou deux électrons.	40
Figure 19 : Mécanismes de réactions de radicaux formés au cours de la dégradation des alkylcarbonates linéaires <sup>[122]</sup> .....	40
Figure 20 : Réduction électrochimique des alkylcarbonates cycliques(références <sup>[123],[124],[97]</sup> ) .....	41
Figure 21 : Mécanisme de formation des polymères de la série 1n, 2n et 3n (réf <sup>[125]</sup> ).....	41
Figure 22 : Mécanisme de formation des polymères de la série 7n (réf <sup>[125]</sup> ).....	42
Figure 23 : Mécanismes de réduction de $\text{LiPF}_6$ , $\text{LiBF}_4$ , $\text{LiNTf}_2$ (lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide) et $\text{LiTf}$ (lithium trifluoromethanesulfonate) <sup>[126]</sup> .....	42
Figure 24 : Mécanismes de réduction proposés du fluoroéthylène carbonate (issus des références <sup>[127],[92],[130],[131]</sup> ) ....	43
Figure 25 : mécanisme proposé pour la réduction du $\text{LiBoB}$ à l'interface du graphite (d'après la référence <sup>[132]</sup> ) .....	43
Figure 26 : Mécanismes de décomposition en oxydation de l'EC et du DMC (d'après la référence <sup>[133]</sup> ) .....	44
Figure 27 : Mécanismes de formations de polymères issus des produits de dégradations en oxydation d'EC (d'après la référence <sup>[133]</sup> ).....	45
Figure 28 : Mécanisme de formation d'un polymère linéaire par oxydation à la cathode du $\text{LiBoB}$ (d'après la référence <sup>[134]</sup> ).....	45
Figure 29 : mécanisme proposé pour l'oxydation du FEC à haut potentiel conduisant à la formation d'oligomères (d'après la référence <sup>[136]</sup> ).....	46
Figure 30 : Réactions de réductions d'impuretés ( $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{O}_2$ , $\text{CO}_2$ ) présentes dans l'électrolyte (d'après la référence <sup>[7]</sup> ). 47	47
Figure 31 : Décomposition thermique de $\text{LiPF}_6$ et réactions des produits de décomposition avec l'eau pour former HF et $\text{POF}_3$ .....	47
Figure 32 : Action d'HF sur $\text{LiPF}_6$ .....	47

Figure 33 : Action de $PF_5$ sur différents composants de la SEI ou de l'électrolyte (d'après les références <sup>[137],[138]</sup> ) .....	48
Figure 34 : Circuits équivalents utilisés pour modéliser l'interface lithium/électrolyte suivant un modèle (a) SEI <sup>[141]</sup> , (b) PEI <sup>[141]</sup> et (c) un circuit de Randles modifié.....	50
Figure 35 : Diagrammes de Nyquist réalisés sur des piles symétriques lithium/lithium contenant (a) EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) et (b) EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) après différents temps de contact avec l'électrolyte à 20 °C.....	52
Figure 36 : Modélisation du diagramme de Nyquist obtenu après 75 heures de temps de contact entre le lithium et l'électrolyte EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) à 20 °C selon les trois modèles proposés (figure 34) ; courbe mesurée (O) et modélisation (—) .....	53
Figure 37 : Evolution temporelle de (a) la résistance de la SEI ( $R_{SEI}$ ), (b) la capacitance de la SEI ( $C_{SEI}$ ) et (c) la constante de temps ( $\tau$ ) pour les cellules Li/Li avec différents électrolytes à 20 °C.....	56
Figure 38 : Structure de l'anhydride succinique .....	57
Figure 39 : Diagrammes de Nyquist à 20 °C sur des piles symétriques lithium/lithium contenant EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) + 1 % AS après différents temps de contact avec l'électrolyte à 20 °C.....	58
Figure 40 : Diagrammes de Nyquist à 45 °C sur des piles symétriques lithium/lithium contenant EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) + 1 % AS après différents temps de contact avec l'électrolyte à 45 °C.....	59
Figure 41 : Constantes de temps calculées pour EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) + 1 % d'AS à 20 °C (▲) et 45 °C (●) avec les valeurs obtenues après modélisation de l'interface selon le circuit de Randles modifié .....	60
Figure 42 : Mesures par EIS réalisées à 20 °C après différents temps de contact avec l'électrolyte à 20 °C sur des piles symétriques lithium/lithium contenant (a) EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M), + 1 % AS (b), + 1 % AM (c), + 1 % FEC (d) ou + 1 % LiBOB (e).....	62
Figure 43 : Structure des additifs anhydride succinique, anhydride maléique, fluoroéthylène carbonate et lithium bis(oxalato)borate.....	63
Figure 44 : Représentation graphique de (a) la résistance de la SEI ( $R_{SEI}$ ), (b) la capacitance de la SEI ( $C_{SEI}$ ), (c) la résistance du transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et (d) la constante de temps ( $\tau$ ) au cours du temps pour les piles symétriques lithium/lithium contenant EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) + 1 % AS, AM, FEC ou LiBOB à 20 °C.....	64
Figure 45 : Profils d'intercalation et de désintercalation du lithium dans le graphite obtenus en demi-pile Li/Gr contenant EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) sans et avec 1 % d'AS à 20 °C en régime C/10 .....	68
Figure 46 : Profils d'intercalation et de désintercalation du lithium dans le graphite obtenus en demi-pile Li/Gr contenant EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) sans et avec 1 % d'AS à 45 °C en régime C/10 .....	69
Figure 47 : Mesures par spectroscopie d'impédance réalisées à l'état lithié après 2 cycles (régime C/5 ; D/5) sur des demi-piles Li/Gr contenant EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) + 1 % d'AS à 20 °C et 45 °C.....	69
Figure 48 : Cyclage d'une cellule symétrique Gr/Gr à 3 électrodes contenant EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) à 45 °C (C/5, D/5). Les courbes bleue (—) et rouge (—) montrent le potentiel de chacune des électrodes de graphite (V vs. $Li^+/Li$ ). La courbe noire (—) présente la tension (V) aux bornes de la cellule Gr/Gr.....	71
Figure 49 : Capacités de charge/décharge en fonction du nombre de cycle de piles symétriques Gr/Gr à 45 °C contenant EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) sans ou avec 1 % d'AS (C/5 ; D/5) .....	71
Figure 50 : Diagrammes de Nyquist à 45 °C des électrodes de graphite lithiées en cellule symétrique Gr/Gr contenant EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) sans et avec 1 % d'AS après 30 cycles (C/5 ; D/5 à 45 °C) .....	72
Figure 51 : Circuit équivalent de type Randles modifié pour la modélisation des diagrammes de Nyquist.....	73
Figure 52 : Spectres C 1s (a) et F 1s (b) d'une électrode de graphite non cyclée.....	74
Figure 53 : Pourcentage atomique des éléments qui composent la SEI à la surface du graphite lithié après 30 cycles (45 °C, régime C/5 ; D/5) en piles symétriques contenant EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) sans et avec 1 % d'AS .....	75
Figure 54 : Spectres C 1s et O 1s des électrodes de graphite à l'état lithié après 30 cycles (45 °C, régime C/5 ; D/5) en piles symétriques contenant EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) sans (a, c) et avec 1 % d'AS (b, d) .....	76
Figure 55 : Chromatogrammes de GC des électrolytes : (a) référence EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) non cyclée, (b) EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) cyclé et (c) EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M) + 1 % AS cyclé.....	79
Figure 56 : Dégradation de $LiPF_6$ en présence de traces d'eau .....	80
Figure 57 : Mécanisme de formation de produits de dégradation de l'électrolyte EC/EMC ( $LiPF_6$ , 1 M), adapté de la référence <sup>[163]</sup> .....	81
Figure 58 : Ouverture du cycle d'AS par réaction avec les alcoolates de lithium .....	81

Figure 59 : Spectre infrarouge de la poudre inconnue récupérée après 24 heures de mise en contact entre AS et le MeOLi dans le solvant DMC .....	82
Figure 60 : Profils d'intercalation et de désintercalation du lithium dans le graphite obtenus en demi-pile Li/Gr contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) avec 1 % d'AM (a), 1 % de FEC (b) et 1 % de LiBOB (c) à 45 °C en régime C/10.....	84
Figure 61 : Capacités des cellules symétriques Gr/Gr en régime C/5, (charge : symboles pleins ; décharge : symboles vides) contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) (●), + 1 % AS (▲), + 1 % AM (▼), + 1 % FEC (◆) et + 1 % LiBOB (■) à 45 °C.....	85
Figure 62 : Diagrammes de Nyquist à 45 °C des électrodes de graphite lithiées en cellule symétrique Gr/Gr contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans (a) et avec 1 % d'AS (b), d'AM (c), de FEC (d) ou de LiBOB (e) après 30 cycles (C/5 ; D/5 à 45 °C).....	87
Figure 63 : Pourcentage atomique des éléments qui composent la SEI à la surface du graphite lithié après 30 cycles (45 °C, régime C/5 ; D/5) en piles symétriques contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % d'AS, 1 % d'AM ou 1 % de LiBOB.....	88
Figure 64 : Spectres C 1s, O 1s, F 1s Li 1s, P 2p et B 1s des électrodes de graphite lithiées après cyclage en cellule Gr/Gr contenant les différents électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % d'AS, 1 % d'AM ou 1 % de LiBOB ...	89
Figure 65 : Chromatogrammes de GC des électrolytes : EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) (a) + 1 % AS (b), + 1 % AM (c), + 1 % FEC (d) ou + 1 % LiBOB (e) cyclés.....	91
Figure 66 : Profils de désinsertion/insertion du lithium dans l'électrode LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> obtenus en demi-pile Li/LNMO contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % d'AS à 45 °C en régime C/10.....	96
Figure 67 : Cyclage d'une cellule symétrique LNMO <sub>(1)</sub> /LNMO <sub>(2)</sub> à 3 électrodes contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) à 45 °C (C/5, D/5). Les courbes bleue (—) et rouge (—) montrent le potentiel de chacune des électrodes LNMO (V vs. Li <sup>+</sup> /Li). La courbe noire (—) présente la tension (V) aux bornes de la cellule LNMO <sub>(1)</sub> /LNMO <sub>(2)</sub> .....	99
Figure 68 : Représentation de la valeur absolue de la f.é.m (V) (E(LNMO <sub>(1)</sub> )-E(LNMO <sub>(2)</sub> )) de la cellule LNMO/LNMO en fonction de la capacité (mAh.g <sup>-1</sup> ).....	99
Figure 69 : Capacités obtenues à partir de la première charge des cellules symétriques LNMO/LNMO en régime C/5, D/5 à 45 °C (charge : symboles pleins ; décharge : symboles vides) contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans (●) ou avec 1 % d'AS (▲).....	100
Figure 70 : Suivi du potentiel des électrodes LNMO connectées (a) à la borne (+) et (b) à la borne (-) de la cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 °C contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1M).....	101
Figure 71 : Diagrammes de Nyquist à 45 °C après cyclage des électrodes LNMO à l'état délithié en pile symétrique LNMO/LNMO à 45 °C contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % d'AS.....	102
Figure 72 : Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des interfaces LNMO/électrolyte après cyclage en pile symétrique LNMO/LNMO.....	102
Figure 73 : Spectres XPS correspondant à C 1s, O 1s, F 1s et Mn 2p d'une électrode LNMO non cyclée à l'état lithié	104
Figure 74 : Pourcentage atomique des éléments de surface de l'électrode LNMO non cyclée.....	104
Figure 75 : Pourcentage atomique des éléments qui composent la surface de l'électrode LNMO à l'état délithié après 30 cycles (45 °C, régime C/5 ; D/5) en piles symétriques contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % d'AS (ces pourcentages prennent en compte la contribution du noir de carbone dans le calcul).....	106
Figure 76 : Spectres C 1s, O 1 et F 1s des électrodes LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en pile symétrique LNMO/LNMO contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) (a, c et e) sans et avec 1 % d'AS (b, d et f).....	107
Figure 77 : phosphates organiques fluorés et non fluorés .....	109
Figure 78 : Chromatogrammes de GC des électrolytes : (a) EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) cyclé et (b) EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) + 1 % AS cyclé 30 cycles en pile symétrique LNMO/LNMO à 45 °C.....	110
Figure 79 : Proposition de réactions de formation des succinates à partir de l'anhydride succinique à l'interface électrolyte/LNMO.....	112
Figure 80 : Capacités des cellules symétriques LNMO/LNMO en régime C/5, D/5 à 45 °C (charge : symboles pleins ; décharge : symboles vides) contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) (●), + 1 %AS (▲), + 1 % AM (▼), + 1 % FEC (◆) et + 1 % LiBOB (■).....	112
Figure 81 : Profils de désinsertion/insertion du lithium dans l'électrode LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> obtenus en demi-pile Li/LNMO contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % d'AM, de FEC ou de LiBOB à 45 °C en régime C/10.....	113

Figure 82 : Diagrammes de Nyquist obtenus à 45 °C pour les électrodes LNMO délithiées après 30 cycles en cellule symétrique à 45 °C en régime C/5, D/5 contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) avec 1 % d'AM, de FEC ou de LiBOB.....	115
Figure 83 : Spectres C 1s, O 1s, F 1s Li 1s, P 2p, Mn 2p et B 1s des électrodes de LNMO délithiées après cyclage en cellule LNMO/LNMO contenant les différents électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) avec 1 % d'AM, 1% de FEC ou 1 % de LiBOB.....	118
Figure 84 : Pourcentage atomique des éléments qui composent la surface des électrodes LNMO ayant cyclées 30 cycles en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 °C en présence des électrolytes EC/EMC sans ou avec 1 % d'additif (AS, AM, FEC, LiBOB) .....	119
Figure 85 : Exemples de composés borés dans lesquels le bore est soumis à un environnement chimique différent..	120
Figure 86 : Chromatogrammes obtenus pour les électrolytes cyclés EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) avec 1 % d'AM (a), 1 % de FEC (b) ou 1 % de LiBOB (c) en cellules symétriques LNMO/LNMO à 45 °C.....	120
Figure 87 : Capacités réversibles et irréversibles en mAh au premier cycle obtenues à partir de demi-piles Li/électrodes (Ø = 16 mm) .....	124
Figure 88 : Profil de charge/décharge au premier cycle d'un accumulateur complète Gr/ LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> en régime C/5 ; D/5 à 45 °C contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M).....	126
Figure 89 : Profils de charge/décharge au premier et au 30 <sup>ème</sup> cycle d'un accumulateur Gr/ LNMO en régime C/5 ; D/5 à 45 °C contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M).....	127
Figure 90 : Profils de charge/décharge au premier et au 30 <sup>ème</sup> cycle d'accumulateurs Gr/ LNMO contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % d'additif (AS, AM, FEC ou LiBOB) en régime C/5 ; D/5 à 45 °C.....	128
Figure 91 : Capacités irréversibles en fonction du numéro de cycle d'accumulateurs Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans ou avec 1 % d'additif (AS, AM, FEC, LiBOB) en régime C/5 à 45 °C.....	130
Figure 92 : Capacités réversibles en fonction du numéro de cycle d'accumulateurs Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans ou avec 1 % d'additif (AS, AM, FEC, LiBOB) en régime C/5 à 45 °C.....	131
Figure 93 : Profils de charge/décharge du premier au 4 <sup>ème</sup> cycle de l'accumulateur Gr/ LNMO contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) avec 1 % d'AM en régime C/5 ; D/5 à 45 °C.....	132
Figure 94 : Rapport de la capacité en décharge sur la capacité initiale (en %) de cellules Gr/LNMO contenant (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % d'additifs (AS, AM, FEC, LiBOB) à 45 °C en régime C/5, D/5 .....	132
Figure 95 : Pourcentage atomique des éléments présents à la surface du graphite (a) et les spectres C 1s (b), O 1s (c) et F 1s (d) de la surface de graphite analysée après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5.....	135
Figure 96 : Attributions des énergies de liaison du carbone et de l'oxygène dans le PEO, l'éthylène bis(carbonate) de lithium) et les semi-carbonates.....	136
Figure 97 : Spectre Li 1s obtenu sur l'électrode de graphite analysée après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) à 45 °C en régime C/5 .....	136
Figure 98 : Pourcentage atomique des éléments présents à la surface de l'électrode LNMO (a) et les spectres C 1s (b), O 1s (c) et F 1s (d) de la surface de l'électrode analysée après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5.....	138
Figure 99 : Chromatogramme de l'électrolyte EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) ayant subi 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5.....	139
Figure 100 : Bis-(carbonates) détectés par GC-MS au sein de l'électrolyte EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) cyclé en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C.....	140
Figure 101 : Pourcentage atomique des éléments présents à la surface des électrodes de graphite analysées après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5 contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % de LiBOB .....	141
Figure 102 : Structure des polyesters et des carboxylates lithiés.....	142
Figure 103 : Comparaison des spectres C 1s, O 1s, F 1s et B 1s de l'électrode de graphite ayant cyclées en accumulateur Gr/LNMO contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % de LiBOB à 45 °C en régime C/5.....	143
Figure 104 : Spectres RMN du bore <sup>11</sup> B de LiBOB et de la surface d'électrodes (graphite et LNMO) issues de cyclages en demi-piles contenant EC/2DEC (en volume) (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) + 1 % de LiBOB, issus de la référence <sup>[119]</sup> .....	144

Figure 105 : Pourcentage atomique des éléments présents à la surface des électrodes LNMO analysées après 30 cycles en cellule Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5 contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % de LiBOB.....	145
Figure 106 : Comparaison des spectres C 1s, O 1s, F 1s et B 1s des électrodes LNMO ayant cyclées en accumulateur Gr/LNMO contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % de LiBOB à 45 °C en régime C/5.....	147
Figure 107 : Énergie de liaison dans du bore B 1s de composés de type B <sub>x</sub> O <sub>y</sub> en fonction de la valeur du rapport x/y de ces composés.....	148
Figure 108 : Mécanismes de réduction du LiBOB sur le graphite avec formation de produits de dégradation borés <sup>[214]</sup> .....	149
Figure 109 : Mécanisme électrochimique de réaction entre LiBOB et la surface de la cathode LNMO issu de la littérature <sup>[217]</sup> (a, b et c) et proposition de réaction conduisant à la formation d'un film de passivation boré.....	150
Figure 110 : Chromatogramme de l'électrolyte EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) + 1 % de LiBOB après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5 .....	151
Figure 111 : Pourcentage atomique des éléments présents à la surface des électrodes de graphite analysées après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5 contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % d'additif (AS, AM ou FEC) .....	152
Figure 112 : Spectres C 1s, O 1s et F 1s des électrodes de graphite après cyclage en accumulateur Gr/LNMO contenant les différents électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans ou avec 1 % d'AS, 1% d'AM ou 1 % de FEC .....	153
Figure 113 : Pourcentage atomique des éléments présents à la surface des électrodes LNMO délithiées analysées après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5 contenant les électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % d'additif (AS, AM ou FEC) .....	155
Figure 114 : Spectres C 1s, O 1s et F 1s des électrodes LNMO délithiées après cyclage en accumulateur Gr/LNMO contenant les différents électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans ou avec 1 % d'AS, d'AM ou de FEC.....	156
Figure 115 : Chromatogrammes obtenus à partir des électrolytes EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans ou avec 1 % d'additif (AS, AM ou FEC) après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C.....	158
Figure 116 : Nouveaux produits de dégradations détectés sur les chromatogrammes des électrolytes cyclés en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C.....	160
Figure 117 : Mécanismes de formation de fluoroalkylphosphates et de trialkylphosphates par réactions entre POF <sub>3</sub> et les alcoolates de lithium.....	160
Figure 118 : action d'AS dans le système Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) réduisant la quantité de LiF et favorisant la formation de fluorophosphates organiques PO <sub>x</sub> R <sub>y</sub> F <sub>z</sub> .....	163
Figure 119 : Schéma de l'assemblage d'une pile bouton type 2032 .....	186
Figure 120 : Schéma de l'assemblage d'une cellule HOHSEN® à 3 électrodes .....	187
Figure 121 : Schéma représentant les parties principales d'une GC-MS.....	191
Figure 122 : Schéma explicatif du fonctionnement de la spectroscopie XPS.....	193

# Liste des tableaux

---

Tableau 1 : Valeurs obtenues par les modélisations du diagramme de Nyquist (EMC LiPF <sub>6</sub> , 1 M), à t = 75 heures, 20°C avec les différents circuits équivalents proposés .....	54
Tableau 2 : Paramètres issus de la modélisation des diagrammes de Nyquist à 20 °C de la figure 35 suivant un circuit électrique équivalent correspondant à un circuit de Randles modifié .....	55
Tableau 3 : Paramètres issus de la modélisation des diagrammes de Nyquist à 20 °C de la figure 39 suivant un circuit électrique équivalent correspondant à un circuit de Randles modifié .....	58
Tableau 4 : Paramètres issus de la modélisation des diagrammes de Nyquist à 45 °C de la figure 40 suivant un circuit électrique équivalent de type Randles modifié .....	59
Tableau 5 : Résultats obtenus par modélisation avec le circuit équivalent de la figure 51 des courbes d'impédance du graphite à l'état lithié après 30 cycles en système Gr/Gr à 45 °C .....	73
Tableau 6 : Pourcentage atomique de la composition des SEI à l'interface du graphite obtenues après 30 cycles à 45 °C en piles symétriques Gr/Gr contenant EC/EMC sans et avec 1 % d'AS .....	77
Tableau 7 : Attribution des différents pics sur les chromatogrammes de la figure 55.....	79
Tableau 8 : Dérivés d'éthylène glycol trouvés par GC-MS sur l'électrolyte EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) après 30 cycles en piles symétriques Gr/Gr à 45 °C.....	80
Tableau 9 : Capacités réversible et irréversibles au 1 <sup>er</sup> et au 30 <sup>ème</sup> cycle de l'accumulateur Gr/Gr contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % d'additif (AS, AM, FEC ou LiBOB) à 45 °C en régime C/5, D/5.....	86
Tableau 10 : Tableau récapitulatif de l'impact des additifs (AS, AM, FEC et LiBOB) sur le cyclage d'accumulateurs symétriques Gr/Gr à 45 °C en régime C/5, D/5 contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M).....	86
Tableau 11 : Résultats obtenus par modélisation avec le circuit équivalent de la figure 51 des diagrammes de Nyquist du graphite à l'état lithié après 30 cycles en système Gr/Gr à 45 °C .....	88
Tableau 12 : valeurs obtenues d'après la figure 66 .....	96
Tableau 13 : Calcul de la capacité de demi-lithiation à atteindre par les électrodes à la première charge en fonction de l'électrolyte utilisé .....	98
Tableau 14 : Résultats obtenus par modélisation des courbes d'impédance des cathodes LNMO à l'état délithié après 30 cycles en système LNMO/LNMO à 45 °C contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % d'AS.....	103
Tableau 15 : Pourcentage atomique de la composition de la surface des électrodes LNMO obtenues après 30 cycles à 45 °C en piles symétriques LNMO/LNMO contenant EC/EMC sans et avec 1 % d'AS.....	108
Tableau 16 : Valeurs issues de la courbe de lithiation/délithiation au premier cycle des demi-piles Li/LNMO contenant différents électrolytes à 45 °C en régime C/10.....	114
Tableau 17 : Résultats obtenus par modélisation des courbes d'impédance des cathodes LNMO à l'état délithié après 30 cycles en système LNMO/LNMO à 45 °C contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % d'additifs (AS, AM, FEC, LiBOB).....	115
Tableau 18 : Données relatives aux différentes électrodes afin de réaliser l'équilibrage des masses .....	124
Tableau 19 : Capacités réversible et irréversibles au 1 <sup>er</sup> et au 30 <sup>ème</sup> cycle de pile Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M) sans et avec 1 % d'additif (AS, AM, FEC ou LiBOB) à 45 °C en régime C/5, D/5.....	129
Tableau 20 : Tableau récapitulatif de l'impact des additifs (AS, AM, FEC et LiBOB) sur le cyclage d'accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5, D/5 contenant EC/EMC (LiPF <sub>6</sub> , 1 M).....	133
Tableau 21 : Résumé des énergies de liaisons associées aux espèces lithiées du spectre Li 1s dans divers composés	137
Tableau 22 : Énergies de liaison bore-oxygène des composés de type B <sub>x</sub> O <sub>y</sub> .....	147
Tableau 23 : Récapitulatif des composés identifiés par GC-MS après 30 cycles en accumulateur Gr/LNMO à 45 °C en régime C/5 avec les différents additifs.....	159
Tableau 24 : Tableau récapitulatif des données obtenues par GC-MS concernant les électrolytes cyclés en accumulateur Gr/LNMO et accumulateurs symétriques Gr/Gr et LNMO/LNMO à 45 °C en régime C/5.....	162
Tableau 25 : Récapitulatif des produits utilisés pour la formulation des électrolytes.....	185
Tableau 26 : Données fournisseur des électrodes utilisées au cours de la thèse .....	186

# Liste des équations

---

Équation 1 : Relation entre la densité d'énergie, la capacité et la tension d'une batterie.....	19
Équation 2 : Relation entre la capacitance $C$ et la pseudo-capacitance $Q$ <sup>[145]</sup> .....	51
Équation 3 : Relation entre la constante de temps $\tau$ , la résistance $R$ et la capacitance $C$ associé à un processus interfacial .....	55
Équation 4 : Relation entre la résistance de la SEI ( $R_{SEI}$ ), son épaisseur ( $x$ ), son aire ( $S$ ) et sa conductivité ( $\sigma$ ) <sup>[151]</sup> .....	56
Équation 5 : Relation entre la capacitance de la SEI ( $C_{SEI}$ ), son épaisseur ( $x$ ), son aire ( $S$ ) et sa permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) .....	56
Équation 6 : Relation entre la constante de temps, $\epsilon$ et $\sigma$ de la SEI .....	57
Équation 7 : Loi de Faraday permettant de calculer la capacité théorique d'une électrode (en mAh.g <sup>-1</sup> ) à partir de la masse molaire de la matière active .....	95
Équation 8 : Relation entre la résistance interne de la batterie, le courant appliqué et le potentiel de l'électrode .....	97
Équation 9 : Calcul de la capacité de demi-lithiation des électrodes LNMO pour un assemblage en cellule symétrique .....	98
Équation 10 : Réaction d'attaque acide d'HF sur l'électrode $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ pour former $MnF_2$ , équation adaptée de la référence <sup>[174]</sup> .....	108
Équation 11 : Calcul de l'état de charge maximum de l'électrode de graphite.....	125
Équation 12 : Calcul de l'état de charge minimum de l'électrode de graphite .....	125
Équation 13 : Calcul de la capacité réversible du graphite pour obtenir un état de charge du graphite à 90 % en accumulateur Gr/LNMO.....	125
Équation 14 : Oxydation du LiBOB et formation de $B_2O_3$ .....	150
Équation 15 : Expression exponentielle de l'impédance.....	189

# Liste des annexes

---

<i>Annexe 1 : Propriétés électrochimiques de différents matériaux d'électrodes positives avec un potentiel de fonctionnement proche de 5,0 V vs Li+/Li .....</i>	<i>183</i>
<i>Annexe 2 : Tableau récapitulatif des solvants utilisés fréquemment dans la formulation de batteries lithium-ion avec leurs propriétés physico-chimiques<sup>[7]</sup> .....</i>	<i>184</i>
<i>Annexe 3 : Formulation des électrolytes .....</i>	<i>184</i>
<i>Annexe 4 : Électrode de graphite et électrode LNMO utilisée .....</i>	<i>185</i>
<i>Annexe 5 : Assemblage de piles bouton type 2032 .....</i>	<i>186</i>
<i>Annexe 6 : Assemblage de piles symétriques Gr/Gr ou LNMO/LNMO .....</i>	<i>187</i>
<i>Annexe 7 : Cyclage des accumulateurs, demi-piles et accumulateurs symétriques .....</i>	<i>188</i>
<i>Annexe 8 : Spectroscopie d'impédance électrochimique .....</i>	<i>189</i>
<i>Annexe 9 : Chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un spectromètre de masse (MS) .....</i>	<i>190</i>
<i>Annexe 10 : Analyses infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) .....</i>	<i>192</i>
<i>Annexe 11 : Analyses par spectroscopie photoélectronique à rayons X .....</i>	<i>192</i>
<i>Annexe 12 : Spectres F 1s, Li 1s et P 2p des électrodes de graphite à l'état lithié après 30 cycles (45 °C, régime C/5 ; D/5) en piles symétriques contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans AS .....</i>	<i>194</i>
<i>Annexe 13 : Spectres F 1s, Li 1s et P 2p des électrodes de graphite à l'état lithié après 30 cycles (45 °C, régime C/5 ; D/5) en piles symétriques contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AS .....</i>	<i>194</i>
<i>Annexe 14 : Spectres infrarouge de la poudre issue de la réaction entre AS et le MeOLi (a), du diméthyl succinate (b), du méthanolate de lithium (c), du DMC (d) et d'AS (e) .....</i>	<i>195</i>
<i>Annexe 15 : Image MEB de la surface de l'électrode de graphite lithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique Gr/Gr à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M .....</i>	<i>196</i>
<i>Annexe 16 : Image MEB de la surface de l'électrode de graphite lithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique Gr/Gr à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M + 1 % d'AS .....</i>	<i>196</i>
<i>Annexe 17 : Image MEB de la surface de l'électrode de graphite lithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique Gr/Gr à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M + 1 % d'AM .....</i>	<i>197</i>
<i>Annexe 18 : Image MEB de la surface de l'électrode de graphite lithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique Gr/Gr à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M + 1 % de LiBOB .....</i>	<i>197</i>
<i>Annexe 19 : Image MEB de l'échantillon de référence de l'électrode LNMO avant cyclage .....</i>	<i>198</i>
<i>Annexe 20 : Image MEB de la surface de l'électrode LNMO délithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M .....</i>	<i>198</i>
<i>Annexe 21 : Image MEB de la surface de l'électrode LNMO délithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M +1 % d'AS .....</i>	<i>199</i>
<i>Annexe 22 : Image MEB de la surface de l'électrode LNMO délithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M +1 % d'AM .....</i>	<i>199</i>
<i>Annexe 23 : Image MEB de la surface de l'électrode LNMO délithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M +1 % de FEC .....</i>	<i>200</i>
<i>Annexe 24 : Image MEB de la surface de l'électrode LNMO délithiée après 30 cycles en régime C/5 en cellule symétrique LNMO/LNMO à 45 ° contenant l'électrolyte EC/EMC, LiPF<sub>6</sub> 1 M +1 % de LiBOB .....</i>	<i>200</i>
<i>Annexe 25 : Spectres Li 1s, P 2p et Mn 2p de électrodes LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en pile symétrique LNMO/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans AS .....</i>	<i>201</i>
<i>Annexe 26 : Spectres Li 1s, P 2p et Mn 2p de électrode LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en pile symétrique LNMO/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AS .....</i>	<i>201</i>
<i>Annexe 27 : Spectres Li 1s déconvolués des électrodes de graphite ayant cyclées 30 fois en cellule Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans et avec 1 % de LiBOB .....</i>	<i>201</i>
<i>Annexe 28 : Différents mécanismes de réduction proposés pour LiBOB sur une électrode de graphite .....</i>	<i>202</i>

<i>Annexe 29 : Mécanismes d'oxydation proposés pour LiBOB sur l'électrode LNMO</i> .....	203
<i>Annexe 30 : Tableau récapitulatif de valeurs d'énergies de liaison du spectre O 1s obtenues auprès de la référence<sup>[206]</sup></i> .....	204
<i>Annexe 31 : Récapitulatif de quelques énergies de liaison du spectre de l'oxygène O 1s</i> .....	205
<i>Annexe 32 : Spectre de masse du composé inconnu n° 18 (chapitre V)</i> .....	205
<i>Annexe 33 : Spectre de masse du composé inconnu n° 19 (chapitre V)</i> .....	206
<i>Annexe 34 : Spectre de masse du composé inconnu n° 23 (chapitre V)</i> .....	206
<i>Annexe 35 : Spectre de masse du composé inconnu n° 25 (chapitre V)</i> .....	207
<i>Annexe 36 : Spectre de masse du composé inconnu n° 26 (chapitre V)</i> .....	207
<i>Annexe 37 : Spectres Li 1s des électrodes de graphite à l'état lithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en accumulateur Gr/Gr contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AS (a), 1 % d'AM (b) et 1 % de FEC (c)</i> .....	208
<i>Annexe 38 : Spectres Li 1s, Mn 2p et Ni 2p de électrode LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) sans additif</i> .....	208
<i>Annexe 39 : Spectres Li 1s, Mn 2p et Ni 2p de électrode LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % de LiBOB</i> .....	208
<i>Annexe 40 : Spectres Li 1s, Mn 2p et Ni 2p de électrode LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AS</i> .....	209
<i>Annexe 41 : Spectres Li 1s, Mn 2p et Ni 2p de électrode LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % d'AM</i> .....	209
<i>Annexe 42 : Spectres Li 1s, Mn 2p et Ni 2p de électrode LNMO à l'état délithié après 30 cycles en régime C/5 à 45 °C en accumulateur Gr/LNMO contenant EC/EMC (LiPF<sub>6</sub>, 1 M) avec 1 % de FEC</i> .....	209
<i>Annexe 43 : Tableau récapitulatif des données obtenues par XPS concernant les électrodes de graphite cyclées en accumulateur Gr/LNMO et accumulateurs symétriques Gr/Gr à 45 °C en régime C/5</i> .....	210
<i>Annexe 44 : Tableau récapitulatif des données obtenues par XPS concernant les électrodes LNMO cyclées en accumulateur Gr/LNMO et accumulateurs symétriques LNMO/LNMO à 45 °C en régime C/5</i> .....	211

# Communications scientifiques

---

## 1. Publication

CHARTON, Christopher, SANTOS-PEÑA, Jesús, BILLER, Agnès, DE VITO, Éric, GALIANO, Hervé, LE DIGABEL, Matthieu, LEMORDANT, Daniel. Reactivity of succinic anhydride at lithium and graphite electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2017** volume 164, issue 7, A1454-A1463.

## 2. Communications orales

CHARTON, Christopher, SANTOS-PEÑA, Jesús, BILLER, Agnès, DE VITO, Éric, GALIANO, Hervé, LE DIGABEL, Matthieu, LEMORDANT, Daniel. "High Voltage" Li-ion Batteries Electrolyte Formulation for Stable Interfaces. 17<sup>th</sup> Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Saint-Malo, France, 31 mai – 3 juin 2015.

CHARTON, Christopher, SANTOS-PEÑA, Jesús, BILLER, Agnès, DE VITO, Éric, GALIANO, Hervé, LE DIGABEL, Matthieu, LEMORDANT, Daniel. Graphite/electrolyte interface study using 3 electrodes symmetrical cells. GFECI 2016 – Groupe Français d'Études des Composés d'INSERTION, Valençay, France, 14 mars – 17 mars 2016.

CHARTON, Christopher, SANTOS-PEÑA, Jesús, BILLER, Agnès, DE VITO, Éric, GALIANO, Hervé, LE DIGABEL, Matthieu, LEMORDANT, Daniel. Étude des interfaces électrode/électrolyte des batteries Li-ion « haute tension » de type Graphite/LMNO. JJS 2016 - Journées des Jeunes scientifiques du CEA, Monts, France, 13 octobre 2016.

## 3. Posters

CHARTON, Christopher, SANTOS-PEÑA, Jesús, BILLER, Agnès, GALIANO, Hervé, LE DIGABEL, Matthieu, LEMORDANT, Daniel. Formulation d'électrolytes stables pour batteries lithium-ion haute tension. JJS 2014 - Journées des Jeunes scientifiques du CEA, Monts, France, octobre 2014.

CHARTON, Christopher, SANTOS-PEÑA, Jesús, BILLER, Agnès, DE VITO, Éric, GALIANO, Hervé, LE DIGABEL, Matthieu, LEMORDANT, Daniel. Graphite/electrolyte interface study using 3 electrodes symmetrical cells. Workshop on understanding interfaces in electrochemical storage systems, Tours, France, 5 octobre – 7 octobre 2015.

CHARTON, Christopher, SANTOS-PEÑA, Jesús, BILLER, Agnès, DE VITO, Éric, GALIANO, Hervé, LE DIGABEL, Matthieu, LEMORDANT, Daniel. Graphite/electrolyte interface study using 3 electrodes symmetrical cells. JJS 2015 - Journées des Jeunes scientifiques du CEA, Monts, France, octobre 2015.

CHARTON, Christopher, SANTOS-PEÑA, Jesús, BILLER, Agnès, DE VITO, Éric, GALIANO, Hervé, LE DIGABEL, Matthieu, LEMORDANT, Daniel. Is Succinic Anhydride a Successful Additive for Graphite/LNMO Cells? IMLB 2016 - 18<sup>th</sup> international meetings on lithium batteries, Chicago, 19 juin – 24 juin 2016.

CHARTON, Christopher, SANTOS-PEÑA, Jesús, BILLER, Agnès, DE VITO, Éric, GALIANO, Hervé, LE DIGABEL, Matthieu, LEMORDANT, Daniel. Is Succinic Anhydride a Successful Additive for Graphite/LNMO Cells? Conférence LE STUDIUM/PCM2E, Future strategies in electrochemical technologies for efficient energy utilisation. Tours, France, 7 septembre – 9 septembre 2016.





**Christopher CHARTON**



## **Étude des interfaces électrode/électrolytes de batteries Li-ion 5 V de type Graphite/LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>**

### **Résumé**

Les accumulateurs graphite/LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> (LNMO) permettent d'atteindre des densités d'énergie élevées grâce à leur tension de 5V. Toutefois, une dégradation des électrodes et des électrolytes à base d'alkylcarbonates et de LiPF<sub>6</sub> a lieu à haut potentiel reste un problème qu'il est nécessaire de résoudre. L'ajout d'additifs fonctionnels à l'électrolyte comme l'AS, l'AM, le FEC ou le LiBOB forme des films de passivation aux interfaces électrode/électrolyte. Ces films réduisent la dégradation des matériaux et de l'électrolyte de l'accumulateur Gr/LNMO. Pour étudier le mécanisme d'action de ces additifs, les interfaces graphite/électrolyte et LNMO/électrolyte ont été caractérisées au moyen de cellules symétriques Gr/Gr et LNMO/LNMO et de cellules complètes. Les interfaces ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et photoélectronique à rayons X (XPS). De plus, l'électrolyte a été analysé par chromatographie en phase gazeuse liée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

Mots-clés : Batterie lithium-ion, interfaces, graphite, LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, XPS, EIS, GC-MS, électrolyte, additifs filmogènes

### **Résumé en anglais**

Gr/LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> (LNMO) accumulators achieve higher energy densities than current commercial batteries. However, degradation of electrodes and electrolytes based on alkylcarbonates and LiPF<sub>6</sub> takes place at high potential remains a problem which it needs to be resolved. The addition of functional additives to the electrolyte such as AS, AM, FEC or LiBOB which form passivation films at the electrode/electrolyte interfaces is a possible solution to these issues. These films reduce the degradation of materials and the oxidation of electrolyte in the Gr/LNMO accumulator. In order to study action mechanism of these additives, graphite/electrolyte and LNMO/electrolyte interfaces were characterized by symmetric Gr/Gr and LNMO/LNMO cells and full cells. Interfaces were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) while the electrolyte was analyzed by mass spectrometric gas chromatography (GC-MS).

Keywords : Lithium-ion batteries, interfaces, graphite, LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, XPS, EIS, GC-MS, electrolyte, film maker additives